



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NIOBOFOSFATO  
DE BÁRIO E POTÁSSIO PARA APLICAÇÕES COMO MATRIZ  
HOSPEDEIRA DE ÍONS DE TERRAS RARAS

FRANK FERRER SENE

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais

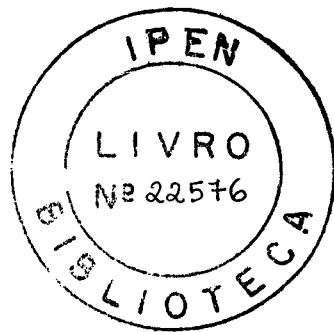
Orientador:  
Dr. José Roberto Martinelli

São Paulo  
2002

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS  
NIOBOFOSFATO DE BÁRIO E POTÁSSIO PARA  
APLICAÇÕES COMO MATRIZ HOSPEDEIRA DE  
ÍONS DE TERRAS RARAS.**

FRANK FERRER SENE



Tese apresentada como parte dos  
requisitos para a obtenção do Grau  
de Doutor em Ciências na Área  
de Tecnologia Nuclear - Materiais

**Orientador:**  
Dr. José Roberto Martinelli

SÃO PAULO

2002

Ao meu pai e minha mãe, que me deram o pouco que tinham:  
a educação e bondade, sem pedir nada em troca.

À Andrea Cecília,  
por todo seu amor e tolerância,  
que me deu força para continuar,  
que sofreu por mim e que me ensinou a crescer.  
Pelas incontáveis razões que nos envolvem.

Aos meus tios Ernani Beckmann, Alzira Beckmann e  
Luis Acácio de Sene, pelo cuidado e preocupação contínua.

Aos trutas da Bela Vista: Eric Galvão Moreira,  
Spencer Oliva dos Origandes, Rogério Sirivisk, André Luis Omote e Sérgio Lopez  
pela amizade e sinceridade.

Ao Centro Pastoral Santa Fé (Pe. Miguel, Pe. Fritzen, Pe Passos, Madalena, Donizete,  
Mágda, Ir. Kimura, Irmã Neide, Irmã Michiko, Irmã Hette, Irmã Helena e toda  
comunidade), por mostrar que é possível vencer a ignorância e trazer esperança e vida para  
os excluídos.

Ao casal Estela e Fernando Dorion pela paciência e pela acolhida.

## **Agradecimentos**

Ao Dr. José Roberto Martinelli pela orientação, amizade e preocupação constante.

Aos amigos Dr. Carlos Renato Rambo, José Mário Prison, Luciana Ghussn, Marcelo Carbonari e Dr. Signo Tadeu dos Reis pelo companheirismo e constante colaboração.

Ao Dr. Laércio Gomes pelas proveitosas discussões e por abrir as portas do seu laboratório.

Ao Dr. Reginaldo Muccillo, por todas as valiosas colaborações e à Dra Ana Helena Bressiani pela confiança durante a utilização do seu laboratório.

Ao Dr. Walter Maigon Pontuschka, Dr. Arnaldo Paes de Andrade, Dra. Eliana Muccillo, Dr. Luis Felipe e a Dra. Sônia Mello e a Dra. Lúcia pelas sempre proveitosas discussões.

Ao Dr. José Deodoro Trani Capocchi e Osvaldo Chinto pelo profissionalismo.

Aos amigos André Felipe Librantz e Fábio Henrique Jagosich pelos ensinamentos na área de lasers.

Ao grande Hiroshi Oikawa pelas análises de FTIR, Maria del Carmen pelas análises térmicas e ao Giuseppe Pintaúde e Jeovanni pelo auxílio durante as medidas de microdureza.

Ao Cebolinha e Cebola pela operação do MEV.

Ao Valter Ussui pelo constante interesse e Glauson Machado pelo exemplo de prontidão.

À Dra. Dalva Faria e Ricardo Prado Millen pelas análises de espectroscopia Raman.

Aos colegas do laboratório: Rosa, Yone, Vanderlei, Luís Gênova, Carol, Alexandre, Sandra, Renata, Donis Perini e Zé Fernando.

Ao amigo Valdir do Xerox, Arnaldo Gomes, Carla Guimarães e Cristiane M. Aragão.

Este trabalho recebeu os seguintes apoios:

CMDMC (CEPID) FAPESP (98/14324-5) - compra dos óxidos de terras-raras.

Projeto FAPESP (99/08281-0) - apoio financeiro.

Projeto FAPESP (96/09604-9) - utilização do difratômetro de raios X.

Projeto FAPESP (95/05172-4) - utilização do equipamento de análises térmicas.

IPEN-CNEN/SP - suporte técnico

CNPq - bolsa de estudos.

# Síntese e caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicação como matriz hospedeira de íons de terras-raras.

Frank Ferrer Sene

## RESUMO

Vidros fosfatos com diferentes teores de Nb e Ba foram produzidos a partir da fusão de misturas de  $Nb_2O_5$  e compostos precursores de  $P_2O_5$ , BaO e  $K_2O$  na faixa de temperatura de  $1250^\circ C$  a  $1350^\circ C$ , durante 1,5h. Os vidros foram conformados em moldes de alumínio pré-aquecidos e recozidos na faixa de temperatura de  $520^\circ C$  a  $570^\circ C$ . Esses materiais foram caracterizados através de difratometria de raios X, análise térmica diferencial, dilatométrica e espectroscopia no infravermelho e Raman. O nióbio atua como formador de rede e estes vidros apresentam estruturas octaédricas envolvendo Nb, estruturas tetraédricas envolvendo P e ligações mistas entre P, Nb e O. Testes de lixiviação mostraram que as taxas de dissolução em solução aquosa diminuem em função do aumento do teor de  $Nb_2O_5$  e apresentam durabilidade química adequada para utilização em atmosfera ambiente. A resistência à cristalização foi determinada através do parâmetro de Hruby e difratometria de raios X após tratamentos térmicos. Amostras contendo teores de  $Nb_2O_5$  em até 26% em mol não apresentam indícios de cristalização até  $850^\circ C$ . Através de espectroscopia de absorção óptica determinou-se o comprimento de onda de corte, "cut off", que variou entre 342 e 378nm em função do aumento do teor de  $Nb_2O_5$ . Vidros contendo 10% em mol de  $Nb_2O_5$  são os mais adequados para serem utilizados como matrizes hospedeiras de íons de terras-raras. Vidros niobofosfato dopados com Nd, Er, Ho, Pr ou Yb e co-dopados com Er-Yb foram também investigados. Estes vidros não apresentam indícios de cristalização. Foram determinadas as seções de choque de absorção no intervalo de 300 a 2200nm e o tempo de vida luminescente para as transições na região do infravermelho de maior importância tecnológica. Estes vidros podem ser considerados promissores como matrizes hospedeira de íons de terras-raras.

# Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium for application in hosting matrix of rare-earth ions.

Frank Ferrer Sene

## ABSTRACT

Phosphate glasses containing different amounts of Nb and Ba were prepared by melting mixtures of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and precursor compounds of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , BaO, and  $\text{K}_2\text{O}$ , in the temperature range of 1250 - 1350°C for 1.5h. The liquid was poured into pre-heated aluminum molds, and after the solidification, annealed in the temperature range of 520-570°C. These materials were analyzed by X-ray diffraction, FTIR, Raman spectroscopy, differential thermal analysis, and dilatometry. Mixed bonds of P, Nb, and O were found in the glass structure, as well niobium in octahedral coordination, and P in tetrahedral coordination. Leaching tests showed that the glass dissolution rate in aqueous solution decreases as the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  increases, and the chemical resistance is suitable for the environmental conditions. The crystallization resistance was estimated by the Hruby parameter and X-ray diffraction patterns after thermal treatments. Samples containing 26 mol% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  did not show any crystallization evidence up to 850°C. The cut off wavelength determined by optical absorption spectroscopy varies from 342 to 378nm as the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  increases. Glasses containing 10mol% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  were considered the most appropriate to be used as earth-rare hosting matrices. Niobium phosphate glasses doped with Nd, Er, Ho, Pr or Yb and co-doped with Er-Yb were also investigated. These glasses did not present any crystallization evidence. The absorption cross section in the interval of 300 - 2200 nm and the luminescence life time in the infrared region were determined for the most relevant technological transitions. These glasses can be considered promising materials for rare-earth ion hosting matrices.

<b>1 – Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 – Vidros.....	1
1.2 – Estrutura dos vidros.....	4
1.3 – Vidros fosfatos.....	7
1.4 – Propriedades e aplicações dos vidros fosfatos.....	12
1.5 – Vidros niobofosfatos.....	15
1.6 – Lasers .....	17
1.6.1 - Histórico.....	17
1.6.2 – Conceitos básicos.....	18
1.6.3 – Lasers de terras-raras.....	21
1.6.4 – Íons de terras-raras.....	22
1.6.5 – Processos de transferência de energia.....	24
1.7 - Condutividade elétrica em vidros.....	25
<b>2 – Objetivos.....</b>	<b>28</b>
<b>3 – Procedimento Experimental.....</b>	<b>29</b>
3.1 - Síntese de vidros.....	29
3.2 – Preparação de amostras para medidas de espectroscopia de absorção óptica, espectroscopia no infravermelho curto, medidas de resistividade elétricas e caracterização microestrutural.....	32
3.3 – Métodos de caracterização.....	33
<b>4 - Resultados e Discussão.....</b>	<b>44</b>
4.1 – Análise de impurezas.....	44
4.2 - Difratomia de raios X.....	45
4.3 – Diagrama de composições.....	52
4.4 – Análise térmica diferencial.....	53
4.5 – Densidade.....	57
4.6 – Análises dilatométricas.....	58
4.7 – Índice de refração.....	60
4.8 – Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	61
4.9 – Espectroscopia Raman.....	67
4.10 – Espectroscopia de absorção óptica.....	71

4.11 – Tempo de vida luminescente.....	82
4.12 – Testes de durabilidade química.....	89
4.13 – Microscopia eletrônica de varredura.....	91
4.14 – Medidas de dureza.....	94
4.15 – Medidas do módulo de elasticidade.....	95
4.16 – Resistividade elétrica.....	96
<b>5 – Conclusões.....</b>	<b>99</b>
Referências Bibliográficas.....	100

## 1-Introdução.

### 1.1 - Vidros.

Os vidros são materiais importantes para a humanidade e são conhecidos desde a antigüidade. Os vidros são utilizados em diversas aplicações, como: objetos de decoração e manifestação artística, utensílios domésticos, partes integrantes de automóveis e edificações e em aplicações de tecnologia de ponta.

Sólidos amorfos são materiais que apresentam viscosidade maior que  $10^{13}$  Poise à temperatura ambiente e átomos localizados em posições desordenadas, no entanto, constituído por grupos atômicos que exibem ordenação à curta distância. Se o material apresenta, ainda, o fenômeno de relaxação estrutural, é denominado vidro.

Os vidros apresentam estrutura semelhante à dos líquidos e rigidez dos sólidos.

O intervalo de temperatura onde ocorre a relaxação estrutural atômica à curta distância denomina-se região de transição vítrea, no qual, as propriedades mecânicas e térmicas tornam-se dependentes do tempo.

O estado vítreo é caracterizado por uma temperatura denominada temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na qual, durante o resfriamento, o material passa de um estado líquido para sólido, preservando o arranjo estrutural desordenado. A temperatura de transição vítrea não é um parâmetro cinético fixo, pois seu valor depende da velocidade de resfriamento do líquido ou de aquecimento do vidro [1].

Uma das maneiras para se determinar a  $T_g$  é através de análises térmicas diferencial (ATD). A Figura 1 mostra uma curva típica de ATD para um vidro. Esta curva apresenta a diferença de temperatura entre um material de referência e o material analisado em função da temperatura imposta por um sistema de aquecimento (forno). Esta curva permite identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), como o primeiro ponto associado com um fenômeno endotérmico (endoenergético) e conseqüente decréscimo na temperatura do material analisado. Neste mesmo gráfico,  $T_c$  representa a temperatura do pico de cristalização e  $T_f$  a temperatura de fusão da fase cristalina formada durante o aquecimento.

A temperatura de transição vítrea resulta do fenômeno da relaxação estrutural e depende da velocidade de aquecimento na qual a medida é realizada.

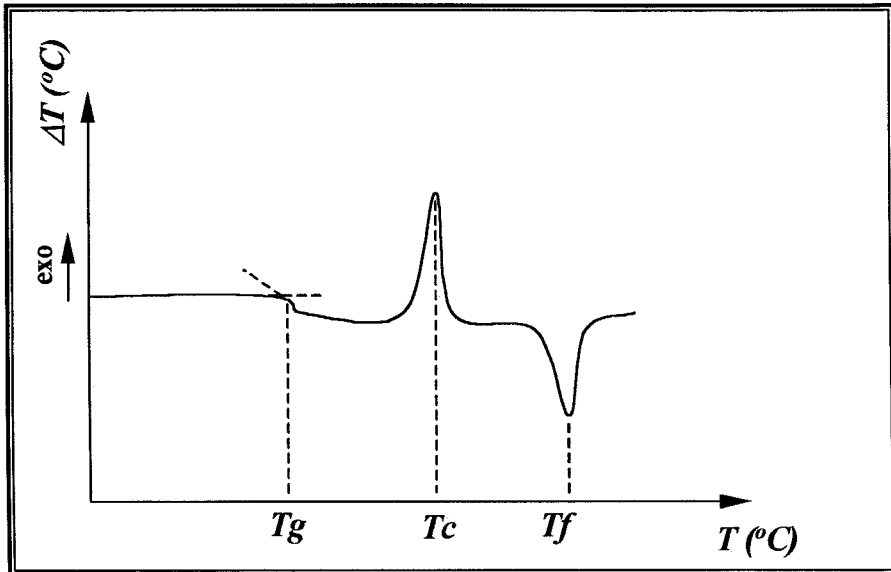


Figura 1 – Curva típica da análise térmica diferencial (ATD) de um vidro. Tg é a temperatura de transição vítrea, Tc a temperatura do pico de cristalização e Tf a temperatura de fusão.

A desordem estrutural à longa distância pode ser caracterizada com auxílio da técnica de difratometria de raios X e os valores de viscosidade servem para diferenciar as etapas de formação do material vítreo.

Na Figura 2 tem-se os difratogramas para um material cristalino e um material amorfo, respectivamente.

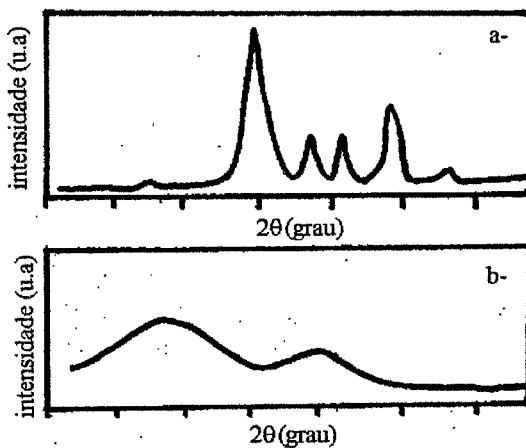


Figura 2 – Difratograma de um material: a) cristalino e b) amorfo.

A viscosidade de um fluido pode ser compreendida como a resistência ao movimento que existe entre suas moléculas. No caso dos líquidos ou gases ideais, a movimentação pode ser considerada absoluta, isto é, não há forças tangenciais em seu movimento e a viscosidade é nula. Nos líquidos reais há uma força de oposição ao movimento de suas moléculas. Este movimento é denominado fluidez, que está relacionado ao coeficiente de viscosidade ( $\eta$ ) e que é característico para cada líquido, em uma dada temperatura.

Quando uma massa de líquido flui horizontalmente sobre um leito plano, a velocidade de deslocamento, que por efeito da aderência, é nula na interface líquido-sólido, aumenta de forma contínua até a superfície, estabelecendo-se um gradiente de velocidade ao longo da direção vertical. A força  $F$  que se exerce entre estas camadas paralelas e contínuas do líquido é proporcional a superfície de contato “ $A$ ” e ao gradiente da velocidade  $dv/dx$ .

$$F = \eta \cdot A \cdot (dv/dx) \quad (1)$$

O coeficiente de viscosidade,  $\eta$ , depende da natureza do líquido e representa a força de deslizamento exercida sobre uma superfície igual a unidade quando o gradiente de velocidade é perpendicular a ela e seu valor é unitário. Na figura 3 é apresentada uma curva típica da viscosidade em função da temperatura para um vidro genérico. São também mostrados pontos fixos e intervalos de viscosidade definidos como parâmetros importantes em um vidro.

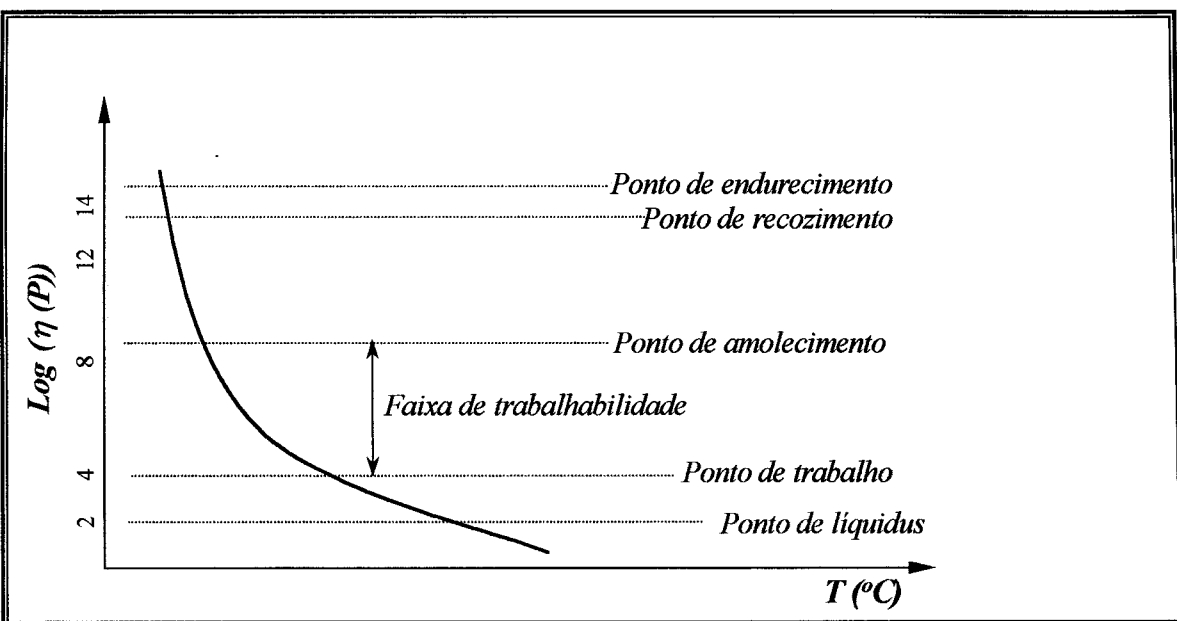


Figura 3 – Curva característica da viscosidade em função da temperatura e os principais pontos fixos e intervalos de viscosidade para um vidro genérico.

## 1.2 - Estrutura dos Vidros

Existem vários modelos que podem ser utilizados para descrever o estado vítreo:

1 - O modelo da rede contínua aleatória (continuous random network) foi proposto para vidros com ligações covalentes predominantemente heteropolares [2]. O vidro apresenta arranjo estrutural ordenado à curta distância entre os átomos vizinhos mais próximos. Estas estruturas locais, ou unidades básicas, são interconectadas pelos átomos localizados nos vértices de estruturas poliédricas que constituem as unidades básicas, formando uma estrutura tridimensional. A ausência de periodicidade é devido às variações dos ângulos de interconexão e a variação das distâncias entre os átomos vizinhos.

2 - O modelo denominado empacotamento aleatório (random close-packing) foi proposto para metais amorfos [3] e considera-se que os átomos estão dispostos numa distribuição estatística na rede vítrea. Este modelo não considera o número de coordenação ou o ordenamento químico local.

3 - O modelo denominado empacotamento aleatório com ordenamento local (locally ordered random packing) é uma variação do modelo anterior e parte da idéia do empacotamento aleatório, porém, supondo a inexistência de ligações homopolares [4].

4 - No estudo da formação de materiais vítreos a partir de pequenos núcleos cristalinos, utiliza-se o modelo de sólidos cristalinos. Este modelo tem sido aplicado também a sólidos não-cristalinos que são preparados por métodos não convencionais através de resfriamento ultra rápido [5].

Os elementos que constituem os vidros podem ser classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários.

Os formadores são elementos integrantes da estrutura fundamental do vidro. A tendência covalente das ligações do tipo Si-O, Ge-O, P-O, B-O, As-O e Sb-O, faz com que óxidos contendo estes elementos formem vidros. Como exemplo, tem-se  $\text{SiO}_2$ , cuja estrutura fundamental é constituída de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . Esta unidade básica é observada tanto numa rede vítrea, como numa rede cristalina, mantendo-se o arranjo ordenado de curta distância.

Os modificadores apresentam ligações iônicas com ânions da rede vítrea. Os cátions  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  são modificadores, entre outros. Estes íons ligam-se a átomos de oxigênio que estão ligados apenas a um cátion formador [6] ou a estruturas tetraédricas que possuem excesso de carga negativa, como  $(\text{BO}_4)^-$  e  $(\text{B}_2\text{O}_7)^{2-}$ . A introdução de modificadores às estruturas formadas por silicatos, promove a quebra das ligações entre os tetraedros  $(\text{SiO}_4)^4-$ , formando ânions terminais que são neutralizados pelas cargas dos cátions modificadores. Os cátions ocupam posições intersticiais, em relação aos grupos que formam a estrutura fundamental tridimensional, modificando algumas propriedades físicas e químicas do vidro, como por exemplo: promovendo a redução da viscosidade e da temperatura utilizada para a fusão, aumentando o coeficiente de expansão térmica, a tendência à cristalização e a durabilidade química, entre outras.

Os elementos intermediários podem atuar como modificadores ou formadores, pois, embora não formem estruturas vítreas quando estão presentes isoladamente, podem entrar nestas estruturas substituindo um formador, como é o caso do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{+4}$ ,  $\text{Sn}^{+4}$  e  $\text{Ga}^{+3+}$ .

A primeira teoria para a interpretação cristaloquímica da vitrificação foi elaborada por Goldschmidt, utilizando o critério da razão entre os raios atômicos dos íons componentes de um óxido de fórmula geral  $A_m\text{O}_n$  [7]. Este critério é denominado critério de Goldschmidt para a formação de vidros e é baseado na correlação entre a

habilidade para formar vidros e os tamanhos relativos dos íons de oxigênio e dos cátions  $A_m$ . Goldschmidt observou que a razão entre o raio do cátion e do oxigênio que compõe os óxidos formadores esta na faixa de 0,2 a 0,4 e estes íons devem apresentar uma coordenação tetraédrica. Existem exceções para este critério, como é o caso do óxido de berílio, que apresenta razão entre raios atômicos neste intervalo e não forma vidros, e outros óxidos, que apesar de apresentarem essa razão inferior a 0,2, formam vidros.

Um segundo critério, de caráter aproximativo, foi proposto por Plumat [8] e é baseado na relação da valência entre os íons, além da razão entre os raios atômicos. Este critério abrange simultaneamente óxidos, halogênios, sulfatos e outros.

Em 1934 Zachariasen estabeleceu algumas regras empíricas para explicar a estrutura dos óxidos vítreos [2]. Segundo estas regras, os óxidos vítreos formam uma rede aleatória (random network), e estas estruturas estariam sujeitas às seguintes regras para um óxido do tipo  $A_mO_n$ :

- 1 - Cada oxigênio ( ou íon  $O^{2-}$ ) pode estar ligado no máximo a dois cátions.
- 2 - As estruturas poliédricas formadas por estes átomos devem compartilhar somente os vértices e nunca as arestas ou faces.
- 3 - Os cátions devem ter como vizinhos mais próximos, três ou quatro átomos de oxigênio.
- 4 - Cada poliedro deve compartilhar, pelo menos, três vértices com outros poliedros.

Segundo estas regras, os óxidos que formam vidros são:  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $P_2O_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $Sb_2O_5$  e  $Ta_2O_5$ . Considerando a relação cátion-oxigênio, os óxidos de fórmula  $M_2O$  e  $MO$ , contrariam as regras de Zachariasen. Os óxidos  $M_2O_3$ , formariam vidros se a distribuição ou configuração dos átomos de oxigênio formar triângulos em torno de cada átomo metálico. Para os óxidos do tipo  $MO_2$  e  $M_2O_5$ , é necessário que os átomos de oxigênio ocupem posições nos vértices de tetraedros em torno de cada átomo M para viabilizar a formação vítrea.

Segundo Hägg [9], não há necessidade de um número de coordenação específico para o cátion formador de vidros, mas devem estar presentes ânions grandes e complexos aniônicos irregulares. Essas estruturas tendem a formar cadeias que também seriam estruturas vítreas.

Sun [10] em 1947 considerou que a energia de ligação entre os cátions

formadores e os átomos de oxigênio que os rodeiam é importante para a classificação dos óxidos. Os formadores apresentam energias de ligação superiores a 80 Kcal/mol, os intermediários, entre 60 Kcal/mol e 80 Kcal/mol e os modificadores com energias menores que 60 Kcal/mol. O critério de Sun apresenta algumas exceções, como por exemplo no caso do  $\text{As}_2\text{O}_3$  e do  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , que apresentam energia de ligação de 65 Kcal/mol e 66 Kcal/mol, respectivamente, e no entanto formam vidros.

Todas as teorias e critérios para formação de vidros apresentam exceções, fato que não as tornam absolutas e dificulta sua aplicação em alguns casos. Existem alguns óxidos, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{GeO}_2$ , que são clássicos formadores de estruturas vítreas e para os quais a teoria de Zachariasen é válida [11].

### 1.3 - Vidros fosfatos

Os vidros fosfatos ocupam o terceiro lugar em ordem de importância tecnológica em relação aos vidros óxidos. Sua utilização só é superada pelos vidros silicatos e boratos.

$\text{P}_2\text{O}_5$  é um clássico formador de vidros que atende a diversos critérios previstos pela teoria de Zachariasen. Até a década de 80, os vidros fosfatos não apresentavam interesse tecnológico, principalmente devido à baixa durabilidade química, o que limitava seu uso apenas em ambientes com umidade relativa reduzida. A adição de óxidos modificadores e intermediários, que aumentam a durabilidade química, promoveu a retomada do interesse nestes vidros.

Vidros à base de fosfato têm sido intensamente investigados, podendo ser utilizados num amplo espectro de aplicações, tais como matrizes para a imobilização de rejeitos radioativos[12], hospedeiros de íons de terras-raras para vidros *lasers* [13], fibras e lentes ópticas [14,15], selagem hermética [16], eletrodos [17] e dispositivos de lixiviação aplicados à agricultura [18]. Além disso, estes materiais são fáceis de serem obtidos a temperaturas relativamente baixas (900 à 1200°C) e apresentam baixa temperatura de trabalho.

A base estrutural dos vidros fosfatos são tetraedros constituídos por um átomo de fósforo no centro ligado a 4 átomos de oxigênio localizados nos vértices.

Tanto vidros constituídos apenas por fosfato, como composições binárias e de

maior complexidade, apresentam estruturas fundamentais com coordenação tetraédrica  $[\text{PO}_4]^{3-}$ . A diferença entre os fosfatos e os silicatos é que nos fosfatos, os tetraedros estão ligados entre si através de três vértices. O tetraedro apresenta três oxigênios (denominados bridging), que se ligam a outras unidades  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e um oxigênio ligado ao átomo de fósforo através de uma dupla ligação. No caso dos silicatos, os tetraedros, formados por um átomo de Si no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, estão ligados, entre si, pelos quatro vértices.

A Figura 4 apresenta o esquema bidimensional da estrutura tetraédrica para um vidro silicato e fosfato contendo Na. Os tetraedros do silicato apresentam alto grau de simetria devido à ausência da ligação dupla, enquanto os tetraedros de fosfato apresentam assimetria.

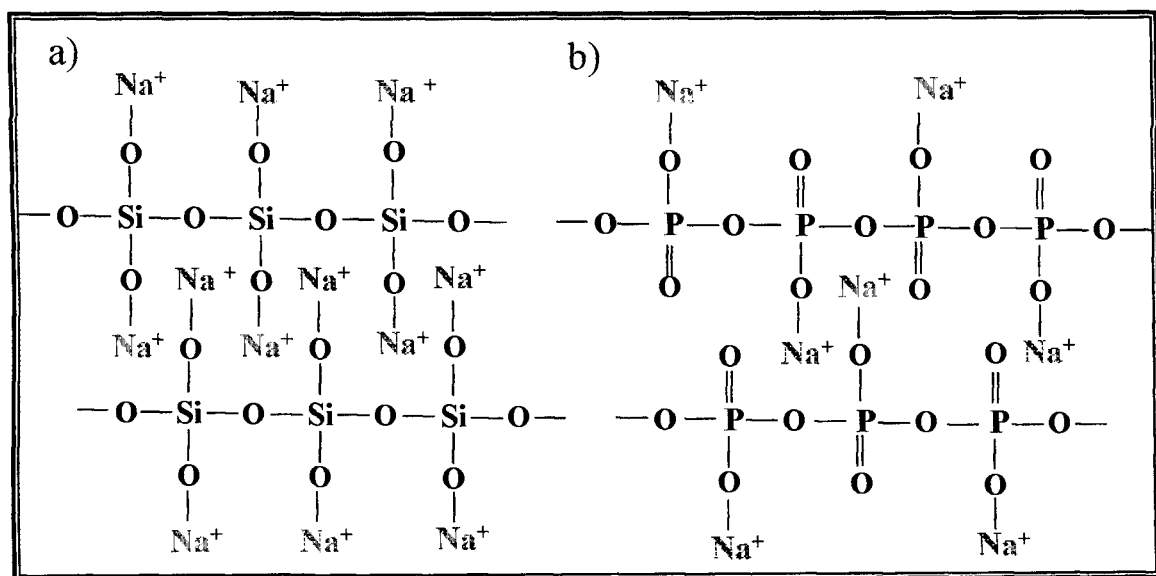


Figura 4 – Esquema da estrutura tetraédrica para: a) um vidro silicato e b) um vidro fosfato.

Partindo-se do  $\text{P}_2\text{O}_5$  pode-se obter vidros dentro de uma grande faixa de composições binárias, ternárias, ou mais complexas, através da mistura deste composto com óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos e outros cátions modificadores de estrutura.

A formação de vidros binários de fosfato tem sido estudada em vários sistemas contendo óxidos alcalinos e alcalinos terrosos. Em quase todos estes sistemas é possível incorporar óxidos modificadores em proporções superiores a 50 % mol.

Vidros binários do tipo  $M_2O-P_2O_5$  (onde M representa o metal modificador), como por exemplo  $Na_2O-P_2O_5$  e  $CaO-P_2O_5$ , são obtidos com facilidade, contudo ainda apresentam alto grau de higroscopia. A melhoria dos vidros à base de fosfato quanto a este aspecto só foi obtida com a introdução de modificadores apropriados e também de sistemas ternários, quaternários ou mesmo multi-componentes. Os sistemas do tipo  $K_2O.M_2O_3-P_2O_5$  (M = Al, Ga, In, La, B, Fe e Bi) foram estudados com o propósito de se obter vidros com boa durabilidade química, (taxa de dissolução  $\cong 5 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) e altos coeficientes de expansão térmica, ( $\cong 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Com o mesmo objetivo, foram estudadas as composições:  $P_2O_5-M_2O_3-M_2O-MO$  ( $M_2O_3 = Al_2O_3$  ou  $Fe_2O_3$ ,  $M_2O = Ag_2O$  ou  $K_2O$  e  $MO = BaO$  ou  $PbO$ ). Vidros à base de fosfato obtidos a partir desses sistemas apresentaram propriedades consideravelmente superiores, viabilizando assim, suas aplicações em diversas áreas [19].

Estudos realizados utilizando-se cromatografia líquida de alta performance [20], espectroscopia no infravermelho [21] e espectroscopia Ramam [22], comprovaram que o vidro à base de fosfato é composto por uma estrutura do tipo polimérica de tetraedros  $[PO_4]^{3-}$  interconectados. Estas unidades básicas de grupos  $[PO_4]^{3-}$  podem interligar-se a três outros tetraedros através da formação de ligações -P-O-P-, como ocorre no  $P_2O_5$  cristalino, formando grandes cadeias de polifosfatos. A adição de cátions, como por exemplo o  $Ca^{+2}$ , na proporção de um cátion metálico para uma unidade  $P_2O_5$ , provoca a despolimerização da rede tridimensional do fosfato, através da quebra das ligações -P-O-P-, favorecendo o aparecimento de oxigênios terminais (não ligados) (-P-O). Neste caso, há formação de longas cadeias bidimensionais de tetraedros  $[PO_4]^{3-}$ . A Figura 5 apresenta um esquema das modificações causadas pela adição de cátions modificadores em um vidro fosfato.

À medida que a concentração de modificadores é aumentada, diminui-se o tamanho das cadeias poliméricas, facilitando o aparecimento de grupos terminais  $[PO_3]^-$  devido à quebra das ligações de oxigênios (ligados) que interligam os  $[PO_4]^{3-}$ . Além disso, demonstrou-se que o aumento da concentração de cátions metálicos está ligado a um aumento da tendência de cristalização destes vidros.

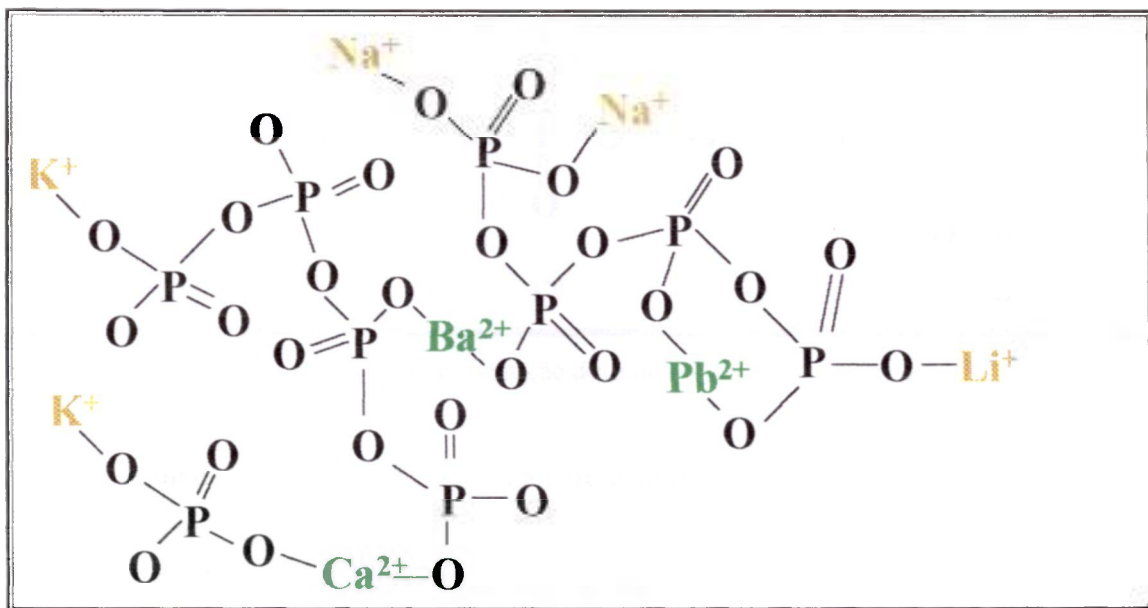


Figura 5 - Esquema da estrutura tridimensional de um vidro fosfato com a introdução de cations modificadores.

Definire-se  $Q^n$  como um tetraedro formado por um átomo de fósforo no centro e quatro átomos de oxigênio nos vértices, e  $n$ , o número de oxigênios ligados que o tetraedro apresenta. Existem quatro tipos distintos de  $Q^n$  possíveis. A Figura 6 mostra a representação dos sítios  $Q^n$  do grupo dos fosfatos.

Vidros formados por grupos estruturais  $Q^3$  apresentam predominantemente cadeias tridimensionais interconectadas e são altamente higroscópicos; vidros formados por grupos do tipo  $Q^2$  apresentam predominantemente longas cadeias lineares ou configurações em formato de um anel e menor higroscopicidade. O grupo estrutural  $Q^1$  forma dímeros e os tetraedros do grupo  $Q^0$  apresentam-se isolados.

Quando modificadores do tipo óxido alcalino ( $M_2O$ ) são introduzidos na estrutura dos vidros fosfatos, os grupos estruturais tetraédricos passam da forma  $Q^3$  (ultrafosfato) para  $Q^2$  (metafosfato),  $Q^1$  (pirofosfato) até atingir  $Q^0$  (ortofosfato), em função do aumento da razão  $M_2O/P_2O_5$ , que varia de 0 a 3 [16].

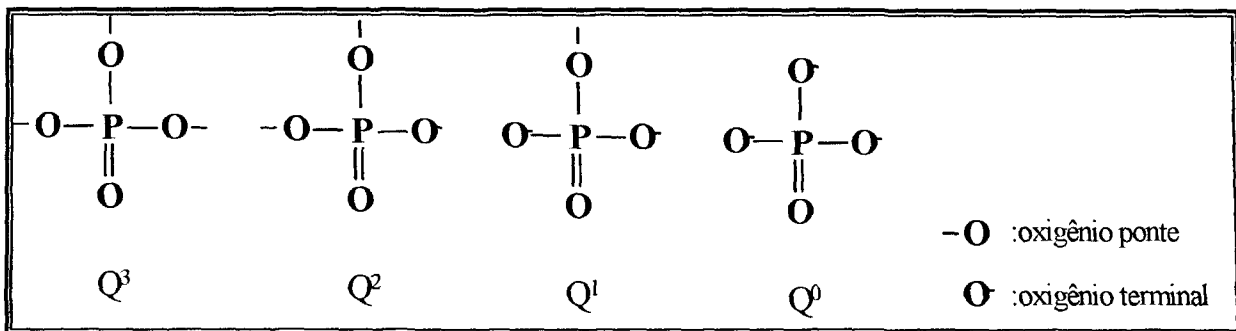


Figura 6 – Representação dos sítios  $Q^n$  do grupo dos fosfatos.

À medida que se aumenta o teor de cátions modificadores monovalentes, há uma alteração da distribuição eletrônica relacionada à ligação dupla entre os oxigênios terminais e o fósforo. Em consequência, há uma reformulação das distribuições eletrônicas das ligações simples, alterando a polarizabilidade. O aumento da durabilidade química está relacionado a estas variações[23]. Na Figura 7 está representada a estrutura de um grupo  $Q^3$  e de um grupo  $Q^2$  ligado a um cátion monovalente.

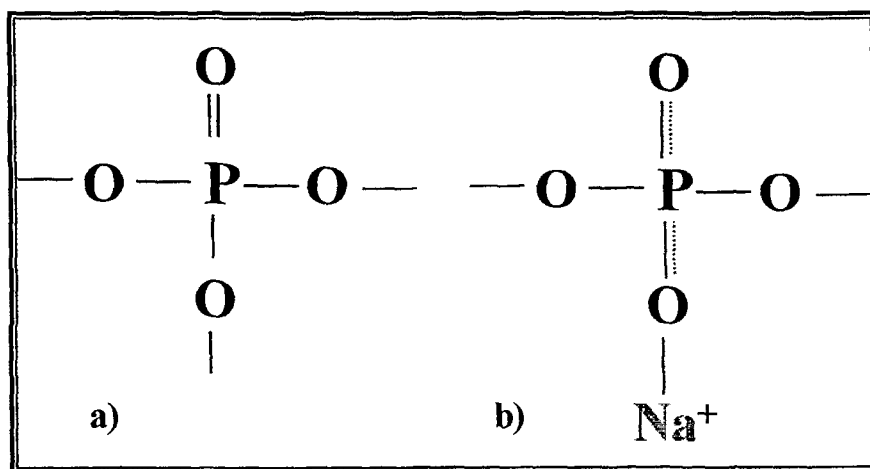


Figura 7 - Representação de um tetraedro: a) ultrafosfato e b) metafosfato.

Devido à diferença dos raios iônicos dos íons  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ , há uma variação da força de ligação iônica entre o oxigênio dos grupos tetraedricos  $Q^n$  com o cátion alcalino. Quando estes elementos são adicionados aos vidros, há um aumento da durabilidade química, na seguinte ordem:  $K > Na > Li$  [24].

Dayanand e Salagram [25] observaram que na estrutura dos vidros fosfatos, a

adição de modificadores, como o  $\text{PbO}$ , quebra as ligações entre os grupos  $[\text{PO}_4]^{3-}$  e a rede tridimensional transforma-se numa estrutura unidimensional, tipo cadeia alongada, no caso dos vidros metafosfatos (Figura 8). Os cátions  $\text{Pb}^{2+}$ , por sua vez, ligam-se ionicamente aos oxigênios terminais das diferentes cadeias e o aumento da força dessas ligações iônicas melhora a durabilidade química dos vidros.

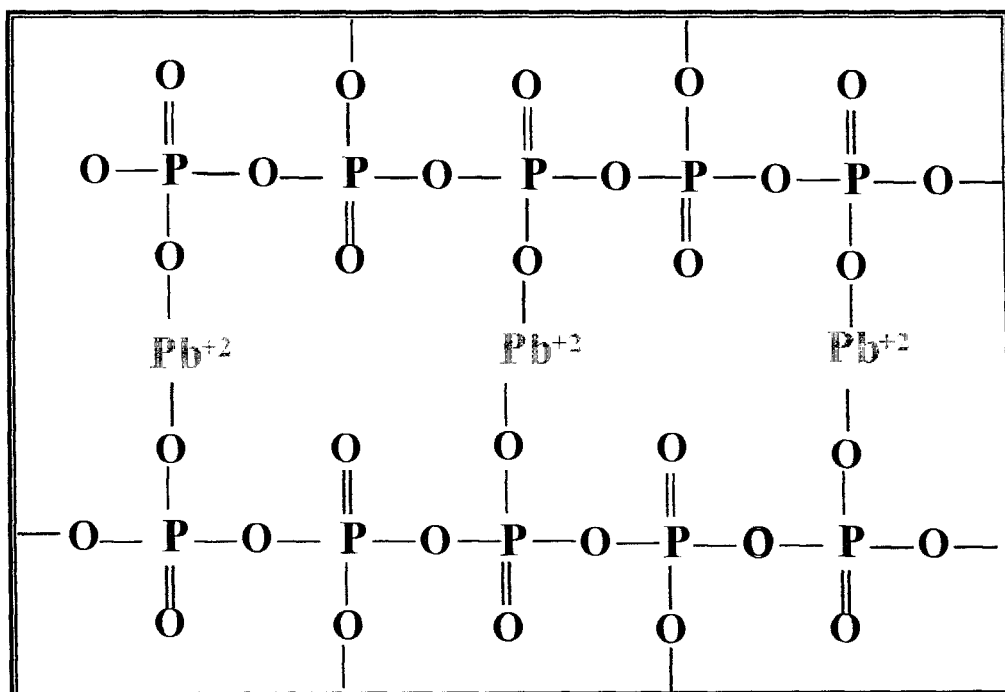


Figura 8 - Esquema da estrutura tipo polimérica de metafosfatos(  $\text{PO}_3^-$  ) com cátions  $\text{Pb}^{2+}$  interligando duas cadeias poliméricas através de oxigênios não ligados.

#### 1.4 – Propriedades e aplicações dos vidros fosfatos

Vidros fosfatos foram inicialmente produzidos no Oak Ridge National Lab, E.U.A, com a finalidade de imobilizar rejeitos radioativos. Observou-se que estes vidros passaram a apresentar durabilidade química elevada após a adição de compostos que simulavam os rejeitos radioativos. Atribuiu-se este fenômeno à presença de íons  $\text{Fe}^{3+}$  [12]. Vidros fosfatos contendo rejeitos radioativos podem também ser conformados e densificados sob prensagem e sinterização. Este processo reduz a temperatura de densificação em relação à necessária para os vidros silicatos, implicando na menor volatilização das espécies radioativas imobilizadas [26]. O coeficiente de expansão térmica linear deste material é aproximadamente  $18 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  e a taxa de

dissolução em água em torno de  $10^{-6} \text{g/m}^2 \cdot \text{d}$  [27]. Estas características permitem a aplicação destes vidros como selos herméticos entre junções metálicas, tais como, ligas de alumínio e aço inoxidável. Este sistema vítreo apresenta taxas de corrosão sensivelmente menores em água destilada, quando comparadas aos borosilicatos, observando-se taxas de corrosão ainda menores, quanto maior o pH da solução.

Atualmente os vidros fosfatos contendo chumbo como modificador e índio ou escândio como dopantes são utilizados na elaboração de dispositivos ópticos, tais como lentes. Estas lentes apresentam boa durabilidade química, baixa absorção no espectro visível e infravermelho, variação controlada do índice de refração e uma abertura numérica superior à das fibras convencionais ( $NA = 67^\circ$ ) [14].

A aplicação dos vidros fosfatos pode ser estendida para o campo das comunicações ópticas. Vários sistemas vítreos têm sido pesquisados para serem utilizados, tanto na fabricação de fibras quanto de dispositivos ópticos passivos e ativos. Os vidros com composições  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O}$  contendo íons de érbio podem ser utilizados em sistemas amplificadores de sinais com a vantagem de apresentarem uma banda de frequência transmitida mais larga do que a das fibras convencionais, maior resistência a danos provocados pela interação com ondas eletromagnéticas na faixa do U.V. e baixo ponto de fusão [28,29].

A incorporação de elementos de terras-raras em vidros tem sido intensivamente estudada explorando-se as propriedades de luminescência e emissão estimulada, como por exemplo, no caso de amplificadores ópticos e lasers [13]. A utilização específica do érbio para amplificação de sinais ópticos tem levado a uma verdadeira revolução nos sistemas de comunicações ópticas, dada a possibilidade de regeneração do sinal ao longo das linhas de transmissão de longa distância. Estes dispositivos podem ser utilizados como amplificadores de potência para aumentar o nível do sinal transmissor, como pré-amplificadores para aumentar a sensibilidade na recepção, ou como repetidores, para amplificar o sinal já atenuado ao longo do enlace óptico.

Nas décadas de sessenta e setenta, vários estudos foram realizados para investigar fenômenos ópticos não lineares para estabelecer os princípios de seleção de novos cristais. Um dos sistemas mais estudados foi o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , também denominado KDP. Os vidros fosfatos, por sua vez, competem com os demais sistemas vítreos nas aplicações ópticas não lineares. Medidas ópticas não lineares foram realizadas para o

sistema  $\text{Na}_2\text{O-TiO-P}_2\text{O}_5$ , onde o valor de índice de refração não-linear determinado foi de  $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ . Portanto este sistema é bastante promissor para aplicações em dispositivos ópticos ( $n_2 = 2,7 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$  para a sílica) [30].

Outra área importante para a aplicação dos vidros fosfatos é a dos condutores iônicos, que tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Como alguns sistemas vítreos apresentam maior condutividade do que os materiais cristalinos, encontram também aplicação como condutores superiônicos para baterias de estado sólido, sensores, dispositivos electrocrômicos e fotocrômicos. Por apresentarem propriedades isotrópicas e serem facilmente obtidos, os vidros tornaram-se muito atrativos. Como exemplo, tem-se o sistema  $\text{Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5 - \text{AgI}$  e  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{B, Al, Ga, La}$ ) [31]. A estrutura desses vidros condutores iônicos é vista como um empacotamento de diferentes poliedros conectados pelos vértices ou arestas. A dificuldade de obtê-los pelos métodos tradicionais de fusão foi contornada pela utilização de novas técnicas de preparação de vidros, como o “splat cooling”. Através desta técnica, foram preparados vidros do sistema  $\text{Li}_2\text{O} - \text{WO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$  e determinou-se a região de formação vítrea de diferentes tipos de sistemas óxidos contendo  $\text{Li}_2\text{O}$ , que apresentaram expressiva condutividade iônica à temperatura ambiente. Eletrólitos amorfos do tipo  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  na forma de filmes foram obtidos pelo método de “sputtering” para utilização em baterias de lítio [32].

Existem elementos químicos que são essenciais para a manutenção da vida. Por outro lado, estes mesmos elementos, quando presentes em concentrações elevadas, podem ser prejudiciais para a sobrevivência das espécies ou durante o processo de crescimento. Molibdênio, zinco, boro, escândio, antimônio, arsênio e cobalto são exemplos desta classe de elementos. A produção agrícola em solos que não dispõe de alguns destes elementos pode ser ineficiente, apresentando um rendimento baixo. Uma das soluções encontradas para suprir esta deficiência é a utilização de vidros fosfatos que apresentam altos valores de taxa de lixiviação. Tais elementos podem ser incorporados a estes vidros e o novo material obtido pode ser adicionado ao solo, e em função do tempo, serão lixiviados de forma controlada. Os teores desses elementos devem ser compatíveis com os necessários para cada tipo de cultura e composições iniciais de cada solo. Foram produzidos vidros do tipo  $\text{MoO}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{X}$  ( $\text{X} = \text{Li}_2\text{O, Na}_2\text{O, K}_2\text{O, CaO, B}_2\text{O}_3 \text{ e SiO}_2$ ) [18].

Vitro-cerâmicas são materiais constituídos de cristais dispersos em uma matriz vítrea, obtidos a partir da cristalização controlada de vidros. É possível, a partir de vidros, obter-se materiais cerâmicos com controle de tamanho de grãos e poros, e propriedades mecânicas, expansão térmica e propriedades ópticas adequadas. Materiais vitro-cerâmicos multicomponentes do sistema  $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{As}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$  foram produzidos pela Schott Glass Technologies Inc, com a finalidade de aplicação em bases para espelhos de telescópio. Este material apresenta excelente estabilidade dimensional em função da temperatura e valores de coeficiente de expansão volumétrica próximos de zero na faixa de temperatura entre  $-50$  e  $150^\circ\text{C}$ .

Na área biológica, os vidros fosfatos também encontram aplicações. Demonstrou-se que é possível fabricar vidros cálcio-fosfatos que são biocompatíveis e bio-ativos. Tanto materiais para implante ósseo quanto dental são atualmente fabricados a partir deste sistema. Portanto, estudos das propriedades térmicas, elásticas e mecânicas têm sido realizados para o sistema  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  [33].

### **1.5 – Vidros niobofosfatos**

Apesar da introdução de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos vidros fosfatos possibilitar a retomada do estudo destes vidros e inúmeras aplicações, estes vidros não são apropriados para aplicações ópticas que requerem transparência na região do infravermelho e visível. Outros íons foram adicionados aos vidros fosfatos com o objetivo de se obter vidros com boa resistência química, mantendo-se as propriedades ópticas desejadas. O Brasil possui 70% das reservas de nióbio, fato que motiva o estudo e as aplicações envolvendo materiais que contenham este elemento.

A adição de óxido de nióbio em vidros fosfatos foi investigada em trabalhos anteriores, com a finalidade de se obter materiais com boa qualidade óptica e durabilidade química.

Diferentes composições foram preparadas por fusão em forno de indução [34]. Em todas as composições manteve-se a adição de  $\text{PbO}$  como modificador. Estes vidros apresentam alta resistência à cristalização e aumento da durabilidade química,

associadas à presença de ligações O-Nb-O. Estudos da estrutura molecular, utilizando-se espectroscopia no infravermelho, revelaram que o íon  $Nb^{+5}$  substitui os átomos de fósforo nas ligações P-O-P presentes com coordenação tetraédrica. Os oxigênios ligados destas estruturas são unidos através de íons de  $Nb^{+5}$ , formando cadeias do tipo O-P-O-Nb-O-. Tais estudos ainda revelaram que os grupos envolvendo ligações P-O estão majoritariamente em posições periféricas da cadeia e grupos envolvendo ligações Nb-O em posições internas [35].

Utilizando-se a técnica de espectroscopia Raman pôde-se atribuir às bandas observadas a presença de cadeias do tipo O-Nb-O, O-P-O e mistas O-P-O-Nb-O- (denominadas PNb). Com o aumento do teor de  $Nb_2O_5$ , ocorre o aumento substancial de ligações Nb-O-Nb e de ligações PNb.

Medidas de ressonância magnética nuclear permitiram identificar que o número de grupos do tipo  $Q^2$  e  $Q^3$  é pequeno e que com o aumento do teor de nióbio, o número de ligações O-P-O diminui, dando lugar a ligações mistas. A Figura 9 apresenta um modelo estrutural simplificado para um vidro contendo íons de fósforo e nióbio como formadores. O nióbio forma uma estrutura de coordenação octaédrica em conjunto com seis átomos de oxigênio localizados nos vértices. No modelo da Figura 9, são apresentados apenas as quatro ligações entre oxigênio e nióbio, que estão presentes no plano representado.

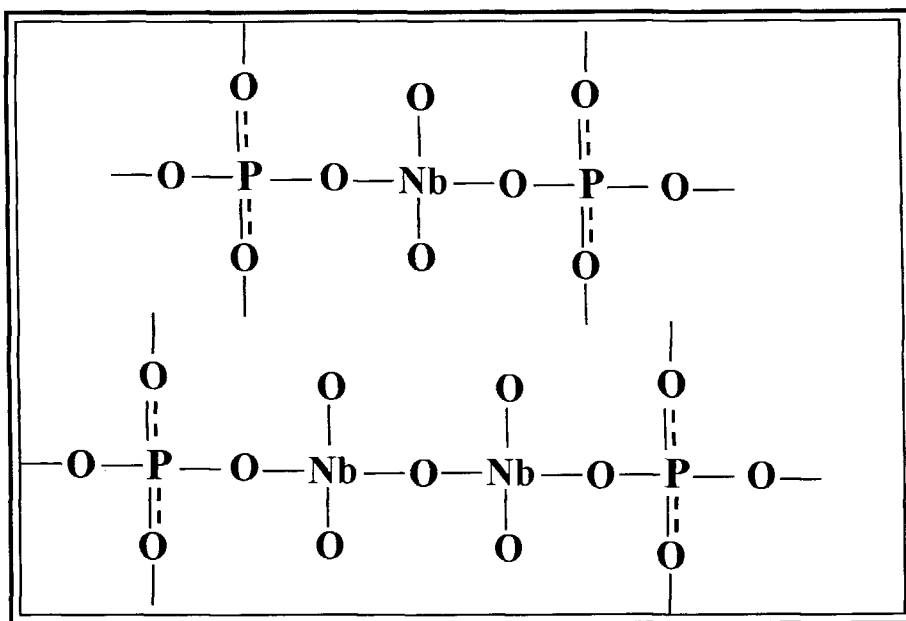


Figura 9 - Representação esquemática da estrutura de um vidro contendo íons de Nb e P como formadores [28].

## 1.6– Lasers

### 1.6.1– Histórico

A palavra laser é o acrônimo do inglês para a expressão “light amplification by stimulated emission of radiation”, que pode ser traduzido como amplificação de luz por emissão estimulada de radiação. A palavra laser é sucessora da palavra maser (microwave amplification of stimulated emission of radiation).

Em 1917, Einstein propôs, teoricamente, que a emissão estimulada de radiação era possível. Em 1939, o físico soviético V.A. Fabrikant demonstrou que era possível amplificar a radiação pelo efeito de emissão estimulada. Em 1952, os físicos soviéticos N. G. Basov e A.M. Prokhorov apresentaram a idéia de um amplificador de microondas. No mesmo ano, o físico norte americano C.H. Townes apresentou um projeto semelhante. Este amplificador foi denominado “gerador a feixe molecular” e posteriormente de maser. Os primeiros masers foram produzidos em 1954 simultaneamente no Instituto Lebedev de Física na antiga URSS e na Universidade de Columbia nos EUA. Estes físicos receberam o prêmio Nobel em 1964.

Nos anos seguintes, muitos pesquisadores dedicaram-se intensamente ao desenvolvimento e produção de masers ópticos ou lasers, que são masers com comprimento de onda na faixa que compreende o infravermelho, visível e ultravioleta.

O primeiro laser foi produzido em 1960, utilizando-se um monocristal de rubi sintético. No mesmo ano foi construído um laser a gás utilizando-se He-Ne. Os principais tipos de lasers a gás, de estado sólido e semicondutores foram essencialmente desenvolvidos entre os anos 60 e 70. A partir do início da década de 70, a história dos lasers torna-se difícil de ser relatada resumidamente, devido a enorme variedade de sistemas utilizados, compostos por lasers a gás, uso de matrizes hospedeiras de cristais ou vidros e lasers de material semicondutor. Atualmente os lasers são produzidos por técnicas diferenciadas e apresentam diversos princípios de funcionamento [36].

### 1.6.2– Conceitos básicos

Um fóton de baixa energia ( $h\nu$ ), pode interagir com um átomo isolado capaz de estar em apenas um estado energético entre dois níveis de energia possíveis ( $E1$  e  $E2$ ). Três processos distintos podem ocorrer: absorção, emissão espontânea e emissão estimulada. Estes processos permitem alterar o estado do átomo de um nível para outro. A Figura 10 apresenta um diagrama energético para estes processos.

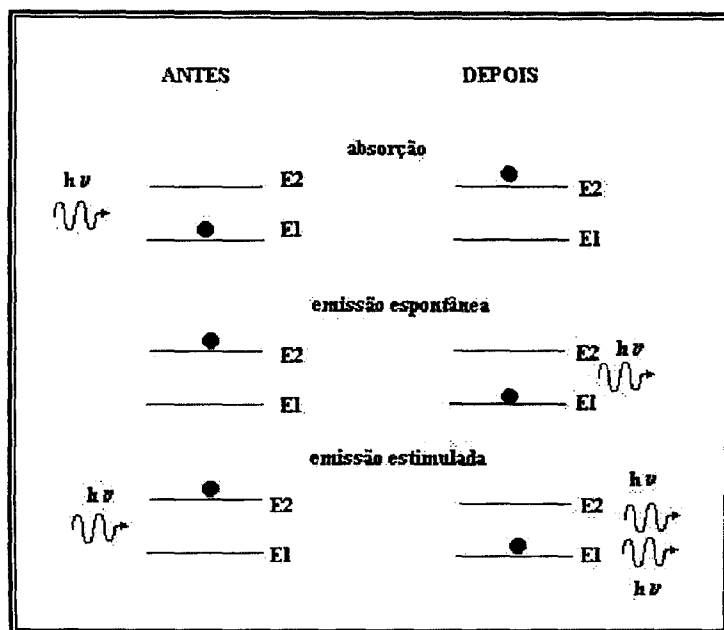


Figura 10 – Diagramas dos processos da interação da radiação com a matéria.

Na absorção, o átomo está inicialmente no seu estado de mais baixa energia,  $E1$ . Se um fóton de energia  $h\nu = E2 - E1$  interagir com o átomo, o fóton será absorvido e o átomo passará para seu estado de energia mais elevada.

A emissão espontânea ocorre quando o átomo está no estado superior e após um certo tempo médio  $\tau$ , o átomo passa espontaneamente para o estado de mais baixa energia, emitindo um fóton de energia  $h\nu$ .

Na emissão estimulada, o átomo está novamente em um estado de energia mais elevado, mas agora existe uma radiação presente. Como no caso da absorção, um fóton, cuja energia é  $h\nu = E2 - E1$ , interage com o átomo. O resultado é que o átomo passa para o estado de mais baixa energia, emitindo um fóton que apresenta a mesma energia,

direção, fase e polarização do fóton incidente.

Este processo descreve a emissão estimulada de um fóton a partir de um único átomo, contudo, no caso real, muitos átomos estão presentes em um meio material. Dado o grande número de átomos em equilíbrio térmico a uma determinada temperatura, pode-se estimar quantos átomos estão nos estados  $E_1$  e  $E_2$  através da distribuição de Boltzmann. Em condições normais de equilíbrio termodinâmico, para níveis com energias  $E_2 > E_1$ , as populações correspondentes são tais que  $N_1 > N_2$ , isto é, a população é tanto menor, quanto maior a energia do nível.

A expressão inversão de população se refere a uma condição excepcional, na qual a ordem acima se encontra invertida entre dois níveis quaisquer. Por exemplo, se  $N_1 < N_2$ , existe uma inversão de população entre os níveis 1 e 2, como mostra a Figura 11, que representa a distribuição relativa de população dos níveis atômicos de energia no equilíbrio térmico e obtido mediante a técnicas de inversão de população.

Esta não é uma situação de equilíbrio termodinâmico e a tendência é que o equilíbrio seja restabelecido, o que ocorre por meio de transições radiativas ou transferência ressonante de energia.

O modo mais utilizado para se realizar a inversão de população é denominado bombeamento. Um dos métodos mais utilizados para é o bombeamento óptico, onde a população do nível fundamental absorve energia da radiação eletromagnética, que em geral está na faixa do visível ou infravermelho. O sistema absorve um fóton de energia  $dE = E_2 - E_1$ . O processo de bombeamento é mais eficiente quando a energia da radiação é exatamente a necessária para excitar o nível. Na prática, o bombeamento óptico é feito por meio de lâmpadas contínuas ou pulsadas e lasers.

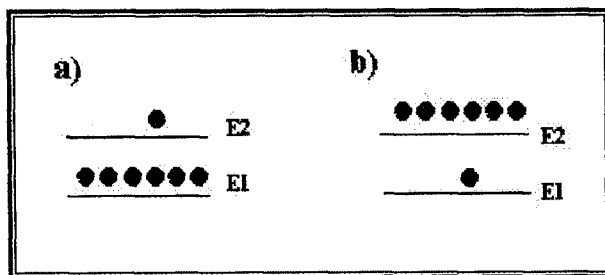


Figura 11 – Diagrama de energia representando a distribuição relativa de população dos níveis atômicos de energia: a) no equilíbrio térmico e b) obtido mediante a técnicas de inversão de população.

O funcionamento do laser é baseado em uma particular transição radiativa. O meio no qual ocorre a transição é chamado meio ativo e a transição específica é chamada transição laser. A transição laser deve ser tal que seja fácil criar e manter uma inversão de população para o nível E2 e esvaziar o nível E1. O princípio do funcionamento do laser consiste em colocar o meio ativo numa cavidade ressonante sintonizada na frequência exata da transição laser, conforme a Figura 12. Devido à ressonância, a transição  $E2 \rightarrow E1$  é favorecida em relação às outras possíveis transições, sendo que os fótons emitidos na transição estimulada têm direção e polarização determinadas pela cavidade ressonante. Um dos espelhos da cavidade transmite uma fração da radiação, permitindo a transmissão do feixe de saída.

Laser de estado sólido é o nome dado a todo laser constituído de um cristal ou material amorfo não semicondutor. Neste caso, são enquadrados os lasers de monocristais e vidros. Este tipo de laser é excitado por uma lâmpada pulsante ou contínua. Os espelhos de um sistema laser são obtidos utilizando-se uma lâmina composta por camadas alternadas de filmes dielétricos com baixo índice de refração [37].

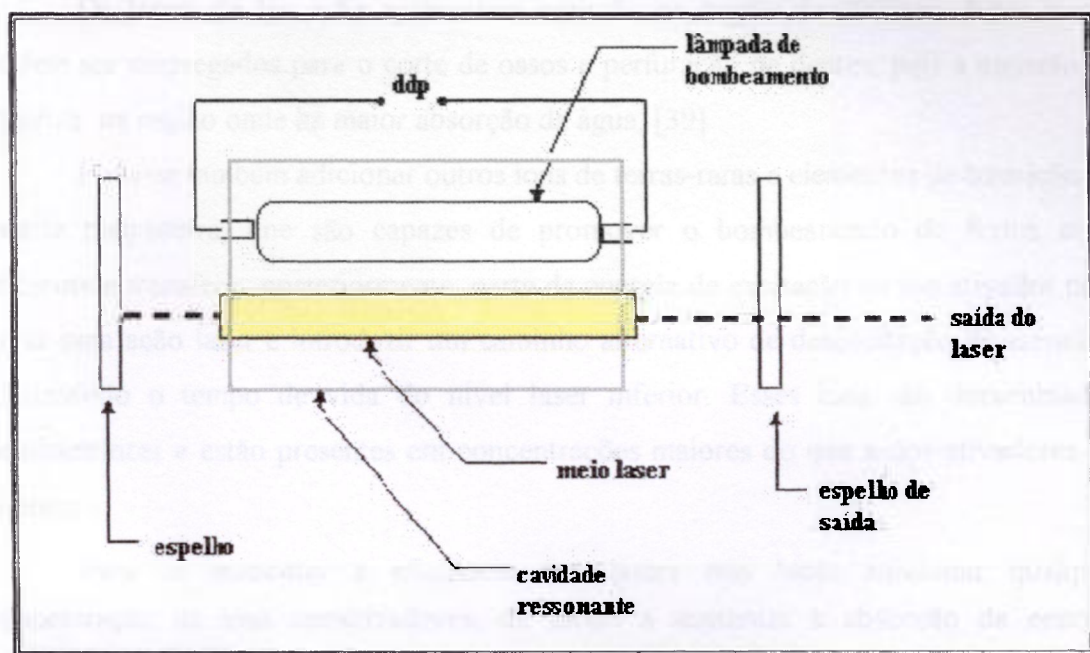


Figura 12 – Representação esquemática de um laser.

### 1.6.3 – Lasers de terras-raras.

A partir da década de 80, o desenvolvimento de lasers de íons de terras-raras que operam na região do infravermelho médio passou a ser crescente, com grande possibilidade de aplicações médicas, odontológicas, e como catalisador de inúmeras reações químicas.

A utilização dos lasers de terras-raras com matrizes hospedeiras cristalinas já era conhecida na década de 60, onde a ação laser do íon  $\text{Ho}^{3+}$  havia sido observada, na região do comprimento de onda de 2100nm, sob condições de bombeamento com lâmpada apropriada, operando em regime contínuo ou pulsado (flash). Porém, a descoberta da ação laser do  $\text{Nd}^{3+}$  desencadeou um intenso desenvolvimento destes lasers, devido à alta eficiência deste sistema. A linha de emissão do Nd, em torno de 1064nm tem uma ampla faixa de aplicações, tanto como ferramenta na pesquisa científica, quanto no processamento de materiais industriais e na detecção de alvos em aplicações militares. [38]. Lasers com matriz vítreas foram inicialmente desenvolvidos utilizando  $\text{Nd}^{3+}$  como elemento ativo.

Os lasers de Ho e Er apresentam emissão na região de 3000nm. Estes lasers podem ser empregados para o corte de ossos e perfuração de dentes, pois a emissão se localiza na região onde há maior absorção da água. [39]

Pode-se também adicionar outros íons de terras-raras e elementos de transição na matriz hospedeira, que são capazes de promover o bombeamento de forma mais eficiente e transferir, posteriormente, parte da energia de excitação ao íon ativador para gerar uma ação laser e introduzir um caminho alternativo de desexcitação do ativador, diminuindo o tempo de vida do nível laser inferior. Esses íons são denominados sensitizadores e estão presentes em concentrações maiores do que a dos ativadores no sistema.

Para se aumentar a eficiência dos lasers não basta adicionar qualquer concentração de íons sensitizadores, de modo a aumentar a absorção da energia incidente. Deve-se otimizar a melhor concentração que atuará mais efetivamente no processo de transferência de energia. Portanto, é necessário o conhecimento dos mecanismos de transferência de energia entre os diversos íons envolvidos e a determinação da eficiência de transferência em função das concentrações destes íons [40].

### 1.6.4 – Íons de terras-raras.

Os elementos denominados terras-raras são formados pelos elementos de transição interna da série dos lantanídeos. Neste grupo estão também incluídos o ítrio e o escândio, pois apresentam afinidade química e propriedades físicas semelhantes aos dos lantanídeos. Os íons de terras-raras têm em comum a camada  $4f^n$  semipreenchida, que é comprimida e blindada do ambiente externo por uma camada fechada  $5s^2 5p^6$ , causando sensibilidade mínima dos níveis eletrônicos às perturbações da vizinhança. No caso destes íons, átomos próximos contribuem com pequenas perturbações à camada  $4f^n$  [41].

Os elementos lantanídeos formam óxidos com extrema estabilidade, apresentando estado trivalente na maioria dos compostos formados. A Tabela I apresenta a distribuição eletrônica dos elementos de terras-raras.

Tabela I - Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.

Número atômico	Símbolo	Configuração trivalente
57	La	[Xe] $4f^0$
58	Ce	[Xe] $4f^1$
59	Pr	[Xe] $4f^2$
60	Nd	[Xe] $4f^3$
61	Pm	[Xe] $4f^4$
62	Sm	[Xe] $4f^5$
63	Eu	[Xe] $4f^6$
64	Gd	[Xe] $4f^7$
65	Tb	[Xe] $4f^8$
66	Dy	[Xe] $4f^9$
67	Ho	[Xe] $4f^{10}$
68	Er	[Xe] $4f^{11}$
69	Tm	[Xe] $4f^{12}$
70	Yb	[Xe] $4f^{13}$
71	Lu	[Xe] $4f^{14}$

Os níveis de energia dos elementos terras-raras são estabelecidos através de três tipos de interações que permitem a abertura do nível  $4f^n$ . A interação coulombiana entre elétrons é responsável pelos termos  $^{2S+1}L$ . A interação spin-órbita é responsável pelos níveis  $^{2S+1}L_j$ . A interação entre o campo cristalino e elétrons introduz um nível de degenerescência parcial máximo de  $(2J+1)$  em sub-níveis conhecidos como níveis Stark. O número de subníveis depende da simetria local e do número de elétrons envolvidos no sistema. A Figura 13 apresenta um esquema de desdobramento do nível  $f^n$ . Apesar dos sistemas vítreos não apresentarem estrutura ordenada, a denominação utilizada para representar a interação com os átomos da vizinhança continua sendo a mesma utilizada para os materiais cristalinos.

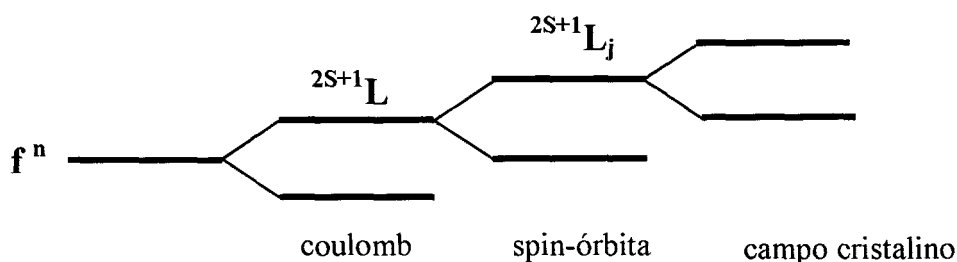


Figura 13 - Diagrama de energia para um nível  $f^n$  após desdobramento.

### 1.6.5 – Processos de transferência de energia

Os processos de transferência de energia, ou processos dependentes da concentração, podem envolver transições radiativas ou não radiativas. Os mecanismos destes processos são explicados a partir da interação entre dois íons. A transferência direta ocorre entre íons doador e aceitador e a relaxação cruzada ou transferência entre íons idênticos ocorre entre aceitador e aceitador ou doador e doador.

Existem quatro mecanismos de transferência direta de energia: radiativa

ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada.

A transferência radiativa ressonante ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador. Na transferência de energia não radiativa ressonante, a transferência ocorre devido à interação eletromagnética multipolar entre os níveis do doador e do aceitador. Este tipo de interação não envolve emissão de fótons. Quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância, fônons locais podem fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia ocorra. Este mecanismo é denominado transferência não radiativa assistida por fônons.

A relaxação cruzada ou “quenching” ocorre quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador. Neste caso os dois íons assumem um estado excitado intermediário. A Figura 14 apresenta um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre doador e aceitador [42].

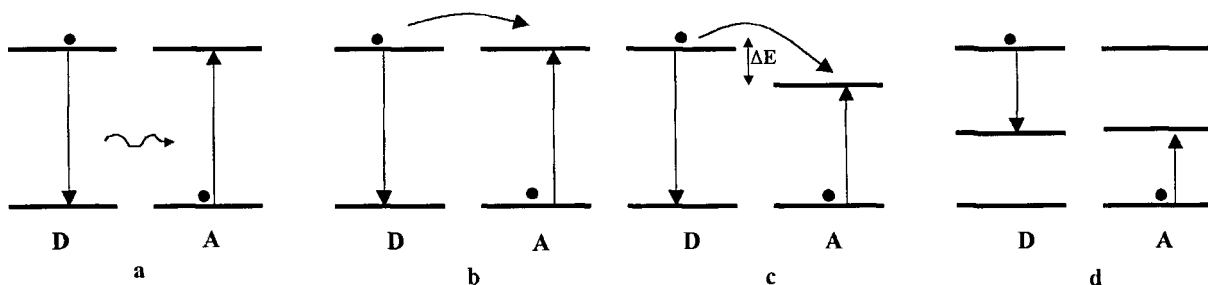


Figura 14 - Representação esquemática da transferência de energia entre íons doador e aceitador:

- a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada.

Existem dois mecanismos de transferência de energia do tipo ressonante não radiativa entre íons idênticos: relaxação cruzada e a transferência por migração de excitação. A transferência de energia através da relaxação cruzada é um processo idêntico ao que ocorre entre íons doadores e aceitadores. O estado energético final para os dois íons é intermediário. A transferência por migração de excitação é um processo não radiativo e a energia é transferida totalmente para o íon vizinho [43]. Na figura 15 é apresentado um diagrama energético que representa os possíveis mecanismos de

transferência de energia entre íons idênticos.

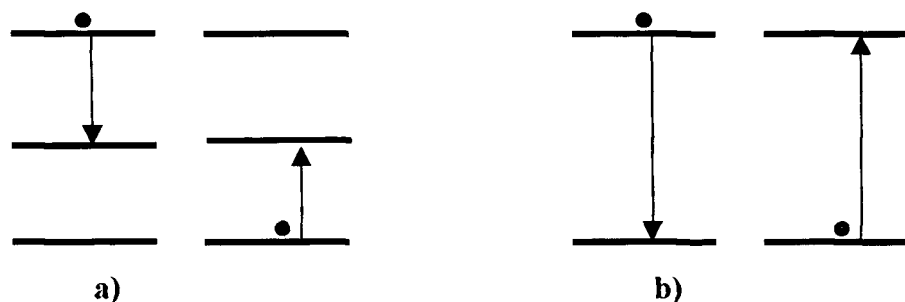


Figura 15 - Diagrama de energia para a transferência ressonante não radiativa entre íons idênticos: a) relaxação cruzada e b) migração de excitação.

### 1.7- Condutividade elétrica em vidros.

O comportamento dos vidros, quando submetidos a um campo elétrico externo, depende da natureza química e do teor de seus componentes. Os vidros apresentam uma ampla faixa de constante dielétrica em função da composição. Alguns apresentam constantes dielétricas elevadas e que são empregados como isolantes da rede elétrica, substratos para capacitores e circuitos integrados. Existem também vidros semicondutores que estão sendo estudados para aplicações no campo da microeletrônica. Alguns sistemas vítreos apresentam condutividade iônica da ordem de  $10^{-2} \text{ (Ohm.cm)}^{-1}$  em temperaturas em torno de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A condução elétrica em vidros pode ser iônica ou eletrônica. No primeiro caso, os portadores de carga são cátions metálicos, principalmente aqueles que apresentam maior mobilidade, como é o caso dos metais alcalinos. A condução eletrônica pode ocorrer em vidros semicondutores, onde os portadores de cargas são elétrons, que se movem por mecanismos de saltos (electron hopping). Vidros óxidos contendo metais de transição podem apresentar este tipo de condução elétrica.

Nos vidros óxidos contendo modificadores alcalinos, a condutividade elétrica varia significativamente em função da temperatura. Rasch e Hinrichsen [44] demonstraram que para temperaturas inferiores a  $T_g$ , o comportamento da condução

elétrica é o mesmo que de outros processos termicamente ativados e pode ser expresso pela equação de Arrhenius:

$$\sigma = A \exp(-B/T) \quad (2)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica e A e B são constantes dependentes da composição do vidro.

Pode-se demonstrar que na ausência de um campo elétrico, os íons se movem em todas as direções por um mecanismo de saltos através das vacâncias da estrutura dos vidros, passando de uma posição de equilíbrio para outra sempre que possuam energia de ativação suficiente para vencer a correspondente barreira de potencial Q.

Ao aplicar um campo elétrico E, aumenta-se a probabilidade de que o movimento dos portadores de carga seja na direção do gradiente de potencial. A corrente elétrica "I" originada é dada pela equação:

$$I = N e P s n \quad (3)$$

onde N é o número de portadores de carga, e é a carga deste portador, P a probabilidade de ocorrer o salto, s é a área seccional a ser atravessada pelos portadores de carga, n é o número de vacâncias próximas ao íon e k é a constante de Boltzmann.

A probabilidade de saltos é dada pela equação :

$$P = \frac{v \cdot (s \cdot e \cdot E / kT) \exp(-Q/kT)}{2} \quad (4)$$

sendo v a frequência de saltos,  $n = K \exp(-E_a / 2kT)$ , onde  $E_a$  é a energia de ativação necessária para a criação de cada par de vacâncias e K uma constante.

Pode-se expressar a corrente como:

$$i = (N \cdot v s^2 e^2 E K / 2kT) \exp(-Q/kT) \exp(-E_a/2kT) \quad (5)$$

Sabendo que:

$$\sigma = i / E \quad (6)$$

a condutividade elétrica é expressa por:

$$\sigma = (N \cdot v s^2 e^2 K / 2kT) \exp (-Q / kT + Ea/2kT) \quad (7)$$

Esta expressão é análoga a encontrada empiricamente por Rasch e Hinrichsen sendo:

$$B = (Q + E_d/2)k \quad e \quad A = N \cdot v s^2 e^2 K / 2kT$$

Apesar do parâmetro  $A$  ser uma função da temperatura, para fins de aproximação, este parâmetro pode ser considerado uma constante na equação (2), principalmente quando comparado ao termo exponencial.

A resistividade elétrica de um vidro em função da temperatura absoluta é apresentada no gráfico da Figura 16. Pode ser observado que até a  $T_g$ , o comportamento da resistividade segue um comportamento linear, comparável com a equação de Arrhenius.

Acima da  $T_g$ , a energia de ativação varia em função da temperatura, já que a posição atômica varia acentuadamente com a temperatura. O comportamento da energia de ativação da condutividade elétrica foi descrito por um modelo criado por Anderson e Stuart [45]. Segundo este modelo, a energia de ativação para a condução compõe-se de dois termos: um eletrostático,  $E_b$ , associado à energia de ligação entre o íon que se movimenta e o íon de oxigênio em coordenação, e um de deformação elástica,  $E_s$ , correspondente a um processo de deformação elástica que ocorre durante o movimento dos íons.  $E_s$  é a energia necessária para ampliar o raio dos caminhos de condução, desde seu valor  $r_D$  até o raio do íon que se desloca. Desta forma, pode-se expressar a energia de ativação total como:

$$E = E_s + E_b = 4 \pi G r_D (r_i - r_D) + (Z_i Z_o e^2 / \epsilon_\infty) [(1/r_i + r_o) - 1/R] \quad (8)$$

onde  $G$  é o módulo de cisalhamento,  $Z_i$  e  $Z_o$  são os números de cargas dos íons que se movimentam e do oxigênio, respectivamente, “ $e$ ” é a carga elementar,  $r_i$  e  $r_o$  são os raios iônicos dos íons que se movimentam e do oxigênio,  $R$  é a distância interatômica considerada como a metade da distância de salto entre posições adjacentes de equilíbrio e  $\epsilon_\infty$  é a constante dielétrica do material. Este modelo assume que a contribuição da energia elástica passa a ser um fator importante em relação à contribuição da energia

eletrostática, à medida que se diminui o teor de íons modificadores.

Medindo-se a resistividade elétrica dos vidros que apresentam condução iônica, em função da temperatura e da composição, pode-se obter informações da força de ligação de cada elemento na estrutura do vidro.

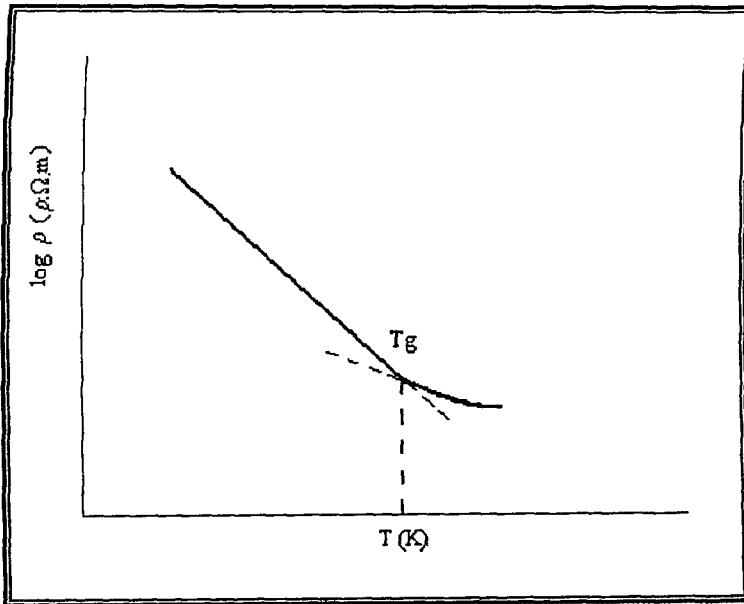


Figura 16 - Resistividade elétrica de um vidro em função da temperatura absoluta

## 2- Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar as variações estruturais de vidros niobofosfatos com modificadores  $K_2O$  e  $BaO$  em função do teor de  $Nb_2O_5$  e  $BaO$ , visando melhorar a durabilidade química, propriedades ópticas e mecânicas, afim de tornar este material adequado para hospedar íons de terras-raras (Nd, Er, Yb, Ho, Pr e Er-Yb), utilizados como elementos ativos em meios lasers.

### 3 – Procedimento Experimental

#### 3.1 – Síntese de vidros

Pós de  $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KOH}$  e  $\text{BaCO}_3$ , utilizados como precursores dos respectivos óxidos, foram pesados e misturados a seco em diferentes concentrações. Nesta etapa foram produzidos 3 grupos:

Grupo 1 - manteve-se constante a relação entre os teores dos óxidos de fósforo, bário e potássio em:

$$[\text{P}_2\text{O}_5] = 1/2 \text{ e } [\text{BaO}] = [\text{K}_2\text{O}] = 1/4 \text{ em mol e variou-se apenas o teor de } \text{Nb}_2\text{O}_5.$$

Grupo 2 - manteve-se constante a relação entre os teores dos óxidos de fósforo, bário e potássio em:

$$[\text{P}_2\text{O}_5] = [\text{BaO}] = [\text{K}_2\text{O}] = 1/3 \text{ em mol e variou-se apenas o teor de } \text{Nb}_2\text{O}_5.$$

Grupo 3 - manteve-se constante a relação entre os teores de óxido de fósforo, nióbio e potássio em:

$$[\text{P}_2\text{O}_5] = [\text{Nb}_2\text{O}_5] = [\text{K}_2\text{O}] = 1/3 \text{ em mol e variou-se apenas os teores de BaO.}$$

Este procedimento permite estudar a influência de cada componente na estrutura e nas propriedades dos vidros, de forma independente.

A Tabela II mostra a composição nominal adotada para os materiais produzidos neste trabalho. Utilizou-se a nomenclatura x-Nb-y, onde y representa o grupo correspondente e x o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em % mol ou y-Ba-x, onde x representa o teor de BaO em %mol.

Tabela II-a. Composição nominal em % mol, para amostras do grupo 1.

Código da Amostra	$\text{P}_2\text{O}_5 + \text{BaO} + \text{K}_2\text{O}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$
1-Nb-0	100	0
1-Nb-5	95	5
1-Nb-10	90	10
1-Nb-14	86	14
1-Nb-19	81	19
1-Nb-26	74	26
1-Nb-32	68	32
1-Nb-37	63	37
1-Nb-40	60	40
1-Nb-45	55	45
1-Nb-50	50	50
1-Nb-60	40	60

Tabela II-b. Composição nominal em %mol, para amostras do grupo 2.

Código da Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + BaO + K <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2-Nb-0	100	0
2-Nb-5	95	5
2-Nb-10	90	10
2-Nb-14	86	14
2-Nb-19	81	19
2-Nb-26	74	26
2-Nb-32	68	32
2-Nb-37	63	37
2-Nb-40	60	40
2-Nb-45	55	45
2-Nb-50	50	50
2-Nb-60	40	60

Tabela II-c. Composição nominal em %mol, para amostras do grupo 3.

Código da Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + K <sub>2</sub> O	BaO
3-Ba-5	95	5
3-Ba-10	90	10
3-Ba-15	85	15
3-Ba-25	75	25
3-Ba-30	70	30
3-Ba-40	60	40

O fluxograma da Figura 17 apresenta a seqüência de etapas experimentais utilizadas na preparação das amostras. A fusão das misturas foi realizada em um forno elétrico tipo cadinho (Lindenberg modelo Blue M), com resistências superkantal, operando na posição vertical. A fusão dos precursores foi entre 1250 e 1350 °C, dependendo da composição. Após a fusão, o líquido foi mantido nesta temperatura durante 90 minutos para homogeneização, afinagem e eliminação de gases. O líquido, apresentando baixa viscosidade, é então vertido em um molde de alumínio previamente aquecido e obtém-se amostras sob a forma de um paralelepípedo de lados menores 10mm e lado maior variável entre 10mm e 50mm. O pré-aquecimento do molde evita que ocorra um resfriamento heterogêneo do líquido, tensões mecânicas ocasionadas pela variação térmica e o conseqüente aparecimento de trincas no material. Finalmente, o material foi removido e imediatamente tratado termicamente em ar durante 2 h, na

faixa de 480°C a 550 °C. O tratamento térmico (recozimento) tem como finalidade a redução das tensões acumuladas durante a solidificação. Para esta finalidade utilizou-se um forno elétrico com resistência kantal (EDG, modelo 1200).

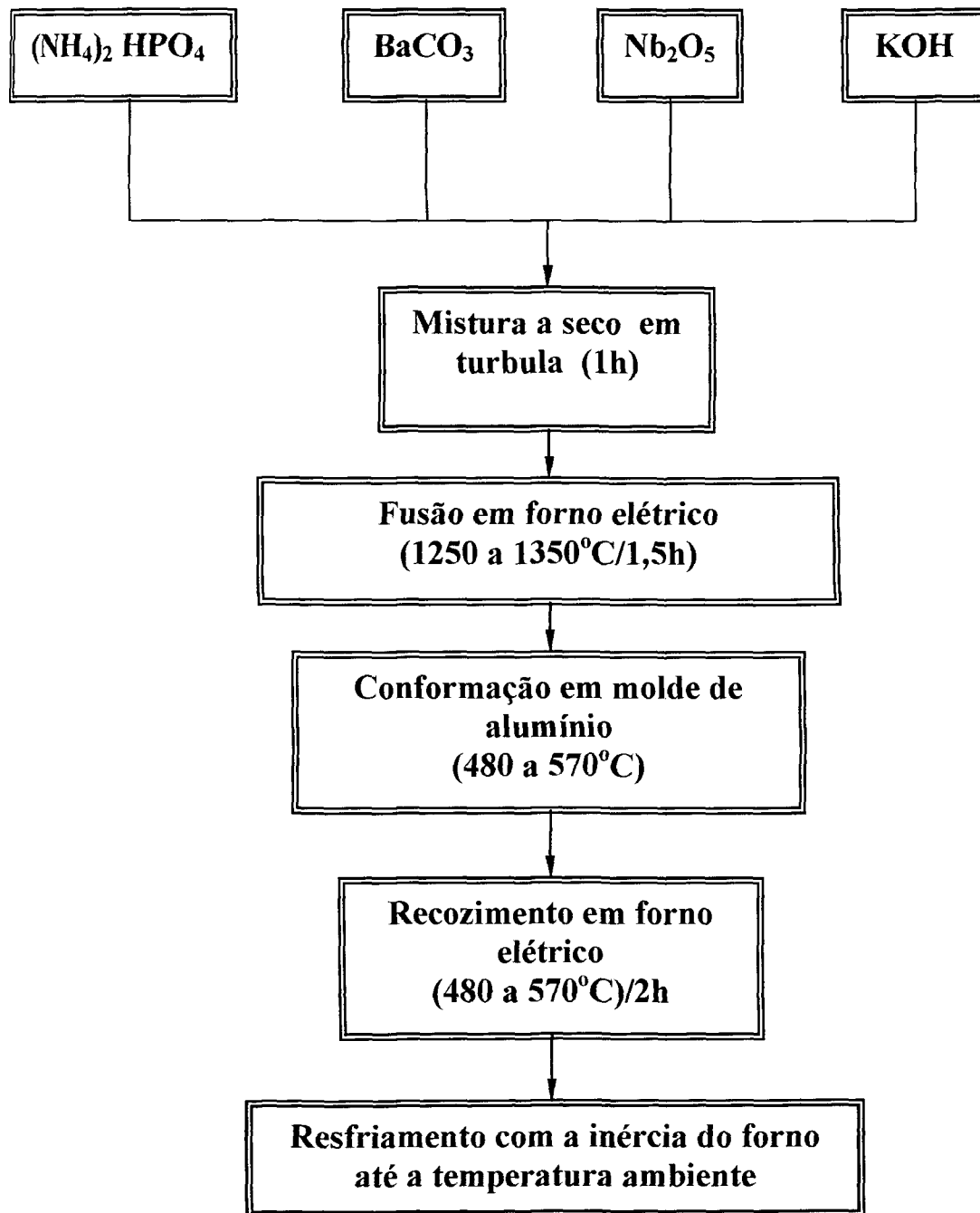


Figura 17 - Fluxograma da rota utilizada para a obtenção de vidros

Vidros do tipo 1-Nb-10 foram escolhidos como matriz hospedeira para íons de terras-raras, contendo 1, 3 e 5 % em mol de Nd ou Yb e 1% em mol de Er, Pr ou Ho. Para a escolha desta matriz foram avaliadas a durabilidade química, o comprimento de onda de corte, e a composição que permite a conformação sem que ocorra cristalização, possibilitando a obtenção de diversos dispositivos ópticos.

Na Figura 18 são apresentados vidros niobofosfato 1-Nb-10 com e sem íons de terras-raras. A coloração observada é característica de cada dopante.

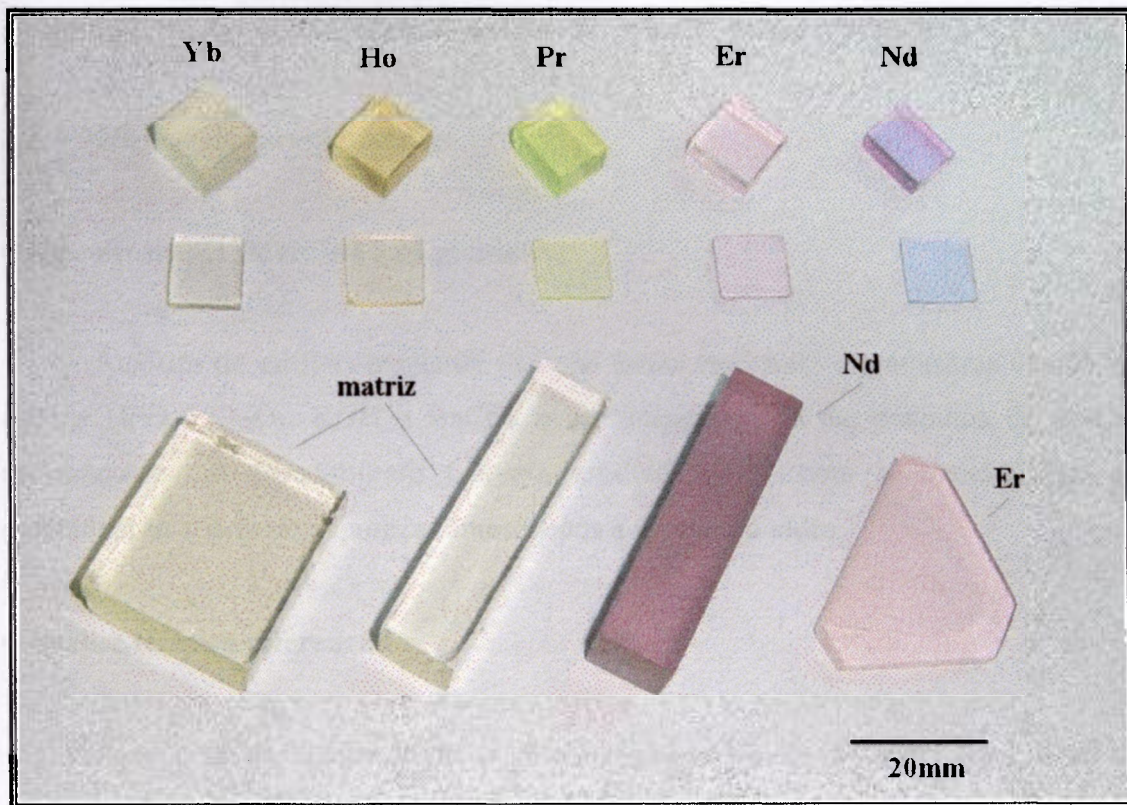


Figura 18 - Vidros niobofosfatos dopados com diferentes íons de terras-raras.

### 3.2 - Preparação de amostras para medidas de espectroscopia de absorção óptica, espectroscopia no infravermelho curto, medidas de resistividade elétrica e caracterização microestrutural.

Bastões de vidros foram cortados em uma cortadora (Isomet, modelo 2000), utilizando-se um disco de diamante de baixa concentração. A carga utilizada foi de 150g e a velocidade do disco de 1500rpm. As amostras foram cortadas em pequenas lâminas de 1 a 4mm de espessura. Estas lâminas foram lixadas sobre um vidro comercial,

utilizando-se partículas de SiC de tamanho médio de 600mesh a 1000mesh , lavando-as a seguir em água com o auxílio de ultra-som, polindo-as com uma suspensão de alumina de 10 $\mu$ m a 0,1 $\mu$ m em uma politriz (Panambra modelo Pan Tec). A seguir as amostras foram lavadas em água destilada, também com o auxílio de ultra-som, e finalmente secas ao ar.

Para medidas elétricas, eletrodos de ouro foram depositados por *sputtering* nas superfícies paralelas de maior área das amostras preparadas. Uma outra alternativa para a confecção de eletrodos é a deposição de prata coloidal nestas superfícies.

### 3.3 – Métodos de caracterização

#### • Espectroscopia de emissão de plasma

Análises de espectroscopia de emissão foram realizadas em amostras de pós de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> HPO<sub>4</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KOH e BaCO<sub>3</sub> e de vidros obtidos em cadinhos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizando-se um espectrógrafo (*Jarrell*, modelo S800), com a finalidade de se determinar os teores de impurezas antes e após a síntese do vidro.

#### • Análise térmica diferencial

A técnica de análise térmica diferencial (ATD) foi utilizada no estudo da tendência de formação das fases vítreas em função da composição e a avaliação da sua estabilidade térmica, conhecendo-se as temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>), temperatura do pico de cristalização (T<sub>c</sub>) e temperatura de fusão da fase cristalina (T<sub>f</sub>). As amostras foram preparadas sob a forma de pó com distribuição do tamanho médio de partículas de 10 $\mu$ m, utilizando-se o método do peneiramento.

A temperatura variou entre a ambiente e 900°C e a velocidade de aquecimento utilizada foi de 10°C/ min.

Para estas medidas foi utilizado um equipamento de análise térmica marca Netzsch, modelo STA 490.

## • Difração de raios X

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para auxiliar na caracterização estrutural dos vidros, através da identificação de halos relacionados com a estrutura amorfa dos vidros e picos relacionados a possíveis fases cristalinas presentes e estudo da estabilidade da fase vítrea. As amostras foram analisadas sob a forma de pós (0,5g), utilizando-se dois difratômetros: um difratômetro marca *Rigaku*, modelo DMAX100 e um difratômetro marca Bruker, modelo D8. Estes pós foram adequadamente compactados possibilitando o posicionamento em um suporte do goniômetro do equipamento. O intervalo de varredura foi de 10° a 90°, com velocidade de 2°/min e a radiação incidente foi  $K_{\alpha}$  do cobre.

## • Análise dilatométrica

Amostras no formato de pequenos bastões de 6mm de diâmetro foram cortadas com comprimento de 12mm, utilizando-se uma cortadora marca *Isomet* modelo 2000, contendo um disco de diamante apropriado para o corte de materiais de baixa dureza. A rotação utilizada foi de 1500 r.p.m e a carga de 200g.

As análises dilatométricas permitem a determinação da temperatura de transição vítrea, o coeficiente de expansão linear, a faixa de trabalhabilidade e o ponto de amolecimento dos materiais vítreos. Um transdutor detecta a variação do comprimento da amostra e um termopar posicionado próximo à amostra, monitora a temperatura. A faixa de temperatura utilizada foi de 25 a 750°C com velocidade de aquecimento de 6 °C/min e atmosfera dinâmica de ar sintético. Para estas medidas foi utilizado um dilatômetro marca Netzsch, modelo 402.

A Figura 19 apresenta um gráfico característico que relaciona a razão da expansão linear pelo comprimento inicial em função da temperatura, a  $T_g$  e a temperatura de amolecimento  $T_s$ , para um vidro genérico.

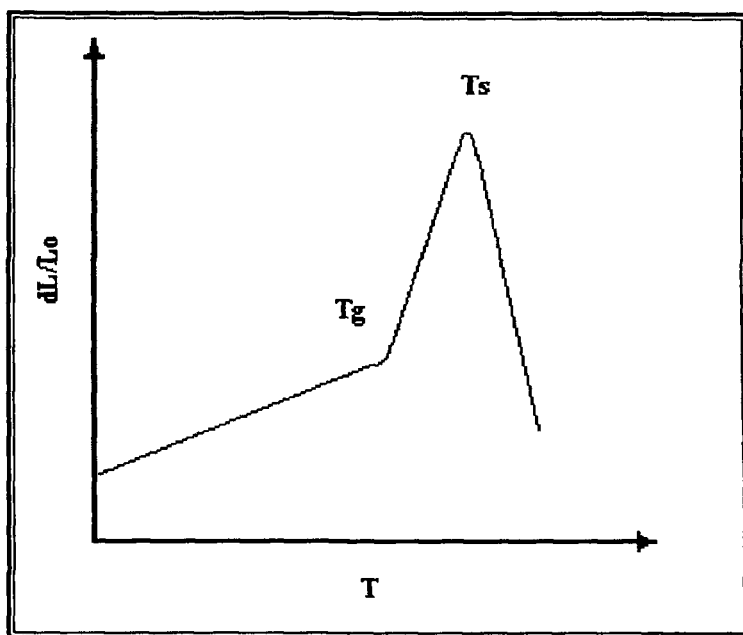


Figura 19 – Curva dilatométrica para um material vítreo genérico.

#### • Medidas de resistividade elétrica

Medidas da resistividade elétrica foram realizadas em função da temperatura entre 25°C e 750°C, pelo método dc de duas pontas para a determinação da Tg e da energia de ativação, Ea, em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Utilizou-se para esta medida um eletrômetro marca Keithley modelo 610C. A Figura 20 mostra um diagrama esquemático do dispositivo utilizado para medidas de resistividade elétrica, no qual os eletrodos são de prata coloidal. Um termopar tipo K (cromel-alumel), localizado próximo a amostra, é utilizado para monitorar a temperatura durante a medida. Os terminais para medida da resistência elétrica são constituídos de fios de platina com diâmetro de 0,5 mm.

A partir da medida do valor da resistência elétrica, pode-se calcular a resistividade elétrica utilizando-se a equação abaixo:

$$\rho = (R \cdot S) / l \quad (9)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica, R a resistência elétrica, l a espessura da amostra e S a área da seção normal à direção da corrente elétrica.

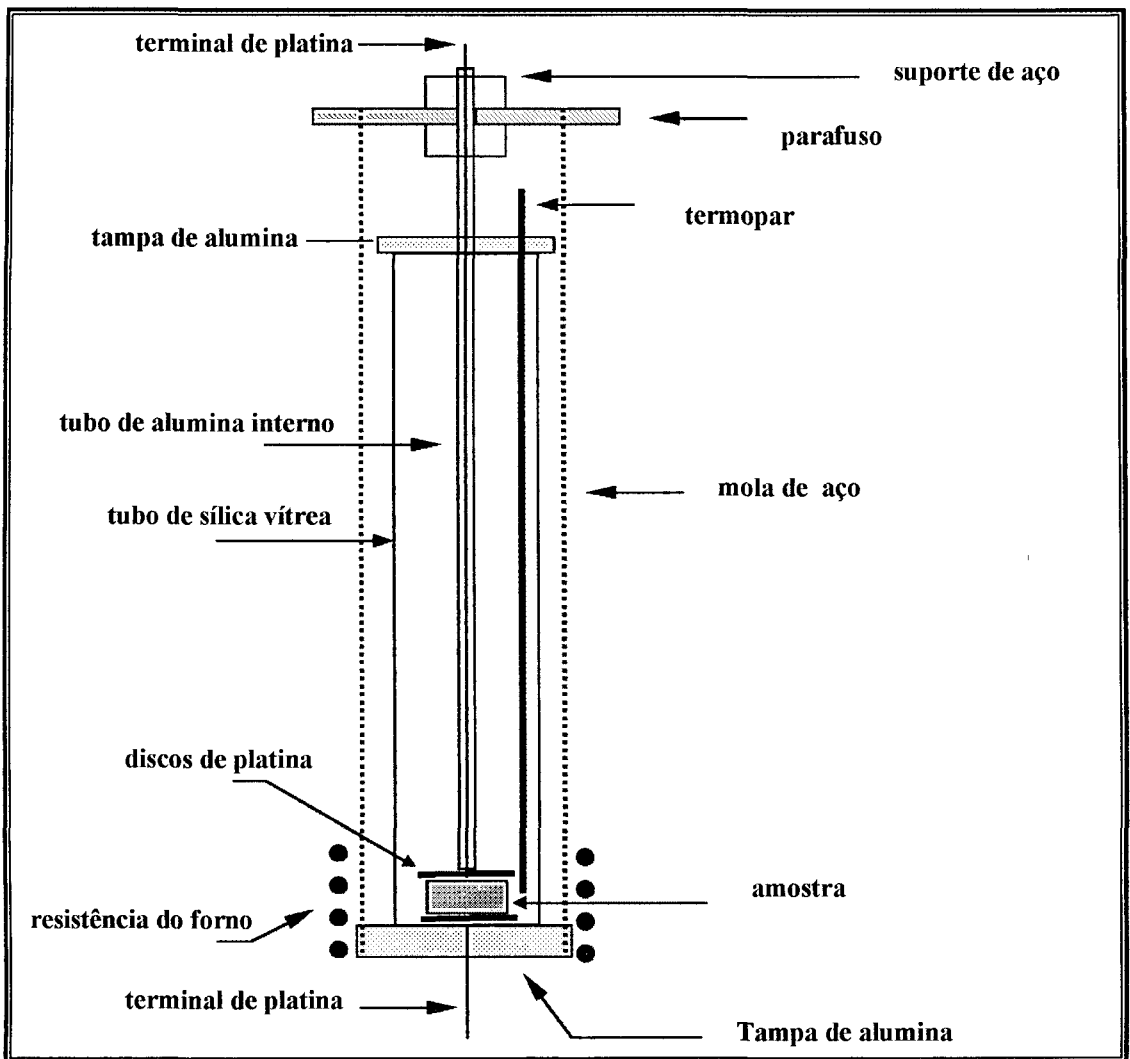


Figura 20 – Esquema do dispositivo utilizado para medição da resistência elétrica em função da temperatura em um forno tubular vertical.

### • Ensaio de lixiviação

O termo lixiviação é utilizado para definir o fenômeno da remoção de constituintes solúveis presentes em um sólido, quando exposto a um determinado meio. A velocidade de lixiviação indica a quantidade deste constituinte que é removida do sólido em função do tempo e expressa em  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ .

A velocidade de lixiviação ( $R_i$ ) é calculada através da equação (10):

$$R_i(t) = m_i / (F_i \cdot S_0 \cdot t) \quad (10)$$

onde  $m_i$  é a massa em gramas do elemento  $i$  lixiviado,  $F_i$  é a fração da massa do elemento  $i$  na amostra,  $S_0$  é a área superficial geométrica inicial da amostra em  $m^2$  e  $t$  o tempo do ensaio em dias.

A perda de massa é determinada utilizando-se as equações (11) e (12):

$$\Delta R(t) = \Delta m / (S_0 \cdot t) \quad (11)$$

$$\Delta m = m_f - m_0 \quad (12)$$

onde  $\Delta m$  é a perda de massa da amostra expressa em gramas,  $m_f$  a massa final e  $m_0$  a massa inicial da amostra.

Para a determinação da durabilidade química dos vidros, foram realizados ensaios de lixiviação a 90°C em água destilada. O ensaio foi baseado na norma MCP-1P.

Este ensaio tem duração de 14 dias.

A seqüência para este ensaio é apresentada nos itens que seguem abaixo:

- 1 – Preparação de amostras com dimensões (1x10x10) mm<sup>3</sup>.
- 2 – Lixamento das faces em água, utilizando-se lixa de SiC, com granulometria 240 mesh.
- 3 – Lavagem com acetona em ultra-som por 5 min.
- 4 – Secagem em estufa a 110°C durante 2h e resfriamento em um dessecador.
- 5 – Pesagem da amostra em uma balança com precisão de 0,01 mg.
- 6 – Uso de um dispositivo tipo Soxlet, contendo água destilada a 90°C para imersão da amostra.
- 7 – Pesagem das amostras após 1, 3, 7 e 14 dias do início de imersão.
- 8 – Remoção de alíquotas para medir o pH.

## • Índice de refração

O índice de refração das amostras foi determinado através da Lei de Snell. Utilizando-se um laser contínuo de comprimento de onda de 589 nm, foram medidos os ângulos de incidência e de refração, posicionando-se a amostra num goniômetro com escala. O desvio padrão do índice de refração linear foi estimado em 0,005.

## • Espectroscopia de absorção óptica

Espectroscopia de absorção óptica foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro marca *Varian* modelo *Cari 17D/OLIS* do CLA-IPEN. A faixa de comprimentos de onda utilizada para a obtenção do espectro de absorção óptica foi de 200nm a 2500nm.

Este espectrofotômetro produz dois feixes de luz com um comprimento de onda selecionado, sendo que um feixe passa pela amostra e o outro pela referência (ar). A luz proveniente de uma lâmpada (com emissão no UV, visível ou infravermelho) é dispersa em um monocromador, e a partir deste, um comprimento de onda é selecionado, o qual é refletido num espelho rotatório que direciona alternadamente o feixe luminoso para duas câmaras, uma contendo a amostra e a outra contendo a referência. Os dois feixes atingem o detector, que gera um sinal elétrico proporcional à intensidade luminosa.

## • Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman pode auxiliar na identificação de grupos de ligações químicas estabelecidas entre os íons formadores e o oxigênio e permite identificar os tipos de cadeias formadas. Esta técnica permite estudar o efeito de um elemento modificador, intermediário e formador, nos grupos de ligações químicas e cadeias presentes nos vidros. Utilizou-se para estas medidas um dispositivo composto por um laser de He-Ne ( $\lambda_0 = 632,8\text{nm}$ ) marca *Spectra Physics* modelo 127 e um dispositivo de detecção CCD, marca *Wright* com resolução de 400x600 pixels. Um microscópio metalúrgico marca *Olympus*, modelo BH2-UMA permite a seleção da região a ser estudada. Este equipamento pertence ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP),

## • Espectroscopia no infravermelho

Espectroscopia no infravermelho (FTIR, do acrônimo do inglês, Fourier transform infrared) foi utilizada para avaliar a higroscopicidade superficial, a quantidade de radicais hidroxilas no interior dos vidros e para auxiliar na identificação de grupos de ligações químicas entre os elementos formadores e a influência dos elementos modificadores na estrutura vítrea.

Dois tipos de amostras foram preparadas: pastilhas e lâminas. As amostras na forma de pastilhas, com diâmetro de 12mm e espessura de 0,5mm, foram preparadas através da prensagem uniaxial de partículas de vidro de tamanho médio de 10 $\mu$ m e concentração de 2 % em peso, dispersos em pó de KBr (desidratado). Estas amostras foram mantidas em estufa a 110°C para evitar a absorção de água da atmosfera e posteriormente utilizadas para a determinação dos grupos estruturais presentes.

As condições de preparação de amostras sob a forma de lâminas, para determinação dos grupos OH, já foram descritas no item 3.2.

## • Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Técnicas de microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para avaliar a superfície das amostras antes e após o ensaio de lixiviação. Análises por microscopia eletrônica de varredura, acopladas a um dispositivo de análises quantitativas por dispersão de energia (EDS) (Philips modelo XL30) foram utilizadas para determinar o teor atômico de íons de terras-raras e possibilitar o cálculo da seção de choque de absorção.

## • Determinação da densidade

A densidade das amostras, em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e BaO, foi determinada utilizando-se o princípio de Arquimedes, que é expresso pela equação (13), onde  $\rho$  é a densidade da amostra,  $M_s$ ,  $M_h$  e  $M_{h_0}$  são as massas seca, úmida e hidrostática da amostra, respectivamente e  $\rho_a$  a densidade da água na temperatura de realização da medida.

$$\rho = M_s \cdot \rho_a / (M_u - /M_l) \quad (13)$$

• **Medidas do tempo de vida luminescente.**

Foram medidos os tempo de vida luminescente do nível  ${}^4F_{3/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  para a transição luminescente entre os níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{11/2}$ , do nível  ${}^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  para transição luminescente entre os níveis  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$  e do nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  entre os níveis  ${}^2F_{5/2}$  e  ${}^2F_{7/2}$ .

Para um vidro co-dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , foram medidos o tempo de vida luminescente para o nível  ${}^4I_{13/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  para transição luminescente entre os níveis  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$  e um tempo de vida composto pelo tempo de transferência não radiativa do nível  ${}^2F_{5/2}$  do  $\text{Yb}^{3+}$  para o nível  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  e o tempo de vida não radiativo auxiliado por fônons do nível  ${}^4I_{11/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$ .

As curvas de decaimento luminescente dos níveis eletrônicos foram obtidas utilizando-se o sistema de espectroscopia de emissão com resolução temporal de  $1\mu\text{s}$ , conforme apresentado na Figura 21.

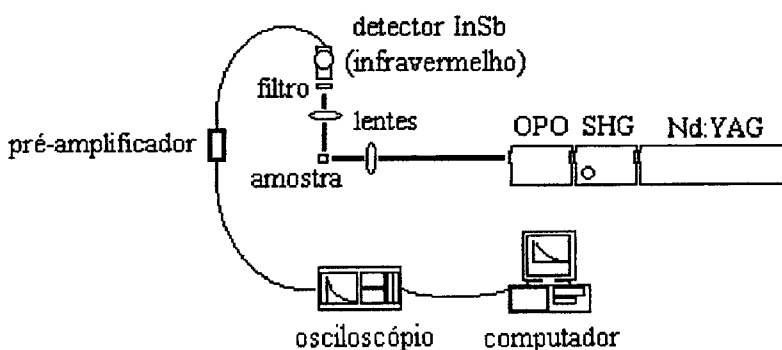


Figura 21 - Arranjo experimental para medidas de tempos de vida.

O sistema é constituído por um laser pulsado de Nd:YAG (Brilhant B, Quantel) com gerador de segundo harmônico e um OPO sintonizável de 680nm a 2000nm, (marca Opotek) do CLA-IPEN.

O feixe de bombeamento é focalizado na amostra por uma lente convergente e a emissão é coletada perpendicularmente à excitação por outra lente convergente de  $\text{CaF}_2$  com distância focal de 10cm, cuja finalidade é coletar a emissão luminosa e incidir-la na janela do detector.

Esse sistema OPO é bombeado pelo segundo harmônico em 532nm com largura do pulso de 5ns em 10Hz e energia típica de 350mJ, obtendo-se uma energia máxima de aproximadamente 112mJ na faixa de 680 a 950nm e 8mJ em 2000nm, conforme o gráfico da Figura 22.

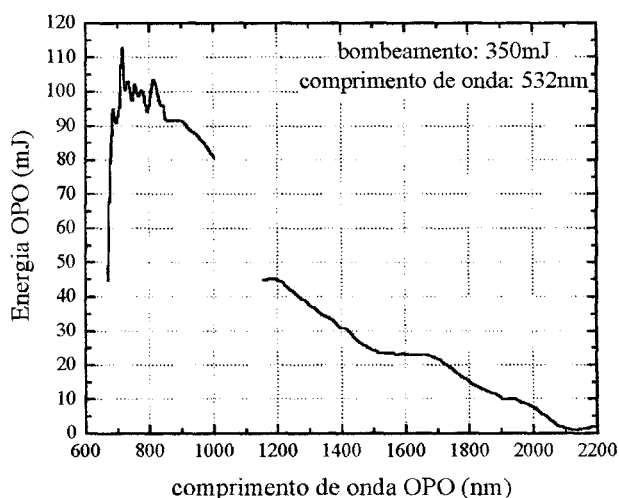


Figura 22 - Espectro da energia de emissão do OPO.

Utilizou-se filtros de banda passante estreita (Reynard Corporation) para selecionar as emissões. Esses filtros possuem largura típica de  $\pm 20\text{nm}$  e são colocados na entrada da janela do detector. O sinal é detectado por um detector de InSb (Judson) refrigerado a 77K.

O detector de InSb possui melhor desempenho de responsividade na região do infravermelho (1000 a 4000nm), conforme mostra a Figura 23. O sinal detectado é amplificado por um pré-amplificador rápido operando na faixa de 1MHz e registrado num osciloscópio digital de dois canais, marca Tektronix, modelo TDS-410A, com saída interfaceada num microcomputador PC pela porta GPIB.

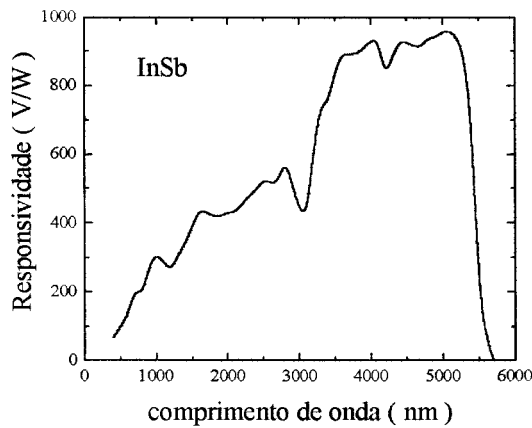


Figura 23. Desempenho do detector de InSb (Judson).

Um laser sintonizável foi utilizado para selecionar o comprimento de onda de excitação apropriado; um detector de estado sólido foi utilizado para converter os fótons em um sinal elétrico. Estes sinais foram amplificados por um pré-amplificador e com o auxílio de um osciloscópio, pôde-se registrar a intensidade do sinal elétrico gerado em função do tempo.

• **Medidas de dureza**

Medidas de dureza foram realizadas utilizando-se um microdurômetro marca Buehler modelo MM3. O indentador utilizado foi do tipo Knoop, a carga e o tempo de indentação foi de 1N e 40s, respectivamente. O cálculo da dureza foi feita utilizando-se a equação (14), onde  $H_k$  é a dureza Knoop,  $d_1$  é a diagonal maior da figura formada durante a indentação e  $P$  é a carga aplicada à amostra. Posteriormente, esses valores foram convertidos para a escala Vickers utilizando-se uma tabela de conversão. Não existe uma equação apropriada para a conversão da escala de dureza Knoop para dureza Vickers, pois a dureza Knoop é determinada utilizando-se a área projetada e para o cálculo da dureza Vickers, utiliza-se a área de contato [46].

$$H_k = P / (d_1(\cotg 172,5^\circ + \tg 130^\circ)) \quad (14)$$

Medidas de dureza na escala Vickers não foram realizadas por indisponibilidade do equipamento no laboratório.

## • Medidas do módulo de elasticidade

Para a medida do módulo de elasticidade foi utilizado um equipamento Grindo Sonic modelo MK5, marca Industrial Instruments. O módulo de elasticidade foi determinado em função do teor de  $Nb_2O_5$ , utilizando-se a técnica de excitação por impulso. Este método consiste em excitar uma amostra, no formato de uma barra, através de um impulso mecânico e analisar a vibração transiente natural, durante a subsequente relaxação. Um transdutor é utilizado para detectar as vibrações mecânicas, o sinal obtido é processado e a frequência é determinada [47].

O cálculo do módulo de elasticidade é feito utilizando-se a equação abaixo:

$$E = 0,95465 (m \cdot f_f^2 / b) \cdot (L^3 / t^3) \cdot T_1 \quad (15)$$

onde E é o módulo de elasticidade (Pa), m é a massa da amostra (g), b, L e t (cm) são a altura, o comprimento e a espessura da amostra, respectivamente,  $f_f$  a frequência fundamental de ressonância da amostra em flexão e  $T_1$  um fator de correção, pois a barra apresenta espessura finita. Este fator de correção é função da razão de Poisson.

A Figura 24 apresenta um diagrama esquemático onde uma amostra, na forma de um paralelepípedo, é posicionada sob dois suportes. O transdutor (M1) é posicionado na extremidade da amostra, pois esta região apresenta maior amplitude de vibração e o impulso da força é aplicado com um pequeno excitador (E1) no centro. Os dois suportes (S) são posicionados a uma posição de  $0,22L$ , garantindo que os suportes estejam posicionados nos nós da vibração.

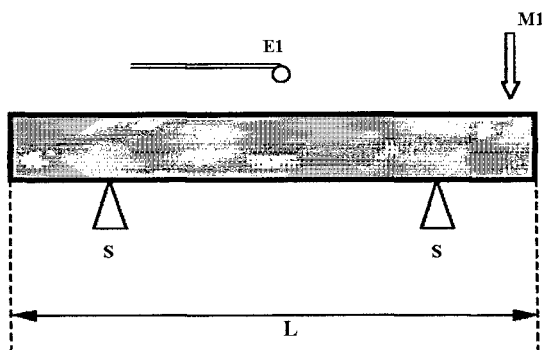


Figura 24 - Posicionamento da amostra para determinação da frequência de ressonância.

## 4 - Resultados e discussão

### 4.1 – Análise de Impurezas

A Tabela III apresenta o teor de impurezas presente nos materiais de partida e em um vidro 1-Nb-10.

Tabela III - Teor de impurezas presentes nos materiais de partida e no vidro 1-Nb-10.

Elemento	Fosfato de amônio ( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{Nb}_2\text{O}_5$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{BaCO}_3$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\text{KOH}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	Vidro 1-Nb-10 ( $\mu\text{g/g}$ )
Co	< 40	< 40	< 40	< 40	< 45
Ni	< 45	< 45	< 45	< 45	< 45
Cr	< 40	< 40	< 40	< 40	< 40
Cu	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Ti	-	-	-	-	-
V	< 30	< 30	< 30	< 30	< 15
Mn	80	< 15	< 15	< 15	< 80
Fe	< 75	< 75	< 75	< 75	< 75
Al	< 60	< 60	< 60	< 60	2000

O teor de alumínio no vidro é superior em relação ao teor nos materiais precursores. Esta contaminação é proveniente do cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizado para a fusão dos precursores. Os mecanismos de corrosão das paredes do cadinho de alumina foram estudados em vidros fosfatos contendo ferro e vidros borossilicatos por Day e Chan [48]. A presença de  $\text{Mn}^{3+}$  é responsável pela coloração amarelada observadas em diversos vidros, devido à absorção centrada no comprimento de onda do azul. Porém, o grau de contaminação nos vidros produzidos neste trabalho não é suficiente para que a cor amarela observada seja atribuída somente à absorção do  $\text{Mn}^{3+}$  [49]. Os vidros niobato e niobofosfato apresentam uma tênue coloração amarelada, devido à absorção óptica na faixa do ultravioleta próxima ao visível, que é própria da ligação O-Nb, apresentando transições eletrônicas de transferência de carga do tipo  $\text{Nb}^{+5} \rightarrow \text{O}^{-2}$ ,

responsáveis pela absorção nesta faixa de energia [50]. Elementos de transição também podem absorver fótons com comprimento de onda entre 200 e 1000nm e conseqüente transferência de carga para um ânion, mas estes elementos não estão presentes em teores suficientes para que a absorção na faixa do visível seja observada. Outros íons metálicos, deficientes em elétrons na camada d, apresentam este mecanismo de absorção para fótons com comprimento de onda na região do visível e ultravioleta próximo [51].

O nível de contaminação detectado nos vidros obtidos neste trabalho não compromete o uso desses materiais no estudo espectroscópico proposto.

#### **4.2 – Difractometria de raios X.**

Para determinar a influência da velocidade de resfriamento na estrutura dos materiais obtidos, foram realizadas experiências com composições definidas no grupo 1, 2 e 3, submetidas a diferentes graus de resfriamento após a fusão.

As Figuras 25 e 26 apresentam os difratogramas de raios X para amostras do grupo 2 resfriadas com velocidades consideradas relativamente baixas (18°C/min) em um molde de aço e do mesmo grupo resfriadas com maior velocidade (35°C/min), através do contato com uma haste metálica superior. As amostras resfriadas com a velocidade de resfriamento mais baixa não apresentam indícios de cristalização para teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inferiores a 26% em mol e as amostras resfriadas rapidamente não apresentam cristalização para teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> inferiores a 45% e mol. Estes resultados mostram que com o aumento do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a taxa de nucleação e crescimento de cristais aumenta, mas estes dois processos podem ser minimizados aumentando-se a velocidade de resfriamento do líquido.

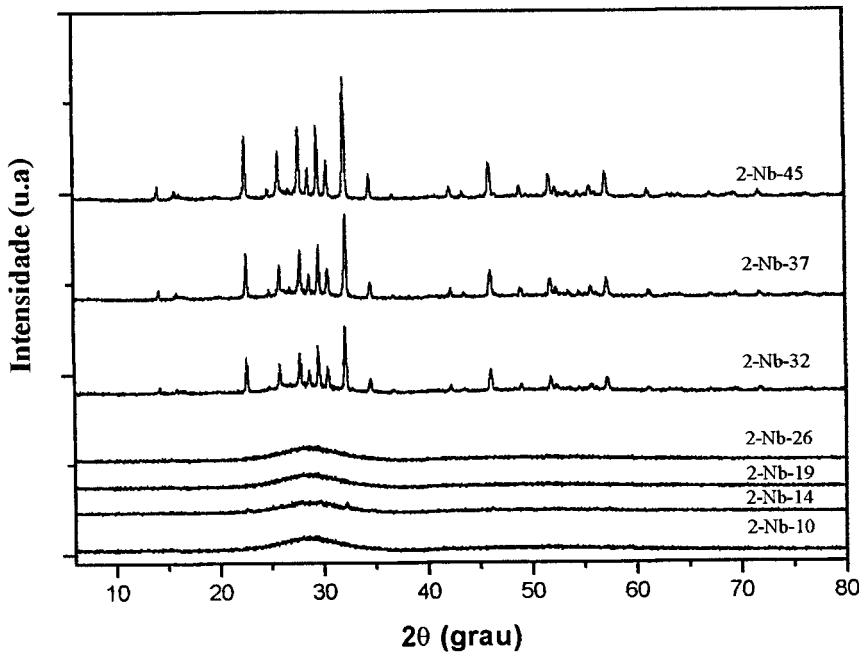


Figura 25 – Difratoograma de raios-X para amostras do grupo 2 resfriadas com velocidade de  $18^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em molde de aço.

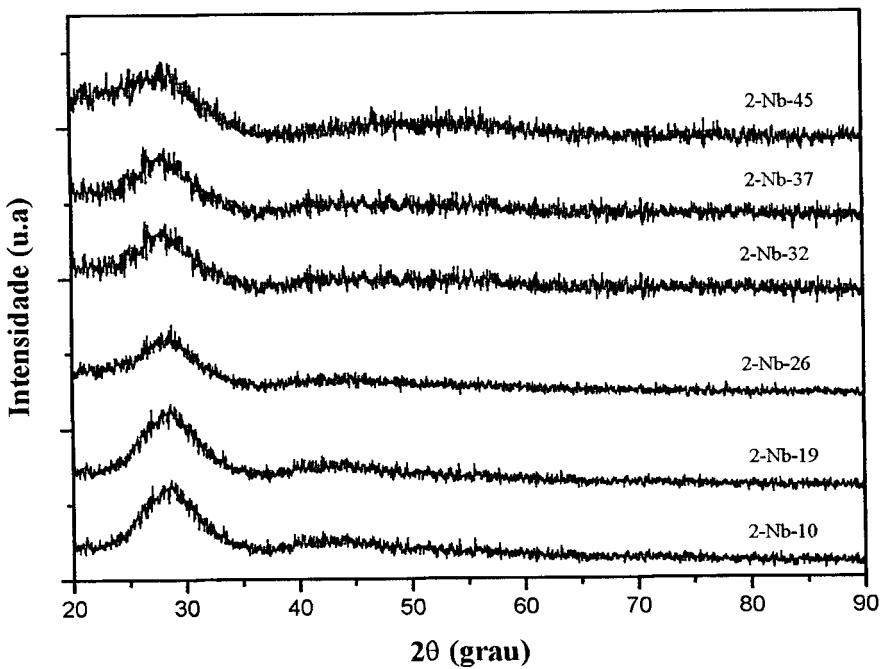


Figura 26 – Difratoograma de raios X para amostras do grupo 2 resfriadas com velocidade de  $26^{\circ}\text{C}/\text{min}$  em molde de aço.

Amostras do grupo 1 resfriadas com a menor velocidade, não apresentam picos de cristalização para teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de até 40% em mol. A fração molar do fósforo P é maior para amostras do grupo 1. Os vidros contendo apenas fosfato como modificador e modificadores monovalentes e bivalentes são mais difíceis de se cristalizarem, e neste caso, quando Nb é adicionado, a probabilidade de se formar cadeias do tipo P-O-P-O-P e cadeias mistas do tipo P-O-Nb-O-P-Nb, sem que haja cristalização, aumenta. Amostras do grupo 1 puderam ser obtidas com maior teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sem apresentar cristalização.

As fases cristalinas presentes em amostras do grupo 1, contendo 32%mol a molar de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foram identificadas como:  $\beta\text{-NbPO}_5$ ,  $\text{NbOPO}_4$ ,  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_3\text{Nb}_2\text{O}_4$  e  $\text{KPO}_3$ . O difratograma da Figura 27 apresenta os picos associados com estas fases.

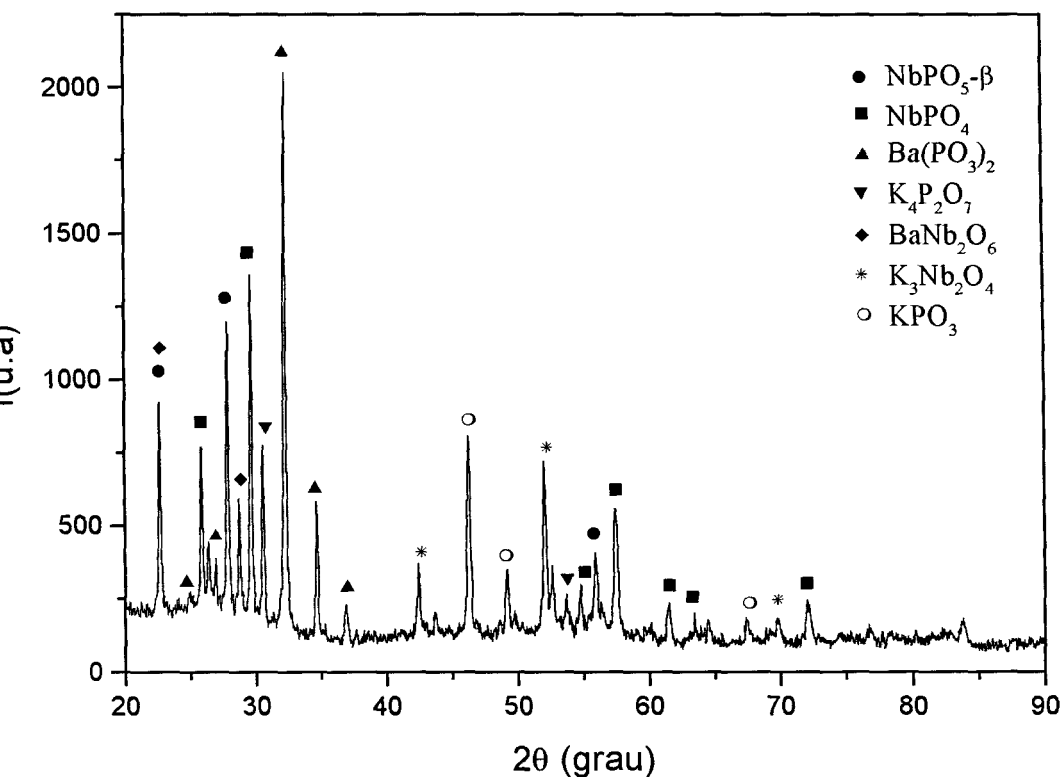


Figura 27 - Difratograma de raios-X para uma amostra contendo 32%mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , após tratamento térmico, apresentando picos associados com diversas fases.

A Figura 28 apresenta os difratogramas de raios-X para materiais com composição definida no grupo 3, em função do teor de BaO. Observou-se que amostras contendo teores de BaO superiores a 25% em mol apresentaram picos de cristalização. O  $Ba^{2+}$  é um íon modificador utilizado para reduzir a temperatura de liquidus de vários sistemas vítreos e simultaneamente, contribui para o aumento do índice de refração linear. Quando a razão molar entre este modificador e os formadores aumenta, ocorre a quebra das cadeias que constituem os vidros, seguida por uma repolimerização bidimensional; mas, se o teor deste modificador exceder ao valor crítico, inicia-se um processo de cristalização, pois os íons que estão em excesso na estrutura, auxiliarão na formação de núcleos cristalinos e conseqüente crescimento de fases cristalinas. O valor crítico do teor de BaO para cristalização varia em função do teor de outros modificadores presentes no sistema. Para vidros contendo apenas  $P_2O_5$  e BaO, observou-se em trabalhos prévios que, o maior teor de BaO capaz de manter a estrutura vítrea é de 60% em mol [52].

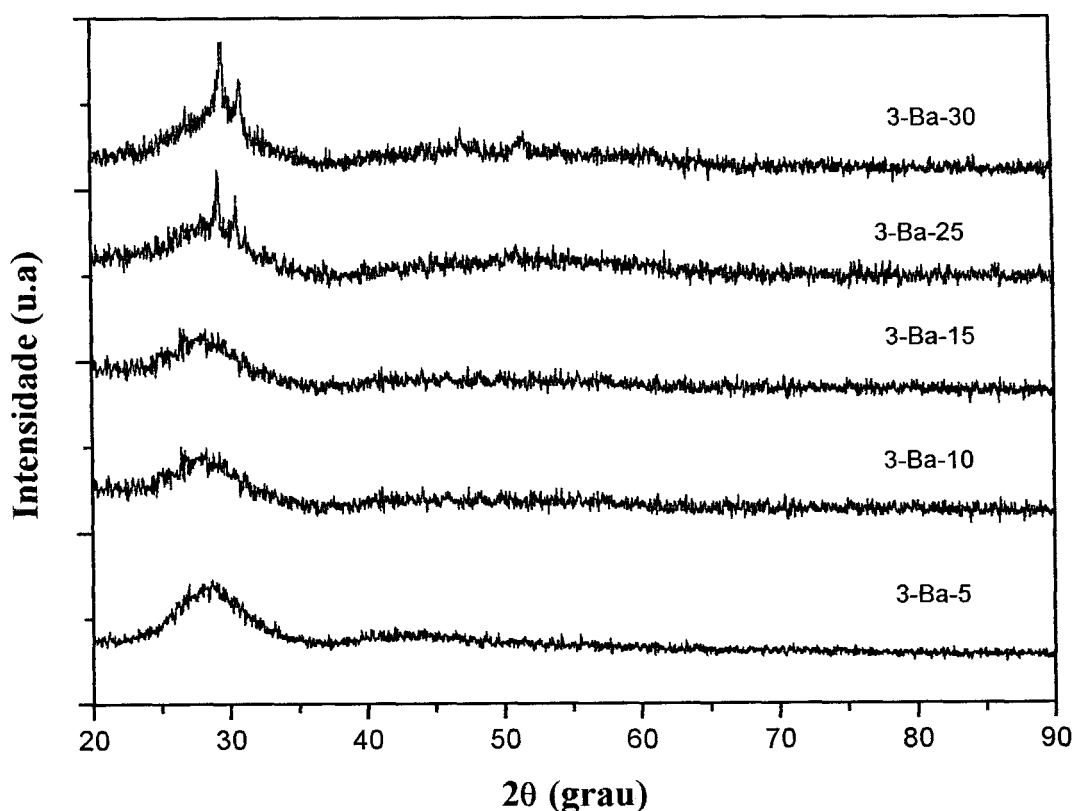


Figura 28 – Difratogramas de raios X para amostras com comparação do grupo 3 em função do teor de BaO

A Figura 29 apresenta difratogramas de raios X de vidros com teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  variados, após tratamento térmico em ar, durante 24 h. A temperatura utilizada durante o tratamento ( $T_t$ ) variou em função da  $T_g$  de cada sistema e da temperatura de amolecimento ( $T_s$ ). A Tabela IV apresenta os valores de temperatura utilizada para o tratamento térmico em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Tabela IV - Temperatura de tratamento térmico em função da composição da amostra.

Teor de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mol)	$T_t$ ( $^\circ\text{C}$ )
10	700
19	700
26	750
32	850
45	850

Amostras contendo até 26% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não apresentaram indícios de cristalização. Amostras contendo teores superiores a 26%mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresentaram fases cristalinas. Todas as amostras com indícios de cristalização apresentam as mesmas fases identificadas anteriormente. Estes resultados permitem afirmar que as amostras contendo até 26%mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  podem ser conformadas em temperaturas de até  $750^\circ\text{C}$  sem que ocorra cristalização.

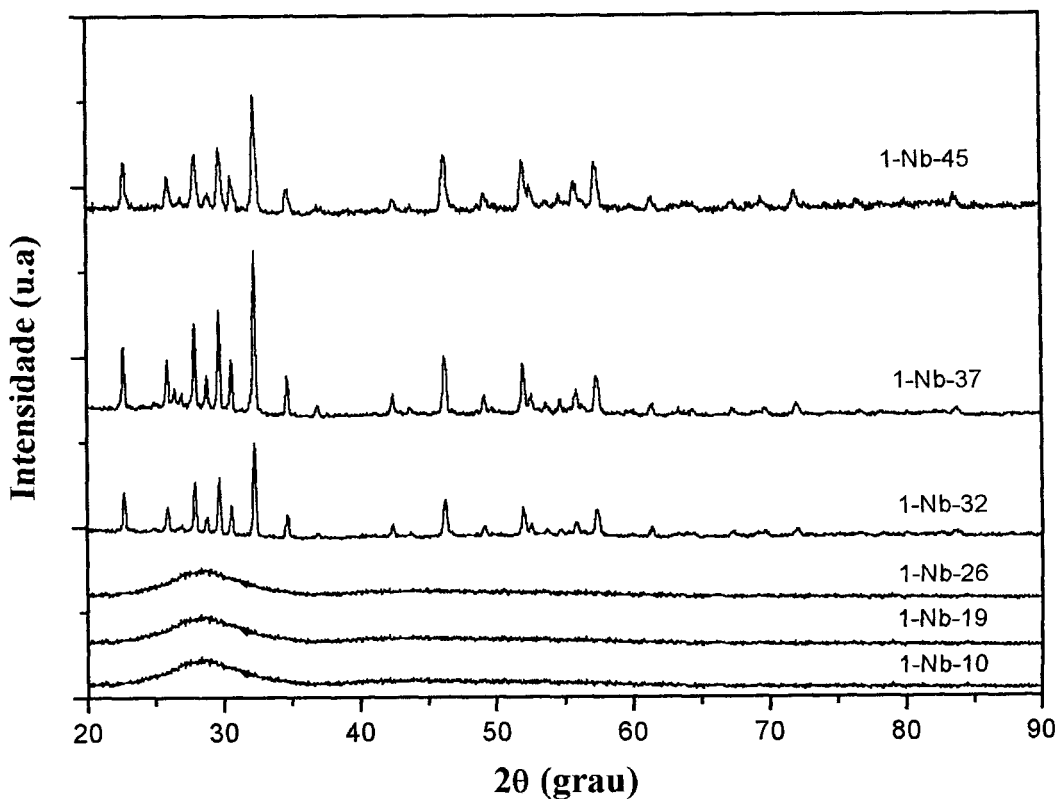


Figura 29 – Difractogramas de raios X para amostras do grupo 1 após tratamento

A Figura 30 apresenta os difratogramas de raios X de vidros niobofosfatos com 10% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e dopados com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Estes resultados permitem afirmar que a adição de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em teores de até 5% em mol nos vidros niobofosfatos contendo 10% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  não altera a estrutura vítrea, mantendo-se assim a transparência óptica entre 350nm e 2000nm (ver seção 4.7). A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-X para vidros niobofosfatos contendo 1%mol de diferentes íons de terras-raras. Estes vidros não apresentam indícios de cristalização.

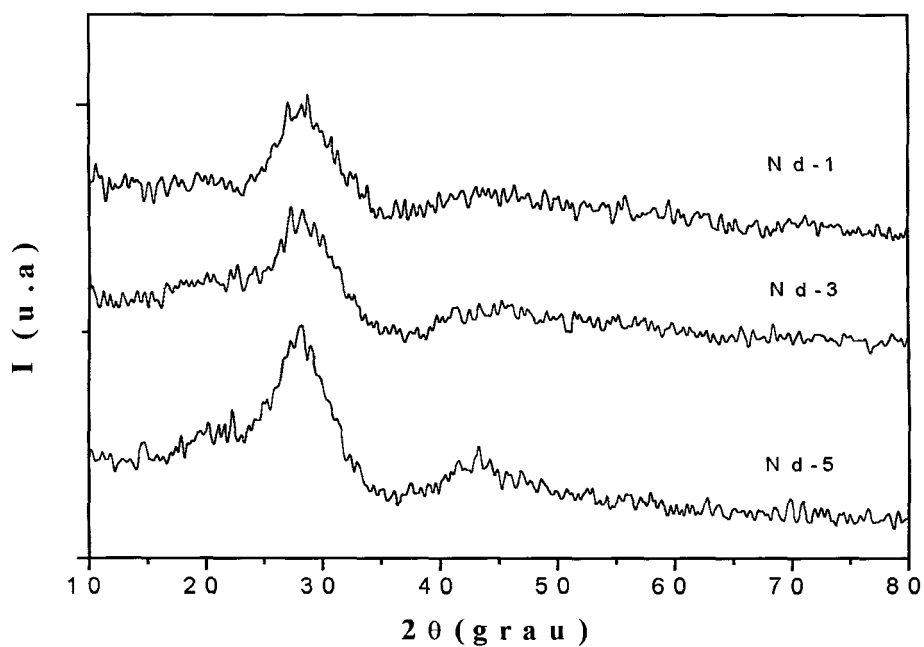


Figura 30 – Difratoformas de raios X de vidros niobofosfatos em função do teor de Nd.

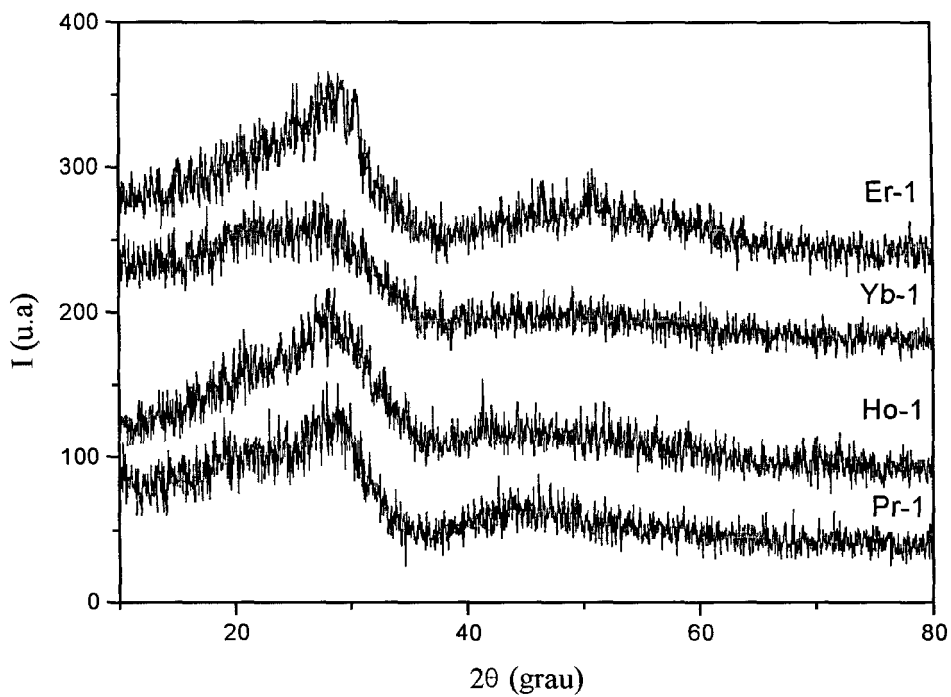


Figura 31 – Difratoformas de raios X de vidros niobofosfato em função do teor de diferentes íons de terras-raras

### 4.3 - Diagrama de composições

Através dos resultados obtidos, foi possível construir um diagrama indicando as composições investigadas em função da estrutura identificada por DRX. As Figuras 32 e 33 mostram diagramas representativos das composições estudadas, com velocidades de resfriamento de 17°C/min e 35°C/min, respectivamente.

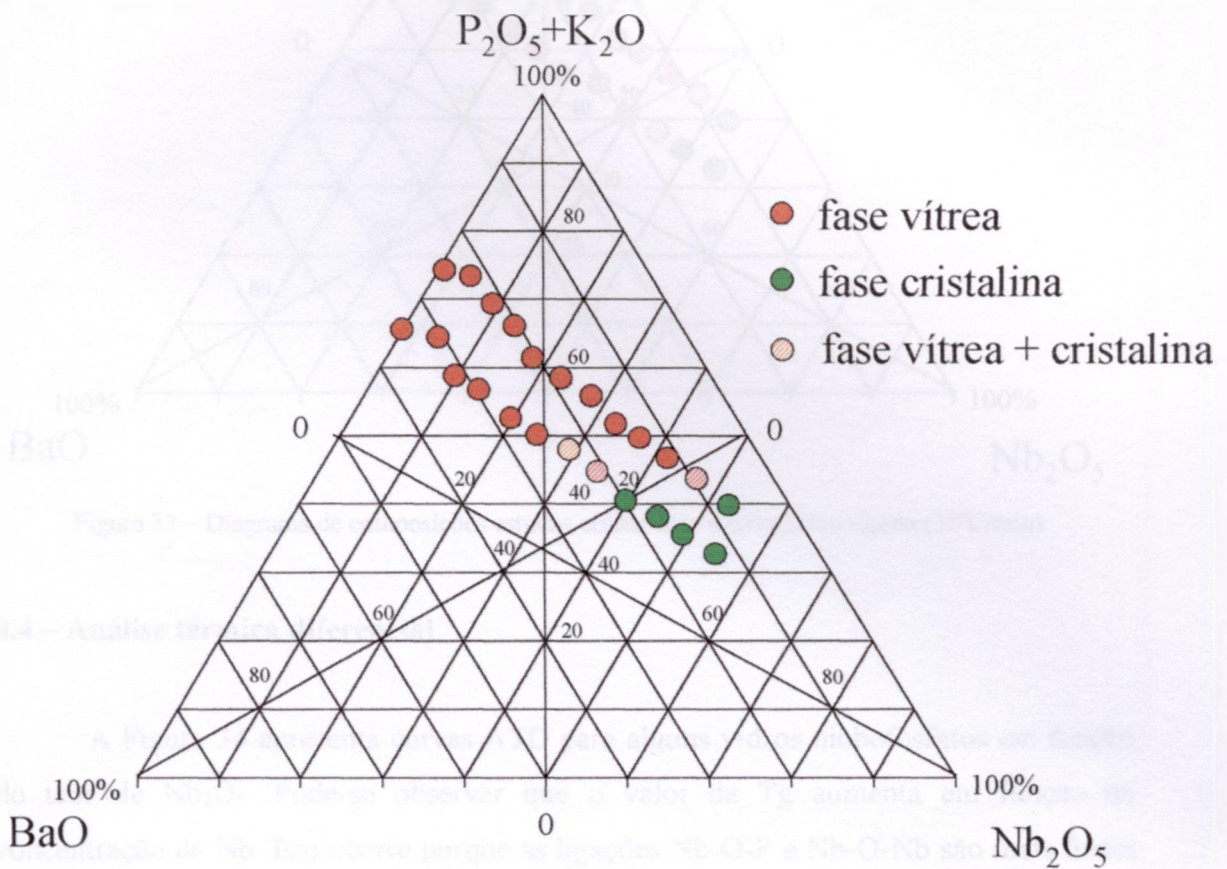


Figura 32 – Diagrama de composições estudada obtida com resfriamento lento (17°C/min).



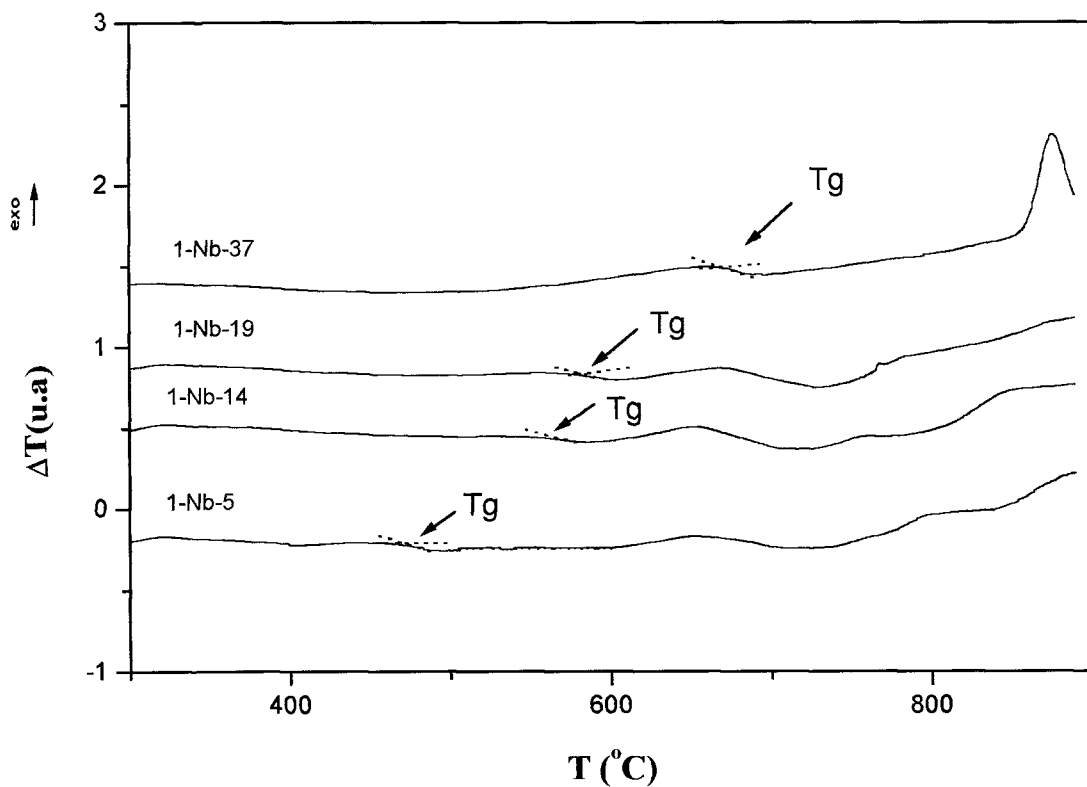


Figura 34 –Curvas ATD para vidros do grupo 1 em função da concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Tabela V – Valores de  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$  em função da fração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

teor de $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mol)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)
5	$480 \pm 5$	-	-
14	$554 \pm 5$	-	-
19	$580 \pm 5$	-	-
26	$601 \pm 5$	-	-
32	$611 \pm 5$	$838 \pm 5$	$909 \pm 5$
37	$653 \pm 5$	$875 \pm 5$	$948 \pm 5$

A estabilidade térmica de um vidro pode ser avaliada conhecendo-se a  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_f$ . Hruby [53] propôs um parâmetro,  $H$ , que está associado à tendência de

cristalização. A equação (16) apresenta a relação de H com Tg, Tc e Tf.

$$H = (Tc - Tg)/(Tf - Tc) \quad (16)$$

No estudo de Hruby foi verificado que quanto maior  $Tc - Tg$ , maior a dificuldade de cristalização e que  $Tf - Tc$  é inversamente proporcional ao grau de estabilidade dos vidros. Se  $H \cong 0,1$  o sistema vítreo é instável e difícil de ser obtido; se  $H \geq 0,5$  o sistema vítreo é fácil de ser obtido, mas a estabilidade é intermediária. Para valores de H superiores a 1, o sistema é mais estável e as cadeias poliméricas são longas. A Tabela VI apresenta valores de H em função do teor de óxido de nióbio para amostras cujas temperaturas características utilizadas para o cálculo de H foram determinadas. Pode ser observado que a instabilidade dos vidros estudados aumenta em função da concentração de  $Nb_2O_5$ , embora esses vidros sejam fáceis de serem obtidos. Os valores de H para vidros com menores teores de  $Nb_2O_5$  não puderam ser determinados, mas seriam esperados valores superiores, já que os resultados de estabilidade térmica utilizando-se DRX mostraram que estes vidros não se cristalizam facilmente.

Tabela VI – Valores de H em função do teor de  $Nb_2O_5$  do grupo 1.

Teor de $Nb_2O_5$ (%mol)	H
32	3,19
37	3,04

A Figura 35 apresenta curvas ATD para vidros niobofosfatos em função do teor de BaO. A Tabela VII apresenta valores de Tg. Pode se notar que os valores de Tg passam por um mínimo. Entre os teores 5 e 10% em mol de BaO, a Tg decresce e entre 10 e 40 % em mol, a Tg aumenta. O  $Ba^{2+}$  é um modificador bivalente que atua como fundente, ao quebrar as estruturas de polifosfato tridimensional, composta por grupos  $[PO_4]^{3-}$ , e através de um processo de despolimerização, auxilia na formação de uma estrutura bidimensional composta pelos mesmos tetraedros  $[PO_4]^{3-}$ , agora em outro arranjo. O  $Ba^{2+}$  liga-se a dois íons de oxigênio terminais [54]. Em consequência disso, a temperatura de transição vítrea e a temperatura utilizada para a fusão do vidro decrescem com o aumento do teor de BaO. Este comportamento apresenta um limite, a partir do qual, formam se estruturas mais complexas que apresentam temperaturas

mais elevadas para a transição vítrea e para valores superiores a 40%mol de BaO não é mais possível obter vidros [55].

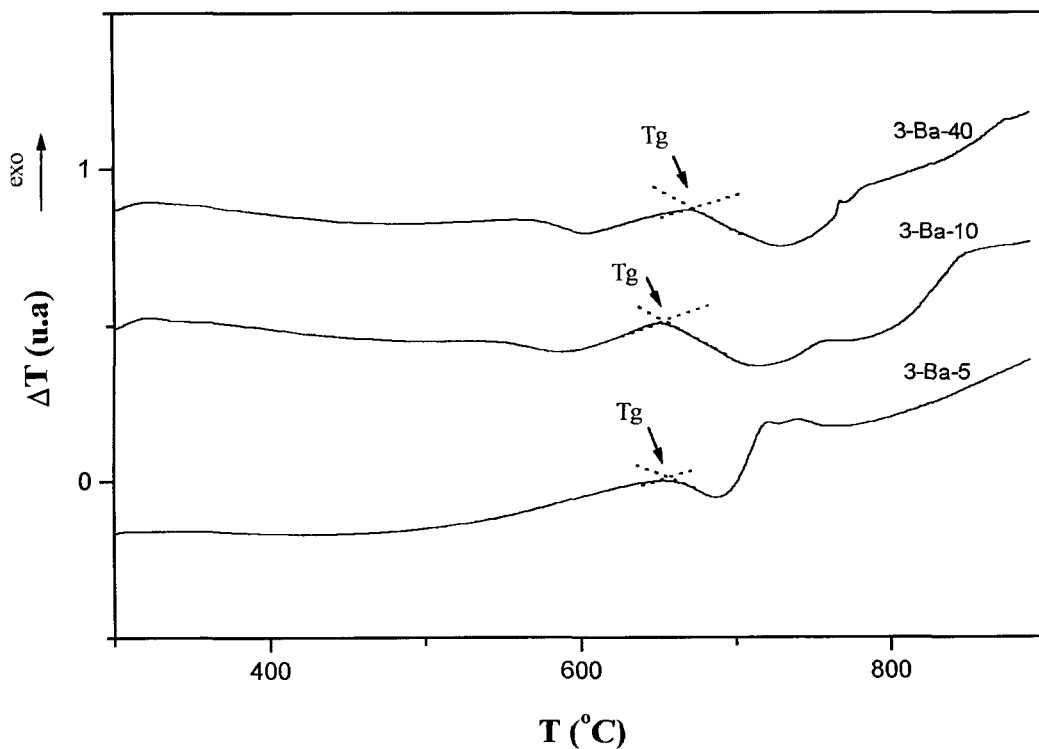


Figura 35 - Curvas ATD para vidros niobofosfatos em função do teor de BaO

Tabela VII – Valores de Tg em função da fração de BaO.

BaO (%mol)	Tg (°C)
5	673 ± 5
10	658 ± 5
40	690 ± 5

## 4.5 – Densidade

A Figura 36 apresenta a densidade das amostras em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As densidades foram determinadas pelo método de Arquimedes e a reta desta figura foi ajustada pelo método dos mínimos quadrados.

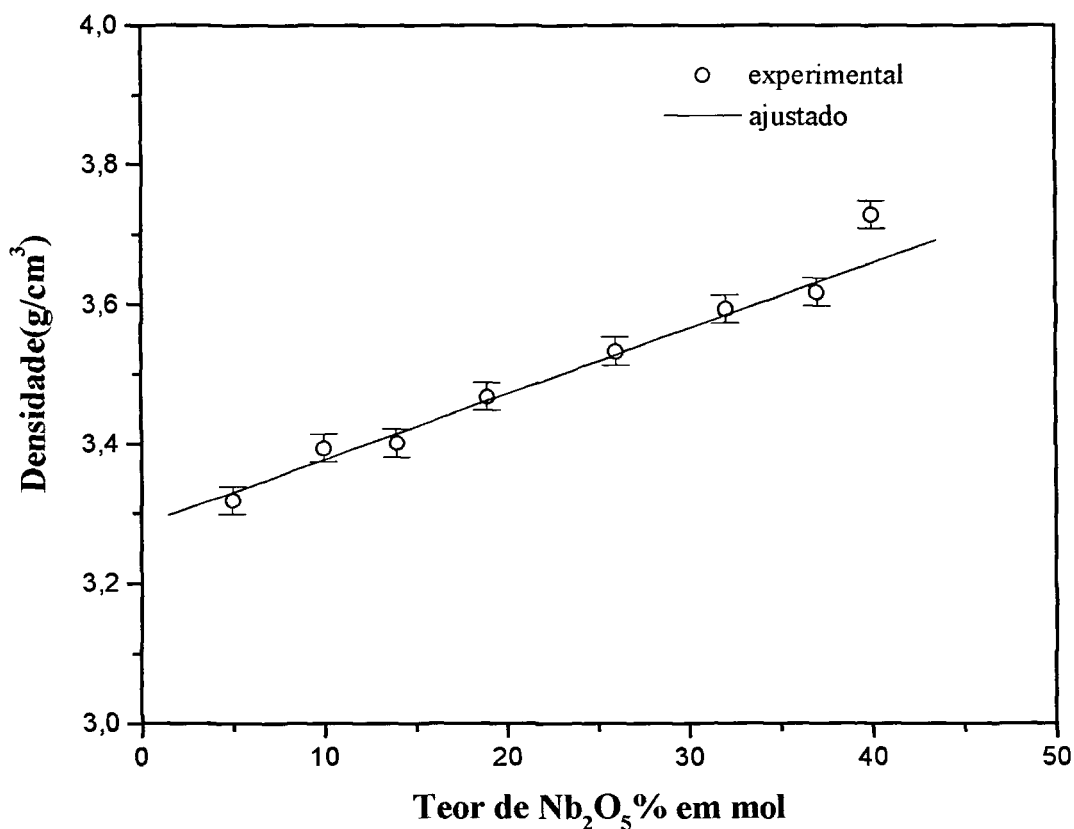


Figura 36 - Densidade em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Pode-se constatar um aumento linear da densidade em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Este fato permite afirmar que a estrutura formada não apresenta modificações bruscas em função do aumento do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A densidade determinada para a amostra contendo 45 % em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  apresenta uma anomalia em relação a este comportamento, devido à presença de fases cristalinas, que apresentam densidade maior que a fase vítrea de mesma composição.

A Figura 37 apresenta a densidade das amostras em função do teor de  $\text{BaO}$ . Pode-se

observar também um comportamento linear, evidenciando que neste intervalo, a adição de BaO não proporciona mudanças estruturais bruscas, mas neste caso, um aumento relacionado com a variação do peso molecular dos vidros relacionado à introdução do BaO.

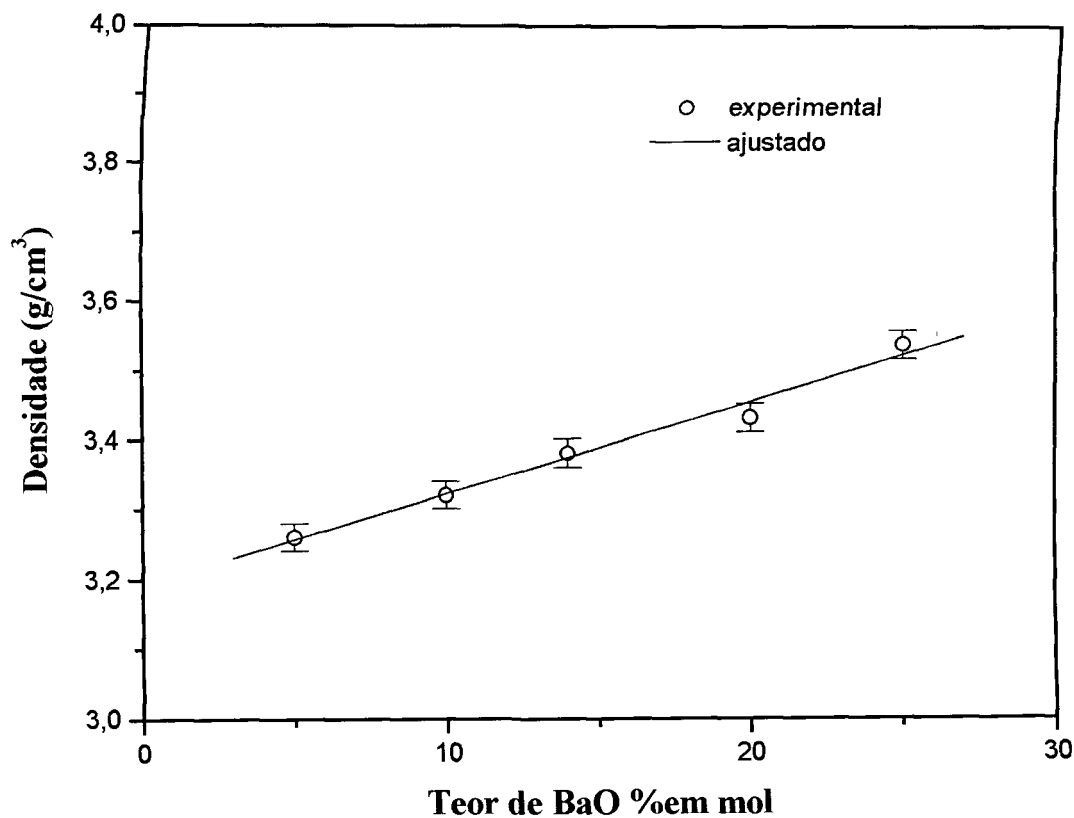


Fig 37 - Densidade em função do teor de BaO .

#### 4.6 – Análises dilatométricas

A Figura 38 apresenta curvas dilatométricas para amostras contendo 10, 19 e 33% em mol de  $Nb_2O_5$ . Estão apresentados dados experimentais apenas na faixa de temperatura relevante (300-750°C). O coeficiente de dilatação térmica linear ( $\alpha$ ) é calculado utilizando-se o intervalo da curva dilatométrica que apresenta comportamento linear. O coeficiente de dilatação térmica linear é dado por:

$$\alpha = \Delta L / (L_0 \Delta T) \quad (17)$$

onde  $L_0$  é o comprimento inicial da amostra à temperatura ambiente,  $\Delta L$  é a variação do comprimento da amostra em função da temperatura e  $\Delta T$  a variação da temperatura.

A Tabela VIII apresenta os valores do coeficiente de dilatação térmica linear,  $T_g$  e  $T_s$  em função do teor de  $Nb_2O_5$ . Pode-se observar que o coeficiente de expansão linear diminui as temperaturas  $T_g$  e  $T_s$  aumentam em função do teor de  $Nb_2O_5$ .

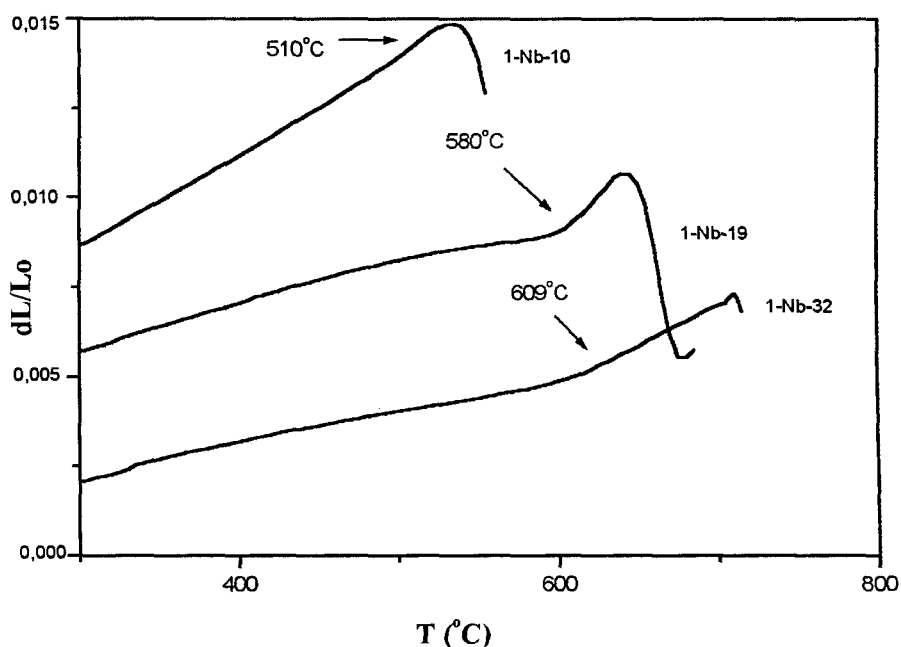


Figura 38 - Curvas dilatométricas para amostras contendo 10, 19 e 32 % em mol de  $Nb_2O_5$

Tabela VIII - Coeficiente de dilatação térmica linear,  $T_g$  e  $T_s$  em função do teor de  $Nb_2O_5$

$Nb_2O_5$ (%mol)	$\alpha$ ( $10^{-6}^{\circ}C^{-1}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$T_s$ ( $^{\circ}C$ )
10	24,7	$510 \pm 5$	$538 \pm 5$
19	10,2	$580 \pm 5$	$647 \pm 5$
32	7,9	$609 \pm 5$	$710 \pm 5$

A dilatação térmica está relacionada com as vibrações anarmônicas dos átomos constituintes de um sólido e é função das forças atrativas e repulsivas. A variação da distância dos átomos de um sólido altera o ângulo e o comprimento das ligações atômicas [56].

A diminuição dos valores do coeficiente de dilatação térmica linear em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é causado pela contínua formação de grupos estruturais contendo Nb. Estes grupos apresentam maior força de ligação do que os grupos fosfatos [57], o número de coordenação é maior e conseqüentemente, induz a um decréscimo do coeficiente de dilatação térmica linear. Pode também ser observado que ao se elevar o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 10% em mol para 19% em mol,  $\alpha$  varia de  $24 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para  $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . Aparentemente há uma relação inversa de proporcionalidade nesta faixa. Por outro lado, ao aumentar-se o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  de 19% em mol para 32% em mol,  $\alpha$  varia de  $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para  $8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , o que representa uma variação menos expressiva. Para valores mais baixos de teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , o coeficiente de dilatação térmica linear está relacionado, principalmente, pelas ligações de Nb com os demais elementos da estrutura vítrea. Ao se aumentar o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , os íons Nb assumem outras posições na estrutura, ocasionando inclusive, a formação de regiões locais ordenadas, alterando o comportamento de  $\alpha$ .

#### 4.7 – Índice de refração

A Figura 39 apresenta o índice de refração linear ( $n_o$ ) para radiação com comprimento de onda  $\lambda = 589\text{nm}$ , incidente em amostras vítreas em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

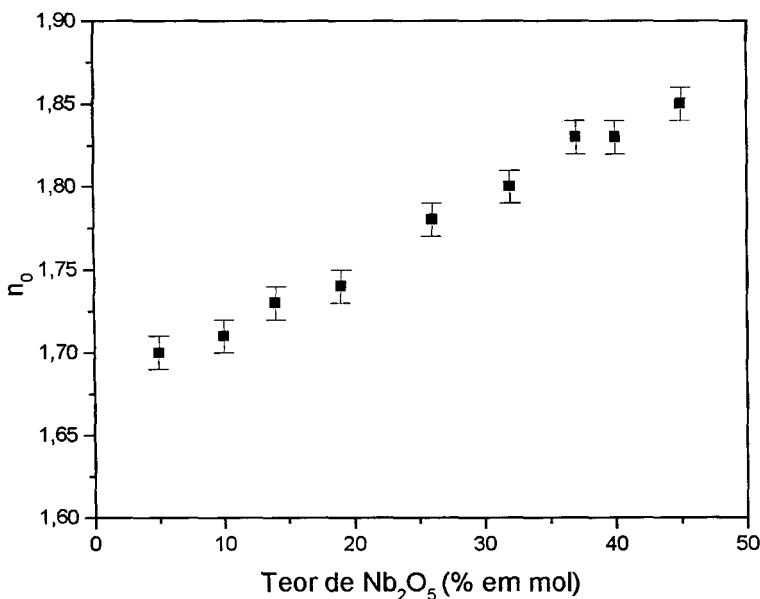


Figura 39 - Índice de refração linear de amostras vítreas em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Observou-se que o índice de refração aumenta em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O índice de refração linear é proporcional ao índice de refração molar e depende da densidade, polarizabilidade e composição dos vidros. A influência dos ânions é maior do que a dos cátions, pois os ânions apresentam maior deformação de seus orbitais durante a interação com os fótons. No caso dos vidros óxidos puros, o oxigênio é o maior responsável pelo fenômeno da refração. Os oxigênios pontes são fortemente polarizáveis e contribuem para um índice de refração baixo. A adição de óxidos de cátions modificadores conduz ao aparecimento de oxigênios terminais e outras estruturas, como dipolos elétricos, contribuindo para o aumento do índice de refração, mas desta vez, o fenômeno de refração óptica está predominantemente relacionado aos cátions. Outro fator que contribui para o aumento do índice de refração linear é a densidade e a fração molar destes constituintes [51]. Foi verificado que em vidros fosfatos contendo óxidos pentavalente,  $\text{M}_2\text{O}_5$ , onde  $\text{M} = \text{Ta}, \text{V}$  ou  $\text{Nb}$ , o índice de refração linear aumenta em função do teor destes compostos. O aumento do índice de refração linear pode ser atribuído à alta carga dos íons  $\text{M}$  e à sua forte interação coulombiana com os oxigênios coordenados [58]. Este fato explica o aumento do índice de refração em função do teor de nióbio para os vidros produzidos neste trabalho, já que o nióbio ligado ao oxigênio contribui para o aumento do índice de refração molecular e este índice aumenta em função do número de ligações envolvendo estes íons.

#### 4.8 – Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Figura 40 apresenta os espectros FTIR de transmitância no infravermelho curto para amostras de vidros em que se variou o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . A absorção em torno de  $3250 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos modos de vibrações de estiramento da ligação O-H. Deveria ser observado nesta região, uma absorção na forma de uma banda centrada em  $3250 \text{ cm}^{-1}$ , mas a presença de grupos  $\text{H}_m\text{O}_n$  (água estrutural) contribui para a formação de um ombro nesta região [25]. A intensidade desta banda diminui em função do aumento do teor de nióbio. Uma faixa de absorção contínua entre  $3250\text{cm}^{-1}$  e  $2200\text{cm}^{-1}$  está relacionada com moléculas de  $\text{H}_m\text{O}_n$  [59]. A absorção nesta faixa diminui em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estes resultados permitem afirmar que com o aumento do teor

de nióbio, estes vidros tornam-se menos susceptíveis à umidade ambiente. Este resultado será confirmado posteriormente através de testes de durabilidade química.

Uma banda de pequena intensidade centrada em  $2370\text{cm}^{-1}$  é atribuída à presença de  $\text{CO}_2$  retido na matriz vítrea [60]. Esta banda está superposta à faixa de absorção de água estrutural. O  $\text{CO}_2$  provém da decomposição de  $\text{BaCO}_3$  utilizado como material precursor do vidro. O teor estimado de  $\text{CO}_2$  nas amostras é muito baixo, pois a maior contribuição para o coeficiente de absorção neste número de onda, está relacionada à absorção devido à vibração de estiramento da ligação OH dos grupos  $\text{H}_m\text{O}_n$  [59].

Pode-se observar entre  $3450\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$  picos característicos do ramo direito e esquerdo das vibrações e rotação da água. A intensidade destes picos diminui em função do aumento do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estas moléculas de água encontram-se provavelmente na superfície do vidro e têm como origem a atmosfera.

A banda centrada em  $2570\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a presença de ligações P-O-H, evidenciando que radicais  $\text{OH}^\cdot$  também estão presentes ligados ao P.

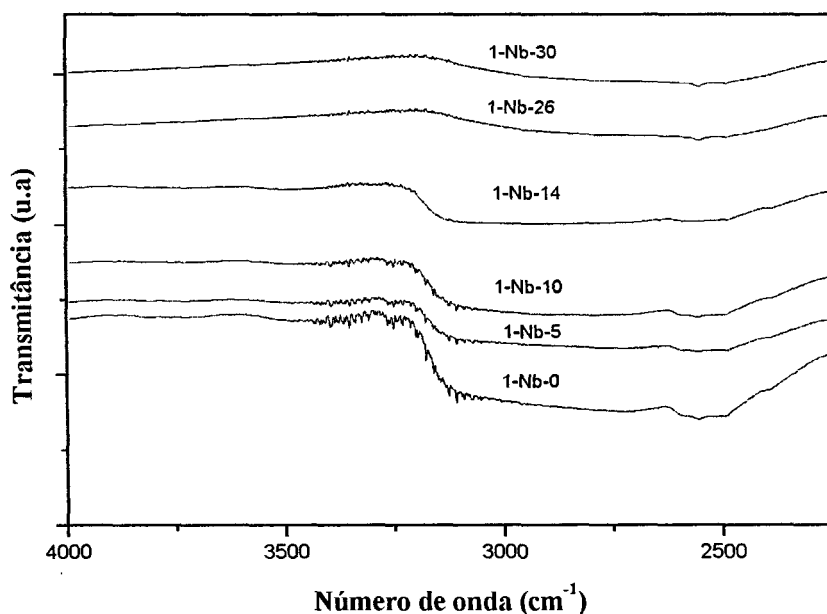


Figura 40 - Espectros FTIR no infravermelho curto para amostras de vidros em que se variou o teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A partir dos espectros da Figura 40 calculou-se o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) em função do número de onda utilizando-se a equação:

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (2,3026 \log (1/T))/d \quad (18)$$

onde T é a transmitância, d a espessura e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

O teor de radicais OH<sup>-</sup> livre e moléculas de água estrutural (H<sub>m</sub>O<sub>n</sub>) foram estimados através da comparação entre os coeficientes de absorção da água e o coeficiente de absorção nos números de onda correspondentes a estes grupos encontrados. A Figura 41 apresenta o coeficiente de absorção em função do número de onda para um vidro contendo 10% em mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A Figura 42 apresenta o coeficiente de absorção em função do número de onda para a água [61]. O coeficiente de absorção em função do número de onda foi calculado para amostras vítreas contendo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 0 e 30% em mol.

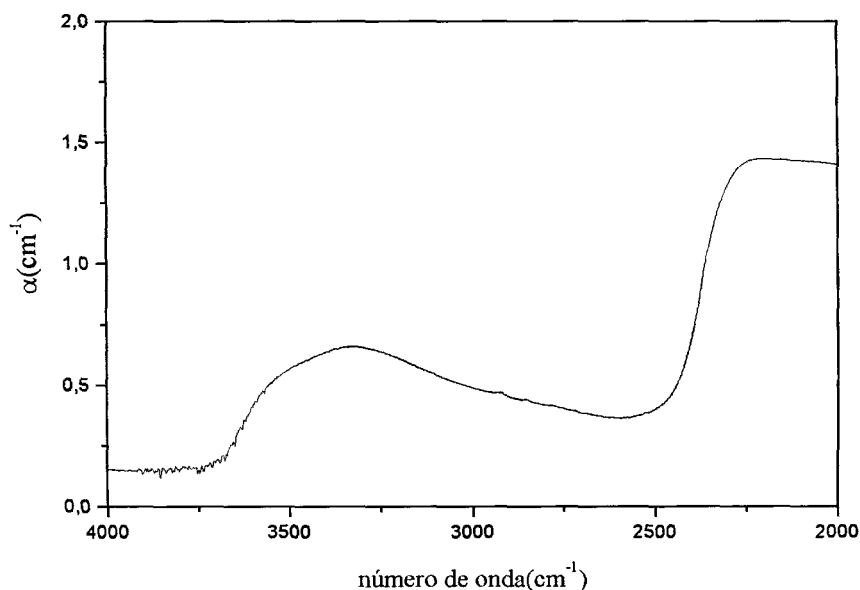


Figura 41 – Coeficiente de absorção em função do número de onda para um vidro contendo 10% em mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

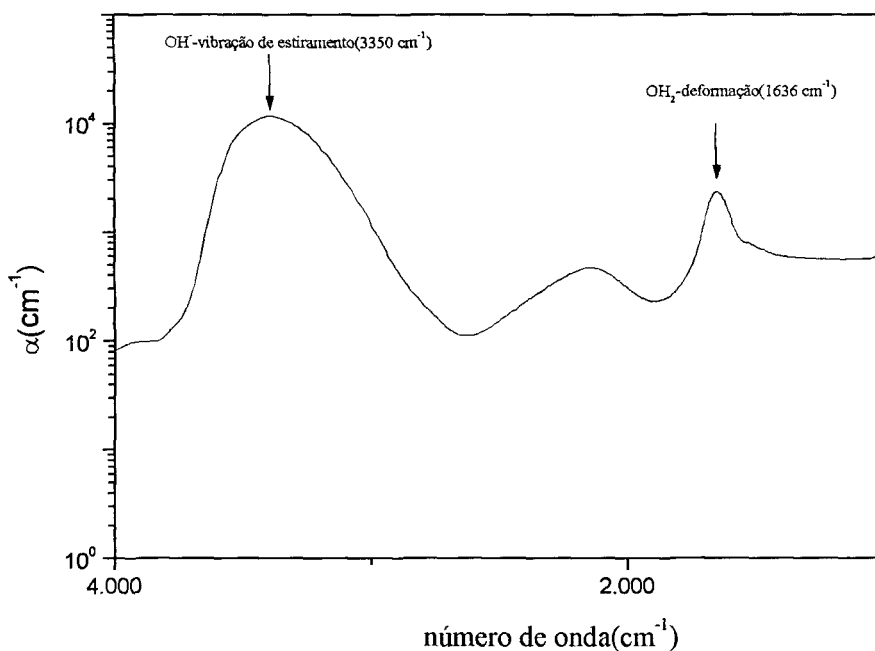


Figura 42 – Coeficiente de absorção em função do número de onda para água.

Para a determinação do teor de  $\text{OH}^-$  livre e  $\text{H}_m\text{O}_n$  estrutural, utilizou-se como referência, os coeficientes de absorção determinados nos números de onda  $3750\text{ cm}^{-1}$  e  $3250\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Sabe-se que radicais  $\text{OH}^-$  apresentam uma absorção de estiramento em torno de  $3750\text{ cm}^{-1}$  e que as moléculas de  $\text{H}_m\text{O}_n$  apresentam absorção na faixa centrada em  $3350\text{ cm}^{-1}$ . A Tabela IX apresenta o teor estimado de grupos  $\text{OH}^-$  estrutural em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O coeficiente de absorção determinado em  $3750\text{ cm}^{-1}$  para os vidros niobofosfatos, independentemente do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , foi nulo, o que implica na inexistência de  $\text{OH}^-$  livre, de acordo como as hipóteses assumidas neste trabalho. A presença de  $\text{H}_m\text{O}_n$  estrutural está relacionada com a absorção de estiramento de  $\text{OH}$  ligado. Os valores dos números de onda não são fixos em função do sistema vítreo em que estes grupos moleculares se encontram e dependem da massa dos íons vizinhos e do número de coordenação médio. Para o grupo  $\text{OH}^-$  a absorção ocorre entre  $3250\text{ cm}^{-1}$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  [62]. A equação abaixo expressa o número de onda para uma vibração de estiramento ou deformação:

$$\nu = (1/2\pi c). (K/\mu)^{1/2} \quad (19)$$

onde  $\nu$  é o número de onda característico da absorção,  $c$  a velocidade da luz no vácuo,  $\mu$

é a massa reduzida do grupo diatômico ou triatômico e K a constante de força de estiramento ou a constante de força de deformação.

Tabela IX - Teor de OH estrutural em vidros niobofosfatos em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.  
 $\alpha$  é o coeficiente de absorção em 3350cm<sup>-1</sup>.

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%mol)	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	O <sub>m</sub> H <sub>n</sub> (10 <sup>-5</sup> %mol)
0	2,066	250
5	1,074	130
10	0,349	40
14	0,165	20
26	0,0661	8
30	0,0413	5

A Figura 43 apresenta o espectro FTIR de transmitância no infravermelho longo para vidros niobofosfatos em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Pode-se observar a presença de bandas de absorção centradas em 879cm<sup>-1</sup> e 702cm<sup>-1</sup>, que estão relacionadas com a vibração de estiramento assimétrico e estiramento simétrico de grupos pirofosfato (Q<sup>1</sup>), respectivamente [63]. A banda a 991cm<sup>-1</sup> está relacionada com grupos Q<sup>0</sup> (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> [63]. A banda centrada em 1057cm<sup>-1</sup> está relacionada a vibrações de estiramento simétricas de grupos Q<sup>2</sup> (PO<sub>2</sub>) [64]. A banda centrada em 490cm<sup>-1</sup> está relacionada a um harmônico das vibrações de deformação de ligações O-P-O e O=P-O [25]. Estas bandas tendem a desaparecer em função do aumento do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Uma banda centrada em 428 cm<sup>-1</sup> foi previamente identificada e relacionada com ligações O-Nb [22]. O estudo da variação desta banda em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não foi possível, pois o equipamento utilizado não apresenta boa resolução desta faixa de número de onda neste caso específico. A banda de absorção centrada em 540 cm<sup>-1</sup> está relacionada ao modo acoplado envolvendo ligações O-Nb de média distância, vibração de deformação de ligações O-P-O de grupos (PO<sub>4</sub>)<sup>3+</sup> [25] e modos acoplados O-Nb-O-P [64]. A intensidade desta banda de absorção em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aumenta entre as composições que apresentam entre 5 e 10%mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e diminuem para os teores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> superiores, indicando que os grupos envolvendo fósforo são os principais responsáveis pela intensidade desta banda. Para facilitar a visualização deste comportamento considera-se a diferença entre o valor de transmitância em 540cm<sup>-1</sup> e o valor da transmitância mínima do espectro, em 1050cm<sup>-1</sup>. Na Tabela X é apresentada uma comparação entre as bandas observadas nos espectros FTIR em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

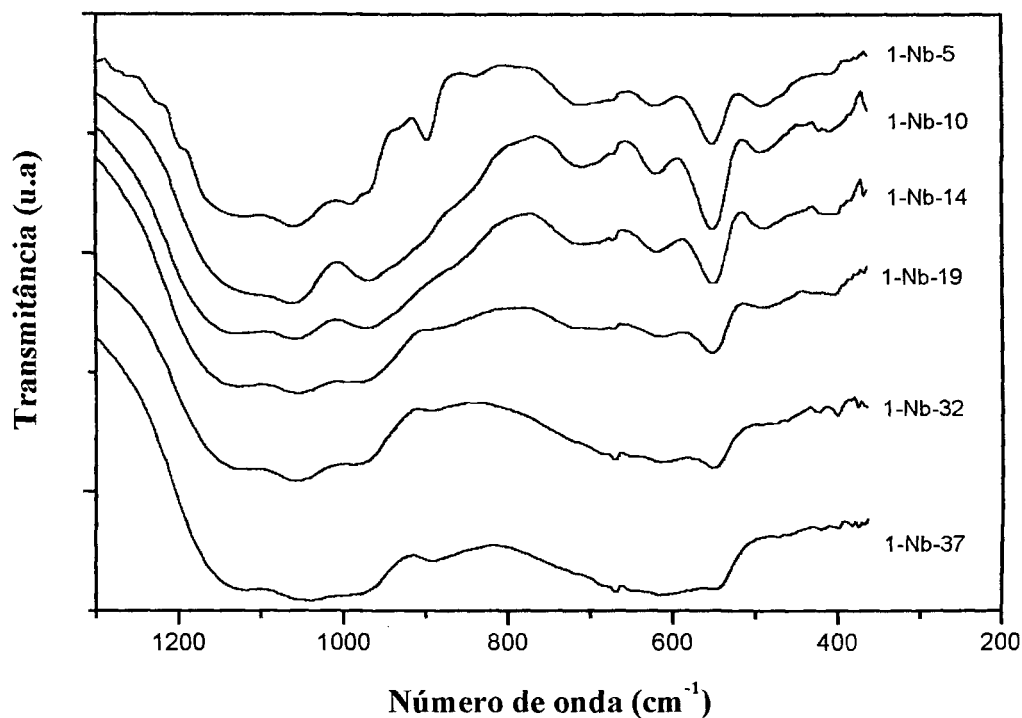


Fig 43 – Espectro no infravermelho longo de vidros niobofosfatos em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$

Tabela X - Comparação entre as bandas observadas nos espectros FTIR em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (v.e.s = vibração de estiramento simétrico, v.e.a = vibração de estiramento assimétrico, m.a = modos acoplados e m.d = modos de deformação)

banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	comportamento da intensidade de transmitância da banda em função do teor de $\text{Nb}_2\text{O}_5$
428	m.a O-Nb_ e O-Nb-O-P	-
490	m.d O-P-O e O=P-O	aumenta
540	O-Nb	aumenta-diminui
702	v.e.s grupo $Q^1$	aumenta
879	v.e.a grupo $Q^2$	aumenta
991	grupo $Q^0$ ( $\text{PO}_4$ ) <sup>3-</sup>	aumenta
1057	v.e.s grupo $Q^2$	aumenta

## 4.9 – Espectroscopia Raman

A Figura 44 apresenta espectros Raman para vidros do grupo 1 com teores diversos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , onde  $I$  é a intensidade do sinal espalhado pelo efeito Raman. Os picos de absorção relacionados aos grupos Nb-O-Nb e Nb-O-P-O-Nb-O não estão muito bem resolvidos devido ao alargamento acentuado, que é típico das estruturas amorfas. Utilizou-se o método matemático de deconvolução, que permitiu identificar estes picos com maior clareza. A Figura 45 apresenta um exemplo da aplicação do filtro de deconvolução para auxiliar na identificação de dois picos genéricos P1 e P2.

Observa-se na Figura 44, após o tratamento matemático de deconvolução, que com o aumento do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ocorre o aumento da intensidade da banda localizada em  $820\text{ cm}^{-1}$ , o alargamento e a diminuição da intensidade do pico a  $870\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionados com modos de deformação envolvendo grupos Nb-O-Nb em estrutura octaédrica de  $\text{NbO}_6$  e modos acoplados de deformação do tipo Nb-O-P-Nb-O e vibrações de estiramento simétrico de ligações curtas Nb-O em grupos octaédricos  $\text{NbO}_6$  [28]. A inversão do comportamento da intensidade em função do teor de Nb entre os picos de  $820\text{ cm}^{-1}$  e  $870\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a diminuição de grupos Nb-O-P-O e conseqüente aumento de grupos Nb-O-Nb. A banda em torno de  $230\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com os modos de deformação Nb-O-Nb em grupos octaédricos  $\text{NbO}_6$  e também aumenta com a presença do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [28,64]. A banda a  $650\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações da ligação Nb-O [28,64] e aumenta consideravelmente com a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Esta banda já foi observada em  $\alpha\text{-NbPO}_5$  [28].

As bandas a  $970\text{ cm}^{-1}$  e  $1015\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados às vibrações de estiramentos assimétricos de grupos  $Q^0(\text{PO}_4)^{3-}$  e estiramento simétrico de grupos  $Q^1(\text{PO}_3)^-$  [25], que tendem a diminuir em função do aumento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O ombro pouco intenso a  $1150\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído às vibrações de estiramento simétrico de cadeias do grupo  $Q^2(\text{PO}_2)$  [16]. Este ombro tende a desaparecer em função do aumento do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

A banda em  $430\text{ cm}^{-1}$  está relacionada aos modos acoplados O-Nb-O e O-P-O em sistemas similares [28]. O ombro observado em  $560\text{ cm}^{-1}$  está relacionado com a

presença de grupos  $Q^n$  [65] e diminui em função do aumento de  $Nb_2O_5$ .

A Tabela XI apresenta a comparação entre as bandas observadas nos espectros Raman em função do teor de  $Nb_2O_5$ .

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman e FTIR, permitem afirmar que a introdução e aumento do teor de Nb neste sistema formam estruturas básicas contendo fósforo e nióbio como elementos formadores e podem ser denominados vidros niobofosfato. As estruturas tetraédricas dos grupos  $Q^n$  são gradativamente substituídas por estruturas octaédricas de grupos niobatos  $[NbO_6]^{7-}$  e estruturas mistas envolvendo cadeias mistas O-P-O-Nb-O-Nb-O-P.

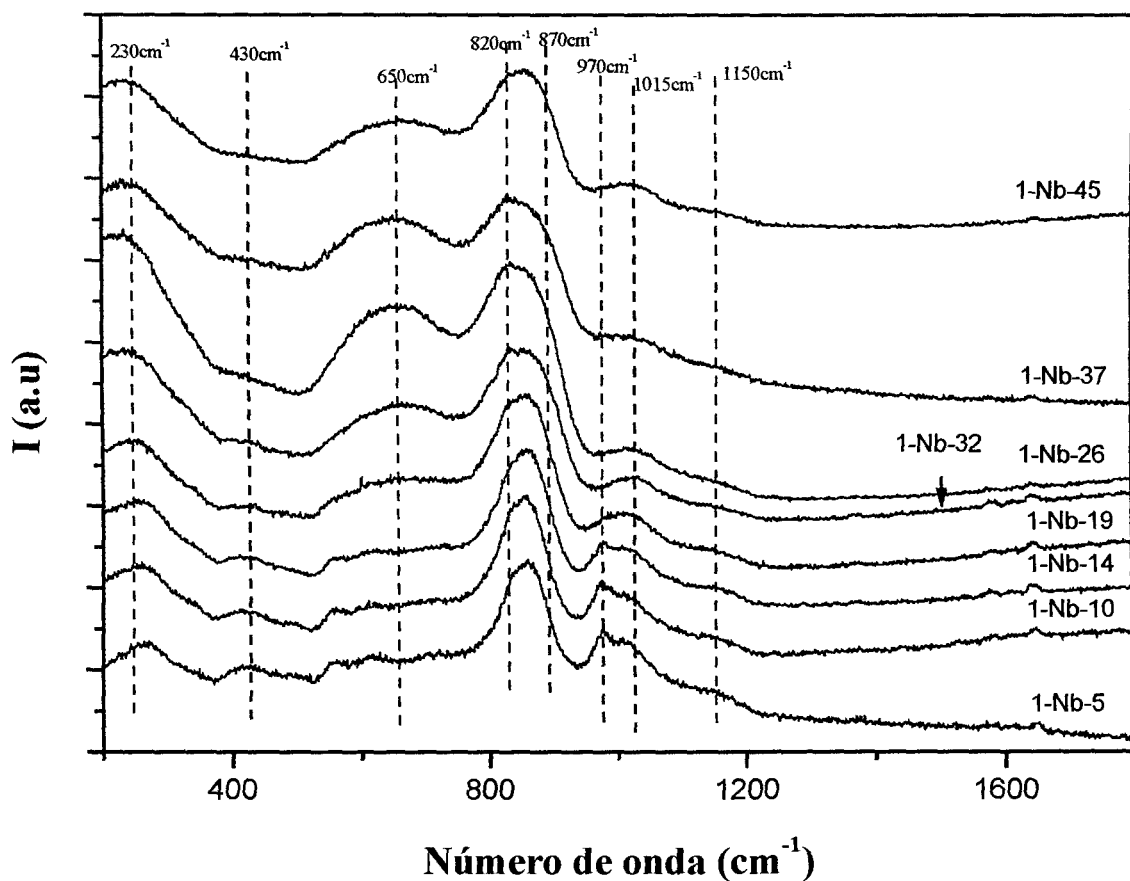


Figura 44 - Espectros Raman para vidros do grupo 1 com teores diversos de  $Nb_2O_5$ .

Tabela XI - Comparação entre as bandas observadas nos espectros Raman em função do teor de  $Nb_2O_5$ .

(v.e.s = vibração de estiramento simétrico, v.e.a = vibração de estiramento assimétrico,  
m.a = modos acoplados, m.d = modos de deformação)

banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	atribuição	comportamento da intensidade da banda em função do aumento do teor de $\text{Nb}_2\text{O}_5$
230	m.d Nb-O-Nb ( $\text{NbO}_6$ ) octaédrico	aumenta
430	m.a O-Nb-O e O-P-O	diminui
650	v.e Nb-O	aumenta
820	m.d Nb-O-Nb ( $\text{NbO}_6$ ) octaédrico	aumenta
870	m.a (v.e.s Nb-O-P) e Nb-O (curta) em $\text{NbO}_6$	diminui
970	v.e.s grupo $Q^0$	diminui
1015	v.e.s grupo $Q^1$	diminui
1150	v.e.s grupo $Q^2$	diminui

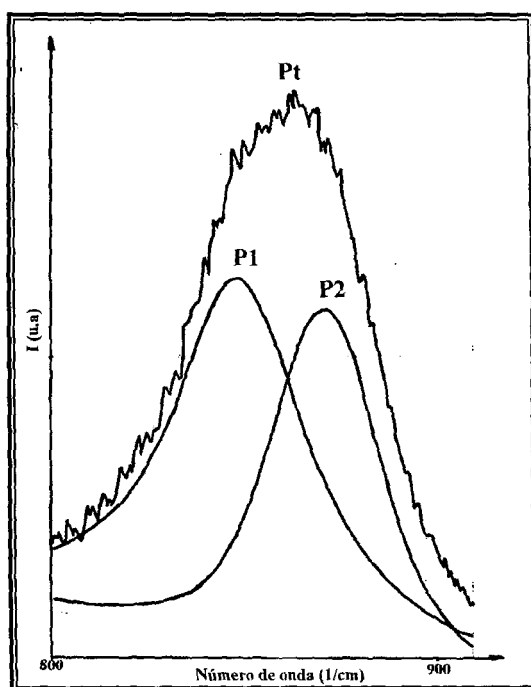


Figura 45 – Tratamento matemático através do método da deconvolução aplicada a uma função descrita pela distribuição Pt. P1 e P2 são as curvas deconvoluídas.

As figuras 46 e 47 apresentam espectros Raman para vidros niobofosfatos 1-Nb-10 dopados com teores variados Nd e com 1% em mol de Ho, Er ou Yb, respectivamente. Pode-se observar que a adição de terras raras nestes teores não é suficiente para modificar substancialmente a estrutura dos vidros utilizados como matriz hospedeira. As mesmas bandas observadas em vidros niobofosfatos sem dopantes são novamente observadas.

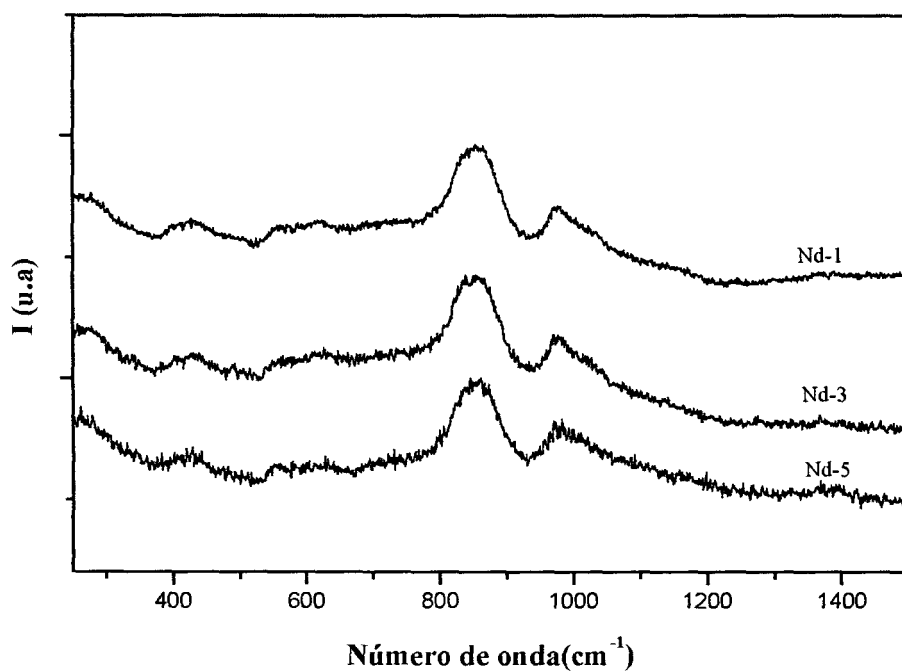


Fig 46 - Espectros Raman em função do teor de Nd para amostras 1-Nb-10.

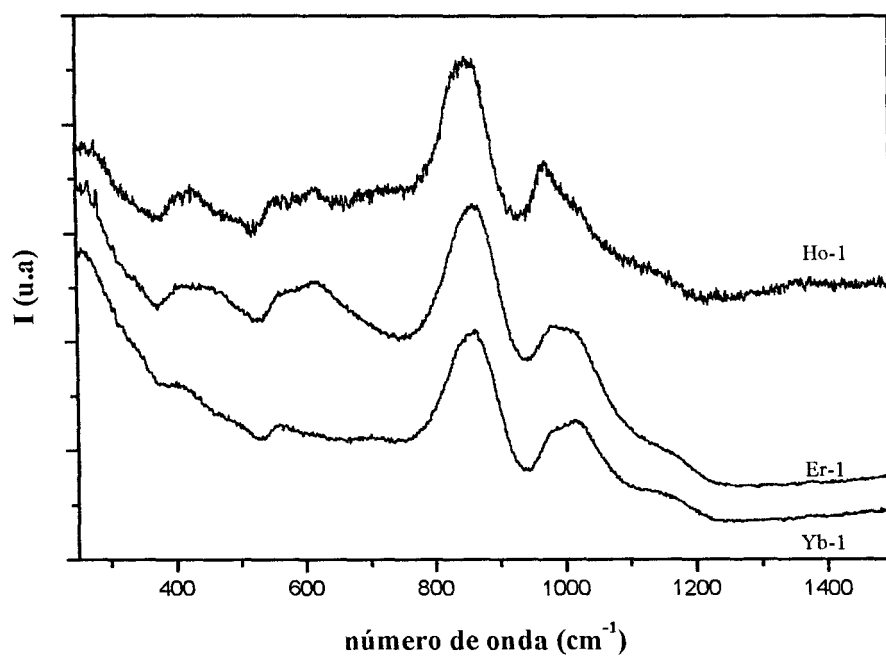


Fig 47 - Espectros Raman em função do teor de Ho, Er e Yb, para amostras 1-Nb-10.

## 10 – Espectroscopia de absorção óptica

A Figura 48 apresenta os valores de coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda ( $\lambda$ ) para amostras com teores variados de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Estes resultados foram obtidos a partir de espectros de absorção óptica, onde foram apresentadas a densidade óptica em função do comprimento de onda. Não são observadas bandas de absorção localizadas na faixa do visível, nem na faixa do infravermelho (400-2500nm). Uma absorção brusca foi observada para comprimentos de onda entre 340 e 400nm.

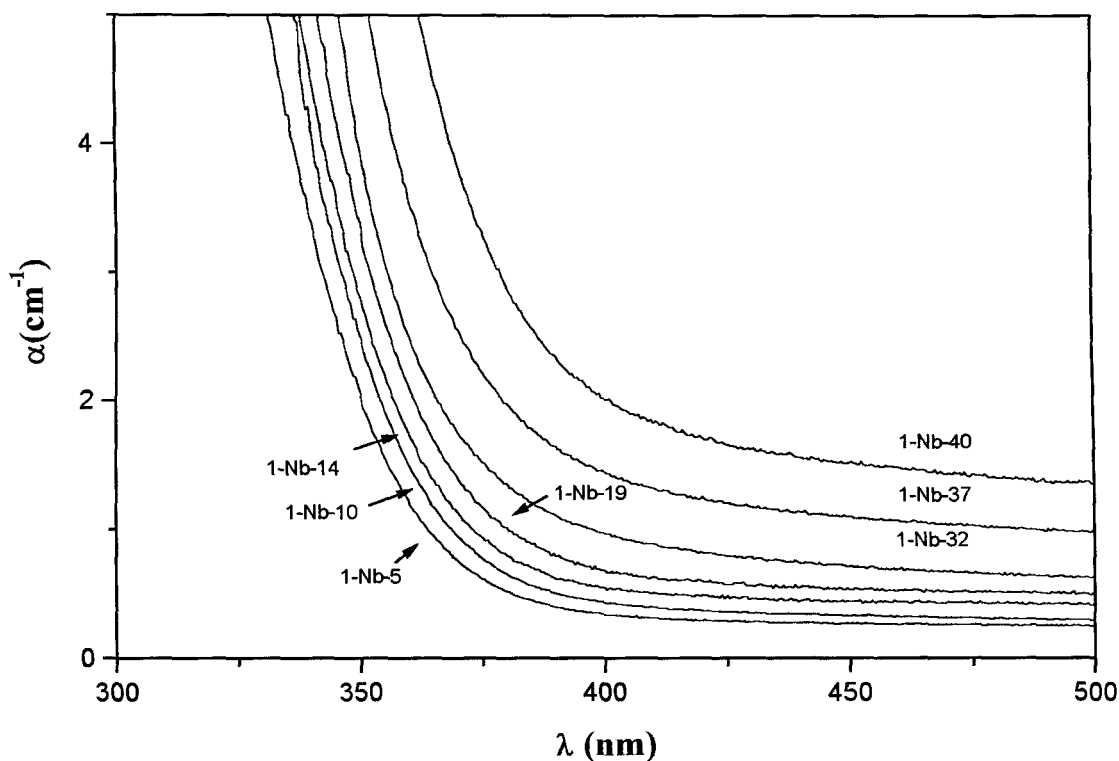


Figura 48 – Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda, para amostras de vidros do grupo 2 com teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  variando entre 5 e 40%mol.

O coeficiente de absorção óptica depende também do teor de bário presente nos vidros fosfato. Neste grupo de vidros, foi mantido constante o teor de bário, para que fosse possível estudar os efeitos relacionados ao nióbio. Este coeficiente aumenta em função do aumento do teor de nióbio, que apresenta seção de choque diferencial de

absorção nesta faixa de comprimentos de onda, superior aos demais elementos constituintes deste vidro. A variação do limite de absorção “cut off” está relacionada às transições eletrônicas de transferência de carga do tipo  $Nb^{+5} \rightarrow O^{-2}$  [28]. Quanto maior o teor de Nb, maior será o valor do comprimento de onda do limite de absorção. Estes resultados são apresentados na tabela XII.

Observa-se, no entanto, que todos estes vidros apresentam transparência óptica no visível e na região do infravermelho até 2200 nm.

Tabela XII – Comprimento de onda de corte em função do teor de  $Nb_2O_5$ .

$Nb_2O_5$ (%mol)	$\lambda$ cut off (nm)
5	342
10	346
14	348
19	352
32	355
37	364
40	378

Outro fato importante foi o aumento do espalhamento dos fótons que pôde ser observado através do aumento do coeficiente de absorção, em função do teor de  $Nb_2O_5$ , especialmente na faixa do visível. Este aumento está relacionado com o aumento do índice de refração linear dos vidros, que desvia parte dos fótons não absorvidos para uma posição fora da área sensível do detector de fótons. A variação do índice de refração foi confirmada através de medidas deste índice no item 4.7.

Os espectros obtidos utilizando-se a espectroscopia de absorção óptica são geralmente expressos em densidade óptica (D.O) que é definida pela equação (20).

$$D.O = \log (I_0/I) \quad (20)$$

onde  $I_0$  é a intensidade da luz incidente e  $I$  é a intensidade de luz transmitida após atravessar a amostra.

Utilizando-se a equação (21), dada pela Lei de Lambert-Beer, pode-se determinar o coeficiente de absorção óptica do material.

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (21)$$

onde  $d$  é a espessura da amostra e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção óptica.

Utilizando-se as equações (20) e (21), pode-se calcular o coeficiente de absorção para um determinado comprimento de onda, utilizando-se a equação (22).

$$\alpha = D.O \ 2,302/d \quad (22)$$

Os espectros de absorção óptica foram medidos para vidros niobofosfatos 1-Nb- contendo diferentes íons de terras-raras. A partir destes espectros, calculou-se o coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda. Adotou-se para as amostras o código R-x, onde R representa o íon de terra-rara dopante e x a fração molar do elemento.

A Figura 49 apresenta os espectros de absorção óptica para vidros niobofosfatos em função do teor de Nd e as possíveis transições indicadas, partindo-se do estado fundamental  $^4I_{9/2}$ . Pode-se notar um aumento da absorbância para as transições vistas pelo diagrama de energia do Nd, em função do teor desse elemento.

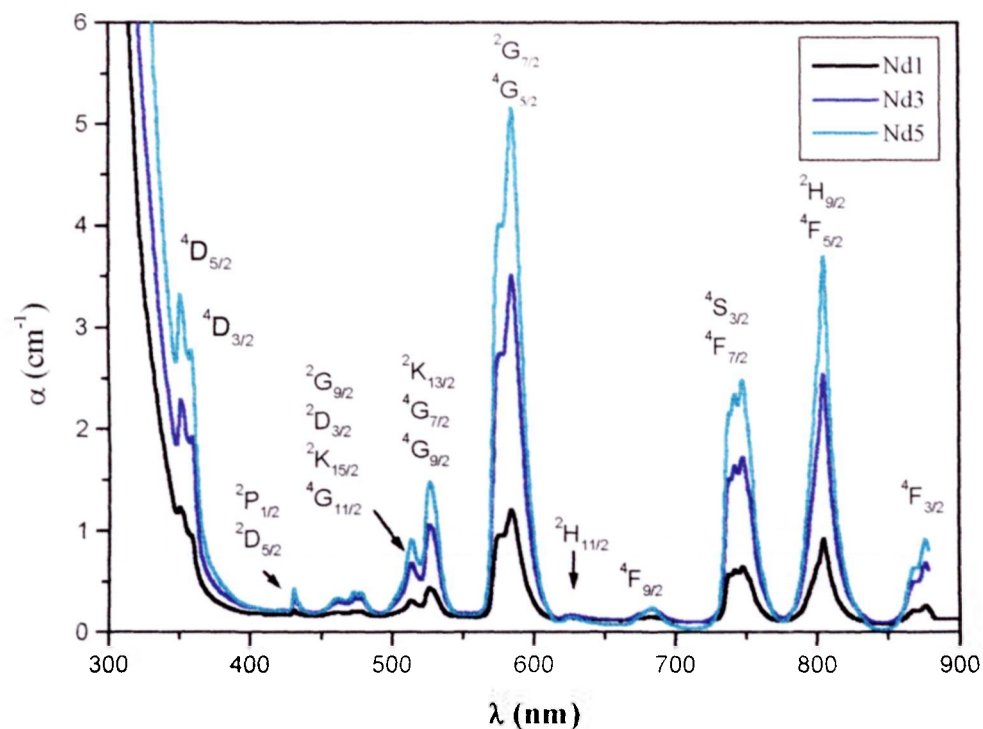


Figura 49 - Coeficiente de absorção óptica de vidros niobofosfatos dopados com diferentes teores de Nd.

As Figuras 50 a 53 apresentam o coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para vidros fosfatos dopados com diferentes terras-raras em 1 % molar. As transições observadas estão de acordo com as previstas pelo diagrama de níveis destes níveis. As transições observadas para o Er são estados excitados vindo do estado fundamental  $^4I_{15/2}$ .

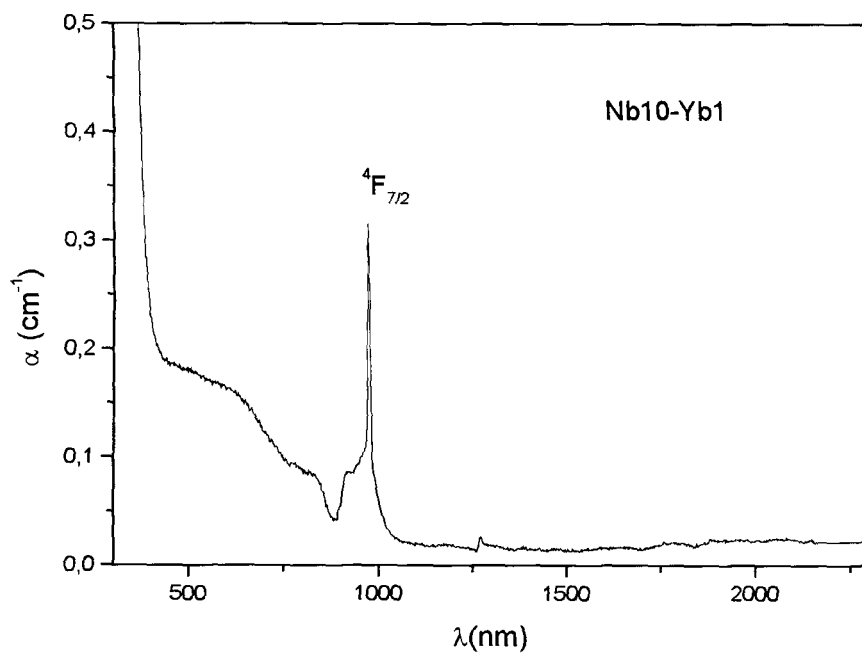


Figura 50 – Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para um vidro niobofosfato contendo Yb.

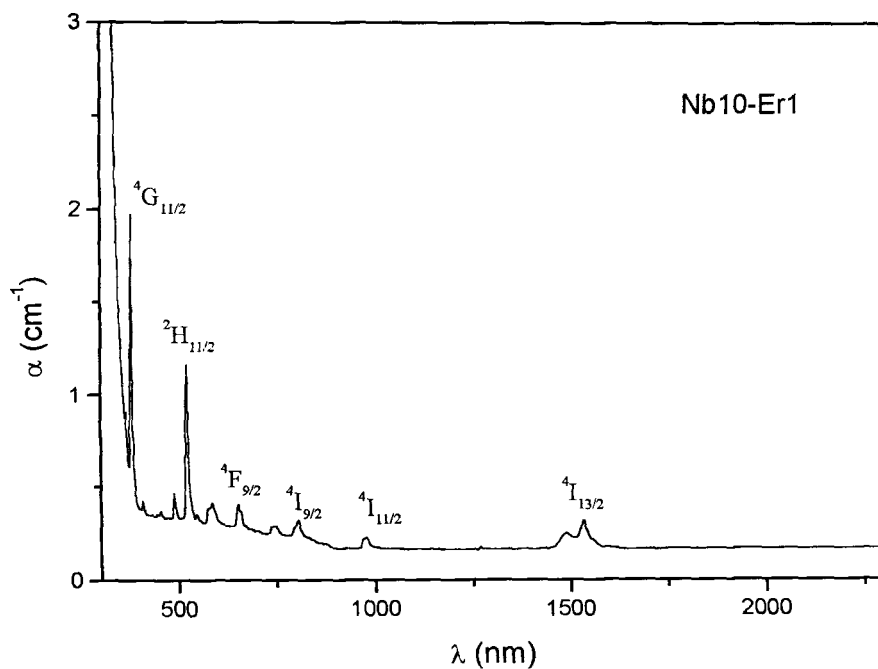


Figura 51 - Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para um vidro niobofosfato contendo Er.

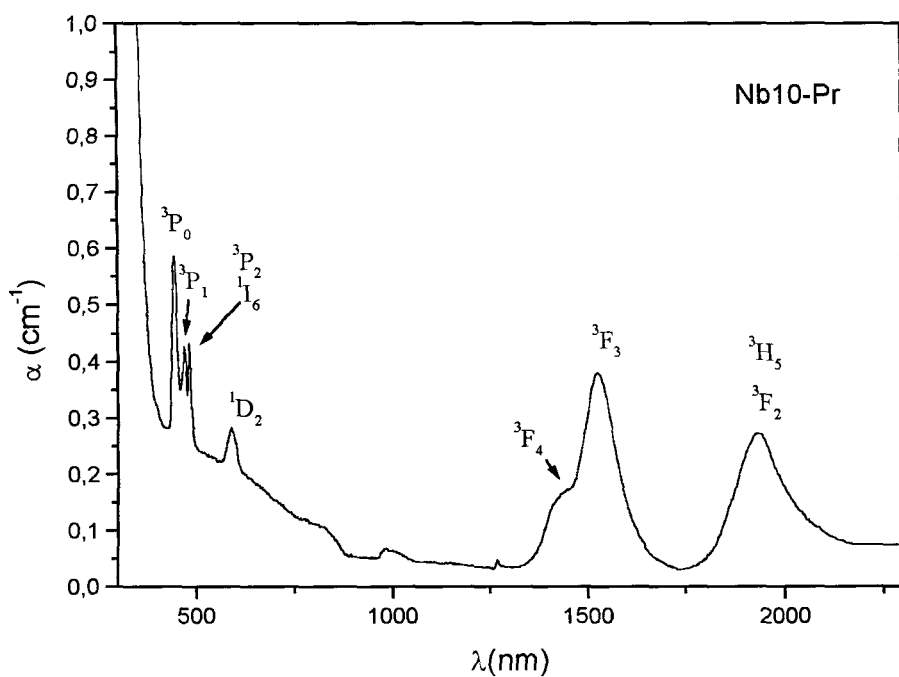


Figura 52 - Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para um vidro niobofosfato contendo Pr.

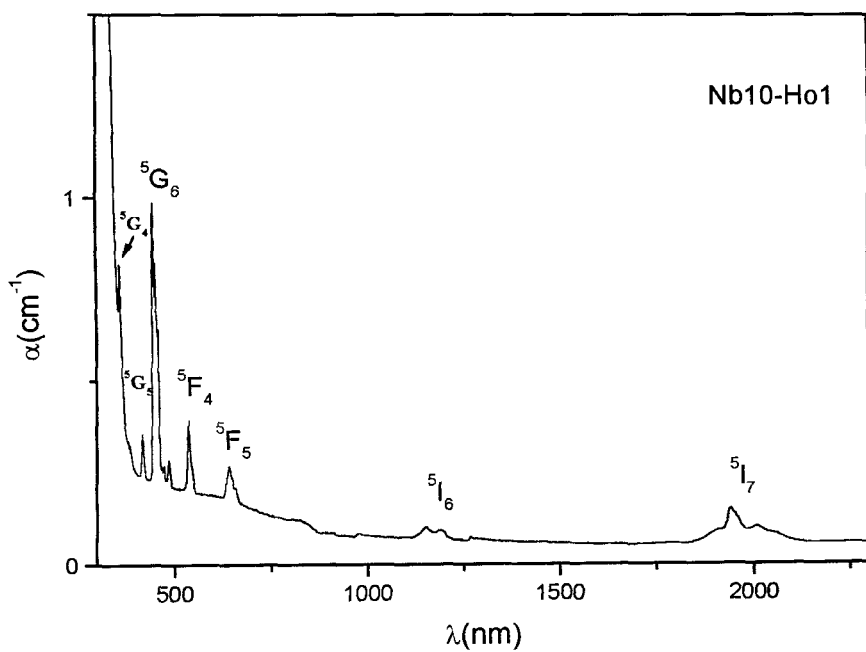


Figura 53 - Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para um vidro niobofosfato contendo Ho.

A Figura 54 apresenta o coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para um vidro niobofosfato dopado com 2% em mol de Er e 2% em mol de Yb.

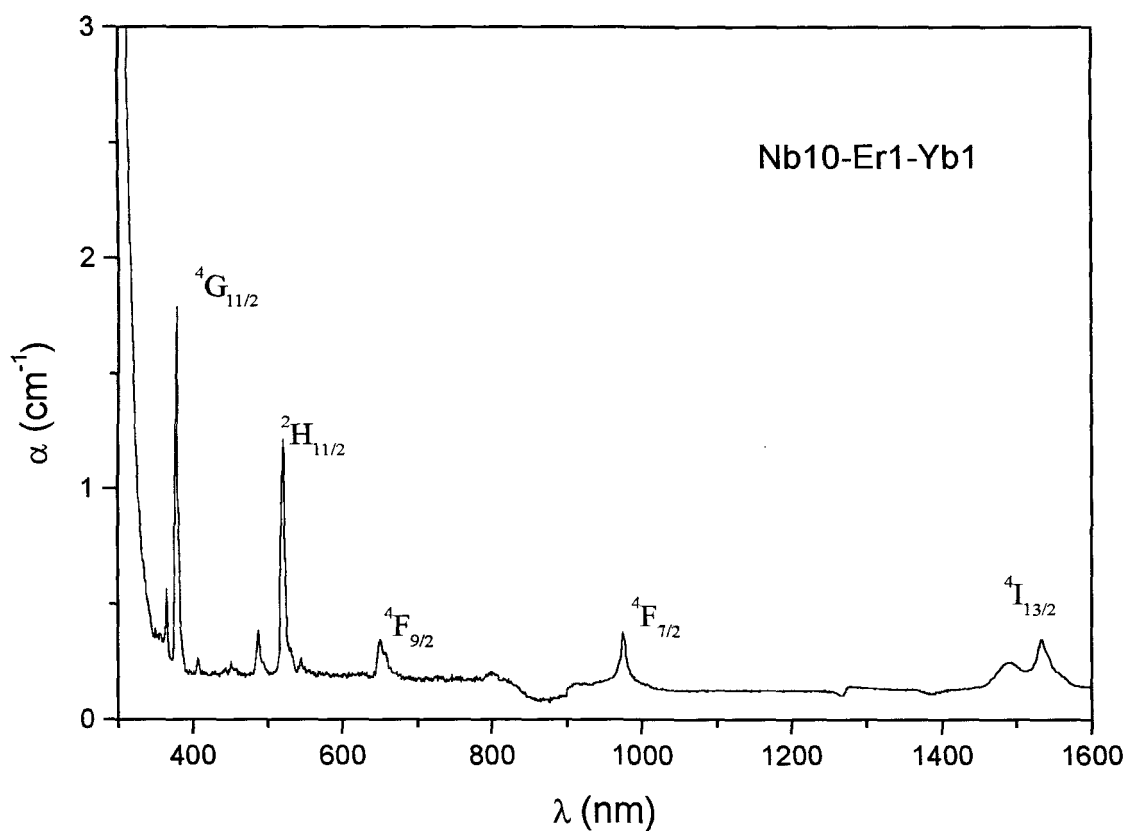


Figura 54 - Coeficiente de absorção óptica em função do comprimento de onda para um vidro niobofosfato co-dopado Er e Yb.

Para o cálculo da seção de choque de absorção,  $\sigma_{abs}$ , foi utilizada a equação

$$\sigma_{abs} = 2,302.D.O / (N_o.d) \quad (23)$$

onde  $N_o$  é a concentração de íons absorvedores, D.O é a densidade óptica e d a espessura da amostra

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi utilizada para

determinar o teor em % em mol de cada elemento de terra-rara presente nos vidros. Através destes resultados foi possível estimar o valor de  $N_0$  para cada amostra dopada com terras-raras. A Tabela XIII apresenta o teor de íons de terras-raras para diferentes amostras dopadas nominalmente com 1% em mol de íons de terras-raras. Os valores encontrados estão em acordo com os valores esperados. A diferença entre o valor nominal e o determinado é devido à volatilização e conseqüente perda de massa dos componentes de partida. Os compostos contendo fósforo são os que apresentam maior perda de massa. Para reduzir este problema, o cadinho utilizado para fusão do material de partida foi coberto com um segundo cadinho com dimensões maiores na posição invertida. Desta maneira, a atmosfera na região do líquido foi mantida com pressão parcial de vapor elevada dos compostos contendo fósforo e evitou-se assim uma perda maior deste elemento.

Tabela XIII - Teor de íons de terras-raras presentes em vidros niobofosfatos utilizados como matrizes hospedeiras.

elemento	%mol
Er	0,93
Ho	1,24
Nd	1,18
Pr	1,03
Yb	1,24

Nas Figuras 55 a 60 são apresentadas as secções de choque de absorção dos íons  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e  $Pr^{3+}$ , em vidros niobofosfatos, respectivamente. Estes valores são semelhantes aos determinados para outros vidros. A Tabela XIV apresenta a comparação entre as secções de choque de absorção de alguns níveis escolhidos como referência em diferentes sistemas vítreos. No caso do Ho, a comparação foi feita com um cristal, pois não foi encontrado na literatura resultados que apresentassem a secção de choque de absorção deste íon em sistemas vítreos. Algumas transições estão sobrepostas, pois os picos de absorção em vidros apresentam um maior alargamento quando comparados com os picos de absorção observados em cristais.

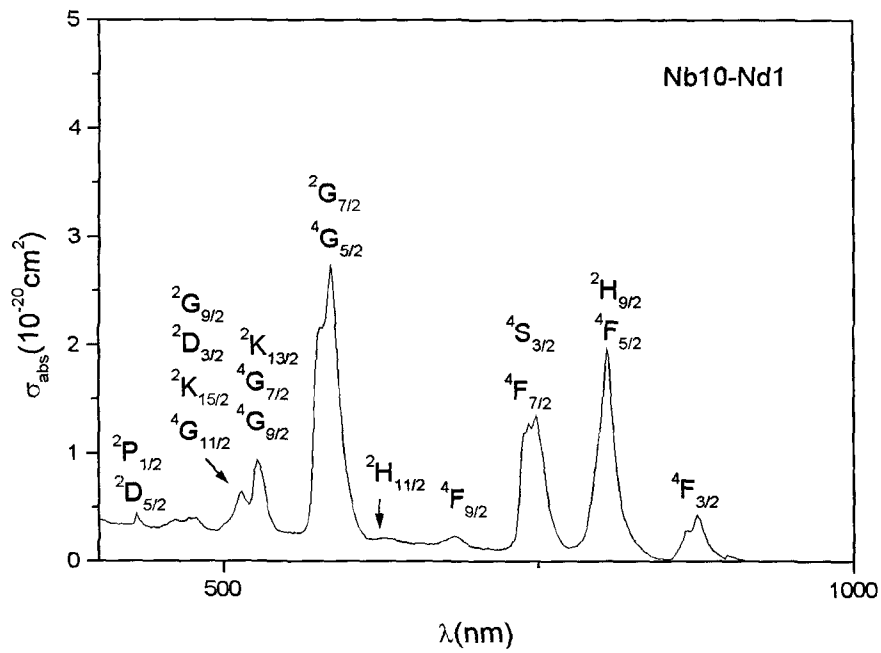


Figura 55 - Seção de choque de absorção para vidro niobofosfato dopado com 1% em mol de Nd.

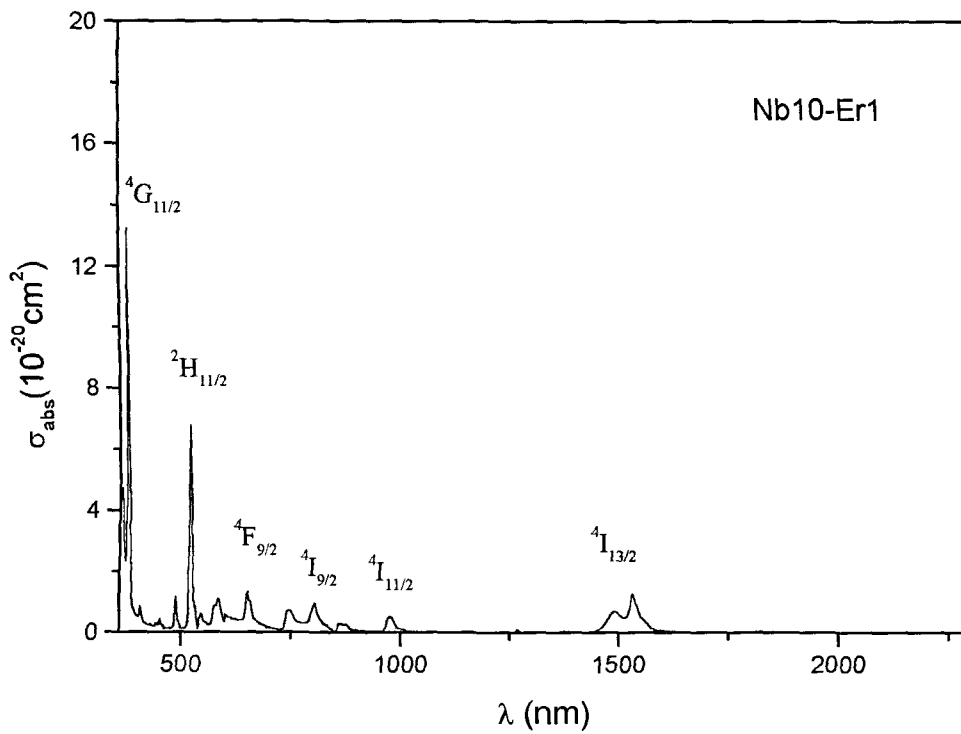


Figura 56 - Seção de choque de absorção para um vidro niobofosfato dopado com 1% em mol de Er.

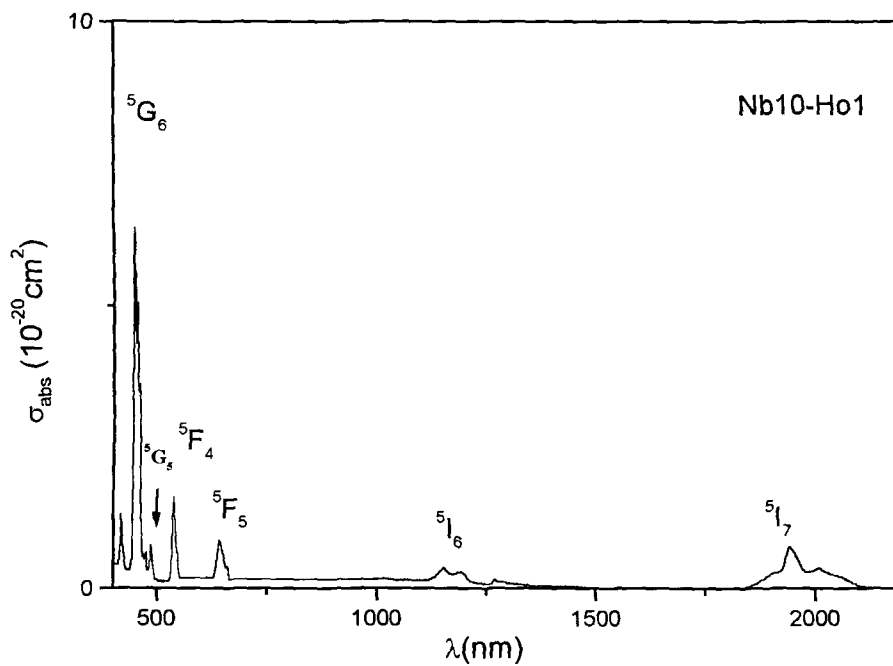


Figura 57 - Secção de choque de absorção para um vidro niobofosfato dopado com 1% em mol de Ho.

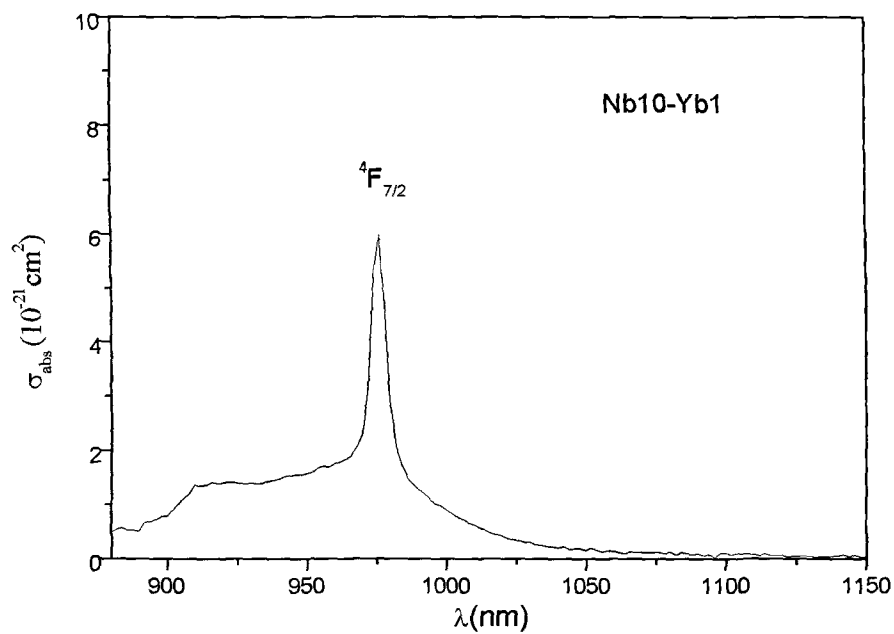


Figura 58 - Secção de choque de absorção para um vidro niobofosfato dopado com 1% em mol de Yb.

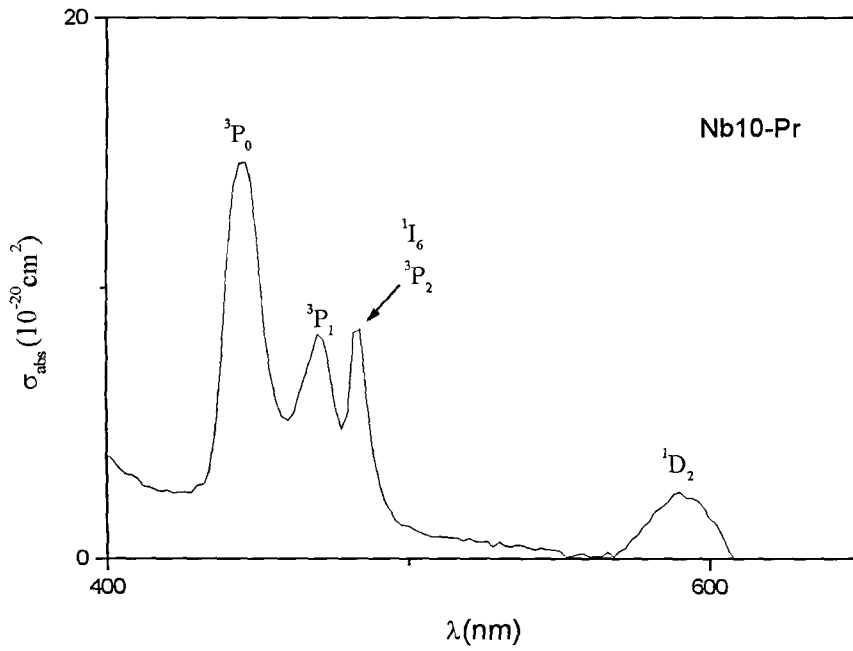


Figura 59 - Secção de choque de absorção para um vidro niobofosfato dopado com 1% em mol de Pr (na faixa de comprimentos de onda 400-650nm).

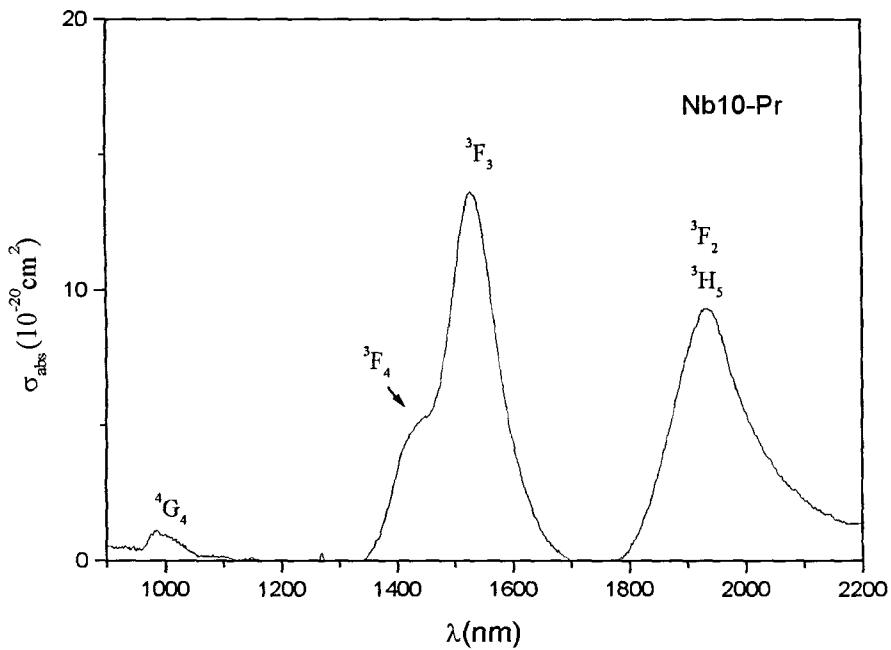


Figura 60 - Secção de choque de absorção para um vidro niobofosfato dopado com 1% em mol de Pr (na faixa de comprimentos de onda 900-2200nm).

Tabela XIV - Comparação entre valores de secção de choque de absorção de alguns íons de terras-raras em diferentes matrizes vítreas e o vidro niobofosfato.

Vidros	$\sigma_{\text{abs}}(10^{-20} \text{ cm}^2)$				
	Nd (584nm)	Er (1532nm)	Ho (1942nm)	Pr (1530nm)	Yb (976nm)
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [66]	3,35				
$\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ [67]		1,92			
YLF* [61]	1,20	0,60	1,55		0,70
$\text{GeO}_2\text{-PbO-P}_2\text{O}_5$ [68]				24,00	
vidro fosfato [69]					0,20
ZBLAN					0,80
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO}$					2,20
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$					2,50
vidro niobofosfato 1-Nb-10	2,74	1,23	0,75	13,57	0,59

\* cristal YLF

#### 4.11 – Tempo de vida luminescente

A eficiência de luminescência,  $\eta_{\text{lum}}$ , foi calculada utilizando-se a equação (24).

$$\eta_{\text{lum}} = \tau / \tau_r \quad (24)$$

onde  $\tau$  é o tempo de vida medido do nível e  $\tau_r$  tempo de vida radiativo do nível calculado.

O tempo de vida luminescente é função de  $\tau_r$  e da constante de decaimento não radiativo do íon,  $\tau_{\text{nr}}$ , como é mostrado na equação (25):

$$1/\tau = 1/\tau_r + 1/\tau_{\text{nr}} \quad (25)$$

As Figuras 61 e 62 apresentam curvas de decaimento luminescente entre os níveis  $^4\text{F}_{3/2}$  e  $^4\text{I}_{11/2}$  para o Nd presente em teores de 1 e 2 % em mol em vidros niobofosfatos. Vidros niobofosfato dopados com 5% em mol de Nd apresentam curvas de decaimento luminescente semelhantes às obtidas com vidros dopados com menores teores. Todas as curvas foram ajustadas considerando-se funções exponenciais, permitindo-se assim, a determinação do tempo de vida luminescente. A Tabela XV

apresenta o tempo de vida calculado do nível  ${}^4F_{3/2}$ , a partir da curva de decaimento luminescente em função da concentração de Nd e a eficiência de luminescência. Apesar da possibilidade de dopagens com até 5% em mol de Nd sem que ocorra cristalização, o tempo de vida do nível  ${}^4F_{3/2}$  decresce e a eficiência de luminescência diminui com o aumento do teor de Nd, devido a processos de relaxação cruzada que podem ocorrer através da migração da excitação entre os íons doadores, quando o nível for idêntico, ou através do “quenching”, quando os níveis forem diferentes, mas com energia idêntica. Este efeito depende fortemente da distância entre os íons  $Nd^{3+}$  e portanto, do teor de dopagem, e ocorre também em vidros dopados com Er (Figura 54) [70].

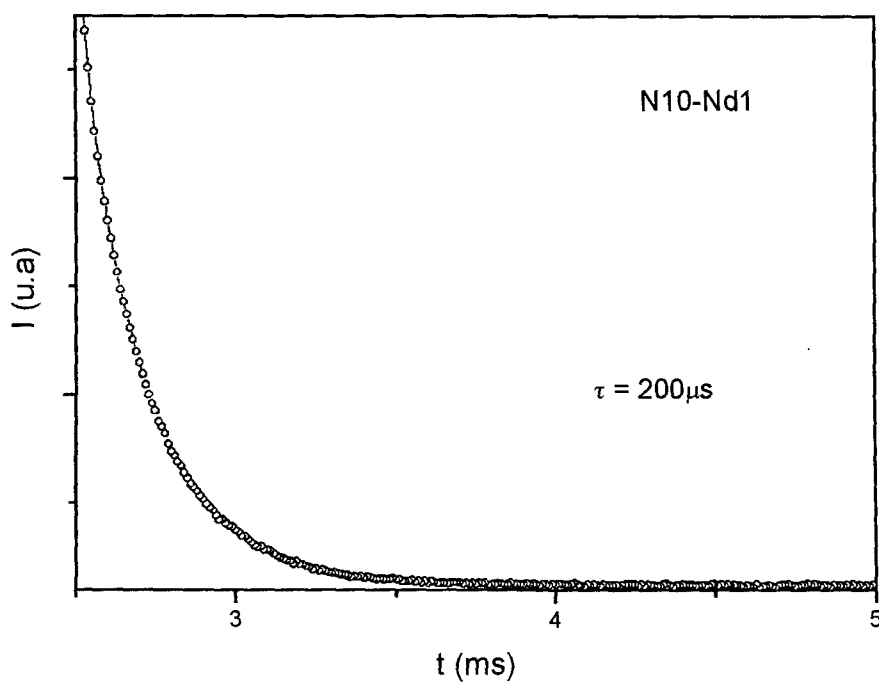


Figura 61 – Curva de decaimento luminescente entre os níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{11/2}$  para o Nd [1% em mol] em vidros niobofosfatos.

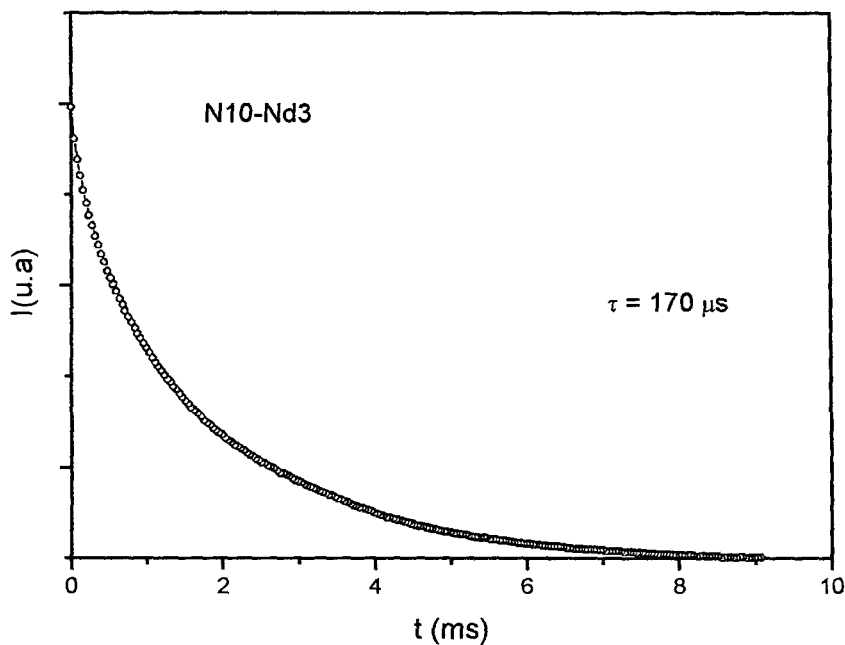


Figura 62 – Curva de decaimento luminescente entre os níveis  ${}^4F_{3/2}$  e  ${}^4I_{11/2}$  para o Nd [1% em mol] em vidros niobofosfatos.

Tabela XV – Tempo de vida luminescente e eficiência de luminescência em função da concentração de Nd em vidros niobofosfatos para o nível  ${}^4F_{3/2}$ .

Teor de Nd (mol%)	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\eta_{\text{lum}}$
1	$200 \pm 3$	$0,38 \pm 0,01$
3	$170 \pm 2$	$0,32 \pm 0,01$
5	$50 \pm 2$	$0,090 \pm 0,005$

A Figura 63 apresenta a curva de decaimento luminescente entre os níveis  ${}^4I_{13/2}$  e  ${}^4I_{15/2}$  do Er em teores de 1% em mol em vidros niobofosfato. A eficiência de luminescência é de 57%.

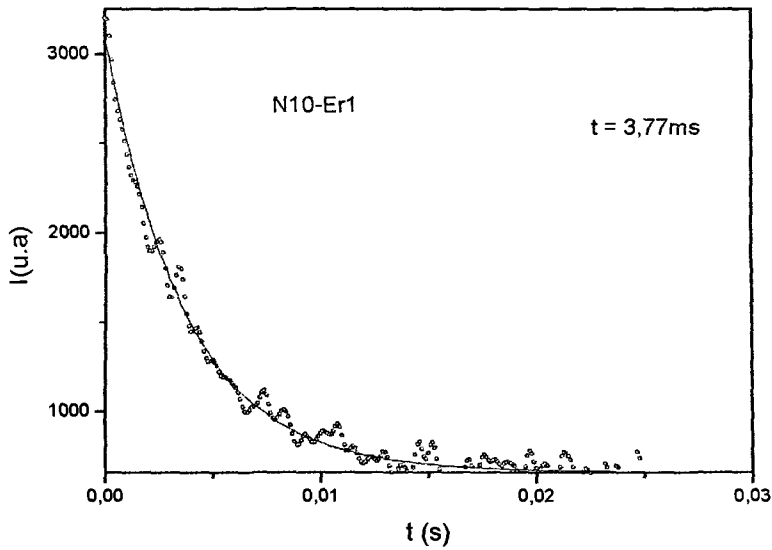


Fig 63 - Curva de decaimento luminescente os níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$  para o Er [1% em mol] em vidros niobofosfatos.

A Figura 64 apresenta a curva de decaimento luminescente entre os níveis  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$  do  $Yb^{3+}$  em teores de 1% em mol em vidros niobofosfatos. Vidros niobofosfatos dopados com 5% em mol de Yb, apresentam curvas de decaimento semelhantes.

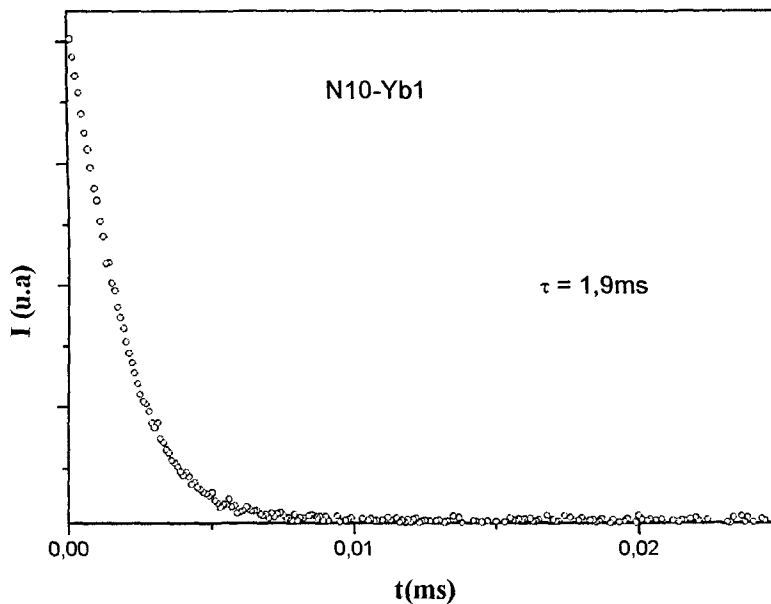


Fig 64 - Curva de decaimento luminescente os níveis  $^2F_{5/2}$  e  $^2F_{7/2}$  para o Yb [1% em mol] em vidros niobofosfatos.

A Tabela XVI apresenta o tempo de vida luminescente calculado para o nível  $^2F_{7/2}$ , a partir da curva de decaimento luminescente e a eficiência de luminescência em função do teor de Yb. É possível obter vidros niobofosfatos dopados com até 5% em mol de Yb sem que ocorra cristalização e o aumento do teor de Yb não altera substancialmente o tempo de vida neste nível, pois não há processos de relaxação cruzada ou outros mecanismos de desativação não radiativa.[69].

Tabela XVI – tempo de vida luminescente em função da concentração de  $Yb^{3+}$  em vidros niobofosfatos.

Teor de Yb (mol%)	$\tau$ (ms)	$\eta_{lum}$
1	$1,82 \pm 0,02$	$0,80 \pm 0,02$
5	$1,79 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,02$

O tempo de vida luminescente foi determinado para a transição de 1,5nm no vidro 1-Nb-10, dopado com 1% em mol de Er e 1% em mol de Yb. Na Figura 65 é apresentada a curva de decaimento luminescente entre os níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$  do Er em teores de 1% em mol em vidros niobofosfatos. A excitação é feita em 930nm, garantindo que a absorção seja do  $Yb^{3+}$ . Foram calculados so tempo de vida  $\tau_1 = 10\mu s$  e  $\tau_2 = 6,7ms$ .

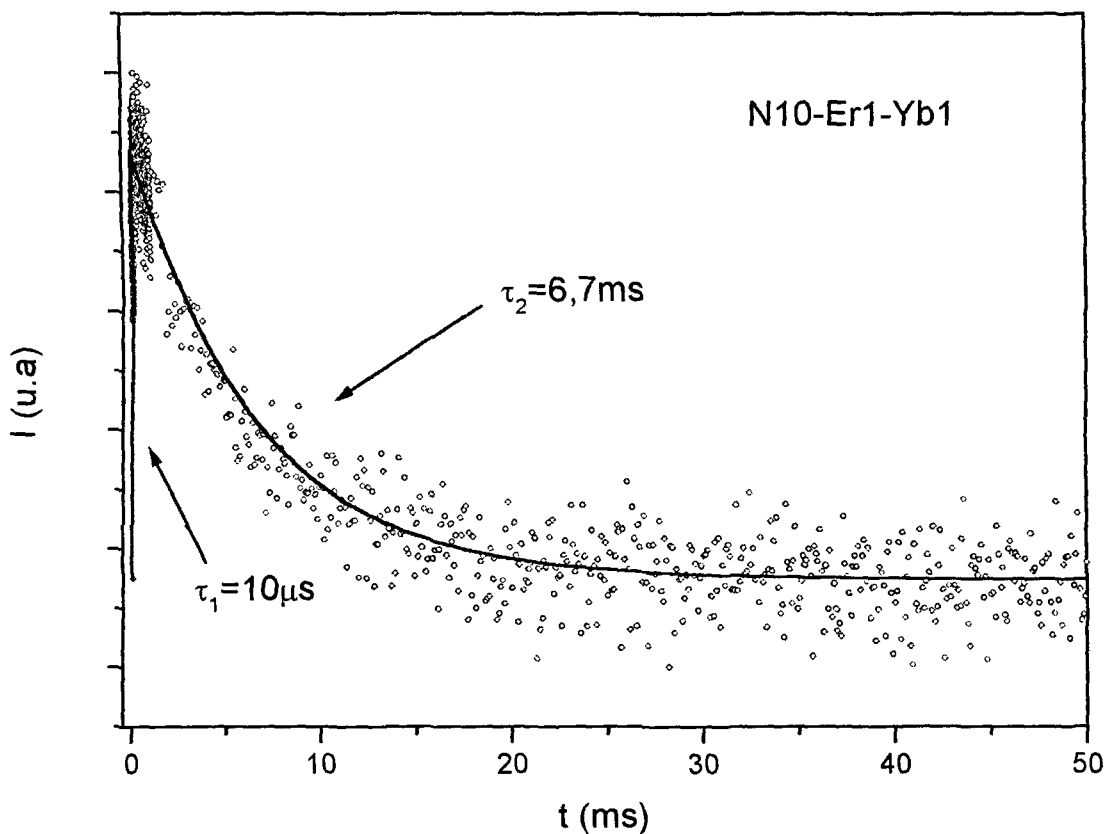


Fig 65 - Curva de decaimento luminescente dos níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$  para o Er [1% em mol] em um vidro niobofosfato co-dopado com Er e Yb.

Para auxiliar a visualização da curva ascendente e descendente, a escala temporal da Figura 65 foi dividido em duas partes. A Figura 66 apresenta a curva ascendente, relacionada a transferência de energia entre Yb e Er e o primeiro decaimento assistido por fônons para o nível  $^4I_{13/2}$ . A Figura 67 apresenta a curva descendente, que está relacionada ao decaimento luminescente dos níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$  para o Er.

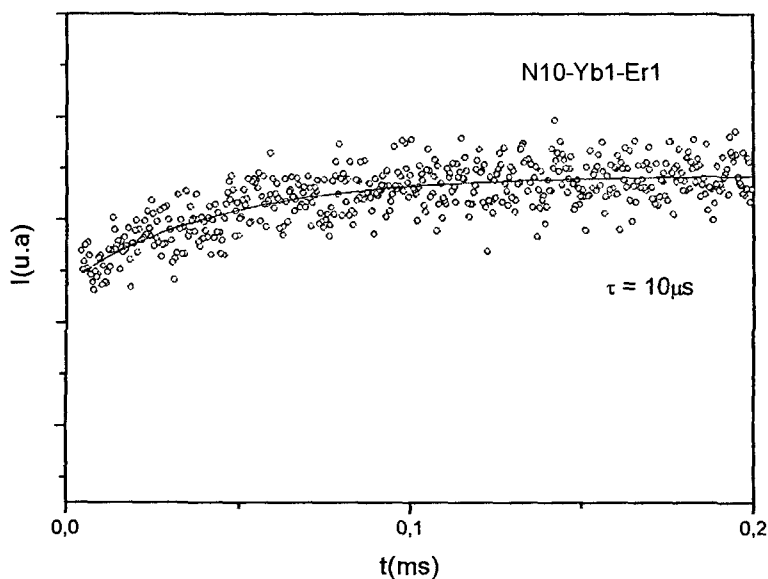


Fig 66 - Curva ascendente, relacionada a transferência de energia entre Yb e Er e o primeiro decaimento assistido por fônons para o nível  $^4I_{13/2}$ .

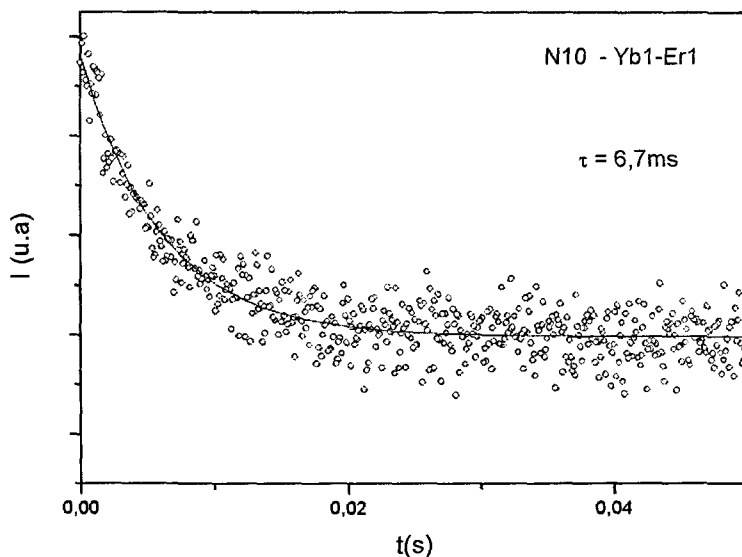


Fig 67 - Curva descendente, relacionada ao decaimento luminescente os níveis  $^4I_{13/2}$  e  $^4I_{15/2}$  para o Er

Os efeitos observados, podem ser melhor compreendidos com o auxílio do diagrama de energia destes dois íons (Figura 68). O Yb absorve um fóton com comprimento de onda  $\lambda = 930\text{nm}$  e um elétron é excitado para o nível  $^2F_{5/2}$  com um tempo de vida  $\tau_1$ ; posteriormente esta energia é transferida por processos não radiativos

para o nível  $^4I_{11/2}$  do Er em um tempo médio  $\tau_2$ . A desexcitação deste estado ocorre através de dois estágios: o primeiro é um decaimento assistido por fônons para o nível  $^4I_{13/2}$  e posteriormente uma emissão de um fóton com comprimento de onda de  $\lambda = 1540\text{nm}$  com um tempo de vida luminescente  $\tau_3$ .

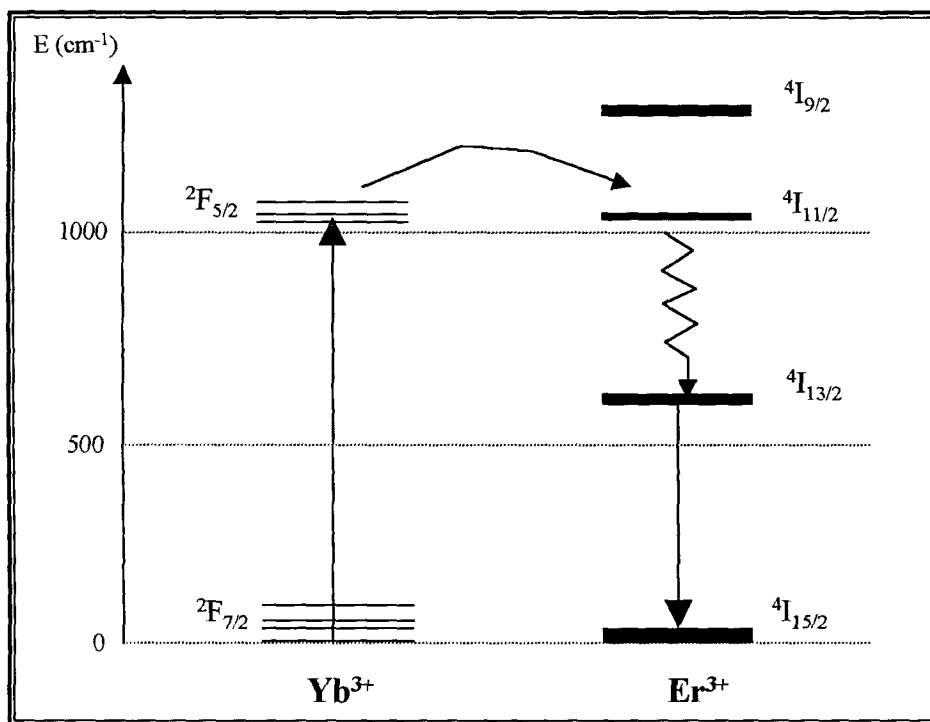


Figura 68 - Diagrama de energia para o Yb e Er.

(→ transição radiativa ,    transição não radiativa)

#### 4.12 – Testes de durabilidade química,

A Figura 69 apresenta o valor de pH das alíquotas das soluções aquosas mantidas a  $90^\circ\text{C}$ , recolhidas durante a imersão de vidros niobofosfatos com teores diversos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Durante os primeiros dias de imersão o pH atinge valores máximos e depois decai até estabilizar-se. Este comportamento pode ser explicado considerando-se que inicialmente ocorre a extração de íons metálicos, parte constituinte dos vidros e formação de hidróxidos, elevando o pH da solução aquosa. Numa segunda etapa, ocorre a quebra das ligações P-O-P da estrutura vítrea, formando grupos  $\text{P}(\text{OH})_4$  na solução e grupos P-O-H na superfície do vidro. Nesta etapa o pH continua aumentando.

Num terceiro estágio, o pH é reduzido através da condensação e repolimerização dos grupos P-O-H da superfície, formando uma camada passivadora. A partir desta etapa o pH é estabilizado, dando indícios de que este vidro apresenta uma resistência química. Pode-se observar que com o aumento do teor de nióbio, ocorre a redução da velocidade de dissolução.

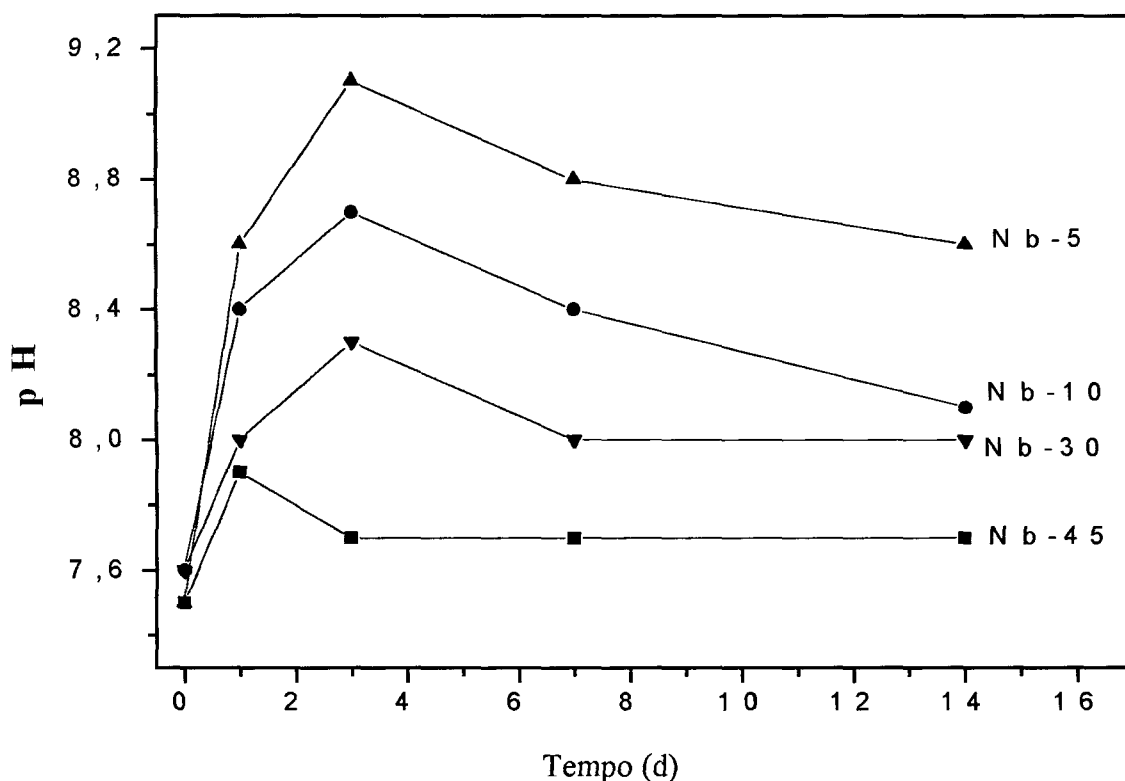


Figura 69- Valores de pH das alíquotas recolhidas durante imersão de vidros com teores variados de  $Nb_2O_5$  em água destilada mantida a  $90^\circ C$ .

A Tabela XVII apresenta os resultados da velocidade de dissolução em função do teor de  $Nb_2O_5$ . A ligação entre Nb e os demais elementos da estrutura amorfa é mais forte que dos grupos fosfatos puros, aumentando-se assim a resistência à dissolução.

Tabela XVII – Velocidade de dissolução em função do teor de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%mol)	R (g/cm <sup>2</sup> min <sup>-1</sup> )
5	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$
10	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$
30	$(5,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-9}$
45	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$

#### 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 70 apresenta micrografias obtidas por MEV de vidros niobofosfato contendo 5% em mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> antes e após o teste de imersão em água. Observou-se que a rugosidade da superfície aumenta devido à elevada extração de material da superfície. A Figura 71 apresenta micrografias obtidas por MEV para amostras contendo 30 e 45% mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> onde o ataque é evidentemente reduzido. Pode-se afirmar que a presença de nióbio aumenta a resistência ao ataque em meio aquoso. Os riscos nas micrografias foram introduzidos durante o processo de polimento das amostras observadas.

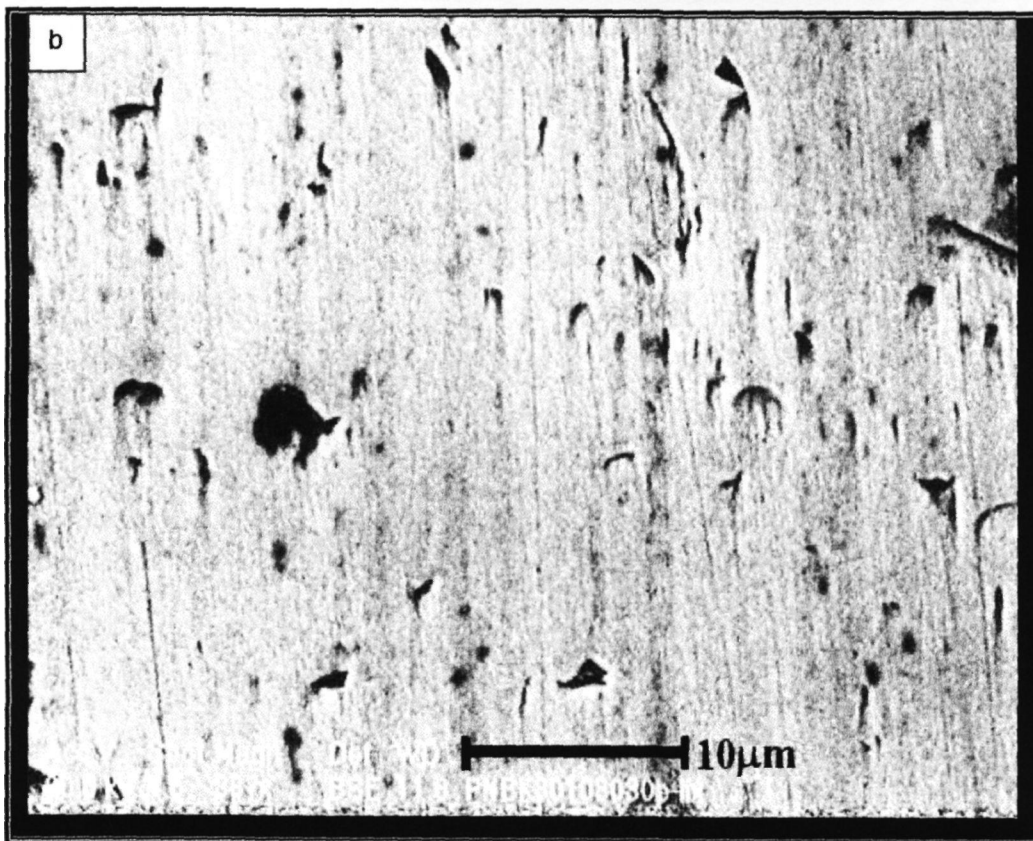
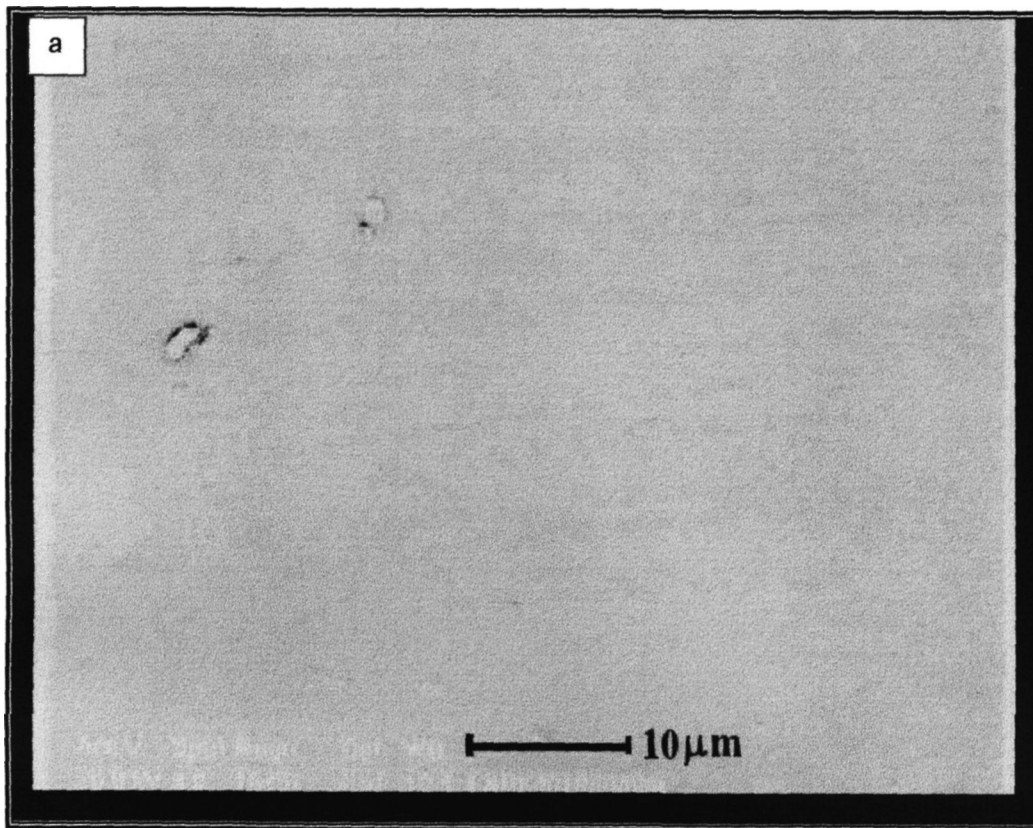


Figura 70 - Micrografias obtidas por MEV de vidros contendo 5% em mol de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : a) antes e b) após o teste de imersão em água.

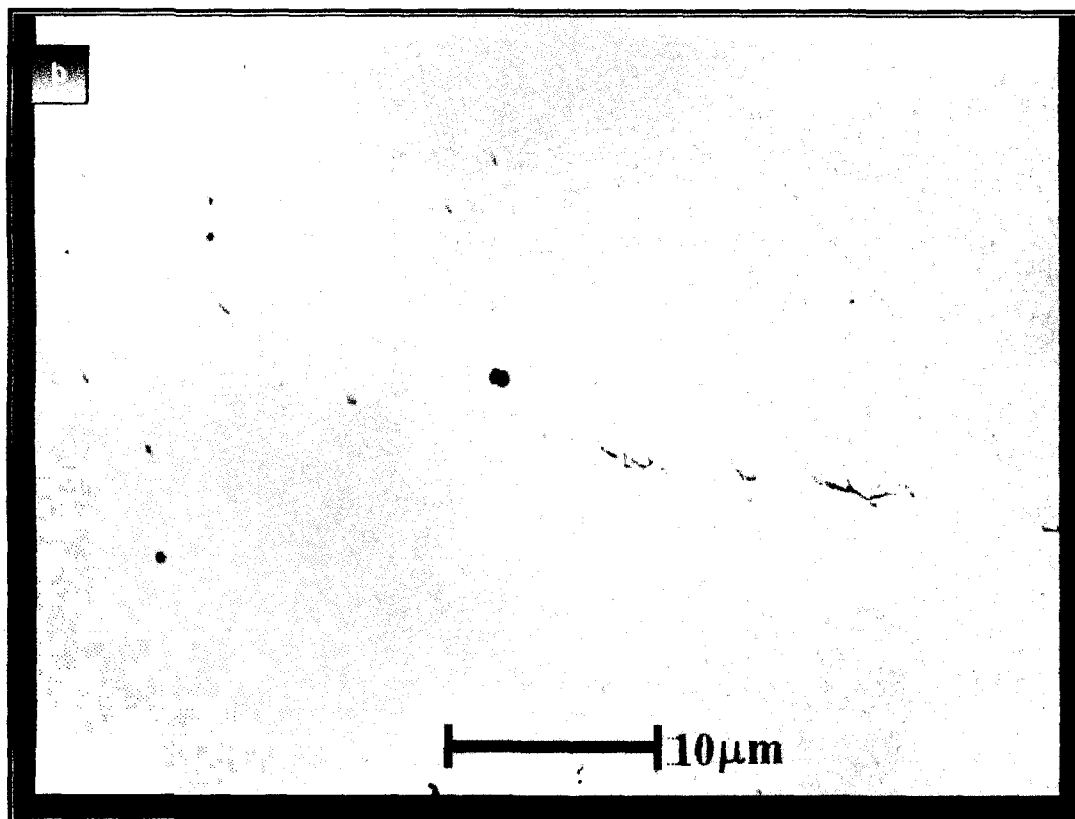
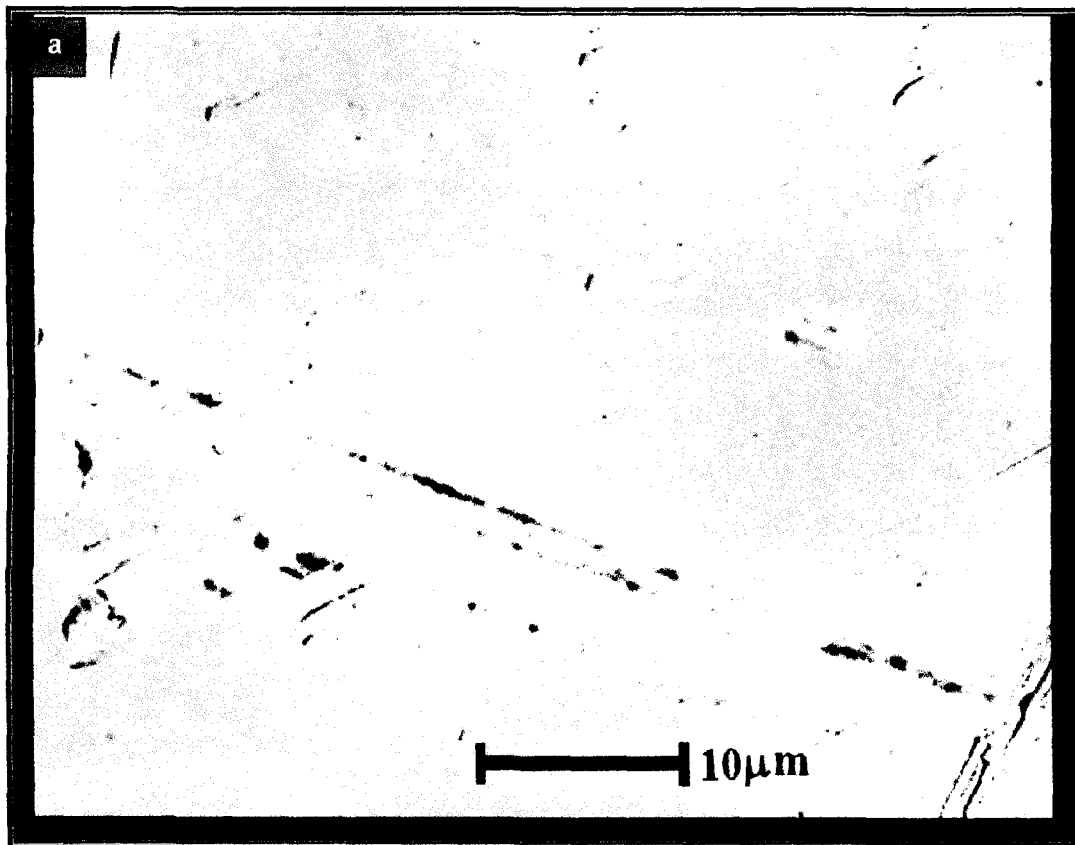


Figura 71 - Micrografias obtidas por MEV de vidros contendo: a) 30% em mol e b) 45% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , após o teste de imersão em água.

#### 4.14 – Medidas de Dureza

Pode ser observado, através da Figura 72, que os valores de dureza aumentam em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Sendo a dureza um índice de coesão reticular, essa grandeza está relacionada com a força de ligação entre os átomos que formam sua estrutura e o número de ligações presentes nas unidades básicas formadoras dos vidros.

O aumento do teor dos óxidos modificadores torna a estrutura de um vidro fosfato dominada por grupos  $\text{Q}^2$  e  $\text{Q}^3$ . Estes grupos apresentam cadeias bidimensionais e dímeros, respectivamente, e em consequência, um menor número de ligações entre as estruturas básicas. Foi observado que a dureza diminui em função da presença de óxidos modificadores alcalinos [71] e alcalinos terrosos [72]. Por outro lado, foi observado através da espectroscopia FTIR e Ramam, que com a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , são formadas estruturas de maior coordenação e que apresentam maior força de ligação entre seus átomos, e conseqüente aumento da dureza.

A Figura 73 apresenta uma micrografia obtida por microscopia óptica e pode ser observada uma indentação do tipo Knoop. Esta indentação não apresentou propagação de trincas.

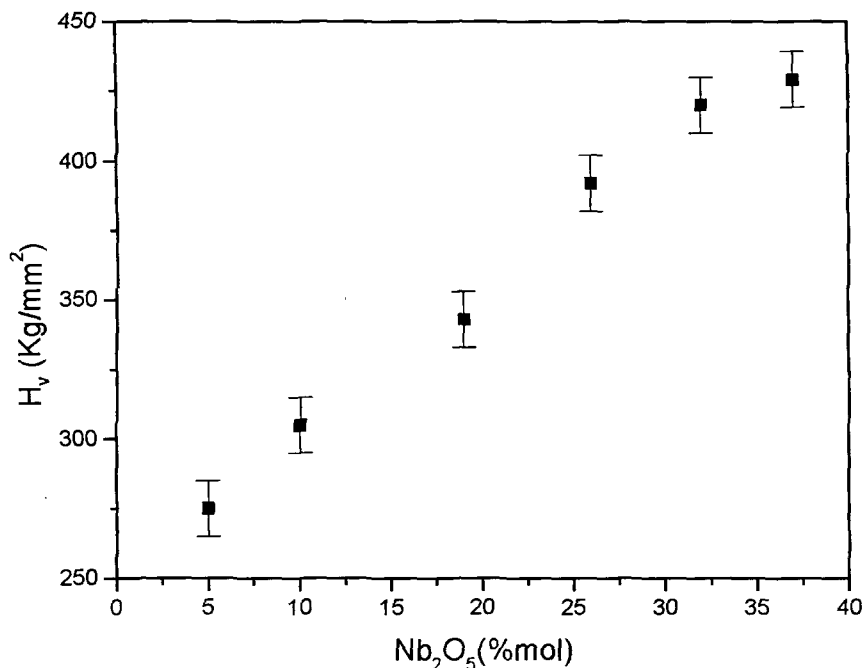


Figura 72 - Dureza Vickers em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

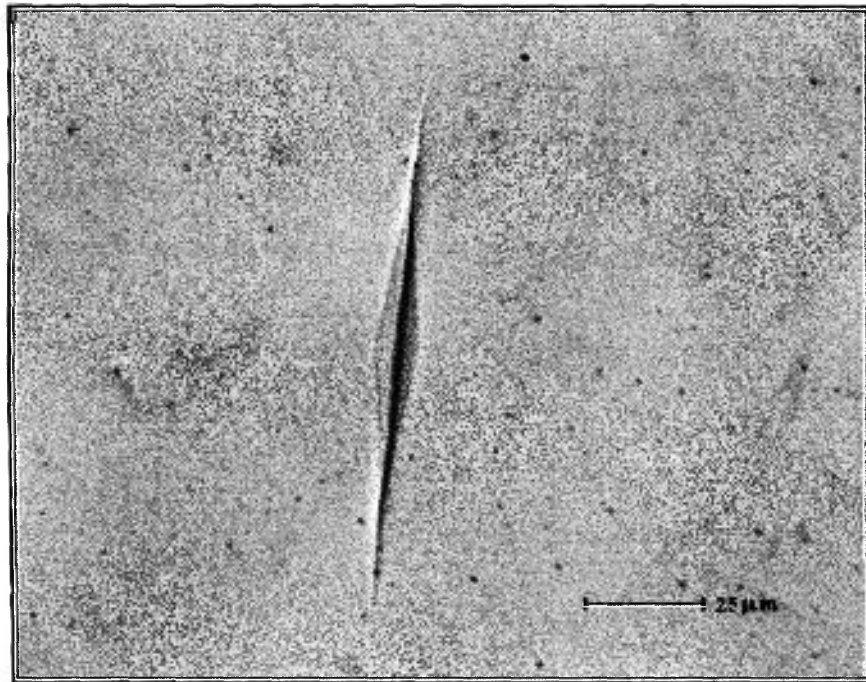


Figura 73 - Identação Knoop em um vidro contendo 10% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

#### 4.15 – Medidas do módulo de elasticidade.

A Figura 74 apresenta valores do módulo de elasticidade medidos para os vidros niobofosfatos em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Pode-se observar que o módulo de elasticidade aumenta em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

De acordo com a definição de módulo de elasticidade, seu valor será menor quanto maior for a deformação produzida em um corpo submetido a uma força de tração.

$$E = F \cdot l_0 / s \Delta l \quad (26)$$

onde  $E$  é o módulo de elasticidade,  $l_0$  é o comprimento inicial,  $\Delta l$  é a deformação,  $s$  a área da secção transversal e  $F$  a força aplicada.

O aumento do módulo de elasticidade em vidros, pode ocorrer pelo fortalecimento da estrutura vítrea, através da adição de íons intermediários e formadores que contribuem para o aumento da força de ligação e para o aumento do número de

coordenação, obtendo-se assim uma estrutura mais rígida que oferece maior resistência à deformação [51].

Este fato ocorre para os vidros niobofosfatos, nos quais a presença de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  contribui para a formação de uma estrutura composta por grupos mistos contendo P e Nb ligados a O e grupos octaédricos  $\text{NbO}_6$ . Estas estruturas oferecem maior número de coordenação e maior força de ligação entre seus átomos.

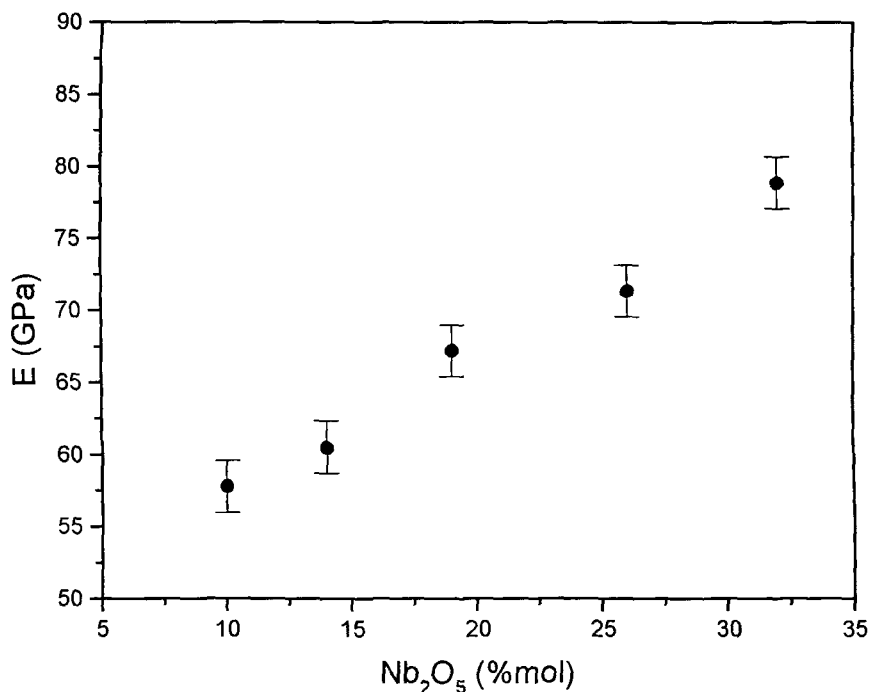


Figura 74 - Módulo elástico em função do teor de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em vidros niobofosfato.

#### 4.16 – Resistividade elétrica

A Figura 75 apresenta a resistividade elétrica em função da temperatura para vidros fosfatos contendo 10, 19 e 30% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Através destes resultados, a  $T_g$  pode ser estimada, observando-se a inflexão na curva de resistividade em função da temperatura. Os valores da  $T_g$  estimados por esta técnica são apresentados na Tabela XVIII.

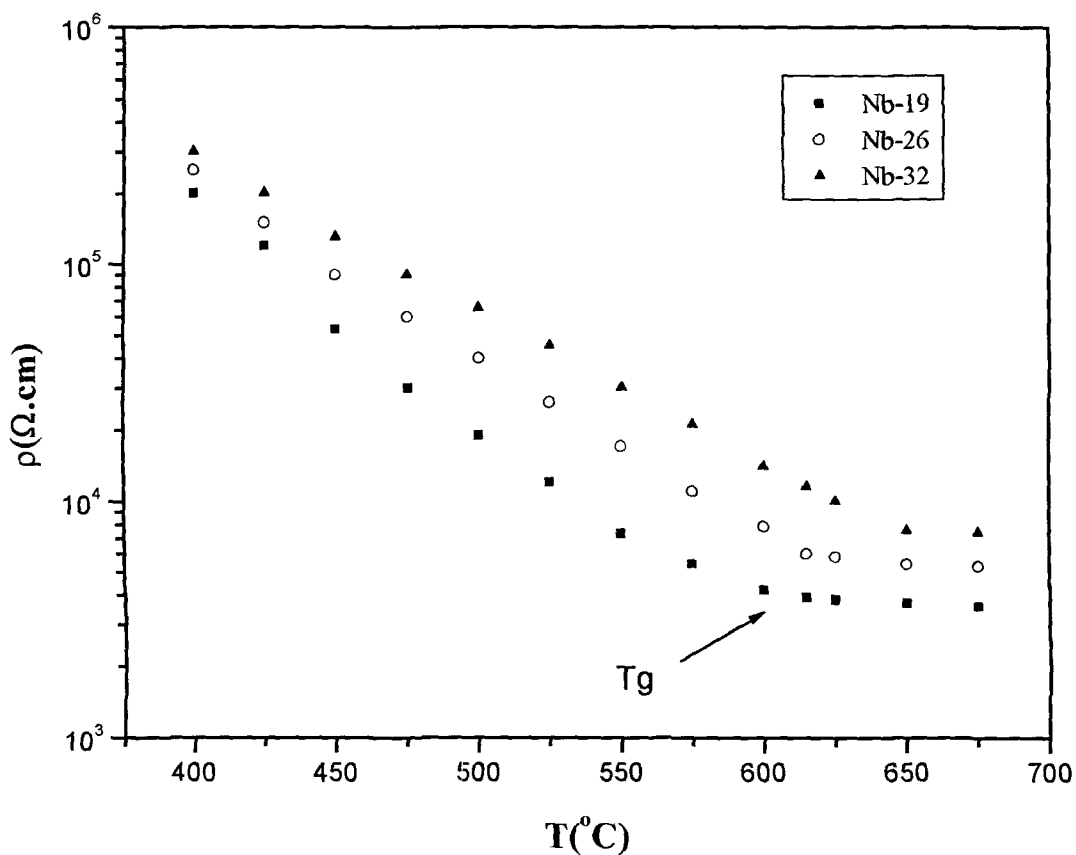


Figura 75 - Resistividade elétrica em função da temperatura, para vidros niobofosfatos com diferentes teores de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Tabela XVIII –  $T_g$  determinada através de medidas elétricas em função da temperatura para vidros niobofosfatos contendo 19, 26 e 32% em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mol)	$T_g$ (°C)
19	$580 \pm 5$
26	$601 \pm 5$
32	$610 \pm 5$

A Figura 76 apresenta a curva de Arrhenius para vidros do grupo 1 contendo 19, 26 e 32 % em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . As retas foram ajustadas através do método dos mínimos quadrados e as energias de ativação calculadas são 0,46eV, 0,51eV e 0,59 eV para os vidros contendo 19, 26 e 32 % em mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , respectivamente. A energia de

ativação aumenta com o aumento do teor de nióbio.

Este tipo de vidro apresenta condução iônica por mecanismos de saltos na estrutura e um comportamento previsto pela equação (3). Foi verificado em outros trabalhos, que a presença de  $V_2O_5$  e  $Ta_2O_5$  em vidros fosfatos contribuem para o aumento da energia de ativação, dificultando a mobilidade dos cátions responsáveis pela condução iônica [33]. Tanto para estes vidros como para os demais vidros fosfatos, a  $T_g$  e a viscosidade aumenta em função do teor de V, Ta ou Nb, reduzindo a condutividade elétrica e aumentando as componentes  $E_a$  e  $E_b$  da energia de ativação total. Foi também verificado anteriormente [33] que a condução iônica de íons alcalinos é menor em estruturas vítreas que apresentam coordenação octaédrica do que em vidros que apresentam apenas estrutura tetraédrica. Estes resultados estão em acordo com os resultados da Figura 76, onde a condução iônica diminui em função do aumento do teor de  $Nb_2O_5$ , já que o Nb assume posições com coordenação octaédrica.

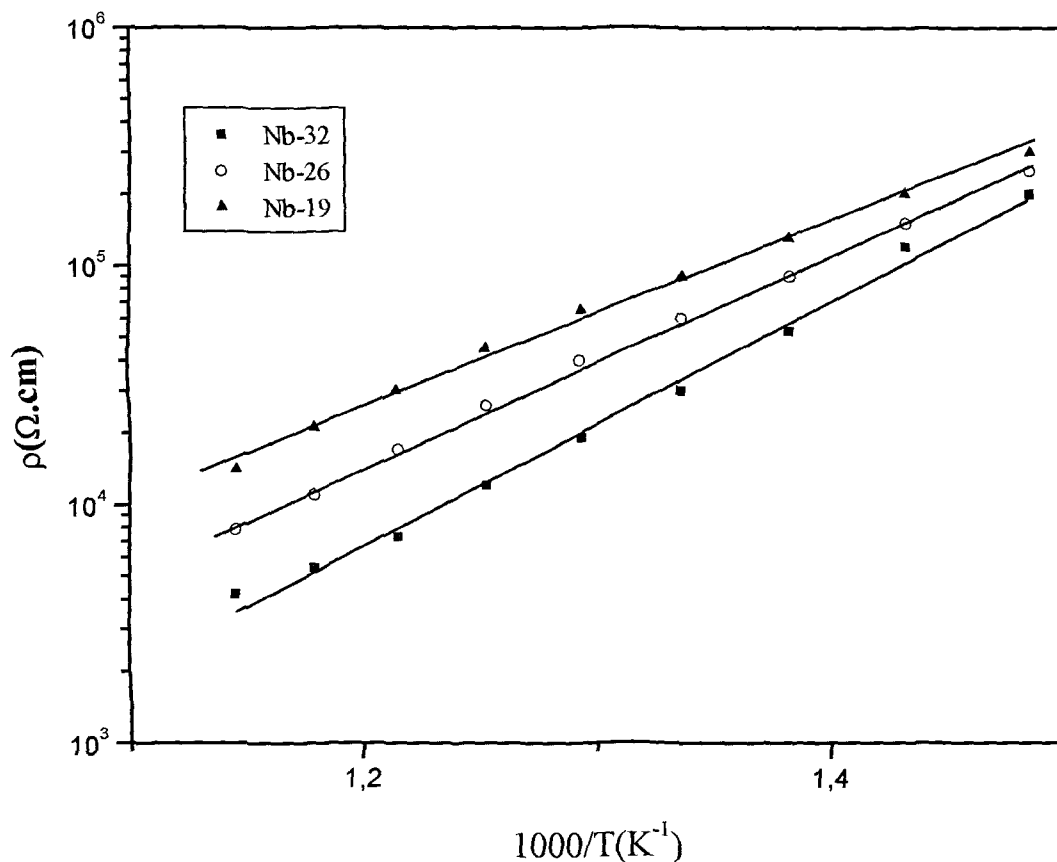


Figura 76 - Curva de Arrhenius para vidros do grupo I contendo 10, 19 e 32 % mol de  $Nb_2O_5$ .

## 5 – Conclusões

Os resultados de espectroscopia Raman e FTIR mostram que o nióbio atua como formador de estruturas vítreas em cadeias que apresentam ligações do tipo O-P-Nb-O-P-O e Nb-O-Nb, substituindo grupos fosfato em coordenação tetraédricas.

Esses vidros apresentam transparência óptica na faixa do visível e infravermelho (400 – 2500 nm). O limite de absorção (cut-off) variou entre 342 nm e 378nm em função do aumento do teor de Nb. Esta absorção é devido à transferência de carga entre  $O^{2-}$  e  $Nb^{+5}$ .

A durabilidade química, a  $T_g$ ,  $T_c$  e  $T_s$  aumentam consideravelmente com a adição de  $Nb_2O_5$ . A dureza e o módulo de elasticidade aumentam em função do aumento do teor de  $Nb_2O_5$  e estão em acordo com as variações estruturais identificadas por espectroscopia FTIR e Ramam.

A energia de ativação para a condutividade iônica aumenta em função do teor de  $Nb_2O_5$ , evidenciando a formação de grupos octaédricos.

A adição de elementos de terras-raras não altera expressivamente a estrutura vítrea original e possibilita a absorção e emissão nos comprimentos de onda de interesse tecnológico. Observou-se a transferência de energia no sistema co-dopado Yb-Er, permitindo a determinação do tempo de vida dos estados excitados e a eficiência de luminescência.

A transparência óptica na faixa do visível e infravermelho, o limite de absorção, a durabilidade química, o alto teor relativo de dissolução de íons de terras raras e a eficiência de luminescência destes vidros, são características adequadas para que este material seja um hospedeiro de íons de terras raras, e eventualmente origine um novo tipo de laser, que atue na faixa do infravermelho e visível. Para otimizar as propriedades de luminescência do  $Er^{3+}$ , é necessário que se reduza o teor de  $H_2O$  presentes na matriz.

## Referências Bibliográficas

- 1 - R. Zallen , The Physics of Amorphous Solids, John Wiley, N. Y., (1983), p.78.
- 2 - W. H. Zachariasen [1938], J. Am. Soc., **54** (1938) 3841.
- 3 - M. H. Cohen and D. Turnbull, Nature (London), **203** (1964) 964.
- 4 - A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids, **123** (1990) 129.
- 5 – A.A.Lebedev, Izv, Akad. Nauk. SSSR, Otd. Mat Estestv. Nauk, Ser.Fiz, (1937)381
- 6 - H. Rawson, Glass Science and Technology 3, Properties and Applications of Glass, Elsevier Sc. Public. Comp., N. Y., (1980). Chap.1.
- 7 – V.Goldschmidt, M.Norsk and M.Akriffer – Vindenskaps Akad I. Math-Naturwiss, **8** (1969)7.
- 8 – E. Plumat, La formation de systèmes pseudo-vitreux et pseudo-cristallins. Silic. Industr. **32** (1967) 5.
- 9 - G. Hagg, J Chem. Phys., **3** (1935) 42.
- 10 – K.H.Sun, J.Am.Ceram.Soc,**30** (1947)277.
- 11 – Cooper, A.R, “Zachariasen’s rules, Madelung constant, and network topology”. Phys. Chem Glasses **19**(1978) 4, 60
- 12 - B.C. Sales and L.A. Boatner, “Lead-Iron Phosphate Glass”, in Radioactive Waste Forms for the Future, Ed. W. Lutze and R.C. Ewing, North-Holland Publ, (1988)193.
- 13 – A.H.Khafagy, S.M.ElRabaie, A.A.Higazy, and A.S.Eid, Indian J.Phys. **74A**(4)433(2000),
- 14 - B.C. Sales and L.A. Boatner; J.Am.Ceram.Soc., **70** [9] (1987) 615.
- 15- W.S.Key and J.C. Miller, “Phosphate Glass for Photonics”, in ORNL Review, **27** [3] (1994) 12.
- 16 - I.W.Donald, J. Mater. Sci. **28** (1993) 2841.
- 17 - S.F. Anvari, C.A. Hogarth and G.R. Moridi, “Electrical Conductivity of Zinc-Barium Phosphate Glasses”, J. Mater. Sci. **26**, (1991) 3639.
- 18 – R. Pyare, L.J. Lal, V.C. Joshi, and V.K. Singh, “Leachability of Molybdenum from Ternary Phosphate Glasses”, J. Am. Ceram. Soc. **79** [5] (1996) 1334.

- 19 – Y.B.Peng, and D.E.Day, Glass technology, 32(5)(1991)166.
- 20 – J.R. Van Vazer, Structure and properties of the condensed phosphates, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 2, 639.
- 21 – K.P. Muller, Struktur und Eigenschaften von Glasern und glasbildenden Schmelzen. Teil III. Glastechn. Ber. 42 (1969) 3, 83.
- 22 – R.K. Brow, T.M. Alam, D.R. Tallant and R.J.Kirkpatrick, M.R.S Bulletin, Nov (1998) 63.
- 23 – U.Hoppe, G.Walter, R.Kranold, and D.Stachel, Structural specifics of phosphate glasses probed by diffraction methods: a review”, J. Non-Cryst.Sol, 263&264 (2000) 29.
- 24 – K.Endell, and H.Hellbugge, Angew.Chem. 53 (1940) 271.
- 25 – C. Daynand, and M.S.Graw, “Structural Investigations of Phosphate Glasses”, J. Matter. Sci. 31 (1996) 1945.
- 26 – S.T. Reis “Durabilidade Química de Vidros Sinterizados à Base de Fosfato de Ferro e Chumbo”, Tese de Doutorado, IPEN-USP, 1999.
- 27 - B. C. Scott and H. Rawson, Glass Technology, 14 (5) (1973) 115.
- 28 – A. El Jazouli, R. Brochu, J.C. Viala, R. Ohazcuaga, C. Delmas, and G. Le Flem. Ann. Chim. Fr. 7 (1982) 285.
- 29 – X. Zou and H. Toratani, “Radiation Resistance of Fluorophosphate Glasses for High Performance Optical fiber in the Ultraviolet Region”, J. Appl. Phys. 81 [8] (1997) 3354.
- 30 – S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, and L. Sarger, “Nonlinear Optical Properties for TiO<sub>2</sub> Containing Phosphate, Borophosphate, and Silicate Glasses, J. Appl. Phys. 81 [3], (1997) 1481.
- 31 - S.W. Martin, “Ionic Conduction in Phosphate Glasses”, J.Am.Ceram.Soc. 74 [8] (1991) 1767.
- 32 - P.W.S.K. Bandaranayake, D. Coppo and J.L.Souquet, “Solid State Ionics: Materials and Applications”, Proc. First Intern. Spring School & Symposium on Advances in Materials Science 15-20 March 1994, p. 301.
- 33 – F. Pernot, and R. Rogier, J. Matter. Sci, 28 (1993) 6676.
- 34 - N. Aranha, “Vidros Niobofosfatos: Preparação, Caracterização e Propriedades”, Tese de Doutorado, Unicamp, 1994.

- 35 – A. El Jazouli, J.C. Viala, C.Parent, G. Le Flem, and P.H. Genmuller, *J.Sol. State Chem*, **73** (1988) 433.
- 36 – E. Hecht and A.Zajac, "Optics", Addison-Wesley, Massachusetts (1974).
- 37 – C.K. Carniglia, "Improving the performance of interference coatings for high-power laser optics, *Opt. Mat*, **8**, 109 (1997).
- 38 - B. Struve and G. Huber, "Properties and Medical Applications of Near-IR Solid State Laser", *J de Phhysique IV*, 1, C 7-3, 1991.
- 39 – M. B, Camargo, L. Gomes and S.P, Morato, "Quantitative Analysis of Erbium Luminescence in LiYF<sub>4</sub> Doped With Low (1.41%) and High (38.5%) Er<sup>3+</sup> Concentrations", *Optical Materials*, **4** (1995) 597.
- 40 – L.C. Courrol, L. Gomes and S.P, Morato, "Quenching of the Total Luminescence of Ho<sup>3+</sup> in HoLiF<sub>4</sub> Crystals", *Physical Review B*, **51**,6,3344.
- 41 – P. Blanchfield, T. Hailing, A. Miller, G.A Saunders and B. Chapman, "Vibrational Anharmonicity of Oxides and Fluoride Scheelites", *J.Phys C*, **20**, 3851, (1983)
- 42- F. Auzel, "Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion activated solids, exemplified by minilaser materials, Centre National d'Etudes des Télécommunicatons, Paris (1992).
- 43 – W.M. Yen and P.M. Zelzer, "Laser spectroscopy of solids", Springer, Berlin (1996).
- 44 – Rasch.E and Hinrichsen, F.W, "Uber Eine Beziehung Zwischen Elektrischen Leitfähigkeit und Temperatur, *Z. Elektrochem*, **14** (1908) 41.
- 45 – Anderson, L and Stuart, D.A, "Calculation for Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods", *J. Am. Ceram. Soc*, **37** (1954) 12, 573.
- 46 – I.J. Mc Colm, "Ceramics Hardness", Plenum (1990).
- 47 – American Society for Testing and Materials, "Standard test for dynamic Young modulus, Shear modulus, and Poisson ratio for advanced ceramics by impulse excitation of vibration", ASTM C1259-94 , EUA (1994).
- 48 – D.E.Day, and F.Chen, "Corrosion of selected refractories by iron phosphate melts", *Ceram. Trans*,**93** (1999) 213.
- 49 – G. Demharter, "Struktureller einbau von Cr, Mn und V in silicat, borat, und

dermanaatglasern auf der grundlage magnetischer und optischer Messungen”, dissertat. Universitat, Berlin (1978).

50 – H.D. Megaw, Acta Crystallogr. Sect, **A24**, (1968)589.

51 – J.M.F.Navarro, “El Vidreo”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid, España (1991).

52 – C.Dayanand, R.V.G.K. Sarma, G. Bhikshamaiah, and M. Salagram, J.Non-Cryst.Solids **167** (1994) 122.

53 – A. Hruby, Czech.J.Phys, **B-22** (1972) 1187.

54 – R. Kranold, G. Walter, U. Lembke, T. Reker, and D. Stachel, j.Non-Cryst. Solids 232-**237**(1998)502.

55 – H. Rawson., “The relationship between liquidus temperature, bond strength and glass formation”, IV Cong. Intern. Verre, Paris, (1956).

56 – A. Paul, “Chemistry of Glasses”, Chaman and Hall, London, UK, (1982)

57 – R.C. Weast, M. J. Astle, “CRC handbook of chemistry and physics”, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

58 – G.A.C.M. Spierings, J.Non-Cryst.solids, **47** (1982) 421.

59 – Y. Abe, and D.E.Clerk, J.Mater.Sci. Lett, **9** (1990)244.

60 – W.M.Pontuschka, M. Sen, and C.G. Rouse, “Técnicas de preparação de vidros especiais”, Apostila do curso de pós-graduação, IFUSP, (1992).

61 – F.H. Jagosich, “Estudos espectroscópicos para o desenvolvimento dos meios laser ativos de  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Re}^{3+}$  no YLF, que operam na região de 3 microns”, dissertação de mestrado, IPEN, 2000.

62 – I.W.Donald, and P.W. Mc Millan, J. Mater. Sci, **13** (1978) 1151.

63 – A. Rulmont et al, Eur. J. Solid. Inorg, **40** (1980) 535.

64 – S.W. Martin., Eur. J. Solid. Inorg Chem, **28**, [1] (1991) 163.

65 – J.S. Andrade, A.G. Pinheiro, I.F. Vasconcelos, M.A.B. Araújo, M.A. Valente e A.S.B. Sombra, Journal of Physics and Chemistry of Solids **61** (2000) 899.

66 – M.Bouderbala, H. Mohmoh, A. Bahtat, M. Bahtat, M. Ouchetto, M. Druetta, and B.Elouadi, J. Non-Cryst.Solids, 259 (1999)23.

67 – S. Jiang, M. Myers, and N. Peyghambarian, J. Non-Cryst.Solids, **239** (1998)143.

68 – R.Balda, I.S. Ocariz, J. Fernandez, J.M.F. Navarro, and M.A. Arriandiaga, J. Phys.Condens. Matter, **12** (2000)10623.

69 – R.Koch, W.A.Clarkson, D.C.Hanna, S.Jiang, M.J.Myers, D. Rhonehouse, S.J. Hamlin, U. Griebner, and H. Schönagel, *Optics Commun*, **134** (1997)175.

70 – M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Quada, H. Maaref, A. Brenier and C. Garapon, *J. Phys. Condens. Matter* **12** (2000) 3181.

71 – L. Ainsworth, “The diamond pyramid hardness of glass in relation to the strength and structure of glass”, *J.Soc.Glass. Technol*, **38** (1954) 479.

72 – A. Petzold, F.G. Wishmann, H. Kamptz, “Die Mikroindruckhärte einiger Silikatgläser und ihre atomistische Deutung”, *Glastechn. Berlin*, **34** (1961) 56.