

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Eduar Enrique Carvajal Taborda

**Estudos de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de
chumbo, através de técnicas de espectroscopia óptica e
de ressonância magnética**

São Carlos,SP

2018

Eduar Enrique Carvajal Taborda

Estudos de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo, através de técnicas de espectroscopia óptica e de ressonância magnética

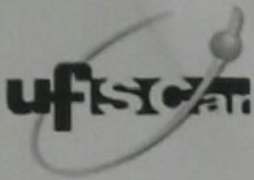
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Profa. Dra. Yara Galvão Gobato
Coorientador: Prof. Dr. José Pedro Donoso González

**São Carlos,SP
2018**

ERRATA

Carvajal Taborda, E. E. **Estudos de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo, através de técnicas de espectroscopia óptica e de ressonância magnética.** 2018. 145p. Tese (Doutorado em Física) - Departamento de Física, São Carlos,SP, 2018.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Eduar Enrique Carvajal Taborda, realizada em 04/12/2018:

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez
USP

Prof. Dr. Helder Vinicius Avanço Galeti
UFSCar

Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira
USP

Prof. Dr. Tomaz Catunda
USP

Prof. Dr. Cláudio José Magon
IFSC/USP

À minha família, especialmente à minha mãe, Norilsa.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me acompanharam de uma forma ou outra na realização deste trabalho:

Aos meus orientadores, Profa. Yara Galvão Gobato e Prof. José Pedro Donoso pelos conselhos, a orientação, ajuda, confiança e apoio constante. Muito obrigado!

Aos Professores Hellmut Eckert, Claudio Magon e Andrea de Camargo pelas discussões científicas, ajuda, conselhos e orientações constantes.

A todos meus amigos e colegas do Laboratório de Ressonância Magnética e LEMAF: Carsten, Marcos, Igor, Malte, Kassio, Maria, Mel, Walter, Reza, Rajesh e Tássia. Obrigado pela parceria e pelo aprendizado com vocês.

Aos amigos de outros grupos: Vinicius, Gisela, Deivy, Jorge, Martin, Benjamin e David, pelas discussões científicas e principalmente pela grande amizade que me ajudou a lidar com este desafio.

Aos meus amigos na Colômbia: Manuel, Mauricio e Ovidio pelas discussões acadêmicas, a amizade, a motivação e a enorme ajuda.

À minha família, especialmente a minha mãe Norilsa e os meus irmãos Alejandro e Juan por me dar a motivação permanente e incondicional. Muito obrigado!

À Capes, Fapesp e CNPq.

“If you have knowledge, let others light their candles in it.”

Margaret Fuller

RESUMO

Neste trabalho foram feitos dois estudos baseados nos vidros fluorogermanato e fluoroborato de chumbo ($GeO_2 - PbO - PbF_2$ e $B_2O_3 - PbO - PbF_2$) dopados com terras raras (Eu^{3+} , Yb^{3+}). As principais vantagens destes materiais são a sua estabilidade química e suas baixas energias de fônon comparados aos vidros óxidos, que faz deles materiais mais convenientes e eficientes em aplicações em campos como a óptica, eletrônica e em dispositivos lasers.

As técnicas de espectroscopia de absorção UV/Vis e de fotoluminescência foram usadas para obter informação óptica destes vidros e as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de onda contínua e pulsada, Ressonância Magnética Nuclear de Rotação de Ângulo Mágico (MAS NMR) e Raman foram usadas para obter informação estrutural dos mesmos.

No primeiro estudo foram preparados vidros no sistema $B_2O_3 - PbO - PbF_2$ e $GeO_2 - PbO - PbF_2$ nos quais foi aumentada a concentração de PbF_2 e foi adicionado Al_2O_3 com o intuito de estudar os efeitos que estes componentes geram nas propriedades ópticas e na estrutura. Neste sistema a presença de Al_2O_3 e o aumento de PbF_2 geraram efeitos positivos nas propriedades ópticas, como o aumento do tempo de vida e diminuição do fator alfa que são parâmetros ópticos associados à eficiência quântica do vidro e diminuição dos processos não radiativos no mesmo. As técnicas de ressonância magnética forneceram valiosa informação sobre as mudanças na estrutura, como a presença de átomos de ^{10}B , ^{11}B e ^{27}Al na segunda esfera de coordenação da terra rara no caso dos vidros boratos, a ausência de ^{207}Pb e ^{19}F e a incorporação de ^{27}Al nesta segunda esfera como consequência da adição de Al_2O_3 nos vidros germanatos. Observou-se também uma diferença considerável de concentração relativa de B^{III} e B^{IV} e a criação de mais ligações $Al - F$ e deslocamentos do deslocamento químico como consequência do aumento de $[PbF_2]$ e a adição de Al_2O_3 . Estes resultados sugerem uma grande influência das mudanças da estrutura observadas nas propriedades ópticas dos vidros estudados.

No segundo estudo foi preparado o sistema combinado borato-germanato $(40 - x)GeO_2 - xB_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2$ com $x = 5, 10, 20, 30, 35$, em que foi substituído o reagente de alto custo GeO_2 por B_2O_3 com o intuito de se obter um vidro de baixo custo que combine as propriedades de ambos os sistemas borato e germanato. Os resultados de espectroscopia óptica mostraram que a substituição de GeO_2 por B_2O_3 faz mais evidente a estreita relação que pode existir entre eficiência dos íons de terra rara e a diminuição dos processos não radiativos no vidro. Os resultados de ressonância magnética confirmam a presença de ^{11}B , ^{10}B e ^{27}Al e ^{207}Pb na segunda esfera de coordenação da terra rara e que as concentrações relativas de B^{III} , B^{IV} , Al^{IV} , Al^V e Al^{VI} têm uma resposta progressiva

com a substituição de GeO_2 por B_2O_3 .

Este importante resultado evidencia a possível correlação entre a estrutura e as propriedades ópticas, reforçando a hipótese da forte influência que tem a estrutura na otimização das propriedades ópticas dos vidros. Finalmente, os resultados aqui obtidos sugerem a possibilidade de fabricar vidros com boas propriedades ópticas, combinando as propriedades dos vidros boratos e germanatos e garantindo um baixo custo.

Palavras-chave: vidros fluoroborato de chumbo, vidros fluorogermanato de chumbo, espectroscopia óptica, RPE de onda contínua, ESEEM, MAS NMR, propriedades ópticas, estrutura.

ABSTRACT

In this work two studies on rare earth-doped (Eu^{3+} , Yb^{3+}) lead fluorogermanate ($GeO_2 - PbO - PbF_2$) and fluoroborate glasses ($B_2O_3 - PbO - PbF_2$) were investigated. The main advantages of these glasses are their chemical stability and low phonon energy compared to many oxide-based glasses which make these materials excellent candidates for applications in optical, electronic, and laser devices.

The UV/Vis absorption and photoluminescence techniques were used for obtaining optical information while Electron paramagnetic resonance (EPR) (continuous wave and pulsed), Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) and Raman techniques were used to obtain structural information of these glasses.

In the first study $GeO_2 - PbO - PbF_2$ and $B_2O_3 - PbO - PbF_2$ composition glasses in which PbF_2 was increased and Al_2O_3 was added for the purpose of knowing the effect of these reagents on the optical parameters and the structure. The optical studies suggested the presence of Al_2O_3 and PbF_2 can generate positive effects on the optical properties for instance, their addition increased the lifetime and decreased the alpha factor which are parameters related to the quantum efficiency and non-radiative processes in these glasses.

Magnetic resonance techniques provided information about changes on the structure such as the presence of ^{10}B , ^{11}B and ^{27}Al atoms in the second coordination sphere of the rare earth for borate glasses and absence of ^{207}Pb and ^{19}F atoms and incorporation of ^{27}Al in this second sphere as a result of Al_2O_3 addition in germanate glasses. As result of increasing the PbF_2 and Al_2O_3 the ratio B^{III} / B^{IV} increases, more Al-F bonds are formed and shift of the main F peaks were observed. These results suggest a strong influence of the change of the structure on the optical properties of these glasses.

In the second study oxyfluoride glasses of the compositions $(40 - x)B_2O_3 - xGeO_2 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2$ where $x = 5, 10, 20, 30, 35$ were prepared to gain the benefits of both compositions matrix, replacing the expensive GeO_2 component by B_2O_3 . The idea was to obtain glasses with good optical properties and low cost. The addition of Al_2O_3 is expected to produce local field variations around rare ions and such changes may have strong bearing on luminescent transitions of these ions. The optical results show that substitution of GeO_2 by B_2O_3 reveals the close relationship between the quantum efficiency of the rare earth and decreasing of the non-radiative processes. The results of magnetic resonance confirm the presence of ^{11}B , ^{10}B and ^{207}Pb in the second coordination sphere of rare earth. The relative concentrations of B^{III} , B^{IV} , Al^{IV} , Al^V , and Al^{VI} have a progressive response with the substitution of GeO_2 by B_2O_3 . This is an important result because shows the possible correlation between the structure and the optical properties,

reinforcing the hypothesis of the crucial role of the structure for achieving the desired optical properties.

Finally, the results obtained in this work suggest the possibility of fabricating glasses with good optical properties, mixing the properties of both glasses, borate and germanate and being more economically priced.

Keywords: lead oxyfluoride glasses, optical spectroscopy, EPR–CW, Pulsed EPR, ES-EEM, MAS NMR, optical properties, structure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação gráfica da entalpia versus temperatura de uma sustância vitrea mostrando quatro estados distintos: liquido, liquido super-resfriado, vidro e cristal. T_m e T_g representam a temperatura fusão e a temperatura de transição vitrea. O destino final de um vidro (em um tempo infinito) é a cristalização. Fonte: adaptada de (ZANOTTO; MAURO, 2017).	34
Figura 2 – Diagrama de energia que mostra a diferença entre fluorescência e fosforescência. Fonte: adaptada de (RENISHAW., 2018.)	37
Figura 4 – Seção transversal de absorção de um vidro (linha pontilhada) e uma vitrocerâmica (linha contínua), ambos oxifluoretos. Fonte: (MORTIER; AUZEL, 1999).	39
Figura 5 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção óptica.	39
Figura 6 – Diagrama de energia para as interações que originam as linhas Stokes, Anti-Stokes e Rayleigh. S_1 , S_2 e S_3 representam os níveis de energia com maior nível de energia vibracional. Fonte: adaptada de (RENISHAW PLC., 2018)	41
Figura 7 – Arranjo experimental de um equipamento Raman moderno. Fonte: adaptada de (DOUGLAS A. SKOOG, 2008).	42
Figura 8 – Níveis de energia para um elétron ($S = 1/2$) em um campo magnético B_0 . Fonte: Adaptada de (RICO, 2007; TABORDA, 2011)	45
Figura 9 – Curva de absorção de microondas e sua primeira derivada que é o espectro obtido no equipamento de RPE. Fonte: Adaptada de (GANCEDO, 2007; RICO, 2007)	46
Figura 10 – Esboço do espectro RPE com interação hiperfina. Fonte: adaptada de (RICO, 2007; TABORDA, 2011)	47
Figura 11 – Diagrama de blocos de um equipamento de RPE de onda contínua. Fonte: adaptada de (GANCEDO, 2007)	48
Figura 12 – Rotação da magnetização devido à aplicação de um pulso de b) $\pi/2$ e c) π . Fonte: adaptada de (LIMA, 2006)	48
Figura 13 – Relaxação da magnetização depois da aplicação de um pulso de $\pi/2$.	49
Figura 14 – Evolução temporal da magnetização a) no eixo x e b) no eixo y , perto da condição de ressonância $\Omega \neq 0$. Fonte: (LIMA, 2006)	50
Figura 15 – Descrição do FID de pacotes de spin. Fonte: (LIMA, 2006).	51
Figura 16 – Técnica para produzir ecos de spin. Fonte: (LIMA, 2006).	52
Figura 17 – Sequência de pulsos de Carr–Purcell–Meiboom–Gill. (LIMA, 2006).	52

Figura 18 – Formação do eco estimulado a) sequência de pulsos b) Magnetização no plano xy depois da aplicação do primeiro pulso. c) Magnetização depois da aplicação do segundo pulso. d) Magnetização depois do terceiro pulso. e) Refocalização da magnetização depois de um tempo $t = T + \tau$ e criação do eco estimulado. Fonte: (LIMA, 2006).	53
Figura 19 – Técnica de ESEEM. A separação entre os pulsos causa um decaimento do eco observado. Fonte: figura 1.19a: adaptada de (LIU et al., 2015)	54
Figura 20 – Variação da modulação de alguns átomos em função de τ . Estes valores foram simulados em campo magnético estático $B_0 = 3386 G$.	55
Figura 21 – Diagrama esquemático de um equipamento de RPE pulsado. Fonte: (LIMA, 2006).	56
Figura 22 – O deslocamento químico depende da orientação da posição da nuvem eletrônica elipsoidal com respeito ao campo magnético externo. Fonte: (LEONOVA, 2009)	58
Figura 23 – Definição do ângulo θ na interação dipolar.	59
Figura 24 – Núcleo quadrupolar interagindo com Campos elétricos e magnéticos. Fonte: adaptada de (LEONOVA, 2009).	60
Figura 25 – Núcleo quadrupolar interagindo com campos elétricos e magnéticos. Fonte: adaptada de (LEONOVA, 2009)	61
Figura 26 – Formas do espectro para um núcleo quadrupolar A) Efeito da interação de primeira ordem nas transições satélites B) Efeito do alargamento da transição central devido à interação de segunda ordem. Fonte: adaptada de (MACKENZIE; SMITH, 2001)	62
Figura 27 – Efeitos da rotação da amostra no caso do MAS NMR. Fonte: adaptada de (OTTAWA, 2018)	63
Figura 28 – Diagrama de um equipamento de MAS NMR. Fonte: adaptada de (MACKENZIE; SMITH, 2001)	64
Figura 29 – Lei de Bragg. A reflexão de Bragg pode produzir-se unicamente para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. Fonte: adaptada de (W. SMITH, 1998).	65
Figura 30 – Diagrama de uma curva de DSC em um vidro. Fonte: adaptada de (FERNANDES, 2010).	66
Figura 31 – Processo de preparação dos vidros usado neste trabalho.	68
Figura 32 – DSC do vidro germanato e borato.	73
Figura 33 – Espectros de absorção óptica dos vidros germanatos.	74
Figura 34 – Espectros de absorção óptica dos vidros boratos.	74
Figura 35 – Espectros de emissão dos vidros germanato e borato com as transições observadas. 0. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, 1. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, 2. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, 3. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, 4. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.	76

Figura 36 – Espectros de excitação de vidro borato e germanato. As transições entre 430 nm e 450 nm foram usadas para o cálculo da energia de fônon.	78
Figura 37 – Espectros de excitação das amostras borato e germanato.	78
Figura 38 – Decaimento e ajuste exponencial das amostras germanato e borato.	79
Figura 39 – Espectros Raman das amostras germanato.	81
Figura 40 – . Espectros Raman das amostras borato. 1. Pico Bosônico, 2. Pb altamente coordenado, 3. Vibrações de $Pb - O$ em forma de PbO_4 , 4. Unidades de metaborato em forma de anel, 5. Unidades de metaborato em forma de linear, 6. Unidades de ortoborato e diborato, 7. Unidades de piroborato.	82
Figura 41 – Espectros de emissão das amostras B3-xEu.	83
Figura 42 – Espectros de excitação das amostras B3-xEu.	83
Figura 43 – σ_a vs $[EuF_3]$. As linhas pontilhadas servem só como uma guia para os olhos.	85
Figura 44 – Espectro RPE dos vidros boratos e germanatos em temperatura ambiente.	86
Figura 45 – EDFS da amostra B3-0.5Eu, na temperatura de 6K.	87
Figura 46 – Espectro de ESEEM da amostra B3-0.5Eu, na temperatura de 6 K.	88
Figura 47 – Variação dos pontos cegos de ^{10}B e ^{11}B . Em 100 ns e 160 ns encontram-se os pontos mínimos e máximos de ^{11}B o que implica um aumento da intensidade relativa $^{11}B/^{10}B$ como observado na figura 46.	88
Figura 48 – EDFS das amostras germanato dopadas com Yb^{+3}	89
Figura 49 – EDFS das amostras borato dopadas com Yb^{+3}	89
Figura 50 – Espectro de ESEEM das amostras germanatos. T=6 K.	91
Figura 51 – Espectro de ESEEM das amostras boratos. T=6 K.	92
Figura 52 – Espectros de RMN de ^{11}B das amostras borato estudadas. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.	94
Figura 53 – Espectro de RMN de ^{19}F das amostras germanatos.	96
Figura 54 – Espectro de RMN de ^{19}F das amostras borato.	96
Figura 55 – Espectro de RMN de ^{27}Al das amostras borato e germanato com de Al_2O_3	98
Figura 56 – Envelopes das amostras germanato.	100
Figura 57 – Envelopes de ^{207}Pb das amostras germanato.	100
Figura 58 – Medidas de DSC dos vidros Borato–Germanato e amostras puras borato e germanato	102
Figura 59 – Fator α vs Tempo de Vida.	103
Figura 60 – Transições em 438 nm e 450 nm presentes nos vidros borato-germanato.	104
Figura 61 – Densidade versus $[GeO_2]$	105

Figura 62 – Espectros Raman das amostras borato–germanato e valores extremos. 1. <i>Pb</i> altamente coordenado, 2. Vibrações de <i>Pb–O</i> em forma de <i>PbO₄</i> 3. vibrações de estiramento e flexão de <i>GeO₄</i> (<i>stretching</i> e <i>bending</i>). 4. vibrações de estiramento de ligações <i>Ge–O</i> , 5. Unidades de metaborato em forma de anel, 6. Unidades de metaborato em forma linear. 7. Vibrações de estiramento da ligação <i>GeO₆</i> em simetria octaédrica, 8. Unidades de ortoborato e diborato, 9. Unidades de piroborato.	106
Figura 63 – Espectros Raman das amostras borato–germanato e valores extremos. 6. Unidades de metaborato em forma de linear, 7. Vibrações de estiramento da ligação <i>GeO₆</i> em simetria octaédrica, 8. Unidades de ortoborato e diborato, 9. Unidades de piroborato.	107
Figura 64 – EDFs das amostras borato–germanato e amostras puras dopadas com <i>0.2YbF₃</i> . 1. <i>0GeO₂ – 39.8B₂O₃</i> , 2. <i>5GeO₂ – 34.8B₂O₃</i> 3. <i>9.8GeO₂ – 30B₂O₃</i> 4. <i>19.8GeO₂ – 20B₂O₃</i> 5. <i>29.8GeO₂ – 10B₂O₃</i> 6. <i>34.8GeO₂ – 5B₂O₃</i> 7. <i>39.8GeO₂ – 0B₂O₃</i>	109
Figura 65 – CG vs [<i>GeO₂</i>] para as amostras borato–germanato. Os valores de CG dos vidros puros borato e germanato também foram incluídos como referência.	109
Figura 66 – Espectro de ESEEM da amostra <i>5GeO₂ – 34.8B₂O₃</i>	110
Figura 67 – Espectros de ¹¹ <i>B</i> dos vidros borato–germanato.	111
Figura 68 – Deconvolução da amostra <i>5GeO₂ – 35B₂O₃</i> . As deconvoluções das amostras restantes foram feitas da mesma forma.	111
Figura 69 – Variação da concentração relativa de <i>B^{III}</i> e <i>B^{IV}</i> como uma função da concentração de <i>GeO₂</i>	112
Figura 70 – Espectros de ¹⁹ <i>F</i> das amostras borato germanato.	113
Figura 71 – Deconvolução de uma das amostras borato germanato.	114
Figura 72 – Concentração vs concentração de <i>GeO₂</i>	115
Figura 73 – Espectro de ²⁷ <i>Al</i> das amostras borato–germanato e amostras puras borato e germanato.	117
Figura 74 – Espectro de ²⁷ <i>Al</i> das amostras borato–germanato e amostras puras borato e germanato.	118
Figura 75 – Espectros de ²⁰⁷ <i>Pb</i> das amostras borato–germanato.	118
Figura 76 – CG vs <i>GeO₂</i> . Os vidros borato–germanato apresentam um bom ajuste linear com <i>r²</i> = 0,98.	119
Figura 77 – Fator alfa vs CG (EDFs) vs CG (²⁰⁷ <i>Pb</i>).	120
Figura 78 – Fator alfa vs <i>Al^{IV}</i> vs <i>B^{III}</i>	121
Figura 79 – LT vs CG(EDFs) vs CG(²⁰⁷ <i>Pb</i>).	122
Figura 80 – LT vs CG (²⁰⁷ <i>Pb</i>) vs <i>Al^{IV}</i>	122
Figura 81 – Difratoograma das amostras borato e germanatos aqui estudadas.	135

Figura 82 – Espectro EPR dos vidros boratos e germanatos em 6 K.	135
Figura 83 – Curvas de decaimento dos boratos e germanatos.	136
Figura 84 – Espectros de RPE de onda continua das amostras borato–germanato. .	137
Figura 85 – Espectros de emissão das amostras borato–germanato e amostras puras.	138
Figura 86 – Espectros de excitação das amostras borato–germanato e amostras puras.	139
Figura 87 – Curvas de decaimento da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow 7_2^F$ dos vidros borato–germanato e ajustes exponenciais.	140
Figura 88 – EDFS da amostra $5GeO_2 - 33.5B_2O_3$	141
Figura 89 – Espectro de ESEEM da amostra $5GeO_2 - 33.5B_2O_3$	141
Figura 90 – Espectro de ESEEM da amostra $9.8GeO_2 - 30B_2O_3$	142
Figura 91 – Espectro de ESEEM da amostra $19.8GeO_2 - 20B_2O_3$. $T = 6$ K.	143
Figura 92 – Espectro de ESEEM da amostra $29.8GeO_2 - 10B_2O_3$. $T = 6$ K	143
Figura 93 – Espectro de ESEEM da amostra $34.8GeO_2 - 5B_2O_3$. $T = 6$ K	144
Figura 94 – Espectro de ESEEM da amostra $39.8GeO_2 - 0B_2O_3$. $T = 6$ K	144
Figura 95 – Espectro de ESEEM da amostra $0GeO_2 - 39.8B_2O_3$. $T = 6$ K	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Amostras estudadas, com $x = 0,0, 0,2, 0,5$ % mol e $TR = Eu, Yb$	71
Tabela 2 – T_g e T_c de vidros germanatos e boratos.	72
Tabela 3 – Valores de σ_{a1} , σ_{a2} , ρ e N de vidros germanatos e boratos.	75
Tabela 4 – Fator σ das amostras estudadas.	76
Tabela 5 – Energias de fônon das amostras estudadas.	79
Tabela 6 – Tempos de vida calculados para as amostras indicadas.	80
Tabela 7 – Valores calculados do fator α , energia de fônon e tempo de vida das amostras B3-xEu.	84
Tabela 8 – Seções transversais de choque, densidade e número de íons por centímetro cubico.	84
Tabela 9 – Centros de gravidade das amostras germanato e borato.	90
Tabela 10 – Resultados das deconvoluções das formas de linha para as amostras borato.	93
Tabela 11 – Resultados das deconvoluções das formas de linha para as amostras borato.	97
Tabela 12 – Parâmetros obtidos da deconvolução das formas de linha do ^{27}Al . Neste caso temos que: $\delta_{iso} = 1$ ppm, $\delta dCSA = 0,5$ ppm e $\delta Cq = 0,1$ MHz.	99
Tabela 13 – Centro de gravidade dos envelopes dos espectros de ^{207}Pb	99
Tabela 14 – Temperaturas de transição vítrea do sistema borato–germanato. Os valores extremos também foram adicionados como referência.	102
Tabela 15 – Parâmetros ópticos das amostras borato–germanato e amostras puras.	103
Tabela 16 – Seções de transversais de choque, densidade e número de íons por centímetro cubico das amostras borato-germanato.	104
Tabela 17 – Resultados das deconvoluções de ^{11}B das amostras borato–germanato	112
Tabela 18 – Resultados das deconvoluções dos espectros de ^{19}F das amostras borato–germanato.	114
Tabela 19 – Parâmetros obtidos da deconvolução das formas de linha do ^{27}Al . Neste caso temos que: $\delta_{iso} = 1$ ppm, $\delta dCSA = 0,5$ ppm e $\delta Cq = 0,1$ MHz.	116
Tabela 20 – CG das amostras borato–germanato e vidros puros. $\Delta CG = 0,02 \times 10^3 ppm$	119

SUMÁRIO

1	Introdução	29
2	Conceitos Teóricos	33
2.1	Vidros	33
2.1.1	Vidros fluoroborato e fluorogermanato de chumbo	34
2.2	Espectroscopia Óptica	36
2.2.1	Espectroscopia de Fotoluminescência	36
2.2.2	Espectroscopia de Absorção Óptica	37
2.3	Espectroscopia Raman	39
2.4	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	42
2.4.1	Hamiltoniano de Spin	42
2.4.1.1	Interação Zeeman Eletrônica	42
2.4.1.2	Interação Hiperfina	43
2.4.1.3	Interação de Campo Zero	43
2.4.1.4	Interação Zeeman Nuclear	44
2.4.1.5	Interação Quadrupolar Nuclear	44
2.4.1.6	Hamiltoniano de Abragam-Pryce	45
2.4.2	RPE de Onda Contínua	45
2.4.3	Pulsos e Pacotes de Spin	47
2.4.4	Eco de Spins	51
2.4.5	Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) de 3 pulsos	52
2.4.5.1	Echo Detected Field Sweep (EDFS)	55
2.4.6	Arranjo experimental em RPE pulsado	55
2.5	Ressonância Magnética Nuclear	56
2.5.1	Hamiltoniano Efetivo	56
2.5.1.1	Interação Zeeman Nuclear	57
2.5.1.2	Interação de Deslocamento Químico	57
2.5.1.3	Interação Dipolar	59
2.5.1.4	Interação Quadrupolar Nuclear	60
2.5.1.5	Interação de Troca (H_{JJ})	61
2.5.2	RMN de Rotação de Ângulo Mágico (MAS NMR)	62
2.5.3	Pulsos e procedimento experimental em RMN	63
2.6	Difração de Raios X (DRX)	64
2.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	65
3	Procedimento Experimental	67
3.1	Preparação dos vidros fluorogermanato e fluoroborato de Chumbo	67

3.1.1	Preparação de Vidros fluoborato e fluogermanato de chumbo com adição de Al_2O_3 e PbF_2	67
3.1.2	Preparação de Vidros fluoborato-germanato de chumbo	67
3.2	Difração de Raios X (DRX)	68
3.3	Calorimetria Diferencial de Varredura	69
3.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	69
3.5	Espectroscopia de Absorção Óptica	69
3.6	RPE pulsado	69
3.7	MAS NMR	70
4	Efeitos ópticos e estruturais da adição de PbF_2 e Al_2O_3 em vidros fluorogermanatos e fluoroboratos de Chumbo	71
4.1	Difração de raios X	72
4.2	Calorimetria diferencial de varredura	72
4.3	Espectroscopia Óptica	73
4.3.1	Absorção Óptica	73
4.3.2	Emissão óptica	75
4.3.3	Excitação óptica	77
4.3.4	Tempos de vida da excitação	79
4.4	Espectroscopia Raman	80
4.5	Vidros Oxifluoretos de Chumbo dopados com diferentes concentrações de Európio	82
4.6	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	84
4.6.1	RPE de Onda Contínua	84
4.6.2	Ressonância Paramagnética Eletrônica Pulsada	85
4.6.2.1	Amostras dopadas com EuF_3	85
4.6.2.2	Amostras dopadas com YbF_3	87
4.7	Resultados de RMN	93
4.7.1	RMN de ^{11}B	93
4.7.2	RMN de ^{19}F	94
4.7.3	RMN de ^{27}Al	97
4.7.4	RMN de ^{207}Pb	99
5	Correlações entre as propriedades ópticas e a estrutura em vidros oxifluoretos em sistema misto Borato-Germanato	101
5.1	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	101
5.2	Espectroscopia Óptica	102
5.3	Espectroscopia Raman	105
5.4	Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	107
5.4.1	RPE de Onda Contínua	107
5.4.2	Ressonância Paramagnética Eletrônica Pulsada	108

5.4.2.1	EDFS e ESEEM de Eu^{2+}	108
5.4.2.2	EDFS e ESEEM de Yb^{3+}	108
5.5	Ressonância Magnética Nuclear	110
5.5.1	RMN de ^{11}B	110
5.5.2	RMN de ^{19}F	112
5.5.3	RMN de ^{27}Al	116
5.5.4	RMN de ^{207}Pb	117
5.6	Correlações	118
6	Conclusões	123
6.1	Conclusões capítulo 4	123
6.2	Conclusões capítulo 5	124
7	Referências	127
Apêndice A.		134
Apêndice B.		137

1 INTRODUÇÃO

O grande crescimento das pesquisas para aplicações em lasers, dispositivos optoeletrônicos para telecomunicações, sensores remotos, etc., tem gerado um progressivo interesse em materiais com propriedades ópticas específicas e excepcionais. Qualidades como baixas perdas ópticas, alta eficiência e armazenamento de energia e ampla faixa de transparência são as mais procuradas nestes materiais (STEVENSON et al., 2011). Por isto, atualmente existem muitos trabalhos focados nos vidros e vitrocerâmicas oxifluoreto.

Um vidro oxifluoreto é um vidro óxido que tem uma contribuição (usualmente pequena) de flúor na sua composição. O motivo da inclusão deste componente nos vidros obedece ao fato que, devido ao alto carácter de ligação iônica do flúor, estes vidros tendem a ter baixas energias de fônon (500 cm^{-1}) comparados como os vidros cuja composição é baseada unicamente em componentes óxidos (1200 cm^{-1}). Esta baixa energia de fônon resulta em um limite de absorção no infravermelho (IR) em maiores comprimentos de onda tornando-os ideais para janelas ópticas acima dos $4\ \mu\text{m}$. Além disso, o alto carácter de ligação iônica do flúor implica um alto valor de *bandgap*, portanto, absorção no limite do ultravioleta em comprimentos de onda mais baixos do que a maioria dos vidros óxidos. Esta propriedade faz dos vidros oxifluoretos excelentes candidatos para lasers, lentes e janelas para aplicações no UV e VUV (Vacuum UltraViolet) (M MORTIER, Y. D HUANG, 2000; STEVENSON et al., 2011). Adicionalmente, quando dopados com íons de terras raras, as probabilidades dos processos não radiativos são mais baixas nos vidros oxifluoretos do que nos vidros óxidos, permitindo uma emissão eficiente na região do infravermelho na qual os processos de multifônon incrementam as taxas de decaimento não radiativo em muitas matrizes baseadas em óxidos (STEVENSON et al., 2011).

Para o estudo das propriedades ópticas dos vidros fluoretos e óxidos são essenciais as espectroscopias de absorção UV/Vis e de fotoluminescência. Estas propriedades incluem comprimentos de onda de pico, seção transversal de emissão, energias de fônon, tempo de vida e os processos de supressão de fluorescência (STEVENSON et al., 2011). Por outro lado, as técnicas modernas de ressonância magnética como a Ressonância Paramagnética Eletrônica Pulsada (Pulsed EPR) e a Ressonância Magnética Nuclear de ângulo mágico (MAS NMR) estão sendo usadas para obter informação importante sobre a estrutura da matriz vítrea e mudanças na mesma. A informação estrutural obtida através de ambas as técnicas, além de dar um conhecimento mais amplo sobre o que acontece no vidro, fornece informação sobre o importante papel da estrutura nas propriedades ópticas, como tem sido reportado em alguns estudos (RAJESWARA RAO et al., 2013, 2014; STEFAN; CULEA; PASCUTA, 2012). Adicionalmente, a técnica de espectroscopia Raman pode fornecer informação complementar sobre os diferentes grupos vibracionais no

vidro e reforçar os resultados obtidos pelas técnicas de absorção e fotoluminescência.

Baseado nas ideais mencionadas acima, o presente trabalho enfatizou duas matrizes oxifluoretos recentemente estudadas: vidros fluoroboratos de chumbo ($B_2O_3 - PbO - PbF_2$) e vidros fluorogermanatos de chumbo ($GeO_2 - PbO - PbF_2$). A informação óptica destes vidros foi obtida usando espectroscopia de absorção UV/Vis e de fotoluminescência. Em relação à informação estrutural, utilizou-se as técnicas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de onda contínua e Pulsada e Ressonância Magnética Nuclear de Ângulo Mágico (MAS NMR).

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos pelas técnicas utilizadas no presente trabalho, no capítulo 2 apresentam-se as revisões teóricas das mesmas. Inicia-se com a definição de vidro na seção 2.1 A definição e estado da arte de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo, que é o tópico principal neste trabalho, está na seção 2.1.1. A revisão teórica das técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e absorção estão na seção 2.2. A seção 2.3 mostra informação sobre espectroscopia Raman.

As técnicas de Ressonância Magnética RPE de Onda Contínua e Pulsado e MAS NMR estão nas seções 2.4 e 2.5. Devido à contribuição qualitativa e quantitativa que oferecem estas técnicas, este capítulo inclui uma versão detalhada sobre a fenomenologia da ressonância magnética, concluindo nos fundamentos teóricos básicos das técnicas pulsadas aqui usadas, a saber, ESEEM de três pulsos (seção 2.4.5) no caso de RPE e MAS NMR (seção 2.5.2) no caso de RMN.

A teoria básica sobre Difração de Raios X (DRX) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), usadas aqui com o intuito de verificar e analisar a natureza vítrea dos vidros, apresentam-se nas seções 2.6 e 2.7.

No capítulo 3 são detalhados os procedimentos experimentais, como a preparação das amostras (seção 3.1) e as condições de cada experimento das técnicas usadas (seções 3.1 a 3.7).

As matrizes $GeO_2 - PbO - PbF_2$ e $B_2O_3 - PbO - PbF_2$ têm recebido grande atenção na literatura pelas suas vantagens como estabilidade química e física, e suas baixas energias de fônon comparada aos vidros óxidos. Além disso, devido a suas propriedades excepcionais, cada vidro tem amplas aplicações em diferentes campos como a óptica, eletrônica e em dispositivos lasers (BENSALEM, C. et al., 2010; DANTELLE, G et al., 2006; DANTELLE, Géraldine; MORTIER; VIVIEN, 2007; LABÉGUERIE et al., 2008; STEVENSON et al., 2011).

Neste trabalho foram estudados dois sistemas baseados nos vidros fluorogermanato e fluoroborato de chumbo apresentados acima e cujos resultados são mostrados nos capítulos 4 e 5.

No capítulo 4 foram preparados vidros $B_2O_3 - PbO - PbF_2$ e $GeO_2 - PbO - PbF_2$ nos quais foi aumentada a concentração de PbF_2 e foi adicionado Al_2O_3 . O objetivo foi estudar os efeitos ópticos e estruturais do aumento da concentração de PbF_2 e a adição de Al_2O_3 nestas duas matrizes. A motivação para a adição destes componentes se deve ao fato que trabalhos prévios já reportaram os efeitos do aumento de PbF_2 em vidros oxifluoretos, como a diminuição da temperatura de transição vítrea, mudanças da eficiência óptica, etc. Adicionalmente, a incorporação de sesquióxidos como o Al_2O_3 podem melhorar algumas propriedades elétricas e ópticas em vidros oxifluoretos e óxidos (RAJESWARA RAO et al., 2013, 2014).

O capítulo 5 mostra os resultados do sistema combinado borato–germanato $(40 - x - y)GeO_2 - xB_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - yTRF_3$ com $x = 5, 10, 20, 30, 35$, $y = 0, 0, 0, 2, 1, 5$ e $TR = Eu, Yb$.

O principal intuito desse estudo foi obter um vidro de baixo custo que combine as propriedades de ambos os sistemas borato e germanato, já que, apesar dos vidros fluorogermanatos de chumbo serem amplamente utilizados em aplicações ópticas, apresentam alto custo de obtenção. Por outro lado, vidros boratos com excelentes propriedades, como resistência à umidade, transparência e estabilidade física e química, apresentam menor custo de obtenção quando comparados aos vidros germanatos. A adição de Al_2O_3 teve o propósito de melhorar as propriedades ópticas dos vidros, como detalhado no capítulo 4 (RAJESWARA RAO et al., 2013). Finalmente, no capítulo 5 mostram-se as possíveis correlações entre as propriedades ópticas e a estrutura dos vidros como consequência da substituição de GeO_2 por B_2O_3 . Este resultado é importante, pois reforça a hipótese do papel da estrutura na otimização das propriedades ópticas. Esta correlação foi mais evidente na composição estudada neste capítulo.

Em todos os sistemas foram estudadas amostras sem e com dopagem com íons de terras raras. As dopagens com EuF_3 e YbF_3 foram escolhidas devido ao importante número de informações ópticas e estruturais que podem ser obtidas a partir de Eu^{3+} , Eu^{2+} e Yb^{3+} . Desta forma, o estudo óptico por espectroscopia de absorção UV/Vis e de fotoluminescência foi feito utilizando o Eu^{3+} como sonda. Eu^{2+} e Yb^{3+} foram usados para obter informação estrutural ao redor destes íons, especificamente para as técnicas de RPE de onda contínua e pulsada. As amostras sem dopagem foram utilizadas para os estudos de MAS NMR e Raman para obter mais informação específica sobre a estrutura da matriz vítrea.

2 CONCEITOS TEÓRICOS

Nesta seção, apresenta-se uma revisão dos conceitos teóricos mais importantes para o entendimento deste trabalho. Inicia-se com a definição geral de vidro na seção 2.1. A definição e estado da arte de vidros fluoroboratos e fluorogermanatos de chumbo—tópico principal deste trabalho—também são apresentados. As técnicas de espectroscopia óptica, especificamente espectroscopia de fotoluminescência e absorção foram usadas para o estudo das propriedades ópticas das amostras. Na seção 2.2, pode-se consultar informação sobre estas técnicas. Na seção 2.3, apresenta-se sobre a técnica de espectroscopia Raman, usada aqui para conhecer os diferentes grupos causantes das vibrações moléculares no vidro e obter informação sobre processos não radiativos no mesmo.

As técnicas de ressonância magnética RPE de onda contínua e pulsada e MAS NMR estão nas seções 2.4.2 e 2.5.2; ambas foram usadas como técnicas complementares entre si: RPE é útil para obter informação sobre a estrutura e vizinhança ao redor do sítio do íon de terra rara no caso das amostras dopadas enquanto RMN fornece informação sobre a estrutura e mudanças da matriz vítrea no caso das amostras sem dopagem. Desta forma pode-se caracterizar a estrutura e as mudanças no vidro de maneira geral. Devido às importantes contribuições qualitativa e quantitativa oferecidas por estas técnicas, este capítulo inclui uma versão detalhada sobre a fenomenologia da ressonância magnética como: as interações relevantes para ambas as técnicas (seção 2.4.1.1 e 2.5.1), a geração de pulsos, os pacotes e eco de spins (2.4.3) e, finalmente, os fundamentos teóricos básicos das técnicas pulsadas aqui usadas; a saber, ESEEM de três pulsos (2.4.5) no caso de RPE e MAS NMR (2.5.2) no caso de RMN. Uma descrição básica de RPE de onda contínua também é mostrada na seção 2.4.2.

Finalmente, a teoria básica sobre as técnicas de difração de raios X (DRX) e calorimetria diferencial de varredura (DSC), usadas aqui com o intuito de verificar e analisar a natureza amorfa dos vidros, apresenta-se nas seções 2.6 e 2.7.

2.1 Vidros

Em geral, um vidro pode ser definido como um material amorfo que apresenta uma temperatura de transição vítrea. Por amorfo implica-se a ausência de ordem estrutural de longo alcance (não existe uma periodicidade no arranjo da estrutura atômica em grandes escalas). A temperatura de transição vítrea (T_g) será discutida mais adiante. Na realidade, a definição de vidro tem mudado muito desde que Gustav Heinrich Johan Apollon Tammann o definiu pela primeira vez em 1933 como a fusão de sólidos que é posteriormente super-resfriada (TAMMANN, 1933). As definições mais recentes são: as

de Ivan S Gutzow and W. Schmelzer (2013); eles propuseram uma longa definição de vidro definindo-os como *amorfo sólido, cineticamente estabilizado, que se encontram em um estado de não equilíbrio termodinâmico e nos quais a desordem molecular e suas propriedades termodinâmicas correspondem ao estado de uma substância fundida e super-resfriada que está congelada em uma temperatura T^* . Neste caso, T^* difere da temperatura real T* (I.S. GUTZOW, 2013). Arun K. Varshneya (2012) define o vidro como um sólido que tem uma estrutura não cristalina e que continuamente se converte em um líquido devido ao aquecimento (VARSHNEYA, 2012). A última proposta para definir um vidro foi feita por Zanotto D Edgar e John C Mauro (2017) os quais definem vidro como *um estado de não equilíbrio, não cristalino da matéria condensada que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à estrutura dos seus parentes os líquidos super-resfriados (SCL pelo seu nome em inglês) e eles espontaneamente relaxam até o estado SCL. O destino, em um tempo infinito é cristalizar* (ZANOTTO; MAURO, 2017). Na figura 1 mostra-se uma interpretação do enunciado mencionado acima. Um estudo mais detalhado sobre as diferentes definições de vidro e seu estado da arte pode ser revisado na referência (ZANOTTO; MAURO, 2017).

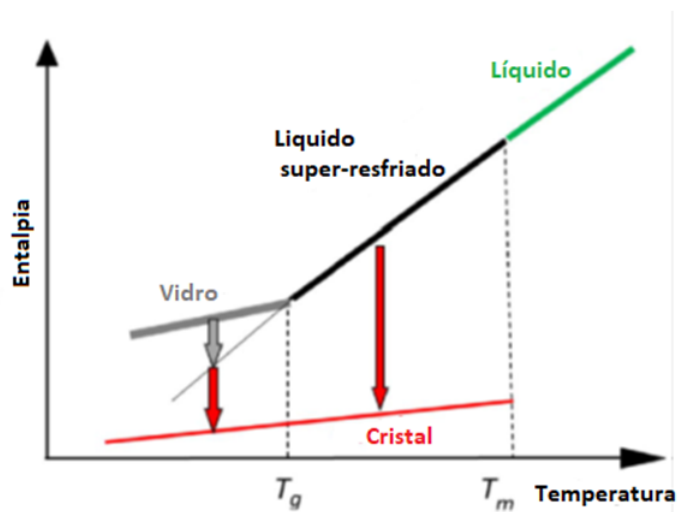


Figura 1 – Representação gráfica da entalpia versus temperatura de uma substância vítrea mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_m e T_g representam a temperatura fusão e a temperatura de transição vítrea. O destino final de um vidro (em um tempo infinito) é a cristalização. Fonte: adaptada de (ZANOTTO; MAURO, 2017).

2.1.1 Vidros fluoroborato e fluorogermanato de chumbo

Hoje em dia existem muitos trabalhos focados nos vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos. Um vidro oxifluoreto é um vidro óxido que tem uma contribuição (usualmente pequena) de flúor na sua composição. Os vidros óxidos têm excelentes propriedades como

boa estabilidade química e física e baixo custo. No entanto, devido ao alto carácter de ligação iônica do flúor, os vidros oxifluoretos tendem a ter baixas energias de fônon (500 cm^{-1}) comparados aos vidros óxidos (1200 cm^{-1}). Esta baixa energia de fônon resulta em um limite de absorção no infravermelho (IR) em maiores comprimentos de onda, tornando-os ideais para janelas ópticas acima dos $4\mu\text{m}$. Além disso, o alto carácter de ligação iônica do flúor implica um alto valor de *band gap*, portanto, absorção no limite do ultravioleta em comprimentos de onda mais baixos do que a maioria dos vidros óxidos. Esta propriedade faz dos vidros oxifluoretos excelentes candidatos para lasers, lentes e janelas para aplicações no UV e VUV (Vacuum UltraViolet) (STEVENSON et al., 2011). Quando dopados com íons de terras raras as probabilidades dos processos não radiativos são mais baixas nos vidros oxifluoretos do que nos vidros óxidos, permitindo uma emissão eficiente na região do infravermelho onde os processos de multifônon incrementam as taxas de decaimento não radiativo em muitas matrizes baseadas em óxidos (STEVENSON et al., 2011).

Este trabalho focou em duas matrizes oxifluoretos recentemente estudadas na literatura: vidros fluoroboratos $B_2O_3 - PbO - PbF_2$ e vidros fluorogermanatos de composição $GeO_2 - PbO - PbF_2$. Estes vidros também são denominados fluoroborato e fluorogermanato de chumbo, devido ao alto conteúdo deste elemento na sua composição, o que aumenta sua densidade e ajuda a atenuar os efeitos das vibrações na estrutura do vidro. Por um lado, os vidros fluoroboratos de chumbo mostram uma relação mais clara entre a estrutura do vidro e as propriedades ópticas dos íons terras raras (TR) (AKSHATHA WAGH, RAVIPRAKASH Y., 2014). Adicionalmente estes vidros dopados com TR são materiais adequados para aplicações ópticas devido a sua alta transparência, baixo ponto de fusão, alta estabilidade térmica e química, alto índice de refração e excelente solubilidade dos íons TR (RAJESWARA RAO et al., 2013; ZHANG et al., 2017). Também mostram mais claramente a relação entre a estrutura do vidro e suas propriedades físicas. Por outro lado, os vidros fluorogermanatos de chumbo tem recebido grande atenção na literatura devido a sua estabilidade térmica melhorada e suas excelentes propriedades espectroscópicas. Adicionalmente, são amplamente usados como amplificadores ópticos em sistemas de telecomunicações (J. JANEK, R. LISIECKI, W. RYBA-ROMANOWSKI, J. PISARSKA, 2016). A energia de fônon destes vidros é muito mais baixa que a dos vidros óxidos e alguns vidros fluoretos que contém chumbo, fazendo destes materiais mais eficientes e favorecendo fenômenos como *upconversion* (BENSALEM, Chaouki, 2012). Talvez a aplicação mais promissora seja a produção de vitrocerâmicas a partir deste vidro. Estas vitrocerâmicas são obtidas a partir de tratamentos térmicos, que quando dopadas com íons de TR, melhoram notoriamente suas propriedades ópticas, conservando inclusive a transparência dos vidros, já que o tratamento térmico gera nanocristais de PbF_2 nesta estrutura. Portanto, estas vitrocerâmicas combinam o fácil processo de preparação e baixo custo dos vidros com as excelentes propriedades ópticas dos cristais. Mais informações sobre estes vidros podem

ser consultadas nas referências (BENSALEM, C. et al., 2010; BENSALEM, Chaouki, 2012; COURROL et al., 2004; KASSAB et al., 2001; LABÉGUERIE et al., 2008; LIMESZ et al., 2004; PISARSKA et al., 2008; RAJESWARA RAO et al., 2013; ZHANG et al., 2017).

2.2 Espectroscopia Óptica

A espectroscopia óptica é uma técnica que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta radiação está normalmente na região do visível, UV e IR próximo. Dependendo da forma com que a radiação interage com a matéria temos diferentes técnicas espectroscópicas. Nesta seção apresentamos as duas técnicas usadas para o estudo das propriedades ópticas dos vidros: Espectroscopia de Fotoluminescência e de Absorção.

2.2.1 Espectroscopia de Fotoluminescência

A Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) é um método não destrutivo que fornece informação sobre a estrutura eletrônica dos materiais. A luz incide na amostra e é absorvida mediante um processo chamado fotoexcitação. Uma parte desta energia absorvida pode ser dissipada pela amostra através da emissão de luz chamada de luminescência (HARRIS, 2007). Quando os elétrons retornam ao estado de equilíbrio, o excesso de energia se libera e pode incluir a emissão de luz (um processo radiativo) ou não (um processo não radiativo). A energia da luz emitida é igual à diferença de energia entre os dois níveis eletrônicos envolvidos na transição.

O fenômeno de luminescência pode ser ainda dividido em fluorescência e fosforescência (LAKOWICZ, 1999; O. A.SERRA, J. F. LIMA, 2014). Quando um material absorve um fóton, este é promovido a um estado eletronicamente excitado o qual pode dissipar energia pelos processos radiativos de fluorescência ou fosforescência. Na fluorescência ocorre emissão do fóton e a espécie excitada retorna imediatamente a um estado de mais baixa energia devido ao fato que as transições envolvidas são permitidas com alta probabilidade e, portanto, o estado excitado possui curto tempo de vida. Já na fosforescência a espécie excitada decai para um nível intermediário de energia (que denota transições proibidas com baixa probabilidade de transição), e ao retornar deste para o fundamental emite luz (Ver figura 2). Os tempos de vida das emissões fosforescentes são superiores aos das fluorescentes (LAKOWICZ, 1999; O. A.SERRA, J. F. LIMA, 2014).

Na figura 3 está o diagrama básico de um equipamento de fotoluminescência. O fundamento básico do experimento consiste em excitar os elétrons do nível de energia fundamental até o nível de energia excitado aplicando luz que pode ser fornecida por uma lâmpada com diferentes comprimentos de onda. Uma parte destes elétrons relaxa de

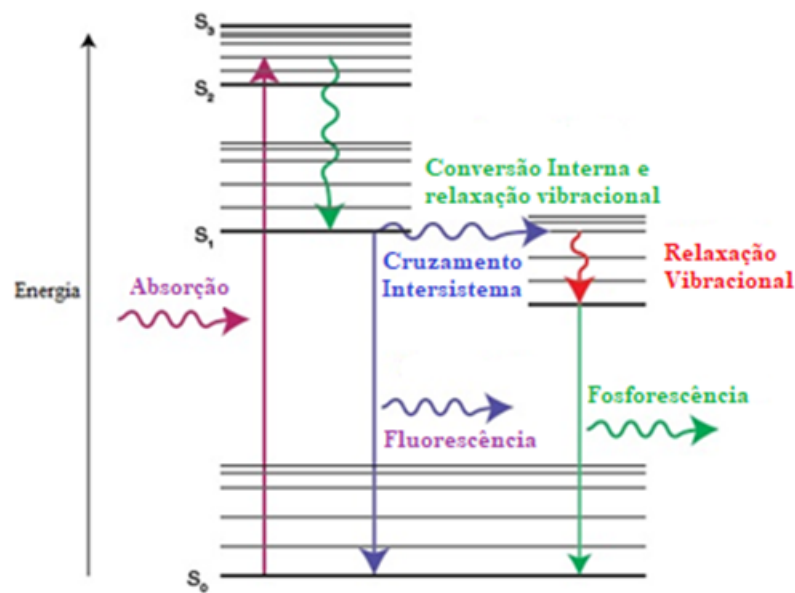


Figura 2 – Diagrama de energia que mostra a diferença entre fluorescência e fosforescência. Fonte: adaptada de (RENISHAW., 2018.)

maneira não radiativa até o estado fundamental, enquanto outra fração o faz emitindo fótons que são detectados pelo equipamento.

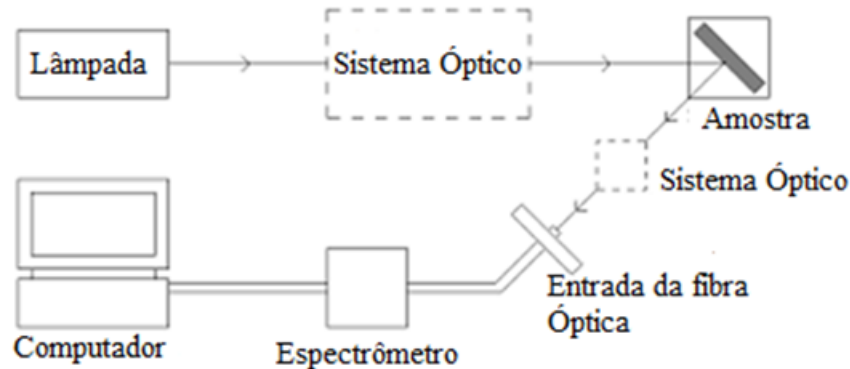


Figura 3 – Diagrama de bloco básico de um equipamento de fluorescência. Fonte: adaptada de (HARRIS, 2007).

2.2.2 Espectroscopia de Absorção Óptica

A espectroscopia de absorção ultravioleta-visível (UV/VIS) é uma técnica que estuda transições eletrônicas, usualmente a partir do estado eletrônico fundamental, mediante excitação da matéria por fótons com diferentes energias. A técnica utiliza radiação eletromagnética das regiões visível, ultravioleta próximo (UV) e infravermelho

próximo (NIR). A absorção da radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (100–400 nm) e visível (vis) (400–800 nm) por parte de moléculas, átomos ou íons está associada a transições eletrônicas. Estas ocorrem quando, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um elétron é promovido de um estado eletrônico de baixa energia para outro de energia mais elevada. A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática atravessa o meio absorvente depende do percurso óptico da radiação, da concentração e o coeficiente de absorção molar da espécie absorvente. A intensidade de um feixe de radiação é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente devido a sucessivos processos de absorção, reflexões nas paredes do material e a fenômenos de dispersão (BRAUN, 2008). Se se consideram os processos de absorção, a intensidade do feixe transmitido I relaciona-se com a intensidade do feixe incidente, I_0 , por meio da Lei de Beer.

$$I = I_0 10^{-\varepsilon(\lambda)cb} \quad (2.1)$$

Onde c (mol^{-1}) é a concentração da espécie absorvente, ε (cm^{-1}) o coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda λ e b (cm) o percurso óptico da radiação no meio (espessura da amostra). Experimentalmente mede-se a absorbância:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda)cb \quad (2.2)$$

Que apresenta a vantagem de variar linearmente com a concentração, o percurso óptico e o coeficiente de absorção molar.

Os materiais luminescentes podem emitir luz na região do visível e do infravermelho como resultado de transições eletrônicas. Neste caso, estão envolvidos os processos de excitação (absorção de luz) e emissão da energia absorvida.

Quando um íon de uma terra rara é incorporado na estrutura de um vidro, está sujeito a um campo cristalino produzido pela vizinhança dos átomos da rede. Uma característica notável dos espectros de fluorescência e absorção de meios ativados com terras raras, particularmente cristais, é a presença de picos estreitos. Isto resulta do fato de que os elétrons opticamente ativos se encontram nas camadas $4f^n$ blindadas pelas camadas mais externas $5s$ e $6p$, e, portanto, até certo grau estão protegidos do meio ambiente imediato do íon. Por outro lado, devido à característica amorfa dos vidros, os espectros de absorção e emissão são mais alargados em vidros do que em cristais (MORTIER; AUZEL, 1999; TALAVERA, 2006).

A figura 4 ilustra os espectros típicos de absorção de um vidro e uma vitrocerâmica oxifluoreto ($GeO_2 - PbO - PbF_2$) dopados com Er^{3+} . A banda de seção transversal de absorção da vitrocerâmica é mais intensa e mais estreita do que no vidro.

Na figura 5 está um diagrama de blocos de um equipamento de absorção óptica

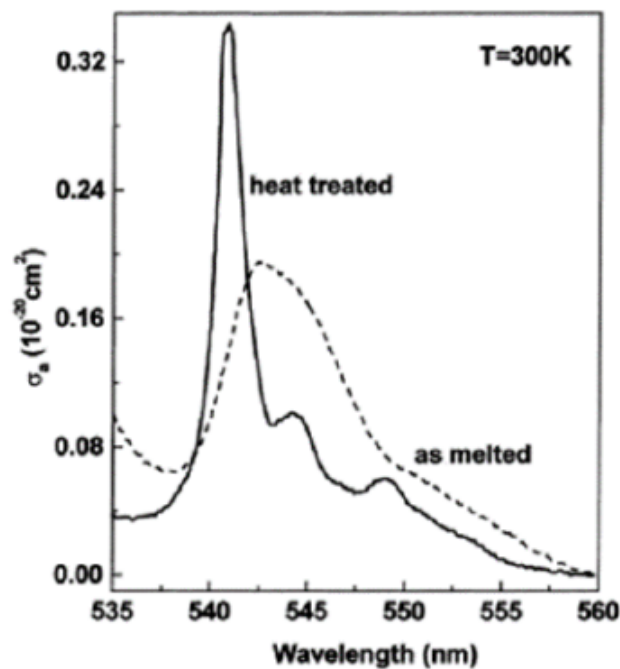


Figura 4 – Seção transversal de absorção de um vidro (linha pontilhada) e uma vitrocerâmica (linha contínua), ambos oxifluoretos. Fonte: (MORTIER; AUZEL, 1999).

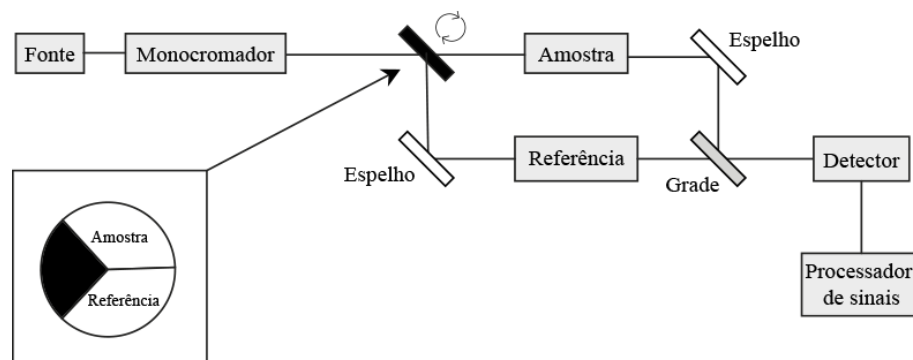


Figura 5 – Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção óptica.

2.3 Espectroscopia Raman

O Efeito Raman foi descrito pela primeira vez pelo físico C.V Raman em 1928. Raman deu nome ao fenômeno da dispersão inelástica da luz que permite o estudo de rotações e vibrações moleculares. A Espectroscopia Raman é uma técnica óptica de alta resolução que fornece informação química e estrutural de quase qualquer material ou composto orgânico e inorgânico (SCHRADER, 1995).

Quando um feixe de luz incide em um grupo de moléculas, os ftons de energia $h\nu$ (supondo radiação monocromática) colidem com as moléculas. Em teoria, dois fenômenos

podem ocorrer (sempre que não se produzam reações fotoquímicas).

1. Se o espalhamento for elástico, os fótons desviados pela colisão terão a mesma energia que os fótons incidentes.
2. Se o espalhamento for inelástico, os fótons desviados poderão ter uma energia maior ou menor que a dos fótons incidentes.

Pode-se dizer que, em boa aproximação, a energia do sistema fóton–molécula permanece igual antes e depois da colisão. Pela lei de conservação de energia podemos escrever (CHANG, 1977):

$$h\nu + E = h\nu' + E' \quad (2.3)$$

Com E a energia rotacional, vibracional e eletrônica da molécula antes da colisão. E' representa os mesmos valores após a colisão. A equação (2.3) pode ser escrita:

$$\frac{E - E'}{h} = \nu' - \nu \quad (2.4)$$

A radiação espalhada é classificada como:

$$\begin{aligned} \text{Dispersão Rayleigh } E &= E' \\ \text{Dispersão Raman } E &> E' (\nu < \nu') \\ \text{Dispersão Raman } E &< E' (\nu > \nu') \end{aligned} \quad (2.5)$$

Desta forma, no caso do espalhamento Raman a energia pode ser absorvida ou emitida pela molécula como consequência da interação. Na figura 6 está o diagrama de níveis de energia para estas interações.

Quando uma molécula é excitada do estado fundamental ao estado instável de maior energia pela radiação incidente, esta pode retornar ao estado inicial ou a outro estado vibracional diferente. O primeiro fenômeno é conhecido como espalhamento Rayleigh e o último como espalhamento Raman no qual se originam as linhas Stokes. Se a molécula está inicialmente no primeiro estado vibracional excitado pode ser levada até um estado superior instável e depois retornar ao estado fundamental, este fenômeno também é espalhamento Raman o qual origina as linhas anti–Stokes.

Em espectroscopia Raman, o deslocamento das frequências com respeito à frequência incidente é independente desta, razão pela qual este deslocamento é usado como abscissa

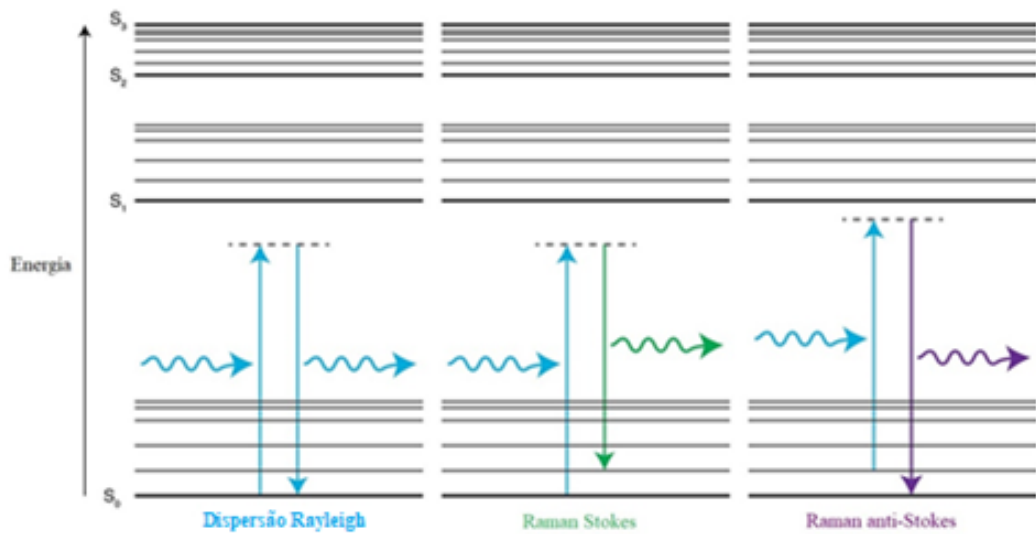


Figura 6 – Diagrama de energia para as interações que originam as linhas Stokes, Anti–Stokes e Rayleigh. S_1 , S_2 e S_3 representam os níveis de energia com maior nível de energia vibracional. Fonte: adaptada de (RENISHAW PLC., 2018)

para representar os espectros Raman. O deslocamento zero, localizado no centro da banda Rayleigh, é o centro do eixo x e o que é mostrado na abscissa é a diferença entre a frequência Raman e a excitação do laser, normalizada com respeito à velocidade da luz (V, Henao., 2010):

$$v = \frac{\nu - \nu_0}{c} \left(\text{cm}^{-1} \right) \quad (2.6)$$

Em temperatura ambiente, segundo a lei de distribuição de energia de Maxwell–Boltzman, 99 % das moléculas se encontram no estado fundamental e portanto a probabilidade de que ocorram transferências de energia que causem espalhamento Raman–Stokes é maior que o espalhamento Raman Anti–Stokes. Isto quer dizer que a intensidade do espalhamento Raman–Stokes é cem vezes maior que a do Raman Anti–Stokes. Por este motivo em espectroscopia Raman usualmente trabalha–se medindo apenas o efeito Stokes.

Os instrumentos para a espectroscopia Raman moderna incluem uma fonte laser, um sistema para iluminar a amostra e um detector apropriado (ver figura 7).

Os equipamentos modernos usam lasers de onda contínua como Ar^+ (351,1 a 514,5 nm), Kr^+ (337,4 a 676,4 nm) e $He - N$ (632,8nm). Recentemente têm sido usados lasers pulsados como $Nd : YAG$, laser de diodo e laser de excímeros que podem reduzir o tempo de medida e a ressonância ultravioleta (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

Devido à natureza amorfa dos vidros, os espectros Raman apresentam uma forma alargada e a superposição dos sinais de cada espécie é comum nestes materiais.

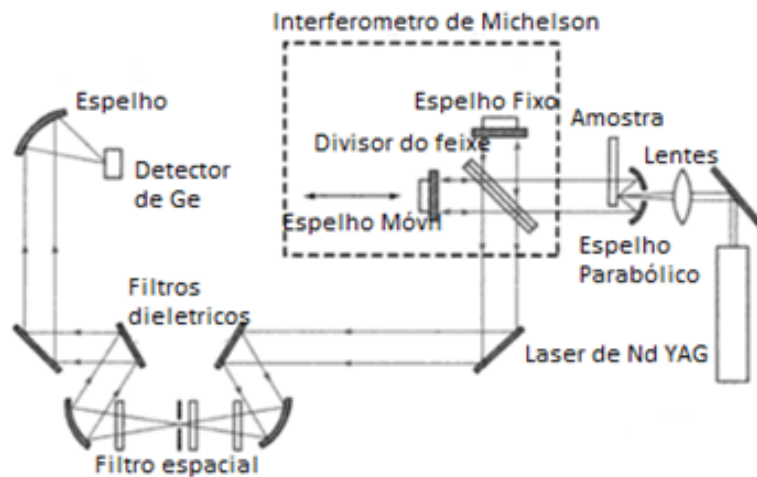


Figura 7 – Arranjo experimental de um equipamento Raman moderno. Fonte: adaptada de (DOUGLAS A. SKOOG, 2008).

2.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Nesta seção serão apresentados os conceitos básicos para o entendimento da técnica de RPE de onda contínua e pulsada.

2.4.1 Hamiltoniano de Spin

Com o intuito de obter as probabilidades de transição e os campos ressonantes entre os estados de spin, vamos considerar nesta seção todas as interações necessárias que levam às diferenças de energia entre os estados de spin. O Hamiltoniano que considera todas as contribuições individuais é chamado de Hamiltoniano de Spin.

2.4.1.1 Interação Zeeman Eletrônica

Uma interação fundamental que deve ser sempre considerada é a interação Zeeman eletrônica. Este termo representa a interação do momento magnético do elétron com um campo magnético externo. Em geral esta interação é anisotrópica e pode ser escrita:

$$H_z = \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{B} \mathbf{g} \mathbf{S} \quad (2.7)$$

com \hbar a constante de Planck, μ_B o magnéton de Bohr. \mathbf{B} e \mathbf{S} são os vetores de campo magnético e de spin. \mathbf{g} é chamado de tensor g e é representado por uma matriz 3×3 .

2.4.1.2 Interação Hiperfina

Este termo representa a interação do momento magnético do elétron com o momento magnético do núcleo e é descrito pelo hamiltoniano:

$$H_{HF} = \sum_{k=1}^n \mathbf{S} \mathbf{A}_k \mathbf{I}_k \quad (2.8)$$

Com \mathbf{S} o vetor de spin eletrônico, \mathbf{A}_k são as matrizes de interação hiperfina, \mathbf{I}_k os vetores de spin nuclear dos diferentes átomos e n representa o número de núcleos que interagem com o elétron. Na literatura pode-se normalmente distinguir entre a interação do elétron com seu próprio núcleo, chamando-a de interação hiperfina e a interação com os núcleos vizinhos que é chamada de interação super hiperfina. Neste trabalho não consideramos necessário fazer essa separação.

Dois mecanismos com diferentes significados físicos podem contribuir na interação hiperfina: o primeiro é a interação dipolo-dipolo entre os momentos magnéticos do elétron e o núcleo em analogia à interação dipolar clássica entre momentos magnéticos. Esta interação dipolar depende da orientação relativa dos momentos magnéticos e da anisotropia. Uma interação puramente dipolar é esperada se o spin eletrônico é localizado em um orbital molecular com nó no núcleo (orbitais p , d e f). A segunda contribuição surge do fato da possível existência de uma densidade de carga finita na posição do núcleo. Esta contribuição é chamada de *Interação de Contato de Fermi* e torna-se importante quando existem contribuições dos orbitais s com o orbital molecular. No entanto, esta interação também está presente em orbitais p , d e f como radicais π e metais de transição. Em conclusão, a matriz de acoplamento hiperfino pode ser escrita como:

$$\mathbf{A} = \mathbf{1}a_{iso} + \mathbf{A}^d \quad (2.9)$$

com $\mathbf{1}a_{iso}$ a contribuição da interação de contato de Fermi e \mathbf{A}^d a contribuição dipolar que é, em geral, uma contribuição anisotrópica.

2.4.1.3 Interação de Campo Zero

Para sistemas com $S > 1/2$ e em simetrias menores que a simetria cúbica, a degenerescência pode ser levantada sem a presença de um campo magnético externo devido às interações elétron-elétron. Por isto, esta interação é chamada Interação de Campo Zero e pode ser escrita:

$$H_{ZFS} = \mathbf{S} \mathbf{D} \mathbf{S} \quad (2.10)$$

Com \mathbf{D} o tensor de interação de campo zero, também chamado tensor de estrutura fina. O traço do tensor \mathbf{D} não tem significado espectroscópico e só gera um deslocamento dos níveis de energia por uma quantidade de energia constante; por tanto, pode ser escrito nos seus eixos principais usando só os parâmetros D e E que descrevem os componentes axiais e transversais da interação:

$$H_{ZFS} = D \left(S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right) + E (S_x^2 - S_y^2) \quad (2.11)$$

O fator de assimetria ζ , pode ser definido como:

$$\zeta = \frac{E}{D} \quad (2.12)$$

Nos casos de simetria axial, por exemplo, obtemos que $E = 0$, pelo qual, $\zeta = 0$.

2.4.1.4 Interação Zeeman Nuclear

Até agora mencionamos interações que envolvem o spin eletrônico já que são as interações de primeira ordem que geram efeitos importantes no espectro RPE. No entanto, existem termos de segunda ordem de origem nuclear que geram efeitos significativos e que devem ser considerados. Um desses termos é a interação do spin do núcleo com o campo magnético externo, chamado de Interação Zeeman Nuclear e que pode ser escrita:

$$H_{ZN} = -\frac{\mu_N}{\hbar} \sum_{k=0}^n g_{n,k} B_0 I_k \quad (2.13)$$

Com μ_N o magnéton de Bohr nuclear e g_n o fator g nuclear.

A frequência de Larmor dos núcleos é dada por:

$$w_L = -\frac{\mu_N g_{n,k} B_0}{\hbar} \quad (2.14)$$

2.4.1.5 Interação Quadrupolar Nuclear

Para núcleos com $I_k > 1/2$ existe um momento quadrupolar que interage com o gradiente de campo elétrico causando a degenerescência dos níveis de energia do núcleo. O gradiente de campo elétrico é devido a uma distribuição assimétrica da densidade eletrônica ao redor do núcleo. Moléculas com alta simetria não apresentam este gradiente e portanto não apresentarão interação quadrupolar. A separação do desdobramento dependerá da

magnitude do momento quadrupolar e do gradiente do campo elétrico. A interação quadrupolar pode ser escrita como:

$$H_Q = \sum_k^n I_k P_k I_k \quad (2.15)$$

A interação quadrupolar pode ser tratada de forma análoga à interação eletrônica de campo zero vista na seção 2.4.1.3. Inclusive pode ser demonstrado também que P_k é um vetor de traço zero como no caso de D .

2.4.1.6 Hamiltoniano de Abragam-Pryce

Nossos experimentos de RPE de onda contínua e pulsada podem ser completamente descritos pelo hamiltoniano:

$$H_e = H_Z + H_{HF} + H_{ZFS} + H_{ZN} + H_Q \quad (2.16)$$

2.4.2 RPE de Onda Contínua

Para um elétron existem dois estados $m_s = \pm 1/2$ degenerados em campo zero e cuja separação entre os chamados níveis Zeeman aumenta linearmente com o campo magnético $B = B_0$ (ver figura 8). Já que o elétron é uma partícula com spin $1/2$, o estado $m_s = -1/2$ é denotado como paralelo e o estado $m_s = +1/2$ como antiparalelo.

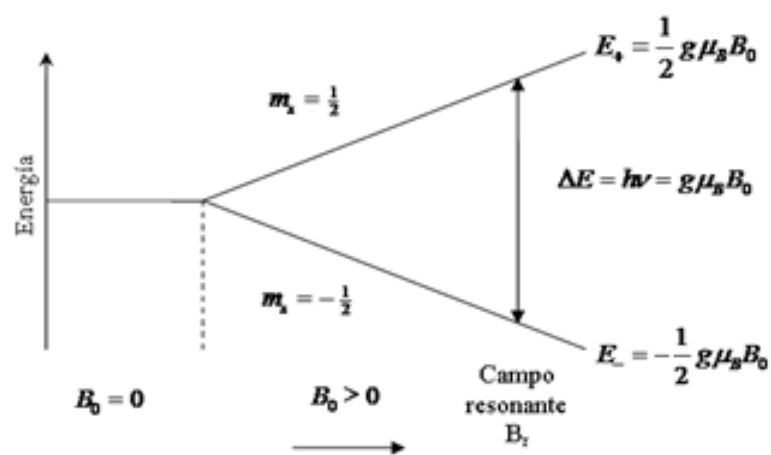


Figura 8 – Níveis de energia para um elétron ($S = 1/2$) em um campo magnético B_0 .
Fonte: Adaptada de (RICO, 2007; TABORDA, 2011)

Através da condição de Bohr, obtemos a condição básica de ressonância para um elétron livre:

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 \quad (2.17)$$

A equação (2.17) é conhecida como Condição de Ressonância. A absorção de energia causa uma transição do nível energético inferior ao nível energético superior. As transições permitidas para um sistema de spin S cumprem a regra de seleção:

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad (2.18)$$

A absorção das microondas pelo sistema de spin pode ser observada se a frequência das microondas satisfaz a condição de ressonância. No sistema de detecção utilizado em RPE, o espectro observado não corresponde ao espectro de absorção mas sim a sua primeira derivada (figura 9).

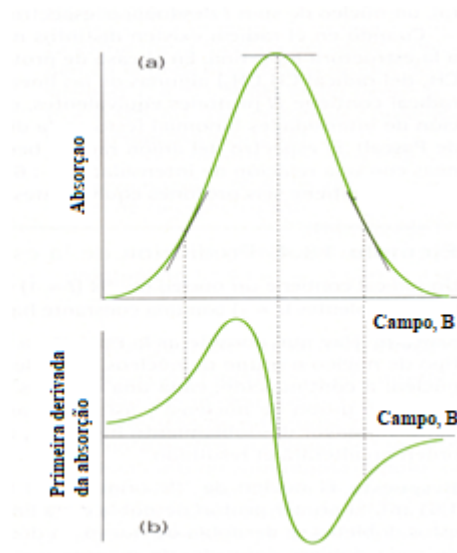


Figura 9 – Curva de absorção de microondas e sua primeira derivada que é o espectro obtido no equipamento de RPE. Fonte: Adaptada de (GANCEDO, 2007; RICO, 2007)

Algumas vezes a interação hiperfina também está presente no sistema de spin, o que resulta em um desdobramento dos níveis de energia associados com o sistema de spin nuclear. As transições permitidas estão dadas pelas regras de seleção

$$\Delta m_s = \pm 1, \Delta m_I = 0 \quad (2.19)$$

No caso da interação de um sistema de spin eletrônico $S = 1/2$ com um spin nuclear

$I = 1/2$, o espectro RPE está representado por duas linhas de absorção, que correspondem às duas transições que obedecem às regras de seleção (2.19). (Figura 10). A separação entre as linhas é a constante de acoplamento hiperfino A .

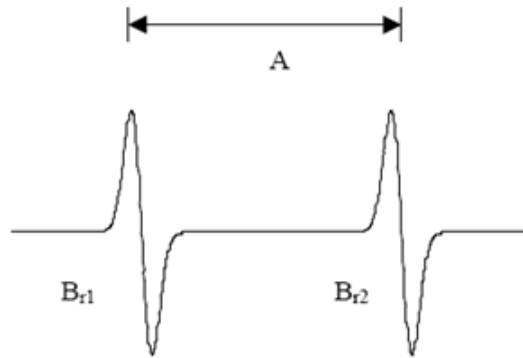


Figura 10 – Esboço do espectro RPE com interação hiperfina. Fonte: adaptada de (RICO, 2007; TABORDA, 2011)

Na prática, não há muitos íons livres e nesse caso devemos levar em conta a vizinhança do íon que afeta diretamente o espectro de RPE.

Os espectros de RPE podem ser obtidos por medições da energia absorvida em diferentes valores de campo magnético, B_0 , mantendo o valor da frequência das microondas constante até atingir a condição de ressonância da equação (2.19) e representada na figura 9. Isto significa que os espectrômetros de RPE são fabricados de tal forma que a fonte de radiação eletromagnética (na região das microondas) gera uma frequência fixa (entre 9 e 10 GHz normalmente) e com eletroímãs que permitem fazer uma varredura do campo magnético estático (usualmente entre os 10–12000 G). O espectro resultante é obtido tendo a intensidade do campo magnético no eixo das abcissas e a intensidade do sinal resultante no eixo das ordenadas como mostrado na figura 9. Na figura 11 mostra-se um diagrama de blocos de um equipamento de RPE de onda contínua.

2.4.3 Pulsos e Pacotes de Spin

Supondo que um conjunto de spins em um campo magnético estático e homogêneo ao longo do eixo z , $\mathbf{B}_0 = B(0, 0, 1)$, a magnetização total estará na direção do eixo z como mostrado na parte a da figura 12. Agora suponha que um campo magnético B_1 , circularmente polarizado e dependente do tempo com frequência ω_1 é aplicado por um tempo muito curto ao longo do eixo x ; como consequência, a magnetização total experimentará um torque dado por $\tau = -\gamma\mu_0 M \times B_1$ que provocará uma rotação desta para o eixo $-y$, como mostrado na figura 12b.

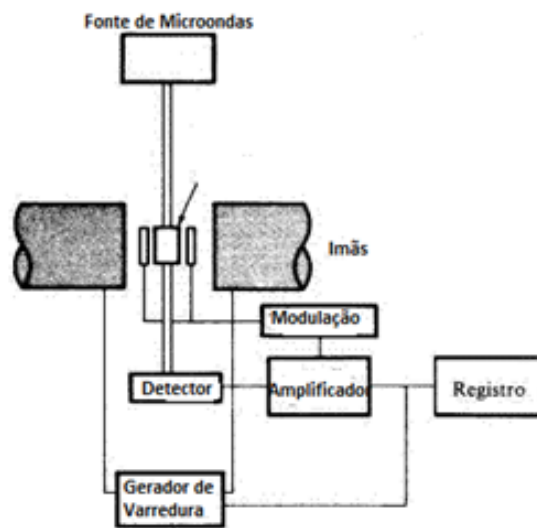


Figura 11 – Diagrama de blocos de um equipamento de RPE de onda contínua. Fonte: adaptada de (GANCEDO, 2007)

Se o tempo de aplicação da microonda for τ_p , o ângulo de rotação será dado por $\alpha = w_1\tau_p$, assim, quando $\alpha = w_1\tau_p = \pi/2$ toda a magnetização será transferida para o plano xy na direção $-y$ como mostrado inicialmente. A aplicação da microonda em um tempo curto τ_p é denominada de pulso e neste caso temos aplicado um pulso de $\pi/2$. Analogamente, quando $\alpha = w_1\tau_p = \pi$, toda magnetização será transferida para o eixo $-z$ (figura 12c) e é chamado de pulso de π . Em suma, a aplicação de pulsos tem por consequência a rotação da magnetização total do pacote de spins.

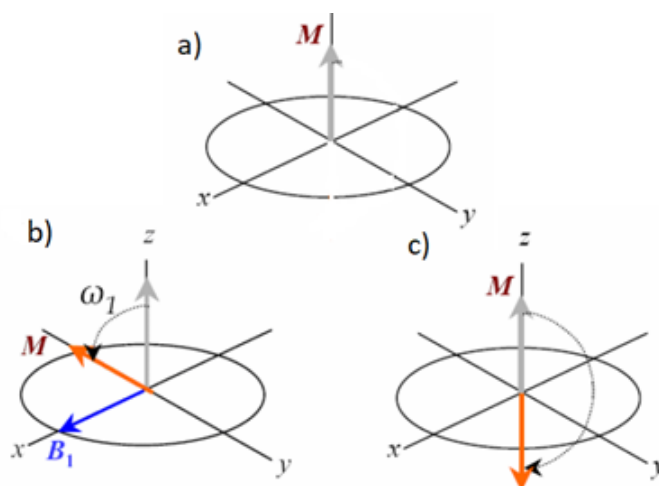


Figura 12 – Rotação da magnetização devido à aplicação de um pulso de b) $\pi/2$ e c) π . Fonte: adaptada de (LIMA, 2006)

Agora continuemos estudando a situação na que se encontra a magnetização

depois da aplicação do pulso de $\pi/2$ (figura 12b). Depois da aplicação do pulso de $\pi/2$, o campo magnético B_1 esta ausente e a magnetização tende a voltar novamente ao eixo z acompanhado de um movimento de precessão como mostra a figura 13.

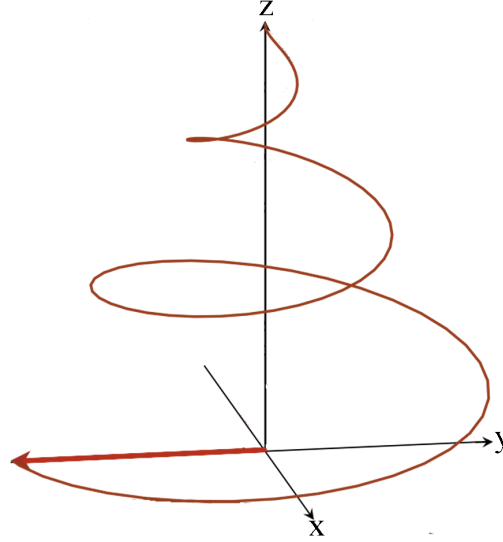


Figura 13 – Relaxação da magnetização depois da aplicação de um pulso de $\pi/2$.

Neste caso, o comportamento da magnetização pode ser completamente descrito pelas equações de Bloch (ABRAGAM, 1961) já que elas descrevem a dependência temporal deste vetor na presença de campos magnéticos estáticos ou dependentes do tempo (ABRAGAM, 1961; LIMA, 2006). Estas equações predizem que, depois da aplicação do pulso de $\pi/2$ e perto da condição de ressonância as componentes da magnetização M_x , M_y e M_z são:

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= -\Omega M_y - \frac{M_x}{T_m} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\Omega M_x - \frac{M_y}{T_m}\end{aligned}\quad (2.20)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_0}{T_1}$$

que podem ser facilmente resolvidas usando as condições iniciais $M_x(0) = 0$, $M_y(0) = -M_0$, $M_z(0) = 0$:

$$\begin{aligned}M_x &= M_0 \text{Sen}(\Omega t) \exp(-t/T_m) \\ M_y &= -M_0 \text{Cos}(\Omega t) \exp(-t/T_m)\end{aligned}\quad (2.21)$$

$$M_z = M_0 [1 - \exp(-t/T_1)]$$

As componentes x e y destas soluções estão na figura 14. Nestas equações existem três parâmetros importantes que devemos mencionar: Ω que é chamada de frequência de *offset*. T_m e T_1 são os tempos de relaxação das magnetizações transversal e longitudinal. Estes três parâmetros são importantes pois mostram que as magnetizações transversais M_x , M_y oscilam com frequência Ω e decaem exponencialmente com os tempos de relaxação T_m enquanto que M_z com um tempo de relaxação T_1 .

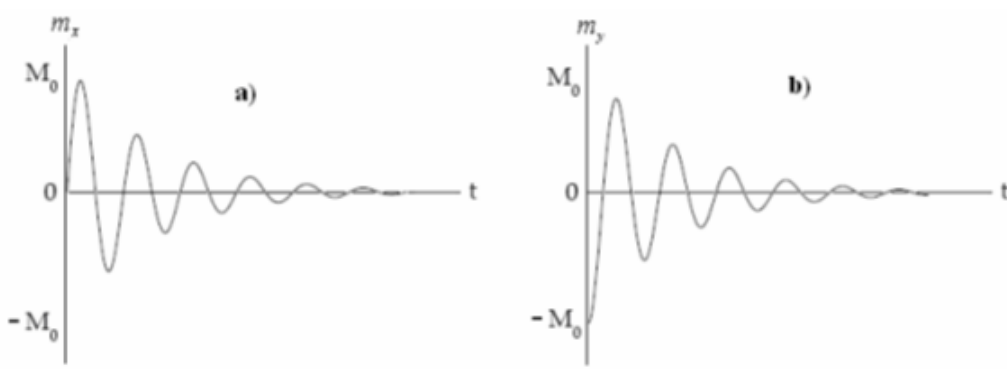


Figura 14 – Evolução temporal da magnetização a) no eixo x e b) no eixo y , perto da condição de ressonância $\Omega \neq 0$. Fonte: (LIMA, 2006)

O decaimento da magnetização transversal mostrado na figura 14 é denominado “decaimento livre da indução” do inglês *Free Induction Decay* (FID) e a observação e processamento deste são muito importantes nas técnicas de ressonância magnética, já que a transformada de Fourier do FID pode reproduzir, em princípio, o espectro de RPE e RMN nos experimentos mais simples e básicos. Além disso, é possível calcular os tempos de relaxação T_m medindo diretamente as componentes transversais da magnetização, fato que permite obter informação importante sobre a dinâmica e estrutura do sistema físico estudado.

As equações de Bloch supõem decaimentos exponenciais da magnetização que são traduzidos em formas de linha lorentziana homogeneamente alargadas, fato que não se adapta aos casos reais, especialmente com materiais sólidos onde as formas de linha frequentemente são não homogeneamente alargadas devido à não homogeneidade do campo estático externo e a interações hiperfinas não resolvidas. Portanto, uma linha não homogeneamente alargada pode ser descrita como a superposição de pacotes de spin que ressoam em frequências diferentes já que o campo magnético local de cada conjunto de spins é diferente dos outros, resultando assim em uma distribuição espacial de diferentes

frequências de Larmor. Se considerarmos T_m suficientemente longo, isto significa que, depois da aplicação de um pulso de $\pi/2$ ao longo do eixo y alguns pacotes de spins estarão na direção do eixo x , outros estarão distribuídos no plano xy em direção ao eixo y e $-y$ e outros ao eixo $-x$, já que cada pacote está precessionando em torno a seu campo magnético local e na sua própria frequência de Larmor. Ao decorrer do tempo, todos os pacotes estarão distribuídos ao largo do plano xy até fazer a magnetização transversal zero, como ilustra a figura 15. A suposição de T_m suficientemente longo é só para fazer que fique mais clara a dispersão dos pacotes de spin no plano xy , no entanto cada pacote de spin precessa até o estado de equilíbrio termodinâmico no eixo z , como mostrado na figura 13.

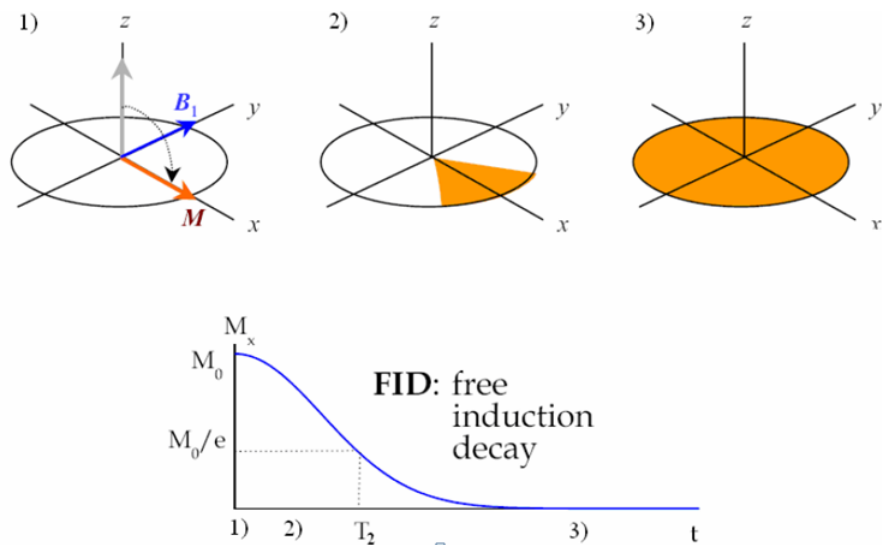


Figura 15 – Descrição do FID de pacotes de spin. Fonte: (LIMA, 2006).

2.4.4 Eco de Spins

Uma limitação experimental importante, especialmente em RPE, é o tempo morto. Após a aplicação dos pulsos o equipamento tem um tempo de resposta de algumas dezenas de nanosegundos, como consequência, o FID, que acontece imediatamente depois da aplicação do pulso não pode ser detectado por RPE na maioria dos casos, especialmente quando os tempos de relaxação transversal da amostra são muito curtos. Para solucionar este problema é usado o método de eco de spins: se aplicarmos um pulso $\pi/2$ na direção $-y$ este girará a magnetização para direção $-x$, depois disto, os pacotes de spin espalham-se ao largo do plano xy até não ter mais sinal detectável, após um intervalo de tempo τ um pulso de π é aplicado girando a magnetização 180° ao longo de x sem modificar as direções dos pacotes de spin (Figura 16). Após um tempo τ todos os pacotes passam a estar alinhados no eixo x . Essa magnetização total diferente de zero que cresce e decai em um intervalo curto de tempo é denominada eco de spin e pode ser completamente

detectada experimentalmente. Esta sequência de pulsos que levam ao surgimento do eco de spins é conhecida como “Eco de Hahn”. Hahn descreveu pela primeira vez esta sequência para o caso do spin nuclear (L. KEVAN, 1979). Além da sequência de Hahn, existem outras sequências de pulsos mais sofisticadas que permitem recuperar a perda de coerência devido aos diferentes pacotes de spin e diminuir o amortecimento do eco. Por exemplo, a sequência de Carr–Purcell que consiste em um pulso de $\pi/2$ seguido de pulsos periódicos de π (A. SCHWEIGER AND G. JESCHKE., 2001). Uma melhora da sequência de Carr–Purcell é a sequência de Carr–Purcell–Meiboom–Gill (ABRAGAM, 1961), a qual é muito importante porque é usada tanto em RPE e RMN de estado sólido e inclusive aplicações médicas. Na figura 17 está a sequência de pulsos CPMG.

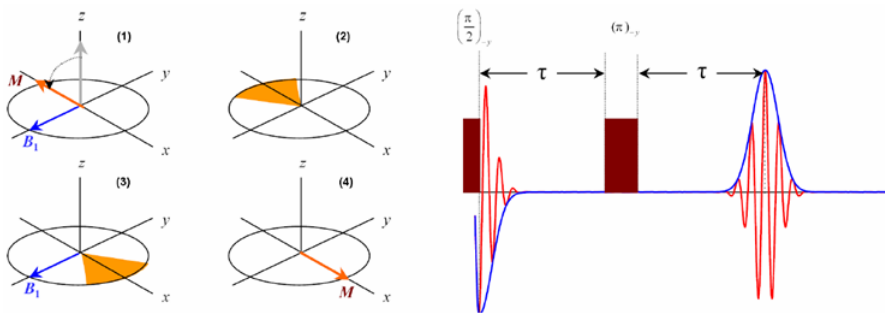


Figura 16 – Técnica para produzir ecos de spin. Fonte: (LIMA, 2006).

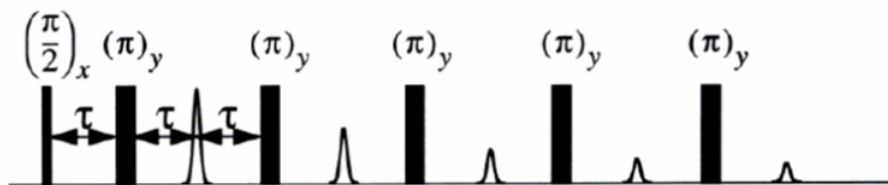


Figura 17 – Sequência de pulsos de Carr–Purcell–Meiboom–Gill. (LIMA, 2006).

2.4.5 Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) de 3 pulsos

Na maioria dos casos dispomos de um tempo muito curto para medir o eco, pois o eco de Hahn decai com T_m o que produz uma limitação experimental. Para solucionar este problema é usada uma sequência de pulsos onde a magnetização decai com T_1 que é frequentemente maior que T_m . Esta técnica é conhecida como eco estimulado e é usada em ESEEM para medir a magnetização transversal. Na sequência, três pulsos de $\pi/2$ são aplicados: um tempo τ após a aplicação do primeiro pulso de $\pi/2$, a magnetização defasa (figura 18b) neste instante o segundo pulso $\pi/2$ é aplicado e roda o vetor magnetização para o plano xz . Após um tempo T a magnetização decai e só sobrevivem os componentes

da magnetização ao longo do eixo z (Figura 18c). Neste momento a magnetização total continua sendo zero porque as magnetizações em z dos diferentes pacotes de spin têm direções opostas. No tempo T , o terceiro pulso é aplicado e converte toda a magnetização em z em magnetização transversal novamente (Figura 18), a qual, depois de um tempo $T + \tau$ refocaliza produzindo um eco estimulado que é finalmente detectado experimentalmente (Figura 18e).

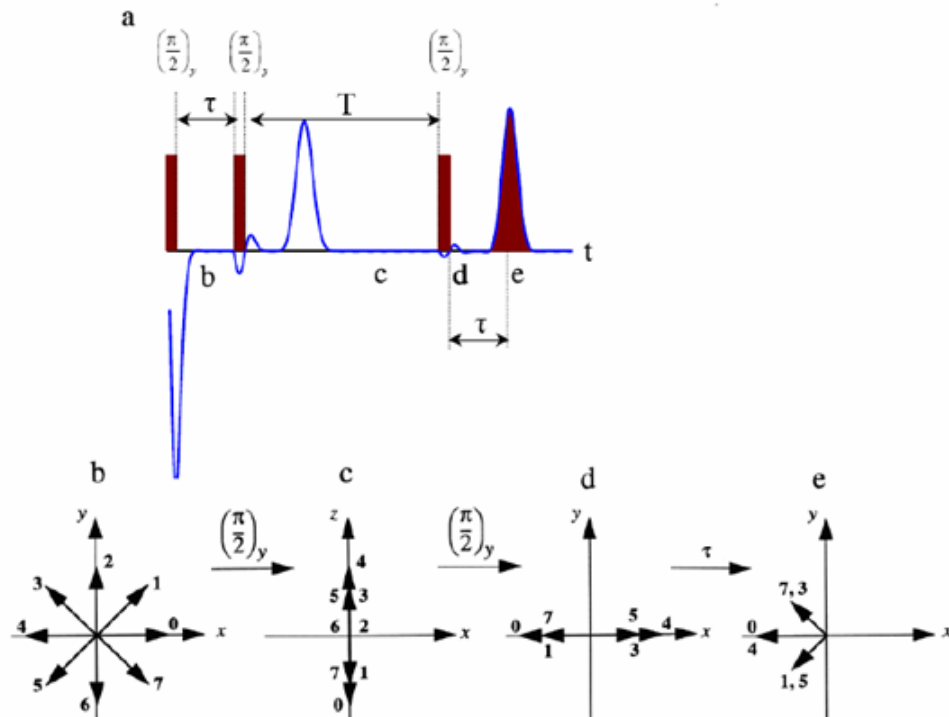


Figura 18 – Formação do eco estimulado a) sequência de pulsos b) Magnetização no plano xy depois da aplicação do primeiro pulso. c) Magnetização depois da aplicação do segundo pulso. d) Magnetização depois do terceiro pulso. e) Refocalização da magnetização depois de um tempo $t = T + \tau$ e criação do eco estimulado. Fonte: (LIMA, 2006).

Como comentado anteriormente, na técnica de ESEEM é aplicada a sequência de três pulsos descrita acima. A ideia é medir o decaimento do eco estimulado aumentando o tempo T entre o segundo e o terceiro pulso de $\pi/2$ como mostrado na figura 19a. No caso ideal, espera-se um decaimento exponencial do eco estimulado. No entanto, em muitos casos este decaimento não pode ser descrito unicamente usando funções de decaimento exponencial devido a que existem modulações superpostas. Estas modulações em geral se comportam como funções harmônicas e são observadas devido à interação hiperfina do spin eletrônico com os spins nucleares dos átomos vizinhos. Portanto o decaimento observado experimentalmente pode ser como descrito na figura 19b. Depois de um processamento e aplicação da transformada de Fourier a este decaimento modulado do eco, um espectro de transições nucleares bem resolvidas, com as frequências de Larmor dos átomos na segunda

esfera de coordenação do spin eletrônico pode ser obtido, como aparece na figura 19c. Sendo assim, a técnica de ESEEM é muito importante já que pode fornecer informações importantes sobre a estrutura dos núcleos vizinhos e dizer se eles têm uma interação forte ou fraca devido à distância entre ele e o spin eletrônico ou por terem momentos magnéticos muito pequenos.

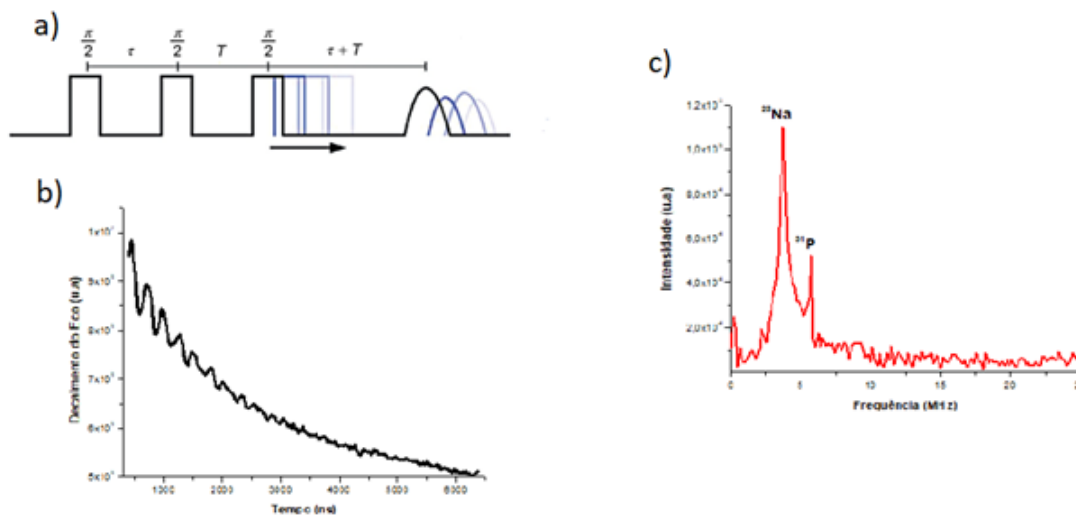


Figura 19 – Técnica de ESEEM. A separação entre os pulsos causa um decaimento do eco observado. Fonte: figura 1.19a: adaptada de (LIU et al., 2015)

O formalismo da teoria da matriz densidade oferece a seguinte expressão para a modulação do eco $V(T, \tau)$ obtida:

$$V(T, \tau) = \frac{1}{2} - \frac{k}{8} \{ (1 - \cos\omega_\alpha\tau) [1 - \cos\omega_\beta(\tau + T)] \} - \frac{k}{8} \{ (1 - \cos\omega_\beta\tau) [1 - \cos\omega_\beta(\tau + T)] \} \quad (2.22)$$

com ω_α e ω_β as frequências das transições nucleares, τ o tempo de separação entre o primeiro e segundo pulso e T o tempo de separação entre o segundo e o terceiro. O parâmetro k é chamado de “parâmetro de modulação”. Uma representação desta modulação para diferentes núcleos está na figura 20. Esta equação faz explícita uma desvantagem da técnica de ESEEM de três pulsos: para valores específicos nos quais $\cos\omega_\beta\tau = \cos\omega_\beta(\tau + T) = 1$ as modulações ω_α e ω_β estarão completamente suprimidas. Isso é traduzido nos chamados *blindspots* dos sinais de cada núcleo e como pode ser visto na figura 20, dependendo do valor de τ escolhido, o sinal do núcleo de interesse terá uma intensidade máxima ou mínima. Por este motivo os experimentos de ESEEM são feitos em diferentes valores de τ , garantindo que os diferentes núcleos de interesse sejam detectados por esta técnica.

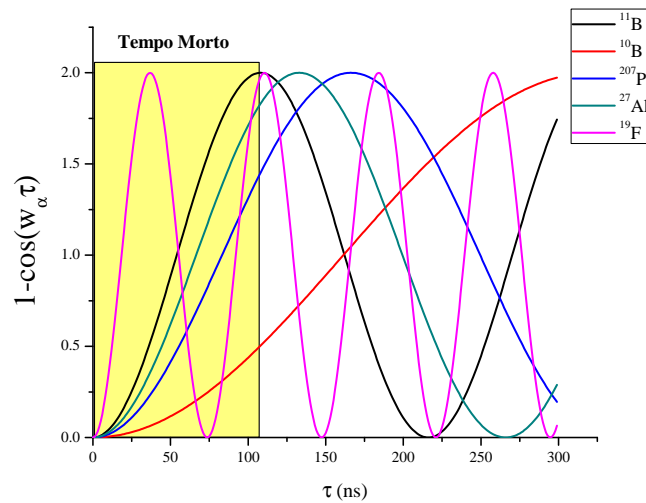


Figura 20 – Variação da modulação de alguns átomos em função de τ . Estes valores foram simulados em campo magnético estático $B_0 = 3386 \text{ G}$.

2.4.5.1 Echo Detected Field Sweep (EDFS)

Como um pulso de microondas pode ser suficiente para excitar e observar o espectro completo de uma amostra, o campo magnético pode ser varrido como em um espectro normal de RPE de onda contínua. O EDFS é um experimento que mede a intensidade do eco depois da aplicação dos pulsos, em função do campo magnético. Em princípio, o espectro de EDFS corresponde ao chamado “espectro de absorção” e a sua primeira derivada deve resultar em um espectro similar ao de RPE de onda contínua (ALMEIDA, 2018; ZHANG et al., 2017); porém, em muitos casos, os dois espectros obtidos por estas duas técnicas são diferentes e complementares e não apenas relacionados entre si por uma derivada. Portanto o EDFS pode ser visto como um experimento análogo ao experimento de RPE de onda contínua.

2.4.6 Arranjo experimental em RPE pulsado

Na figura 21 está o diagrama esquemático de um equipamento de RPE pulsado. Nos experimentos de RPE pulsado pode ser usado o mesmo equipamento de RPE de onda contínua, partes como o gerador de microondas e os eletroímãs são aproveitados. Duas peças adicionais muito importantes são usadas em RPE pulsado: o gerador e o amplificador de pulsos (TWT). O padrão de pulsos gerados no gerador é combinado e enviado ao TWT o qual fornece microondas de 1kW de saída. Estas microondas são direcionadas até a cavidade passando antes por um atenuador. O circulador garante que as microondas não voltem ao TWT. O sinal obtido da cavidade é pré-amplificado e passa

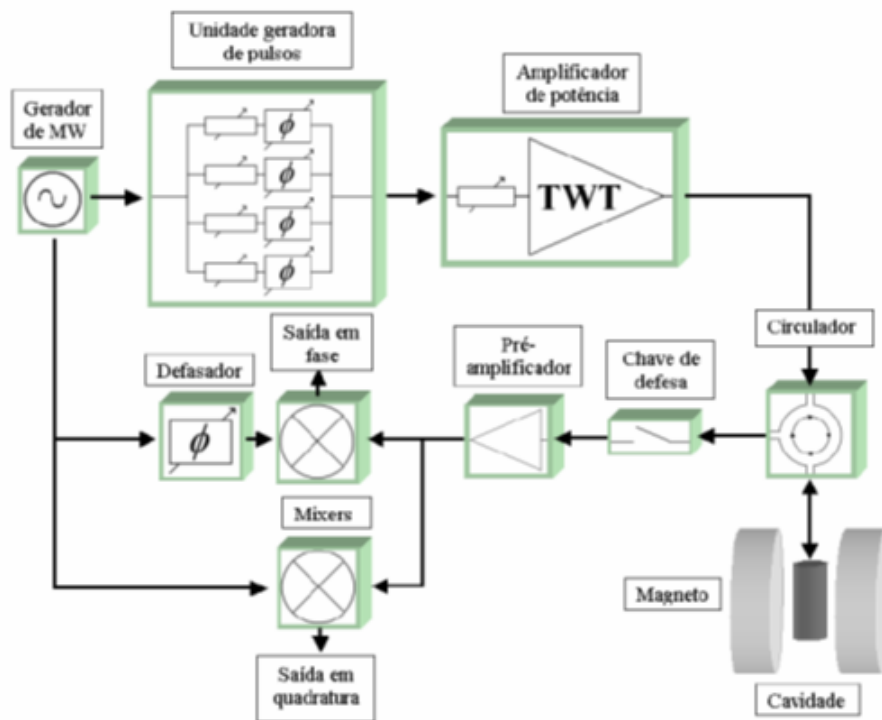


Figura 21 – Diagrama esquemático de um equipamento de RPE pulsado. Fonte: (LIMA, 2006).

por meio da chave de defesa. O sinal amplificado é misturado com o sinal que provém do gerador de microondas. Os sinais resultantes são digitalizados em um computador graças à eletrônica adicional. (ver figura 21).

2.5 Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção mostram-se os conceitos fundamentais para o entendimento da técnica de MAS NMR. A técnica de RMN, semelhantemente a RPE, fornece informação quantitativa e qualitativa sobre a estrutura aproveitando o fenômeno da ressonância, neste caso dos núcleos com spin total diferente de zero.

2.5.1 Hamiltoniano Efetivo

Em RMN o hamiltoniano efetivo pode ser escrito como:

$$H_N = H_{ZN} + H_{CS} + H_{IS} + H_{JJ} + H_Q \quad (2.23)$$

com $H_N, H_{CS}, H_{IS}, H_{JJ}, H_Q$ as interações Zeeman nuclear, de deslocamento químico, dipolar,

de troca e quadrupolar.

2.5.1.1 Interação Zeeman Nuclear

Esta interação já foi mencionada na seção 2.4.1.4 e é a maior das interações em RMN, na maioria dos casos. Uma diferença fundamental entre RMN e RPE é que os pulsos aplicados estão na região das ondas de rádio (RPE usa pulsos de microondas). Após a aplicação deste pulso (perpendicular ao campo magnético externo B_0) o FID da magnetização transversal induz uma corrente elétrica oscilante detectável, que é transformada em um sinal de RMN por meio da aplicação da transformada de Fourier. Este procedimento já foi detalhado na seção 2.4.1.5.

2.5.1.2 Interação de Deslocamento Químico

Com respeito ao termo H_{CS} pode ser escrito:

$$H_{CS} = \gamma B_0 I_z \left[B\delta_{iso} + \frac{1}{2}\delta_{CSA} (3\cos^2\theta - 1) \right] \quad (2.24)$$

com $\delta_{CSA} = \delta_{33} - \delta_{iso}$, que é chamada de Interação de Deslocamento Químico e em geral é uma interação anisotrópica. A origem desta interação vem dos elétrons que causam mudanças no campo magnético local ao redor do núcleo. O campo magnético local experimentado pelos núcleos em dois sítios na amostra é diferente se o meio ambiente eletrônico for diferente. Esta interação é a mais importante em RMN já que permite identificar cada meio ambiente local dos núcleos na amostra. Esta interação contém dois passos:

1. O campo magnético externo induz uma corrente elétrica na nuvem eletrônica dos átomos.
2. Esta corrente elétrica induzida gera um campo magnético pequeno B_{in} . Os momentos magnéticos nucleares sentem um campo magnético local B_{loc} o qual é a soma do campo magnético externo e o campo induzido gerado pelos elétrons:

$$B_{loc} = B_0 + B_{in} \quad (2.25)$$

O campo magnético induzido é usualmente muito pequeno (10^{-4} menor do que campo magnético externo) e pode ser escrito:

$$B_{in} = \Delta B_0 \quad (2.26)$$

Após a aplicação do pulso a frequência de oscilação da magnetização nuclear durante o FID muda com respeito à frequência de Larmor:

$$\omega'_0 = -\gamma' B_0 + \Delta B_0 \quad (2.27)$$

Em suma, a interação de deslocamento químico desloca a posição dos picos de RMN da posição da frequência de Larmor. Em RMN são usadas referências para cada núcleo ativo de tal forma que as frequências possam ser calibradas já que dependem do campo magnético externo. Estas referências são escolhidas de tal forma que tenham um sinal de alta intensidade, reatividade química baixa e seus deslocamentos químicos possam ser posicionados em 0 *ppm*. As posições dos picos no espectro são medidas com respeito à frequência da referência. Estas posições são muito próximas com respeito às posições dos picos da referência (10^{-6}) pelo que a unidade de partes por milhão (*ppm*) é usada em RMN.

O deslocamento químico depende da orientação do momento magnético nuclear na amostra com respeito ao campo magnético externo (ver figura 22). O termo δ_{CSA} do hamiltoniano da interação de deslocamento químico é o resultado do fato de que a densidade eletrônica apresenta uma simetria mais elipsoidal do que esférica. δ_{CSA} pode ter valores muito altos e depende da orientação deste elipsóide com respeito ao campo magnético externo B_0 .

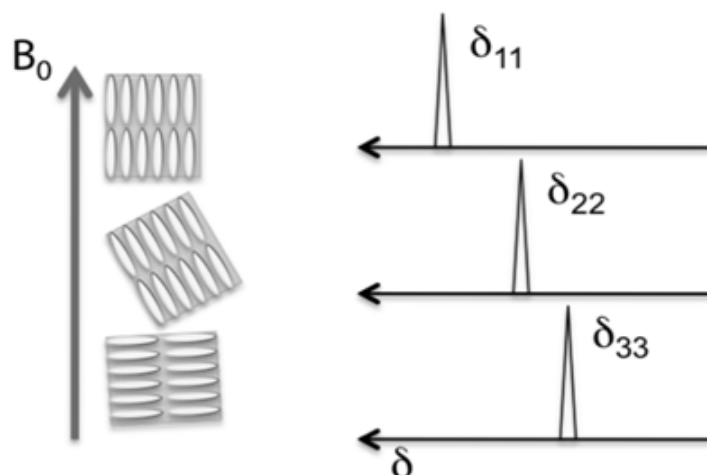


Figura 22 – O deslocamento químico depende da orientação da posição da nuvem eletrônica elipsoidal com respeito ao campo magnético externo. Fonte: (LEONOVA, 2009)

2.5.1.3 Interação Dipolar

O momento magnético nuclear induz um campo magnético pequeno no espaço e os momentos magnéticos dos núcleos vizinhos interagem com este. Em compensação, o primeiro momento magnético também experimentará o campo magnético induzido pelos vizinhos. Os pequenos campos magnéticos produzidos por estes momentos magnéticos podem incrementar ou diminuir o campo magnético local B_{loc} , dependendo da orientação dos spins relativa ao campo magnético. Esta interação é denominada Acoplamento Dipolar Direto e ocorre através do espaço, o que significa que pode ser originada dentro da mesma molécula e/ou nas moléculas que estão próximas entre si. Os acoplamentos dipolares podem ser observados entre espécies nucleares diferentes ou iguais e são denominados acoplamentos heteronuclear e homonuclear, respectivamente. A interação heteronuclear pode ser escrita:

$$H_{IS} = -b_{IS} (3\cos^2\theta - 1) I_Z^I I_Z^S \quad (2.28)$$

No caso de núcleos idênticos:

$$H_{IS} = -\frac{1}{2}b_{IS} (3\cos^2\theta - 1) (3I_Z^I I_Z^S - I_I I_S) \quad (2.29)$$

com:

$$b_{IS} = -\frac{\mu_0 \gamma_s \gamma_I \hbar}{4\pi r_{IS}^3} \quad (2.30)$$

que é chamada constante de acoplamento dipolar e mede a intensidade desta interação. γ_s e γ_I são os rádios giromagnéticos dos núcleos S e I . r_{IS} é a distância entre estes núcleos e θ é o ângulo entre o campo magnético externo B_0 e o vetor \vec{r}_{IS} (ver figura 23).

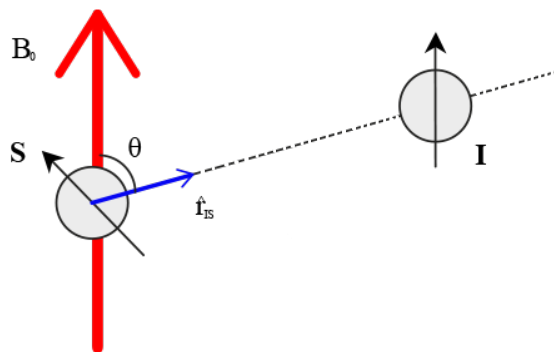


Figura 23 – Definição do ângulo θ na interação dipolar.

2.5.1.4 Interação Quadrupolar Nuclear

Como mencionado na seção 2.4.1.5 a interação quadrupolar está presente em núcleos com $I > 1/2$. Estes núcleos possuem uma distribuição de carga elétrica não esférica, gerando uma interação do momento quadrupolar elétrico do núcleo com os gradientes de campo elétrico (EFG) (figura 24). Esta interação é intramolecular e pode ser maior do que as outras interações (exceto a interação Zeeman, geralmente), razão pela qual seus efeitos são notórios no espectro obtido.

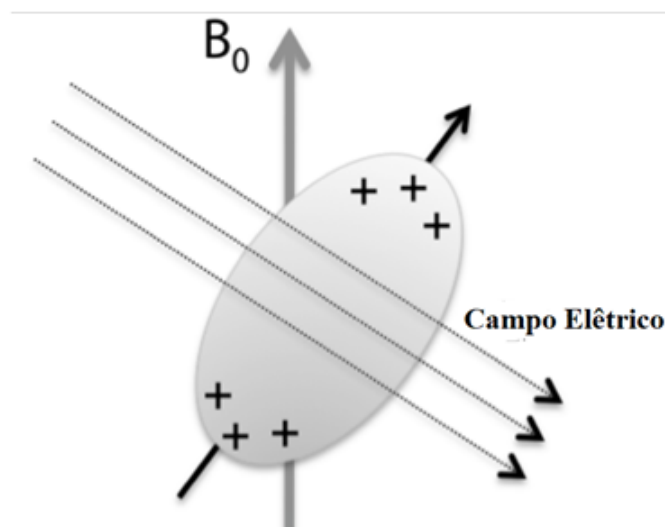


Figura 24 – Núcleo quadrupolar interagindo com Campos elétricos e magnéticos. Fonte: adaptada de (LEONOVA, 2009).

A magnitude da interação quadrupolar é denominada Constante de Acoplamento Quadrupolar e o seu valor depende do núcleo particular e o seu meio ambiente:

$$C_q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad (2.31)$$

A interação quadrupolar contém termos de primeira e segunda ordem. Na figura 25 está a representação dos efeitos de ambos os termos nos níveis de energia Zeeman para um núcleo com spin $3/2$. Neste caso $\omega_Q^{(1)} = 3\pi C_q / I (2I - 1)$, $\omega_Q^{(2)} \approx (\omega_Q^{(1)})^2 / \omega_0$ e ω_0 a frequência de Larmor.

A interação quadrupolar de primeira ordem desloca a transição central (TC) (os níveis de energia com $-1/2$ e $+1/2$) pela mesma quantidade de energia, pelo que esta interação não muda a frequência de ressonância desta transição. Com respeito às transições satélites ($-3/2 \rightarrow -1/2$ e $+1/2 \rightarrow +3/2$) são deslocadas por um valor proporcional a ω_Q^1 (ver figura 25). A interação quadrupolar de segunda ordem desloca todas as transições incluindo TC por um valor proporcional a ω_Q^2 .

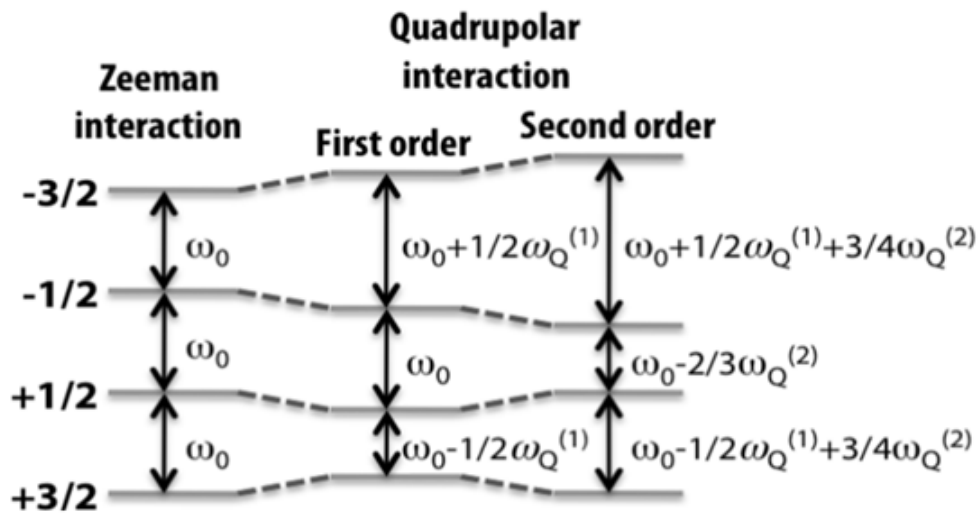


Figura 25 – Núcleo quadrupolar interagindo com campos elétricos e magnéticos. Fonte: adaptada de (LEONOVA, 2009)

Por último outro parâmetro importante é o parâmetro de assimetria η que reflete o desvio do gradiente de campo elétrico da simetria axial e é definido por:

$$\eta = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}} \quad (2.32)$$

Na figura 26 está o efeito deste parâmetro de assimetria nos espectros de RMN. Lembre-se que os efeitos da interação quadrupolar são dominantes no espectro.

A interação quadrupolar de segunda ordem é dependente da orientação: há três termos da orientação os quais correspondem a zero, segunda e quarta ordem dos polinômios de Legendre:

$$\begin{aligned} P_0(\cos \theta) &= 1 \\ P_2(\cos \theta) &= -1/2 (3\cos^2\theta - 1) \\ P_4(\cos \theta) &= 1/8 (3 - 30\cos^2\theta + 35\cos^4\theta) \end{aligned} \quad (2.33)$$

2.5.1.5 Interação de Troca (H_{JJ})

Um núcleo atômico pode experimentar interação hiperfina com elétrons que participam em ligações químicas como os átomos vizinhos e influenciar o campo magnético nuclear local. Esta interação é chamada de interação de troca (também chamada de acoplamento J) e é mensurável apenas quando os spins estão ligados por meio de um pequeno número de ligações químicas. Esta interação é completamente intramolecular e é

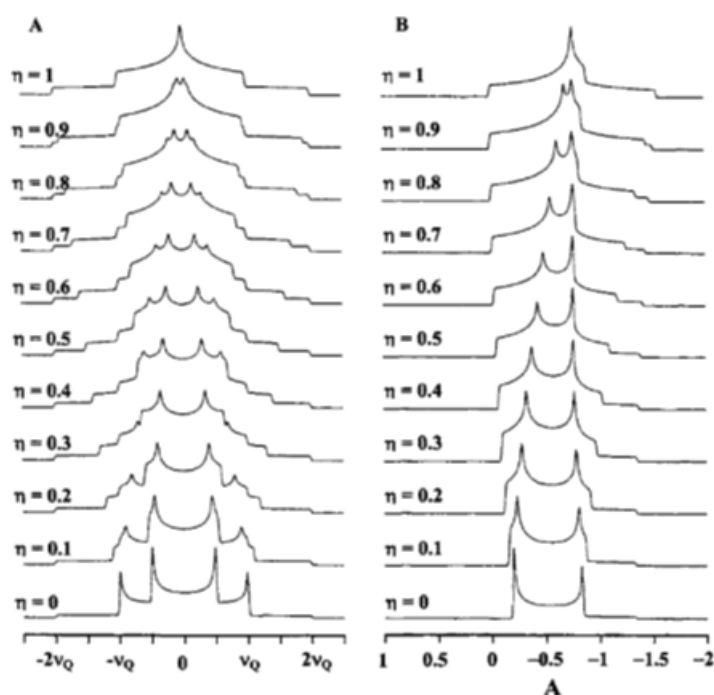


Figura 26 – Formas do espectro para um núcleo quadrupolar A) Efeito da interação de primeira ordem nas transições satélites B) Efeito do alargamento da transição central devido à interação de segunda ordem. Fonte: adaptada de (MACKENZIE; SMITH, 2001)

usualmente ignorada devido ao fato que a sua magnitude é pequena.

As interações mencionadas acima estão presentes em todos os sistemas de spin em RMN e os experimentos são baseados na presença destas interações na amostra.

2.5.2 RMN de Rotação de Ângulo Mágico (MAS NMR)

Os espectros de RMN de amostras em solução se caracterizam por terem alta resolução. Este fato é devido a que o movimento aleatório das moléculas na solução, implica que a media das interações anisotrópicas seja zero. Com o intuito de atingir um experimento de alta resolução em RMN de estado sólido deve-se adotar a mesma aproximação: as interações anisotrópicas devem ser eliminadas. As interações de deslocamento químico e a interação dipolar tem um termo que contém esta anisotropia: $(3\cos^2\theta - 1)$. Neste caso, θ descreve a orientação do cristalito (ou do elipsoide CSA). Isto quer dizer que a anisotropia pode ser eliminada se este termo dependente da orientação for igual a zero. Este objetivo pode ser alcançado quando o ângulo do elipsoide CSA (ver figura 24) é $\theta = 54.74^\circ$ (o ângulo mágico), já que neste ângulo o termo $(3\cos^2\theta - 1)$ é igual a zero. A solução experimental é rodar a amostra com um ângulo de 54.74° com respeito ao campo magnético externo B_0 . Esta técnica é conhecida como rotação do ângulo mágico (MAS pelas siglas em inglês) e produz uma redução na largura dos picos do espectro (Figura 27). Durante a rotação da amostra as formas de linha são desdobradas e é observada uma banda central e bandas

laterais (*sidebands*) as quais são separadas por uma distância igual à frequência de rotação. Se a frequência de rotação da amostra aumenta o sinal vai ser concentrado na banda lateral e a posição deste corresponde ao deslocamento químico isotrópico (ver figura 27).

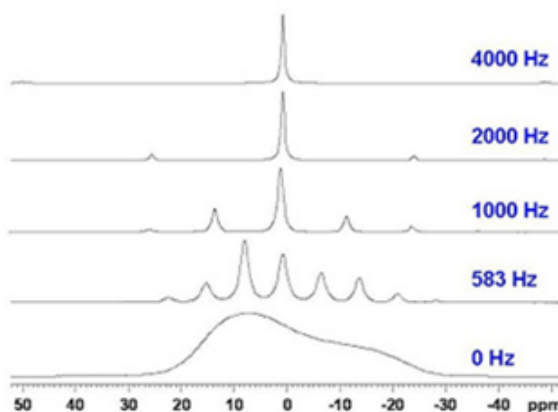


Figura 27 – Efeitos da rotação da amostra no caso do MAS NMR. Fonte: adaptada de (OTTAWA, 2018)

A interação quadrupolar de segunda ordem não pode ser removida completamente usando MAS. Só o termo de segunda ordem do polinômio de Legendre das equações (2.33) pode ser eliminado. Mas devido à influência do termo de quarta ordem que tem uma dependência mais complexa, os efeitos desta interação continuarão visíveis no MAS.

2.5.3 Pulsos e procedimento experimental em RMN

Como a técnica MAS NMR não pode remover completamente a interação quadrupolar de segunda ordem, esta causa espectros alargados e portanto o FID obtido é muito curto. Adicionalmente devido ao tempo morto do equipamento, os primeiros pontos deste FID não podem ser detectados o que significa que a linha de base do espectro obtido pode apresentar oscilações. Para evitar este problema é usada a sequência de Eco de Hahn mostrada na seção 2.4.4. Técnicas avançadas têm sido desenvolvidas para diminuir os efeitos da interação quadrupolar e estas estão focadas em eliminar a interação quadrupolar de segunda ordem. Para isto técnicas como *Dynamic Angle Spinning* (DAS) e *Double Rotating Technique* (DAS) têm sido desenvolvidas. Mais informação sobre estas técnicas podem ser consultadas nas referências (MUELLER et al., 1990; SAMOSON; PINES, 1989).

Nesta tese foram estudados por RMN os núcleos ^{11}B , ^{19}F , ^{207}Pb , ^{27}Al . No caso dos núcleos ^{19}F e ^{207}Pb , são núcleos com spin 1/2 em que pode ser usada a MAS NMR de um pulso, porém, no caso do ^{207}Pb , o qual tem um grande número de elétrons que produzem formas da linha muito largas e grandes deslocamentos químicos, é usada a sequência CPMG-WURST, já que nesta sequência a largura de banda de excitação é suficientemente

ampla para excitar todo o espectro em um único experimento (CHENG; ELLIS, 1989; LARSEN et al., 1997; ZHANG et al., 2017). Além disso, para ^{207}Pb não é usado MAS pois os padrões complicados das bandas laterais (*sidebands*) torna difícil a identificação desses padrões e o sinal central e, portanto, ambiguidades na interpretação do espectro. Com respeito aos átomos de ^{11}B e ^{27}Al são núcleos quadrupolares com $I = 3/2$ e $I = 5/2$ que alargam as formas de linha, nos quais podem ser usada a técnica de MAS NMR para extrair informação quadrupolar importante como as constantes quadrupolares η e C_q . Na figura 28 está um diagrama esquemático de um equipamento de MAS NMR.

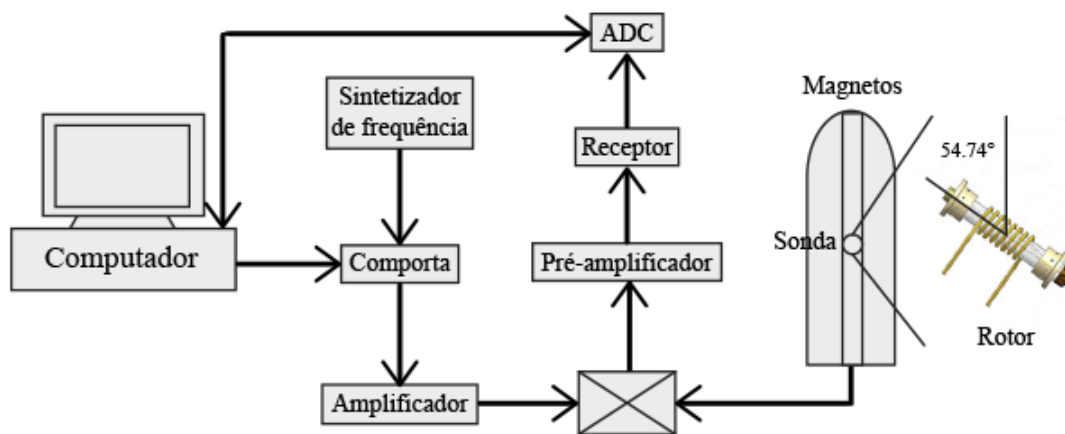


Figura 28 – Diagrama de um equipamento de MAS NMR. Fonte: adaptada de (MACKENZIE; SMITH, 2001)

2.6 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é uma técnica físico-química não destrutiva que permite obter informação qualitativa e quantitativa das propriedades de compostos como: estrutura cristalina, parâmetros de rede, fases presentes e posições atômicas, em suma a sua caracterização estrutural (HE, 2018). No caso dos vidros, DRX é usada para confirmar a natureza amorfa dos vidros. A Lei de Bragg é a maneira mais simples para descrever a difração de raios X em um cristal. A lei de Bragg pode ser escrita como:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.34)$$

Na figura 29 esta uma representação gráfica desta equação.

Com λ o comprimento de onda dos raios X, θ o ângulo de incidência e d a separação entre os planos formados pelos átomos do cristal. Os átomos em um cristal (representados como pontos azuis na figura 29) agem como centros dispersores dos raios X que incidem no cristal. Devido à natureza repetitiva do cristal, os planos que formam os átomos estarão

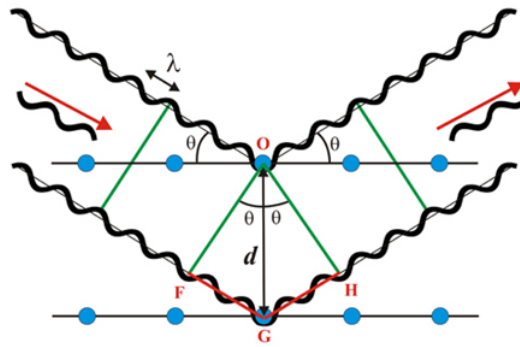


Figura 29 – Lei de Bragg. A reflexão de Bragg pode produzir-se unicamente para comprimentos de onda $\lambda \leq 2d$. Fonte: adaptada de (W. SMITH, 1998).

separados entre si pela mesma distância d . O que a lei de Bragg significa é que para que exista reflexão construtiva é necessário que após a reflexão ambos os feixes continuem em fase. Essa situação só ocorrerá se a diferença de caminho das duas frentes de onda for um número inteiro de vezes o comprimento de onda, isto é, satisfaz a condição da equação (2.34) (W. SMITH, 1998).

Ao contrário do caso dos cristais em que são observados picos estreitos e bem definidos, em materiais amorfos como os vidros é observado um pico alargado próximo a $2\theta = 28^\circ$ (NAGARJUNA et al., 2009; PASCUTA et al., 2010; SINGH et al., 2010; STEVENSON et al., 2011). Este sinal característico é procurado nestes materiais para verificar a natureza amorfa dos mesmos.

2.7 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é uma técnica termo analítica na qual a diferença entre a quantidade de calor requerido para incrementar a temperatura da amostra e da referência é medida em função da temperatura. Neste caso a amostra e a referência são mantidas à mesma temperatura durante o experimento. Geralmente o programa de temperatura para um análise de DSC é feito de tal forma que a temperatura do porta-amostra é incrementada linearmente com o tempo. A referência deve ter uma capacidade calorífica bem definida na região de temperaturas em que será feito o experimento.

O princípio básico desta técnica é que quando a amostra experimenta, por exemplo, uma transformação física tal como transições de fase, mais ou menos calor fluirá a esta desde a referência para manter ambas à mesma temperatura. O fato de fluir mais ou menos calor para a amostra vai depender se o processo for exotérmico ou endotérmico. Observando a diferença no fluxo de calor entre a amostra e a referência os equipamentos

de DSC são capazes de medir a quantidade de calor absorvido ou liberado durante as transições. Por este motivo DSC é usado para observar as temperaturas de transição dos vidros, como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de pré-cristalização (T_x), temperatura de cristalização (T_p) e a temperatura de fusão dos mesmos (T_f) (DEAN, 1995; WUNDERLICH, 1990).

O resultado de um experimento de DSC é uma curva de fluxo de calor versus temperatura ou versus tempo. Na figura 30 está um diagrama de uma curva de DSC de um vidro.

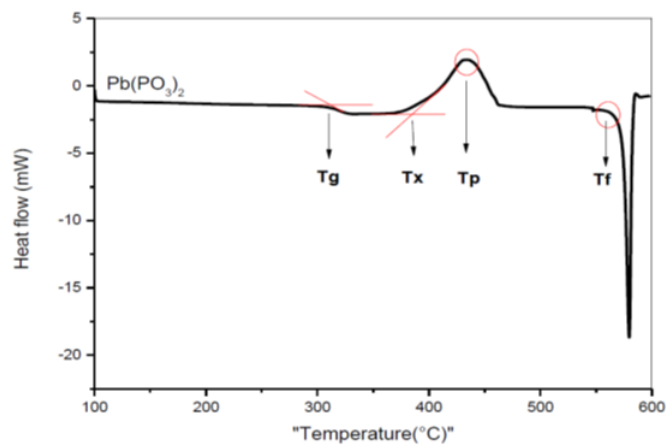


Figura 30 – Diagrama de uma curva de DSC em um vidro. Fonte: adaptada de (FERNANDES, 2010).

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são detalhados os processos de preparação das amostras usadas neste trabalho, assim como os procedimentos e detalhes experimentais das medidas feitas por DSC, DRX, Espectroscopia Óptica, Espectroscopia Raman, RPE convencional e pulsado e MAS NMR.

3.1 Preparação dos vidros fluorogermanato e fluoroborato de Chumbo

Nesta tese são apresentados dois sistemas que correspondem aos estudos dos capítulos 4 e 5. Na primeira parte foram preparados vidros fluorogermanato e fluoroborato de chumbo nos quais foi aumentada a concentração de PbF_2 e adicionado Al_2O_3 . Na segunda parte, foram preparados vidros fluoroboratos de chumbo nos quais gradualmente o B_2O_3 foi substituído por GeO_2 . Os detalhes sobre a preparação desses dois sistemas estão nas seções 3.1.1 e 3.1.2.

3.1.1 Preparação de Vidros fluoroborato e fluorogermanato de chumbo com adição de Al_2O_3 e PbF_2

Os vidros fluorogermanatos com as composições específicas $(50-x)GeO_2 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$, $(40-x)GeO_2 - 40PbO - 20PbF_2 - xTRF_3$, $(40-x)GeO_2 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$ e vidros fluoroboratos com as composições $(50-x)B_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$, $(40-x)B_2O_3 - 40PbO - 20PbF_2 - xTRF_3$, $(40-x)B_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$, com $x = 0, 0,5$ e $TR = Eu, Yb$ foram preparados usando o método de fusão. Os reagentes usados foram de alta pureza: B_2O_3 (99,98 %), GeO_2 (99,998%), PbO ($\geq 99,9\%$), PbF_2 ($\geq 99\%$), Al_2O_3 (99,99%), EuF_3 (99,99%) e YbF_3 (99,9%). As amostras foram fundidas em um cadinho fechado de platina usando um forno elétrico em temperaturas entre os 750 e 820°C por 20–40 minutos e depois foram vertidos em um molde de grafite previamente aquecido a 200–300 °C. O estresse mecânico residual foi diminuído com um tratamento térmico de 40–120 minutos em um forno com a mesma temperatura do molde (ver figura 31). Em geral, todos os tratamentos térmicos foram feitos em uma temperatura abaixo do valor de T_g de cada vidro. Os resultados deste sistema estão reportados no capítulo 4.

3.1.2 Preparação de Vidros fluoroborato-germanato de chumbo

Nesta parte, foram preparados os vidros fluoroborato-germanato com a composição $(40-x-y)GeO_2 - xB_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - yTRF_3$ com $x = 0, 5, 10$,

20, 30, 35, $y = 0,0, 0,2, 1,5$ e $TR = Eu, Yb$ preparados também pelo método de fusão e usando os mesmos reagentes descritos na seção 3.1.1. As temperaturas de fusão destes vidros foram entre os 720 e $850^{\circ}C$ dependendo do conteúdo de B_2O_3 por $30-40$ minutos a $200-300^{\circ}C$. O estresse mecânico residual foi diminuído com um tratamento térmico em $250^{\circ}C$ de $40-60$ minutos em um forno elétrico (figura 31). Os resultados deste sistema estão reportados no capítulo 5.

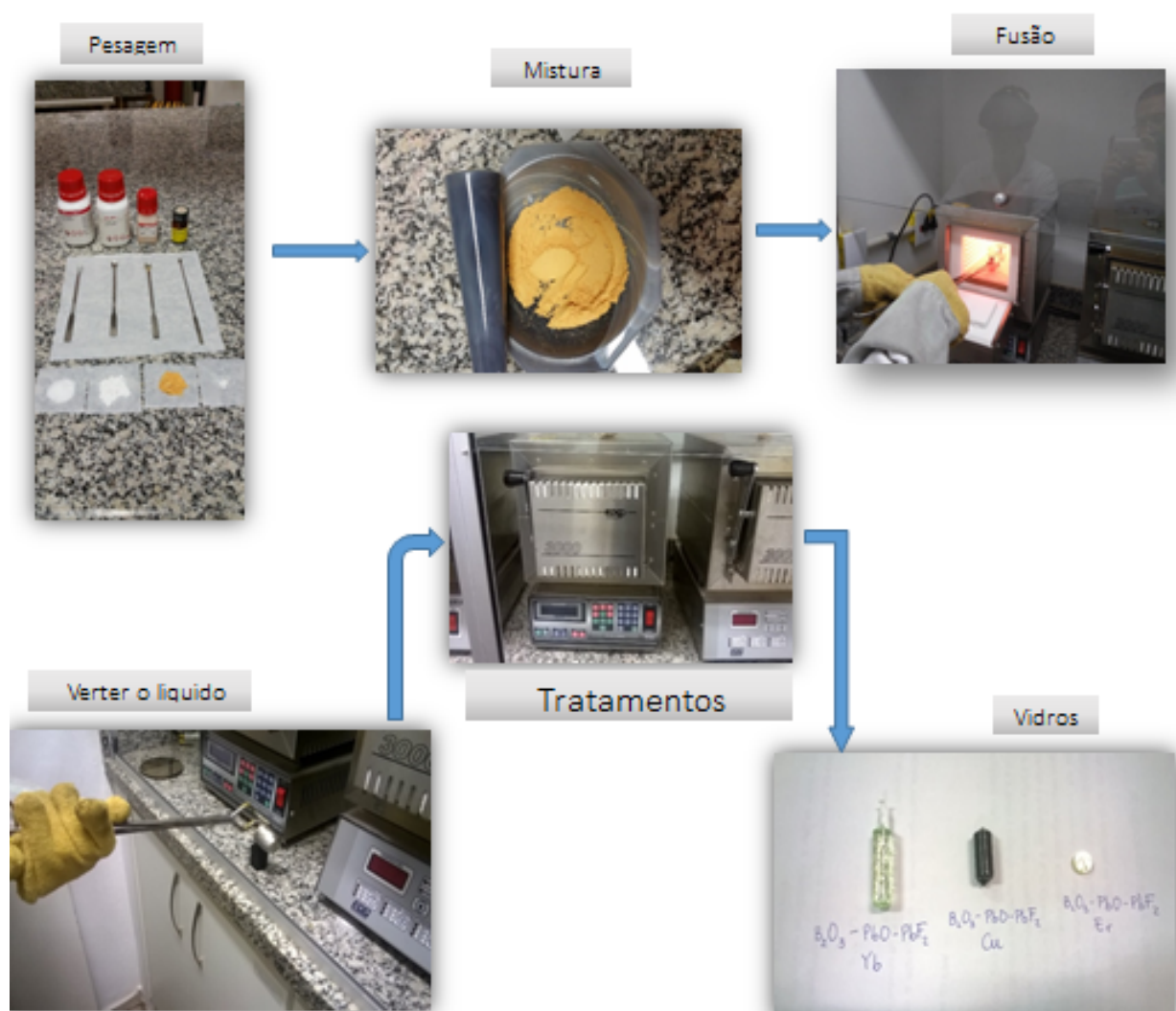


Figura 31 – Processo de preparação dos vidros usado neste trabalho.

3.2 Difração de Raios X (DRX)

A natureza amorfa das amostras foi verificada por DRX. A técnica utilizada foi o step scan e foi usada uma unidade de raios-X Rigaku Rotaflex, Modelo RU200B trabalhando com tensão de 40 kV e 60 mA e um ânodo de Cu. A varredura foi feita entre 10° e 50° em passos de $0,020^{\circ}/s$. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura

A temperatura de transição vítrea foi estimada por DSC. Para isto, as amostras dopadas com EuF_3 foram empacotadas em capsulas de óxido de índio com massa entre 20–50 mg. O nitrogênio foi usado como gas inerte para eliminar a umidade. A varredura na temperatura foi feita entre 25 e 600 °C e uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. As medidas foram feitas em um TA Instruments DSC–2910.

3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de emissão, excitação e tempo de vida foram feitas em um Fluorímetro Horiba, Fluorolog–3 modelo FL3–22 com monocromadores de excitação e emissão de dupla grade. Como fonte de luz foi usada uma lâmpada de Xe de iluminação contínua de 450 W, com banda de emissão contínua de 250 a 600 nm e pico em 467 nm. Como detector foi usada uma unidade PPD–850, de 230 a 850 nm.

Por fotoluminescência foram estudadas as amostras dopadas com EuF_3 . No caso das medidas de emissão a amostra foi excitada em 393 nm. Nos casos de excitação foi monitorado o pico mais intenso do espectro de emissão observado em 611 nm. O tempo de vida foi medido utilizando um pulso de luz curto em 393 nm e observou-se o decaimento da emissão em 611 nm em função do tempo.

3.5 Espectroscopia de Absorção Óptica

As medidas de absorção óptica das amostras dopadas com EuF_3 foram feitas em temperatura ambiente em um espectrômetro Perkin Elmer Lambda–1050 que usa uma lâmpada de halogênio e de deutério como fontes de luz. O espectrofluorímetro consta de uma fotomultiplicadora de UV/Vis de 175 a 860 nm e detectores de InGaAs (de 800 a 1800 nm) e de PbS (de 860 a 3300 nm).

3.6 RPE pulsado

Os experimentos de RPE pulsado e de onda contínua foram feitos com as amostras dopadas com $0,2YbF_3$ em uma temperatura de 6 K em um espectrômetro EPR E–580 Bruker ELEXYS na banda X.

Devido aos tempos de relaxação muito curtos não foi possível observar o eco da amostra em temperaturas superiores a 10 K. O espectro de ESEEM foi obtido em campos magnéticos entre 5000 e 7000 G usando a sequência de pulsos $(t_p) - \tau - (t_p) - T - (t_p) - eco$ com pulsos de $\pi/2$ de duração (t_p) de 8 ns (ver seção 2.4.5). O atraso entre o primeiro e segundo pulso (T) foi inicialmente de 100 ns (diferentes valores de τ testados para examinar a possível

ocorrência dos pontos cegos). O intervalo de tempo T foi incrementado em passos de 20 ns iniciando em $T = 300$ ns. 300 aquisições foram coletadas para cada incremento com tempos de repetição de $300 \mu\text{s}$ e pelo menos 50 varreduras foram feitas em cada experimento. Nestes experimentos a ciclagem de fase de quatro passos foi usada para evitar a detecção de ecos primários não desejados e distorções do FID (ALMEIDA, 2018; SCHWEIGER, A.; JESCHKE, 2001; ZHANG et al., 2017)

O decaimento modulado do eco obtido após a medição foi processado ajustando-o a uma função biexponencial, a parte do decaimento foi extraída com o intuito de isolar a componente oscilatória. A esta parte oscilatória foi aplicado um processo de zero-filling (ALMEIDA, 2018; ZHANG et al., 2017) e foi posteriormente aplicada a transformada de Fourier, resultando no espectro de ESEEM.

Com respeito ao espectro EDFS foi usada a mesma sequência de pulsos de ESEEM. A intensidade do eco obtido foi medida em função do campo magnético que foi varrido entre os 10 e 12000 G. A separação entre o primeiro e segundo pulso foi de 100 ns e o tempo entre o segundo e terceiro pulso foi de $10 \mu\text{s}$ como o intuito de eliminar os efeitos de modulação devido aos núcleos próximos ao Yb^{3+} .

Todos os experimentos foram feitos com amostras em pó.

3.7 MAS NMR

Os experimentos de RMN de estado sólido de ^{11}B , ^{19}F e ^{207}Pb foram feitos em temperatura ambiente usando um espectrômetro Agilent DD2 600 MHz com magnetos de 5.7 T. Os espectros MAS NMR de ^{11}B foram medidos em um rotor de 3.2 mm girando a 25 kHz usando pulsos de $0.2 \mu\text{s}$ e atraso de 1 s respectivamente. Os espectros MAS NMR de ^{19}F foram medidos usando um rotor de 1.6 mm girando a 35 kHz usando pulso de 90° de $1.0 \mu\text{s}$ e atraso de 100 s. O background foi removido usando a sequência de Hahn–Echo.

As medidas de ^{207}Pb foram obtidas em condições estáticas (sem girar amostra). Usando a sequência de pulsos CPMG–WURST, já que nesta sequência a largura de banda de excitação é o suficientemente ampla para excitar todo o espectro em um único experimento (ZHANG et al., 2017). O comprimento do pulso foi $50 \mu\text{s}$ e a largura de banda de 500 kHz. O *recycle delay* foi de 60 s.

Os experimentos de ^{27}Al foram feitos em temperatura ambiente usando um espectrômetro Bruker Avance Neo 600 com magnetos de 14.1 T, usando um rotor de 2.5 mm girando a 20 kHz, e um pulso de excitação de $0.75 \mu\text{s}$ de comprimento e atraso de 1 s.

Todos os experimentos foram feitos com amostras em pó.

4 EFEITOS ÓPTICOS E ESTRUTURAIS DA ADIÇÃO DE PbF_2 E Al_2O_3 EM VIDROS FLUOROGERMANATOS E FLUOROBORATOS DE CHUMBO

Os vidros fluoroboratos com composição $50B_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2$ e fluorogermanatos $50GeO_2 - 40PbO - 10PbF_2$, têm recebido grande atenção na literatura pelas suas vantagens como estabilidade química e baixa energia de fônon comparados aos vidros óxidos. Além disso, devido a suas propriedades excepcionais, cada vidro tem amplas aplicações em diferentes campos como a óptica, eletrônica e em dispositivos lasers (BENSALEM, C. et al., 2010; DANTELLE, G et al., 2006), (LABÉGUERIE et al., 2008; STEVENSON et al., 2011). Por outro lado, trabalhos prévios já têm reportado os efeitos do aumento de PbF_2 em vidros oxifluoretos, como a diminuição da temperatura de transição vítrea, mudanças da eficiência óptica e cristalização no caso dos vidros germanatos. Adicionalmente, a incorporação de sesquióxidos como Sc , Y e Al também tem sido reportado como componentes que podem melhorar algumas propriedades elétricas e ópticas de vidros oxifluoretos e óxidos (RAJESWARA RAO et al., 2013, 2014). Levando em conta estes fatos, neste capítulo foram estudadas as seguintes amostras (tabela 1):

Tabela 1 – Amostras estudadas, com $x = 0,0, 0,2, 0,5$ % mol e $TR = Eu, Yb$.

Vidros fluorogermanatos	Nomenclatura
$(50 - x)GeO_2 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$	Ge1-xTR
$(40 - x)GeO_2 - 40PbO - 20PbF_2 - xTRF_3$	Ge2-xTR
$(40 - x)GeO_2 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$	Ge3-xTR
Vidros fluoroboratos	Nomenclatura
$(50 - x)B_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$	B1-xTR
$(40 - x)B_2O_3 - 40PbO - 20PbF_2 - xTRF_3$	B2-xTR
$(40 - x)B_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xTRF_3$	B3-xTR

O objetivo é estudar os efeitos ópticos e estruturais do aumento da concentração de PbF_2 e a adição de Al_2O_3 nesses dois vidros. Dessa forma, propomos novos materiais com propriedades específicas para futuras aplicações. As dopagens com EuF_3 e YbF_3 foram escolhidas devido ao importante número de informações ópticas e estruturais que podem ser obtidas a partir de Eu^{3+} , Eu^{2+} e Yb^{3+} . Neste capítulo também foram estudados os efeitos do aumento da concentração da EuF_3 nas propriedades ópticas no vidro específico $B3 - xEu$. Nas seções 4.1 e 4.2 apresentamos os estudos por DRX e DSC com o fim de verificar e analisar a natureza vítrea das amostras. Os estudos ópticos de absorção, espectroscopia UV/Vis e Raman mostram-se nas seções 4.3, 4.4 e 4.5. Os resultados de ressonância magnética: RPE e RMN de estado sólido podem ser consultados nas seções 4.6 e 4.7.

4.1 Difração de raios X

A natureza amorfa das amostradas dopadas e não dopadas foi verificada usando difração de raios X (DRX). Em todas as amostras observou-se um sinal largo com ângulo de difração em torno de 28° , típico de materiais amorfos (ARDELEAN; LUNGU; PASCUTA, 2008; NAGARJUNA et al., 2009; RAJESWARA RAO et al., 2013, 2014; STEVENSON et al., 2011). Em algumas amostras evidenciaram-se uns picos mais estreitos que indicam o início de uma cristalização local do vidro. Neste trabalho considera-se que todas as amostras aqui usadas são vidros não cristalizados a menos que seja especificado o contrário. Os difratogramas podem ser consultadas no Apêndice A.

4.2 Calorimetria diferencial de varredura

A temperatura de transição vítrea T_g e a temperatura de cristalização T_c foram determinadas usando-se Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Na figura 32 mostram-se os resultados obtidos dos vidros germanatos e boratos.

Para os vidros germanatos foi possível obter valores aproximados para T_g e T_c , mas, no caso das amostras boratos, não foi possível medir-se o valor de T_c porque este se encontra acima de 600°C , superando o limite de trabalho do equipamento de DSC utilizado nestes experimentos. A exceção foi a amostra B2-0.5Eu.

Na Tabela 2 apresentam-se os valores medidos de T_g e T_c das amostras com dopagem analisadas.

Tabela 2 – T_g e T_c de vidros germanatos e boratos.

Composição	T_g ($^\circ\text{C}$) (± 2)	T_c ($^\circ\text{C}$) (± 2)
Ge1-0.5Eu	351	468
Ge2-0.5Eu	290	461
Ge3-0.5Eu	299	393
B1-0.5Eu	407	–
B2-0.5Eu	308	403
B3-0.5Eu	374	–

No caso do vidro Ge1-0.5Eu os resultados estão de acordo com os já reportados na literatura (BENSALEM, C. et al., 2010; BENSALEM, Chaouki, 2012; KLIMESZ et al., 2005). Como pode ser visto na tabela 2 o aumento de PbF_2 pode influir na diminuição do valor de T_g . No caso dos vidros germanatos pode-se observar que a adição de Al_2O_3 diminui de forma considerável a temperatura de cristalização do vidro.

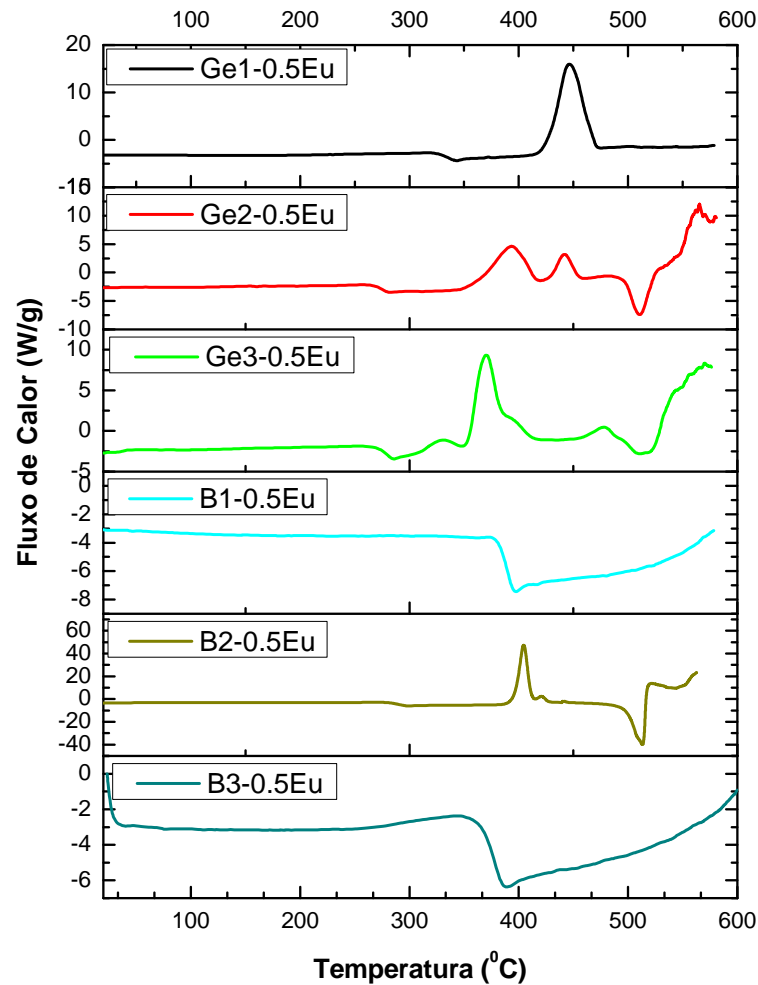


Figura 32 – DSC do vidro germanato e borato.

4.3 Espectroscopia Óptica

4.3.1 Absorção Óptica

Nas figuras 33 e 34 apresentam-se os resultados das medidas de absorção óptica das amostras dopadas. As amostras sem dopagem não mostraram sinal de absorção.

Nos espectros de absorção dos vidros germanatos e boratos são observadas duas transições em 393 nm e 465 nm. Esses picos correspondem às transições entre os níveis ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$, tendo ambas caráter dipolar elétrico. A partir de cada um destes dois picos foram calculadas as seções transversais de choque (σ_a) das amostras (COURROL et al., 2004; KASSAB et al., 2001; MORTIER; AUZEL, 1999; RAJESWARA RAO et al., 2013), utilizando-se a equação:

$$\sigma_a = \frac{2,303 \log \left(\frac{I}{I_0} \right)}{Nd} \quad (4.1)$$

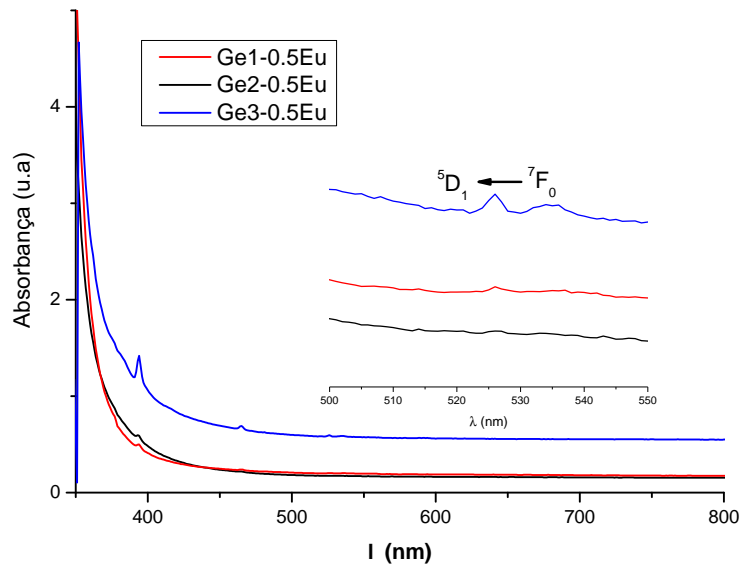


Figura 33 – Espectros de absorção óptica dos vidros germanatos.

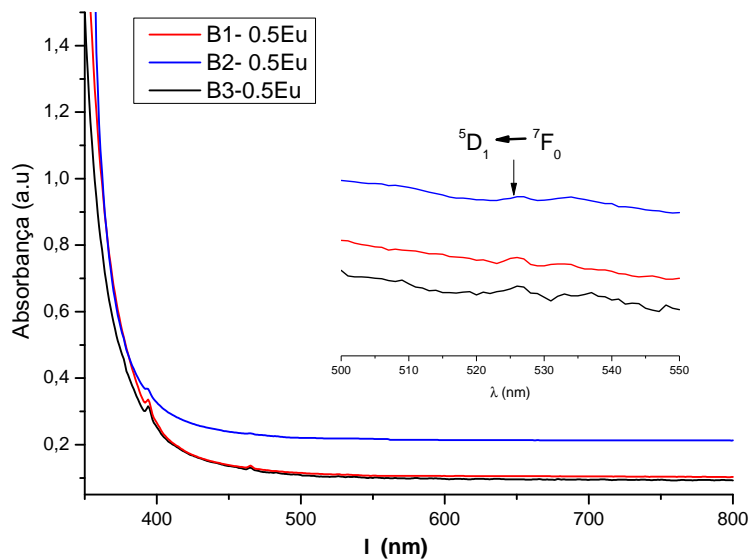


Figura 34 – Espectros de absorção óptica dos vidros boratos.

Com d a espessura da amostra e N o número de íons de terra rara por unidade de volume, e $\log(I/I_0)$ a absorvância. N foi calculado usando a equação:

$$N = \frac{x\rho N_A}{\tilde{M}} \quad (4.2)$$

Com x a concentração da terra rara em mol %, ρ a densidade da amostra, N_A o número de Avogadro e \tilde{M} o peso moléculár médio do vidro. A densidade foi calculada usando o princípio de Arquimedes (LIMESZ et al., 2004; RAJESWARA RAO et al., 2014). Os

valores de σ_a foram obtidos calculando a área sob a curva depois de subtrair a linha de base dos espectros de absorção.

Tabela 3 – Valores de σ_{a1} , σ_{a2} , ρ e N de vidros germanatos e boratos.

Composição	$\sigma_{a1} (\times 10^{-23} \text{ cm}^{-2})$ ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	$\sigma_{a2} (\times 10^{-23} \text{ cm}^{-2})$ ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$N(\times 10^{22} \text{ íons/cm}^3)$
Ge1-0.5Eu	9,52	2,80	6,66	1,20
Ge2-0.5Eu	10,5	1,87	7,24	1,20
Ge3-0.5Eu	9,33	3,10	4,70	1,23
B1-0.5Eu	7,40	2,52	5,75	1,16
B2- 0.5Eu	14,3	3,35	7,40	1,33
B3-0.5Eu	10,4	2,44	5,53	1,09

Os valores da densidade dos vidros boratos calculados tem uma boa correspondência com os valores já reportados na literatura (RAJESWARA RAO et al., 2014). Observa-se que a adição de PbF_2 aumenta a densidade dos vidros de forma considerável.

Nestas amostras também foi possível detectar a transição dipolar magnética próxima aos 526 nm, que corresponde à transição ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$, conforme mostra as ampliações inseridas nas figuras 33 e 34. Sabe-se que este sinal é pouco sensível ao meio ambiente e pode ser útil para monitorar a simetria ao redor dos íons de Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015), entretanto, ele é pouco intenso e insuficiente para extrair-se informações confiáveis.

4.3.2 Emissão óptica

Todas as amostras (boratos e germanatos) têm uma forma do espectro de emissão óptica similar. Na figura 35 apresentam-se os espectros das amostras estudadas com a descrição das transições observadas. O espectro obtido corresponde ao espectro típico de Eu^{3+} no qual é possível identificar as transições do estado excitado 5D_0 aos níveis J do estado base 7F_J , com $J = 0, 1, 2, 3, 4$. Todas essas transições são de caráter dipolar elétrico, exceto a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ que tem caráter dipolar magnético e geralmente não depende do meio ambiente ao redor do íon de Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015). Esta última foi usada neste trabalho para normalizar o espectro de emissão de todas as amostras (BINNEMANS, 2015; VENKATRAMU; BABU; JAYASANKAR, 2006).

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ revela informação sobre a simetria da estrutura local ao redor dos íons de Eu^{3+} . Considerando este fato, foi calculado o fator α de todos os vidros usando a expressão (BINNEMANS, 2015):

$$\alpha = \frac{I_{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}}{I_{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}} \quad (4.3)$$

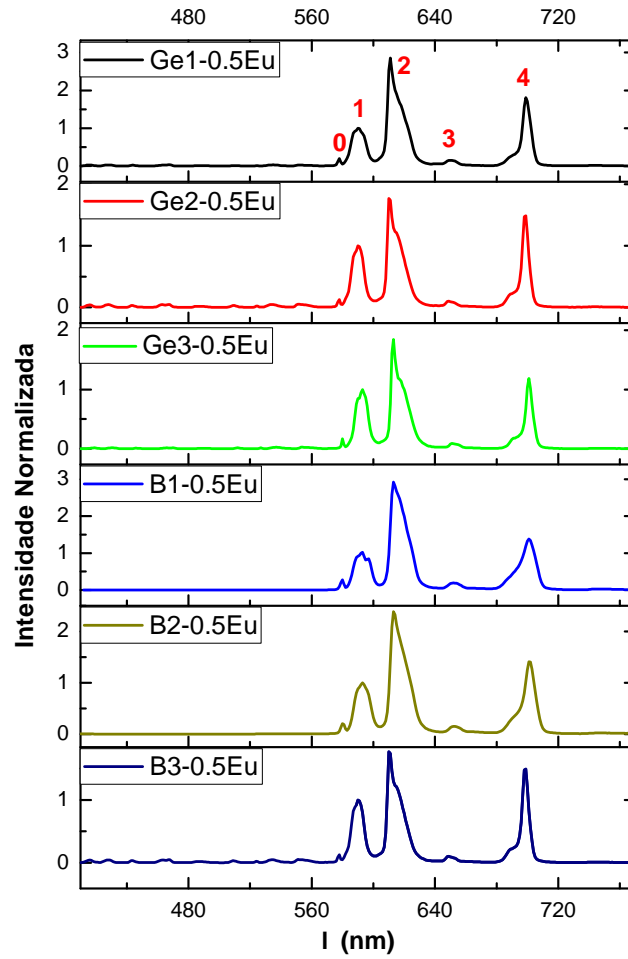


Figura 35 – Espectros de emissão dos vidros germanato e borato com as transições observadas. **0.** ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, **1.** ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, **2.** ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, **3.** ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, **4.** ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$.

com $I_{5D_0 \rightarrow 7F_2}$ e $I_{5D_0 \rightarrow 7F_1}$ as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, respectivamente. Os valores obtidos do fator α estão na tabela 4.

Um baixo valor de α pode ser interpretado como uma menor assimetria ao redor dos íons de Eu^{3+} (BINNEMANS, 2015; K. BINNEMANS, 2002; LUNSTROOT et al., 2006).

Tabela 4 – Fator σ das amostras estudadas.

Amostra	α
Ge1-0.5Eu	2,9
Ge2-0.5Eu	1,8
Ge3-0.5Eu	1,8
B1-0.5Eu	2,9
B2-0.5Eu	2,4
B3-0.5Eu	1,7

No caso dos vidros germanatos e boratos sem Al_2O_3 observamos que a amostra com menor valor de α é a amostra com maior conteúdo de PbF_2 , que é a única diferença fundamental entre o conjunto de amostras. Podemos dizer então que, neste caso, a assimetria ao redor dos íons de Eu^{3+} depende da concentração de PbF_2 . Ao compararmos com as amostras que contém Al_2O_3 observamos que a presença deste composto gera um forte efeito no fator α diminuindo drasticamente seu valor (ver tabela 4).

Em suma, a concentração de PbF_2 e a presença de Al_2O_3 das amostras influenciam no fator α das amostras. O efeito do Al_2O_3 pode ser explicado levando em conta que a presença de Al na amostra contribui a diferentes graus de modificações estruturais na matriz e, portanto, pode aumentar consideravelmente a eficiência dos íons de Eu^{3+} (RAJESWARA RAO et al., 2013, 2014). Essa eficiência estaria ligada, então, à assimetria ao redor destes íons. Os resultados sugerem que a presença de PbF_2 e Al_2O_3 contribuem de maneira positiva no fator α .

4.3.3 Excitação óptica

Para os experimentos de excitação óptica foi estudada a transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 611 nm, que corresponde ao pico mais intenso do espectro de emissão mostrado na figura 35. As formas dos espectros dos vidros boratos e germanatos são similares e tem também uma semelhança com o espectro de emissão; porém, não existe uma relação um a um, já que cada uma das transições aqui observadas são as responsáveis pela emissão em 611 nm (BINNEMANS, 2015). Diversas bandas foram atribuídas às transições observadas, originadas no estado de base 7F_0 aos estados excitados 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_6 , 5L_7 , 5G_J , 5D_4 do Eu^{3+} (ver figura 37). Os espectros de excitação dos vidros boratos e germanatos estão na figura 37.

A energia de fônon das amostras foi calculada usando-se o espectro de excitação (PIS-ARSKA et al., 2014). Para isto foram consideradas as transições observadas entre os 430 e 450 nm nos vidros boratos e germanatos, a transição 5D_2 (463 nm) (ver figura 36) e a equação:

$$E_{f\acute{o}non} = E_{463nm} - E_i \quad (4.4)$$

Em geral, foi observado que $i = 439$ nm no caso dos vidros boratos e $i = 448$ nm no caso dos vidros germanatos (figura 36). Na tabela 5 mostram-se as energias de fônon calculadas.

Dos resultados da tabela 5 conclui-se que a energia de fônon dos vidros germanatos é mais baixa (quase a metade) do que a energia de fônon dos vidros boratos, o que implica menores perdas ópticas nestes vidros; e tal comportamento pode ser traduzido em maior eficiência quântica e/ou um tempo de vida maior dos estados excitados (BINNEMANS,

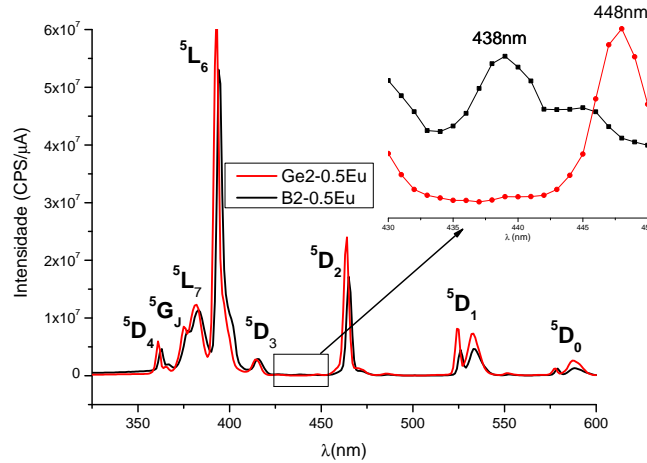


Figura 36 – Espectros de excitação de vidro borato e germanato. As transições entre 430 nm e 450 nm foram usadas para o cálculo da energia de fônon.

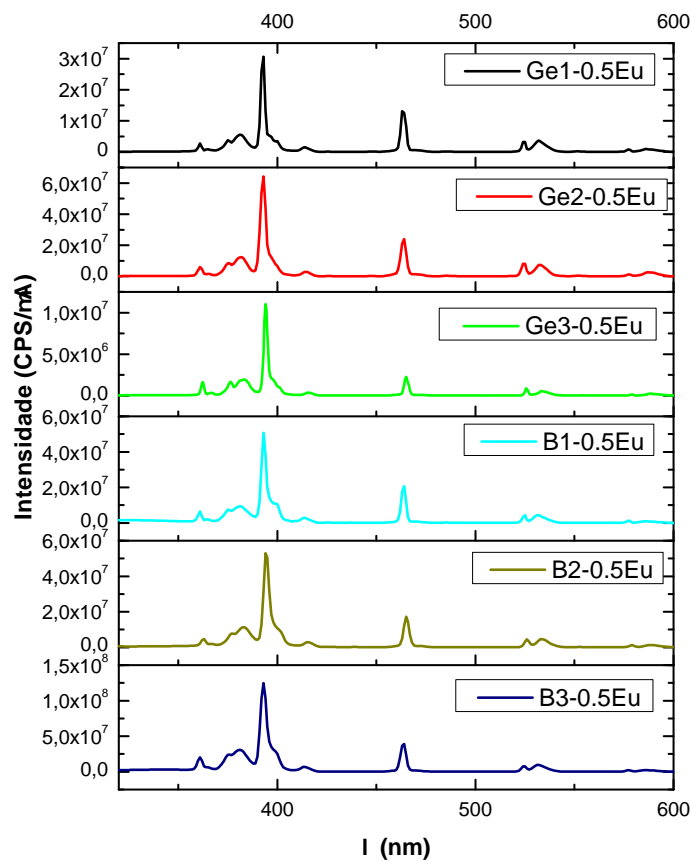


Figura 37 – Espectros de excitação das amostras borato e germanato.

2015; KLIMESZ et al., 2005). Este comportamento pode justificar porque estes vidros são amplamente usados como materiais promissores para luminescência e aplicações em lasers (KLIMESZ et al., 2005)

Tabela 5 – Energias de fônon das amostras estudadas.

Amostra	Energia de Fônon (cm^{-1})
Ge1-0.5Eu	623,95
Ge2-0.5Eu	623,95
Ge3-0.5Eu	623,95
B1-0.5Eu	1232,78
B2-0.5Eu	1232,78
B3-0.5Eu	1232,78

4.3.4 Tempos de vida da excitação

O tempo de vida da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 393 nm foi medido para todas as amostras. Para realizar as medidas utilizou-se um pulso de luz curto em 393 nm e observou-se o decaimento da emissão em 611 nm em função do tempo. O tempo de vida foi calculado usando-se um ajuste exponencial do decaimento observado (figura 38).

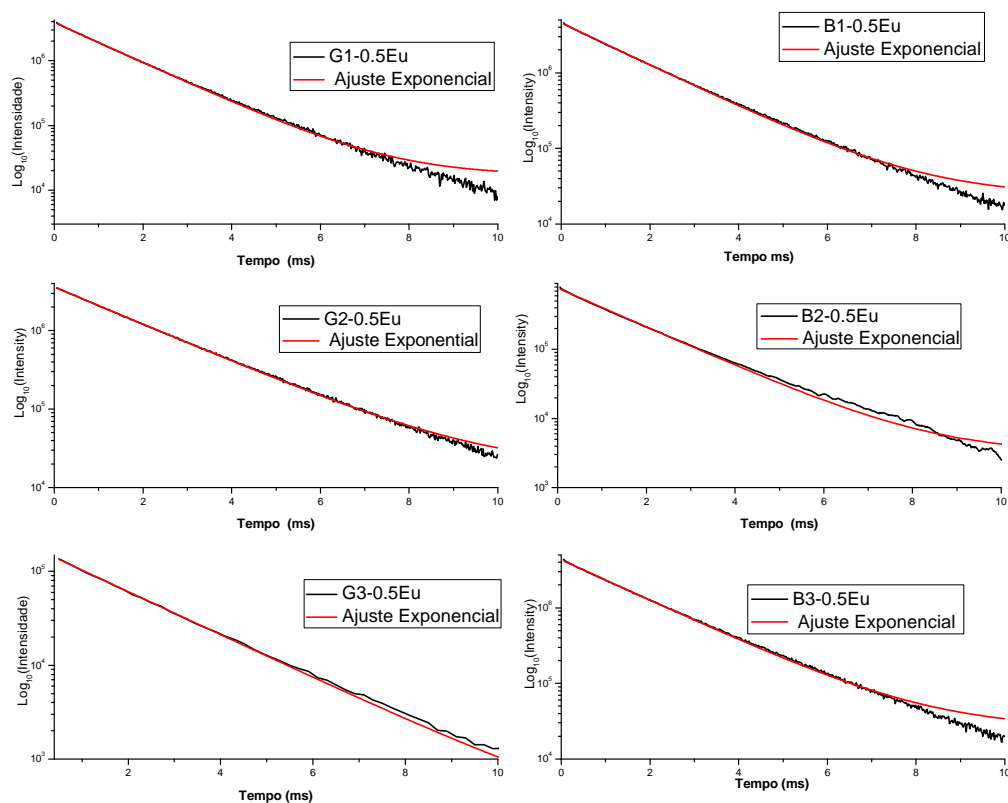


Figura 38 – Decaimento e ajuste exponencial das amostras germanato e borato.

Na tabela 6 apresentam-se os tempos de vida calculados para estas amostras.

Da tabela 6 podemos deduzir que a presença de Al_2O_3 gera um aumento do tempo de vida das amostras. Nos vidros germanatos o aumento da concentração de PbF_2 resulta

Tabela 6 – Tempos de vida calculados para as amostras indicadas.

Amostra	Tempo de vida (ms)
Ge1-0.5Eu	1,39
Ge2-0.5Eu	1,81
Ge3-0.5Eu	1,88
B1-0.5Eu	1,55
B2-0.5Eu	1,53
B3-0.5Eu	1,61

em um aumento do tempo de vida; entretanto, o mesmo efeito não é significativo nos vidros boratos.

4.4 Espectroscopia Raman

Os espectros de espectroscopia Raman para vidros boratos e germanatos estão nas figuras 39 e 40.

Na figura 39 mostram-se os espectros Raman dos vidros germanatos. Podemos dividir cada espectro em três regiões principais (SIGAEV et al., 2001): A região de baixa frequência ($50\text{--}200\text{ cm}^{-1}$), intermediária ($300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) e alta frequência (próximo aos 800 cm^{-1}). A banda no intervalo $50\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ é conhecida como pico bosônico e é um pico característico de vidros germanatos, silicatos e boratos que contém *Pb*. As bandas $80\text{--}110\text{ cm}^{-1}$ e $120\text{--}140\text{ cm}^{-1}$ também são típicos deste tipo de vidros, independentemente do formador de rede (M.WILLFAHRTTH.HÜBERTP.REICH, 1995; MEERA et al., 1990; ZAHRA; ZAHRA; PIRIOU, 1993). O sinal próximo a 100 cm^{-1} aumenta com a concentração de *Pb*. O espectro observado nesta região de baixa frequência pode ser uma superposição destas três bandas. A banda entre $120\text{--}140\text{ cm}^{-1}$ é devida a vibrações simétricas de *Pb–O* em pirâmides trigonal ou quadrada (M.WILLFAHRTTH.HÜBERTP.REICH, 1995). Estes átomos de *Pb* atuam como formadores de rede. A banda entre $80\text{--}110\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com átomos de *Pb* de alta coordenação que atuam, neste caso, como modificadores de rede. Na região de frequência intermediária a banda $400\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ refere-se a vibrações de estiramento e flexão de GeO_4 (*stretching* e *bending*). A banda $430\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ também é atribuída a vibrações de estiramento de ligações *Ge – O*. Como resultado, obtemos nesta região uma superposição de duas bandas entre 450 e 600 cm^{-1} , aproximadamente. Na região de alta frequência a banda $650\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ é devida a vibrações estiramento da ligação GeO_6 em simetria octaédrica (SIGAEV et al., 2001). Estes resultados concordam com os resultados da literatura já que está estabelecido que o *Ge* em vidros germanatos pode ser quatro ou seis vezes coordenado (P. PERNICE, A. ARONNE, A. MAROTTA, 1997). Portanto, podemos considerar que em nossos vidros as

bandas em baixa frequência estão dominadas por vibrações $Pb - O$ com simetria piramidal trigonal e quadrada. Com respeito a região intermediária observamos vibrações de flexão e estiramento de GeO_4 e na região de alta frequência dominam as vibrações de estiramento de GeO_6 em simetria octaédrica.

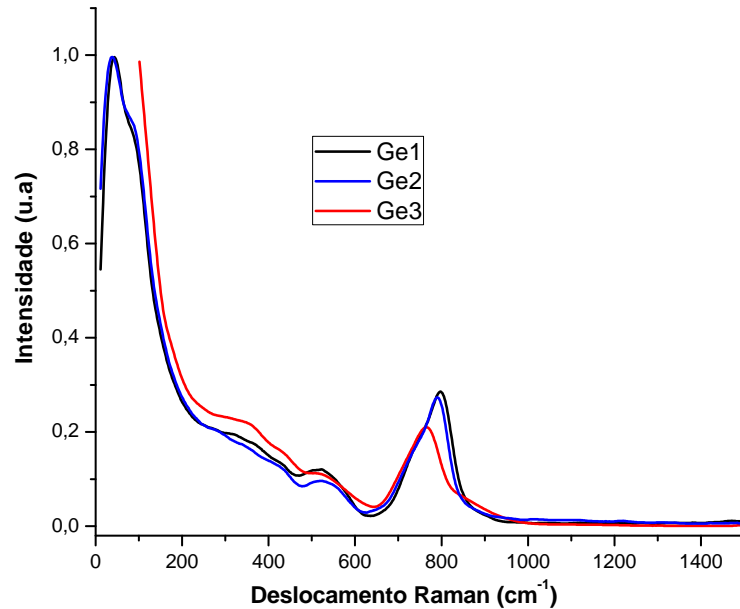


Figura 39 – Espectros Raman das amostras germanato.

Nas amostras borato da figura 40 não são observadas variações significativas entre os espectros, exceto na amostra com B2, no qual observa-se um deslocamento do sinal entre 80 e 130 cm^{-1} devido a Pb altamente coordenado atuando como modificador de rede. O sinal observado ao redor de 50 cm^{-1} foi atribuído ao pico bosônico. Estes dois sinais são típicos em vidros boratos que contém Pb . O sinal entre os 300 cm^{-1} e 340 cm^{-1} foi atribuído às vibrações de $Pb - O$ em unidades de PbO_4 (UPENDER; SATHE; MOULI, 2010). Acima de 600 cm^{-1} todos os sinais observados foram atribuídos a diferentes tipos de unidades borato: o sinal próximo de 624 cm^{-1} foi atribuído a unidades de metaborato em forma de anel (*ring type*) (SUDHAKAR et al., 2010). Na região entre os 650–750 cm^{-1} observamos um sinal largo atribuído a unidades metaborato em cadeia linear (*chain type*). Entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} temos a superposição de dois sinais diferentes: o primeiro devido a unidades de ortoborato e diborato e finalmente ao redor de 1300 cm^{-1} observamos um pico alargado e intenso atribuído a unidades de piroborato (ver figura 40). Sinais relacionados à presença de Al_2O_3 não foram identificados.

Além da informação já obtida dos espectros Raman podemos ter uma medida da energia de fônon do vidro; para isto, escolhemos o maior valor do deslocamento Raman como a energia de fônon. Considerando este fato, obtemos nos vidros boratos uma energia de fônon de aproximadamente 1286 cm^{-1} , que seria o ponto máximo do pico de unidades piroborato (figura 40). No caso dos vidros germanatos o valor desta energia de fônon estaria em torno de 765 cm^{-1} , que seria uma média do pico máximo das vibrações de

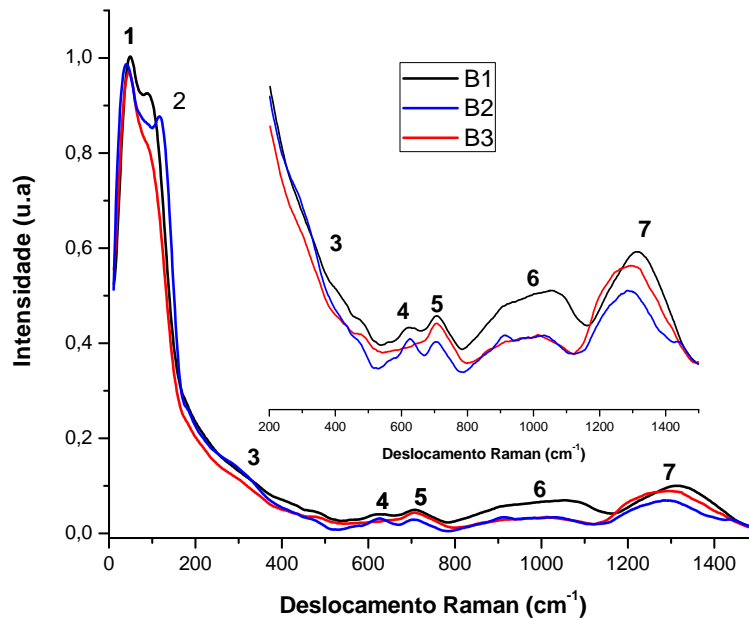


Figura 40 – . Espectros Raman das amostras borato. **1.** Pico Bosônico, **2.** Pb altamente coordenado, **3.** Vibrações de $Pb - O$ em forma de PbO_4 , **4.** Unidades de metaborato em forma de anel, **5.** Unidades de metaborato em forma de linear, **6.** Unidades de ortoborato e diborato, **7.** Unidades de piroborato.

extensão da ligação GeO_6 em simetria octaédrica. Estes resultados estão em bom acordo com os valores de energia de fônon calculados na seção 4.3.

4.5 Vidros Oxifluoretos de Chumbo dopados com diferentes concentrações de Európio

Nesta seção foi estudado o vidro B_3 com diferentes dopagens, isto é, a composição $(40 - x)B_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - xEuF_3$ com $x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0$ e $2,5$. Esta composição foi escolhida devido às boas propriedades exibidas nas seções 4.3, como o baixo valor do coeficiente α e um tempo de vida alto comparado com o restante das amostras boratos. Nesta parte foram feitos estudos por emissão, excitação e absorção. Os tempos de vida também foram medidos. Nosso objetivo é elucidar os efeitos da concentração de EuF_3 nestes vidros.

Nas figuras 41 e 42 apresentam-se os espectros de emissão e excitação das amostras estudadas nesta seção. Os espectros de emissão foram excitados em 372 nm para comprovar a presença de Eu^{2+} (DEHELEAN et al., 2016; ZHU et al., 2015). Na tabela 7 apresentam-se o parâmetro α , energia de fônon e tempo de vida das amostras analisadas.

Nos espectros da figura 41 é possível identificar as transições típicas do Eu^{3+} mostradas na seção 4.3. Além disso, é possível visualizar a transição $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ atribuída ao Eu^{2+} (DEHELEAN et al., 2016; ZHU et al., 2015). Pode-se conferir que o sinal de Eu^{2+} aumenta com a concentração de EuF_3 na amostra. Este comportamento é

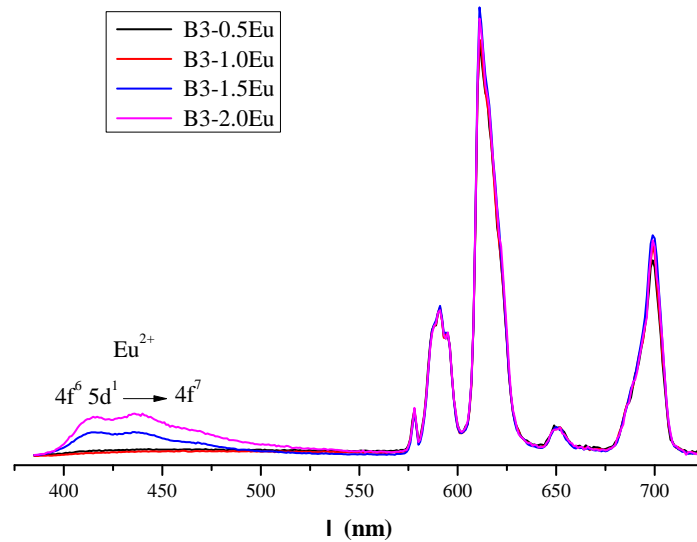


Figura 41 – Espectros de emissão das amostras B3-xEu.

esperado já que, ao aumentar a concentração de EuF_3 na amostra, espera-se um aumento proporcional do Eu^{2+} que, por sua vez é proporcional à intensidade do espectro de emissão.

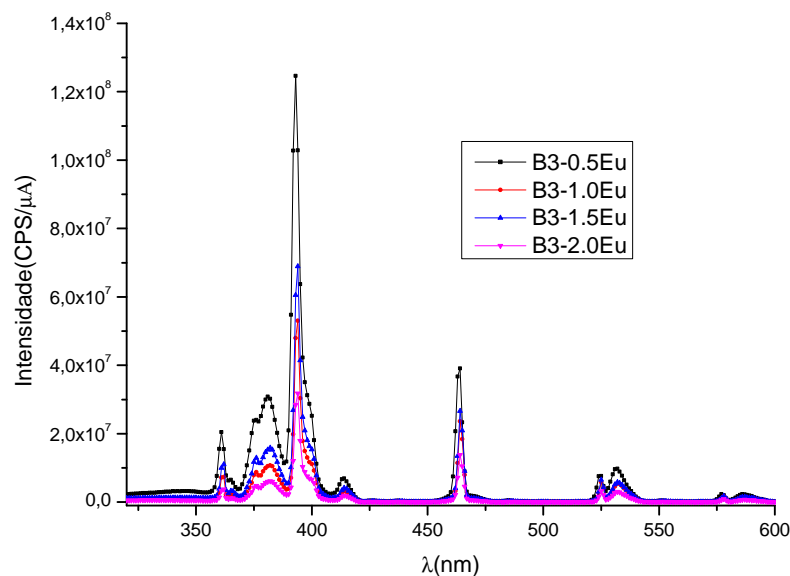


Figura 42 – Espectros de excitação das amostras B3-xEu.

Do espectro de excitação mostrados na figura 42 foram obtidas as energias de fônon dos vidros estudados (tabela 7) usando o método já descrito na seção 4.3.

Da tabela 7 podemos concluir que o aumento da concentração de EuF_3 não afeta os valores da energia de fônon e tempo de vida. Só o fator α varia ligeiramente com a concentração de EuF_3 ; mas, estas mudanças não são consideradas significativas.

As seções de choque transversais, densidade e número de íons por cm^3 também foram calculados usando o espectro de absorção. Os resultados podem ser consultados na tabela 8.

Na figura 43 mostra-se o gráfico σ_a vs $[EuF_3]$. Nestas amostras podemos observar

Tabela 7 – Valores calculados do fator α , energia de fônons e tempo de vida das amostras B3-xEu.

Composição	Fator α	Energia de fônons (cm^{-1})	Tempo de vida (ms)
B3-0.5Eu	3,0	1232,78	1,61
B3-1.0Eu	2,8	1232,78	1,65
B3-1.5Eu	2,8	1232,78	1,65
B3-2.0Eu	3,0	1232,78	1,69
B3-2.5Eu	2,9	1232,78	1,64

Tabela 8 – Seções transversais de choque, densidade e número de íons por centímetro cúbico.

Composição	$\sigma_{a1} (\times 10^{-23} \text{ cm}^{-2})$ ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$	$\sigma_{a2} (\times 10^{-23} \text{ cm}^{-2})$ ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$N(\times 10^{22} \text{ íons/cm}^3)$
B3-0.5Eu	7,72	2,29	7,46	1,47
B3-1.0Eu	11,7	2,62	6,0	2,35
B3-1.5Eu	16,1	3,53	6,07	3,56
B3-2.0Eu	12,8	3,28	5,86	4,56
B3-2.5Eu	10,8	2,47	6,08	5,89

um máximo em $1,5EuF_3$, seguido de uma diminuição da seção de choque depois desse máximo. Este fato nos permite sugerir que poderia existir uma formação de aglomerados de Eu^{3+} depois dos $1,5EuF_3$, o que explicaria a diminuição da seção de choque transversal. Com respeito à densidade observamos que em geral tende a ter valor cerca de 6 g/cm^3 , sendo que a exceção é a amostra com $0,5EuF_3$ cuja densidade é maior do que a do restante dos vidros. O valor de N aumenta de maneira progressiva com o aumento da concentração de EuF_3 , como esperado.

4.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

4.6.1 RPE de Onda Contínua

Nas medidas de RPE procurou-se obter possíveis sinais de Eu^{2+} que é uma espécie paramagnética (PROKHOROV et al., 2017; V.RAMESH KUMAR, K.V.NARASIMHULU, N.O.GOPAL, J.L.RAO, 2004). Sinais devido a Eu^{3+} não são esperados devido a que é uma espécie sem resposta por RPE (*EPR-Silent*) (PROKHOROV et al., 2017). Na figura 44 apresentam-se os espectros RPE de onda contínua, das amostras estudadas em temperatura ambiente. Observou-se o mesmo tipo de espectro nas amostras com e sem dopagem, borato e germanato. Identificaram-se sinais típicos de Fe^{3+} em simetria rômica perto de $g = 4,3$ e outro sinal ao redor de $g = 2,0$ que pode ser atribuído a vacâncias

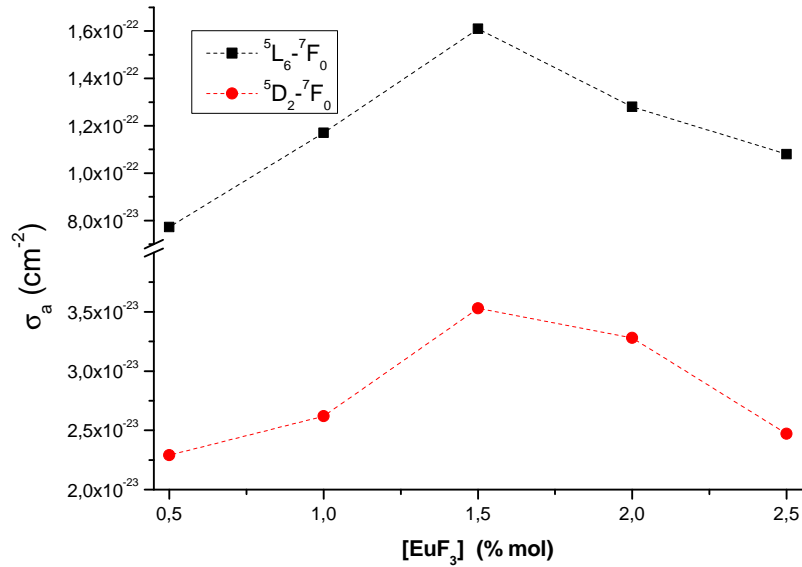


Figura 43 – σ_a vs $[EuF_3]$. As linhas pontilhadas servem só como uma guia para os olhos.

de oxigênio e/ou a Fe^{3+} em simetria octaédrica (CANO et al., 2019; MISRA et al., 2014; MURALIDHARA et al., 2010; VERCAMER et al., 2015). O sinal do Fe^{3+} é esperado devido às impurezas no material. As formações de vacâncias de oxigênio podem ter sido geradas durante o processo de fusão das amostras. O fato de obter o mesmo sinal das amostras dopadas e não dopadas evidencia que os sinais obtidos por RPE de onda contínua não são devido a Eu^{2+} , mas sim produto de defeitos na estrutura ou da contaminação das amostras. Devido a isto, não vamos nos aprofundar no estudo destes espectros. Os espectros obtidos em 6 K são mais intensos, devido ao fator de Boltzmann. Entretanto, as técnicas de RPE pulsado permitem observar-se diretamente o Eu^{2+} e, também fornecem uma possível explicação a respeito da ausência de sinal em onda contínua. Isto será discutido na próxima seção.

4.6.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica Pulsada

4.6.2.1 Amostras dopadas com EuF_3

Com o intuito de obter mais informação dos vidros foram usadas as técnicas da RPE pulsado já apresentadas no Capítulo 2. A ideia é observar a interação da terra rara com os núcleos que se encontram na sua segunda esfera de coordenação. Na primeira parte foram medidos os espectros através da técnica EDFS a fim de encontrar a possível resposta do Eu^{2+} . A EDFS é um experimento que permite a integração do eco que provem da amostra depois da aplicação dos pulsos, em função do campo magnético. Em princípio, o espectro de EDFS corresponde ao chamado “espectro de absorção” e a sua primeira derivada deve resultar outro espectro similar ao de RPE de onda contínua (LIMA, 2006; ZHANG et al., 2017); entretanto, em muitos casos, os dois espectros obtidos por estas duas técnicas são complementares e não apenas relacionados entre si por uma derivada. Há

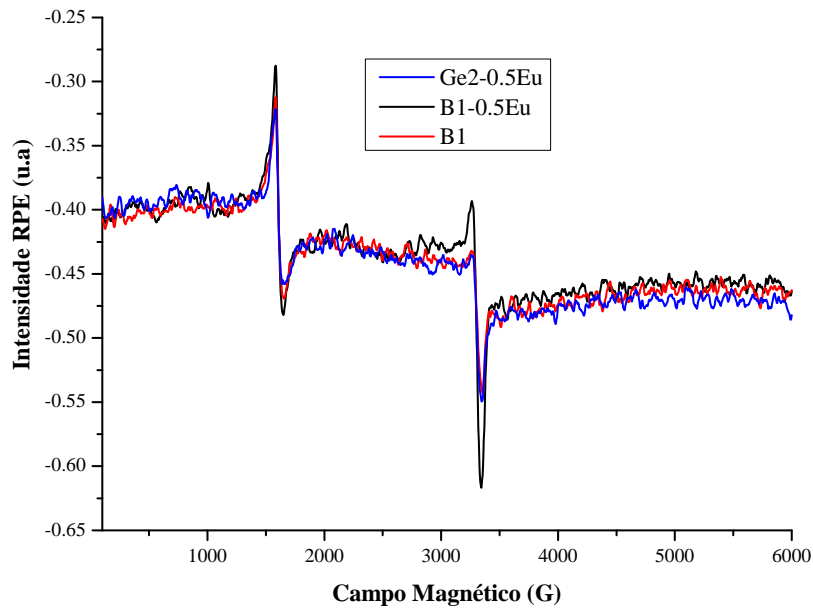


Figura 44 – Espectro RPE dos vidros boratos e germanatos em temperatura ambiente.

casos frequentes em que não se observa o sinal de onda contínua do íon terra rara, porém, se observa o seu sinal pulsado (ZHANG et al., 2017). Em outros casos, observam-se sinais através das duas técnicas porém, com diferentes resoluções. Por este motivo, este trabalho enfocou as técnicas pulsadas.

O EDFS da amostra B3-0.5Eu está na figura 45. As medidas foram feitas em 6 K já que as terras raras só mostram uma boa resposta de RPE em baixa temperatura (DE OLIVEIRA et al., 2017; ZHANG et al., 2017). No espectro podemos evidenciar dois sinais. O primeiro é um pico intenso observado em 3.2 kG corresponde ao sinal espúrio, típico da cavidade de microonda. Os átomos de *Eu* tem preferência pelo estado trivalente Eu^{3+} , portanto a produção de Eu^{2+} é muito baixa e, portanto, o seu sinal de EDFS é de baixa intensidade e comparável ao sinal residual da cavidade. O segundo é um sinal bastante largo, na região entre 2 kG e 12 kG e atribuído ao Eu^{2+} .

As explicações a um sinal tão alargado estão relacionadas com a anisotropia das interações, Zeeman e hiperfina (adicionalmente, interação de campo zero no caso em que $S > 1/2$), e tempo de relaxação muito curtos da terra rara (DE OLIVEIRA et al., 2017). É possível que um espectro tão largo e de baixa intensidade não seja observável por RPE de onda contínua se este tiver menor sensibilidade. Isto quer dizer que o sinal do Eu^{2+} por RPE de onda contínua é tão largo que poderia estar escondido na linha de base do espectro da figura 45. Outro fator importante que pode explicar a largura do espectro é o caráter amorfo do vidro, já que o ambiente de cada íon de Eu^{2+} na amostra pode ser diferente, devido a que a resposta da RPE é uma superposição das respostas individuais. Na literatura reportam-se sinais bastante alargados de Eu^{2+} em vidros (PROKHOROV et al., 2017; V.RAMESH KUMAR, K.V.NARASIMHULU, N.O.GOPAL, J.L.RAO, 2004).

O espectro de ESEEM da amostra B3-0.5Eu, realizado na temperatura de 6 K e

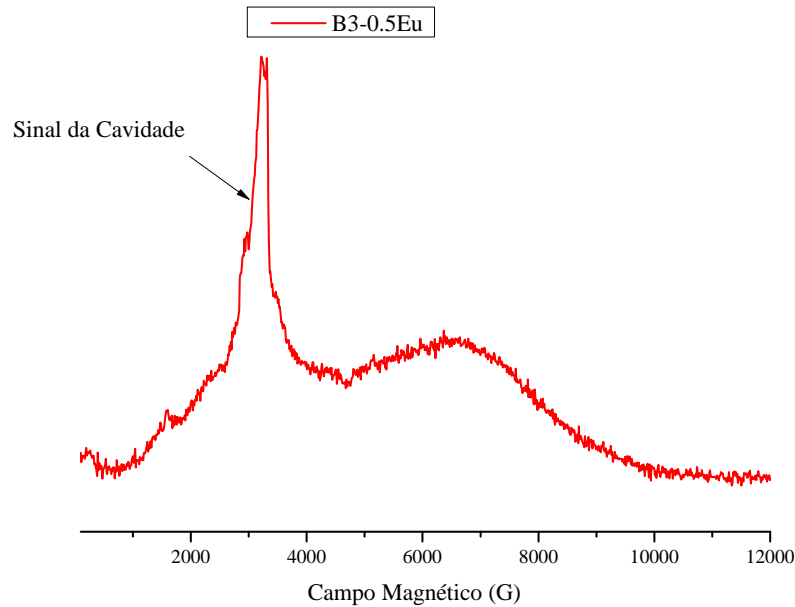


Figura 45 – EDFs da amostra B3-0.5Eu, na temperatura de 6K.

no campo magnético de 6750 G, mostra-se na figura 46. Foram observados dois picos em 3,6 e 9,21 MHz associados às frequências de Larmor de ^{10}B e ^{11}B . As medidas foram feitas em diferentes valores de τ , o aumento e diminuição dos picos observado na figura 46, em função do espaçamento entre pulsos, é consequência dos pontos cegos (seção 2.4.5). Na figura 47 mostra-se a variação da intensidade do sinal de ^{10}B e ^{11}B . Observa-se que a intensidade relativa $^{11}B/^{10}B$ aumenta com o aumento de τ em concordância como os resultados experimentais apresentados na figura 46.

4.6.2.2 Amostras dopadas com YbF_3

Na seção anterior apresentamos o estudo efetuado em um vidro borato dopado com Eu . Mencionamos que o íon predominante na matriz é o Eu^{3+} , enquanto que o íon observado por RPE é o Eu^{2+} que é muito menos abundante. Este fato ocasiona sérias dificuldades experimentais devido à baixa relação sinal-a-ruído dos espectros adquiridos, forçando a realização de experimentos de longa duração (24 h, ou mais, para cada espectro) a fim de resultar os espectros apresentados. Além disso, o raio iônico do Eu^{2+} é maior do que o Eu^{3+} o que facilita, por exemplo, que o Eu^{3+} prefira entrar nas estruturas cristalizadas de PbF_2 (DANTELE, G et al., 2006), comportamento que poderia não acontecer com o Eu^{2+} porque devido ao seu tamanho não caberia dentro desta estrutura. Portanto, é possível que as conclusões obtidas para o comportamento paramagnético do Eu^{2+} não reproduza um comportamento similar ao Eu^{3+} .

Em vista destas dificuldades foram preparados os mesmos vidros boratos e germanatos aqui estudados, mas dopados com 0.2 % mol de YbF_3 . A principal vantagem é que Yb^{3+} e

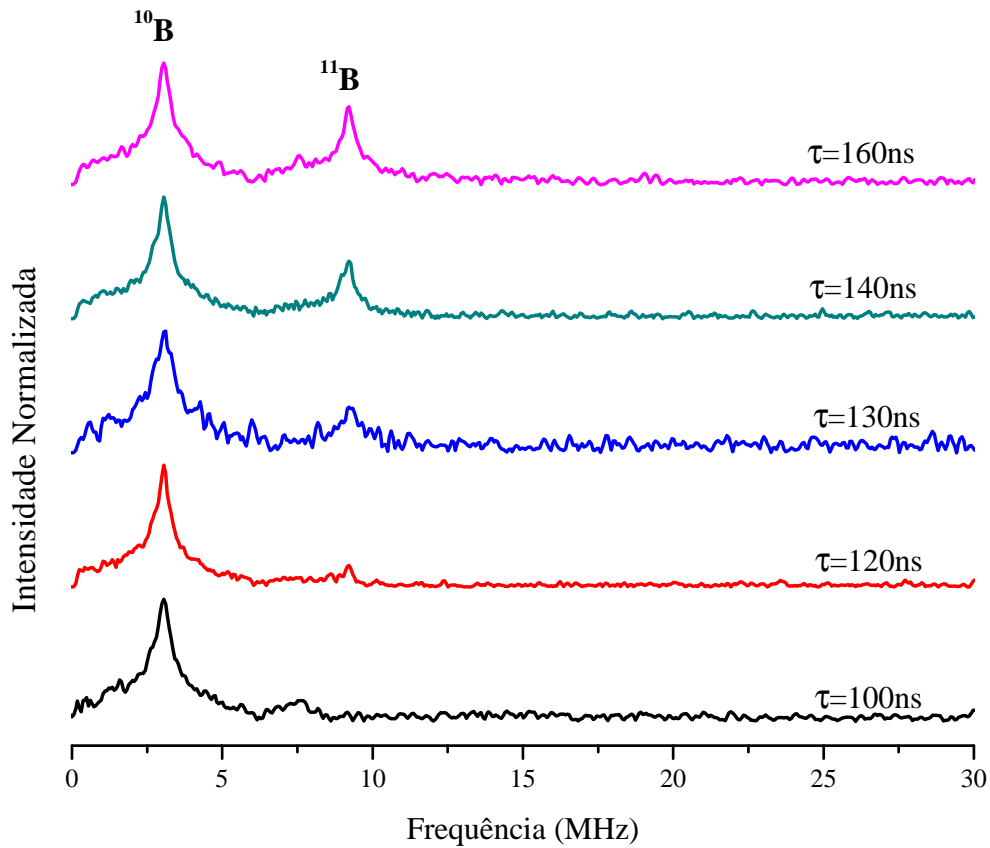


Figura 46 – Espectro de ESEEM da amostra B3-0.5Eu, na temperatura de 6 K.

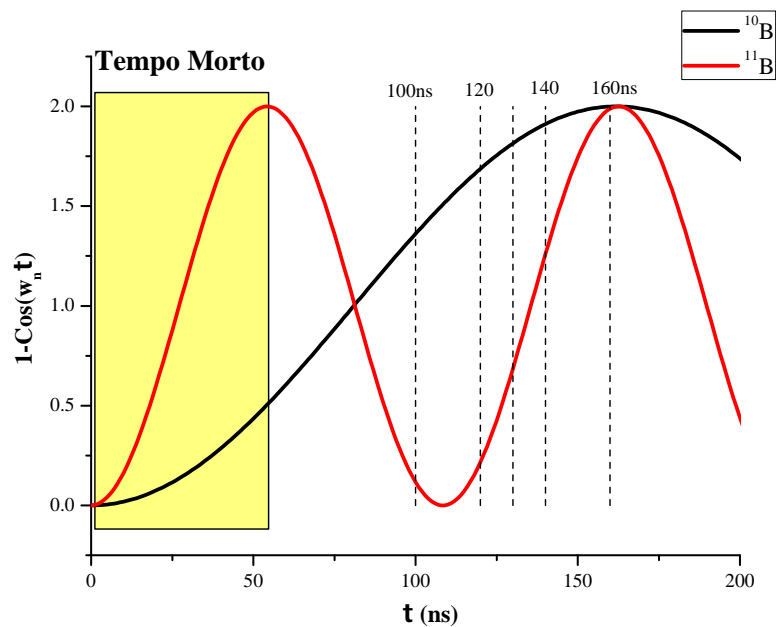


Figura 47 – Variação dos pontos cegos de ^{10}B e ^{11}B . Em 100 ns e 160 ns encontram-se os pontos mínimos e máximos de ^{11}B o que implica um aumento da intensidade relativa $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ como observado na figura 46.

Eu^{3+} possuem comportamentos químicos similares e, além disso, o Yb^{3+} é naturalmente paramagnético, sendo passível de estudos por RPE com maior sensibilidade que no estudo anterior com Eu^{2+} . Em outras palavras, é possível, em princípio, mimetizar o comportamento do Eu^{3+} através do Yb^{3+} .

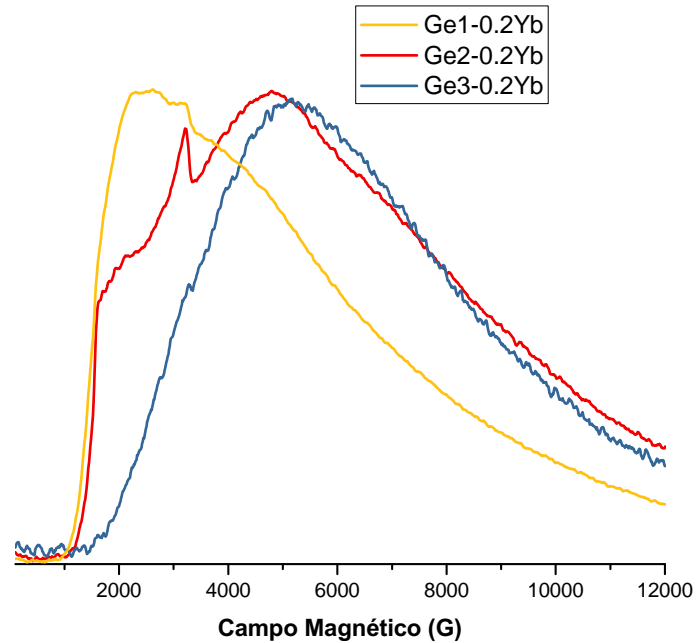


Figura 48 – EDFS das amostras germanato dopadas com Yb^{3+} .

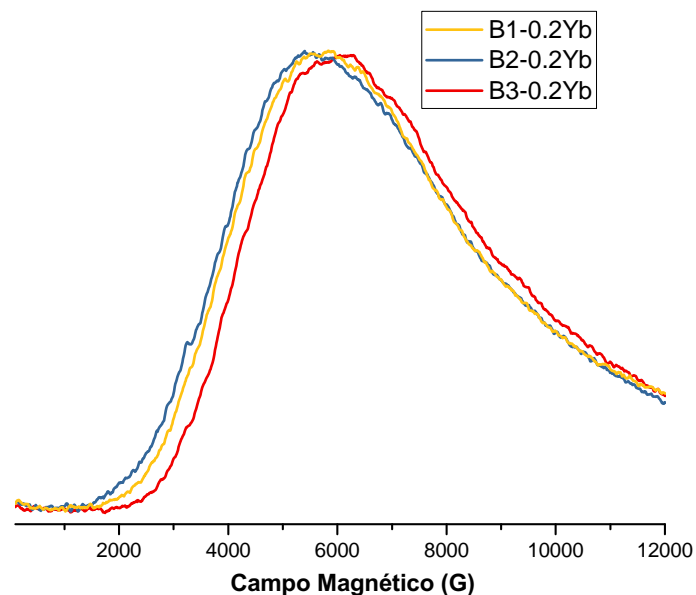


Figura 49 – EDFS das amostras borato dopadas com Yb^{3+} .

As figuras 48 e 49 mostram o EDFS das amostras germanato e borato. Observa-se novamente um sinal alargado e assimétrico entre os 100 G e 12 kG. Existem dois tipos

de átomos paramagnéticos de Yb^{3+} , ^{171}Yb e ^{173}Yb com abundância natural de 14,3 e 16,1%, respectivamente. Devido à largura da forma de linha as interações hiperfinas não são resolvidas e, portanto, não é possível identificar os dois isótopos. Com o intuito de extrair informação desses sinais foi calculado o centro de gravidade (CG) de cada um dos espectros de EDFs das amostras. O centro de gravidade pode nos dar uma ideia qualitativa da tendência do sinal com relação à composição do vidro. Na tabela 9 podem ser conferidos os valores do CG dos vidros estudados (DE OLIVEIRA et al., 2017; ZHANG et al., 2017). O CG foi calculado usando a equação:

$$CG = \frac{\sum_i B_i I_i}{\sum_i I_i} \quad (4.5)$$

Com B_i e I_i os diferentes valores de campo magnético e intensidade.

Tabela 9 – Centros de gravidade das amostras germanato e borato.

Amostra	CG($\pm 0,1$) $\times 10^3$ G
Ge1-0.2Yb	5,0
Ge2-0.2Yb	5,9
Ge3-0.2Yb	6,4
B1-0.2Yb	6,9
B2-0.2Yb	6,8
B3-0.2Yb	7,2

É evidente a influência do Al_2O_3 no valor do CG nos vidros germanatos e boratos no qual o valor de CG aumenta levemente. Este resultado pode estar correlacionado com os resultados ópticos mostrados anteriormente, onde observamos leves mudanças nos tempos de vida e no fator alfa nas amostras com a adição de Al_2O_3 (Ver tabelas 4 e 6). Em geral, observa-se também que os valores de CG dos vidros boratos tendem a campos magnéticos mais altos do que dos vidros germanatos.

Nas figuras 50 a 51 mostram-se todos os espectros de ESEEM das amostras germanato e borato.

Nos vidros germanatos sem Al_2O_3 obtivemos o mesmo resultado, no qual pode ser facilmente observada a presença de ^{207}Pb e ^{19}F (figura 50). No caso da amostra Ge3-0.2Yb nossos resultados confirmam só a presença de ^{27}Al (Figura 50), mas, existe a possibilidade da presença de ^{207}Pb em 4.52 MHz porém não foi possível observá-lo porque ele pode estar superposto ao intenso pico do ^{27}Al . O máximo do ^{207}Pb neste experimento está em $\tau = 110$ ns e, levando-se isto em conta foram feitos experimentos em 100 e 120 ns. No entanto, o sinal intenso do ^{27}Al não permitiu confirmar a presença deste átomo (ver figura 50). Nos vidros germanatos não foi observada a presença de ^{73}Ge , provavelmente porque o ^{73}Ge tem uma baixa abundância natural (7.76%), a sua frequência de Larmor é baixa,

0,76 MHz, e o mais importante, seu ponto de sinal máximo encontra-se perto de $\tau = 658$ ns onde a amplitude do eco é muito pequena devido à relaxação.

No caso das amostras boratos B1-0.2Yb e B2-0.2Yb observa-se o mesmo resultado. Pode-se ver na figura 51, para estas duas amostras foram detectadas a presença de ^{11}B e ^{10}B . No caso da amostra com Al_2O_3 observamos a presença de ^{10}B , ^{11}B e ^{27}Al .

Em conclusão, os resultados de ESEEM mostram que nos vidros germanatos observam-se átomos de ^{207}Pb e ^{19}F , a adição de Al_2O_3 gera um efeito interessante deixando só ^{27}Al nesta esfera. A presença de ^{207}Pb não pode ser confirmada devido à sua superposição com o intenso sinal do ^{27}Al .

No caso dos vidros boratos observam-se átomos de ^{10}B e ^{11}B na segunda esfera de coordenação do Yb^{3+} , a adição de Al_2O_3 incorpora também átomos de ^{27}Al nesta esfera.

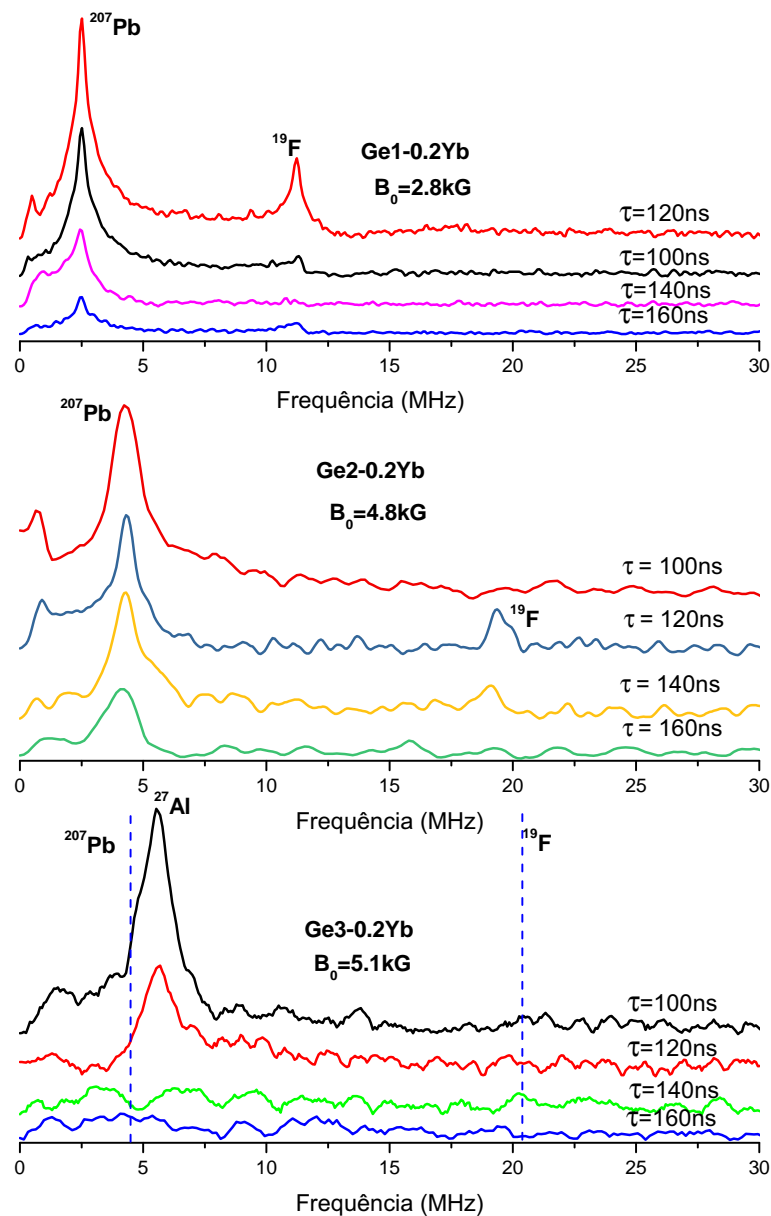


Figura 50 – Espectro de ESEEM das amostras germanatos. $T=6 \text{ K}$.

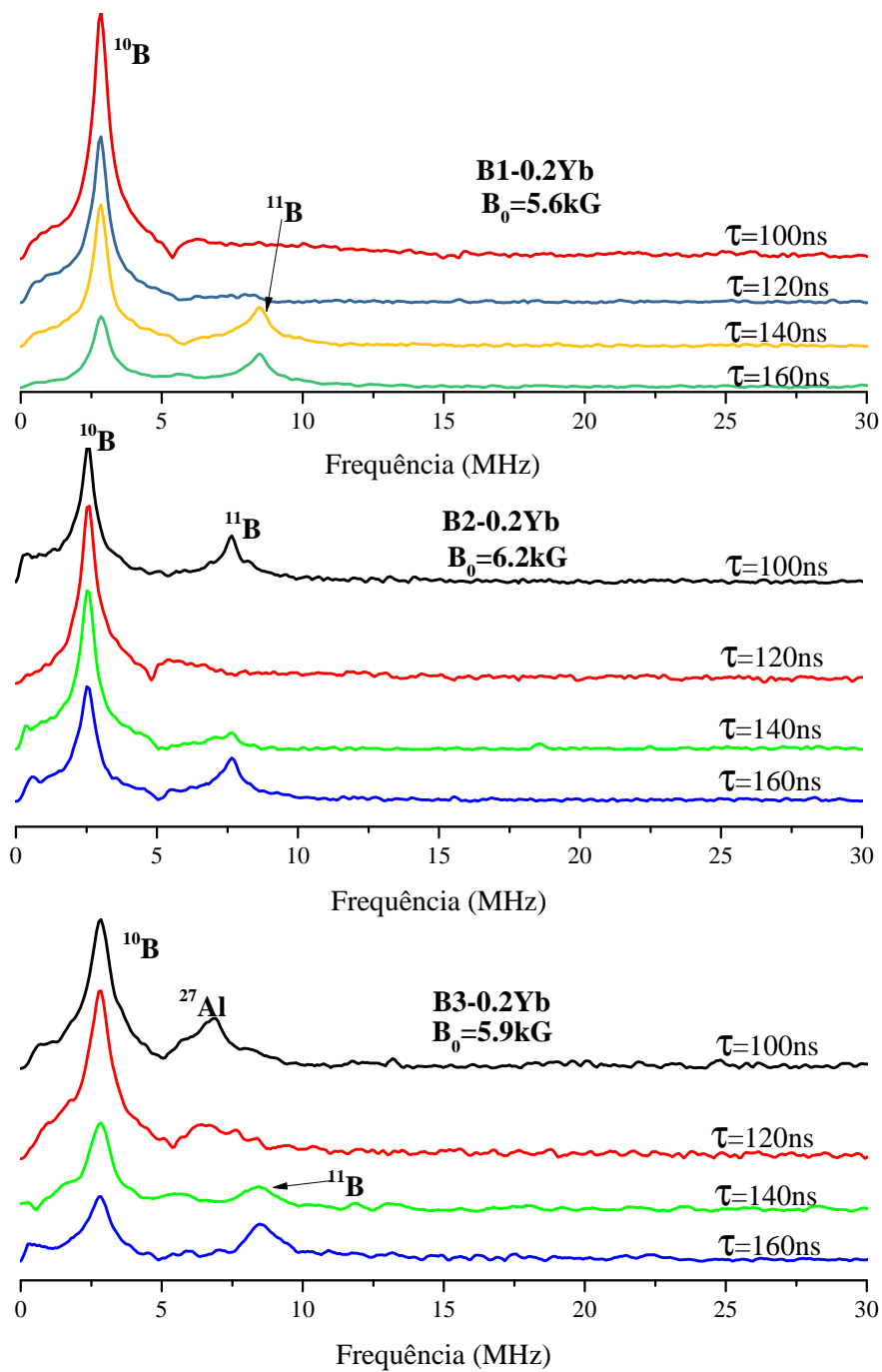


Figura 51 – Espectro de ESEEM das amostras boratos. $T = 6$ K.

4.7 Resultados de RMN

Nesta parte foram analisadas pela técnica de RMN de estado sólido as amostras sem dopagem paramagnética. A técnica de RMN fornece informação específica do meio ambiente local do átomo de interesse no estudo. Desta forma, ao estudar as amostras sem dopagem, podemos obter informação sobre o comportamento da matriz vítrea. Obter informação estrutural da matriz é relevante para o entendimento da correlação entre as mudanças na estrutura e as propriedades ópticas, juntamente com a adição de Al_2O_3 e o incremento de PbF_2 nos vidros.

Nesta seção mostram-se os resultados obtidos pela técnica de RMN de estado sólido de um pulso dos átomos ^{11}B , ^{27}Al , ^{19}F . No caso do ^{207}Pb foi usada uma sequência de pulsos específica que será detalhada nas próximas seções.

4.7.1 RMN de ^{11}B

Na figura 53 podemos ver os resultados dos espectros de ^{11}B das amostras borato estudadas. O espectro consiste em dois sinais superpostos, o primeiro perto do 0,7 ppm devido ao boro quatro vezes coordenado (B^{IV}), o outro, perto dos -20 ppm, é associado ao boro três vezes coordenado (B^{III}) (DE OLIVEIRA et al., 2017; FERNANDES et al., 2012; ZHANG et al., 2017). A deconvolução dos espectros foi feita usando a ferramenta *dmfit* (CLAYDEN et al., 1999; DE OLIVEIRA et al., 2017; EDÉN, 2015; STAMBOULIS; HILL; LAW, 2004; ZHANG et al., 2017). Da deconvolução das formas de linha (figura 53) podemos observar o sinal do B^{III} apresentando uma interação quadrupolar de segunda ordem, em contraste com o B^{IV} o qual apresenta uma interação quadrupolar fraca devido ao meio ambiente ser muito mais simétrico ao redor das espécies de B^{IV} (ZHANG et al., 2017).

Por meio das deconvoluções das formas de linha foram obtidas as concentrações relativas de B^{III} e B^{IV} e o deslocamento químico isométrico, também foram obtidas as constantes de interação quadrupolar (C_q) e o parâmetro de assimetria da interação quadrupolar (η_q) no caso do B^{III} . Os resultados mostram-se na tabela 10.

Tabela 10 – Resultados das deconvoluções das formas de linha para as amostras borato.

Amostra	r	B^{III}			B^{IV}	
		$\delta (\pm 0, 5)(\text{ppm})$	$\eta_Q (\pm 0, 1)$	$C_q (\pm 0, 1)(\text{MHz})$	r	$\delta (\pm 0, 5)(\text{ppm})$
B1	50,91	21,7	0,2	2,6	49,09	0,8
B2	50,32	21,1	0,2	2,6	49,68	1,3
B3	65,42	19,7	0,2	2,6	34,58	0,8

Dos resultados da tabela 10 observa-se que existe uma diferença considerável de

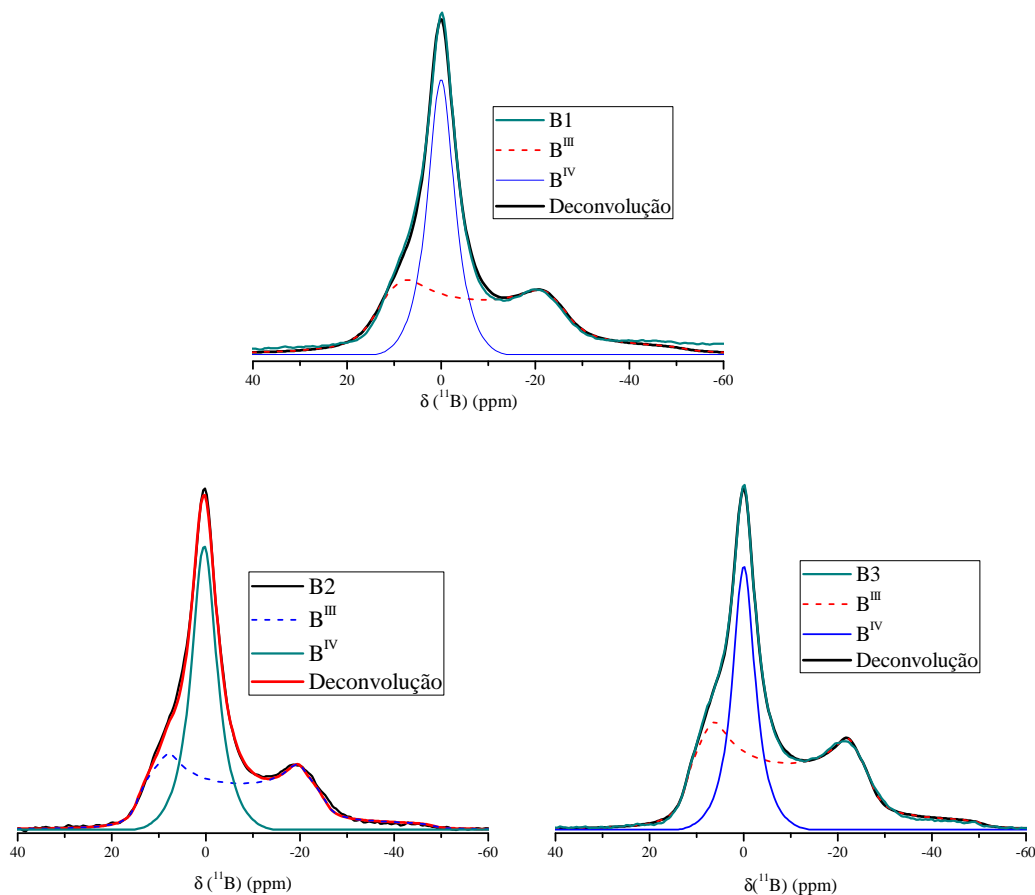


Figura 52 – Espectros de RMN de ^{11}B das amostras borato estudadas. Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente.

concentração relativa de B^{III} com a de B^{IV} na amostra com Al_2O_3 , enquanto que para as amostras sem Al_2O_3 , observamos um equilíbrio destas duas espécies. Este fato pode ser explicado levando em conta que tem sido observado que a taxa $B^{\text{III}}/B^{\text{IV}}$ aumenta se a taxa de Al/B também aumenta (MACKENZIE; SMITH, 2001). Experimentos de RMN de alta resolução tem demonstrado também que a concentração de B^{IV} diminui como o aumento de Al_2O_3 (MACKENZIE; SMITH, 2001). Com respeito às constantes C_q e η_Q e o deslocamento químico, apresentam valores próximos aos trabalhos de vidros com composição similares já reportados na literatura (FERNANDES et al., 2012; ZHANG et al., 2017). Não são observadas mudanças significativas nos parâmetros estimados com o aumento de PbF_2 nas amostras.

4.7.2 RMN de ^{19}F

Na figura 53 e 54 mostram-se os espectros de ^{19}F das amostras germanato e borato.

Nas amostras borato podem-se ver sinais similares para as amostras sem Al_2O_3 . Os dois

sinais próximos a -48 ppm e -110 ppm são atribuídas as ligações $Pb^{2+} - Fe$ unidades de $BO_{3/2}F^-$ (DE OLIVEIRA et al., 2017; FERNANDES et al., 2012; ZHANG et al., 2017). Com respeito à amostra com Al_2O_3 , observamos uma forte influência do alumínio no espectro do ^{19}F (ver figura 54). São evidentes pelo menos 4 sinais, dois deles associados as ligações $Pb^{2+} - F$ e unidades de $BO_{3/2}F^-$ mencionadas anteriormente. Os outros dois sinais encontram-se em -127 ppm e -144 ppm e são atribuídos a diferentes tipos de ligações $Al - F$ (CLAYDEN et al., 1999; EDÉN, 2015; MACKENZIE; SMITH, 2001). Além disso, existe mais um sinal que não é tão evidente, perto de -100 ppm atribuída também a ligações $Al - F$, o qual será discutido mais adiante na análise dos vidros germanatos. A análise do espectro de flúor torna-se um pouco mais complexa com a adição de alumínio devido às diferentes espécies de $Al - F$ que são formadas. Na literatura reportam-se diversos tipos de espécies $Al - F$ como AlF_6^{3-} (-103 ppm), AlO_3F_3 (-125 ppm) e AlO_4F_2 (-145 ppm) (MACKENZIE; SMITH, 2001; T.J KICZENSKI, 2002). Como sabemos, o flúor é altamente iônico e favorece a formação de ligações com diferentes espécies, neste caso, observam-se essas ligações com praticamente todos os componentes do vidro. Com respeito aos vidros germanatos, observa-se um sinal único no caso dos vidros sem alumínio e esse sinal, próximo aos -48 ppm, é devido à ligação $Pb^{2+} - F$ reportada também nos vidros boratos. Não são observados sinais devido a ligações $Ge - F$ nestas amostras. Observa-se também que a adição de Al_2O_3 gera grandes mudanças na forma do espectro (figura 53). Evidenciam-se dois novos picos na amostra com Al_2O_3 e esses novos picos, cerca de -100 ppm e -135 ppm, são associados a ligações $Al - F$ já descritas. Este sinal perto de -100 ppm também deve aparecer na amostra borato que contém Al_2O_3 , mas não é tão simples a sua observação devido a que esse sinal está superpondo-se com o sinal do $BO_{3/2}F^-$ (-110 ppm) que só aparece nestes vidros que contém borato. Voltando a nossa discussão do vidro borato com Al_2O_3 , pode-se concluir que, de fato o pico perto dos -110 ppm é devido a dois picos de duas espécies diferentes, ligações $Al - F$ e $B - F$. Os resultados dos vidros germanatos tornam este fato mais evidente.

Devido a que o átomo de ^{19}F tem $I = 1/2$, não apresenta interação quadrupolar e o ajuste de linhas gaussianas do *dmfit* pode ser usado. Na amostra borato com Al_2O_3 foram usadas 3 curvas Gaussianas. Os resultados das deconvoluções de ^{19}F mostram-se na tabela 11. A deconvolução dos sinais superpostos das ligações $B - F$ e $Al - F$ próximos aos -110 ppm dos vidros boratos, foram tratados como um pico único (Ver tabela 11).

Da tabela 11 observamos que para os vidros boratos a adição de Al_2O_3 produz fortes mudanças no espectro de ^{19}F : Origina três picos adicionais devido às diferentes ligações $Al - F$, diminuindo de forma drástica a concentração relativa de $Pb^{2+} - F$ e agora a maioria dos átomos de ^{19}F contribuem ao pico próximo aos -110 ppm. Este resultado também poderia explicar a diminuição de B^{IV} na amostra com Al_2O_3 reportada na tabela 10: A adição de Al_2O_3 favorece o aumento as ligações $Al - F$, diminuindo assim as ligações $B - F$ da espécie $BO_{3/2}F^-$ que é quatro vezes coordenada. Na tabela 11 observamos

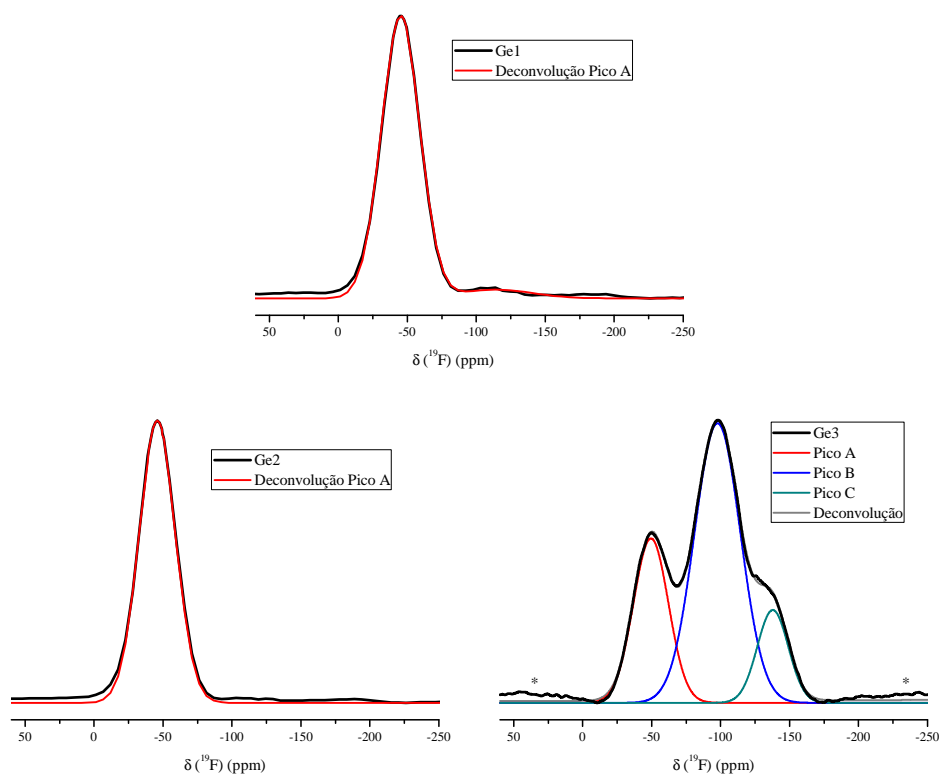
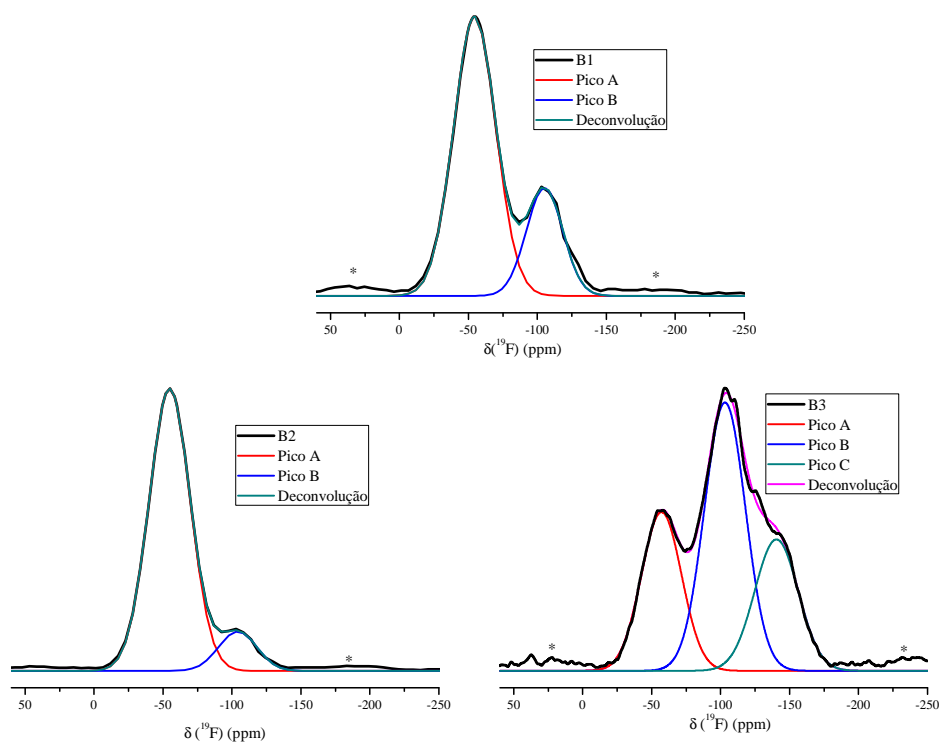
Figura 53 – Espectro de RMN de ^{19}F das amostras germanatos.Figura 54 – Espectro de RMN de ^{19}F das amostras borato.

Tabela 11 – Resultados das deconvoluções das formas de linha para as amostras borato.

Amostra	$Pb^{2+} - F$ ($\pm 1\%$)	$\delta_1(\pm 0,5)$ (ppm)	$BO_{3/2}F + Al - F$ ($\pm 1\%$)	$\delta_2(\pm 0,5)$ (ppm)	$Al - F$ ($\pm 1\%$)	$\delta_3(\pm 1)$ (ppm)
	Pico A (%)	$\delta_1(\pm 0,5)$ (ppm)	Pico B (%)	$\delta_2(\pm 0,5)$ (ppm)	Pico C (%)	$\delta_3(\pm 0,5)$ (ppm)
Ge1	100	-45,2	---	---	---	---
Ge2	100	-45,8	---	---	---	---
Ge3	27	-49,0	60	-98	13	-138
B1	74	-54,4	26	-105,4	---	---
B2	89	-54,8	11	-103,9	---	---
B3	28	-57,4	48	-104	24	-145

que as duas espécies $BO_{3/2}F^-$ e AlF_6^{3-} foram tratadas como um pico único devido a impossibilidade de separá-las. Um efeito parecido ocorre nos vidros germanatos, onde observamos também uma diminuição apreciável da espécie $Pb^{2+} - F$. A espécie AlO_3F_3 não foi considerada nestes vidros devido a que não existem sinais óbvios deste componente (ver figura 54). Outro motivo para não considerar a presença desse sinal é que ele já era pouco intenso no vidro borato com Al_2O_3 (ver tabela 11) mas observável.

Com respeito aos efeitos de aumento de PbF_2 nos vidros boratos foi observado um leve aumento da espécie $Pb^{2+} - F$ e uma menor contribuição à espécie $BO_{3/2}F^-$ (ver tabela 11). Estes resultados sugerem que a distribuição de F^- mostrada aqui é o resultado de uma competição pela atração do flúor entre Pb^{2+} e B^{3+} . Nos vidros germanatos no foram observadas mudanças associadas ao aumento de PbF_2 .

4.7.3 RMN de ^{27}Al

As medidas de RMN de ^{27}Al foram feitas para as duas amostras com Al_2O_3 . Na figura 55 mostra-se o espectro de RMN de ambas as amostras.

Nas duas amostras observam-se três picos ao redor dos 63, 35 e 6 ppm e esses sinais são atribuídos ao alumínio quatro (Al^{IV}), cinco (Al^V) e seis vezes coordenado (Al^{VI}) (EDÉN, 2015; JONATHAN F STEBBINS, SCOTT KROEKER, SUNG KEUN LEE, 2000). Observa-se que existe um deslocamento entre os espectros das duas amostras, o que pode ser explicado pelo fato de que o meio ambiente local do ^{27}Al muda quando substituímos B_2O_3 por GeO_2 apesar de que o restante da composição do vidro ($Al_2O_3 - PbO - PbF_2$) é nominalmente conservado. O ^{27}Al é um núcleo afetado por uma interação quadrupolar grande que não faz visível pequenas mudanças no deslocamento químico, portanto, só modificações na estrutura local devido a alterações significativas da densidade eletrônica podem ser observadas no espectro de RMN do ^{27}Al em estruturas desordenadas (EDÉN, 2015). Isto pode sugerir, então, que a variação de B_2O_3 a GeO_2 na mesma matriz gera essas alterações significativas na nuvem eletrônica do ^{27}Al .

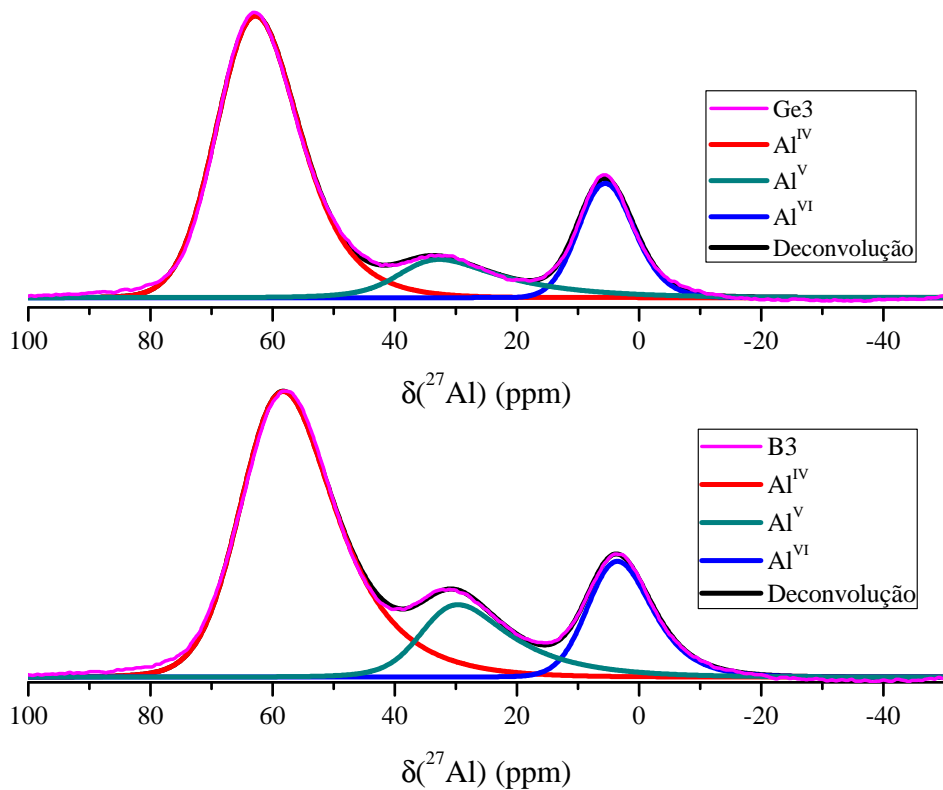


Figura 55 – Espectro de RMN de ^{27}Al das amostras borato e germanato com de Al_2O_3 .

Na tabela 12 mostram-se as razões e os deslocamentos químicos do Alumínio IV, V, VI. Para as deconvoluções foi usado o modelo Cz Simple do *dmfit*, neste modelo implementa-se uma versão mais simples e rápida da distribuição Czjzek de interação quadrupolar para a distribuição do deslocamento químico isotrópico, usando uma versão desacoplada deste (DANTAS et al., 2012; MASSIOT et al., 2002; STAMBOULIS; HILL; LAW, 2004). Foi usado esse modelo porque também leva em conta a forte interação quadrupolar no átomo de ^{27}Al , mas tanto o modelo de linhas Lorentzianas tanto quanto como $Q_{mas1/2}$ (o mesmo usado no caso do ^{11}B) também tem sido reportado. Neste trabalho também foram usados os três modelos de deconvoluções e os resultados foram positivos nos três modelos, mas o Czsimple apresentava um melhor ajuste comparado com os outros dois. Todas as deconvoluções de ^{27}Al deste trabalho foram feitas usando este tipo de ajuste.

O parâmetro $dCSA$ é a largura da distribuição gaussiana do δ_{iso} (MASSIOT et al., 2002). Se compararmos os resultados para os dois vidros, borato e germanato, observamos que não tem uma diferença considerável nos parâmetros da tabela 12, exceto a mudança já comentada no δ_{iso} .

Tabela 12 – Parâmetros obtidos da deconvolução das formas de linha do ^{27}Al . Neste caso temos que: $\delta_{iso} = 1$ ppm, $\delta dCSA = 0,5$ ppm e $\delta Cq = 0,1$ MHz.

Amostra	Al^{IV}				Al^V				Al^{VI}			
	r	δ_{iso}	$dCSA$	C_q	r	δ_{iso}	$dCSA$	C_q	r	δ_{iso}	$dCSA$	C_q
B3	65,8	63	12,0	4,9	16,4	34	8,9	5,3	17,8	6	9,0	3,8
Ge3	69,3	66	12,0	4,1	12,4	38	9,0	5,9	18,3	8	9,0	2,9

4.7.4 RMN de ^{207}Pb

Na figura 55 e 56 mostram-se os envelopes das medidas de ^{207}Pb das amostra germanato e borato, as medidas foram feitas usando RMN estático (sem rotação da amostra). Apesar de que o ^{207}Pb tem um fator giromagnético favorável e alta frequência de ressonância o seu grande número de elétrons gera um grande deslocamento químico, o que produz formas da linha muito largas no caso estático e padrões complicados das bandas laterais (sidebands) no caso do MAS, o que torna difícil a identificação desses padrões e, portanto, ambiguidades na interpretação do espectro. Nestas medidas foi usada a sequência de pulsos WURST-CPMG, que facilita a aquisição de espectros largos como no caso do ^{207}Pb . Esta sequência tem sido amplamente usada em RMN estático e para átomos de spin 1/2 (HUNG; ROSSINI; SCHURKO, 2004; MACGREGOR; O'DELL; SCHURKO, 2011). A interpretação do espectro de ^{207}Pb pode ser um pouco difícil devido ao fato de obtermos um sinal muito largo. A faixa do sinal obtido está entre os 0 e 6000 ppm e nesta região tem sido reportado diferentes tipos de sinais, por exemplo: Pb^{2+} (~ 800 ppm), $\alpha - \text{PbO}$ (~ 1900 ppm), $\beta - \text{PbO}$ (~ 1525 ppm), Pb_3O_4 (~ 2382 ppm), portanto, uma interpretação mais detalhada não seria possível. Com o intuito de extrair informação destes espectros largos, o *centro de gravidade* (CG) dos envelopes foi calculado em cada caso, os valores calculados podem ser conferidos na tabela 13. O CG pode nos dar uma ideia das mudanças conformacionais do ^{207}Pb nas amostras.

Tabela 13 – Centro de gravidade dos envelopes dos espectros de ^{207}Pb

Amostra	$CG(\pm 0,02) \times 10^3(\text{ppm})$
Ge1	2,88
Ge2	2,95
Ge3	2,94
B1	2,29
B2	2,73
B3	2,82

De novo observamos que nos vidros boratos existe uma sensibilidade com o aumento de PbF_2 e a adição de Al_2O_3 , em ambos os casos existe um aumento importante do valor

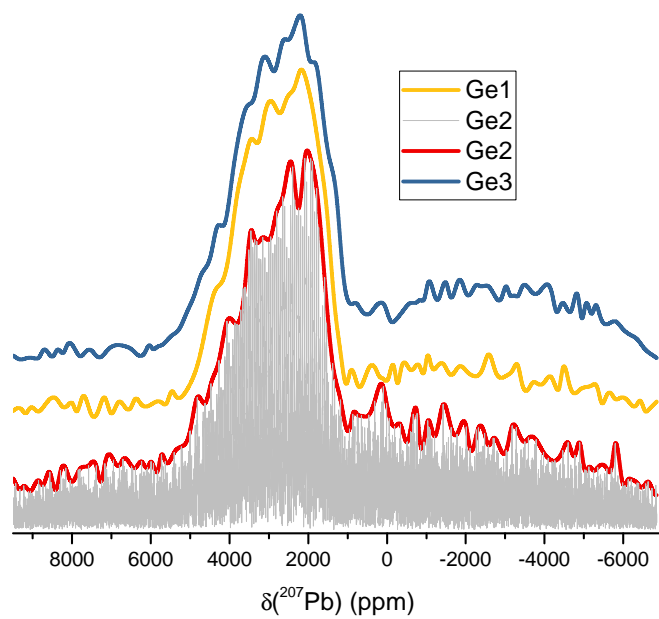


Figura 56 – Envelopes das amostras germanato.

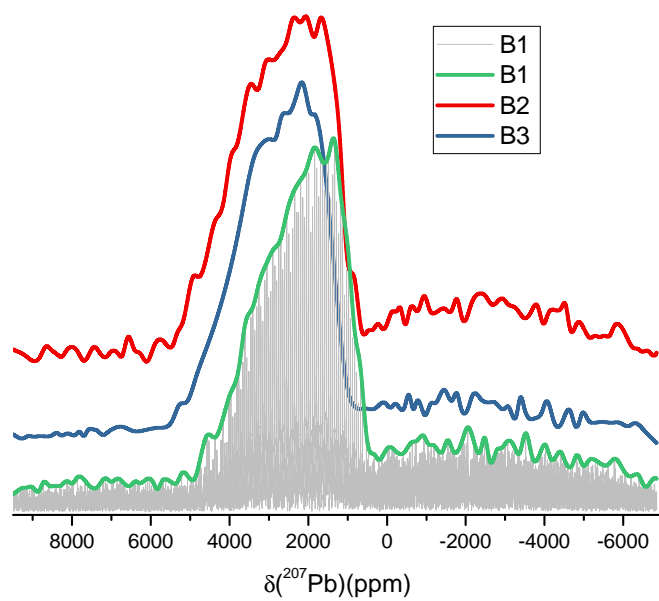


Figura 57 – Envelopes de ^{207}Pb das amostras germanato.

de CG. Nos vidros germanato um leve incremento do valor de CG foi observado.

5 CORRELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES ÓPTICAS E A ESTRUTURA EM VIDROS OXIFLUORETOS EM SISTEMA MISTO BORATO-GERMANATO

Neste capítulo foi estudado o sistema combinado borato–germanato $(40 - x - y)GeO_2 - xB_2O_3 - 10Al_2O_3 - 40PbO - 10PbF_2 - yTRF_3$ com $x = 5, 10, 20, 30, 35$, $y = 0, 0, 0, 2, 1, 5$ e $TR = Eu, Yb$.

A motivação para a fabricação destes vidros se deve ao fato de os vidros germanatos serem amplamente utilizados em aplicações ópticas, como já mencionado no capítulo 4. No entanto, estes vidros apresentam alto custo de obtenção. Por outro lado, os vidros boratos apesar de suas altas energias de fônon em comparação com os vidros germanatos, têm excelentes propriedades como resistência à umidade, transparência e estabilidade física e química. Além disso, apresentam menor custo de obtenção quando comparados aos vidros germanatos.

Neste capítulo são apresentados os resultados para vidros mistos germanato–borato que foram obtidos com o intuito de se obter um vidro de baixo custo que combine as propriedades de ambos os sistemas. Nestas amostras vítreas também foi adicionado Al_2O_3 já que este componente pode melhorar as propriedades ópticas dos vidros boratos e germanatos e aumentar a solubilidade de íons terras raras, como visto no capítulo 4. Foram estudados os efeitos da substituição de GeO_2 por B_2O_3 nas propriedades ópticas e a estrutura dos vidros e foram estabelecidas possíveis correlações entre eles, reforçando a hipóteses do importante papel da estrutura na otimização das propriedades ópticas.

Os resultados para amostras vítreas puras de borato e germanato (discutidos no capítulo 4) também foram aqui utilizados como referência comparativa.

Os resultados de DSC são mostrados na seção 5.1. Todos os resultados de espectroscopia óptica podem ser consultados na seção 5.2. Os resultados estruturais obtidos por Raman, RPE (Onda Contínua e Pulsado) e RMN de estado sólido, estão nas seções 5.3, 5.4 e 5.5. Finalmente, na seção 5.6 são apresentadas as correlações entre os parâmetros ópticos e estruturais aqui analisados.

5.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na figura 58 mostram-se os resultados de DSC dos vidros mistos borato–germanato e dos vidros puros. Observa-se que, em geral as amostras borato–germanato tendem a ter um comportamento similar à amostra pura borato: A temperatura de transição vítrea das amostras está ao redor de $370\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de cristalização começa a ser observada em $600\text{ }^\circ\text{C}$. Adicionalmente a forma de linha das amostras assemelha-se também com a amostra pura borato (ver figura 58). Nas amostras borato–germanato com alto conteúdo de

GeO_2 , $28.5GeO_2 - 10B_2O_3$ e $33.5GeO_2 - 5B_2O_3$ observa-se um leve aumento de T_g (ver figura 58 e tabela 14). Este resultado não é como esperado levando-se em conta que na amostra pura germanato é observada uma diminuição considerável de T_g em comparação com a amostra pura borato.

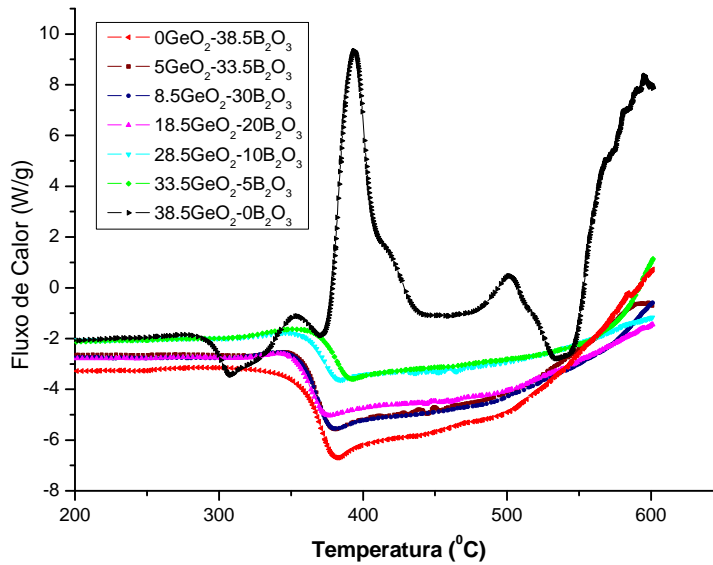


Figura 58 – Medidas de DSC dos vidros Borato–Germanato e amostras puras borato e germanato .

Tabela 14 – Temperaturas de transição vítrea do sistema borato–germanato. Os valores extremos também foram adicionados como referência.

Amostra	T_g ($\pm 2^\circ C$)
$0GeO_2 - 38.5B_2O_3$	374
$5GeO_2 - 33.5B_2O_3$	366
$8.5GeO_2 - 30B_2O_3$	366
$18.5GeO_2 - 20B_2O_3$	362
$28.5GeO_2 - 10B_2O_3$	370
$33.5GeO_2 - 5B_2O_3$	378
$38.5GeO_2 - 0B_2O_3$	298

Dos resultados da tabela 14 pode-se concluir então, que a presença de B_2O_3 incrementa a T_g dos vidros borato–germanato, embora em pequenas concentrações deste componente, como pode ser visto nos vidros $28.5GeO_2 - 10B_2O_3$ e $33.5GeO_2 - 5B_2O_3$ onde T_g aumenta a pesar da baixa concentração de B_2O_3 .

5.2 Espectroscopia Óptica

Os valores calculados do fator α , tempo de vida e energia de fônons das amostras podem ser consultados na tabela 15. Estes valores foram calculados usando os espectros

de emissão, a curva de decaimento da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e o espectro de excitação como foi mostrado no capítulo 4. Não foram observadas mudanças significativas na forma dos espectros. No Apêndice B podem ser consultados os espectros de emissão, excitação e os ajustes das curvas de decaimento da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Tabela 15 – Parâmetros ópticos das amostras borato–germanato e amostras puras.

Composição	Fator α	Energia de Fônon (cm^{-1})	Tempo de Vida (ms)
$0GeO_2 - 38.5B_2O_3$	2,8	1232,78	1,65
$5GeO_2 - 33.5B_2O_3$	2,9	1232,78	1,67
$8.5GeO_2 - 30B_2O_3$	2,9	1232,78	1,61
$18.5GeO_2 - 20B_2O_3$	3,1	1232,78	1,54
$28.5GeO_2 - 10B_2O_3$	3,2	1232,78	1,49
$33.5GeO_2 - 5B_2O_3$	4,0	1232,78	1,46
$38.5GeO_2 - 0B_2O_3$	1,8	623,95	1,88

Nos vidros borato–germanato observa–se uma clara relação entre o tempo de vida e o fator alfa: A figura 59 mostra uma dependência inversa entre o fator alfa e o tempo de vida, em geral o aumento do tempo de vida está ligado a uma diminuição do fator alfa das amostras.

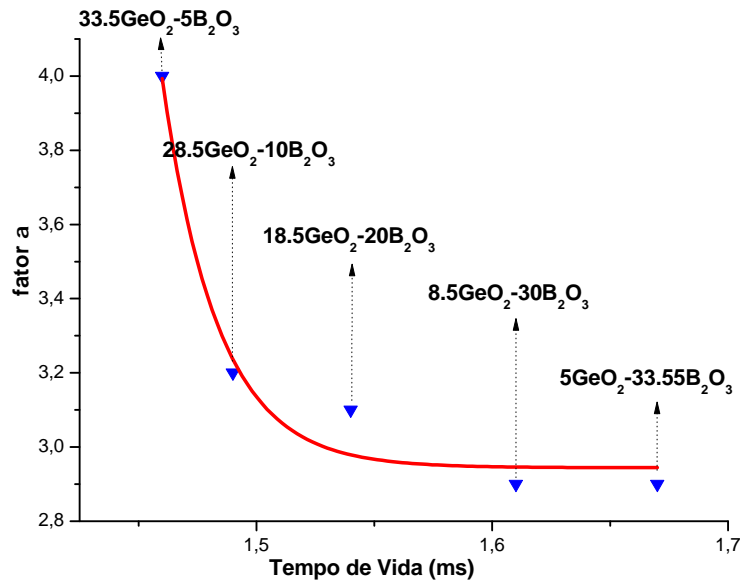


Figura 59 – Fator α vs Tempo de Vida.

Deve–se lembrar que um fator alfa baixo implica a existência de menor assimetria sob inversão ao redor dos íons de Eu^{3+} , o que poderia implicar uma maior eficiência dos mesmos; a sua vez, esta eficiência está relacionada com a diminuição dos processos não radiativos que refletem um aumento no tempo de vida das amostras. Portanto, neste caso, a substituição GeO_2 por B_2O_3 faz mais evidente a estreita relação que pode existir entre estes dois parâmetros, sugerindo uma relação direta entre eficiência dos íons de Eu^{3+} e a

diminuição dos processos não radiativos, consequência desta substituição.

Com respeito à energia de fônon, a presença de ambos os picos em 438 nm e 450 nm dos vidros puros borato e germanato apresentados na Figura 39 (Capítulo 4) foram observados nos espectros de excitação (ver figura 60). Este resultado é como esperado devido à composição mista destes vidros. A energia de fônon escolhida para os vidros borato–germanato foi a mais alta, quer dizer 1232.78 cm^{-1} dos vidros boratos, considerando a energia associada ao 438 nm.

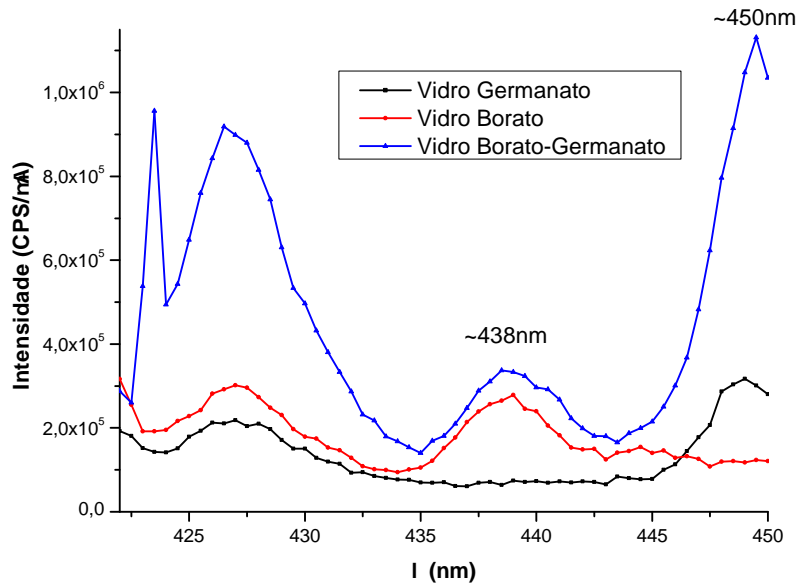


Figura 60 – Transições em 438 nm e 450 nm presentes nos vidros borato-germanato.

As seções transversais de choque, densidade e número de íons por centímetro cúbico também foram calculados e podem ser consultados na tabela 16. Em geral, as seções de choque não apresentam uma tendência que seja possível prever. A densidade de massa, pelo contrário, apresenta um bom ajuste linear com o incremento da concentração de germânio (ver figura 61).

Tabela 16 – Seções de transversais de choque, densidade e número de íons por centímetro cúbico das amostras borato-germanato.

Composição	$\sigma_{a1} (\times 10^{-23} \text{ cm}^{-2})$ ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$	$\sigma_{a2} (\times 10^{-23} \text{ cm}^{-2})$ ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$	$\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	N ($\times 10^{22} \text{ íons}/\text{cm}^3$)
$0\text{GeO}_2 - 38.5\text{B}_2\text{O}_3$	1,61	3,53	6,07	3,56
$5\text{GeO}_2 - 33.5\text{B}_2\text{O}_3$	1,58	3,62	5,8	3,36
$8.5\text{GeO}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3$	1,36	3,28	5,8	3,35
$18.5\text{GeO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3$	1,43	3,31	6,06	3,41
$28.5\text{GeO}_2 - 10\text{B}_2\text{O}_3$	1,36	3,62	6,23	3,43
$33.5\text{GeO}_2 - 5\text{B}_2\text{O}_3$	1,20	3,40	6,36	3,46
$38.5\text{GeO}_2 - 0\text{B}_2\text{O}_3$	1,34	3,56	4,70	3,40

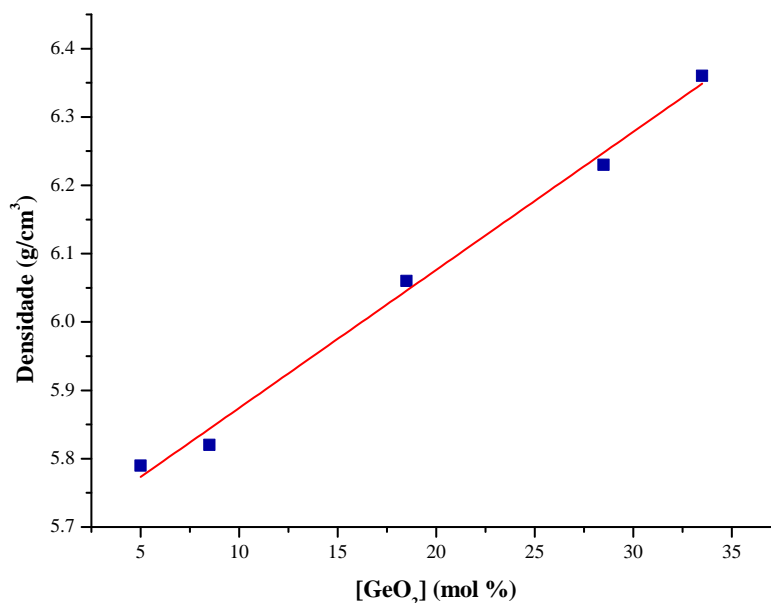


Figura 61 – Densidade versus $[GeO_2]$.

5.3 Espectroscopia Raman

Na figura 62 estão os espectros de Raman das amostras borato–germanato e vidros puros borato e germanato. Os sinais observados nos espectros dos vidros borato–germanato podem ser facilmente explicados porque são os resultados da superposição de sinais de vidros puros borato e germanato estudados no capítulo 4. O sinal entre os 100 cm^{-1} e 130 cm^{-1} é devido a Pb altamente coordenado atuando como modificador de rede. O sinal entre os 300 cm^{-1} e 340 cm^{-1} foi atribuído às vibrações de $Pb - O$ em unidades de PbO_4 (UPENDER; SATHE; MOULI, 2010). Na banda $400-500\text{ cm}^{-1}$ refere-se a vibrações de estiramento e flexão de GeO_4 (*stretching* e *bending*). A banda $430-550\text{ cm}^{-1}$ também é atribuída a vibrações de estiramento de ligações $Ge - O$. Como resultado, obtemos nesta região (chamada de frequência intermediária no caso dos vidros germanatos) uma superposição de duas bandas entre 450 e 600 cm^{-1} , aproximadamente. Na região entre $650-900\text{ cm}^{-1}$ é devida a vibrações estiramento da ligação GeO_6 em simetria octaédrica (chamada de alta frequência para os vidros germanatos) (SIGAEV et al., 2001). A partir dos 600 cm^{-1} são observados os sinais devidos aos vidros boratos e portanto uma superposição com os sinais típicos dos vidros germanatos, já que, acima de 600 cm^{-1} todos os sinais observados foram atribuídos a diferentes tipos de unidades borato: o sinal próximo de 624 cm^{-1} foi atribuído a unidades de metaborato em forma de anel (*ring type*) (SUDHAKAR et al., 2010). Na região entre os $650-750\text{ cm}^{-1}$ observa-se um sinal largo atribuído a unidades metaborato em cadeia linear (*chain type*). Entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} temos a superposição de dois sinais diferentes: o primeiro devido a unidades de ortoborato e diborato e finalmente ao redor de 1300 cm^{-1} observamos um pico alargado e intenso

atribuído a unidades de piroborato. Sinais relacionados à presença de Al_2O_3 não foram identificados nestes vidros.

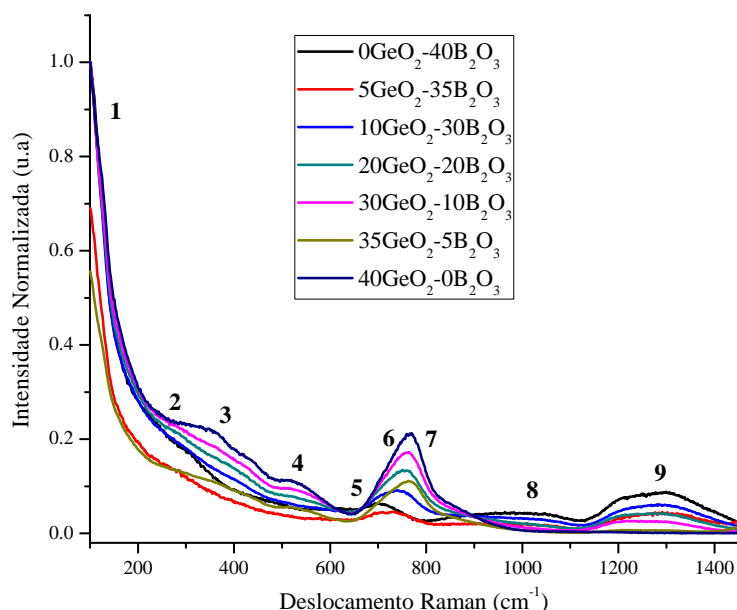


Figura 62 – Espectros Raman das amostras borato–germanato e valores extremos. **1.** Pb altamente coordenado, **2.** Vibrações de $Pb - O$ em forma de PbO_4 **3.** vibrações de estiramento e flexão de GeO_4 (*stretching* e *bending*). **4.** vibrações de estiramento de ligações $Ge - O$, **5.** Unidades de metaborato em forma de anel, **6.** Unidades de metaborato em forma linear. **7.** Vibrações de estiramento da ligação GeO_6 em simetria octaédrica, **8.** Unidades de ortoborato e diborato, **9.** Unidades de piroborato.

Na figura 63 mostra-se uma ampliação da região entre os 600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} onde observam-se os efeitos mais interessantes da substituição de B_2O_3 por GeO_2 : O deslocamento do pico em 695 cm^{-1} até 770 cm^{-1} e a ausência dos picos em 980 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} com o aumento da concentração de GeO_2 . O deslocamento pode ser explicado lembrando que, nesta região existe realmente a superposição de unidades de metaborato (695 cm^{-1}) em forma linear com vibrações de estiramento da ligação GeO_6 em simetria octaédrica (770 cm^{-1}), por consequência o aumento de GeO_2 diminui as unidades metaborato e aumenta as unidades de GeO_6 observando-se um aparente deslocamento de um pico único. Esta mesma explicação é válida para explicar a ausência dos picos em 980 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} já que são devido à unidades de ortoborato, diborato e piroborato. A explicação dada anteriormente pode ser facilmente comprovada analisando os espectros dos vidros puros borato e germanato também incluídos na figura 63.

Por último, foi escolhido o maior valor do deslocamento Raman como a energia de fônon. Para os vidros borato–germanato foi calculada uma energia de fônon de aproximadamente 1286 cm^{-1} , que seria o ponto máximo do pico de unidades piroborato,

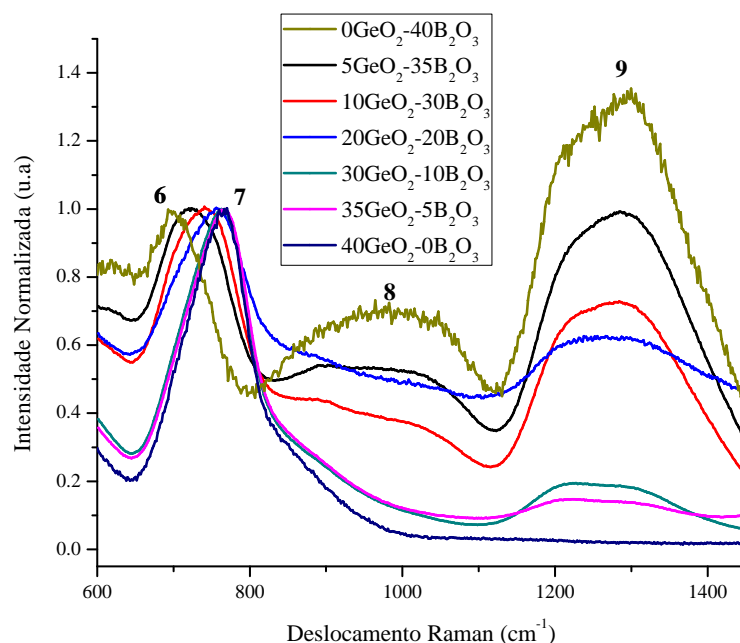


Figura 63 – Espectros Raman das amostras borato–germanato e valores extremos. **6.** Unidades de metaborato em forma de linear, **7.** Vibrações de estiramento da ligação GeO_6 em simetria octaédrica, **8.** Unidades de ortoborato e diborato, **9.** Unidades de piroborato.

presentes nestes vidros embora em baixas concentrações de B_2O_3 . Estes resultados estão em bom acordo com os valores de energia de fônon calculados na seção 5.2.

5.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

5.4.1 RPE de Onda Contínua

Os espectros de RPE de onda contínua das amostras borato–germanato dopadas com EuF_3 foram medidas em baixa temperatura (6 K). O possível sinal associado ao Eu^{2+} não foi observado. Os resultados obtidos aqui foram os já reportados previamente no capítulo 3: Sinais típicos de Fe^{3+} em simetria rômica perto de $g = 4, 3$ e outro sinal ao redor de $g = 2,0$ que pode ser atribuído a vacâncias de oxigênio e/ou a Fe^{3+} em simetria octaédrica (CANO et al., 2019; MISRA et al., 2014; MURALIDHARA et al., 2010; VERCAMER et al., 2015). Os resultados aqui obtidos reforçam nossa hipótese sobre os tempos de relaxação curtos do Eu^{2+} , os quais produzem formas de linhas muito largas diminuindo a possibilidade de não observar o sinal devido à terra rara. Além disso, deve considerar-se que podem existir anisotropias e estamos trabalhando com materiais amorfos que naturalmente apresentam formas de linhas muito largas, como já foi comentando no capítulo 4. Já que não foi possível visualizar o espectro do Eu^{2+} em nenhuma das amostras deste estudo, foi novamente usado RPE pulsado. Os espectros de RPE de onda contínua

do sistema borato–germanato em 6 K estão no Apêndice B.

5.4.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica Pulsada

5.4.2.1 EDFS e ESEEM de Eu^{2+}

Como visto na seção 4.6 do capítulo 4, o Eu^{2+} foi visualizado nas medidas de emissão a partir de uma concentração de $1,5\text{EuF}_3$. Com o intuito de garantir uma melhor resposta paramagnética das amostras deste estudo foram dopadas com esta concentração; no entanto, o sinal EDFS e ESEEM de Eu^{2+} continuava apresentando uma baixa relação sinal–a–ruído forçando à realização de experimentos pouco convenientes devido à longa duração; portanto, não foi viável fazer as medidas de RPE pulsado de todas as amostras dopadas com EuF_3 .

A explicação deste resultado é que, como foi mencionado no capítulo 4, os átomos de Eu tem preferência pelo estado trivalente Eu^{3+} pelo que a produção de Eu^{2+} é praticamente um resíduo; portanto, o incremento de EuF_3 não necessariamente garante um incremento proporcional de Eu^{2+} na amostra.

No Apêndice B estão o EDFS e ESEEM da amostra $5\text{GeO}_2 - 33.5\text{B}_2\text{O}_3$ onde foi observado o sinal típico da cavidade em 3 kG junto com um sinal bastante alargado atribuído ao Eu^{2+} o que reforça uma vez mais o que já tinha–se discutido sobre os curtos tempos de relaxação das terras raras.

Os resultados de ESEEM desta mesma amostra apresentaram um pico bastante intenso em 2,10 MHz, associado ao ^{10}B . Também foram tentadas algumas medidas em 6 kG para confirmar a presença de ^{11}B , porém, os níveis de ruído eram tão altos que não foi possível afirmar a presença deste átomo na segunda esfera de coordenação do Eu^{2+} .

5.4.2.2 EDFS e ESEEM de Yb^{3+}

Devido à dificuldade de analisar as amostras dopadas com Eu por RPE pulsado, foram preparados vidros borato–germanato dopados com 0.2% mol de YbF_3 . O Yb^{3+} é paramagnético, facilitando drasticamente a obtenção do sinal e o estudo dos vidros por RPE pulsado e pode ser usado para mimetizar o comportamento do Eu^{3+} dentro do vidro (ZHANG et al., 2017).

Na figura 64 mostram–se os EDFS obtidos para as amostras dopadas com YbF_3 . Observa–se formas de linha alargadas como no caso das amostras dopadas com EuF_3 .

Nesse caso o valor do centro de gravidade das curvas pode descrever qualitativamente o espectro de EDFS das nossas amostras. Na figura 65 observa–se o centro de gravidade (CG) vs $[\text{GeO}_2]$ (a linha tracejada é só uma guia para os olhos). A figura 65 mostra claramente que existe uma tendência do valor de CG a valores baixos de campo magnético como o aumento na concentração de GeO_2 .

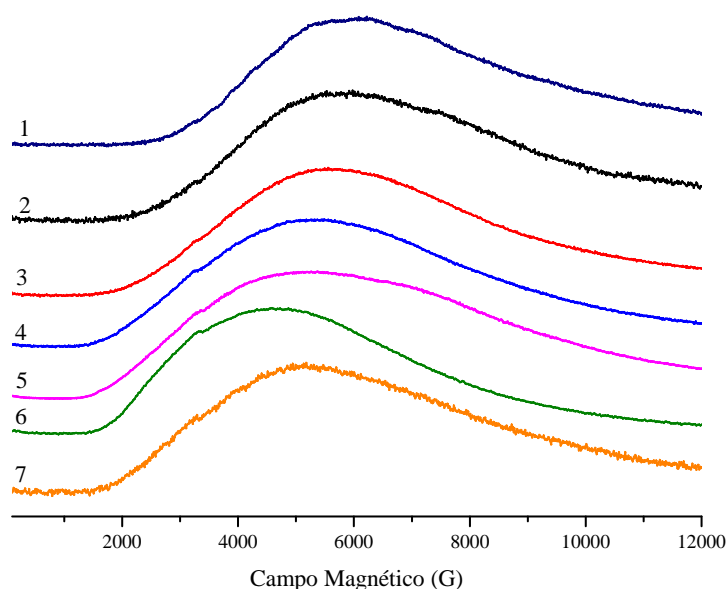


Figura 64 – EDFS das amostras borato–germanato e amostras puras dopadas com $0.2YbF_3$. **1.** $0GeO_2 - 39.8B_2O_3$, **2.** $5GeO_2 - 34.8B_2O_3$ **3.** $9.8GeO_2 - 30B_2O_3$ **4.** $19.8GeO_2 - 20B_2O_3$ **5.** $29.8GeO_2 - 10B_2O_3$ **6.** $34.8GeO_2 - 5B_2O_3$ **7.** $39.8GeO_2 - 0B_2O_3$.

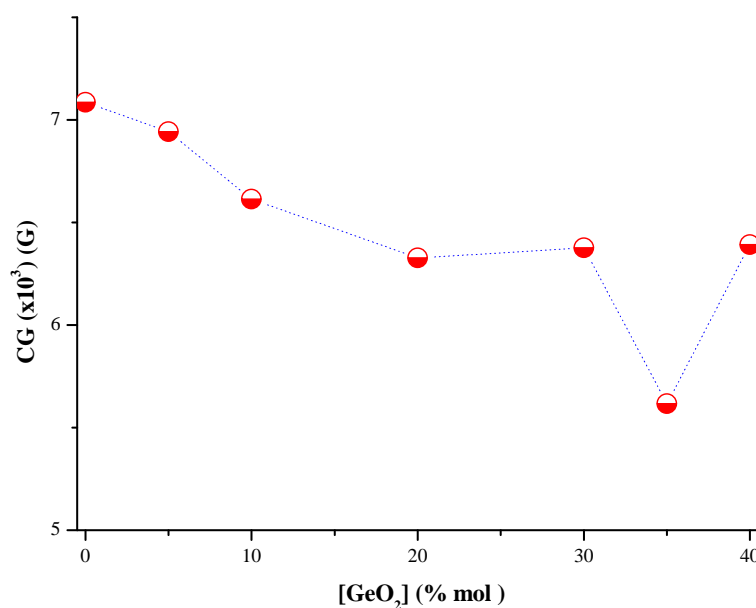


Figura 65 – CG vs $[GeO_2]$ para as amostras borato–germanato. Os valores de CG dos vidros puros borato e germanato também foram incluídos como referência.

Com respeito as medidas de ESEEM, em todas amostras borato–germanato observou–se o mesmo resultado: Em todas as amostras foi detectada a presença de ^{11}B , ^{10}B e ^{27}Al .

Se compararmos este resultado com as amostras puras borato e germanato pode–se afirmar que o comportamento das amostras borato–germanato é o mesmo do vidro puro borato (ver Apêndice B) onde são observados exatamente os mesmos átomos na segunda esfera de coordenação do Yb^{3+} .

O espectro de ESEEM da amostra $5GeO_2 - 34.8B_2O_3$ está na figura 66, onde podem ser observados os picos nas frequências de Larmor características de ^{10}B , ^{11}B e ^{27}Al . Os espectros de ESEEM do restante das amostras incluindo as amostras puras borato e germanato, podem ser consultadas no Apêndice B.

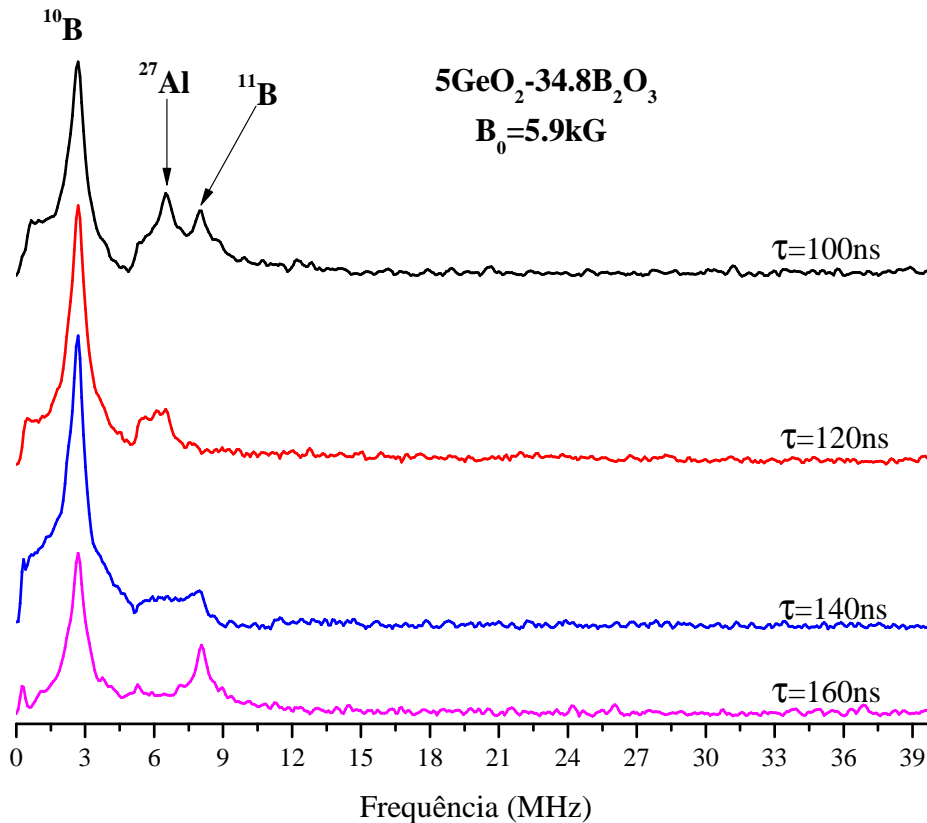


Figura 66 – Espectro de ESEEM da amostra $5GeO_2 - 34.8B_2O_3$.

5.5 Ressonância Magnética Nuclear

Nesta seção mostram-se as medidas de RMN de estado sólido das amostras sem dopagem dos vidros borato-germanato. O procedimento foi similar ao usado no Capítulo 4, foram feitas medidas de RMN de ^{11}B , ^{27}Al , ^{207}Pb e ^{19}F para obter mais informação sobre o a estrutura da matriz vítrea.

Nesta seção também foram incluídos os vidros puros boratos e germanatos ($0GeO_2 - 40B_2O_3$ e $40GeO_2 - 0B_2O_3$) já estudados no capítulo 4 com o intuito de ter uma análise mais ampla sobre o comportamento e tendência dos vidros intermediários.

5.5.1 RMN de ^{11}B

A figura 67 mostra os espectros de ^{11}B das amostras dos vidros borato-germanato e do vidro puro $0GeO_2 - 40B_2O_3$. Observa-se que a adição de GeO_2 produz uma pequena variação do deslocamento químico ($\sim 1,42$ ppm, comparado diretamente dos resultados

experimentais). Na figura 68 mostra-se a deconvolução da amostra $5\text{GeO}_2 - 35\text{B}_2\text{O}_3$. Os resultados quantitativos das deconvoluções podem ser encontrados na tabela 17.

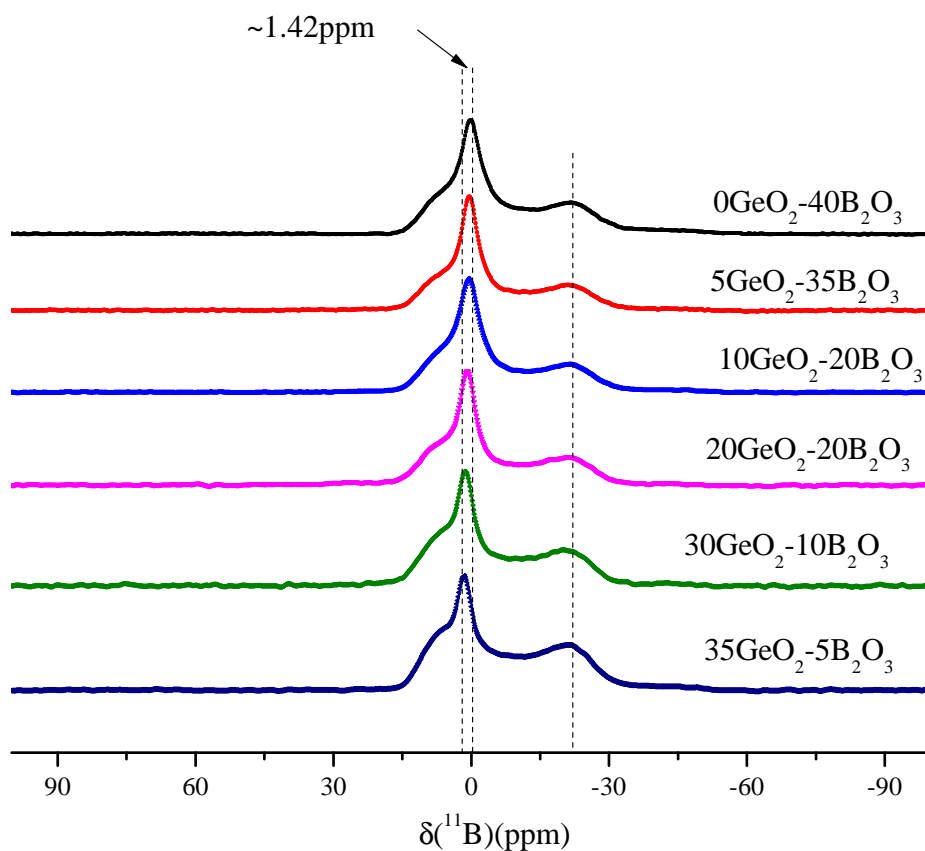


Figura 67 – Espectros de ^{11}B dos vidros borato–germanato.

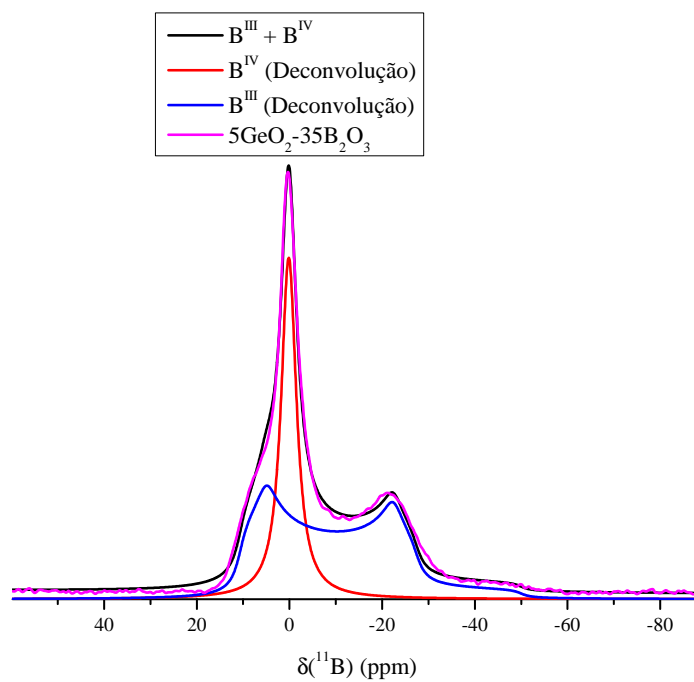


Figura 68 – Deconvolução da amostra $5\text{GeO}_2 - 35\text{B}_2\text{O}_3$. As deconvoluções das amostras restantes foram feitas da mesma forma.

Tabela 17 – Resultados das deconvoluções de ^{11}B das amostras borato–germanato

^{11}B Composição	B^{III}			B^{IV}		
	Fração (%) ($\pm 0,5$)	δ_{iso} ($\pm 0,5$) (ppm)	η_{Q} ($\pm 0,1$)	C_{q} ($\pm 0,1$) (MHz)	Fração (%) ($\pm 0,5$)	δ_{iso} ($\pm 0,5$) (ppm)
$0\text{GeO}_2 - 40\text{B}_2\text{O}_3$	66,9	20,1	0,20	2,6	33,1	1,1
$5\text{GeO}_2 - 35\text{B}_2\text{O}_3$	69,1	19,1	0,20	2,6	30,9	0,7
$10\text{GeO}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3$	71,4	19,5	0,20	2,6	28,6	1,0
$20\text{GeO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3$	78,8	19,3	0,20	2,6	21,2	1,3
$30\text{GeO}_2 - 10\text{B}_2\text{O}_3$	79,0	19,7	0,20	2,6	21,0	1,8
$35\text{GeO}_2 - 5\text{B}_2\text{O}_3$	84,5	19,4	0,15	2,6	15,5	2,1

Da tabela 17 nota-se que a concentração da espécie B^{III} aumenta com a concentração de GeO_2 , o que implica uma diminuição de forma considerável da concentração relativa de B^{IV} . Pode concluir-se que o aumento da concentração de GeO_2 implica uma preferência do ^{11}B em ficar na espécie B^{III} . Na figura 69 observa-se melhor a variação da concentração relativa de B^{III} e B^{IV} com a concentração de GeO_2 . A figura 69 mostra-se que o aumento de B^{III} segue um excelente ajuste linear ($r = 0,998$) até os $30\text{B}_2\text{O}_3$. De novo a amostra $35\text{GeO}_2 - 5\text{B}_2\text{O}_3$ apresenta um comportamento atípico.

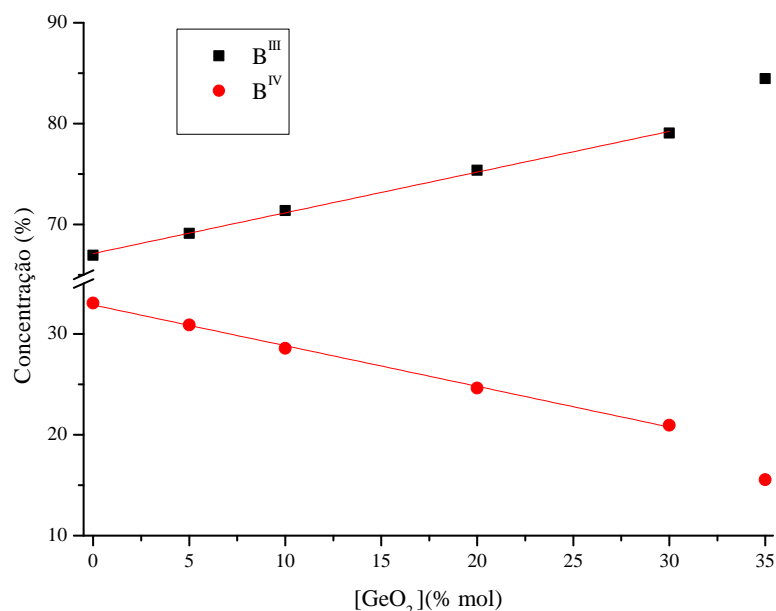


Figura 69 – Variação da concentração relativa de B^{III} e B^{IV} como uma função da concentração de GeO_2 .

5.5.2 RMN de ^{19}F

Os espectros de RMN de ^{19}F das amostras borato–germanato e os vidros puros estão na figura 70. São evidentes pelo menos 3 sinais, um deles ao redor dos -50 ppm

associado as ligações $Pb^{2+} - F$ e outro próximo aos -110 ppm atribuído à superposição de dois picos de espécies diferentes: unidades de $BO_{3/2}F^-$ e ligações $Al - F$. O outro sinal encontra-se -145 ppm e é atribuído a também ligações $Al - F$ (MACKENZIE; SMITH, 2001). A análise dos vidros borato-germato torna-se mais fácil já que foram considerados os resultados das amostras puras borato e germanato, amplamente analisadas no capítulo 4. Na literatura reportam-se diversos tipos de espécies $Al - F$ como AlF_6^{3-} (-103 ppm) e AlO_4F_2 (-145 ppm) (KICZENSKI; STEBBINS, 2002; MACKENZIE; SMITH, 2001).

Os espectros de flúor das amostras borato-germato apresentam um deslocamento à esquerda com o aumento da concentração de GeO_2 (ver figura 70). Os dois sinais mais sensíveis a este deslocamento são os picos perto dos -110 ppm (ligações $Al - F + BO_{3/2}F^-$) e perto dos -50 ppm (ligações $Pb^{2+} - F$).

O deslocamento do pico ao redor dos -110 ppm ($Al - F + BO_{3/2}F^-$) pode ser explicado considerando os resultados de ^{11}B deste capítulo: observa-se que este átomo tem preferência pela espécie três vezes coordenada B^{III} quando aumenta a concentração de GeO_2 (ver figura 70), reduzindo o sinal da espécie 4 vezes coordenada $BO_{3/2}F^-$ e portanto amplificando o sinal da ligação $Al - F$ (ao redor dos -103 ppm) o que é visualizado como um deslocamento à esquerda deste pico com o aumento de GeO_2 .

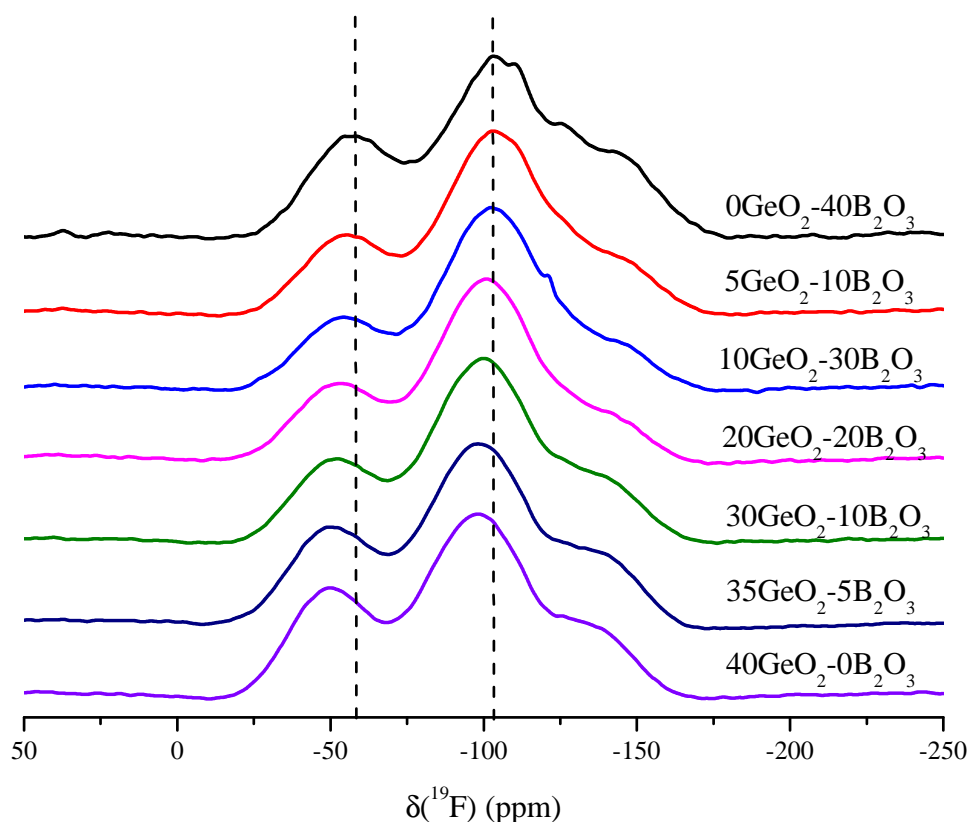


Figura 70 – Espectros de ^{19}F das amostras borato germanato.

Na figura 71 observa-se como modo de exemplo a deconvolução da amostra $5GeO_2 - 35B_2O_3$. Os resultados quantitativos das deconvoluções podem ser consultados na tabela 18. Em todos os casos foram usados três linhas lorentzianas para as deconvoluções,

incluindo a amostra pura $0GeO_2 - 40B_2O_3$ onde pode ser observado um quarto pico em -129 ppm (ver na figura 70). Este pico tem uma concentração relativa ao redor do 1%, pelo que não foi considerado na deconvolução. Nas amostras $5GeO_2 - 35B_2O_3$ e $10GeO_2 - 30B_2O_3$ onde este pico ainda é evidente não foi necessário aplicá-lo na deconvolução porque é um pico com menos que 1% de concentração relativa, fato pelo qual consideramos desprezível para nosso estudo. Neste capítulo a deconvolução dos sinais superpostos das ligações $B - F$ e $Al - F$ próximos aos -110 ppm dos espectros, também foram tratados como um pico único (Pico B) (ver tabela 18).

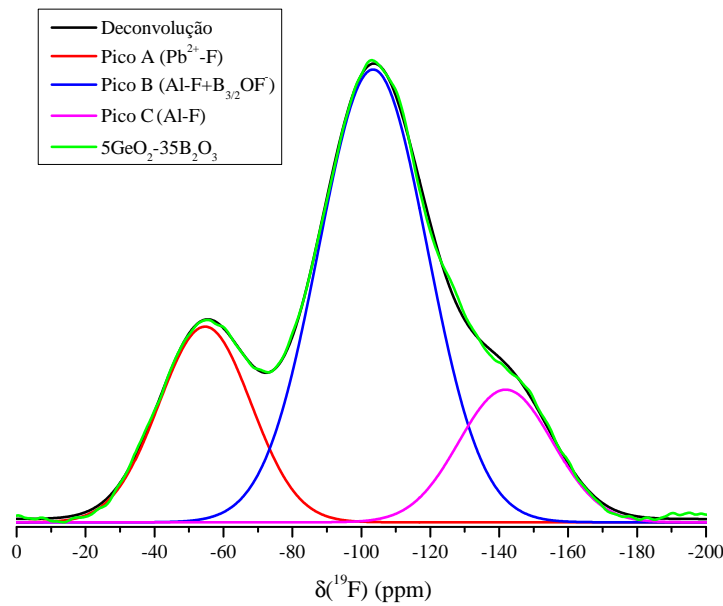


Figura 71 – Deconvolução de uma das amostras borato germanato.

Tabela 18 – Resultados das deconvoluções dos espectros de ^{19}F das amostras borato-germanato.

Amostra	Pico A (%)	$\delta_1(\pm 0, 5)$ (ppm)	Pico B (%)	$\delta_2(\pm 0, 5)$ (ppm)	Pico C (%)	$\delta_3(\pm 0, 5)$ (ppm)
$0GeO_2 - 40B_2O_3$	16	-56,0	70	-104,0	14	-146
$5GeO_2 - 35B_2O_3$	23	-55,0	62	-103,0	15	-142
$10GeO_2 - 30B_2O_3$	21	-54,0	66	-103,0	13	-142
$20GeO_2 - 20B_2O_3$	24	-52,0	63	-101,0	13	-139
$30GeO_2 - 10B_2O_3$	23	-51,0	61	-99,0	16	-139
$35GeO_2 - 5B_2O_3$	26	-50,0	58	-98,0	16	-139
$40GeO_2 - 0B_2O_3$	27	-49,0	60	-98,0	13	-138

Na figura 72 observa-se o comportamento das concentrações relativas em função da concentração de GeO_2 . Nota-se que no caso do pico B o sinal tende a diminuir, esse fato pode ser facilmente explicado lembrando que a contribuição do $BO_{3/2}F^-$ tende a diminuir. Com respeito ao comportamento da concentração relativa do sinal $Pb^{2+} - F$, incrementa levemente com a concentração de GeO_2 . Como podemos ver da tabela 18,

a substituição total de B_2O_3 por GeO_2 gera um aumento das concentrações $Pb^{2+} - F$ de aproximadamente 10%. O sinal da ligação $Al - F$ cerca de -145 ppm mantém uma concentração quase estável do 15%, exceto com a amostra pura de $40B_2O_3$ onde esse valor decai ao 8%.

Os vidros puros borato e germanato não sempre apresentam uma boa correspondência com os vidros borato–germanato, como tem sido visto nestas seções. Este fato não seria surpresa levando em conta que os vidros puros borato e germanato aqui são praticamente sistemas de vidros distintos com aplicações e propriedades diferentes. Um exemplo claro seria os resultados da energia de fônon desses vidros os quais tem uma diferença considerável nos valores extremos (ver seção 5.2), esse valor também influi no fator alfa calculado para estes vidros.

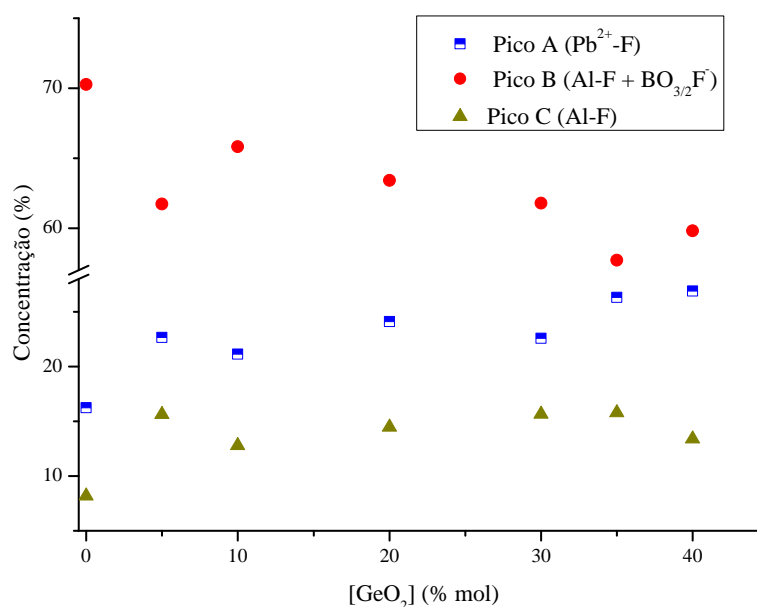


Figura 72 – Concentração vs concentração de GeO_2 .

Em geral B_2O_3 e GeO_2 atuam como formadores de rede dentro do vidro (BAUGHER, J. F.; BRAY, 1972; FERNANDES et al., 2012). Os vidros puros de B_2O_3 estão conformados por redes aleatórias de triângulos (BO_3) enquanto os vidros puros de GeO_2 estão conformados por redes aleatórias de tetraedros (GeO_4) (SHELBY, 1974). Alguns autores sugerem que a tendência de algumas das propriedades físicas dos vidros obtidas como a densidade, índice de refração e coeficientes de expansão térmica são o resultado da forma em como esses tetraedros e triângulos são arranjados nas estruturas destes vidros de composição mista (FERNANDES et al., 2012; M. K. MURTHY AND B. SCROGGIE, 1966). Portanto os resultados aqui obtidos reforçam a ideia da forte influência deste arranjo de triângulos e tetraedros nas mudanças aqui observadas devido à substituição de B_2O_3 por GeO_2 . Adicionalmente, os resultados de RMN ^{19}F e ^{11}B sugerem que nos vidros borato–germanato existe uma competição pela atração do flúor entre Pb^{2+} , B^{3+} e Al o que pode explicar a correlação entre estes vidros. No caso do vidro puro borato é mais

evidente a uma competição Pb^{2+} e B^{3+} como foi comentado no capítulo 4. Esta competição não é aplicável no caso do vidro puro germanato. Esta mudança na dinâmica poderia explicar também o porque as discrepâncias observadas entre os vidros puros e os vidros borato–germanato.

5.5.3 RMN de ^{27}Al

Na figura 73 estão os espectros de ^{27}Al das amostras borato–germanato e as amostras puras. Sinais devido à presença de Al^{IV} , Al^V e Al^{VI} foram identificadas em 63, 35 e 6 ppm. Observou-se também um deslocamento à esquerda com o aumento da concentração de GeO_2 dos picos de Al^V e Al^{VI} . Estes resultados tem uma boa correspondência com os resultados já obtidos no capítulo 4 onde foi observado este deslocamento nos vidros puros borato e germanato. Pode-se conferir agora que com o aumento de $[GeO_2]$ os vidros borato–germanato gradualmente seguem essa tendência a deslocar à esquerda dentro da região dos deslocamentos dos vidros puros (ver figura 73). Como já foi discutido no capítulo 4, isto pode sugerir então, que a substituição de B_2O_3 por GeO_2 poderia gerar alterações significativas na nuvem eletrônica do ^{27}Al . Já que o ^{27}Al é um núcleo afetado por uma forte interação quadrupolar que não faz visível pequenas mudanças no deslocamento químico a menos que existam modificações na estrutura local devido a alterações significativas da densidade eletrônica (EDÉN, 2015).

Na tabela 19 observam-se os resultados quantitativos das deconvoluções do ^{27}Al .

Tabela 19 – Parâmetros obtidos da deconvolução das formas de linha do ^{27}Al . Neste caso temos que: $\delta_{iso} = 1$ ppm, $\delta dCSA = 0,5$ ppm e $\delta Cq = 0,1$ MHz.

Amostra	Al^{IV}				Al^V				Al^{VI}			
	r	δ_{iso}	$dCSA$	C_q	r	δ_{iso}	$dCSA$	C_q	r	δ_{iso}	$dCSA$	C_q
$0GeO_2 - 40B_2O_3$	65,8	63	12,0	4,9	16,4	34	8,9	5,3	17,8	6	9,0	3,8
$5GeO_2 - 35B_2O_3$	53,0	62	12,7	4,8	18,9	34	9,0	5,7	28,1	6	9,0	3,5
$10GeO_2 - 30B_2O_3$	50,8	63	12,5	4,7	18,1	34	9,0	5,7	31,0	6	9,0	3,5
$20GeO_2 - 20B_2O_3$	56,6	64	12,5	4,4	15,7	35	9,0	5,8	27,7	6	9,0	3,3
$30GeO_2 - 10B_2O_3$	63,9	65	12,0	4,4	13,5	35	9,0	6,0	22,6	7	9,0	3,2
$35GeO_2 - 5B_2O_3$	68,2	66	12,0	4,3	12,3	36	9,0	5,8	19,5	7	9,0	3,0
$40GeO_2 - 0B_2O_3$	69,3	66	12,0	4,1	12,4	38	9,0	5,9	18,3	8	9,0	2,9

Um resultado relevante nos vidros borato–germanato é um aumento paulatino da concentração relativa de Al^{IV} e a diminuição do Al^V e Al^{VI} (ver figura 74) com o aumento da concentração de GeO_2 . O alumínio tem um comportamento dual, podendo atuar como modificador o formador de rede dependendo da estrutura do vidro. Na literatura tem sido reportados trabalhos onde o Al^{VI} pode atuar especificamente como formador de rede (CLAYDEN et al., 1999). No entanto, os resultados aqui obtidos não são suficientes para

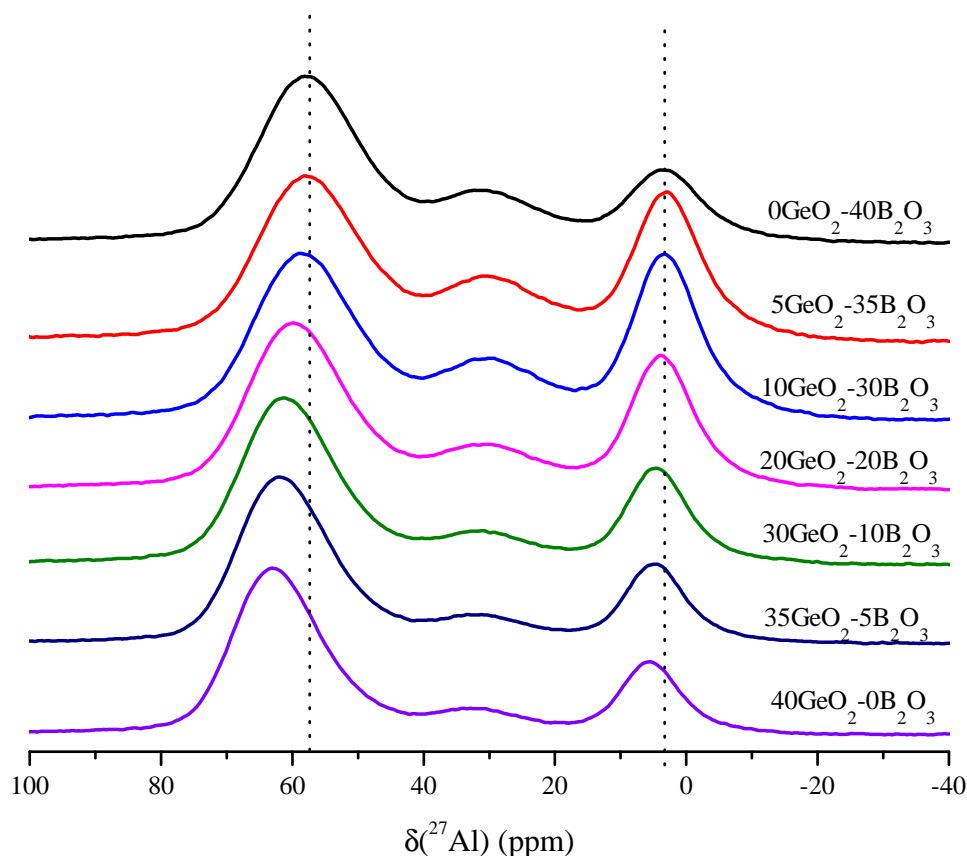


Figura 73 – Espectro de ^{27}Al das amostras borato–germanato e amostras puras borato e germanato.

especificar o comportamento do Al^{VI} neste caso.

Outro detalhe relevante é que as constantes quadrupolares do Al^{IV} e Al^{VI} diminuem levemente com o aumento da concentração de GeO_2 , em contraste com o Al^{V} , cuja constante quadrupolar tem uma leve tendência a aumentar. Em termos gerais, cumpre-se que $C_q^{\text{Al}^{\text{V}}} > C_q^{\text{Al}^{\text{IV}}} > C_q^{\text{Al}^{\text{VI}}}$. Os valores de $d\text{CSA}$ não tem variações que possam ser consideradas significativas.

5.5.4 RMN de ^{207}Pb

Na figura 75 estão os espectros de ^{207}Pb das amostras borato–germanato. Na tabela 20 encontram-se todos os valores dos centros de gravidade (CG) calculados a partir dos espectros de ^{207}Pb das amostras. Observa-se novamente que os vidros puros não obedecem uma tendência, neste caso a amostra pura borato, por exemplo (ver figura ??). Como já foi dito, devemos levar em conta que os valores extremos são dois sistemas de vidros com diferentes propriedades e aplicações. De outro modo, nos vidros borato–germanato foi observado um bom ajuste linear na gráfica CG vs $[\text{GeO}_2]$ (figura 76).

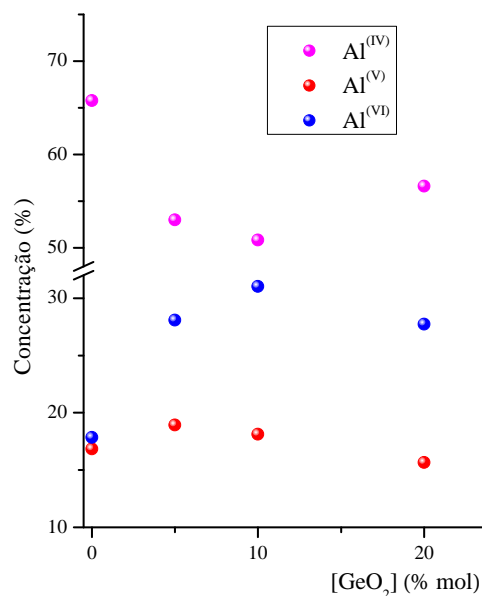


Figura 74 – Espectro de ^{27}Al das amostras borato–germanato e amostras puras borato e germanato.

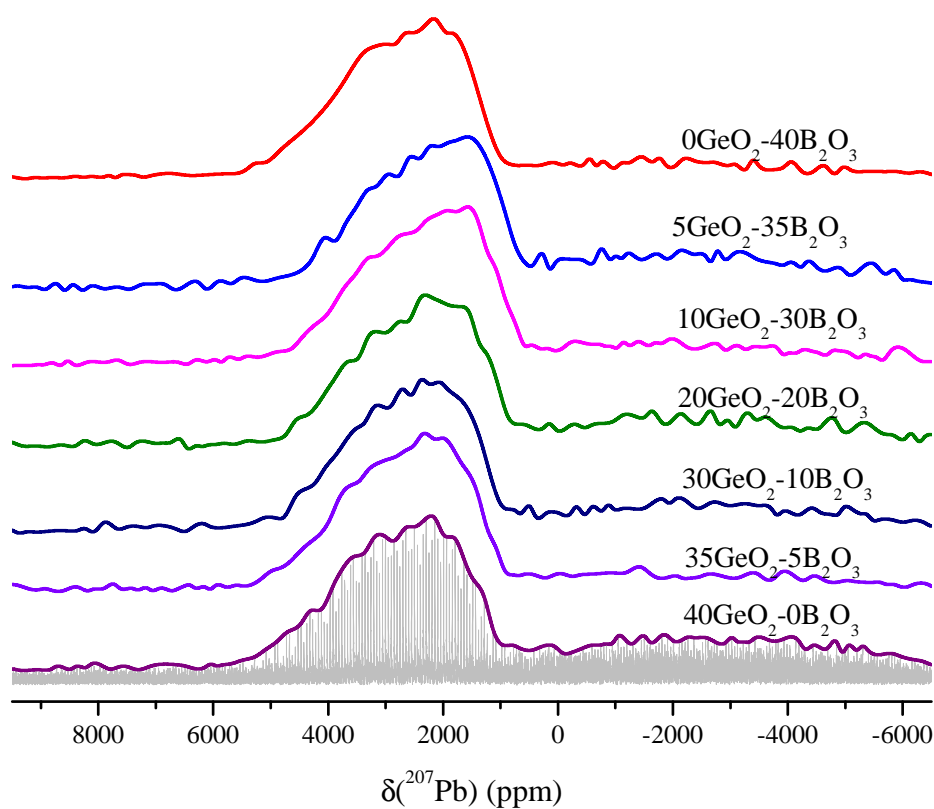


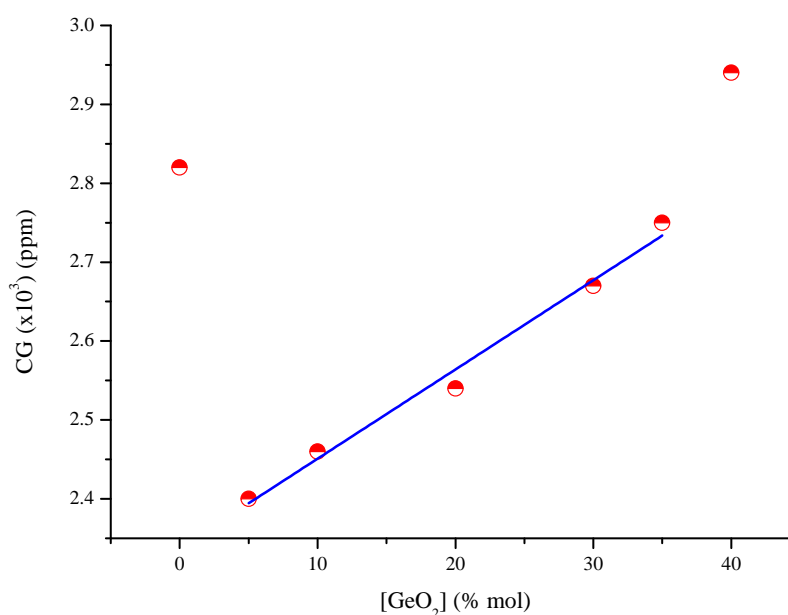
Figura 75 – Espectros de ^{207}Pb das amostras borato–germanato.

5.6 Correlações

Nesta seção mostram-se as correlações entre os parâmetros ópticos e a estrutura dos vidros estudados. Em geral, nas correlações foram excluídos os vidros puros borato e germanato devido a que estes não sempre seguem uma tendência que possamos prever em

Tabela 20 – CG das amostras borato–germanato e vidros puros. $\Delta CG = 0,02 \times 10^3 ppm$

Composição	CG($\times 10^3$)(ppm)
$0GeO_2 - 40B_2O_3$	2,82
$5GeO_2 - 35B_2O_3$	2,40
$10GeO_2 - 30B_2O_3$	2,46
$20GeO_2 - 20B_2O_3$	2,54
$30GeO_2 - 10B_2O_3$	2,67
$35GeO_2 - 5B_2O_3$	2,75
$40GeO_2 - 0B_2O_3$	2,94

Figura 76 – CG vs GeO_2 . Os vidros borato–germanato apresentam um bom ajuste linear com $r^2=0,98$.

contraste com os vidros borato–germanato, como já foi amplamente discutido e mostrado nas seções anteriores.

Os resultados obtidos permitem achar uma correlação entre os resultados de RMN de ^{11}B , ^{27}Al , ^{207}Pb e RPE e os parâmetros ópticos como o fator alfa e tempo de vida mostrados na seção 5.2.

Se compararmos especificamente as figuras 65,69, 74 e 76 que correspondem ao centro de gravidade das medidas de EDFs, as concentrações relativas de B^{III} e B^{IV} , as concentrações relativas de Al^{IV} , Al^V e Al^{VI} e o centro de gravidade das medidas de ^{207}Pb , observa-se que existe uma resposta progressiva com o aumento da concentração de GeO_2 . Quando a concentração de GeO_2 é incrementada, a concentração relativa de B^{III} e Al^{IV} e o CG de ^{207}Pb também aumentam. O CG do EDFs também tem uma resposta, mas oposta, e tende a diminuir com incremento de GeO_2 . Em geral, esta análise também pode ser aplicada as concentrações relativas de B^{IV} , Al^V e Al^{VI} , já que, como pode ver-se nas figuras 69 e 74 um aumento de B^{III} e Al^{IV} implica uma diminuição de B^{IV} , Al^V e Al^{VI} ; portanto, se

usarmos estas concentrações como referência, os resultados seriam completamente opostos aos obtidos com B^{III} e Al^{IV} .

Por outro lado, observa-se também uma dependência inversa entre o fator alfa e tempo de vida com o incremento da concentração de GeO_2 como pode ser conferido na figura 59. Estes parâmetros ópticos estão relacionados à simetria ao redor da terra rara e processos não radiativos, pelo qual deveria existir uma correlação entre estes parâmetros e a estrutura. Nesta seção foram estudadas essas possíveis correlações. Para isto, foram usadas as concentrações relativas de B^{III} e Al^{IV} e os centros de gravidade de EDFS e RMN de ^{207}Pb . Os resultados de ^{19}F não foram aqui considerados porque a forma complexa do espectro devido à presença de tantas espécies e a superposição dos sinais dos mesmos, dificulta a quantificação mais precisa de cada uma das espécies observadas (ver figura 72).

Nas figuras 77 e 78 pode ver-se algumas das correlações entre o fator alfa e B^{III} , Al^{IV} , CG(EDFS) e CG(^{207}Pb). A linha tracejada é só uma guia para os olhos. Como mencionado anteriormente, um fator alfa baixo pode ser interpretado como maior simetria de inversão ao redor do íon terra rara.

Observa-se que as amostras com fator alfa mais baixo ($5GeO_2 - 35B_2O_3$ e $10GeO_2 - 30B_2O_3$) apresentam também as concentrações mais baixas de B^{III} e Al^{IV} , o valor mais baixo de CG(^{207}Pb) e o mais alto no caso do CG(EDFS). Obviamente, estes resultados também podem ser interpretados em função de B^{IV} , Al^V e Al^{VI} o que significa que um fator alfa baixo nestes vidros implica uma maior presença destas espécies.

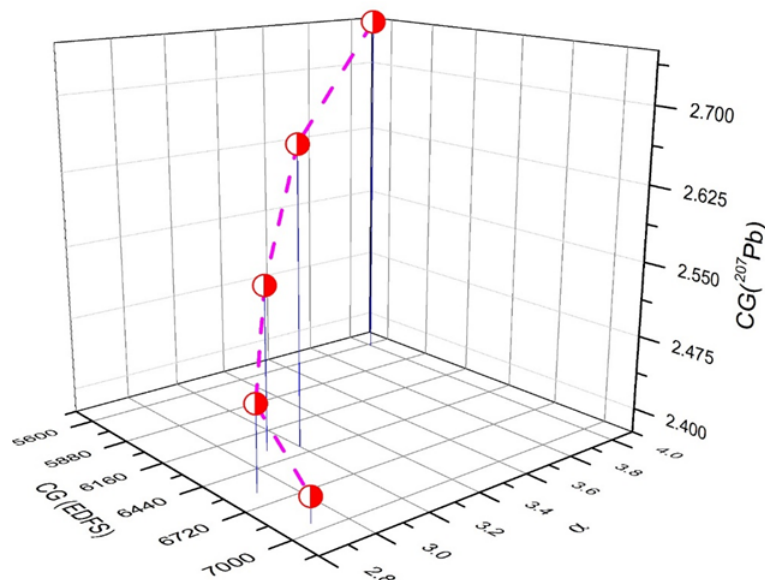


Figura 77 – Fator alfa vs CG (EDFS) vs CG (^{207}Pb).

Nas figuras 79 e 80 estão algumas das correlações entre o tempo de vida e B^{III} , Al^{IV} , CG (EDFS) e CG (^{207}Pb). Neste caso procura-se um tempo de vida maior o que está relacionado a diminuição dos processos não radiativos no vidro, que a sua vez pode estar diretamente ligado à eficiência quântica do mesmo. Neste caso, observa-se que nas amostras com tempos de vida mais altos ($5GeO_2 - 35B_2O_3$ e $10GeO_2 - 30B - 2O_3$) existe

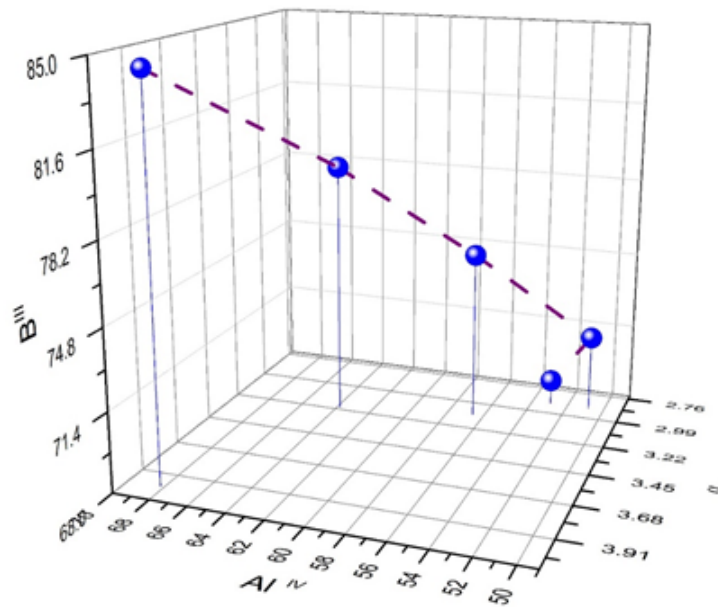
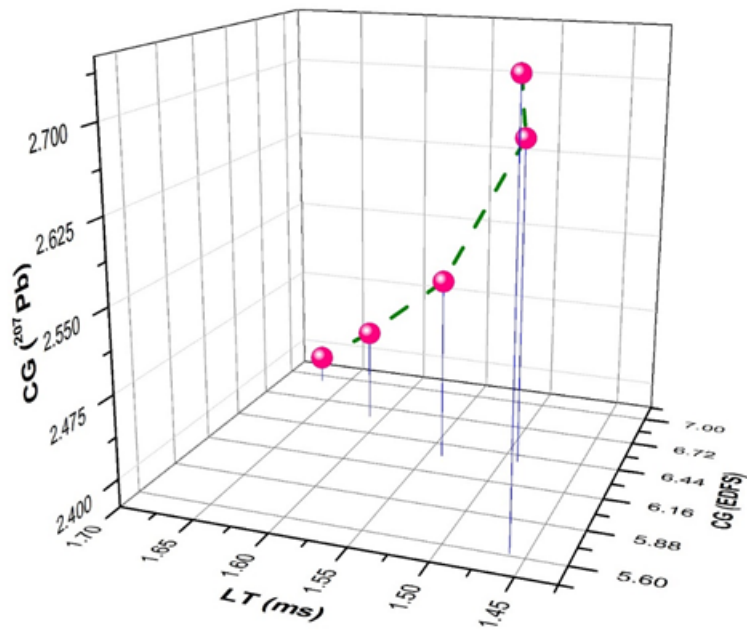
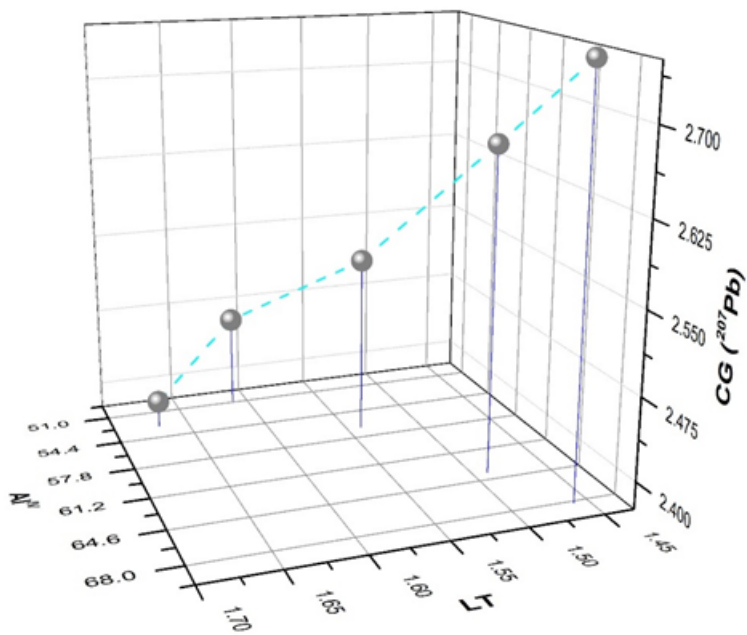


Figura 78 – Fator alfa vs Al^{IV} vs B^{III} .

também a mais baixa concentração de B^{III} , Al^{IV} o valor mais baixo de $CG(^{207}Pb)$ e o mais alto no caso do $CG(EDFS)$. O mesmo resultado obtido para o fator alfa. Este resultado é facilmente explicado considerando a dependência inversa entre o fator alfa e o tempo de vida discutida na seção 5.2 (ver figura 59).

Em suma, os vidros borato–germanato que exibem melhores propriedades ópticas distinguem-se pela menor concentração de B^{III} e Al^{IV} nas amostras, o valor mais baixo de $CG(^{207}Pb)$ e o mais alto no caso do $CG(EDFS)$. Reforçando a hipóteses da importante influência da estrutura nas propriedades ópticas dos vidros. Adicionalmente, estas amostras contém a menor concentração de GeO_2 o que implica a fabricação de vidros com boas propriedades ópticas, combinando as propriedades dos vidros boratos e germanatos e garantindo um baixo custo.

Figura 79 – LT vs CG(EDFS) vs CG(^{207}Pb).Figura 80 – LT vs CG (^{207}Pb) vs Al^{IV} .

6 CONCLUSÕES

As conclusões dos resultados dos capítulos 4 e 5 estão nas seções 6.1 e 6.2

6.1 Conclusões capítulo 4

Podemos concluir que a presença de Al_2O_3 e aumento de PbF_2 gera efeitos significativos nas propriedades ópticas e na estrutura em ambos sistemas de vidros aqui estudados (fluoroborato e fluogermanato).

Como visto, o aumento de PbF_2 pode influir na diminuição do valor de T_g dos vidros em geral. No caso dos vidros germanatos foi observado que a adição de Al_2O_3 diminui de forma considerável a temperatura de cristalização do vidro. As amostras com maior conteúdo de PbF_2 apresentam uma maior densidade, enquanto a presença de Al_2O_3 pelo contrário tende a gerar uma diminuição desta. Com respeito aos parâmetros ópticos foi observado que o aumento da concentração de PbF_2 e a presença de Al_2O_3 das amostras influenciam de forma positiva, aumentando o tempo de vida e diminuindo o fator alfa. Os resultados de Raman e luminescência confirmam que a energia de fônon dos vidros boratos é quase o dobro da dos vidros germanatos. Vibrações de diferentes grupos boratos são os responsáveis deste processo não radiativo.

Por outro lado, o incremento de EuF_3 nos boratos e germanatos não gera variações significativas nos parâmetros ópticos aqui calculados. Sinais devido a Eu^{2+} foram claramente evidenciados em amostras dopadas a partir de uma concentração de 1,5 EuF_3 .

Com respeito aos resultados de RPE, não foi possível detectar a presença de Eu^{2+} por RPE de onda contínua, fatores como, tempos de relaxação muito curtos, anisotropia ao redor da espécie paramagnética e a natureza amorfa do vidro contribuem a este resultado. Os resultados de ESEEM mostram que nos vidros boratos observam-se átomos de ^{10}B e ^{11}B na segunda esfera de coordenação do Yb^{3+} e Eu^{2+} e a adição de Al_2O_3 incorpora também átomos de ^{27}Al nesta esfera. Para os vidros germanatos observam-se átomos de ^{207}Pb e ^{19}F na segunda esfera de coordenação do Yb^{3+} , em contraste com os vidros boratos nos quais não foram detectados. A adição de Al_2O_3 gera um efeito interessante deixando só ^{27}Al nesta esfera.

As medidas de RMN também mostraram informação sobre as mudanças na estrutura pelo aumento da concentração de PbF_2 e principalmente a adição de Al_2O_3 . Dos resultados de ^{11}B , por exemplo, observou-se uma diferença considerável de concentração relativa de B^{III} com a de B^{IV} na amostra com Al_2O_3 , enquanto as amostras sem Al_2O_3 observamos um equilíbrio destas duas espécies.

Os resultados de ^{19}F mostram que a adição de Al_2O_3 produz fortes mudanças no espectro de ^{19}F criando três picos adicionais devido às diferentes ligações $Al - F$ e diminuindo de

forma drástica a concentração de $Pb^{2+} - F$ que se mostrava mais intenso nas amostras sem Al_2O_3 . Um efeito parecido ocorre nos vidros germanatos. O efeito mais interessante dos resultados de ^{27}Al é uma variação do deslocamento químico entre a amostra borato e germanato. Em geral a aumento de $[PbF_2]$ e a adição de Al_2O_3 produzem um deslocamento do centro de gravidade para deslocamentos químicos maiores, sendo mais forte o efeito do Al_2O_3 .

As técnicas aqui usadas nos oferecem uma excelente descrição das mudanças geradas nestes vidros devido a composição das mesmas.

6.2 Conclusões capítulo 5

Os resultados de DSC mostram que a presença de B_2O_3 incrementa a T_g dos vidros borato–germanato, embora em pequenas concentrações deste componente. Por outro lado, os resultados de espectroscopia óptica mostraram que a substituição GeO_2 por B_2O_3 faz mais evidente a estreita relação que pode existir entre o fator alfa e o tempo de vida, sugerindo uma relação direta entre eficiência dos íons de Eu^{3+} e a diminuição dos processos não radiativos, consequência desta substituição. Com respeito à energia de fônon, a presença de ambos picos em 438 nm e 450 nm dos vidros puros borato e germanato foram observados nos espectros de excitação. Este resultado é como esperado devido à composição mista destes vidros. Em geral, as seções de choque não apresentaram uma tendência que possamos prever. A densidade de massa dos vidros borato–germanato, pelo contrário, apresenta um bom ajuste linear com o incremento da concentração de GeO_2 .

Os espectros de Raman das amostras borato–germanato são, em suma a superposição de sinais de vidros puros borato e germanato estudados no capítulo 4. Sinais devido à Pb e ligações, vibrações de estiramento e flexão de diferentes ligações de Ge e diferentes grupos de unidades de boratos foram identificados nestes vidros. Sinais relacionados à presença de Al_2O_3 não foram identificados nestes vidros. As energias de fônon calculadas a partir dos espectros de Raman estão em bom acordo com os calculados usando os espectros de excitação.

O possível sinal associado ao Eu^{2+} não foi observado nos vidros borato–germanato por RPE de onda contínua. Estes resultados reforçam nossa hipótese na qual tempos de relaxação curtos do Eu^{2+} , anisotropias e a mesma natureza amorfa dos vidros produzem formas de linhas muito alargadas diminuindo a possibilidade de não observar o sinal devido à terra rara. No entanto os experimentos de EDFS das amostras borato–germanato mostraram sinais alargados associados a presença de Yb^{3+} e cujos centros de gravidade mostram uma clara tendência a valores baixos de campo magnético como o aumento na concentração de GeO_2 . Os resultados de ESEEM confirmam a presença de ^{11}B , ^{10}B e ^{27}Al em todas amostras borato–germanato.

Em geral, observou-se que as concentrações relativas de B^{III} , B^{IV} , Al^{IV} , Al^V e Al^{VI} tem uma resposta progressiva com a substituição de B_2O_3 por GeO_2 . As concentrações relativas de B^{III} e Al^{IV} e os centros de gravidade dos espectros de EDFs e ^{207}Pb estão correlacionados com propriedades ópticas como o tempo de vida e o fator alfa. Reforçando a hipótese da forte influência que tem a estrutura nas propriedades ópticas dos vidros. Os resultados aqui obtidos sugerem a possibilidade de fabricar vidros com boas propriedades ópticas, combinando as propriedades dos vidros boratos e germanatos e garantindo um baixo custo.

7 REFERÊNCIAS

- A. SCHWEIGER AND G. JESCHKE. **Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance**. Clarendon, Oxford: [s.n.], 2001.
- ABRAGAM, A. **Principles of Nuclear Magnetism**. Clarendon, Oxford: [s.n.], 1961.
- ABRAGAM, A.; PRYCE, M. H. L. Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals. **Proc. R. Soc. Lond.**, v. 205, n. 1080, p. 135–153, 1951.
- AKSHATHA WAGH, RAVIPRAKASH Y., and S. D. K. **Composition Dependent Structural and Optical Properties of Eu^{3+} doped lead Oxyfluoroborate Glasses**. 2014, Bangkok (Thailand): [s.n.], 2014. p. 81–84.
- ALMEIDA, A. **Estudos de ressonância paramagnética eletrônica em vidros e nanocompósitos**. 2018.
- ARDELEAN, I.; LUNGU, R.; PASCUTA, P. Structural and Magnetic Behaviour of Strontium-Borate Glasses Doped With Iron Ions. **Modern Physics Letters B**, v. 22, n. 5, p. 359–368, 2008.
- BAUGHER, J. F.; BRAY, P. J. **Phys. Chem. Glasses**, v. 3, n. 63, 1972.
- BENSALEM, C. et al. Thermal and optical investigation of EuF_3 -doped lead fluorogermanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 1, p. 56–64, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.09.023>>.
- BENSALEM, C. Thermal and Structural Characterization of Transparent Rare-Earth Doped Lead Fluoride Glass-Ceramics. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 02, n. 02, p. 65–74, 2012.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>>.
- BRAUN, S. . Efeito do Grau de Cristalização Nas Propriedades de Vitrocerâmicas de Disilicato de Lítio. 2008. Capítulo 1 f. Universidade Federal Do Paraná, 2008. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/1884/16900>>.
- CANO, N. F. et al. TL in green tourmaline: Study of the centers responsible for the TL emission by EPR analysis. **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 324–328, 2019.
- CHANG, R. **Principios básicos de espectroscopía**. [S.l: s.n.], 1977.
- CHENG, J. T.; ELLIS, P. D. Adsorption of rubidium(1+) to γ -alumina as followed by solid-state rubidium-87 NMR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 6, p. 2549–2555, 1989. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100343a061>>.
- CLAYDEN, N. J. et al. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 258, n. 1, p. 11–19, 1999.

- COURROL, L. C. et al. Up-conversion losses in Nd^{3+} doped lead fluoroborate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 98–102, 2004.
- DANTAS, N. O. et al. Magnetic and optical investigation of $40SiO_2 \cdot 30Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (29 - X)B_2O_3 \cdot xFe_2O_3$ glass matrix. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 8, p. 1169–1174, 2012.
- DANTELE, G. et al. EPR and optical study of Yb^{3+} -doped beta- PbF_2 single crystals and nanocrystals of glass-ceramics. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, n. 34, p. 7905–7922, 2006.
- DANTELE, G.; MORTIER, M.; VIVIEN, D. EPR and optical studies of erbium-doped beta- PbF_2 single-crystals and nanocrystals in transparent glass-ceramics. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 9, p. 5591–5598, 2007.
- DE OLIVEIRA, M. et al. Structure-property relations in fluorophosphate glasses: An integrated spectroscopic strategy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 5, p. 2968–2986, 2017.
- DEAN, J. A. **The Analytical Chemistry Handbook**. New York: [s.n.], 1995.
- DEHELEAN, A. et al. Raman, photoluminescence and EPR spectroscopic characterization of europium(III) oxide-lead dioxide-tellurite glassy network. **Journal of Luminescence**, v. 177, p. 65–70, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.04.027>>.
- DOUGLAS A. SKOOG. **Principios de Análisis Instrumental**. [S.l: s.n.], 2008.
- EDÉN, M. ^{27}Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses. **Annual Reports on NMR Spectroscopy**, v. 86, p. 237–331, 2015.
- FERNANDES, R. G. et al. Incorporation of PbF_2 into Heavy Metal Oxide Borate Glasses. Structural Studies by Solid State NMR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 10, p. 6434–6445, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp212610g>>.
- FERNANDES, R. G. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS TRANSPARENTES CONTENDO METAIS PESADOS E PARA APLICAÇÃO EM FOTÔNICA**. 2010.
- FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K.; BROWN, C. W. **Introductory Raman Spectroscopy**. [S.l: s.n.], 2003.
- GANCEDO, J. V. **ASPECTOS EXPERIMENTALES DE LA RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA**. 5a Esc. Nac. Reson. Paramagn. ELECTRÓNICA. [S.l: s.n.], 2007. p. 38–49.
- GEMPERLE, C.; AEBLI, G.; SCHWEIGER, A.; ERNST, R. Phase cycling in pulse epr. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 88, n. 2, p. 241–256, 1990.
- HARRIS, D. C. **Análisis químico cuantitativo**. terceira ed. [S.l: s.n.], 2007.
- HE, B. **Two-dimensional X-ray Diffraction**. [S.l: s.n.], 2009.
- HÖFER, P.; GRUPP, A.; NEBENFÜHR, H.; MEHRING, M. Hyperfine sublevel correlation (hyscore) spectroscopy: a 2d esr investigation of the squaric acid radical. **Chemical physics letters**, v. v. 132, n. 3, p. 279–282, 1986.

HUNG, I.; ROSSINI, A. J.; SCHURKO, R. W. Application of the CarrPurcell MeiboomGill Pulse Sequence for the Acquisition of Solid-State NMR Spectra of Spin-1/2 Nuclei. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 34, p. 7112–7120, ago. 2004. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0401123>>.

I.S. GUTZOW, J. W. P. S. **The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization**. second ed. Berlin: Springer-Verlag, 2013.

J. JANEK, R. LISIECKI, W. RYBA-ROMANOWSKI, J. PISARSKA, W. A. P. Up-conversion luminescence of Er^{3+} ions in lead-free germanate glasses under 800 nm and 980 nm cw diode laser excitation. 2016, [S.l: s.n.], 2016. p. 105–108.

JONATHAN F STEBBINS, SCOTT KROEKER, SUNG KEUN LEE, T. . K. Quantification of five- and six-coordinated aluminum ions in aluminosilicate and fluoride-containing glasses by high-field, high-resolution ^{27}Al NMR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 275, n. 1–2, p. 1–6, 2000.

K. BINNEMANS, C. G.-W. Lanthanide-Containing Liquid Crystals and Surfactants. **Chem. Rev.**, v. 102, p. 2303–2345, 2002.

KASSAB, L. et al. Spectroscopic properties of lead fluoroborate glasses doped with ytterbium. **Optics Express**, v. 8, n. 10, p. 585, 7 maio 2001. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-8-10-585>>.

KICZENSKI, T. J.; STEBBINS, J. F. Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 306, n. 2, p. 160–168, 2002.

KLIMESZ, B. et al. Optical study of $GeO_2 \sim PbO \sim PbF_2$ oxyfluoride glass singly doped with Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} and Eu^{3+} . **Journal of Alloys and Compounds**, v. 403, n. 1–2, p. 76–85, 2005. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838805010662>>.

L. KEVAN. **In Time Domain Electron Spin Resonance**. New York: Wiley-Interscience, 1979.

LAB, H. N. Pulse sequences and the vector model Pulse sequences & the vector model. LABÉGUERIE, J. et al. Luminescence properties of $PbF_2 : Yb - Er$ nanoparticles synthesized by two different original routes. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1–2, p. 563–566, 2008.

LAKOWICZ, J. . **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Second ed. Baltimore: Editorial KA/PP, 1999.

LARSEN, F. H. et al. Sensitivity-enhanced quadrupolar-echo NMR of half-integer quadrupolar nuclei. Magnitudes and relative orientation of chemical shielding and quadrupolar coupling tensors. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 46, p. 8597–8606, 1997.

LEONOVA, E. **Structural Investigations of Complex Glasses by Solid-state NMR**. [S.l: s.n.], 2009.

LIMA, J. F. de. **RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA PUL-**

SADA EM MATERIAIS VÍTREOS E AMORFOS. 2006. 8-50 f. USP São Carlos, 2006.

LIMESZ, K. et al. Pr^{3+} and Tm^{3+} containing transparent glass ceramics in the $GeO_2 - PbO - PbF_2 - LnF_3$ system. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 345–346, 2004.

LIU, L. et al. **Determining the Secondary Structure of Membrane Proteins and Peptides Via Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy.** [S.l: s.n.], 2015. p. 289–313. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0076687915003973>>.

LUNSTROOT, K. et al. Luminescent ionogels based on europium doped ionic liquids confined with silica derived networks. **Chem. Mat.**, v. 18, p. 5711, 2006.

M. K. MURTHY AND B. SCROGGIE. **Phys. Chem. Glasses**, v. 7, n. 68, 1966.

M.WILLFAHRTTH, HÜBERT P., REICH, K. W. Low frequency Raman investigations of lead borate and lead alumino borate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 349, p. 373–376, 1995.

M MORTIER, Y. D HUANG, F. A. Crystal field analysis of Er^{3+} -doped glasses: germanate, silicate and ZBLAN. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 300–301, n. 4, p. 407–413, 2000.

MACGREGOR, A. W.; O'DELL, L. A.; SCHURKO, R. W. New methods for the acquisition of ultra-wideline solid-state NMR spectra of spin-1/2 nuclides. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 208, n. 1, p. 103–113, jan. 2011. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1090780710003289>>.

MACKENZIE, K.; SMITH, M. **Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials.** 1st ed. [S.l: s.n.], 2001.

MASSIOT, D. et al. Modelling one- and two-dimensional Solid State NMR spectra. **Magnetic Resonance in Chemistry**, v. 40, p. 70–76, 2002.

MEERA, B. N. et al. Raman study of lead borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 126, p. 224–230, 1990.

MISRA, S. K. et al. An X- and Q-band Fe^{3+} EPR study of nanoparticles of magnetic semiconductor $Zn_{1-x}Fe_xO$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 363, p. 82–87, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.03.031>>.

MORTIER, M.; AUZEL, F. Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 256, p. 361–365, 1999.

MUELLER, K. T. et al. Dynamic-angle spinning of quadrupolar nuclei. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 86, n. 3, p. 470–487, 1990.

MURALIDHARA, R. S. et al. EPR and optical absorption studies of Fe^{3+} ions in sodium borophosphate glasses. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 12, p. 1651–1655, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2010.09.013>>.

NAGARJUNA, G. et al. Fe_2O_3 -induced crystallization and the physical properties of lead arsenate glass system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 468, n. 1–2, p. 466–472,

2009.

O. A.SERRA, J. F. LIMA, P. C. de S. F. A Luz e As Terras Raras. *Revista Virtual de Química*, p. 242–266, 2014. OTTAWA, U. of. Magic Angle Spinning. Disponível em: <<http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.com/2007/11/magic-angle-spinning.html>>.

P. PERNICE, A. ARONNE, A. MAROTTA, M. C. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 210, p. 23, 1997.

PASCUTA, P. et al. Influence of iron ions on the structural and magnetic properties of some zinc-phosphate glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2–3, p. 767–771, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.056>>.

PISARSKA, J. et al. Excitation and luminescence of rare earth-doped lead phosphate glasses. **Applied Physics B: Lasers and Optics**, v. 116, n. 4, p. 837–845, 2014.

PISARSKA, J et al. *Nd*-doped oxyfluoroborate glasses and glass-ceramics for NIR laser applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 451, n. 1–2, p. 223–225, 2008.

PROKHOROV, A. A. A. D. et al. EPR and luminescence studies of the radiation induced Eu^{2+} centers in the $EuAl_3(BO_3)_4$ single crystals. **Optical Materials**, v. 66, p. 428–433, 2017.

RAJESWARA RAO, D. et al. Influence of sesquioxides on fluorescence emission of Yb^{3+} ions in $PbO - PbF_2 - B_2O_3$ glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 378, p. 265–272, 2013.

RAJESWARA RAO, D. Studies on optimizing sesquioxide contents to enhance luminescence efficiency of Pr^{3+} ions in $PbO - PbF_2 - B_2O_3$ glass system. **Journal of Molecular Structure**, v. 1073, n. C, p. 164–173, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.04.078>>.

RENISHAW. Explicación de la fotoluminiscencia.

RENISHAW PLC. ALL RIGHTS RESERVED. Raman spectroscopy in more detail. Disponível em: <<http://www.renishaw.com/en/raman-spectroscopy-in-more-detail--25806>>.

RICO, M. J. E. **Estudio por Resonancia Paramagnética Electrónica EPR de Monocristales KDP Irradiados con Electrones de Alta Energía**. 2007. 41 f. Universidad Nacional de Colombia, 2007.

SAMOSON, A.; PINES, A. Double rotor for solid state NMR. **Review of Scientific Instruments**, v. 94720, n. July, p. 1–3, 1989.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman spectroscopy methods and applications**. Weinheim: [s.n.], 1995.

SCHWEIGER, A.; JESCHKE, G. **Principles of pulse electron paramagnetic resonance**. Oxford: [s.n.], 2001.

SHELBY, J. E. Properties and structure of $B_2O_3 \sim GeO_2$ glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 12, p. 5272–5277, dez. 1974. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1663229>>.

SIGAEV, V. N. et al. Structure of lead germanate glasses by Raman spectroscopy. **Journal**

- of **Non-Crystalline Solids**, v. 279, n. 2–3, p. 136–144, 2001.
- SINGH, S. P. et al. EPR, FTIR, optical absorption and photoluminescence studies of Fe_2O_3 and CeO_2 doped $ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3$ glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 493, n. 1–2, p. 256–262, 2010.
- STAMBOULIS, A.; HILL, R. G.; LAW, R. V. Characterization of the structure of calcium alumino-silicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 333, n. 1, p. 101–107, 2004.
- STEFAN, R.; CULEA, E.; PASCUTA, P. The effect of copper ions addition on structural and optical properties of zinc borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 4, p. 839–846, 2012. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.079>>.
- STEVENSON, A. J. et al. Fluoride materials for optical applications: Single crystals, ceramics, glasses, and glass-ceramics. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 132, n. 12, p. 1165–1173, 2011.
- SUDHAKAR, B. K. et al. Vibrational spectral analysis of structural modifications of Cr_2O_3 containing oxyfluoroborate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 43, p. 2211–2217, 2010.
- T.J KICZENSKI, J. F. S. Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 306, n. 2, p. 160–168, 2002.
- TABORDA, E. E. C. **DATACIÓN DE ESMALTE DENTAL DE RESTOS FÓSILES HUMANOS PROVENIENTES DE AGUAZUQUE Y CHECUA (CUNDINAMARCA) USANDO LA TÉCNICA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA (EPR)**. 2011. 90 f. Universidad nacional de Colombia, 2011.
- TALAVERA, D. **Láseres basados en fibras dopadas con Tm^{3+} y Ho^{3+} para emisión en azul e infrarrojo**. 2006. Tese Doutoral f. 2006.
- TAMMANN, V. G. Der Glaszustand. **Angewandte Chemie**, v. 33, p. 541, 1933.
- UPENDER, G.; SATHE, V. G.; MOULI, V. C. **Raman spectroscopic characterization of tellurite glasses containing heavy metal oxides**. Phys. B. [S.l: s.n.], 2010
- V., H.-G. **Producción Y Caracterización De Películas De Vidrio Por La Técnica De Baño Químico**. 2010. 111 f. Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- V.RAMESH KUMAR, K.V.NARASIMHULU, N.O.GOPAL, J.L.RAO, R. P. S. C. EPR and optical investigations of Eu^{2+} -doped BaFCl phosphor. **Physica B: Condensed Matter**, v. 348, n. 1–4, p. 446–453, 2004.
- VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. second ed. Sheffield, UK: Society of Glass Technology, 2012.
- VENKATRAMU, V.; BABU, P.; JAYASANKAR, C. K. Fluorescence properties of Eu^{3+} ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and lead. **Spec-**

trochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 63, n. 2, p. 276–281, 2006.

VERCAMER, V. et al. Diluted Fe^{3+} in silicate glasses: Structural effects of Fe -redox state and matrix composition. An optical absorption and X-band/Q-band EPR study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 428, p. 138–145, 2015. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.010>>.

W. SMITH. **Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales**. [S.l.: s.n.], 1998.

WUNDERLICH, B. **Thermal Analysis**. Academic. New York: [s.n.], 1990.

ZAHRA, A. M.; ZAHRA, C. Y.; PIRIOU, B. DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 155, n. 1, p. 45–55, 1993.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, n. March, p. 490–495, 2017.

ZHANG, R. et al. Structural studies of fluoroborate laser glasses by solid state NMR and EPR spectroscopies. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 1, p. 741–752, 2017.

ZHU, C. et al. Composition dependence of the optical and structural properties of Eu -doped oxyfluoride glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 632, p. 291–295, 2015. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.207>>.

APÊNDICE A.

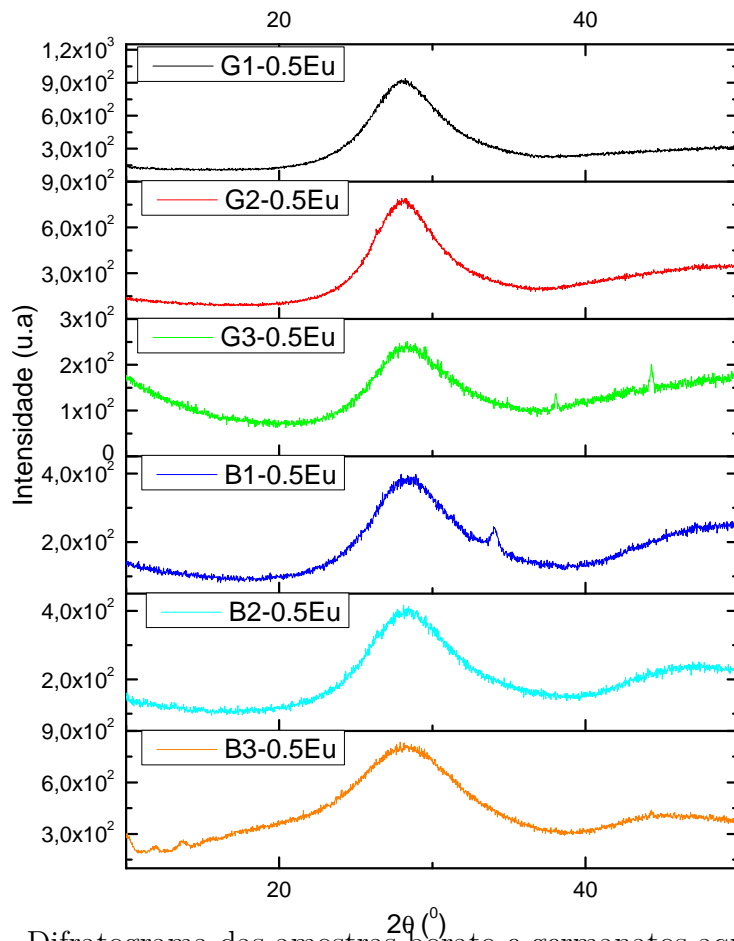


Figura 81 – Difratoograma das amostras borato e germanatos aqui estudadas.

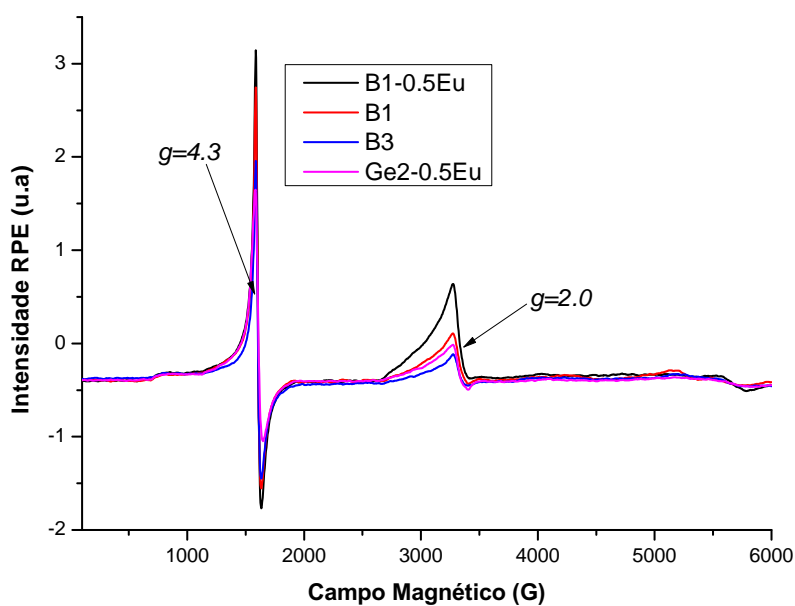


Figura 82 – Espectro EPR dos vidros boratos e germanatos em 6 K.

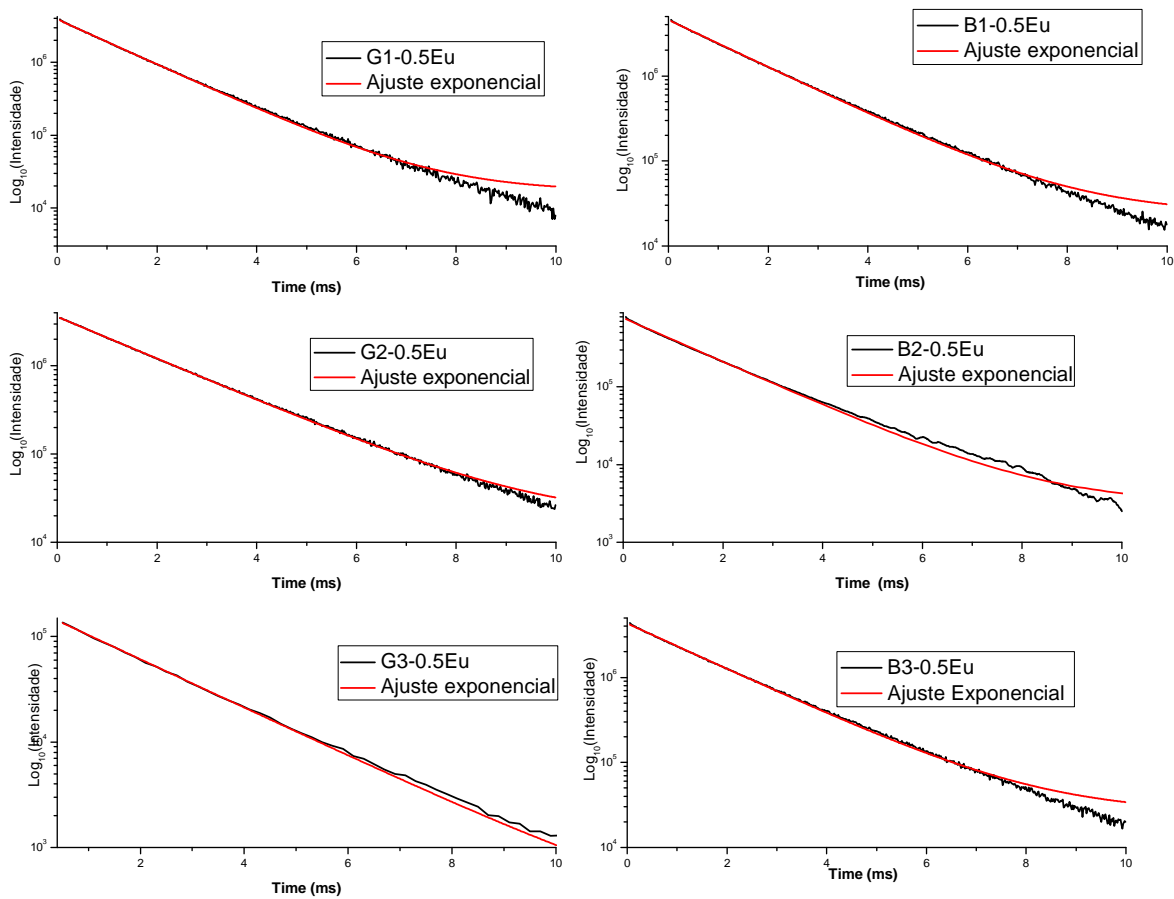


Figura 83 – Curvas de decaimento dos boratos e germanatos.

APÊNDICE B.

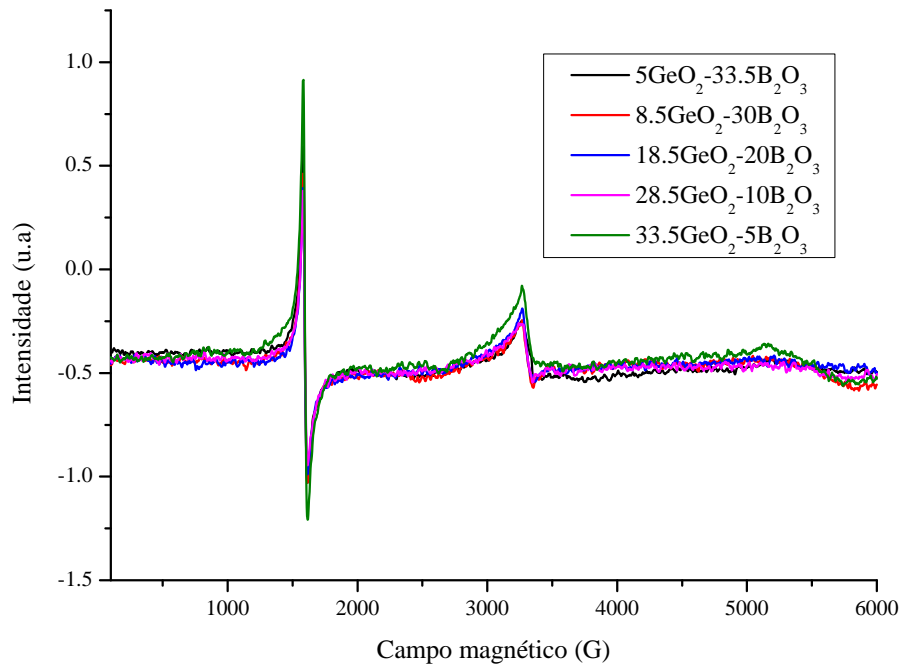


Figura 84 – Espectros de RPE de onda contínua das amostras borato–germanato.

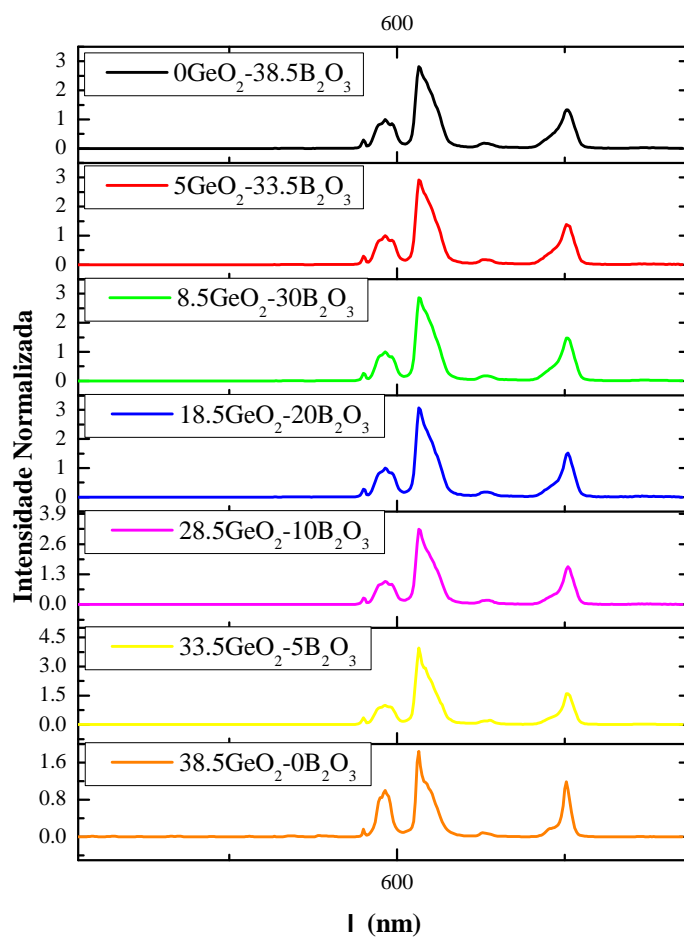


Figura 85 – Espectros de emissão das amostras borato–germanato e amostras puras.

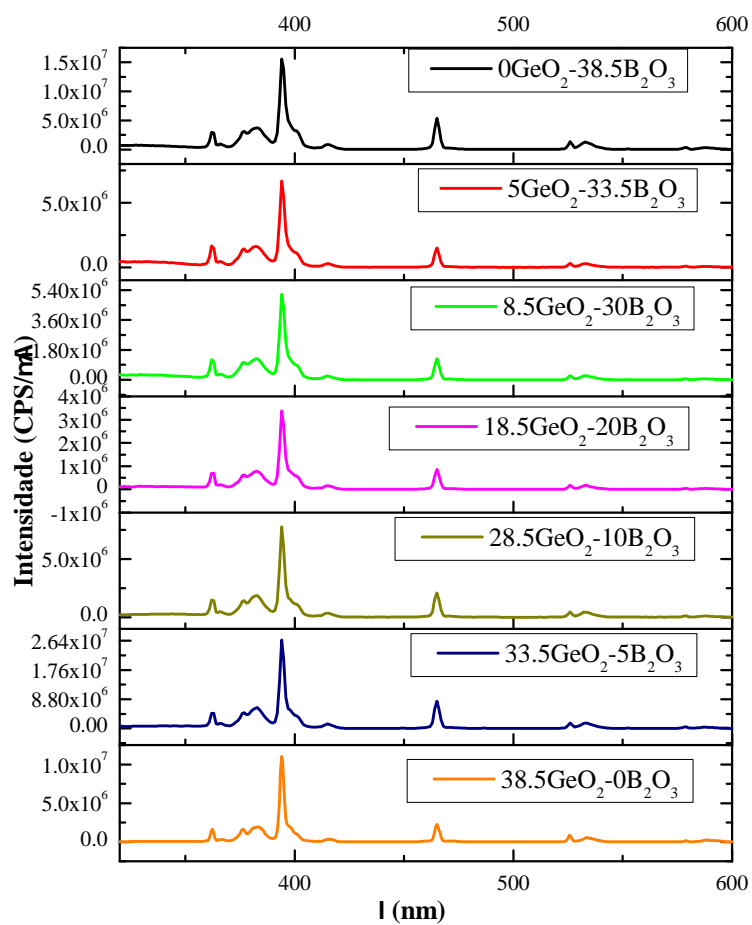


Figura 86 – Espectros de excitação das amostras borato–germanato e amostras puras.

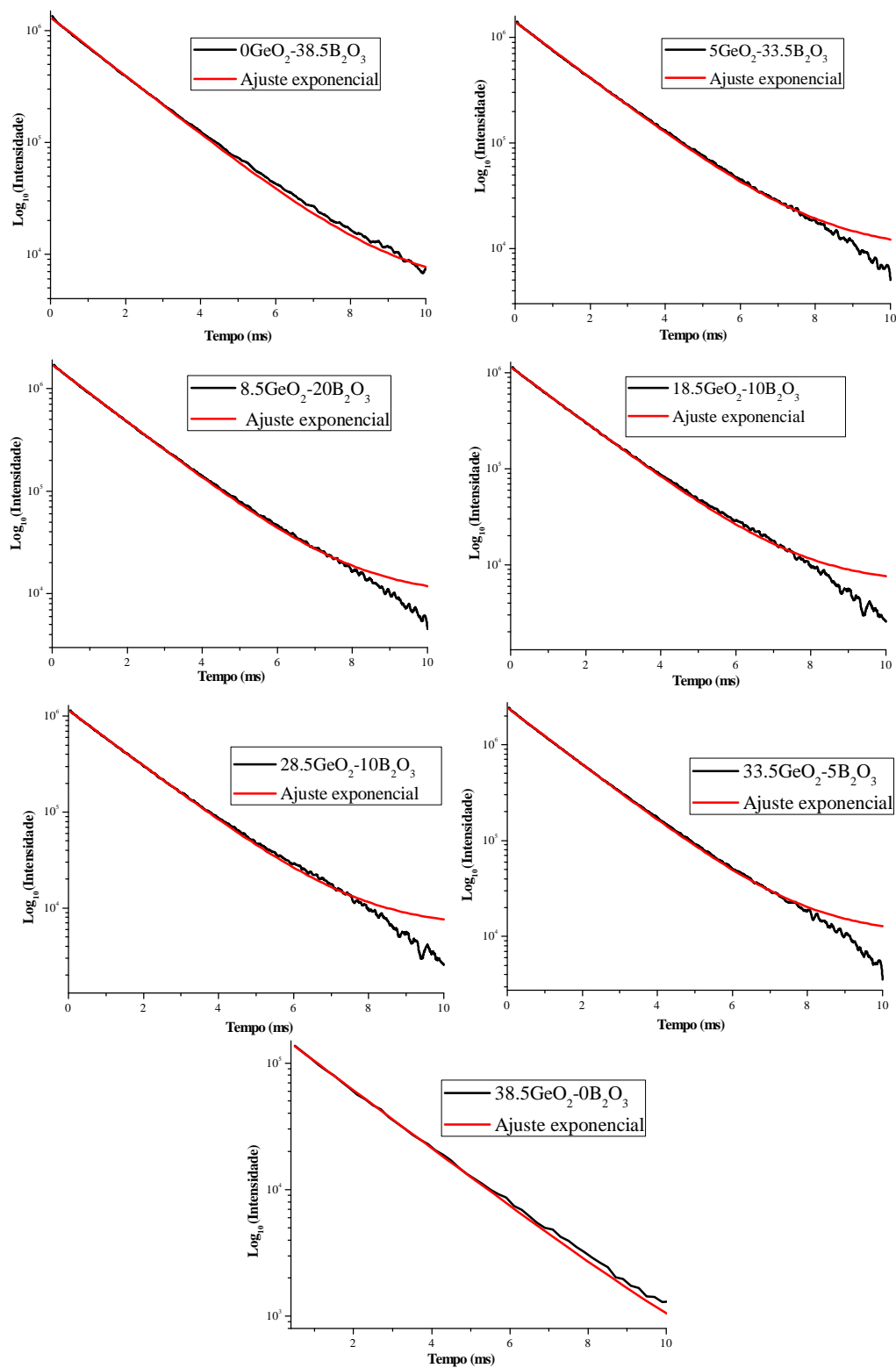
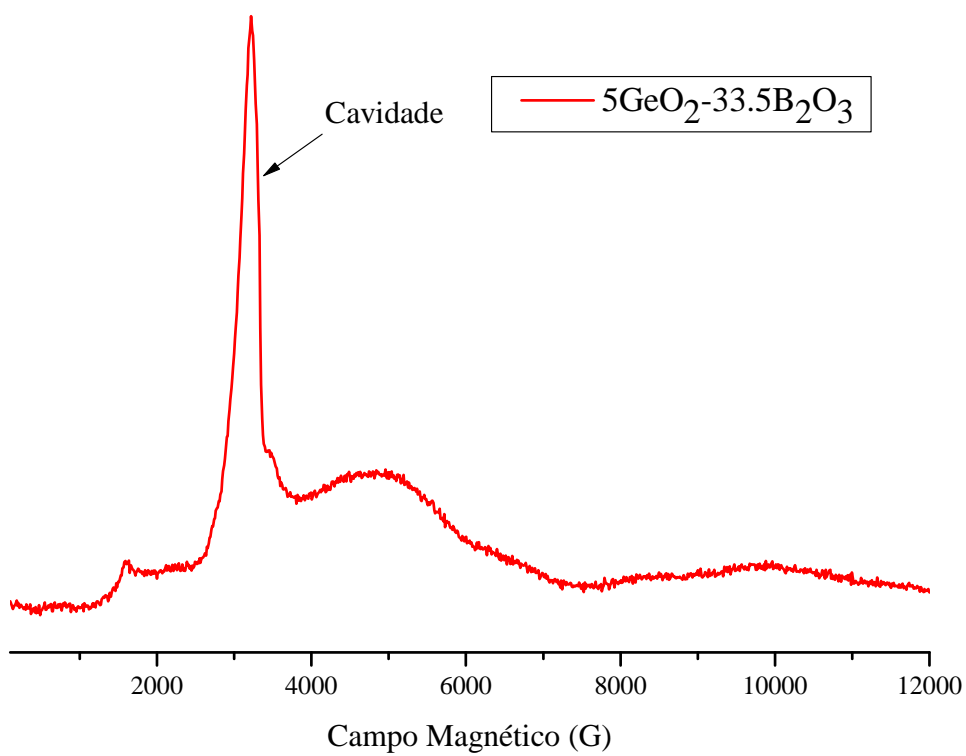
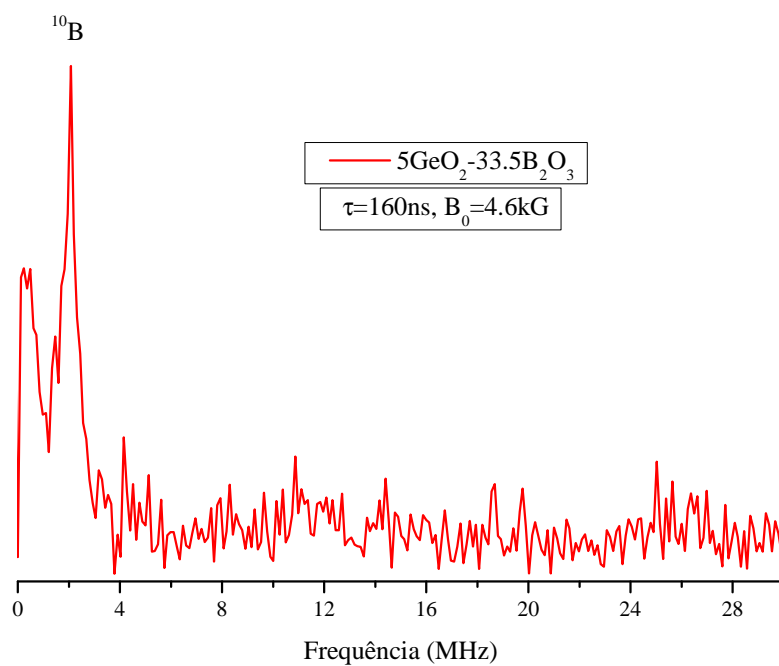


Figura 87 – Curvas de decaimento da transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow 7F_2$ dos vidros borato–germanato e ajustes exponenciais.

Figura 88 – EDFS da amostra $5\text{GeO}_2 - 33.5\text{B}_2\text{O}_3$.Figura 89 – Espectro de ESEEM da amostra $5\text{GeO}_2 - 33.5\text{B}_2\text{O}_3$.

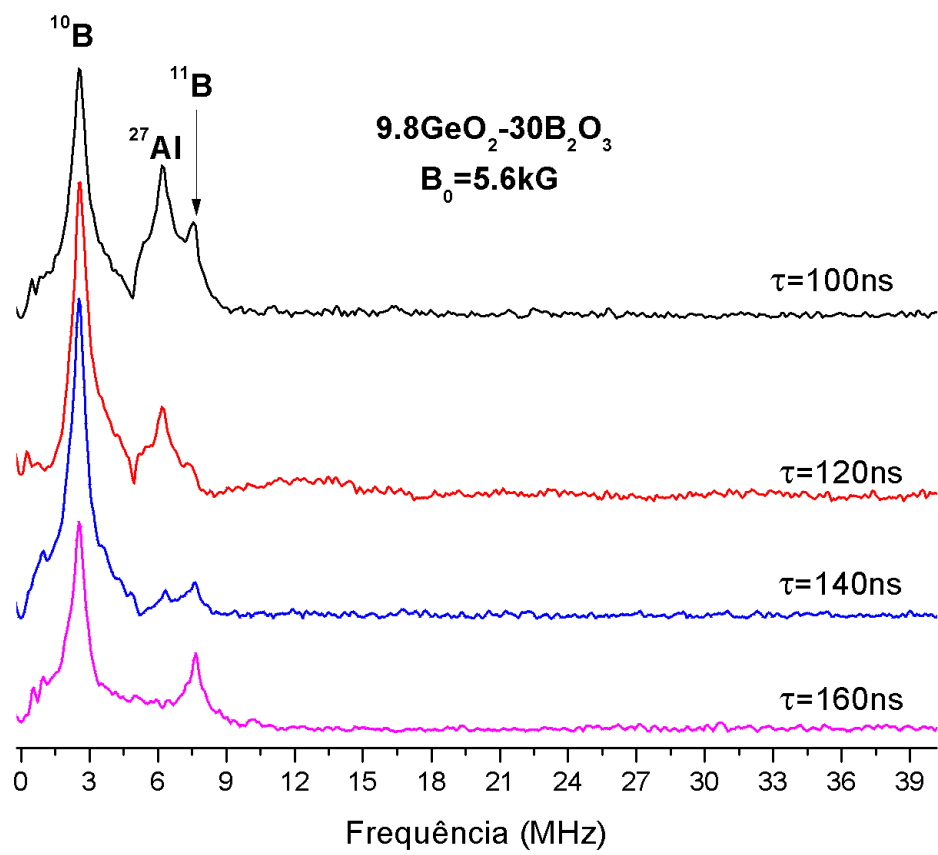
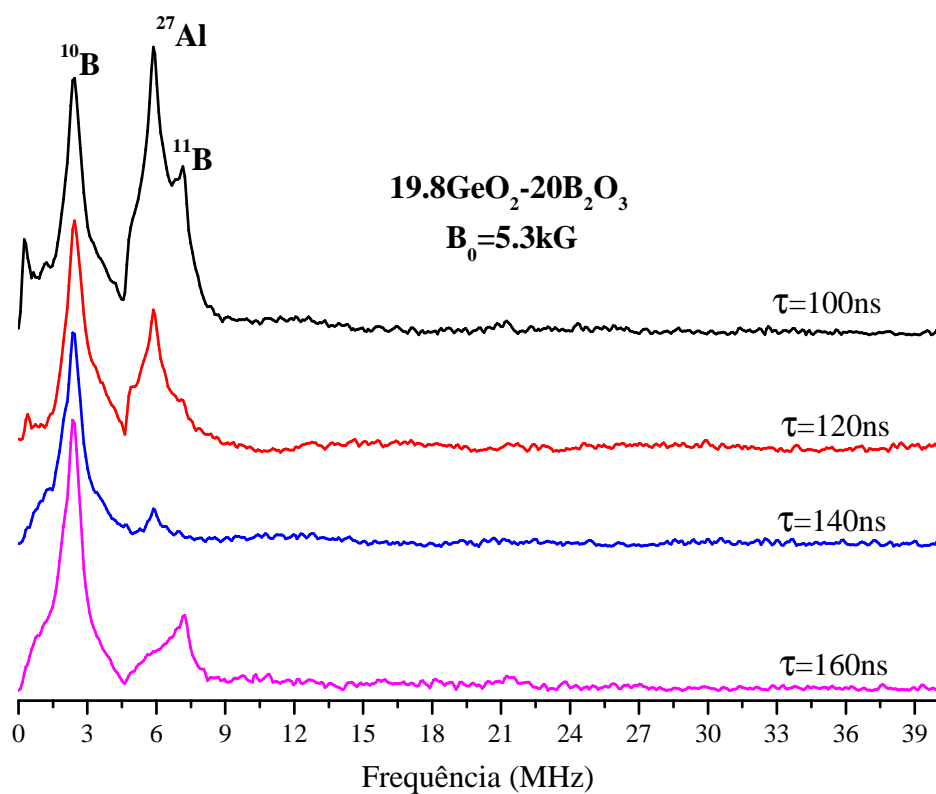
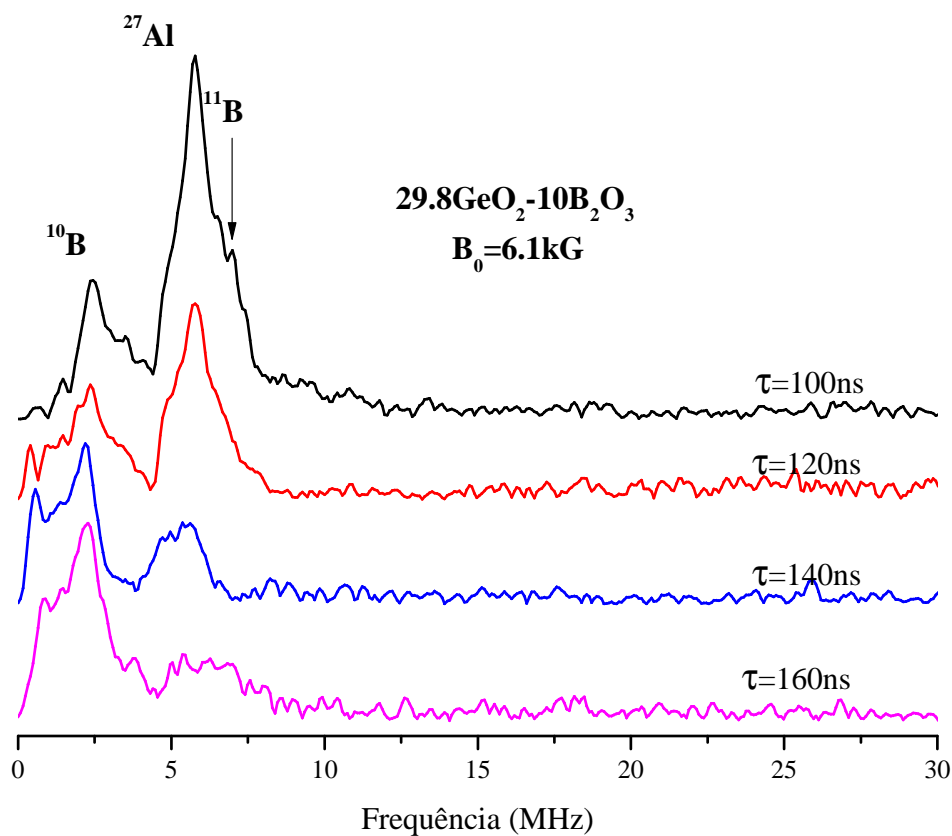
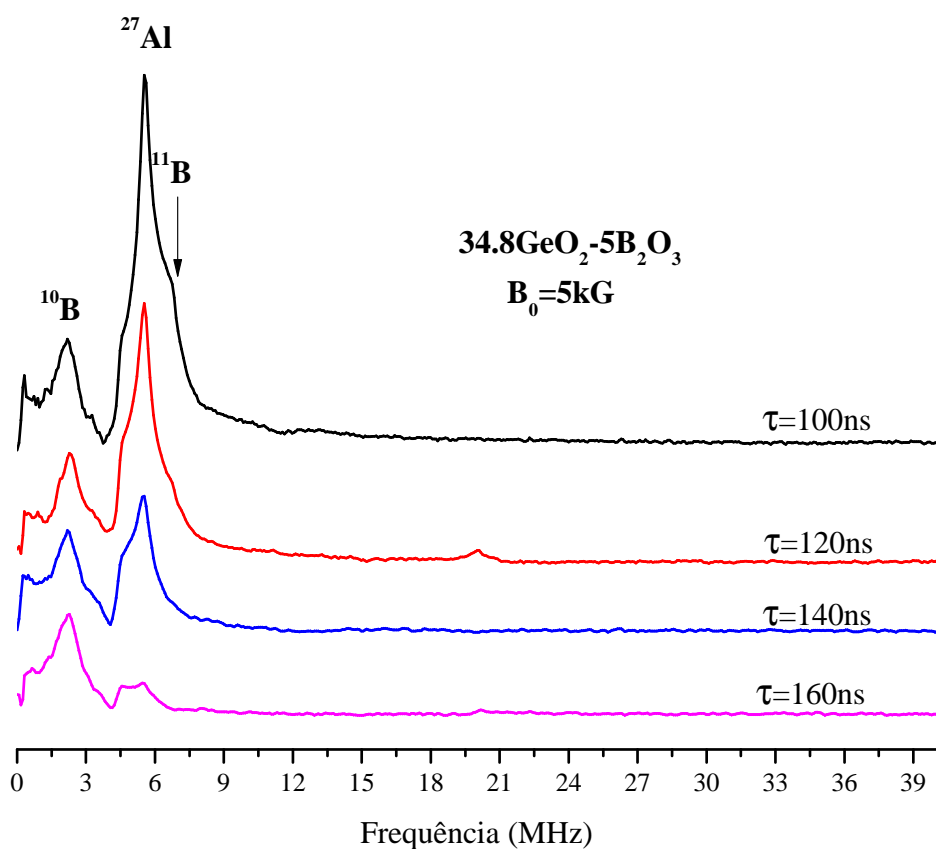
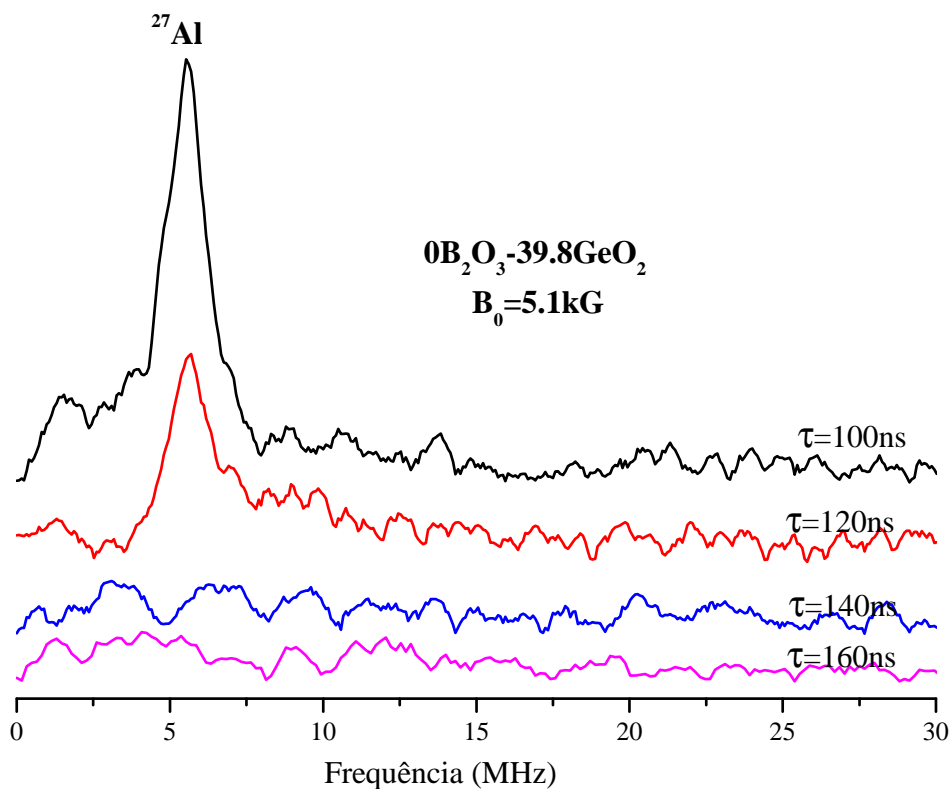


Figura 90 – Espectro de ESEEM da amostra $9.8\text{GeO}_2 - 30\text{B}_2\text{O}_3$.

Figura 91 – Espectro de ESEEM da amostra $19.8\text{GeO}_2 - 20\text{B}_2\text{O}_3$. $T = 6$ K.Figura 92 – Espectro de ESEEM da amostra $29.8\text{GeO}_2 - 10\text{B}_2\text{O}_3$. $T = 6$ K

Figura 93 – Espectro de ESEEM da amostra $34.8\text{GeO}_2 - 5\text{B}_2\text{O}_3$. $T = 6\text{ K}$ Figura 94 – Espectro de ESEEM da amostra $39.8\text{GeO}_2 - 0\text{B}_2\text{O}_3$. $T = 6\text{ K}$

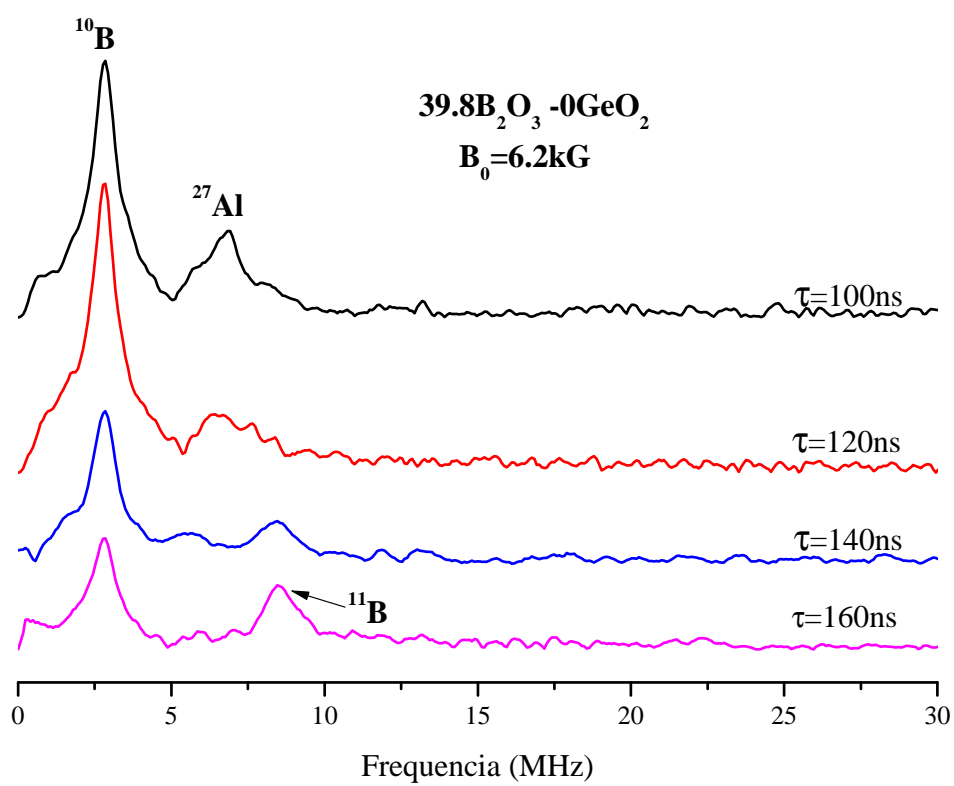


Figura 95 – Espectro de ESEEM da amostra $0GeO_2 - 39.8B_2O_3$. $T = 6\text{ K}$