

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“PREPARAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO  
SISTEMA  $\text{SbPO}_4\text{-PbO-ZnO}$  DOPADOS COM MANGANÊS E  
FERRO”**

**Renata Fernandes Siqueira\***

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

**Orientador: Prof. Dr. Marcelo Nalin**

**\*Bolsista Fapesp Processo 2012/05087-4**

**São Carlos - SP  
2014**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S618pv

Siqueira, Renata Fernandes.

Preparação de vidros e vitrocerâmicas no sistema  $\text{SbPO}_4$ -  
 $\text{PbO-ZnO}$  dopados com manganês e ferro / Renata  
Fernandes Siqueira. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
73 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2014.

1. Vidro. 2. Vitrocerâmica. 3. Metais pesados. 4.  
Propriedades magnéticas. 5. Fotônica. I. Título.

CDD: 620.144 (20ª)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
*Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia*  
*Departamento de Química*  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**Curso de Mestrado Acadêmico**

---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Renata Fernandes Siqueira, realizada em 15 de julho de 2014:*



---

Prof. Dr. Marcelo Nalin



---

Profa. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves



---

Prof. Dr. José Pedro Donoso Gonzalez

*“Tudo quanto te vier à mão para fazer,  
faze-o conforme as tuas forças, porque na sepultura, para onde tu vais,  
não há obra, nem indústria, nem ciência, nem sabedoria alguma.”*

**(Ecl. 9:10)**

*Aos meus pais, sempre presentes.*  
*Ao meu irmão Marcos, meu amigo.*  
*Ao meu amado Stevan, minha inspiração.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que conduz os meus passos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Nalin por todo o apoio e paciência, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Christian Rüssel pela cooperação, me orientando no período de estágio por 5 meses no Instituto Otto-Schott de Ciência dos Materiais, Jena, Alemanha.

Ao Prof. Dr. José Pedro Donoso e seu aluno Igor d'Anciães A. Silva do Instituto de Física de São Carlos – USP pelas medidas de EPR e auxílio na compreensão dos resultados.

Aos meus amigos, dentre os quais posso citar Rebecca Nogueira, Stefan Hess, Emille Rodrigues, Camila Ferreira, Alexander Graetz, Miriam Numajiri, Martin Beuschel, Bárbara C. Botteon, Taísa N. Fiorini, Tâmara B. Carletti, Ana Flavia Suzana, porque é impossível viver feliz sem amigos.

Aos companheiros e amigos do laboratório em Araraquara, sempre dispostos a ajudar, dentre eles Murilo Montesso, César Polachini, Mariana de Castro, Sérgio.

Aos amigos que foram muito prestativos durante toda minha estada na Alemanha, em especial Ashkan Keshavarzi, Stefan Kuhn, Marek Patschger, Michael Kracker e Tilman Zscheckel.

Aos funcionários e técnicos do *Otto-Schott-Institut*, Dr. C. Bocker, Dr. Ma. Müller, B. Hartmann, S. Ebbinghaus, T. Kittel, G. Möller, que me auxiliaram no uso dos equipamentos e medidas realizadas.

Ao GFQM-IQ pelas medidas de Difração de Raios X.

Às Dra. Agnieszka Tercjak e Dra. Junkal Gutierrez da Universidade do País Basco, de San Sebastian, Espanha, pelas medidas de MFM.

Às instituições de fomento Fapesp, Capes e CEPID pelo auxílio financeiro.

Às secretárias do Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar e UNESP em especial à Cristina Motta pela paciência e auxílio.

**LISTA DE TABELAS**

TABELA 4.1 – Temperaturas características retiradas de medidas de calorimetria diferencial das amostras vítreas contendo $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ em diferentes proporções .....	23
TABELA 4.2 – Atribuição das bandas observadas no espectro Raman das amostras do ternário $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ .....	25
TABELA 5.1 – Quantidades em % molar de $\text{MnO}$ adicionadas à matriz vítrea $(1-x)(70 \text{ SbPO}_4\text{-}10 \text{ ZnO}\text{-}20 \text{ PbO}) \times \text{MnO}$ .....	27
TABELA 5.2 – Valores de tempo de vida obtidos para as amostras dopadas com diferentes concentrações de $\text{MnO}$ .....	34
TABELA 6.1 – Quantidades em % molar de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionados à matriz vítrea $(1-x)(70 \text{ SbPO}_4\text{-}10 \text{ ZnO}\text{-}20 \text{ PbO}) \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	45
TABELA 7.1 – Quantidades em % molar de $\text{MnO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ adicionados à matriz vítrea, respectivamente, mantendo sempre a % molar total equivalente a 100 % .....	55
TABELA 7.2 – Índice de refração das amostras contendo ferro e ferro/manganês .....	60

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Curva de análise térmica de um material vítreo.....	2
FIGURA 3.1 – Difratoograma de raios X do ortofosfato de antimônio sintetizado. .....	15
FIGURA 3.2 – (A) Foto do produto avermelhado obtido; (B) Efeito do ímã evidenciando o caráter magnético do pó obtido.....	16
FIGURA 3.3 – Difratoograma de raios X do óxido de ferro III (maghemita) sintetizado.....	17
FIGURA 4.1 – Diagrama do sistema ternário $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ mostrando as composições obtidas por choque térmico. Em destaque as composições vítreas. As composições marcadas com * foram obtidas anteriormente por NALIN (2002). .....	20
FIGURA 4.2 – Foto de algumas composições preparadas por fusão seguida de choque térmico à temperatura ambiente, sendo que as três primeiras contêm 30 % em mol de $\text{SbPO}_4$ e 20, 35 e 50 % em mol de $\text{PbO}$ , e as três últimas, 50 % em mol de $\text{SbPO}_4$ e 30, 20 e 10 % em mol de $\text{PbO}$ . .....	20
FIGURA 4.3 – Curvas de análise térmica das diferentes composições, agrupadas pela mesma concentração molar de $\text{SbPO}_4$ . .....	21
FIGURA 4.4 – Curvas de análise térmica das composições que apresentaram pico de cristalização fino e relativamente intenso. ....	22
FIGURA 4.5 – (A) Curvas de análise térmica, mantendo fixa a concentração molar de $\text{ZnO}$ em 20 %; (B) Variação do parâmetro de estabilidade $\Delta T$ . .....	24
FIGURA 4.6 – Espectros Raman das amostras vítreas do sistema ternário $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ . .....	25

FIGURA 4.7 – Índice de refração de composições preparadas do ternário SbPO <sub>4</sub> -ZnO-PbO. ....	26
FIGURA 5.1 – Análise térmica das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de MnO. ....	28
FIGURA 5.2 – Variação das temperaturas (A) de transição vítrea, T <sub>g</sub> , (B) do início de cristalização, T <sub>x</sub> , e (C) do parâmetro de estabilidade (ΔT) das amostras dopadas com diferentes concentrações de MnO. ....	29
FIGURA 5.3 – Espectros Raman das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de MnO. ....	30
FIGURA 5.4 – Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras dopadas com diferentes concentrações de manganês. ....	31
FIGURA 5.5 – (A) Espectros de excitação das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações (em % molar) de MnO. (B) Deconvolução do espectro da amostra 20M. ....	33
FIGURA 5.6 – Espectros de emissão das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações (em % molar) de MnO. ....	34
FIGURA 5.7 – (A) Espectros de absorção das amostras de vidro SbPO <sub>4</sub> -ZnO-PbO dopadas com diferentes concentrações em % molar de manganês; (B) Fotos das amostras dopadas com MnO. ....	36
FIGURA 5.8 – Espectros de absorção obtidos durante o tratamento térmico a 500 °C das amostras dopadas (A) 10 M por 5h, (B) 10M por 5h e (C) 20M por 3h30. ....	37
FIGURA 5.9 – Espectro de absorção das amostras vítreas após o tratamento térmico a 500 °C por 5h das amostras 5M e 10M e 3h30 da amostra 20M. ....	38

FIGURA 5.10 – Índice de refração das amostras dopadas com diferentes concentrações de MnO (em % molar).....	39
FIGURA 5.11 – Difratoograma de raios X da amostra 10M, tratada termicamente por 5 horas a 500 °C.....	40
FIGURA 5.12 – Imagem obtida em um MEV da superfície da amostra 10M após o tratamento térmico a 500 °C por 5 h.....	41
FIGURA 5.13 – (A) Topografia e (B) resposta magnética da amostra 10M antes do tratamento térmico; (C) Topografia e (D) resposta magnética da amostra 10M após tratamento térmico de 12 h a 500 °C. ....	42
FIGURA 5.14 – (A) Topografia e (B) resposta magnética da amostra 20M antes do tratamento térmico; (C) Topografia e (D) resposta magnética da amostra 20M após tratamento térmico de 24 h a 500 °C. ....	43
FIGURA 6.1 – Análise térmica das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	46
FIGURA 6.2 – Variação das temperaturas características (A) T <sub>g</sub> e (B) T <sub>x</sub> e (C) do parâmetro de estabilidade das amostras dopadas com diferentes concentrações de maghemita.....	47
FIGURA 6.3 – Espectros Raman das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de maghemita.....	48
FIGURA 6.4 – Espectro de EPR das amostras contendo desde 0,5 até 10 % molar de maghemita. ....	49
FIGURA 6.5 – (A) Espectros de absorção das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de maghemita; (B) Fotos das amostras dopadas com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (C) Ampliação dos espectros para visualização das bandas pouco intensas das amostras menos concentradas.....	51

FIGURA 6.6 – Índice de refração das amostras dopadas com diferentes concentrações de maghemita.....	52
FIGURA 6.7 – Difratoograma de raios X da amostra 10F, tratada termicamente por até 8 dias e 15 h a 500 °C a 500 °C. ....	53
FIGURA 6.8 – Microscopia óptica da amostra 10F após o tratamento térmico de 8 dias e 15 h.....	53
FIGURA 7.1 – Análise térmica das amostras dopadas com ferro e manganês. .	56
FIGURA 7.2 – Espectros Raman das amostras contendo manganês e ferro.....	57
FIGURA 7.3 – (A) Espectros de absorção e (B) fotos das amostras dopadas com manganês e ferro. ....	58
FIGURA 7.4 – Espectro de absorção da amostra 4M3F antes e após o tratamento térmico a 500 °C por 5 h. ....	59
FIGURA 7.5 – Índice de refração das amostras dopadas com MnO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em diferentes porcentagens molar.....	59
FIGURA 7.6 – Difratoogramas de raios X das amostras (A) 4M3F e (B) 3M5F tratadas a 537 °C por 24 h. ....	61
FIGURA 7.7 – (A) Topografia e (B) resposta magnética da amostra 12M9F antes do tratamento térmico; (C) Topografia e (D) resposta magnética da amostra 12M9F após tratamento térmico de 24 h a 500 °C.....	62

## RESUMO

PREPARAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS NO SISTEMA  $\text{SbPO}_4\text{-PbO-ZnO}$  DOPADOS COM MANGANÊS E FERRO. No presente trabalho de pesquisa foi obtida uma nova composição vítrea no sistema  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$  preparada por fusão seguida de choque térmico. Após breve estudo da matriz, uma composição foi escolhida e dopada com  $\text{MnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , em quantidades que variaram de 0 a 20 % em mol. Em seguida, foi feito tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea dos vidros, com o intuito de se produzir vitrocerâmicas. Posteriormente, os materiais vítreos foram caracterizados por análise térmica (DSC), e o estudo estrutural dos materiais foi feito a partir de espectroscopias de absorção na região do UV-vis-NIR e Raman, além de medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e luminescência. Os índices de refração foram medidos por espectroscopia M-Lines. Os novos materiais foram também caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopias óptica, eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Por fim, medidas magnéticas foram realizadas em um microscópio de força magnética (MFM). As amostras apresentam alto índice de refração e estabilidade térmica acima de 100 °C, características interessantes para aplicação em síntese de fibras ópticas. Quando os metais paramagnéticos (Fe, Mn) foram adicionados, a estabilidade térmica aumentou ainda mais. A análise óptica dos vidros dopados com manganês sugere que os íons estão na forma  $\text{Mn}^{2+}$ , mas após o tratamento térmico a cor do vidro muda e parte do manganês se oxida a  $\text{Mn}^{3+}$  e indícios de magnetismo podem ser observados. Embora as propriedades óticas tenham sido prejudicadas quando o ferro foi adicionado, a análise magnética dos materiais preparados contendo manganês e ferro mostrou uma resposta magnética significativa. Esses resultados de análise magnética são promissores para o avanço da spin-fotônica e emprego em dispositivos para armazenamento de informações.

## ABSTRACT

SYNTHESIS OF GLASSES AND GLASS-CERAMICS IN THE SYSTEM  $\text{SbPO}_4\text{-PbO-ZnO}$  DOPED WITH MANGANESES AND IRON. In the present research project a new glass composition containing  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$  was obtained by melt quenching technique. After a brief study of the matrix, a composition was chosen and doped with  $\text{MnO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in quantities varying from 0 to 20 mol%. The next step was to perform a heat treatment above glass transition temperature in order to produce glass-ceramics from the obtained glasses. Then, the vitreous materials were characterized by thermal analysis (DSC), and the structural study of the materials was done using absorbance spectroscopy in the UV-vis-NIR and Raman, besides the electronic paramagnetic resonance (EPR) and fluorescence measurements. Refractive index was measured by M-Lines spectroscopy. The new materials were also characterized by X ray diffraction (XRD), optical microscopic and scanning (SEM) and transmission electronic microscopic (TEM). Finally, magnetic measurements were performed in a magnetic force microscope (MFM). The prepared glass samples have a high refractive index and thermal stability over 100 °C, which may be interesting for optical fiber synthesis. After addition of the paramagnetic metals (Mn, Fe), the thermal stability increased even more. The optical analysis of the manganese doped glasses showed that the ions are in the  $\text{Mn}^{2+}$  oxidation state, but after heat treatment the color of the glass changes since a small amount of the dopant cation is oxidized to  $\text{Mn}^{+3}$  and some magnetism characteristic may be observed. Even though the optical properties were not good with addition of manganese and iron, the sample showed a significant magnetic response. These results of magnetic analysis are promising for the advance of spin-photonics and may be suitable to design devices for information storage.

## SUMÁRIO

1	– Introdução .....	1
1.1	– Vidros .....	1
1.2	– Vidros com propriedades ópticas .....	3
1.3	– Cristalização em vidros: vitrocerâmicas.....	4
1.4	– Propriedades magnéticas em vidros e vitrocerâmicas.....	6
1.5	– Objetivos.....	8
2	– Técnicas de análise empregadas .....	9
2.1	– Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	9
2.2	– Espectroscopia Raman.....	10
2.3	– Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	10
2.4	– Espectroscopia de Luminescência.....	11
2.5	– Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV/Vis/NIR....	12
2.6	– Espectroscopia M-Lines .....	13
2.7	– Difração de Raios X (DRX) .....	13
2.8	– Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	14
2.9	– Microscopia Óptica (MO) .....	14
2.10	– Microscopia de Força Atômica e Magnética (AFM e MFM) .....	14
3	– Metodologia .....	15
3.1	– Síntese e Caracterização do Ortofosfato de Antimônio .....	15
3.2	– Síntese e Caracterização do Óxido de Ferro .....	16
3.3	– Síntese dos vidros e vitrocerâmicas.....	17

4 – Estudo da matriz $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ .....	19
4.1 – Análise térmica .....	21
4.2 – Espectroscopia Raman.....	24
4.3 – Índice de refração .....	26
4.4 – Matriz escolhida e dopagem.....	26
5 – Estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO-MnO}$ .....	27
5.1 – Análise Térmica.....	27
5.2 – Espectroscopia Raman.....	29
5.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) .....	31
5.4 – Espectroscopia de Luminescência .....	32
5.5 – Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV/Vis/NIR....	35
5.6 – Espectroscopia M-Lines .....	39
5.7 – Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	40
5.8 – Microscopia de força magnética.....	41
5.9 – Conclusões parciais .....	44
6 – Estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$ .....	45
6.1 – Análise Térmica.....	45
6.2 – Espectroscopia Raman.....	47
6.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica .....	48
6.4 – Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV/Vis/NIR....	50
6.5 – Espectroscopia M-Lines .....	52
6.6 – Difração de Raios X e Microscopia óptica.....	52
6.7 – Conclusões parciais .....	54

7 – Estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$ .....	55
7.1 – Análise Térmica.....	55
7.2 – Espalhamento Raman .....	56
7.3 – Espectroscopia Eletrônica de absorção na região do UV/Vis/NIR .....	57
7.4 – Espectroscopia M-Lines .....	59
7.5 – Difração de Raios X .....	60
7.6 – Microscopia de força magnética.....	62
7.7 – Conclusões parciais .....	63
8 – Conclusões .....	65
9 – Perspectivas.....	67
Referências bibliográficas.....	69

## 1 – Introdução

### 1.1 – Vidros

Vidros são materiais versáteis, cuja estrutura e composição química flexíveis ultrapassam as vantagens de sólidos cristalinos para aplicações, principalmente na área de fotônica, permitindo o desenvolvimento de novos materiais e o avanço da tecnologia.

São variados os métodos de preparo de vidros, e pode-se partir tanto do estado sólido como líquido ou gasoso. Partindo de um sólido cristalino, sua estrutura pode ser ‘amorfizada’, pelo bombardeio com radiações, ou moínhos, por exemplo. Por sua vez, a síntese de fibras ópticas emprega o método que parte do estado gasoso, *i.e.*, os constituintes têm baixa pressão de vapor e formam o material vítreo por arraste e deposição química do vapor. Esse procedimento garante a produção de fibras com componentes de alta pureza. Todavia, o método mais comum de se produzir vidros é a partir da fusão de um sólido ou mistura de sólidos seguida de choque térmico (NAVARRO, 2003). Uma mistura líquida a alta temperatura quando resfriada rapidamente pode impedir a organização das moléculas ou unidades básicas formando um “líquido super-resfriado”. A taxa necessária do choque térmico varia com a composição de cada vidro. Outro método bastante comum de se fabricar vidros a partir do estado líquido é o sol-gel, que basicamente envolve reações de hidrólise, condensação e um posterior aquecimento de baixa temperatura para a consolidação do material e eliminação dos poros.

A composição, os métodos de preparo e as propriedades dos vidros variam muito. Por isso, dentre as várias definições estabelecidas, geralmente restritas a um tipo de preparo ou característica, a que mais se aceita nos dias atuais foi deixada por ZARZYCKY (1991). Esta diz que vidros são materiais sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea. Seguindo essa definição, duas técnicas de caracterização apenas já permitem estabelecer se um material é vítreo ou não: a difração de raios X e a análise térmica. A difração de raios X de um material vítreo irá mostrar um halo de difração, sem picos definidos, característico de materiais amorfos, enquanto a análise térmica

permite visualizar a temperatura em que ocorre a transição vítrea ( $T_g$ ), *i.e.*, a temperatura na qual o vidro deixa o estado sólido e passa ao estado viscoelástico.

A FIGURA 1.1 mostra um exemplo de análise térmica em que se pode ver como foi determinada a  $T_g$  no presente projeto. Outras temperaturas que também podem caracterizar ocorrências em um material vítreo estão representadas na FIGURA 1.1. São elas:  $T_x$ , início da cristalização,  $T_p$ , temperatura do máximo da cristalização,  $T_f$ , início da fusão e  $T_m$ , temperatura do fundido. Entretanto, essas temperaturas não estão necessariamente presentes em todos os materiais classificados como vidros. Dependendo da composição do vidro, parâmetros como  $T_x$  e  $T_p$  podem não aparecer, como é o caso dos vidros de  $\text{SiO}_2$ , que não cristalizam.

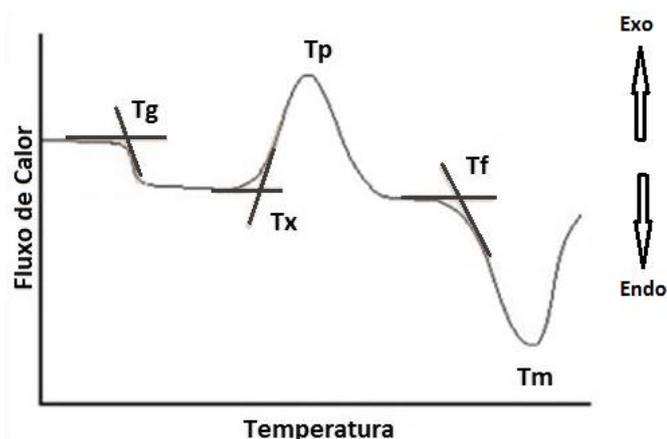


FIGURA 1.1 – Curva de análise térmica de um material vítreo.

O primeiro a estudar a cristaloquímica de vidros foi Goldschmidt, o qual estabeleceu uma classificação de formadores de vidros aos compostos cuja razão entre os raios do cátion e do ânion estivesse entre 0,2 e 0,4. Seguindo os seus estudos, Zachariasen estabeleceu regras e separou os compostos químicos em três grandes grupos: formadores, modificadores e intermediários (NAVARRO, 2003). A rede tridimensional de ligações fortes nos vidros é formada pelos chamados ‘formadores de rede’. Sua estrutura desordenada faz com que o volume intersticial da rede vítrea seja grande, permitindo o alojamento de componentes, os quais são geralmente volumosos e de baixa

carga, denominados ‘modificadores de rede’. Os ‘intermediários’ são os compostos que ora ocupam a rede vítrea, ora os seus interstícios.

Dentre as particularidades do vidro frente aos sólidos cristalinos podemos citar sua isotropia, enquanto a maioria dos sólidos cristalinos é anisotrópica. Além disso, sua composição é flexível, não sendo necessária a relação estequiométrica entre seus constituintes, uma vez que a neutralidade elétrica da estrutura, como um todo, é mantida. Essa característica torna simples a dopagem com elementos ativos como metais de transição e elementos lantanídeos. Assim, é possível alterar a composição visando à alteração de propriedades, tais como densidade, viscosidade, índice de refração, magnetismo, condutividade, fluorescência, etc., as quais podem ser interessantes para aplicações tecnológicas (YAMANE e ASAHARA, 2000).

No presente projeto, foi estudada uma composição de vidro fosfato, o qual geralmente apresenta baixa dispersão óptica, alto número Abbe, larga janela de transmissão e elevado índice de refração (WINTERSTEIN et al., 2013). A composição incluiu também Sb, Pb e Zn, os quais podem favorecer o aumento do índice de refração e modificar a estrutura vítrea, permitindo a desorganização dos átomos durante o choque térmico do líquido fundido.

## **1.2 – Vidros com propriedades ópticas**

Para um vidro óptico, são requisitos primários a alta pureza e a alta homogeneidade, de modo que a luz possa se propagar em seu interior com o mínimo de perda óptica. As perdas ópticas podem ser decorrentes de perda de absorção intrínseca gerada pela transição eletrônica da banda de valência à banda de condução, determinada pela diferença de energia entre as bandas; perda por absorção, devido a vibrações moleculares e perdas devido ao espalhamento Rayleigh (YAMANE e ASAHARA, 2000).

Outra propriedade importante a ser considerada quando se trata de vidros com características ópticas, é o índice de refração. É útil que o índice de refração não linear da matriz vítrea seja relevante, o que não ocorre nas matrizes de vidros silicatos. A presença de átomos pequenos e de alta carga, os chamados polarizantes, como  $Ti^{4+}$ , ou polarizáveis, grandes e de baixa carga, como

antimônio, germânio, tungstênio, telúrio, chumbo e bismuto, favorecem a não linearidade do vidro (SUGIMOTO, 2008; KASSAB et al., 2009), tornando-o um material promissor para a preparação de dispositivos ópticos (ARAÚJO et al., 2006; EICHELBAUM e RADEMANN, 2009; FALCÃO et al., 2005; RYASNYANSKIY et al., 2009).

### **1.3 – Cristalização em vidros: vitrocerâmicas**

O vidro é um sólido termodinamicamente metaestável e não pode escoar, como antes se acreditava ter acontecido aos vidros das catedrais, que datam de 1000 d.C. (ZANOTTO, 1998). Tampouco seus átomos podem se alterar nem se organizar em estruturas cristalinas sem que haja perturbação externa. Em condições termodinâmicas favoráveis, todavia, é possível promover uma relaxação estrutural e sintetizar uma vitrocerâmica, que pode ser definida como uma cerâmica policristalina produzida a partir da cristalização controlada de vidros (MARTIN, 2007). Até 1953, a cristalização em vidros era meramente considerada um defeito, quando acidentalmente Dr. S. Donald Stookey tratando termicamente um material vítreo acima da temperatura planejada produziu uma vitrocerâmica com alta resistência a choque térmico, ideal para a fabricação de painéis e refratários, por exemplo (STOOKEY, 2000).

A partir desse evento, verificou-se que a vitrocerâmica pode apresentar novas propriedades de grande interesse, tanto do ponto de vista científico como tecnológico, ligadas às características do cristal formado (STOOKEY, 2000). Coeficiente de expansão térmica baixo, baixa constante dielétrica, alta resistividade elétrica, atividade biológica, são alguns exemplos. (YAMANE e ASAHARA, 2000). Tais materiais podem ser aplicados em fotônica (KASSAB et al., 2009; QIU et al., 2004), em sensores biológicos ou químicos (SPERANZA et al., 2009). Bio- vitrocerâmicas podem também ser empregadas para reforço de ossos enquanto que bio-vidros contendo nanopartículas magnéticas podem otimizar o tratamento do câncer por hipertermia (SHARMA et al., 2009), etc. Assim, a versatilidade das composições dos vidros somada à diversidade de fases cristalizadas que podem

se formar têm aberto numerosos campos para aplicações tecnológicas. Certamente ainda há muito por ser descoberto.

Além do tratamento térmico após o preparo do vidro, hoje se conhece outros métodos de indução da nucleação e crescimento de estrutura cristalina controlados em um material vítreo. Dentre eles, a irradiação a laser ou com feixe de íons (GONELLA et al., 1996; KAEMPFE et al., 2000; MIOTELLO et al., 2001).

No presente projeto, a cristalização foi induzida por tratamento térmico entre  $T_g$  e  $T_x$ . Durante o reaquecimento do material a viscosidade diminui e os átomos podem migrar pela estrutura do vidro, resultando na cristalização de núcleos e crescimento de cristais em estruturas secundárias, chamadas clusters. A temperatura e o tempo de tratamento são fatores importantes na determinação e uniformidade de tamanho dos clusters a se formarem. O lento resfriamento do líquido vítreo pode induzir a cristalização de coloides com uma ampla distribuição de tamanho. Por isso, geralmente o líquido é resfriado com um choque térmico a uma temperatura abaixo da transição vítrea, para então se processar o tratamento térmico acima da  $T_g$  com a finalidade de nucleação e crescimento de nanopartículas de tamanho uniforme (YAMANE e ASAHARA, 2000). A temperatura ótima varia de acordo com a composição do vidro, e, portanto, é determinada experimentalmente. A composição da matriz pode ainda influenciar no grau de homogeneidade da cristalização. A produção de materiais vitrocerâmicos pode incluir os chamados agentes nucleantes como Au, Ag, Cu, cuja função é precipitar coloides metálicos, ou  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , que podem induzir a microseparação de fase. Os agentes nucleantes têm a função de garantir que a nucleação heterogênea ocorra no volume do vidro e não apenas na superfície (YAMANE e ASAHARA, 2000). Outra maneira de induzir a cristalização no volume do vidro é introduzindo dois formadores na composição. Ao realizar o tratamento térmico da amostra, a barreira cinética de separação de fase é superada e a cristalização pode ser homogênea (DA et al., 2010).

Nos últimos anos foram estudadas várias composições vítreas contendo W e Sb por apresentarem baixas perdas lineares e não lineares, alta não linearidade Kerr e resposta ultrarrápida (ARAÚJO et al., 2002; FALCÃO et al., 2005; FALCÃO-FILHO et al., 2003), além de permitirem a cristalização

homogênea de fases nanométricas (EDELMAN e KLIAVA, 2009; ZHAVORONKOV et al., 2011), requisitos básicos e necessários para a preparação de componentes ópticos.

No presente trabalho preferiu-se estudar a cristalização das amostras sem incluir agentes nucleantes na composição da matriz, e verificar se haveria separação de fase e cristalização dos dopantes no volume da amostra e não da matriz em si.

#### **1.4 – Propriedades magnéticas em vidros e vitrocerâmicas**

Além das propriedades ópticas não lineares, o estudo de vidros ou vitrocerâmicas contendo nanopartículas magnéticas têm atraído a atenção de vários pesquisadores.

Sabe-se que a redução do tamanho dos materiais pode provocar mudança de suas características, como é o caso da propriedade magnética. Novas propriedades podem inovar a tecnologia, e por isso muitas pesquisas investem na compreensão dos fenômenos de tais materiais.

São várias as técnicas que podem ser empregadas para sintetizar nanopartículas magnéticas. Uma bastante comum é realizada por via úmida, como reações de precipitação, associada ou não à pirólise (WORSCH et al., 2013). Além das dificuldades comuns da síntese de nanomateriais, que incluem o controle do seu crescimento e aglomeração, é ideal que não haja interação entre as nanopartículas magnéticas. Com o intuito de prevenir essa interação, pode-se induzir o crescimento dos nanocristais em matrizes isolantes (SHARMA et al., 2009; EDELMAN e KLIAVA, 2009; WORSCH et al, 2013).

Algumas das possibilidades de aplicação para vidros e vitrocerâmicas com propriedades magnéticas incluem a biomedicina, quando a matriz vítrea utilizada como suporte das nanopartículas é um bio-vidro. Um exemplo é em tratamento de tumores por hipertermia. O material magnético aumenta a seletividade do tratamento (SHARMA et al., 2009) e o posterior aquecimento, por um campo magnético alternado, destrói apenas as células cancerígenas (WORSCH et al., 2013).

Existe ainda a possibilidade de serem utilizados para o armazenamento e processamento de informações. Atualmente, um recém-descoberto campo de pesquisa busca a obtenção de nanopartículas em um meio amorfo para otimizar o armazenamento e processamento de informações em meios magnéticos, e seu maior desafio é usar fótons para tal. Atualmente, o método mais efetivo empregado na gravação magnética usa um campo magnético pulsado que permite escrever os bits elementares de informação. Esse método, combinado com um transporte eficiente de elétrons sem perturbar seus estados de spin é o coração de um campo chamado “spintrônica”. Alternativamente, fótons podem ser usados para padronizar meios magnéticos e para estudar as propriedades fundamentais da interação da luz com materiais magnéticos (BIGOT et al., 2009; BOEGLIN et al., 2010). Usar fótons provenientes de um laser, por exemplo, para escrever e apagar bits elementares de informação em mídias magnéticas apresenta várias vantagens, tais como comprimento de onda ajustável e disponibilidade de lasers com pulsos ultracurtos. O comprimento de onda pode ser ajustado para excitar ressonantemente estados de spin em semicondutores, por exemplo. Essa nova área de pesquisa promete extrapolar a tecnologia atual bem acima do regime de Gigahertz usando lasers pulsados de femtosegundos, enquanto que a luz linear ou circularmente polarizada permite selecionar transições ópticas específicas em semicondutores ou em materiais ferrimagnéticos. Dessa maneira, a spin-fotônica visa integrar diversas áreas de pesquisa, incluindo a química e a física para o desenvolvimento de dispositivos mais eficientes e os vidros são materiais importantes para que tal integração possa ser conseguida.

A escolha de manganês como dopante é conveniente por ser o que apresenta maior momento magnético teórico dentre os metais de transição (WINTERSTEIN et al., 2013). No presente estudo, tanto manganês quanto ferro foram utilizados.

## 1.5 – Objetivos

O projeto teve dois objetivos principais. O primeiro foi preparar uma nova composição vítrea de alto índice de refração com potencial para possíveis aplicações tecnológicas, e o segundo foi sintetizar vitrocerâmicas com caráter magnético, dopando a matriz vítrea com os átomos paramagnéticos Fe e Mn. A primeira parte do trabalho foi desenvolver e caracterizar a nova composição, preparada pela metodologia de fusão seguida de choque térmico, e em seguida dopar a matriz vítrea com manganês e ferro em várias concentrações. Em seguida foram preparadas vitrocerâmicas das amostras vítreas, a partir de tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea, e suas propriedades magnéticas foram analisadas. Finalmente, foram feitos estudos das propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas dos materiais preparados.

## 2 – Técnicas de análise empregadas

### 2.1 – Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura permite monitorar as mudanças endo e exotérmicas, e assim determinar valores de temperaturas características de vidros em geral ( $T_g$ , transição vítrea,  $T_x$ , início da cristalização,  $T_p$ , temperatura do pico de cristalização), importantes no estudo das propriedades dos vidros. Monolitos vítreos possuem tensões internas que os deixam com baixa resistência mecânica, em outras palavras, quebradiços devido ao processo de choque térmico ao qual são submetidos. O procedimento utilizado para eliminar essas tensões é chamado de recozimento e consiste em fazer um tratamento térmico do vidro, aproximadamente 10 °C abaixo da  $T_g$ , durante um período de duas horas ou mais dependendo da composição.

Além disso, a análise térmica fornece o parâmetro utilizado para estimar a estabilidade dos vidros, chamado  $\Delta T$  ( $T_x - T_g$ ), e quanto maior o valor desse parâmetro, mais estável é a composição vítrea frente à cristalização.

Acima da  $T_g$  a mobilidade dos átomos é maior devido à diminuição da viscosidade. Assim, conhecendo  $T_g$  e  $\Delta T$  é possível realizar tratamento térmico para o crescimento controlado de nanopartículas cristalinas no material vítreo.

As curvas de análise térmica obtidas no Brasil foram feitas utilizando um equipamento Netsch DSC 404 Fe – Pegasus. Uma pequena massa de vidro (aproximadamente 30 mg) foi colocada em panelinhas de platina e submetida a uma rampa de aquecimento de 10 K/min na faixa de 100 a 700 °C sob atmosfera de  $N_2$ . As medidas realizadas na Alemanha foram feitas com um Mettler Toledo DSC 822e, com a mesma rampa de aquecimento, mas em panelinhas de alumina, na faixa de 100 a 630 °C.

## 2.2 – Espectroscopia Raman

Os elétrons podem ser excitados a um estado virtual de energia maior, mas abaixo do nível energético do próximo estado eletrônico. Quando esses elétrons voltam ao estado eletrônico inicial, ocorre o chamado espalhamento inelástico Raman, e a energia liberada pode ser mensurada.

A espectroscopia Raman fornece informações sobre as ligações químicas dos componentes do vidro, permitindo analisar a ordem de curto alcance da rede vítrea. Os espectros foram obtidos entre 100 e 1500  $\text{cm}^{-1}$  usando um espectrômetro LabRAM da Jobin Yvon equipado com um microscópio (micro-Raman) e um laser de He-Ne de aproximadamente 3  $\mu\text{m}$  de diâmetro de feixe e comprimento de onda de 632 nm.

## 2.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Essa técnica permite conhecer a simetria e ordem de curto alcance ao redor de íons paramagnéticos. Seja  $S$  o spin eletrônico resultante do elemento em estudo, o momento magnético  $\mu$  associado é obtido por (2), onde  $\beta$  é a constante de Bohr e  $g$  é um tensor adimensional.

$$\vec{\mu} = g\beta \vec{S} \quad (2),$$

Para a execução da medida, um campo magnético externo variável  $H$  é aplicado e a interação desse campo com os elétrons separa os estados degenerados. Esse efeito é conhecido como efeito Zeeman e pode ser descrito pelo Hamiltoniano de spin (3).

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = \vec{\mu}\vec{H} = g\beta H_0 \hat{S} \quad (3)$$

Um segundo campo magnético perpendicular ao primeiro e de frequência constante  $\nu$  é aplicado. Quando a frequência do campo e a separação energética entre os níveis entram em ressonância, um sinal é detectado e

registrado no espectro. Basicamente, a condição de ressonância é descrita por (4), onde  $h$  é a constante de Planck.

$$\Delta E = h\nu = g\beta H \quad (4),$$

Além do efeito Zeeman, dois outros efeitos podem interferir significativamente nos espectros de EPR. Um deles é o acoplamento hiperfino, que ocorre em íons de spin nuclear  $I \neq 0$ , e o segundo é a separação de campo nulo, que ocorre para  $S > 1/2$ , separando um estado fundamental degenerado em doubletos.

Alterações na simetria local e a presença de clusters mudam significativamente a forma do espectro de EPR e o valor do fator  $g$ . Assim, o íon paramagnético presente atua como uma sonda estrutural. Como a estrutura vítrea é desordenada, o experimento é útil para sondar a simetria local do íon paramagnético, resultando em uma banda larga devido à desordem atômica.

A medida foi efetuada nas amostras em função da concentração antes do tratamento térmico em um espectrômetro Bruker ELEXYS E-580, operando em banda-X (~9,5 GHz), com potência de microondas de 1mW e temperatura de 15 K. As medidas de EPR foram realizadas em cooperação com o Prof. Dr. José Pedro Donoso e o doutorando Igor d'Anciães A. Silva do Instituto de Física de São Carlos – USP.

## 2.4 – Espectroscopia de Luminescência

A luminescência é um processo radiativo em que os elétrons atingem estados mais energéticos por incidência de luz e decaem emitindo fótons, geralmente em uma frequência menor que a irradiada. O decaimento de elétrons da população do estado excitado pode ser então monitorado, e a energia da transição pode variar com a simetria local do íon, por exemplo.

Desse modo, medidas de luminescência podem ser úteis na investigação da simetria do íon ativo e ainda fornecer informações sobre o campo ligante. Por apresentar caráter luminescente significativo dentre os metais de transição, as amostras dopadas com manganês foram monitoradas pela

técnica para se conhecer as transições e geometrias possíveis envolvidas na emissão e excitação desse íon metálico quando incorporado na matriz vítrea escolhida. As medidas de espectroscopia de luminescência foram realizadas em temperatura ambiente (298 K), num espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. Também foram feitas medidas de tempo de vida das amostras dopadas com manganês, utilizando lâmpada pulsada acoplada ao mesmo espectrofotômetro. Os valores foram obtidos a partir dos gráficos de decaimento.

## **2.5 – Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV/Vis/NIR**

Utilizando um forno que pode ser adaptado ao espectrofotômetro de absorção é possível acompanhar em tempo real a variação do espectro quando a amostra vítrea é submetida a tratamento térmico. A variação da intensidade de absorção do material pode indicar vários fenômenos, como mudança de estado de oxidação do metal de transição presente, formação de nanopartícula metálica. No caso de nanopartículas de óxidos de metais de transição, o monitoramento é feito em função da variação das bandas de absorção devido ao rearranjo atômico em torno do íon metálico durante a formação da nanopartícula.

Conhecendo as bandas de absorção é possível fazer uma correlação com propriedades ligadas ao campo ligante e ao íon metálico. O intervalo de aquisição dos espectros é escolhido de acordo com a cinética do sistema a ser monitorado. Nos sistemas do presente estudo os espectros foram tirados em intervalos de 5-7 minutos, e a região analisada foi de 350 a 800 nm, pois a temperaturas maiores que 300 °C há saturação do detector na região do infravermelho.

A temperatura de tratamento térmico foi estipulada na faixa de 450 °C a 500 °C, e o espectrofotômetro utilizado foi um Cary 5000 UV-Vis-NIR-Spectrophotometer da Varian. Na Alemanha os espectros foram obtidos com um espectrofotômetro Shimadzu UV 3101PC.

Nas medidas feitas à temperatura ambiente, as regiões normalmente analisadas nas amostras deste trabalho compreendem a região entre 350 e 2000 nm.

## **2.6 – Espectroscopia M-Lines**

Essa técnica permite obter o índice de refração linear dos vidros, medida de grande importância no estudo das propriedades ópticas. O material vítreo acoplado a um prisma é incidido por um feixe de luz e o equipamento pode fornecer o seu índice de refração. A medida obtida apresenta alta exatidão, com erro de  $\pm 0,0001$ , o que a torna uma das melhores técnicas para a determinação do índice de refração. O equipamento empregado na análise foi um Metricon modelo 2010/M, e o comprimento da radiação incidida foi de 543 nm (verde).

## **2.7 – Difração de Raios X (DRX)**

A difração de raios X foi utilizada primeiramente para a constatação da formação da fase vítrea (não cristalina) das amostras preparadas. Posteriormente, foi usada para verificar e identificar as fases cristalinas presentes nas amostras vítreas após os tratamentos térmicos. Foram obtidos difratogramas tanto do pedaço de amostra como do pó (vidro triturado), na faixa de  $2\theta$  compreendida entre 10 a 70 °, utilizando radiação  $K\alpha$  do cobre, a temperatura ambiente.

As medidas feitas no Brasil bem como na Alemanha utilizaram-se de um equipamento Siemens D5000.

## **2.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para visualizar a formação de cristais na superfície das amostras. A técnica permite magnificar a amostra em estudo e assim visualizar a formação de cristais nas vitrocerâmicas produzidas. Na Alemanha, o microscópio empregado foi um Jeol JSM-7001F, e no Brasil, um FEI Magellan 400 L.

## **2.9 – Microscopia Óptica (MO)**

Utilizando um microscópio da marca Zeiss Imager Z1m LSM 5 PASCAL (Alemanha), foi utilizado para visualizar a cristalização superficial da amostra contendo 10 % em mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tratada termicamente por 8 dias e 15 horas, dada a grande dimensão dos cristais formados.

## **2.10– Microscopia de Força Atômica e Magnética (AFM e MFM)**

A utilização do microscópio de força atômica (AFM) permite conhecer a topografia da amostra, bem como distinguir a presença de cristais na superfície do material vítreo. Usando o microscópio no modo magnético (MFM) é possível obter tanto informações da superfície como também determinar se há regiões com caráter magnético a partir de interações magnéticas da ponteira com o material.

### 3 – Metodologia

#### 3.1 – Síntese e Caracterização do Ortofosfato de Antimônio

Ortofosfato de antimônio,  $\text{SbPO}_4$ , foi sintetizado a partir dos reagentes  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$  de acordo com ALONZO et al. (1998). Excesso do ácido foi adicionado ao óxido de antimônio e deixado sob agitação magnética por pelo menos 24 h. Depois de dois dias o sobrenadante é descartado e substituído por água destilada, procedimento que se repete até que o sobrenadante apresente pH neutro. Após secagem do sólido obtido, este é macerado em almofariz de ágata e são feitos dois tratamentos térmicos subsequentes, o primeiro a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e o segundo a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h para a cristalização total da fase ortorrômbica.

O pó branco obtido foi caracterizado por difração de raios X, e o resultado pode ser observado na FIGURA 3.1. Comparando-se com a base de dados pôde-se verificar que os cristais obtidos correspondem à fase ortorrômbica do composto (JCPDF 35-829). Portanto, a síntese foi realizada com sucesso.

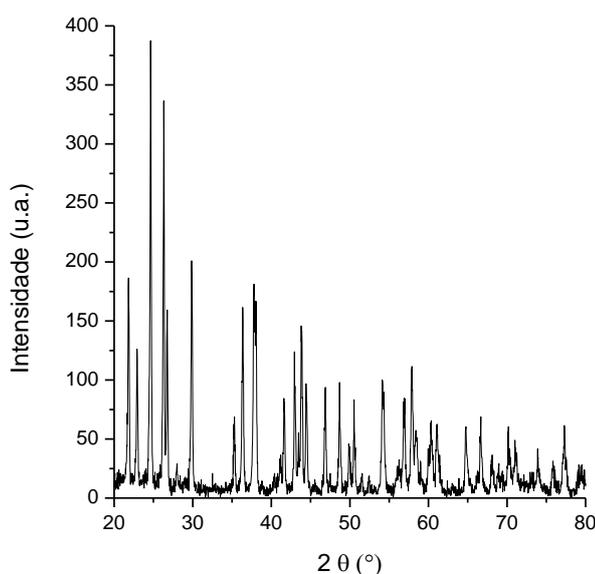


FIGURA 3.1 – Difratograma de raios X do ortofosfato de antimônio sintetizado.

### 3.2 – Síntese e Caracterização do Óxido de Ferro

O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foi sintetizado utilizando-se a seguinte rota: uma solução aquosa 0,36 M de sulfato ferroso amoniacal foi preparada e adicionada a uma solução aquosa de sulfato de ferro II 0,19 M na proporção 1:1 em volume. Sob agitação e aquecimento a 80 – 90 °C, a mistura foi alcalinizada com solução amoniacal. Nesse momento houve formação de um precipitado esverdeado gelatinoso. Passados 10 minutos, o precipitado tornou-se uma substância escura finamente dividida, a qual foi retirada do aquecimento. Após o resfriamento até temperatura ambiente o precipitado foi separado por filtração gravitacional e lavado com etanol. Finalmente, o produto foi deixado em estufa a 110 °C até secagem completa (JOLLY, 1970).

Essa rota também pode ser empregada para sintetizar magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , um pó ferrimagnético preto. Todavia, a oxidação da magnetita resulta na maghemita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , um pó avermelhado. O pó produzido dessa síntese era avermelhado (FIGURA 3.2-A), e a aproximação de um ímã mostrou que o produto é magnético, como se vê na FIGURA 3.2-B.

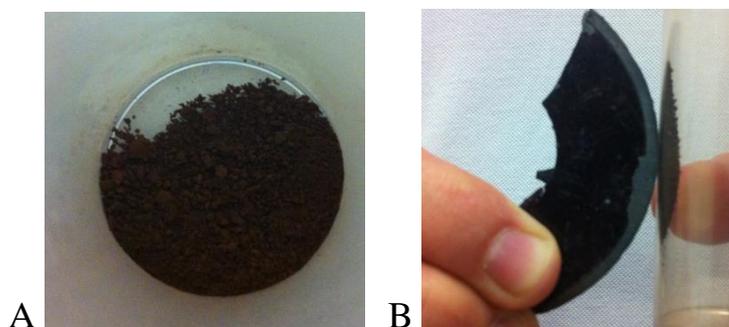


FIGURA 3.2 – (A) Foto do produto avermelhado obtido; (B) Efeito do ímã evidenciando o caráter magnético do pó obtido.

Na FIGURA 3.3 podemos ver o difratograma de raios X do pó obtido, o qual é comparável ao de óxido de ferro III, conhecido como maghemita, (JCPDF 25-1402).

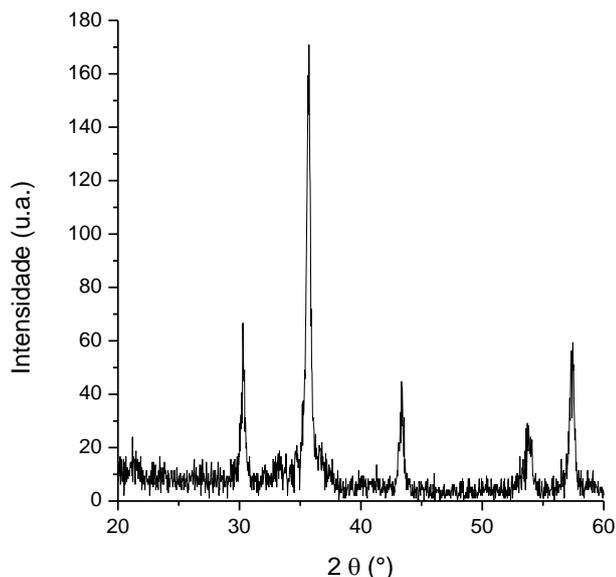


FIGURA 3.3 – Difratoograma de raios X do óxido de ferro III (maghemita) sintetizado.

### 3.3 – Síntese dos vidros e vitrocerâmicas

Foram testadas várias composições contendo metais de transição que pudessem favorecer o índice de refração, sem sucesso, até se chegar ao ternário  $\text{SbPO}_4\text{-PbO-ZnO}$ . As composições vítreas foram fundidas em cadinhos de platina, a temperaturas entre 1100 a 1350 °C, dependendo da composição. Após a homogeneização, o líquido foi vertido em um molde pré-aquecido abaixo da  $T_g$ . A amostra sólida foi deixada nessa temperatura para recozimento por cerca de 2 h, permitindo a relaxação estrutural e reduzindo as tensões mecânicas.

Para preparar as vitrocerâmicas, as amostras vítreas foram termicamente tratadas a temperaturas acima de  $T_g$  e abaixo de  $T_p$ . A temperatura de tratamento térmico foi, portanto, determinada depois de efetuadas as medidas de DSC das amostras. Na maioria dos casos, a temperatura escolhida foi 500 °C, e o tempo de 5 h.

O tratamento térmico foi realizado em forno acoplado a um espectrofotômetro, e espectros de absorção da região do UV/Vis foram obtidos simultaneamente, durante o tempo de aquecimento.

## 4 – Estudo da matriz $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$

Com o intuito de se produzir um vidro com boas qualidades ópticas, alto índice de refração e que permitisse a cristalização dos dopantes formando nanopartículas magnéticas, optou-se por estudar uma composição sem agente nucleante, e verificar se haveria separação de fase e cristalização apenas dos dopantes no volume da amostra.

Após várias tentativas, chegou-se ao sistema ternário  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ . O ortofosfato de antimônio não é um formador “clássico” de rede vítrea, pois não é possível obter um vidro com apenas  $\text{SbPO}_4$  nas condições que possuímos no laboratório (NALIN et al., 2004). Por isso, utilizou-se os óxidos de chumbo e zinco que, além de modificadores, podem aumentar o índice de refração da matriz (NAVARRO, 2003).

O ortofosfato de antimônio foi sintetizado como descrito no Capítulo 3, enquanto que os óxidos de zinco e chumbo foram adquiridos comercialmente.

Inicialmente foi estudado o diagrama de composições vítreas com o intuito de se estabelecer qual seria a composição mais conveniente para a posterior incorporação dos dopantes. As composições foram fundidas e submetidas a choque térmico com auxílio de duas placas metálicas. Nesse estágio, a aparência da amostra pode ser um indício de cristalização, embora as amostras totalmente transparentes pudessem apresentar cristais invisíveis a olho nu. Usando esta concepção, a FIGURA 4.1 mostra, dentre as composições testadas, quais são vítreas (totalmente transparentes) e quais se desvitrificaram durante o resfriamento (parcialmente ou totalmente opacas).

A cor das amostras muda com a variação da composição: as amostras com maior teor do fosfato são mais claras, praticamente incolores, mas à medida que a porcentagem de chumbo aumenta, um tom amarelado se intensifica até a cor bege, nas amostras contendo 40 e 50 % molar de  $\text{PbO}$ , como é possível visualizar na FIGURA 4.2.

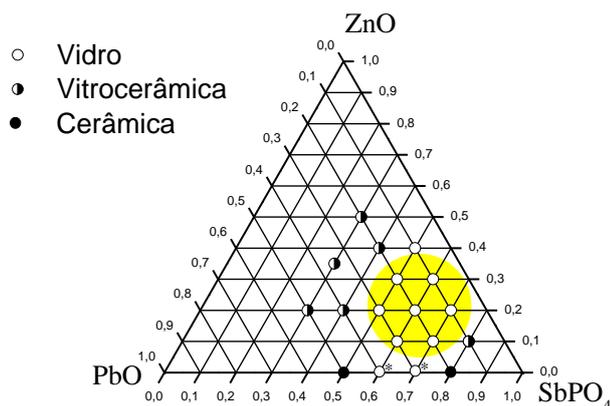


FIGURA 4.1 – Diagrama do sistema ternário  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$  mostrando as composições obtidas por choque térmico. Em destaque as composições vítreas. As composições marcadas com \* foram obtidas anteriormente por NALIN (2002).



FIGURA 4.2 – Foto de algumas composições preparadas por fusão seguida de choque térmico à temperatura ambiente, sendo que as três primeiras contêm 30 % em mol de  $\text{SbPO}_4$  e 20, 35 e 50 % em mol de  $\text{PbO}$ , e as três últimas, 50 % em mol de  $\text{SbPO}_4$  e 30, 20 e 10 % em mol de  $\text{PbO}$ .

Observou-se também que quanto maior a quantidade de  $\text{ZnO}$ , maior a temperatura de fusão requerida. O controle de temperatura não foi rigoroso, mas sabendo que o  $\text{PbO}$  pode reduzir a temperatura de fusão de uma composição vítrea devido ao aumento de oxigênios não ligantes, e que o ponto de fusão do  $\text{ZnO}$  é o mais alto dentre os três componentes ( $1975\text{ }^\circ\text{C}$ ), o aumento da temperatura de fusão deve estar associado à substituição de  $\text{SbPO}_4$  por  $\text{ZnO}$ . A alteração da proporção dos compostos do ternário também exerce influência sobre a viscosidade das amostras, de forma que ao verter as composições contendo 30 % molar de  $\text{SbPO}_4$  grande parte do fundido fica retida no cadinho, mostrando-se mais viscosas.

## 4.1 – Análise térmica

A primeira análise feita nas composições vítreas preparadas foi a análise térmica. Essa análise é importante para separar as composições mais suscetíveis à formação de vidro, uma vez que se não podem ser formadas sem desvitrificar sofrendo alta taxa de resfriamento, certamente não serão formadas quando vertidas em moldes a temperaturas mais elevadas. Os gráficos podem ser vistos na FIGURA 4.3, em que se nota claramente que o aumento na concentração de Zn desloca o pico de cristalização e os valores de  $T_x$  para temperaturas mais altas.

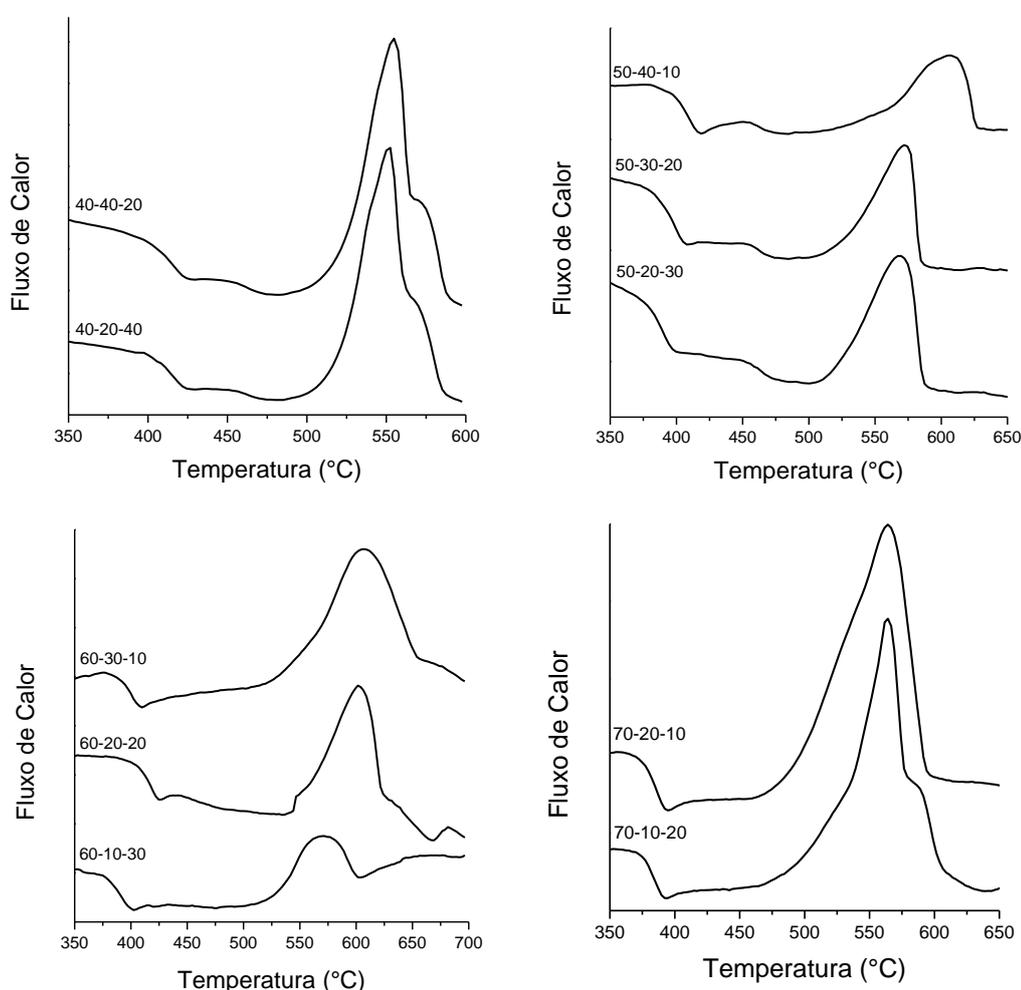


FIGURA 4.3 – Curvas de análise térmica das diferentes composições, agrupadas pela mesma concentração molar de  $\text{SbPO}_4$ .

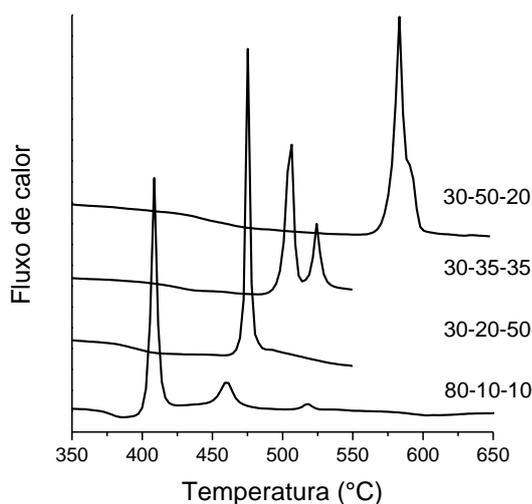


FIGURA 4.4 – Curvas de análise térmica das composições que apresentaram pico de cristalização fino e relativamente intenso.

Os picos são mais finos e relativamente mais intensos para as concentrações 80 e 30 % molar de  $\text{SbPO}_4$ , caracterizando composições mais susceptíveis à cristalização, como se vê na FIGURA 4.4. Já nas outras composições, de concentrações intermediárias de  $\text{SbPO}_4$  o pico de cristalização é mais alargado e pouco intenso, indicando que a cristalização ocorre mais lentamente. Os vários picos mostram diferentes fases cristalinas que se formam antes que ocorra a fusão do material.

A TABELA 4.1 mostra a variação das temperaturas com a composição, em que se pode perceber que a alteração da  $T_g$  é pequena em relação à variação de  $T_x$  e  $T_x - T_g$  ( $\Delta T$ ).  $\Delta T$  é um parâmetro de estabilidade, que pode ser relacionado à tendência do vidro em cristalizar. O erro associado aos valores obtidos é de  $\pm 2$  °C.

A FIGURA 4.5-A mostra como se alteram as curvas de análise térmica variando o teor de  $\text{SbPO}_4$  e  $\text{PbO}$  e mantendo fixa a concentração molar de  $\text{ZnO}$  em 20 %. Nesse caso, a  $T_g$  não varia de forma linear com a concentração dos componentes, enquanto que  $T_x$  é inicialmente crescente com a proporção do ortofosfato até que esta atinja o teor de 60 % em mol. A variação da estabilidade térmica pode ser melhor analisada pela FIGURA 4.5-B. O valor cresce até alcançar um valor máximo, quando a concentração de  $\text{SbPO}_4$  atinge 50 % em mol, mas a partir disso diminui novamente.

TABELA 4.1 – Temperaturas características retiradas de medidas de calorimetria diferencial das amostras vítreas contendo  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$  em diferentes proporções

Amostra	Composição % molar $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$	Temperaturas Características		Tx-Tg
		Tg	Tx	
1	80 - 10 - 10	368	401	33
2	70 - 10 - 20	375	482	107
3	70 - 20 - 10	376	487	111
4	60 - 10 - 30	377	524	147
5	60 - 20 - 20	407	543	136
6	60 - 30 - 10	390	547	157
7	50 - 20 - 30	370	512	142
8	50 - 30 - 20	381	520	139
9	50 - 40 - 10	399	562	163
10	40 - 20 - 40	405	505	100
11	40 - 40 - 20	404	508	104
12	30 - 20 - 50	381	471	90
13	30 - 35 - 35	405	497	92
14	30 - 50 - 20	434	575	141

\* Para essas análises foi sempre usado o pedaço aparentemente mais transparente.

As composições testadas apresentaram uma faixa de estabilidade térmica razoavelmente grande, quase sempre maior que 100 °C. A princípio pode parecer contraditório o fato de as estabilidades serem sempre tão altas e ainda assim o material apresentar indícios de formação de cristais. Todavia, isso pode ser explicado se considerarmos que o pedaço vítreo formado pode ter uma proporção em componentes diferente da fase cristalina, ou seja, a rede vítrea não pôde ser formada com todos os compostos presentes, mas apenas com uma parte deles. Nesses casos, as medidas de análise térmica provavelmente não correspondem à composição global, mas apenas à fase aparentemente vítrea.

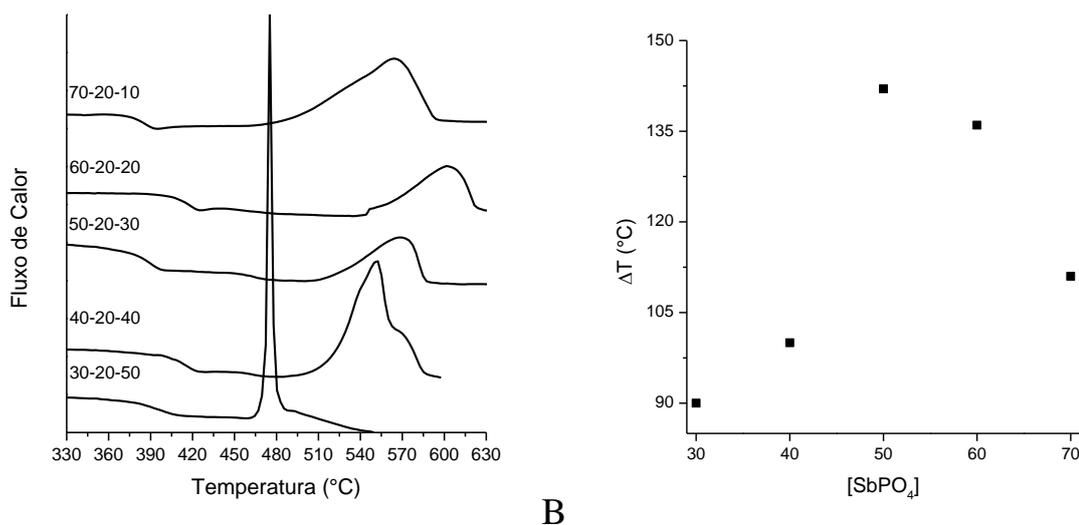


FIGURA 4.5 – (A) Curvas de análise térmica, mantendo fixa a concentração molar de ZnO em 20 %; (B) Variação do parâmetro de estabilidade  $\Delta T$ .

A alta estabilidade térmica permite uma ampla escolha de temperaturas entre  $T_g$  e  $T_x$  para a posterior cristalização controlada a partir do tratamento térmico.

## 4.2 – Espectroscopia Raman

As amostras preparadas foram submetidas à espectroscopia Raman, e os gráficos são mostrados na FIGURA 4.6. Nota-se que as curvas são extremamente dependentes do teor do fosfato. Na FIGURA 4.6-A se observam bandas nas mesmas posições e morfologia que publicaram NALIN et al. (2004). As bandas em  $457\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação simétrica de  $PO_4$ . As bandas em  $581$  e  $616\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação assimétrica de  $PO_4$  enquanto que as bandas em  $972$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento das ligações de  $PO_4$ . Todos esses modos estão provavelmente acoplados com os modos vibracionais de estiramento de  $Sb-O-P$ . A banda em  $546\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à deformação simétrica de  $SbO_4$ , enquanto que as bandas em  $204$  e  $300\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas a modos de grupo.

À medida que a concentração de  $SbPO_4$  diminui, a intensidade das bandas vai reduzindo e alargando, perdendo os detalhes, até restar apenas a banda em  $972\text{ cm}^{-1}$ , como se pode ver na FIGURA 4.6-B. Isso pode ser um

indicativo de maior desordem das estruturas a curto alcance. Nas amostras contendo 30 % em mol de  $\text{SbPO}_4$  aparece uma nova banda de baixa intensidade em  $690 \text{ cm}^{-1}$ . As atribuições das bandas obtidas pela espectroscopia Raman estão resumidas na TABELA 4.2.

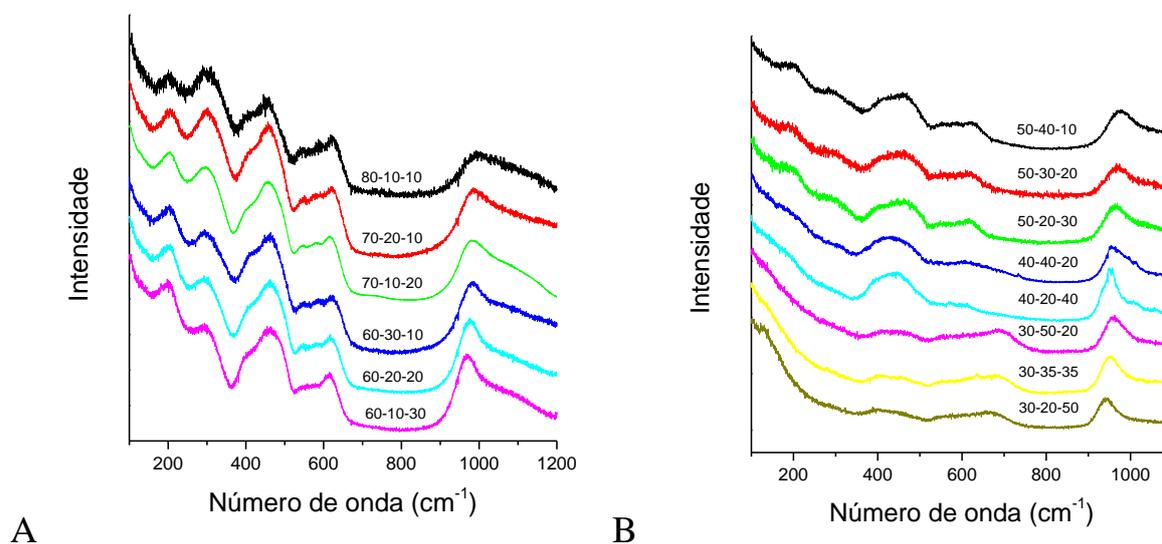


FIGURA 4.6 – Espectros Raman das amostras vítreas do sistema ternário  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$ .

TABELA 4.2 – Atribuição das bandas observadas no espectro Raman das amostras do ternário  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$

Raman/ $\text{cm}^{-1}$	
204	Modos de grupo
300	
457	$\delta_s \text{ PO}_4$
546	$\delta_s \text{ SbO}_4$
581	$\delta_a \text{ PO}_4$
616	
972	$\nu_a \text{ PO}_4$
1100	

### 4.3 – Índice de refração

Dentre as composições que não desvitrificaram, as cinco que fundiram em temperatura até 1200 °C foram fundidas e resfriadas em moldes de latão pré-aquecidos a 300 °C para medidas do índice de refração.

Apesar de os três componentes favorecerem um alto índice de refração devido a sua polarizabilidade (Sb, Pb) ou como polarizante (Zn), a tendência descrita na FIGURA 4.7 nos mostra que o PbO é o maior responsável pelo aumento do índice de refração.

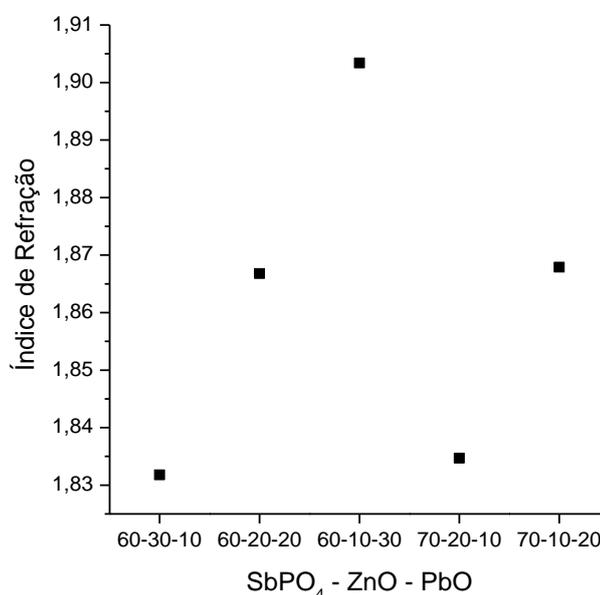


FIGURA 4.7 – Índice de refração de composições preparadas do ternário SbPO<sub>4</sub>-ZnO-PbO.

### 4.4 – Matriz escolhida e dopagem

Os critérios empregados para a escolha da matriz a ser dopada foram estabilidade térmica alta, facilidade de preparo e menor temperatura de fusão, já que a incorporação dos metais de transição aumentaria a temperatura de fusão da amostra, e inicialmente tinha-se uma limitação de temperatura do forno em 1200 °C. Assim, a composição escolhida foi 70SbPO<sub>4</sub>-10ZnO-20PbO.

## 5 – Estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO-MnO}$

A matriz escolhida foi dopada com várias concentrações de manganês. Na TABELA 5.1 estão descritas as quantidades em porcentagem molar de MnO adicionadas à matriz vítrea, obtido pela decomposição térmica de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  durante a fusão, de acordo com a reação descrita em (1).



TABELA 5.1 – Quantidades em % molar de MnO adicionadas à matriz vítrea  $(1-x)(70 \text{ SbPO}_4\text{-}10 \text{ ZnO}\text{-}20 \text{ PbO}) \text{ x MnO}$

Nome	Quantidade (% molar)
0MF	0
05M	0,5
2M	2
3M	3
5M	5
10M	10
20M	20

### 5.1 – Análise Térmica

Os gráficos obtidos da análise térmica das amostras contendo manganês podem ser vistos na FIGURA 5.1. Nota-se que há um deslocamento dos picos de cristalização para maiores temperaturas e um alargamento da curva à medida que a concentração do dopante aumenta. As medidas foram obtidas a partir de pedaços dos vidros, fundidos a temperaturas entre 1200 e 1300 °C e vertidas em molde de latão a temperaturas entre 300 e 350 °C. As amostras contendo maior a concentração de manganês não fundem a 1200 °C, por isso o aumento da temperatura de fusão da mistura.

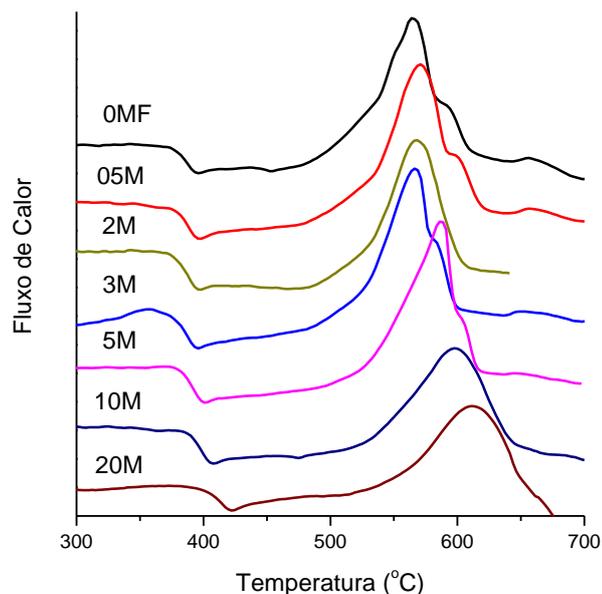


FIGURA 5.1 – Análise térmica das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de MnO.

Nos gráficos da FIGURA 5.2 observa-se a variação das temperaturas de transição vítrea e de início de cristalização das amostras dopadas com diferentes concentrações de manganês. Nota-se claramente que a  $T_g$  aumenta com a concentração de MnO, do que se pode dizer que a estrutura vítrea das amostras com maior teor do íon dopante é mais rígida, já que a passagem do estado sólido ao estado viscoelástico é mais dificultosa. Também a temperatura de início de cristalização e a estabilidade térmica aumentam quando a concentração de MnO é maior. Isso pode ser um indício de que os íons  $Mn^{2+}$  adicionados à matriz favorecem a desorganização da rede vítrea.

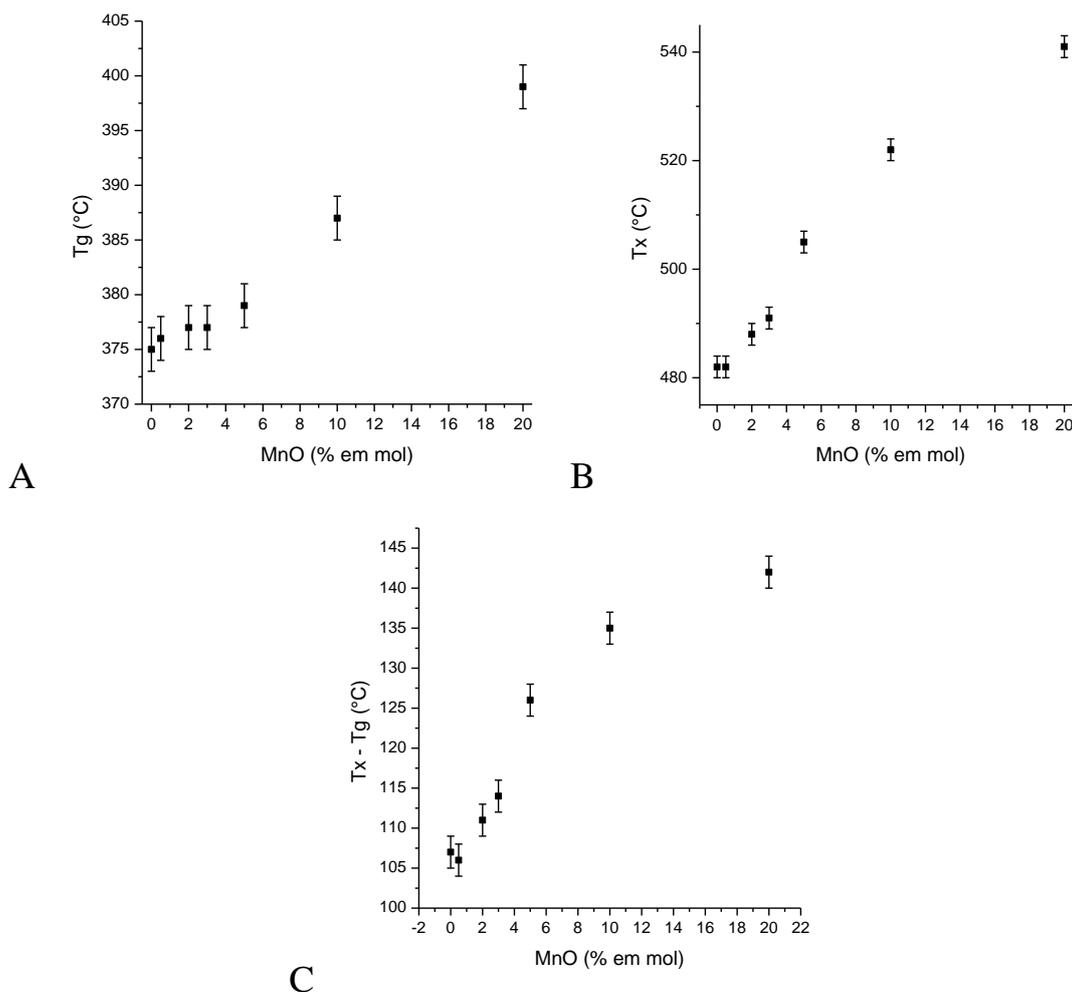


FIGURA 5.2 – Variação das temperaturas (A) de transição vítrea,  $T_g$ , (B) do início de cristalização,  $T_x$ , e (C) do parâmetro de estabilidade ( $\Delta T$ ) das amostras dopadas com diferentes concentrações de MnO.

## 5.2 – Espectroscopia Raman

As amostras dopadas com manganês foram analisadas por espectroscopia Raman, e as curvas obtidas estão na FIGURA 5.3. Devido à maior proporção de  $SbPO_4$  nas matrizes estudadas, as curvas apresentam predominantemente bandas características dos grupos fosfatos, ligeiramente deslocadas em comparação ao que observaram NALIN et al. (2004). A atribuição das bandas é semelhante àquela descrita no Capítulo 4.2, e encontra-se resumida na TABELA 4.2.

Quando a concentração de MnO é maior que 5 % em mol, o sinal de luminescência torna-se mais intenso, caracterizando o aumento na intensidade do sinal Raman entre 1100 e 1400 nm. Também para as amostras mais concentradas em MnO ocorre o aparecimento de uma nova banda em ~850 nm, que pode estar associada a uma mudança estrutural nas amostras 5M, 10M e 20M. Embora o aparecimento da banda esteja associado ao aumento da concentração de  $Mn^{2+}$ , como podemos observar, não foi encontrado na literatura nenhum resultado sobre sistemas vítreos contendo MnO que possa associar esta banda a compostos de manganês. Assim, ela ainda não foi totalmente compreendida e sua atribuição não foi realizada.

As amostras 5M e 10M foram tratadas termicamente por 5 horas a 500 °C e após o procedimento não se observou alteração nos perfis dos espectros Raman. Todas as bandas permanecem, inclusive aquela em ~850 nm sugerindo que não houve mudança estrutural da matriz detectável pela técnica. Entretanto, não podemos descartar mudanças em escala nanométrica.

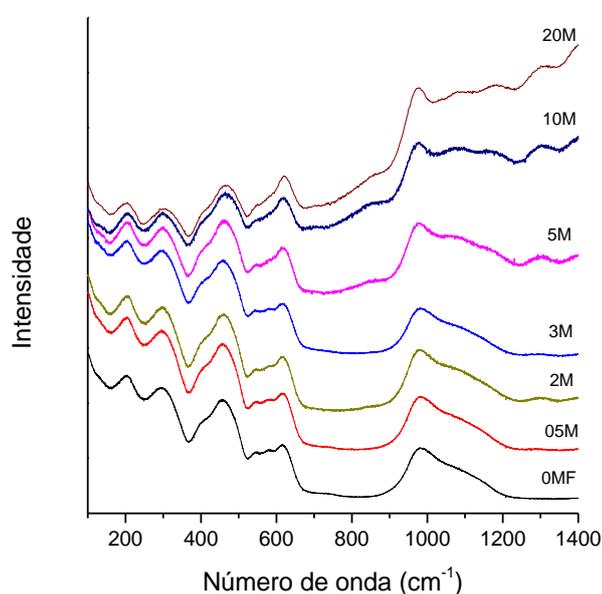


FIGURA 5.3 – Espectros Raman das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de MnO.

### 5.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Sendo um íon paramagnético, o  $\text{Mn}^{2+}$  pode ser detectado por medidas de EPR. Os sinais de ressonância, observados na FIGURA 5.4, são típicos do íon  $\text{Mn}^{2+}$  ( $3d^5$ ) na forma spin alto ( $S = 5/2$ ), estado fundamental descrito por  ${}^6S_{5/2}$ . Como a estrutura da amostra não é cristalina, os sinais são relativamente alargados. Assim, para a atribuição de cada valor de ressonância considera-se o centro aproximado de cada sinal. O spin nuclear do isótopo de manganês de maior abundância,  ${}^{55}\text{Mn}$ , é  $I = 5/2$ . Portanto, a descrição do espectro dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  pode ser feita pelo Hamiltoniano de spin descrito em (4) (FRANCO et al., 2006).

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (4)$$

O primeiro termo descreve o efeito Zeeman, o segundo descreve a interação hiperfina, sendo  $A$  o tensor de acoplamento hiperfino, e os dois últimos, a separação de campo zero, sendo  $D$  e  $E$  os parâmetros de simetria axial e rômbrica, respectivamente.

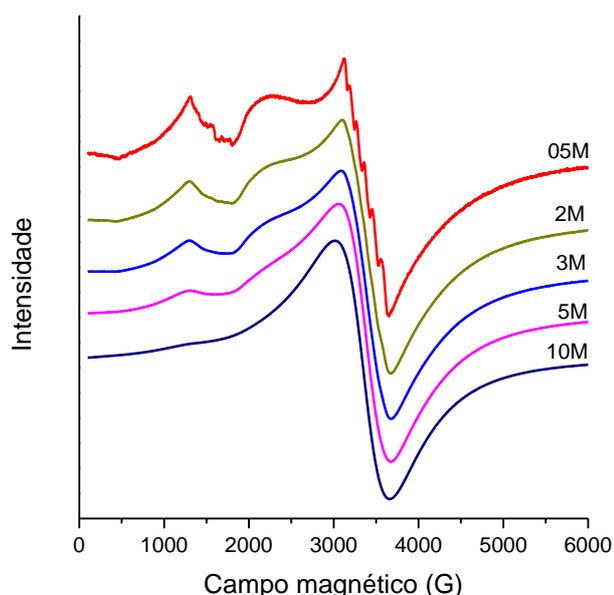


FIGURA 5.4 – Espectros de ressonância paramagnética eletrônica das amostras dopadas com diferentes concentrações de manganês.

As seis linhas hiperfinas presentes no sinal em  $g \sim 2$  caracterizam o acoplamento entre os spins eletrônicos e nucleares do  $^{55}\text{Mn}$  em sítios de simetria octaédrica (ARDELEAN et al., 1999). O valor aproximado da constante hiperfina  $A$  obtido pela diferença entre as linhas do par central é de 94 G. As linhas não estão igualmente espaçadas, indicando aleatoriedade na orientação dos íons  $\text{Mn}^{2+}$  (FRANCO et al., 2006). A estrutura hiperfina, no entanto, só aparece na amostra 05M, na qual os íons encontram-se separados o suficiente para evitar interações de troca. À medida que a concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  aumenta, as linhas hiperfinas desaparecem, devido à formação de clusters iônicos.

Por sua vez, a ressonância em  $g \sim 4,3$  é resultado do forte efeito do campo cristalino octaédrico sobre íons  $\text{Mn}^{2+}$  vizinhos em sítios distorcidos. Não é possível ver as linhas hiperfinas em  $g \sim 4,3$  pois são mal resolvidas, e o sinal é pouco intenso porque é baixa a concentração de íons envolvidos em tais unidades estruturais. A formação dos clusters iônicos nas amostras mais concentradas diminui a possibilidade de estruturação dos íons vizinhos, e esse sinal desaparece. (ARDELEAN et al., 1999)

## 5.4 – Espectroscopia de Luminescência

A obtenção dos gráficos de excitação foi feita estabelecendo a emissão em 650 nm para a amostra 20M, e para as demais em 610 nm. As curvas de excitação das amostras dopadas com manganês encontram-se na FIGURA 5.5-A, em que aparentemente observam-se três bandas. O perfil das curvas é semelhante ao obtido por WINTERSTEIN et al. (2013), os quais fizeram a deconvolução das curvas, como mostra a FIGURA 5.5-B. Assim, as bandas foram atribuídas a seis transições eletrônicas d-d, do estado fundamental do íon  $\text{Mn}^{2+}$  ( ${}^6\text{A}_1$ ) para os estados excitados  ${}^4\text{E}$  ( ${}^4\text{D}$ ),  ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{D}$ ),  ${}^4\text{E}$  ( ${}^4\text{G}$ ),  ${}^4\text{A}_1$  ( ${}^4\text{G}$ ),  ${}^4\text{T}_2$  ( ${}^4\text{G}$ ),  ${}^4\text{T}_1$  ( ${}^4\text{G}$ ), em ordem decrescente de energia. A curva escolhida para plotar a deconvolução foi da amostra 20M.

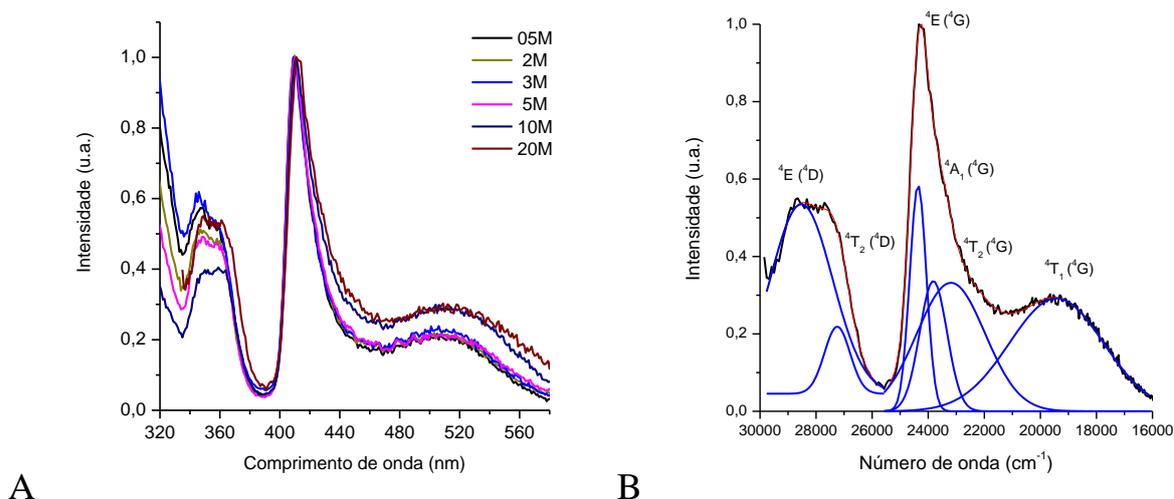


FIGURA 5.5 – (A) Espectros de excitação das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações (em % molar) de MnO. (B) Deconvolução do espectro da amostra 20M.

Os espectros de emissão, obtidos por excitação em 410 nm, exceto para a amostra 20M em que o valor estabelecido foi de 412 nm, encontram-se na FIGURA 5.6.

O íon  $\text{Mn}^{2+}$  ( $d^5$ ) em sítio octaédrico e configuração spin alto não apresenta transições permitidas. Todavia, quando o campo ligante desse íon não apresenta centro de inversão, a transição torna-se permitida por Laporte e a banda de emissão pode ser então observada (KAWANO et al., 2009). Geralmente o gráfico de emissão de  $\text{Mn}^{2+}$  em sítio tetraédrico mostra uma banda no verde, enquanto que  $\text{Mn}^{2+}$  em sítio octaédrico emite na faixa do laranja-vermelho (WINTERSTEIN et al., 2013; MOLLA et al., 2012). Assim, a banda foi atribuída à transição  ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$  de  $\text{Mn}^{2+}$  octaédrico (KAWANO et al., 2009; KIRAN et al., 2011).

A banda na faixa do laranja desloca-se para o vermelho à medida que a concentração de MnO da amostra aumenta, variando de ~620 até 680 nm, ocorrência anteriormente já observada em vidros fosfatos (REISFELD et al., 1984, DA et al., 2010). Esse deslocamento pode indicar que a separação do campo cristalino dos orbitais 3d do íon  $\text{Mn}^{2+}$  é maior, e portanto a força do campo diminui com a concentração do dopante, como descrito no diagrama de Tanabe-Sugano.

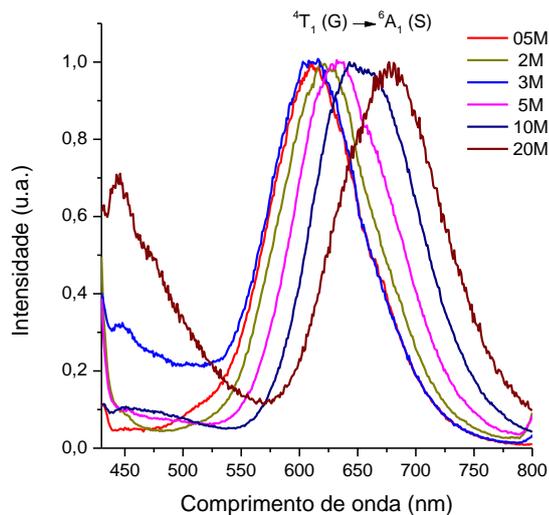


FIGURA 5.6 – Espectros de emissão das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações (em % molar) de MnO.

O tempo de vida ( $\tau$ ) do estado excitado também foi calculado, utilizando os mesmos valores de excitação e emissão anteriormente descritos, e os valores obtidos encontram-se na TABELA 5.2. De forma geral os valores de  $\tau$  são baixos, o que é coerente para um material não cristalino e à medida que a concentração de manganês aumenta, o tempo de vida diminui até próximo de 0,35 ms para a amostra 20M. Essa tendência também foi observada por REISFELD et al. (1984). O tempo de vida dos elétrons no estado excitado é menor quando a concentração dos íons aumenta devido ao *quenching* por concentração.

TABELA 5.2 – Valores de tempo de vida obtidos para as amostras dopadas com diferentes concentrações de MnO

Amostra	$\tau$ (ms)	$R^2$
05M	$5,65 \pm 0,24$	0,95
2M	$4,97 \pm 0,34$	0,99
3M	$5,71 \pm 0,77$	0,99
5M	$4,59 \pm 0,54$	0,99
10M	$2,66 \pm 0,07$	0,99
20M	$0,35 \pm 0,27$	0,99

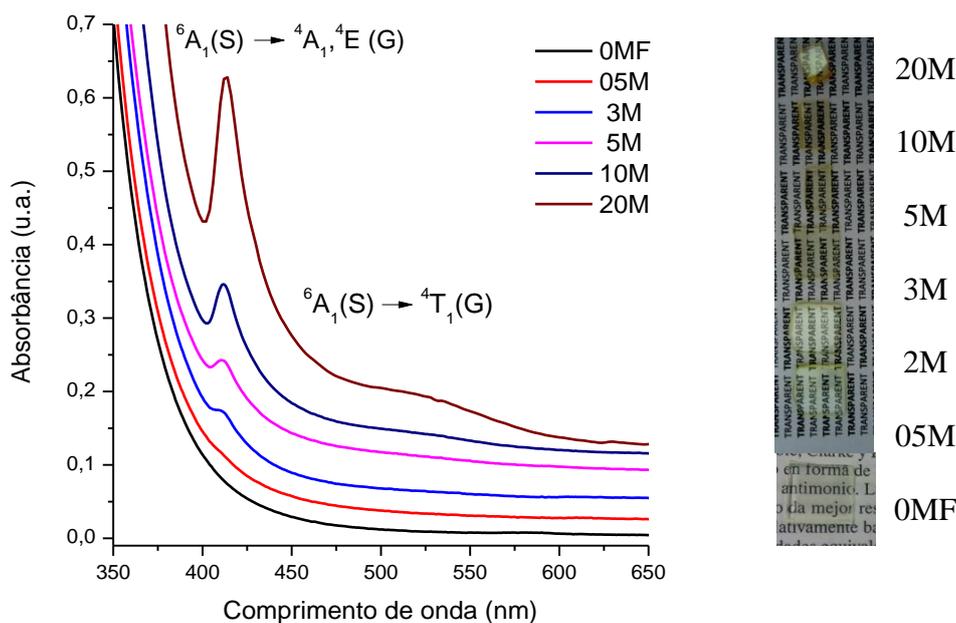
## 5.5 – Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV/Vis/NIR

As amostras dopadas com manganês são de um tom amarelado, que se intensifica com o aumento da quantidade do dopante, caracterizando íons  $Mn^{2+}$  (WINTERSTEIN et al., 2013). Entretanto, mesmo a amostra 20M não apresenta coloração muito forte.

A FIGURA 5.7-A mostra as bandas de absorção das amostras dopadas com diferentes concentrações de manganês, enquanto na FIGURA 5.7-B é possível ver as fotos das respectivas amostras.

A borda de absorção, que caracteriza a transferência de carga ligante–metal, apresenta um deslocamento para valores de menor energia com o aumento da concentração dos íons  $Mn^{2+}$ . Isso porque o manganês pode atuar como íon modificador no vidro (SATYANARAYANA et al., 2013; MOLLA et al., 2012), aumentando a quantidade de oxigênios não ligantes, os quais são doadores, e isso torna a distância energética entre as bandas de transição menor.

Não há nenhuma transição permitida por spin para o íon  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ) spin alto, fato que explica o coeficiente de extinção molar extremamente pequeno, da ordem de  $0,2 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (WINTERSTEIN et al., 2013), justificando a fraca coloração das amostras. Ainda assim, uma fraca banda de absorção em 411 nm é observada, a qual se intensifica à medida que a concentração do íon dopante aumenta na amostra. A presença de bandas proibidas pode ser explicada pela distorção na simetria dos íons, que mistura os estados eletrônicos. Com auxílio dos diagramas de Tanabe-Sugano, a transição associada à banda em 411 nm foi atribuída à mudança de estado  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4A_1, {}^4E(G)$  dos íons  $Mn^{2+}$ . A borda de absorção encobre as bandas mais energéticas, mas embora as bandas do espectro de absorção sejam menos intensas que as do espectro de excitação, a atribuição é a mesma. A largura da banda também pode ser prevista pelo diagrama de Tanabe-Sugano: quando o coeficiente angular da reta correspondente à transição é pequeno, a energia da transição varia pouco.



A

B

FIGURA 5.7 – (A) Espectros de absorção das amostras de vidro  $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO}$  dopadas com diferentes concentrações em % molar de manganês; (B) Fotos das amostras dopadas com  $\text{MnO}$ .

Quando a concentração de  $\text{MnO}$  equivale a 20 % em mol, mais uma banda, de baixa intensidade, pode ser observada em  $\sim 520$  nm, a qual foi atribuída à transição  ${}^6A_1(S) \rightarrow {}^4T_1(G)$  dos íons  $\text{Mn}^{2+}$ , como no espectro de excitação.

Após 5 horas de tratamento térmico a  $500$  °C a amostra 3M apenas amoleceu, mas não apresentou nem mudança de coloração nem mudança no espectro de absorção, a não ser devido ao espalhamento de radiação que começava a mostrar indícios de cristalização superficial.

Já a amostra 5M mudou de amarelada para azul e as 10M e 20M tornaram-se roxas após o tratamento térmico. A FIGURA 5.8 mostra a evolução dos espectros durante o tratamento térmico das amostras (A) 5M, (B) 10M e (C) 20M e o aparecimento de uma nova banda, que é naturalmente dependente da concentração de manganês na amostra vítrea: quanto maior a concentração do dopante, mais rapidamente a intensidade da nova banda aumenta.

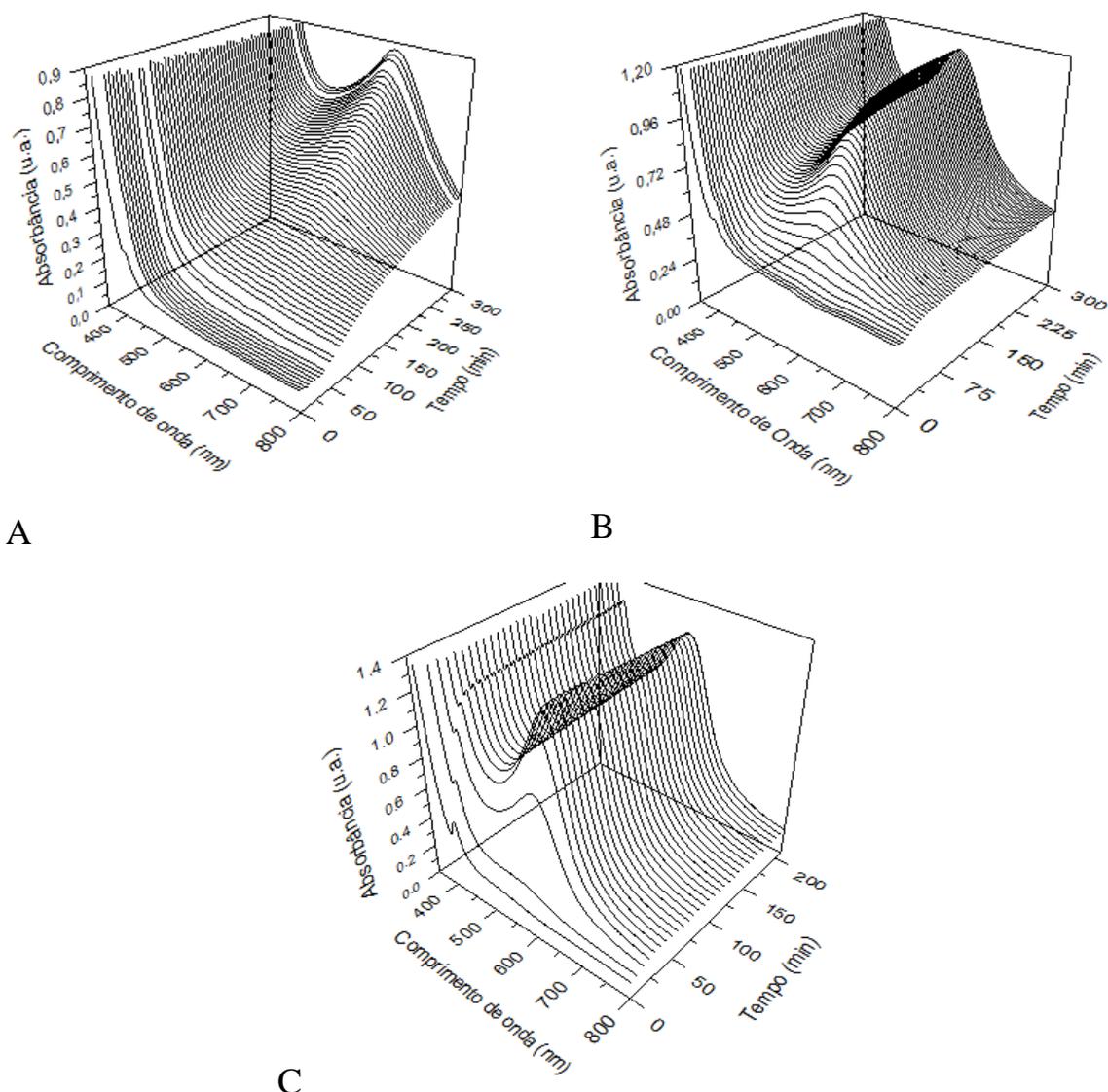


FIGURA 5.8 – Espectros de absorção obtidos durante o tratamento térmico a 500 °C das amostras dopadas (A) 10 M por 5h, (B) 10M por 5h e (C) 20M por 3h30.

A borda de absorção sofre um deslocamento para maiores comprimentos de onda sob efeito do aquecimento. Isso pode novamente ser uma evidência do aumento da quantidade de oxigênios não ligantes na amostra, que se difundem na matriz quando a temperatura aumenta, oxidando parte do  $\text{Mn}^{2+}$ .

Íons  $\text{Mn}^{3+}$  se manifestam pela coloração roxa nos vidros (YAMANE e ASAHARA, 2000), e apresentam um coeficiente de absorvidade aproximadamente 100 vezes maior que do  $\text{Mn}^{2+}$  (REISFELD et al., 1984), portanto a nova banda foi atribuída à transição do  ${}^5\text{E} \rightarrow {}^5\text{T}_2$  do  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ). A julgar pela baixa intensidade dessa transição, visto que a transição permitida é

de intensidade comparável com a proibida do  $Mn^{2+}$ , pode-se inferir que a concentração de  $Mn^{3+}$  é bastante baixa, mas quanto maior a quantidade de manganês introduzida, maior a proporção de  $Mn^{3+}$  em relação a  $Mn^{2+}$ . Na verdade, a oxidação do  $Mn^{2+}$  por difusão de oxigênio durante o tratamento térmico compete com outros dois fatores que favorecem o estado reduzido do íon: a alta temperatura, e a composição da matriz, uma vez que os vidros fosfatos proporcionam um ambiente ácido (WINTERSTEIN et al., 2013).

Enquanto a banda em 411 nm permanece fina e na mesma posição, a nova banda é larga e seu máximo varia com o tempo de tratamento térmico, como previsto no diagrama de Tanabe-Sugano. Na FIGURA 5.9 podemos ver nos espectros de absorção das amostras após o tratamento térmico que o máximo da nova banda também varia com a concentração do íon dopante, atingindo os valores 647, 577 e 555 nm para as concentrações de 5, 10 e 20 % em mol de MnO, respectivamente. O aumento da energia da transição indica que a força do campo cristalino do  $Mn^{3+}$  aumenta com a concentração dos íons dopantes, tornando maior o desdobramento dos orbitais 3d do íon  $Mn^{3+}$ . As amostras com 5 e 10 % molar foram tratadas por 5 h e a dopadas com 20 % molar MnO por 3 h 30, todas a 500 °C.

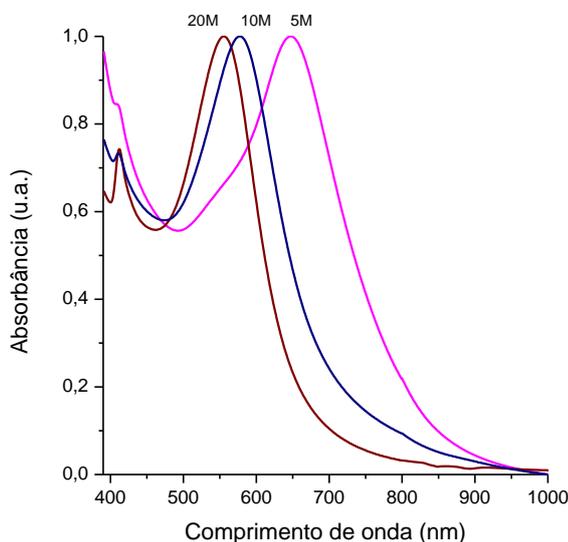


FIGURA 5.9 – Espectro de absorção das amostras vítreas após o tratamento térmico a 500 °C por 5h das amostras 5M e 10M e 3h30 da amostra 20M.

## 5.6 – Espectroscopia M-Lines

O índice de refração foi medido utilizando o comprimento de onda de 543,5 nm, e os valores podem ser observados na FIGURA 5.10. O aumento da concentração do íon dopante reduziu o índice de refração inicialmente igual a 1,8690 na amostra 05M para 1,8462 na amostra 20M. O valor permanece praticamente constante até a amostra 5M, mas a partir dessa amostra o decréscimo passa a ser acentuado. De fato os íons  $Mn^{2+}$  não apresentam a relação massa/carga grande o suficiente para serem considerados elementos polarizáveis, e seu raio iônico de 83 pm (SHANNON, 1976) não é pequeno o bastante para polarizar a nuvem eletrônica dos átomos vizinhos. Somado a isso, a redução da quantidade total de  $Pb^{2+}$  da matriz pela introdução do dopante pode também ser uma razão dessa queda do índice de refração. Uma outra justificativa pode estar ligada à nova banda no espectro Raman em ~850 nm. Se essa banda estiver ligada à entrada do  $Mn^{2+}$  na rede vítrea, e não simplesmente os interstícios, a redução do seu caráter iônico e aumento do caráter covalente, reduziria ainda mais seu poder polarizante.

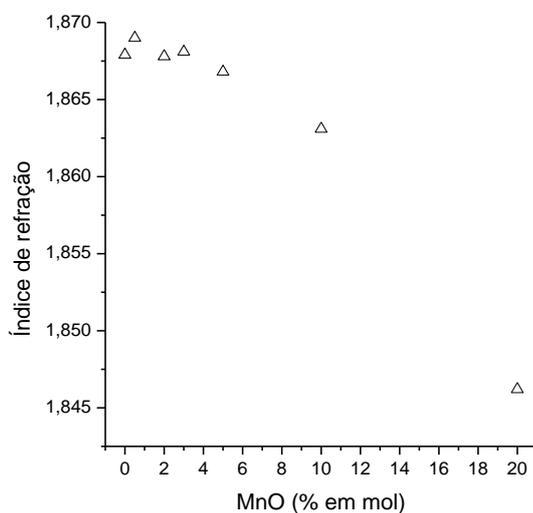


FIGURA 5.10 – Índice de refração das amostras dopadas com diferentes concentrações de MnO (em % molar).

## 5.7 – Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura

Como dito anteriormente, os difratogramas de raios X podem determinar se um material pertence à classe dos vidros. De fato os difratogramas das amostras vítreas mostraram apenas o halo característico de material não cristalino. Por sua vez, o tratamento térmico da amostra 10M por 500 °C resultou em uma vitrocerâmica. Na FIGURA 5.11 é possível ver picos característicos de estrutura cristalina. A comparação dos picos obtidos com uma base de dados (programa Search-Match) nos leva a acreditar que duas estruturas conhecidas cristalizaram,  $\text{SbPO}_4$  (JCPDF 35-829) e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (JCPDF 71-636). Sendo a matriz vítrea composta majoritariamente por  $\text{SbPO}_4$ , é natural que haja cristalização do mesmo. Por outro lado, a presença de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  era o objetivo do trabalho, uma vez que esse composto é magnético, por apresentar o mesmo arranjo estrutural da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

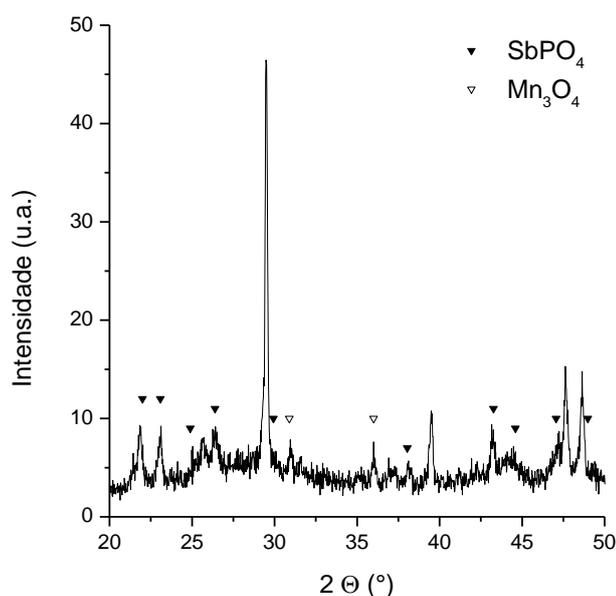


FIGURA 5.11 – Difratograma de raios X da amostra 10M, tratada termicamente por 5 horas a 500 °C.

Depois de detectada a presença de cristais, as superfícies da amostra bem como de uma secção transversal foram analisadas com um microscópio de varredura. A FIGURA 5.12 mostra a imagem da superfície, onde se podem ver cristais da ordem de 2  $\mu\text{m}$ . A imagem da secção transversal, por sua vez, não

mostrou indícios de cristais presentes, o que nos leva a acreditar que a cristalização ocorre a partir da superfície da amostra.

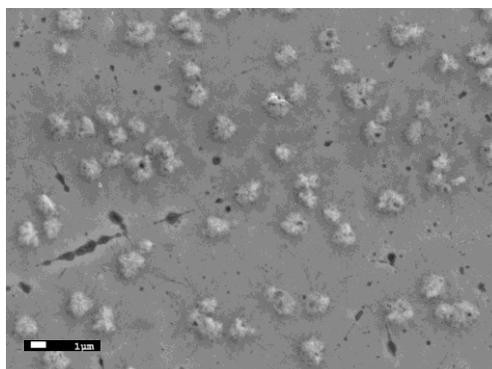


FIGURA 5.12 – Imagem obtida em um MEV da superfície da amostra 10M após o tratamento térmico a 500 °C por 5 h.

## 5.8 – Microscopia de força magnética

A análise magnética da superfície foi feita com um microscópio de força magnética. O resultado obtido é qualitativo, e pode ser observado pela diferença de cor da imagem. A FIGURA 5.13 mostra as imagens obtidas da análise da amostra 10M antes e após tratamento térmico de 12 h a 500 °C. Nota-se da FIGURA 5.13-B que antes do tratamento térmico a amostra não apresenta sinal magnético algum, enquanto que após o tratamento térmico aparece um gradiente de coloração que se assemelha à imagem da topografia.

Já a amostra 20M não mostrou sinal algum após tratamento térmico de 12 h. Então a amostra foi submetida a mais 12 h de tratamento a 500 °C, e as imagens de topografia e sinal magnético antes e após o tratamento térmico encontram-se na FIGURA 5.13. Novamente não há gradiente algum de cor na FIGURA 5.14-B, enquanto que na FIGURA 5.14-C e na FIGURA 5.14-D nota-se uma relação entre a topografia e a resposta magnética.

Possivelmente, o reaquecimento da amostra acima de  $T_g$  gerou estruturas magnéticas que alteraram também a superfície da amostra.

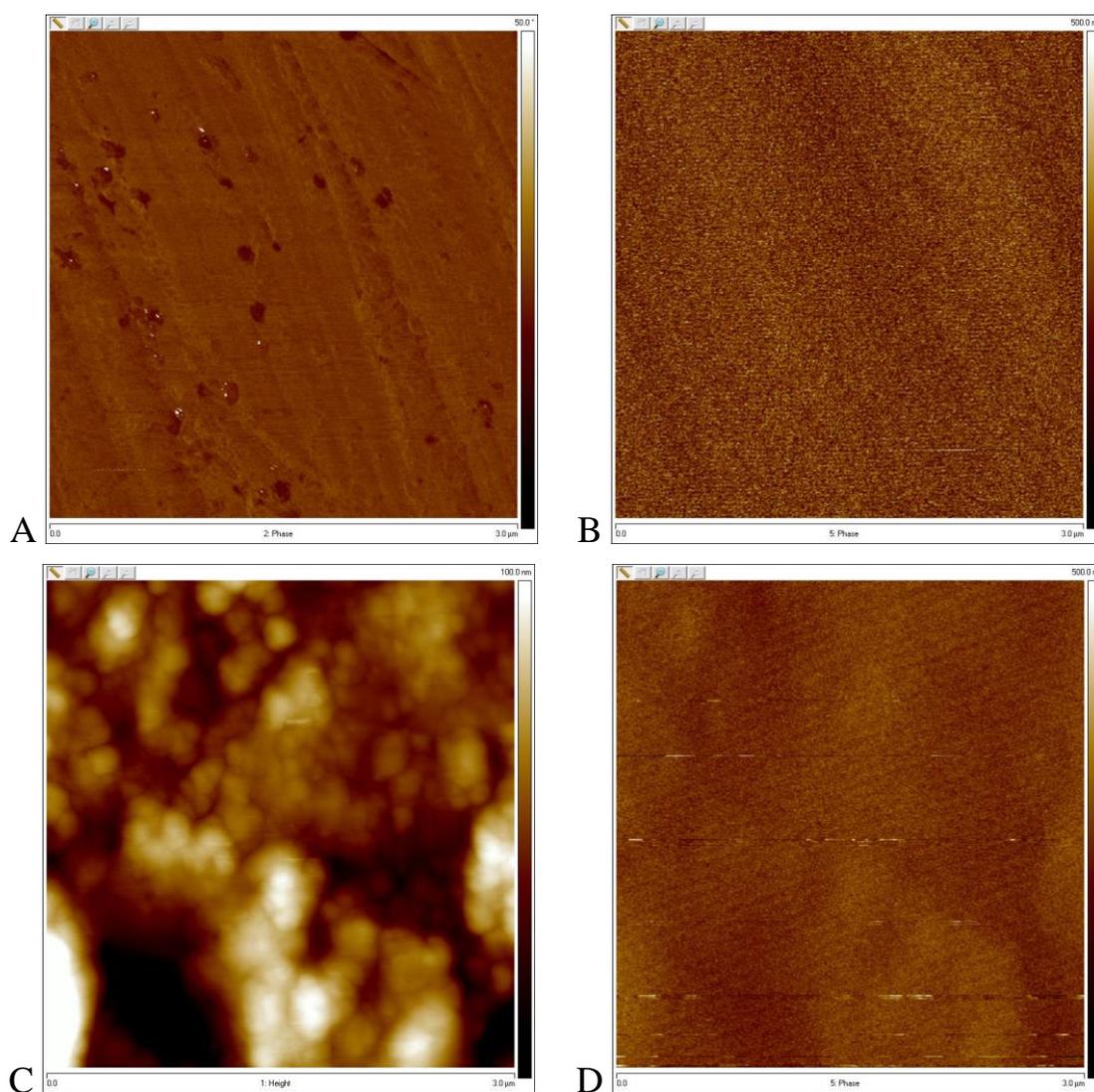


FIGURA 5.13 – (A) Topografia e (B) resposta magnética da amostra 10M antes do tratamento térmico; (C) Topografia e (D) resposta magnética da amostra 10M após tratamento térmico de 12 h a 500 °C.

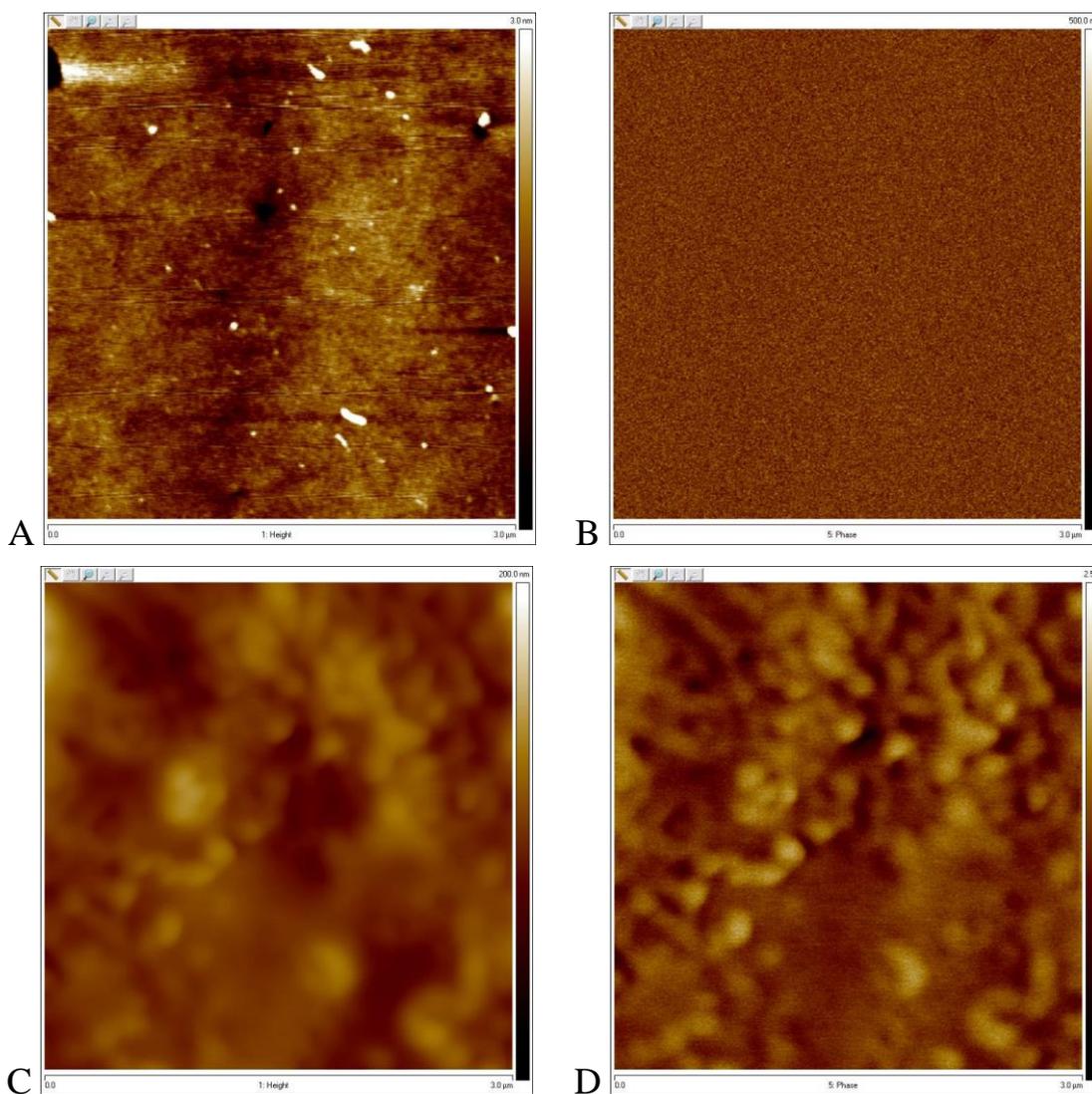


FIGURA 5.14 – (A) Topografia e (B) resposta magnética da amostra 20M antes do tratamento térmico; (C) Topografia e (D) resposta magnética da amostra 20M após tratamento térmico de 24 h a 500 °C.

## 5.9 – Conclusões parciais

As análises térmicas mostraram que a presença do íon manganês aumenta a estabilidade térmica bem como a dureza da estrutura, além de alargar e diminuir a intensidade do pico de cristalização.

Pela observação da fraca coloração inferiu-se que a simetria local dos íons  $Mn^{2+}$  na matriz é um octaedro distorcido, resultado que está de acordo com as observações das medidas de EPR e espectroscopias eletrônicas. O íon provavelmente atua como agente modificador, aumentando o número de oxigênios não ligantes e deslocando a borda de absorção para maiores comprimentos de onda.

A nova banda que aparece em ~850 nm nas medidas de espectroscopia Raman para as amostras 5M, 10M e 20M, pode caracterizar uma mudança na estrutura do vidro. A redução acentuada do índice de refração a partir de 5M pode estar associada à formação dessa banda. Além da redução de  $Pb^{+2}$  na composição total, o qual é o maior responsável pelo aumento do índice de refração da matriz estudada, o íon  $Mn^{2+}$  provavelmente passa a ocupar sítios da rede vítrea e a redução do seu caráter iônico reduz ainda mais seu poder polarizante.

O tratamento térmico muda a cor das amostras mais concentradas devido à oxidação do  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$ , e uma nova banda de absorção aparece na região do visível, atribuída ao  $Mn^{3+}$  em sítio octaédrico. O difratograma de raios X mostra que a amostra 10M cristalizou após o tratamento térmico de 500 °C por 5 h, mas pelas imagens de MEV observou-se que os cristais encontram-se presentes apenas na superfície da amostra, permitindo concluir que a cristalização ocorre a partir da superfície. Finalmente, a topografia e o sinal magnético das amostras 10M e 20M parecem estar conectadas, como observado nas imagens de MFM. O íon  $Mn^{3+}$  produzido após o tratamento térmico provavelmente compõe a estrutura cristalina do  $Mn_3O_4$ , responsável pela resposta magnética observada.

## 6 – Estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO-Fe}_2\text{O}_3$

Para estudar o sistema contendo ferro, maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) foi sintetizada como descrito no Capítulo 3, e adicionada à matriz nas proporções descritas pela TABELA 6.1.

TABELA 6.1 – Quantidades em % molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionados à matriz vítrea  $(1-x)(70 \text{ SbPO}_4\text{-}10 \text{ ZnO}\text{-}20 \text{ PbO}) \times \text{Fe}_2\text{O}_3$

Nome	Quantidade (%molar)
0MF	0
05F	0,5
2F	2
3F	3
5F	5
10F	10

### 6.1 – Análise Térmica

As amostras dopadas com ferro foram submetidas à análise térmica, e o resultado pode ser visto na FIGURA 6.1. Assim como as amostras dopadas com Mn, a  $T_g$  tende a aumentar com a concentração de Fe, embora não da mesma maneira, tornando a estrutura vítrea mais rígida. Quanto à cristalização, nota-se que quando a concentração é de até 3 % molar de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o ferro induz uma separação de fase e cristalização da matriz vítrea, e o pico de cristalização é visto em um valor menor de temperatura, apesar de  $T_x$  ser um pouco maior que na amostra sem dopantes. Com o aumento de maghemita para 5 e 10 % molar, o pico de cristalização desloca-se novamente para temperaturas mais altas e praticamente desaparece, tornando-se largo e de baixa intensidade.

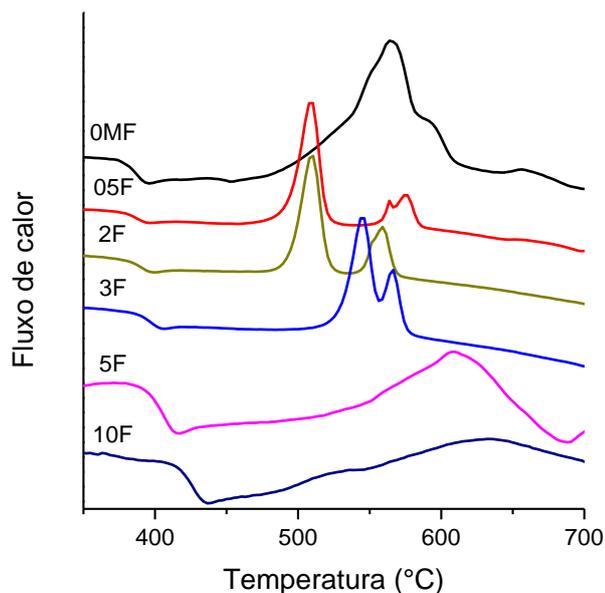


FIGURA 6.1 – Análise térmica das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Dessas observações pode-se inferir que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  atua como indutor de cristalização em pequenas quantidades, porém em altas concentrações favorece a desorganização da estrutura vítrea e o material torna-se mais resistente à cristalização.

Na FIGURA 6.2 podemos ver com clareza a tendência dos valores de  $T_g$  e  $T_x$ , assim como do parâmetro de estabilidade térmica. Este aumenta significativamente para concentrações de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maiores que 3 % molar.

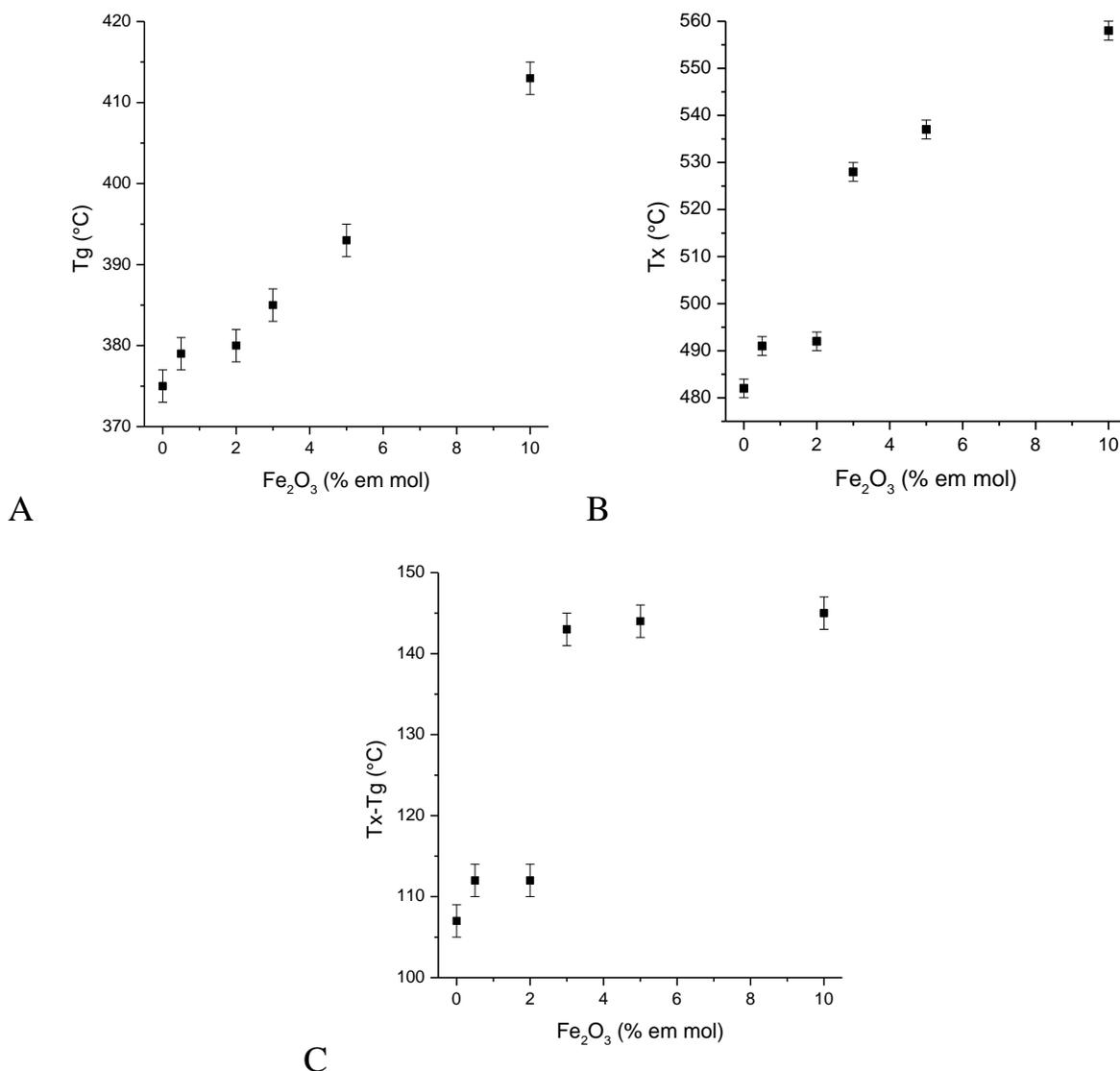


FIGURA 6.2 – Variação das temperaturas características (A)  $T_g$  e (B)  $T_x$  e (C) do parâmetro de estabilidade das amostras dopadas com diferentes concentrações de maghemita.

## 6.2 – Espectroscopia Raman

A análise estrutural das amostras dopadas com ferro incluiu também a espectroscopia Raman, e os espectros encontram-se na FIGURA 6.3. Novamente as bandas podem ser atribuídas como publicado por NALIN et al. (2004), e as curvas não apresentam variação alguma com o aumento do teor de ferro na amostra. Não há, portanto, nenhuma evidência de que o aumento da concentração de maghemita possa estar modificando a estrutura da matriz vítrea.

Como o ferro não apresenta efeito de luminescência significativo, a banda em  $1100\text{ cm}^{-1}$  permanece nítida mesmo nas amostras mais concentradas nesse dopante.

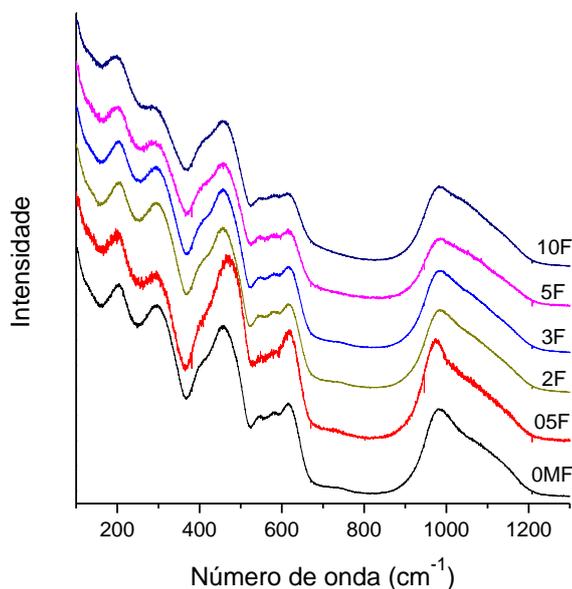


FIGURA 6.3 – Espectros Raman das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de maghemita.

### 6.3 – Ressonância Paramagnética Eletrônica

As amostras contendo ferro foram também analisadas por EPR, e os espectros podem ser vistos na FIGURA 6.4. Apesar de ambas as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  geralmente coexistirem nos vidros, (BERGER et al., 1995) a técnica de EPR normalmente não detecta íons  $\text{Fe}^{2+}$ . Desse modo, todos os sinais observados foram atribuídos ao íon  $\text{Fe}^{3+}$ .

O íon paramagnético  $\text{Fe}^{3+}$  da maghemita, da mesma forma que o  $\text{Mn}^{2+}$  em  $\text{MnO}$ , tem configuração eletrônica  $3d^5$ , e na forma spin alto ( $S = 5/2$ ) seu estado fundamental também é representado por  ${}^6S_{5/2}$ . A diferença entre os íons metálicos é que o spin do núcleo do isótopo de  $\text{Fe}^{3+}$  mais abundante é nulo, portanto não apresenta efeito da interação hiperfina. Assim, o Hamiltoniano de spin que descreve o espectro do  $\text{Fe}^{3+}$  é representado por (4) (CASTNER, 1960).

$$\mathcal{H} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{S} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_x^2 + S_y^2) \quad (4)$$

O primeiro termo se refere à interação Zeeman, e os dois últimos à separação de campo nulo, já que o íon tem mais de um elétron paramagnético ( $S > 1/2$ ).

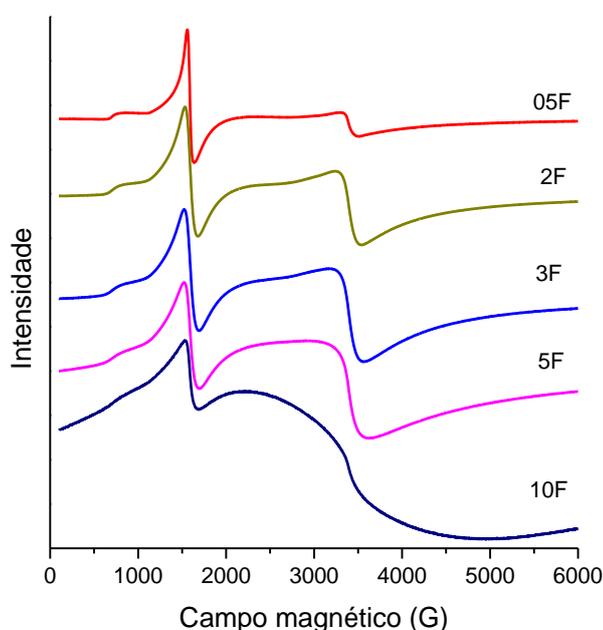


FIGURA 6.4 – Espectro de EPR das amostras contendo desde 0,5 até 10 % molar de maghemita.

O espectro de EPR do íon  $\text{Fe}^{3+}$  geralmente se caracteriza por quatro sinais típicos de absorção, em  $g \sim 9,7$ ,  $g \sim 6$ ,  $g \sim 4,3$  e em  $g \sim 2$ . O ombro em  $g \sim 9,7$  é atribuído a íons férricos diluídos, isolados em sítios de simetria rômbrica (BERGER et al., 2000; ELISA et al., 2011). A linha em  $g \sim 6$  é atribuída à distorção axial dos íons paramagnéticos vizinhos, ausente nas medidas das amostras desse trabalho – este sinal normalmente se faz presente em amostras orgânicas. Já a ressonância em  $g \sim 4,3$  é atribuída a íons  $\text{Fe}^{3+}$  isolados em simetria tetraédrica ou octaédrica com distorção rômbrica (GRISCOM, 1980; GAN e LIU, 1987), e para dipolos paramagnéticos muito diluídos, ou seja, quando a concentração do íon é pequena, a forma da linha é uma Lorentziana. À medida que a concentração do íon  $\text{Fe}^{3+}$  aumenta, a linha em 4,3 torna-se mais larga, e a distribuição passa a ser uma Gaussiana (KITTEL e ABRAHAMS, 1953). Tanto a ressonância em  $g \sim 9,7$  como em  $g \sim 4,3$  são características de  $\text{Fe}^{3+}$  incorporados

na matriz vítrea, sujeitos a um campo cristalino relativamente forte de simetria ortorrômbica (BERGER et al., 1995; BERGER et al., 2000; ELISA et al., 2011).

Por sua vez, o sinal em  $g \sim 2$  está associado à concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  e sua morfologia também muda significativamente: o aumento da concentração faz com que o sinal torne-se cada vez mais largo, como observado também em vidros boratos (BERGER et al., 1995). Quando a concentração do íon é baixa, a ressonância é atribuída a íons isolados em sítios de campo cristalino forte, enquanto que em altas concentrações, pode indicar a formação de micro agregados ou clusters iônicos com forte interação de troca (BERGER et al., 1995; SCHOLZ et al., 2001), em que os íons estão sujeitos a um campo cristalino fraco (ARDELEAN et al., 2003; BERGER et al., 1995). Os íons  $\text{Fe}^{3+}$  não incorporados na rede vítrea também podem contribuir para a linha em  $g \sim 2$  (BERGER et al., 1995; ELISA et al., 2011).

O sinal intenso em  $g \sim 4,3$  e o sinal fraco em  $g \sim 2,0$  têm sido observado anteriormente em vidros fosfatos (ARDELEAN et al., 2005; BERGER et al., 1995; BERGER et al., 2000).

## 6.4 – Espectroscopia Eletrônica de Absorção na região do UV/Vis/NIR

A amostra 05F apresenta uma coloração amarela forte, que se intensifica até ficar preta, quando a concentração é de 10 % em mol. Na FIGURA 6.5-A pode-se observar os espectros de absorção das amostras dopadas com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em diferentes concentrações, e na FIGURA 6.5-B estão as fotos das amostras. Devido à escura coloração, já se esperava que a borda de absorção estivesse em um valor de comprimento de onda alto, e de fato esta se encontra inicialmente perto de 500 nm, deslocando-se para menores energias à medida que o teor de Fe na amostra aumenta. A FIGURA 6.5-C é uma ampliação do espectro da FIGURA 6.5-A, na qual se nota que a partir de 2 % em mol de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  duas bandas, em 1100 e 2100 nm, já estão presentes.

As duas bandas largas observadas são atribuídas ao íon  $\text{Fe}^{2+}$  octaédrico ( $d^6$ ) (NAVARRO, 2003). É possível que a segunda caracterize uma intervalência  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Sabe-se que o íon férrico está presente pelas análises

de EPR, bem como pela cor característica das amostras vítreas, mas suas bandas são mais energéticas e estão encobertas pela borda de absorção, que caracteriza a transferência de carga  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

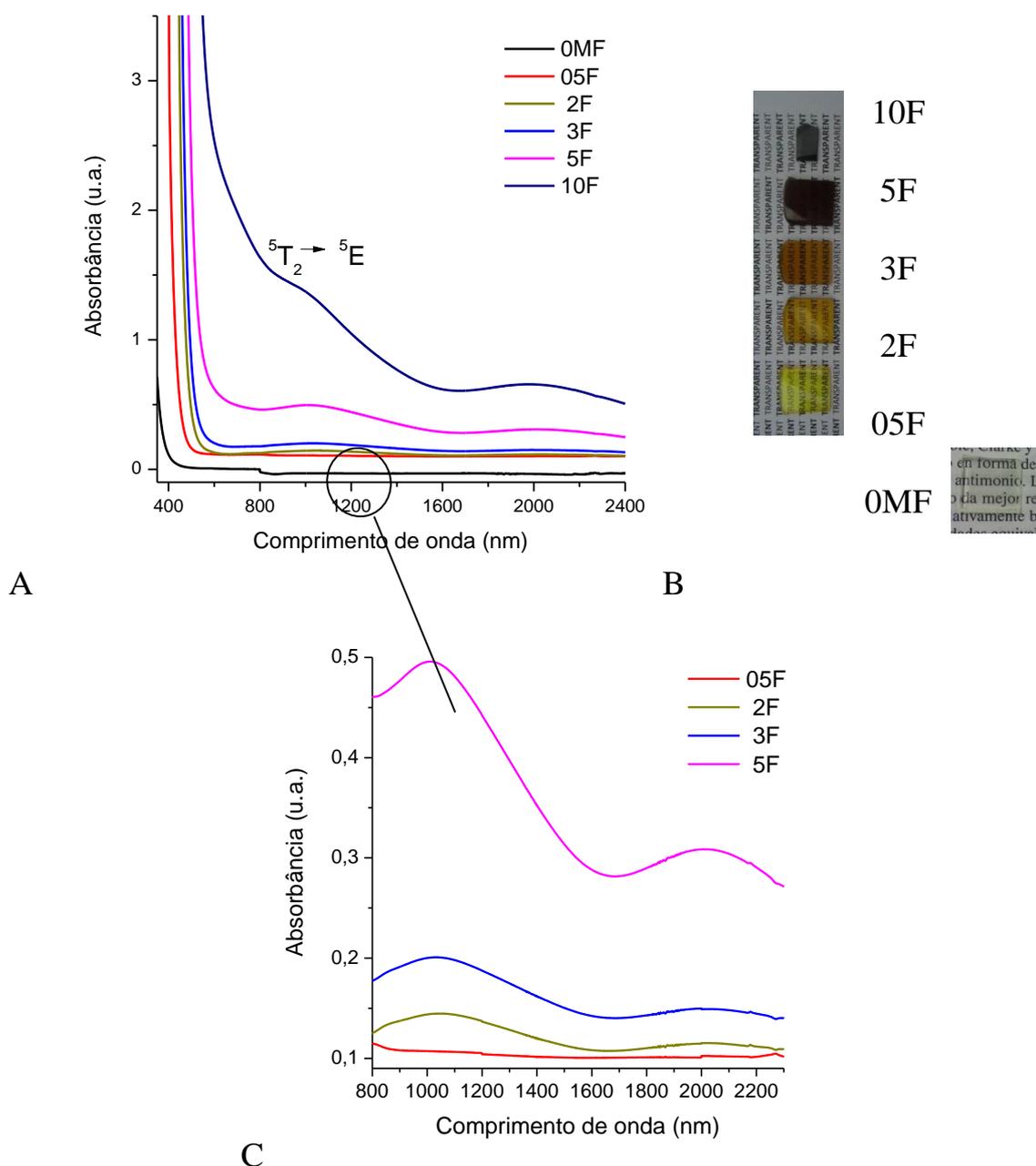


FIGURA 6.5 – (A) Espectros de absorção das amostras vítreas dopadas com diferentes concentrações de maghemita; (B) Fotos das amostras dopadas com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; (C) Ampliação dos espectros para visualização das bandas pouco intensas das amostras menos concentradas.

## 6.5 – Espectroscopia M-Lines

Os valores de índice de refração das amostras vítreas dopadas com ferro encontram-se na FIGURA 6.6. O aumento é linear e pode ser explicado pela capacidade dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  de polarizar os átomos vizinhos. Seus raios iônicos, 78 e 64,5 pm respectivamente (SHANNON, 1976), são ambos menores que os do  $\text{Mn}^{2+}$  (83 pm), conferindo aos íons metálicos propriedade polarizadora, capaz de distorcer a nuvem eletrônica dos átomos vizinhos. Além disso, não há evidência alguma de que os íons de ferro estejam ocupando sítios da rede vítrea, como possivelmente ocorre com os íons de manganês.

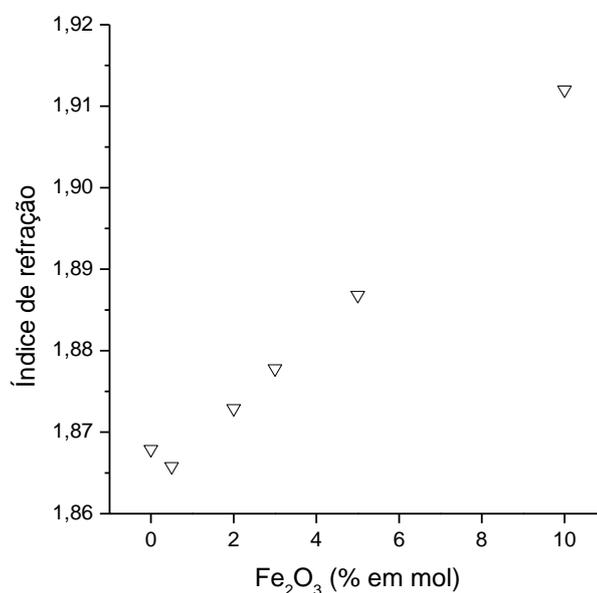


FIGURA 6.6 – Índice de refração das amostras dopadas com diferentes concentrações de maghemita.

## 6.6 – Difração de Raios X e Microscopia óptica

O difratograma das amostras dopadas com ferro mostrou apenas o halo característico de estruturas não cristalinas, caracterizando-as como vítreas. O tratamento térmico da amostra 10M a 500 °C por 5 h não apresentou picos de difração característicos de materiais cristalinos. Por essa razão, foi aumentado o tempo do tratamento térmico para até 8 dias e 15 h a 500 °C e um novo

difratograma foi produzido, apresentado na FIGURA 6.7, o qual revela a presença de cristais. Os picos foram atribuídos à cristalização de  $\text{SbPO}_4$  (JCPDF 35-829).

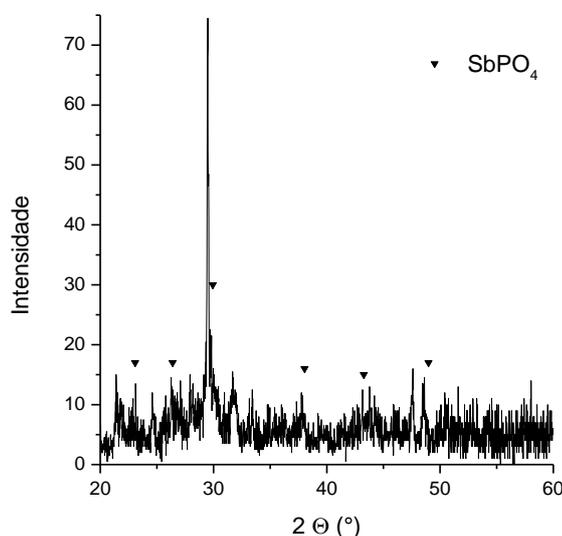


FIGURA 6.7 – Difratograma de raios X da amostra 10F, tratada termicamente por até 8 dias e 15 h a 500 °C a 500 °C.

Para visualizar os cristais difratados por raios X, observou-se a amostra com um microscópio óptico, e a imagem obtida está retratada na FIGURA 6.8. Embora a amostra tenha ficado bastante escura pela alta concentração de Fe presente, foi possível perceber a forma e o tamanho, relativamente grande, do cristal formado na amostra 10F.

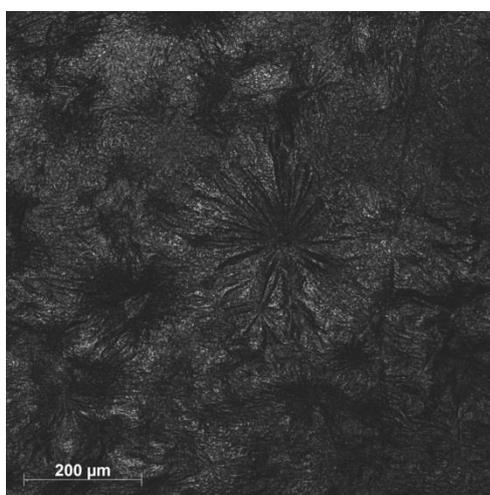


FIGURA 6.8 – Microscopia óptica da amostra 10F após o tratamento térmico de 8 dias e 15 h.

## 6.7 – Conclusões parciais

Assim como ocorre com as amostras dopadas com manganês, as análises térmicas mostraram que a presença do ferro aumenta tanto a estabilidade térmica como a temperatura de transição vítrea. Apesar de deslocar o pico de cristalização para valores menores de temperatura em pequenas concentrações, as amostras 5F e 10F apresentaram um pico de cristalização alargado e de intensidade reduzida.

A coloração das amostras revela a presença de  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto que os espectros de absorção sugerem a presença de  $\text{Fe}^{2+}$  em simetria octaédrica. Por sua vez, as análises de EPR indicam a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  em simetrias locais variadas, e formação de micro-agregados do íon à medida que a concentração aumenta.

Embora a diferença de raios iônicos entre o  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  seja pequena em relação aos raios de  $\text{Mn}^{2+}$ , o índice de refração aumenta à medida que a concentração de Fe, chegando a alcançar 1,92 na amostra 10F. Por outro lado, a espectroscopia Raman não revelou mudança estrutural à medida que o ferro foi acrescido à composição vítrea.

Pelo difratograma de raios X da amostra 10F tratada termicamente só se pode concluir que houve cristalização da matriz, e o cristal é bastante grande, como visto por microscopia óptica. Entretanto, não foi possível identificar se cristalizou alguma fase magnética.

## 7 – Estudo do sistema $\text{SbPO}_4\text{-ZnO-PbO-MnO-Fe}_2\text{O}_3$

Amostras contendo as duas espécies, Mn e Fe, foram preparadas com a finalidade de estudar a variação do seu comportamento e propriedades em relação às amostras dopadas com apenas uma das espécies. As medidas não incluíram a EPR pelo fato de que ambos  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  apresentam sinal em  $g \sim 2$ , tornando a leitura do espectro confusa. As medidas de luminescência também mostraram que o ferro anula a luminescência do manganês nas proporções estudadas, portanto os espectros não são mostrados nessa dissertação.

A TABELA 7.1 mostra as quantidades em porcentagem molar de MnO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionados à matriz. A forma de obtenção dos componentes foi a mesma utilizada para as outras composições, descrita nos Capítulos anteriores.

TABELA 7.1 – Quantidades em % molar de MnO e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  adicionados à matriz vítrea, respectivamente, mantendo sempre a % molar total equivalente a 100 %

Nome	Quantidade (% molar)
0MF	0 – 0
4M3F	4 – 3
4M4F	4 – 4
4F5F	4 – 5
12M9F	12 – 9

### 7.1 – Análise Térmica

Os gráficos de análise térmica das amostras contendo manganês e ferro podem ser vistos na FIGURA 7.1. Verificamos que para as três menores concentrações de Mn e Fe não ocorrem variações significativas na  $T_g$ , o valor se mantém na faixa de  $394 \pm 2$  °C. O pico de cristalização dessas amostras é bastante largo e se desloca ligeiramente para maiores temperaturas à medida que a concentração de ferro aumenta. Esse deslocamento com o aumento da

concentração de ferro também foi observado nas amostras contendo apenas ferro. Por outro lado, o aumento da concentração dos óxidos, amostra 12M9F, leva ao aumento do valor de  $T_g$  para 422 °C. Seu pico de cristalização é mais acentuado, e  $T_x$  pôde ser encontrado em 617 °C. Novamente o parâmetro de estabilidade térmica é maior que o da matriz vítrea sem dopantes, chegando a quase 200 °C.

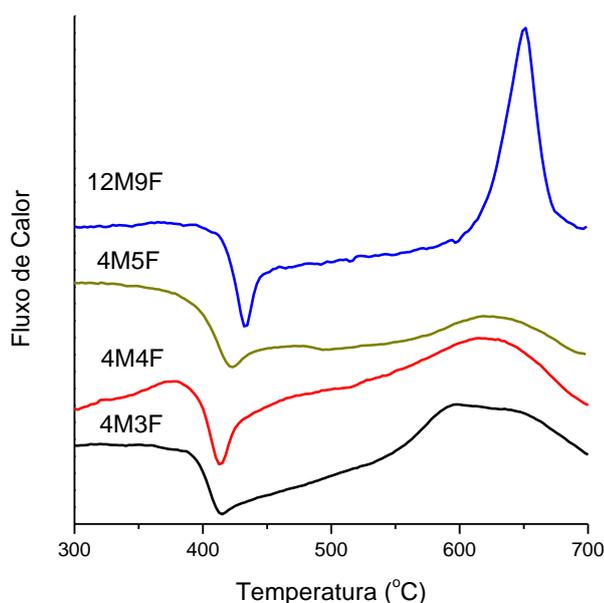


FIGURA 7.1 – Análise térmica das amostras dopadas com ferro e manganês.

## 7.2 – Espalhamento Raman

Os espectros Raman das amostras contendo manganês e ferro podem ser vistos na FIGURA 7.2, em que não se nota diferença alguma quando são comparados aos espectros das amostras contendo apenas ferro (Capítulo 6.4), mesmo na amostra 12M9F, em que a concentração de ferro e manganês é relativamente alta. Essa ocorrência permite sugerir que não há mudanças notáveis na estrutura do vidro com a variação de concentração dos íons dopantes quando o ferro está presente, ou se a mudança ocorre é muito sutil e menor que o limite de detecção da espectroscopia Raman. Observa-se também que na presença de ferro, a luminescência do manganês sofre interferência do ferro e desaparece.

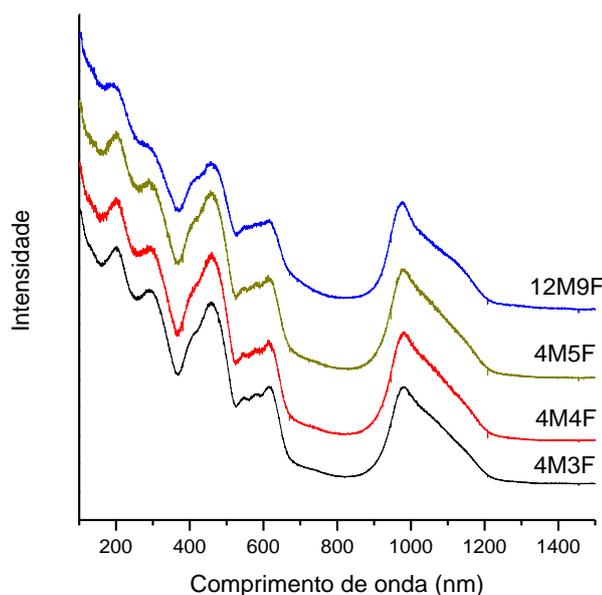


FIGURA 7.2 – Espectros Raman das amostras contendo manganês e ferro.

### 7.3 – Espectroscopia Eletrônica de absorção na região do UV/Vis/NIR

As amostras dopadas com manganês e ferro foram também submetidas à espectroscopia nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, e os espectros podem ser observados na FIGURA 7.3-A. Apenas as bandas que caracterizam o ferro podem ser visualizadas, em 1100 e 2100 nm, já que a borda de absorção encobre a banda de  $Mn^{2+}$  em 411 nm observada anteriormente nas amostras contendo apenas com manganês (Capítulo 5). Embora a banda de absorção de  $Fe^{3+}$  também seja mais energética que a borda de absorção do vidro, pela cor das amostras, FIGURA 7.3-B, não se pode negar que há  $Fe^{3+}$  nas amostras preparadas. Observa-se também um escurecimento do material vítreo à medida que o teor de ferro aumenta.

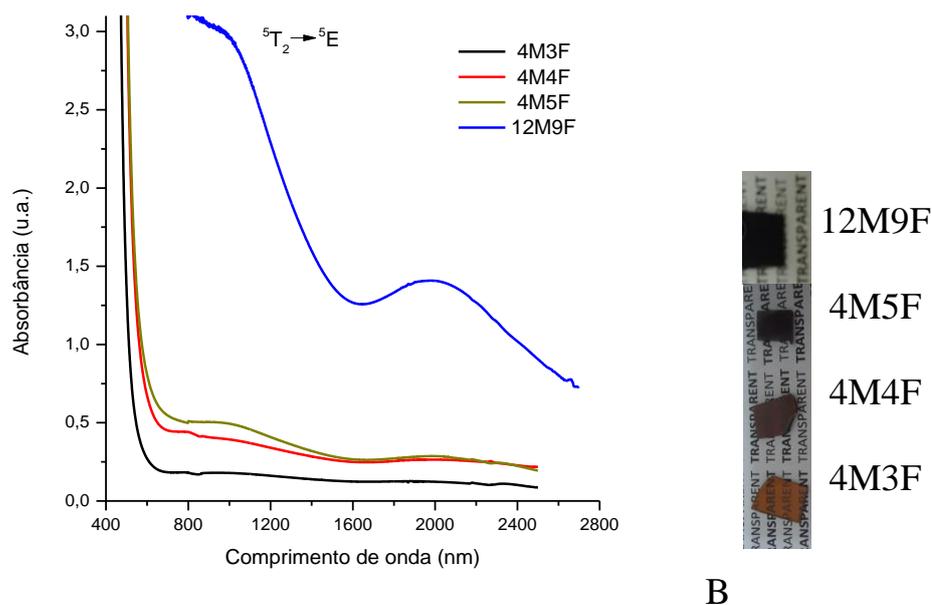


FIGURA 7.3 – (A) Espectros de absorção e (B) fotos das amostras dopadas com manganês e ferro.

As amostras também foram submetidas a tratamento térmico controlado por 5 h a 500 °C, mas nenhuma diferença foi observada nas curvas de absorção das amostras 4M4F e 4M5F. Apenas o espectro da amostra 4M3F apresentou uma nova banda, em 616 nm como mostrado na FIGURA 7.4-A, a qual foi atribuída à transição  ${}^5E \rightarrow {}^5T_2$  do íon  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ) spin alto. O tratamento térmico fez com que a amostra, inicialmente de um tom marrom claro, se tornasse esverdeada sem deixar de ser translúcida, embora a foto da FIGURA 7.4-B não deixe isso tão evidente. A cor foi atribuída à mudança de estado de oxidação do  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$ . Como ocorreu com a amostra 5M, que mudou de amarelo pálido para azul, na amostra 4M3F a cor azul da mudança se manifesta como verde devido à coloração do ferro presente.

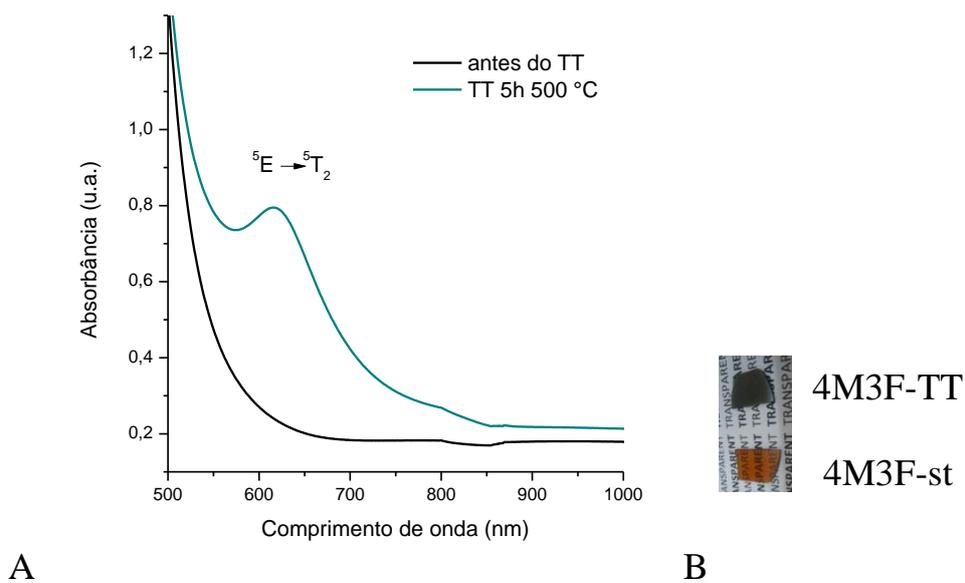


FIGURA 7.4 – Espectro de absorção da amostra 4M3F antes e após o tratamento térmico a 500 °C por 5 h.

## 7.4 – Espectroscopia M-Lines

O índice de refração das amostras é crescente com o aumento de teor de ferro, como observado na FIGURA 7.5.

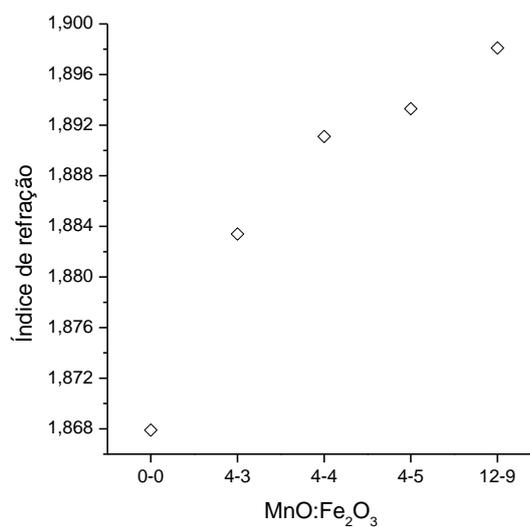


FIGURA 7.5 – Índice de refração das amostras dopadas com MnO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diferentes porcentagens molar.

Embora a dopagem de apenas manganês tenha reduzido os valores de índice de refração, quando manganês e ferro são adicionados à matriz a presença de manganês não reduz o índice de refração em relação aos valores obtidos para as amostras dopadas apenas com ferro. Pelo contrário, o índice de refração é ligeiramente maior quando a amostra contém os dois íons. Isso fica evidente na TABELA 7.2.

TABELA 7.2 – Índice de refração das amostras contendo ferro e ferro/manganês

Dopagem com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Índice de refração		Dopagem com MnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0MF	1,8679		0MF
05F	1,8658		
2F	1,8729		
3F	1,8778	1,8834	4M3F
		1,8911	4M4F
5F	1,8868	1,8933	4M5F
10F	1,9120	1,8981	12M9F

## 7.5 – Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X das amostras dopadas com manganês e ferro tratadas por 5 h a 500 °C apresentaram apenas o halo característico de material amorfo, sem alterações em relação aos difratogramas das amostras vítreas. Entretanto, um tratamento térmico a 537 °C por 24 h deixou a amostra turva e os difratogramas da FIGURA 7.6 foram obtidos. Na FIGURA 7.6-A encontra-se o perfil de difração da amostra 4M3F, e na FIGURA 7.6-B da amostra 4M5F. A amostra 4M3F pode conter SbPO<sub>4</sub> (JCPDF 35-829) e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDF 71-636), enquanto que picos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (JCPDF 3-862) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDF 2-919), além de SbPO<sub>4</sub> (JCPDF 35-829) podem ser encontrados na amostra 4M5F.

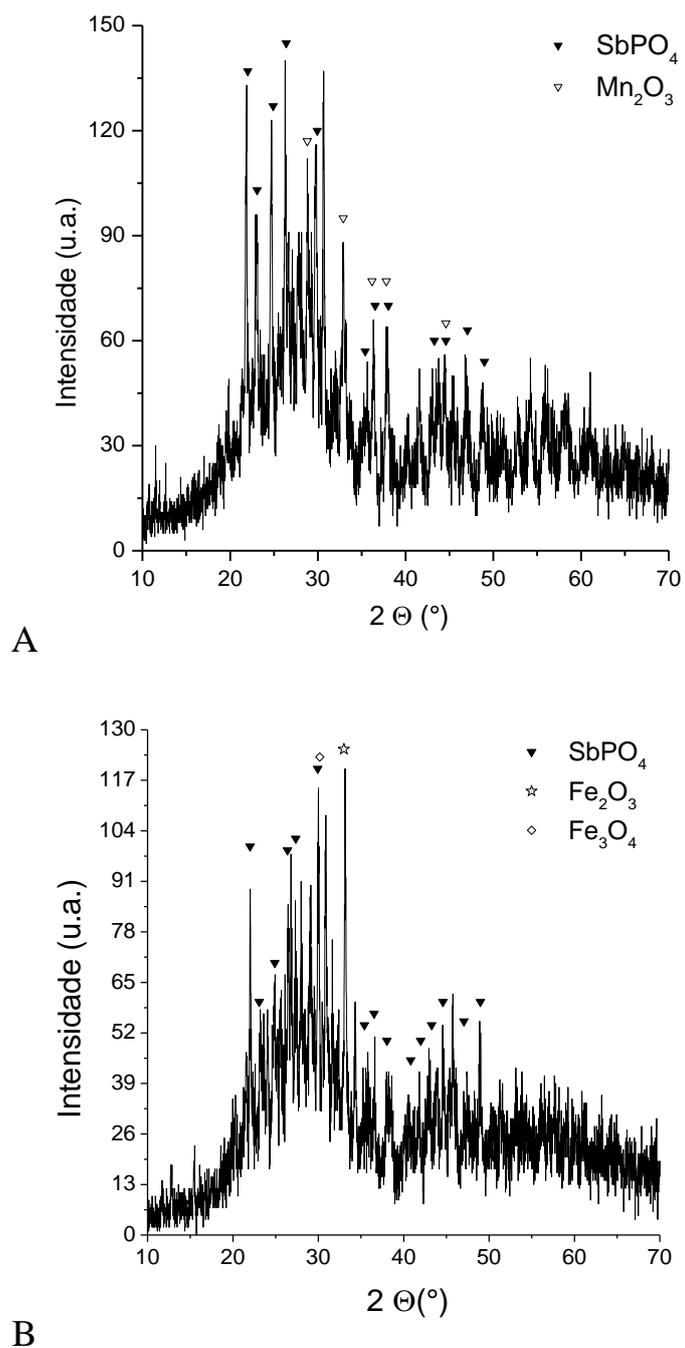


FIGURA 7.6 – Difratoigramas de raios X das amostras (A) 4M3F e (B) 3M5F tratadas a 537  $^{\circ}\text{C}$  por 24 h.

## 7.6 – Microscopia de força magnética

O estudo magnético com o microscópio de força atômica foi feito apenas com a amostra 12M9F antes e após tratamento térmico de 24 h a 500 °C. As imagens da FIGURA 7.7 mostram que antes do tratamento térmico (FIGURA 7.7-B) nenhum gradiente de coloração é observado, entretanto na FIGURA 7.7-D é evidente o gradiente de cor, o que nos faz acreditar que o tratamento térmico realizado produziu estruturas magnéticas. Assim como observado nas amostras com manganês, nota-se uma relação entre a resposta magnética e a topografia da superfície, vista na FIGURA 7.7-C.

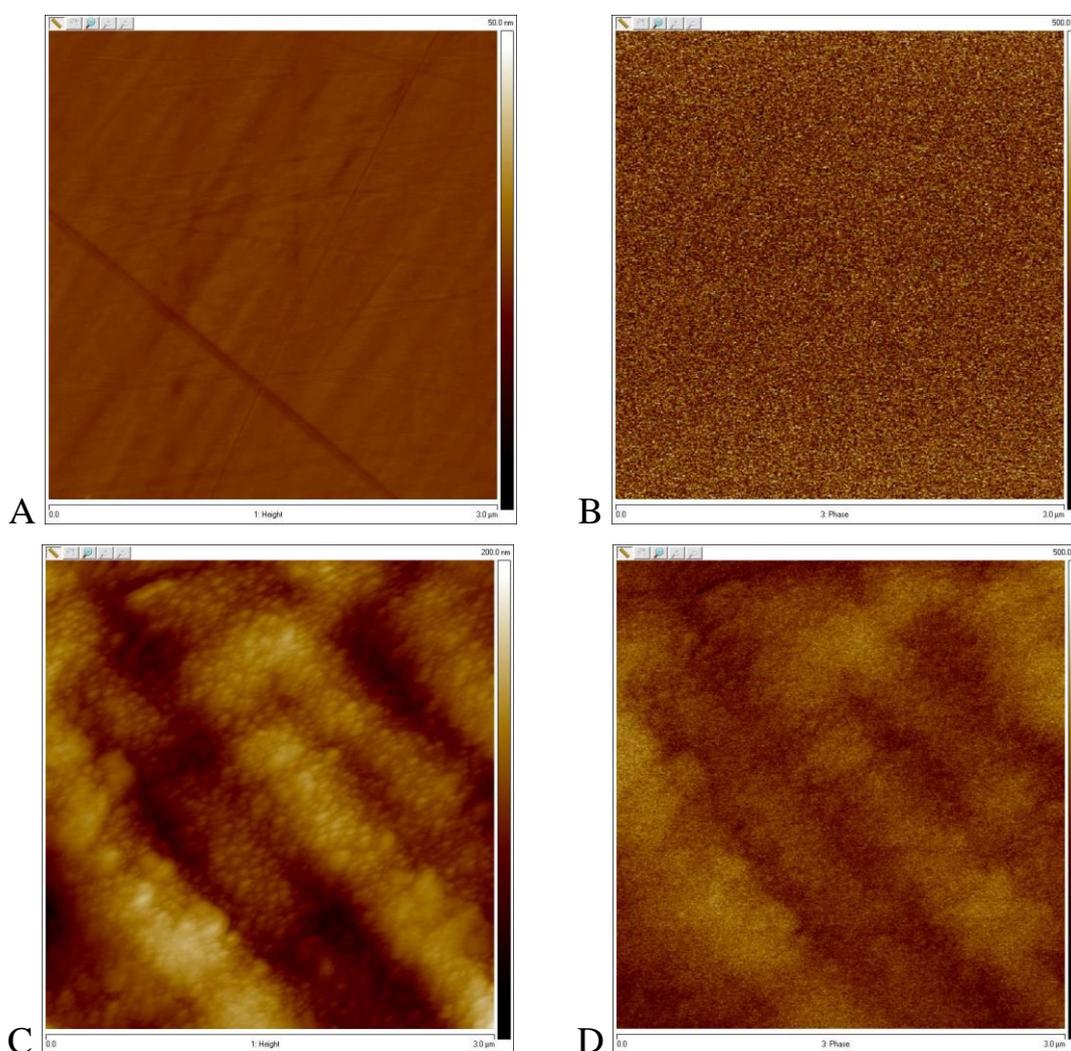


FIGURA 7.7 – (A) Topografia e (B) resposta magnética da amostra 12M9F antes do tratamento térmico; (C) Topografia e (D) resposta magnética da amostra 12M9F após tratamento térmico de 24 h a 500 °C.

## 7.7 – Conclusões parciais

Pelas curvas de análise térmica das amostras dopadas com manganês e ferro pode-se concluir que quando adicionados simultaneamente reduzem a intensidade do pico de cristalização e aumentam a estabilidade térmica do vidro mais que quando apenas uma das espécies está presente.

A coloração dessas amostras é característica de  $\text{Fe}^{3+}$ . Como a borda de absorção desses vidros está muito deslocada para o vermelho, a banda característica do  $\text{Mn}^{2+}$  não pode ser vista. Só é possível perceber as bandas que caracterizam  $\text{Fe}^{2+}$  em sítio octaédrico e intervalência  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ .

As amostras não apresentam alteração estrutural alguma nos gráficos obtidos por espectroscopia Raman, o que poderia justificar o aumento do índice de refração ainda que o manganês esteja presente.

Outra observação interessante é o aparecimento de uma nova banda em ~616 nm após o tratamento térmico de 5 h a 500 °C da amostra 4M3F. A banda foi atribuída à oxidação de  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ . Esses íons possivelmente cristalizam em  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , como é sugerido na análise de DRX.

A amostra 12M9F tratada por 24 h a 500 °C ainda está em análise por difração de raios X, entretanto as imagens de MFM sugerem que o tratamento térmico resultou em cristalização de fase(s) magnética(s).



## 8 – Conclusões

Uma nova composição vítrea foi preparada e estudada sistematicamente no que diz respeito a propriedades térmicas, ópticas e estruturais.

Devido à grande estabilidade térmica de algumas composições, associada aos elevados valores de índice de refração, os vidros apresentam características que permitem sua aplicação na síntese de fibras ópticas.

Os metais de transição Mn e Fe foram incorporados aos vidros com o intuito de estudar suas propriedades magnéticas.

O sistema vítreo contendo Mn apresentou boa estabilidade térmica e interessantes propriedades ópticas, incluindo a luminescência no visível, atribuída à presença do íon  $Mn^{2+}$ . Algumas composições foram tratadas termicamente com o intuito de cristalizar uma fase magnética e os resultados mostram a presença de uma fase de  $Mn_3O_4$ . A formação desta foi acompanhada da oxidação parcial do  $Mn^{2+}$  para  $Mn^{3+}$ , mudando a coloração do vidro. As medidas de microscopia de força magnética também sugerem a presença de uma fase magnética nos vidros a qual surge após o tratamento térmico.

O sistema vítreo contendo Fe também apresentou resultados interessantes, principalmente no que diz respeito ao aumento da estabilidade da matriz vítrea em função do aumento da concentração de ferro. Entretanto, nenhum resultado foi obtido quanto às propriedades magnéticas destes vidros.

Os vidros no sistema contendo as duas espécies paramagnéticas, Mn e Fe, apresentaram boa estabilidade térmica. Entretanto, as propriedades ópticas ficaram comprometidas e as propriedades luminescentes do Mn foram suprimidas devido à adição de Fe. Por outro lado, o tratamento térmico controlado desses vidros mostrou a formação de uma fase complexa com boa resposta magnética quando caracterizada por microscopia de força magnética.



## 9 – Perspectivas

Todos os quatro sistemas vítreos estudados neste trabalho apresentaram propriedades interessantes e que podem ser mais bem estudadas em trabalhos futuros.

As boas propriedades ópticas dos vidros, sem adição de Mn e Fe, podem ser aproveitadas tanto para a preparação de fibras ópticas como para o estudo de óptica não linear para aplicações em dispositivos fotônicos.

Quanto aos vidros contendo Mn e Fe, uma vez que as fases magnéticas possam ser bem caracterizadas, esses materiais podem ser utilizados em estudos pioneiros de spin-fotônica, onde se emprega um laser de femtosegundos para modificar o momento magnético das nanopartículas presentes na matriz possibilitando seu uso para fins de armazenamento de informações.

Tais estudos serão realizados em trabalhos futuros.



## Referências bibliográficas

- ALONZO, G.; BERTAZZI, N.; GALLI, P.; MASSUCCI, M. A.; PATRONO, P.; SAIANO, F.; "On the synthesis and characterization of layered antimony(III) phosphate and its interaction with moist ammonia and amines". *Mat. Res. Bull.*, **33**(8): 1221, 1998.
- ARAÚJO R. E.; ARAÚJO C. B.; POIRIER, G.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y. "Nonlinear optical absorption of antimony and lead oxyhalide glasses". *App. Phys. Lett.* **81**: 4694, 2002.
- ARAÚJO, C. B.; BOUDEBS, G.; BRIOIS, V.; PRADEL, A.; MESSADDEQ, Y.; NALIN, M. "Nonlinear refractive index measurements in antimony–sulfide glass films using a single beam nonlinear image technique", *Opt. Comm.*, **260**: 723, 2006.
- ARDELEAN, I.; PETEANU, M.; SIMON, V.; FILIP, S.; FLORA, M.; SIMON, S.; " Structural and magnetic properties of MnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO glasses" *J. Mat. Sci.*, **34**: 6063, 1999.
- ARDELEAN, I.; PĂȘCUȚĂ, P.; IONCU, V. "Structural and magnetic investigations of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> glass system". *Int. J. Mod. Phys. B*, **13**: 2633, 2003.
- ARDELEAN, I.; CORA, S.; LUCACEL, R. C.; HULPUS, O.; "EPR and FT-IR spectroscopic studies of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO glasses". *Solid State Sci.*, **7**: 1438, 2005.
- BERGER, R.; KLIAVA, J.; YAHIAOUI, M. EL; BISSEY, J. C.; ZINSOU, P. K.; BÉZIADE, P.; "Diluted and non-diluted ferric ions in borate glasses studied by electron paramagnetic resonance". *J. of Non-Crystall. Sol.*, **180**: 151, 1995.
- BERGER, R.; KLIAVA, J.; BISSEY, J. C. "Magnetic resonance of superparamagnetic iron-containing nanoparticles in annealed glass". *J. App. Phys.*, **87** (10): 7389, 2000.
- BIGOT, J.Y.; VOMIR, M.; BEAUREPAIR, E. "Coherent ultrafast magnetism induced by femtosecond laser pulses ". *Nature Phys.* **5**: 515, 2009.
- BOEGLIN, C.; BEAUREPAIR, E.; HAUTE, V.; LOPES-FLORES, V.; PONTIUS, N.; DURR, N.H.; BIGOT, J.Y. "Distinguishing the ultrafast dynamics of spin and orbital moments in solids ". *Nature*, **465**: 458, 2010.

CASTNER, T.; NEWELL, G. S.; HOLTON, W. C.; SLICHTER, C. P. "Note on the paramagnetic resonance of iron in glass". *J. Chem. Phys.* **32**: 668, 1960.

DA, N.; PENG, M.; KROLIKOWSKI, S.; WONDRACZEK, L. "Intense red photoluminescence from  $Mn^{2+}$  -doped ( $Na^+$ ;  $Zn^{2+}$ ) sulfophosphate glasses and glass-ceramics as LED converters". *Opt. Express*, **18**: 2549, 2010.

EDELMAN, I.; KLIAVA, J. "Oxide glasses with magnetic nanoparticles: transparent magnets (Faraday rotation and electron magnetic resonance studies)". *Phys. Status Solidi*, **246**: 2216, 2009.

EICHELBAUM, M.; RADEMANN, K. "Plasmonic enhancement or energy transfer? on the luminescence of gold-, silver-, and lanthanide-doped silicate glasses and its potential for light-emitting devices". *Adv. Funct. Mat.*, **19**: 2045, 2009.

ELISA, M.; IORDANESCU, R.; SAVA, B. A.; ALDICA, G.; KUNCSEK, V.; VALSANGIACOM, C.; SCHINTEIE, G.; NASTASE, F.; NASTASE, C.; BERCU, V.; VOLCEANOV, A.; PERETZ, S. "Optical and structural investigations on iron-containing phosphate glasses". *J. Mat. Sci.*, **46**: 1563, 2011.

FALCÃO-FILHO, E.L.; BOSCO, C. A. C.; MACIEL, G. S.; ARAÚJO, C. B.; ACIOLI, L. H.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y. "Ultrafast nonlinearity of antimony polyphosphate glasses". *App. Phys. Lett.*, **83**: 1292, 2003.

FALCÃO-FILHO, E.L.; DE ARAÚJO, C.B., BOSCO, C.A.C., MACIEL, G.S., ACIOLLI, L.H., NALIN, M., MESSADDEQ, Y. "Antimony orthophosphate glasses with large nonlinear refractive indices, low two-photon absorption coefficients, and ultrafast response". *J. Appl. Phys.*, **97**: 013505, 2005.

FRANCO, R. W. A.; LIMA, J. F.; MAGON, C. J.; DONOSO, J. P.; MESSADDEQ, Y.; "Magnetic resonance study of the crystallization behavior of  $InF_3$ -based glasses doped with  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  and  $Gd^{3+}$ ". *J. Non-Cryst. Solids*, **352**: 3414, 2006.

GAN, F.; LIU, H.; "ESR study on glass". *Non-Crystall. Sol.*, **95**: 61, 1987.

GÓMEZ, L. A.; DE ARAÚJO, C. B.; MESSIAS, D. N.; MISOGUTI, L.; ZÍLIO, S.C.; NALIN, M.; MESSADDEQ, Y. "Nonresonant third-order nonlinearity of antimony glasses at telecom wavelengths " *J. Appl. Phys.*, **100**: 116105, 2006.

GONELLA, F.; MATTEI, G.; MAZZOLDI, P. "Interaction of high-power laser light with silver nanocluster composite glasses" *Appl. Phys. Lett.*, **69**: 3101, 1996.

GRISCOM, D. L.; "Electron spin resonance in glasses". *J. Non-Crystall. Sol.*, **40**: 211, 1980.

JOLLY, W. L. *The synthesis and characterization of inorganic compounds*, 2a ed. NJ, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1970. p. 524.

KAEMPFE, M.; RAINER, T.; BERG, K.T. "Morphological changes of silver nanoparticle distributions in glass induced by ultrashort laser pulses". *J. Phys. Chem. B*, **104**: 11847, 2000.

KASSAB, L.R.P.; SILVA, D.S., ALMEIDA, R., ARAÚJO, C.B., "Photoluminescence enhancement by gold nanoparticles in  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{GeO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  glasses", *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 101912, 2009.

KAWANO, M.; TAKEBE, H.; KUWABARA, M.; "Compositional dependence of the luminescence properties of  $\text{Mn}^{2+}$  -doped metaphosphate glasses". *Opt. Mat.*, **32**: 277, 2009.

KIRAN, N.; KESAVULU, C. R.; KUMAR, A. S.; RAO, J. L. "Spectral studies on  $\text{Mn}^{2+}$  ions doped in sodium-lead borophosphate glasses". *Phys. B*, **406**: 3816, 2011.

KITTEL, C.; ABRAHAMS, E.; "Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Magnetically Diluted Crystals". *Phys. Review*, **90**: 238, 1953.

MARTIN, J. W. *Concise Encyclopedia of the Structure of Materials*. 1a ed. Oxford, Elsevier, 2007. p. 199.

MIOTELLO A.; BONELLIM, M.; MARCHI, G. D. "Formation of silver nanoclusters by excimer-laser interaction in silver-exchanged soda-lime glass". *Appl. Phys. Lett.* **79**: 2456, 2001.

MOLLA, A. R.; CHAKRADHAR, R .P. S.; KESAVULU, C. R.; RAO, J. L., BISWAS, S. K. "Microstructure, mechanical, EPR and optical properties of lithium disilicate glasses and glass-ceramics doped with  $\text{Mn}^{2+}$  ions". *J. All. Comp.*, **512**: 105, 2012.

NALIN, M. *Vidros polianiônicos a base de antimônio*. Araraquara, Programa de Pós Graduação em Química - Unesp, 2002. Tese de doutorado, 140 p.

NALIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; POULAIN, M.; BRIOIS, V.; BRUNKLAUS, G.; ROSENHAHN, C.; MOSEL, B. D.; ECKERT, H. "Structural organization and thermal properties of the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ - $\text{SbPO}_4$  glass system". *J. Mater. Chem.*, **14**: 3398, 2004.

NAVARRO, J. M. F. *El Vidrio*. 3a ed. Madri, Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, 2003. 684p.

QIU, J.; JIANG, X.; ZHU, C.; SHIRAI, M.; SI, J.; JIANG, N.; HIRAO, K. "Manipulation of Gold Nanoparticles inside Transparent Materials". *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**: 2230, 2004.

REISFELD, R.; KISILEV, A.; JØRGENSEN, C.K.; "Luminescence of manganese (II) in 24 phosphate glasses". *Chem. Phys. Lett.*, **111**: 19, 1984.

RYASNANSKIY, A.I.; PALPANT, B.; DEBRUS, S.; PAL, U.; STEPANAN, A. L. "Nonlinear optical properties of gold nanoparticles dispersed in different optically transparent matrices", *Phys. Sol. State*, **51**: 55, 2009.

SATYANARAYANA, T.; VALENTE, M.A.; NAGARJUNA, G.; VEERAIHAH, N.; "Spectroscopic features of manganese doped tellurite borate glass-ceramics". *J. Phys. Chem. Sol.*, **74**: 229, 2013.

SCHOLZ, G.; STÖSSER, R.; KROSSNER, M.; KLEIN, J. "Modelling of multifrequency ESR spectra of  $\text{Fe}^{3+}$  ions in crystalline and amorphous materials: a simplified approach to determine statistical distributions of spin-spin coupling parameters". *Appl. Magn. Reson.*, **21**: 105, 2001.

SHANNON, R. D. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides". *Acta Crystall. A*, **32**: 751, 1976.

SHARMA, S.; SINGH, S.; PRAJAPAT, C. L.; BHATTACHARYA, S. "Preparation and study of magnetic properties of silico phosphate glass and glass-ceramics having iron and zinc oxide". *J. Mag. Mag. Mat.*, **321**: 3821, 2009.

SPERANZA, G.; MINATI, L.; CHIASERA, A.; FERRARI, M.; RIGHINI, G.C.; ISCHIA, G. "Quantum Confinement and Matrix Effects in Silver-Exchanged Soda Lime Glasses". *J. Phys. Chem C*, **113** (11): 4445, 2009.

STOOKEY, S.D. *Explorations in glass: An Autobiography*. 1a ed. Ohio, Am. Ceram. Soc., 2000. 74p.

SUGIMOTO, N.; "Erbium doped fiber and highly non-linear fiber based on bismuth oxide glasses", *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**: 1205, 2008.

WINTERSTEIN, A.; AKAMATSU, H.; MÖNCKE, D.; TANAKA, K.; SCHMIDT, M. A.; WONDRACZEK, L. "Magnetic and magneto-optical quenching in ( $Mn^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ) metaphosphate glasses". *Opt. Mat. Express*, **3**: 184, 2013.

WORSCH, C.; BÜTTNER, M.; SCHAAF, P.; HARIZANOVA, R.; RÜSSEL, C.; SCHMIDL F.; SEIDEL, P. "Magnetic properties of multicore magnetite nanoparticles prepared by glass crystallization". *J. Mater. Sci.*, **48**: 2299, 2013.

YAMANE, M., ASAHARA. Y. *Glasses for photonics*. Cambridge, Cambridge University Press, 2000. 271p.

ZANOTTO, E. D. "Do cathedral glasses flow?". *Am. J. Phys.*, **66**: 392, 1998.

ZARZYCKI, J. *Glasses and the vitreous state*. Cambridge, Cambridge University Press, 1991. p. 10.

ZHAVORONKOV, N.; R. DRIBEN, BREGADIOLI, B.A.; NALIN, M.; MALOMED, B.A. "Observation of asymmetric spectrum broadening induced by silver nanoparticles in a heavy-metal oxide glass" *Europ. Phys. Lett.*, **94**: 37011, 2011.