

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

**Efeito de altas pressões nas propriedades estruturais e
espectroscópicas de vidros silicatos alcalinos dopados com
íons terras raras (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+})**

Israel Roger Montoya Matos

**Porto Alegre
Setembro/2017**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tese de Doutorado

**High pressure effect on structural and spectroscopic
properties of alkali silicate glasses doped with rare earth ions
(Nd³⁺, Sm³⁺, Pr³⁺).**

Israel Roger Montoya Matos

Tese de doutorado, realizada sob orientação da professora ***Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto*** apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Rio Grande do Sul, para obtenção do grau de Doutor em Física.

**Porto Alegre
Setembro/2017**

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mis padres **Marcos** y **Teresa**, por su comprensión, amor y cariño, este logro también es de ustedes los amo y quiero mucho. Y también está dedicado a mi hermana **Luz Teresa** gracias por todo te quiero. A mi abuelo **Papito Nuno** que desde el cielo me guía y protege en cada paso que doy.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi sintetizar matrizes vítreas homogêneas à base de óxido de silício e óxidos alcalinos (lítio, sódio e potássio) dopados com íons terras raras (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) que serviram como sondas locais, para investigar o efeito da densificação induzida por altas pressões (7,7 GPa) destas matrizes nas propriedades estruturais e espectroscópicas.

Para a caracterização estrutural foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção no infravermelho e Raman dos vidros produzidos revelando o efeito de cada íon alcalino na matriz de sílica. Para avaliar o efeito da densificação em alta pressão nos vidros, as medidas espectroscópicas foram realizadas antes e após o processamento em 7,7 GPa. Foi possível observar alterações no perfil da banda vibracional da sílica em torno de $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros infravermelhos e Raman relacionadas a cada íon alcalino e à densificação. Estas alterações tornaram-se mais pronunciadas à medida que o tamanho do íon modificador aumentava.

As propriedades espectroscópicas foram avaliadas através de medidas de absorção óptica e luminescência sob excitação em 488 nm. Os espectros de absorção dos três sistemas estudados foram avaliados antes e após terem sido submetidas à pressão 7,7 GPa, apresentando picos de absorção referentes às transições eletrônicas entre níveis 4f-4f características dos íons neodímio, samário e praseodímio. Observou-se mudanças na intensidade das bandas de absorção e desdobramentos de algumas transições pelo efeito da adição do íon alcalino na matriz e da densificação, sendo mais evidente para o silicato contendo potássio e dopado com neodímio. Para as amostras dopadas com samário os espectros de absorção mostraram uma forte intensidade para a transição ${}^6\text{H}_{15/2}$, não observada em outros sistemas vítreos, o que poderia estar associado à presença dos íons alcalinos na matriz. Entretanto, a intensidade desta transição diminuiu pelo efeito da pressão. As amostras dopadas com praseodímio apresentaram todas as transições características na região do visível e o desdobramento da banda ${}^3\text{P}_1$ foi mais evidente para o vidro silicato contendo potássio após ter sido submetido a 7,7 GPa. Na região do infravermelho foi observado o desdobramento da banda hipersensível ${}^3\text{F}_2$ para o silicato de potássio antes e após a densificação em alta pressão. Com os espectros de absorção dos três sistemas estudados foram calculados os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, Ω_k ($k=2,4,6$) antes e após de terem submetidos

ao tratamento de altas pressões, com os quais se calculou a probabilidade de transição radiativa de cada íon de terra rara utilizado como sonda e se verificou o caráter covalente das ligações presentes na matriz.

Os respectivos espectros de luminescência também foram avaliados antes e após a densificação em alta pressão. Os vidros silicatos dopados com neodímio mostraram desdobramento na transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, o qual se manteve após a densificação. Os vidros silicatos com íons alcalinos e dopados com samário apresentaram uma forte luminescência no laranja/vermelho, cuja intensidade diminuiu após a densificação. Para os vidros dopados com praseodímio foi observada uma intensa emissão na região do vermelho.

Foi possível identificar alterações irreversíveis induzidas pela pressão nos valores de densidade, índice de refração e nos parâmetros radiativos dos íons terras raras. *Os resultados obtidos indicam que as propriedades espectroscópicas dos íons terras raras podem ser utilizadas como sondas locais para investigar alterações induzidas pela densificação de materiais vítreos em altas pressões.* A alta pressão induz alterações irreversíveis nas distâncias e ângulos de ligação entre os íons terras raras e os íons ligantes que alteram o campo cristalino e, portanto, as propriedades espectroscópicas medidas.

ABSTRACT

The main goal of this work was to synthesize homogeneous vitreous matrices of silicon oxide and alkaline oxides (lithium, sodium and potassium) doped with rare earth ions (Nd^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+}) that served as local probes to investigate the effect of the densification induced by high pressure into their structural and spectroscopic properties.

Raman and infrared spectroscopy were used for structural characterization of the glasses revealing the effect of each alkaline ion. To evaluate the effect of the densification induced by high pressure, the vibrational spectroscopy measurements were performed before and after processing the glasses at 7.7GPa during 15 min. It was possible to observe variations in the shape of the bands around $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ related to silica in the infrared and Raman spectra. These variations depended on the alkaline ion and densification and they were more pronounced as the size of the alkaline ion increased.

The spectroscopic properties were evaluated by optical absorption and photoluminescence under excitation at 488 nm. The absorption spectra of the three systems studied were evaluated before and after processing at 7.7 GPa and the absorption peaks were related to electronic transitions between 4f-4f levels of neodymium, samarium and praseodymium ions. Changes were observed in the intensity of the absorption bands and on the splitting of some transitions. These changes depended on the alkali ion and on densification, being more evident for the silicate glass containing potassium and doped with neodymium. For samples doped with samarium the absorption spectra showed a strong intensity for the transition ${}^6\text{H}_{15/2}$ not observed in other systems which might be associated with the presence of the alkali ions in the matrix. However, the strength of the transition decreased after densification under pressure. The samples doped with praseodymium showed all the characteristic transitions in the visible region and the unfolding ${}^3\text{P}_1$ band was more evident for glass containing potassium silicate after densification. In the infrared region it was observed the splitting of the hypersensitive band ${}^3\text{F}_2$ for potassium silicate before and after the high pressure densification. With the absorption spectra of the three systems studied, the intensity parameters of Judd-Ofelt, Ω_k ($k = 2,4,6$) were calculated before and after having submitted to high pressure treatment, with which the probability of radiative transition of each rare earth ion used as a probe and the covalent character of the bonds present in the matrix was verified.

The correspondent photoluminescence spectra were also evaluated before and after the high pressure densification. It was observed the splitting of the transition ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, for the glasses doped with Nd, which remained after densification. Alkaline silicates glasses doped with Sm ions showed a strong luminescence in the orange/red, whose intensity decreased after densification. For glasses doped with Pr it was observed an intense emission in the red region.

It was possible to identify irreversible changes induced by pressure on values of density, index of refraction and radiative parameters of the rare earths ions. ***The results indicated that the spectroscopic properties of the rare earth ions can be used as local probes to investigate changes induced by densification of glassy materials at high pressures.*** The high pressure induces irreversible changes in distances and bond angles between the rare earth ions and ligands that modify the crystal field and, therefore, the spectroscopic properties.

AGRADECIMENTOS

Ao minha orientadora Profa. Dra. Naira Maria Balzaretto, pela orientação do presente trabalho, pela oportunidade que me proporcionou, pela paciência, confiança, motivação, dedicação e amizade.

Aos professores do grupo pela colaboração e amizade.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Deus pela ajuda divina e nos momentos difíceis.

A minha família no Peru pela motivação em terminar mim objetivo.

Aos colegas do LAPMA, Andreia, Jacqueline, Pablo, pela amizade e acolhimento me senti como em casa.

À galera latina em Porto Alegre: Luján, Alexandra, Alejandra, Diana, Juana, Camilo, Pablo, Cesar, Álvaro, Jose Luis e ao Sherdil pela amizade e os bons momentos compartilhados.

Aos amigos no Peru: Juanca, Franco, Eric, Jhozy, Yennifer, Jossy que são e serão pessoas especiais em minha vida.

O meu grande amor Gisel por seu carinho e paciência em 6 anos, que apesar da distância mantivemos e compartilamos o mesmo sentimento.

LISTA DE FIGURAS

Fig.1- Diagrama de fases do sistema $K_2O \cdot SiO_2 - K_2O$ [15-16].....	4
Fig.2- Diagrama de fases do sistema $Na_2O - SiO_2$ [19-22].....	6
Fig.3- Diagrama dos sistemas binários $Li_2SiO_3 - SiO_2$, $Na_2SiO_3 - SiO_2$, e $K_2SiO_3 - SiO_2$ [19].....	7
Fig.4- Extensão dos orbitais das terras raras.....	9
Fig.5- Diagrama de Diecke dos níveis de energia para os lantanídeos trivalentes em matriz de $LaCl_3$ [42].....	13
Fig.6- Corte vertical de uma câmara do tipo toroidal [63-64].....	21
Fig.7- Esquema utilizado para o processamento em altas pressões [64].....	22
Fig.8- (a) Esquema experimental da calibração de pressão. (b) Variação da potencia elétrica do Bismuto em função da força aplicada [50].....	23
Fig.9- Espectros de absorção no infravermelho dos precursores para a síntese dos vidros silicatos alcalinos.....	26
Fig.10- Espectros de absorção no infravermelho dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após terem sido submetidas a 7,7GPa.....	27
Fig.11- Espectros de absorção no infravermelho dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após de terem sido submetidas a 7,7GPa.....	28
Fig.12- Espectros de absorção no infravermelho dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após de terem sido submetidas a 7,7GPa.....	29
Fig.13- Espectros Raman dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após terem sido submetidas a 7,7GPa.....	31
Fig.14- Espectros Raman dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após terem sido submetidas a 7,7GPa.....	32
Fig.15- Espectros Raman das amostras dopadas com Pr^{3+} antes e após terem sido submetidas a 7,7GPa.....	33
Fig.16- Densidade dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras antes (barras brancas) e após (barras cinza) terem sido densificados a 7,7 GPa. As linhas tracejadas correspondem aos valores de densidade para os vidros silicatos alcalinos (32,5% mol) sem íons terras rara [83].....	36
Fig.17- Índice de refração dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras antes (barras brancas) e após (barras cinza) terem sido densificados a 7,7 GPa.....	36

Fig.18- Espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após da pressão: (a) LS-Nd, (b) NS-Nd e (c) KS-Nd.....	38
Fig.19- Espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental $^6H_{5/2}$ dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7GPa: (a) LS-Sm, (b) NS- Sm e (c) KS- Sm.....	42
Fig.20- Espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental 3H_4 dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7 GPa: (a) LS-Pr, (b) NS- Pr e (c) KS Pr.....	46
Fig.21- Espectros de absorção óptica na região do infravermelho a partir do estado fundamental 3H_4 dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7 GPa: (a) LS-Pr, (b) NS- Pr e (c) KS Pr.....	47
Fig.22- Espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7GPa: (a) LS-Nd, (b) NS-Nd e (c) KS-Nd, na região NIR excitado a 488nm.....	51
Fig.23- Espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após de terem sido densificados a 7,7GPa: (a) LS-Sm, (b) NS-Sm e (c) KS-Sm, na região UV-Vis excitado a 488nm.....	54
Fig.24- Espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após de terem sido densificados a 7,7GPa: (a) LS-Pr, (b) NS-Pr e (c) KS-Pr, na região UV-Vis excitado a 488nm.....	59
Fig.25- Gráfico comparativo entre os valores obtidos para densidade, índice de refração e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com Nd^{3+} , antes e após a densificação a 7,7 GPa.....	65
Fig.26- Gráfico comparativo entre os valores obtidos para densidade, índice de refração e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com Sm^{3+} , antes e após a densificação a 7,7 GPa.....	66
Fig.27- Gráfico comparativo entre os valores obtidos para densidade, índice de refração e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com Pr^{3+} , antes e após a densificação a 7,7 GPa.....	67
Fig.28- Parâmetro de Judd-Ofelt Ω_2 para as três matrizes vítreas e para os três íons terras raras investigados, juntamente com os valores medidos para as densidades das amostras, antes e após a densificação a 7,7 GPa.....	68

Fig.29- Parâmetro de Judd-Ofelt Ω_4 para as três matrizes vítreas e para os três íons terras raras investigados, juntamente com os valores medidos para as densidades das amostras, antes e após a densificação a 7,7 GPa.....	68
Fig.30- Parâmetro de Judd-Ofelt Ω_6 para as três matrizes vítreas e para os três íons terras raras investigados, juntamente com os valores medidos para as densidades das amostras, antes e após a densificação a 7,7 GPa.....	69
Fig.31- Probabilidade de transição para as bandas mais intensas dos três íons terras raras nas matrizes vítreas investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa. (a) valores totais; (b) ampliação da região de menores valores para evidenciar os resultados para os íons Nd e Sm.....	70
Fig.32- Tempo de vida radiativo para as bandas mais intensas dos três íons terras raras nas matrizes vítreas investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa. (a) valores totais; (b) ampliação da região de menores valores para evidenciar os resultados para o íon Pr.....	71
Fig.33. Coeficiente de extinção em função do comprimento de onda para as amostras dopadas com Sm^{+3} e Pr^{+3} antes e após de terem submetidas ao tratamento de altas pressões.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos.....	10
Tabela 2. Estequiometria dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons de terras raras onde M= Nd, Sm e Pr.....	19
Tabela 3. Valores de temperatura, taxas de aquecimento e período de tempos utilizados para atingir a fusão das amostras investigadas.....	20
Tabela 4. Valores de densidade e índice de refração dos vidros dopados com Pr ⁺³ , Nd ⁺³ e Sm ⁺³ sem pressão (SP) e com pressão (CP).....	35
Tabela 5. Media da força experimental f_{exp} ($\times 10^{-6}$) e força do oscilador calculada f_{cal} ($\times 10^{-6}$) para as amostras dopadas com Nd ³⁺ com e sem pressão.....	39
Tabela 6. Parâmetros de Judd-Ofelt dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd ³⁺ comparado com valores encontrados na literatura para outras matrizes vítreas contendo metais alcalinos.....	40
Tabela 7. Valores da força de oscilador experimental f_{exp} ($\times 10^{-6}$) e calculada f_{cal} ($\times 10^{-6}$) para as amostras dopadas com Sm ³⁺ sem pressão e após da densificação a 7,7GPa.....	43
Tabela 8. Parâmetros de Judd-Ofelt dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm ³⁺ comparado com valores encontrados na literatura para outras matrizes vítreas contendo metais alcalinos.....	44
Tabela 9. Valores da força de oscilador experimental f_{exp} ($\times 10^{-6}$) e calculada f_{cal} ($\times 10^{-6}$) para as amostras dopadas com Pr ³⁺ sem pressão (SP) e após da densificação a 7,7GPa.....	48
Tabela 10. Parâmetros de Judd-Ofelt dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr ³⁺ comparado com valores encontrados na literatura para outras matrizes vítreas contendo metais alcalinos.....	49
Tabela 11. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo par as bandas de emissão nas amostras dopadas com Nd ³⁺	52
Tabela 12. Seção transversal de emissão estimulada σ_p , comprimento de onda do picos de emissão λ_p e largura da linha λ_{eff} para vidros dopados com Nd ³⁺	53

Tabela 13. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Sm^{3+} sem pressão.....	55
Tabela 14. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Sm^{3+} com pressão.....	56
Tabela 15. Seção transversal de emissão estimulada da σ_p , comprimento de onda do pico de emissão λ_p e largura da linha eficaz λ_{eff} para vidros dopados com Sm^{3+} sem pressão.....	57
Tabela 16. Seção transversal de emissão estimulada da σ_p , comprimento de onda do pico de emissão λ_p e largura da linha eficaz λ_{eff} para vidros dopados com Sm^{3+} após densificação a 7,7GPa.....	58
Tabela 17. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Pr^{3+} sem pressão.....	60
Tabela 18. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Pr^{3+} após densificação a 7,7 GPa.....	61
Tabela 19. Seção transversal σ_p , comprimento de onda dos picos de emissão λ_p e valores de largura da linha λ_{eff} para vidros dopados com Pr^{3+} sem pressão.....	62
Tabela 20. Seção transversal σ_p , comprimento de onda dos picos de emissão λ_p e valores de largura da linha λ_{eff} para vidros dopados com Pr^{3+} após densificação a 7,7 GPa.....	63
Tabela 21. Elementos de matriz reduzida para o Nd^{3+} in LaCl_3 [84].....	83
Tabela 22. Elementos de matriz reduzida para o Pr^{3+} in LaCl_3 [84].....	84
Tabela 23. Elementos de matriz reduzida para o Sm^{3+} in LaCl_3 [84].....	85

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Vidros silicatos alcalinos.....	3
2.2 Íons terras raras.....	9
2.3 Teoria de Judd-Ofelt.....	13
2.4 Efeito de altas pressões em materiais vítreos.....	16
3. Técnicas e procedimentos experimentais.....	19
3.1 Síntese de vidros.....	19
3.2 Técnica de alta pressão.....	21
3.3 Técnicas de caracterização.....	23
3.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho.....	23
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	23
3.3.3 Medidas de índice de refração.....	24
3.3.4 Absorção Óptica UV-VIS-NIR.....	24
3.3.5 Fotoluminescência VIS-NIR.....	24
4. Resultados e discussões.....	25
4.1 Resultados de FTIR para os vidros dopados com íons de terras raras antes e após processamento em altas pressões.....	25
4.2 Resultados de espectroscopia Raman para os vidros dopados com íons de terras raras antes e após processamento em altas pressões.....	31

4.3 Densidade e Índice de Refração.....	35
4.4 Espectros de Absorção.....	37
4.4.1 Vidros dopados com neodímio.....	37
4.4.2 Vidros dopados com samário.....	41
4.4.3 Vidros dopados com praseodímio.....	45
4.5 Espectros de fotoluminescência.....	50
4.5.1 Vidros dopados com neodímio.....	50
4.5.2 Vidros dopados com samário.....	53
4.5.3 Vidros dopados com praseodímio.....	58
5. Análise conjunta dos resultados.....	65
6. Conclusões.....	72
7. Perspectiva de trabalhos futuros.....	74
8. Referências bibliográficas.....	75
Apêndice A. Elemento de matriz de reduzida.	
Apêndice B. Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.	
Apêndice C. Coeficiente de extinção.	
Apêndice D. Artigo publicado	

1. Introdução

O vidro é um dos materiais mais antigos conhecidos pelo homem. Sua formação natural é por efeito da fundição a elevadas temperaturas de algum tipo de rochas e que é solidificada rapidamente. O descobrimento do vidro permitiu aos humanos na idade da pedra confeccionar suas ferramentas de corte de uso doméstico e para defesa [1]. Na enciclopédia *Naturalis Historia* escrita por Plínio, atribui-se aos fenícios a criação de forma casual dos vidros sintéticos utilizando blocos de salitre sobre areia como fogão rudimentar. Observaram que escorria uma substância líquida brilhante que se solidificava rapidamente e, a partir desse momento, os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno. Logo depois os romanos começaram a fabricar vidros para utilização em utensílios de decoração. No século XV as catedrais, igrejas e palácios foram enfeitadas com grandes vitrais decorados [2-4].

A Associação Americana para Testes de Materiais (*American Society for Testing Materials, ASTM*), em 1945, definiu vidro como sendo um composto inorgânico produto de uma fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem sofrer cristalização [5]. Entretanto, o *U.S. National Research Council* em 1976, propôs a definição do vidro como um material amorfo pelo fato de espalhar os raios-X e que exibe uma transição vítrea. De acordo com estas definições, os materiais vítreos não podem ser classificados na categoria de sólido cristalino e tampouco na de líquido, pois não apresentam um arranjo atômico ordenado e periódico como o apresentado pelos cristais e, apesar de apresentar semelhanças com o arranjo atômico de um líquido, sua estrutura não os permite serem classificados como tal [6,7]. Neste fato reside a dificuldade de caracterização de matrizes vítreas utilizando técnicas analíticas tradicionalmente utilizadas para caracterizar materiais cristalinos.

A matéria-prima fundamental do vidro comum é a sílica (SiO_2), componente majoritário da areia. Embora seja possível fabricar vidro apenas com sílica, as composições de vidro mais comuns contêm óxidos de metais alcalinos (por exemplo, Na_2O , K_2O , Li_2O) que tem o importante papel de fazerem baixar a temperatura de fusão da mistura, reduzindo, assim, os custos de produção. Por exemplo, enquanto a temperatura de fusão da sílica é de 1723°C , a simples adição de 33% mol de Na_2O ou 20% mol de K_2O reduz a temperatura de fusão para 875°C e 1045°C , respectivamente [6,7]. Como a sílica, as composições boas formadoras de vidro apresentam elevada viscosidade na fase fundida, onde o rearranjo atômico no líquido ocorre muito lentamente. Os óxidos modificadores são aqueles incapazes de formar uma rede vítrea. Quando combinados com formadores, os

modificadores tendem a quebrar a rede vítrea primária 3D, fazendo com que a estrutura do vidro fique menos densa. Nestes casos, o tetraedro de sílica compartilha somente três dos quatro vértices e, por vezes, apenas dois. Esta situação acontece quando se adicionam óxidos de metais alcalinos (Na_2O , K_2O , Li_2O) à sílica [8].

Diversas matrizes vítreas têm sido utilizadas como hóspedes para íons terras raras para aplicações tecnológicas em fotônica [9-11]. As propriedades espectroscópicas dos íons terras raras dependem do campo local originado pela matriz hospedeira, o qual pode gerar desdobramentos nos níveis de energia do subnível 4f, conhecido como efeito Stark. Alterações no campo cristalino podem ser geradas por diferentes composições químicas da matriz vítrea, ou por alterações físicas geradas em uma mesma matriz vítrea, como as produzidas por densificação em altas pressões.

O emprego de altas pressões permite variar a configuração espacial das estruturas vítreas devido aos seus graus de liberdade relacionados a ângulos e distâncias entre ligações. O efeito de altas pressões em sílica e em alguns silicatos alcalinos tem sido extensivamente investigado utilizando diferentes técnicas analíticas [12-14]. ***Considerando matrizes vítreas dopadas com íons terras raras, a densificação em alta pressão deve provocar alterações no campo local em torno do íon e, conseqüentemente, modificações nas propriedades espectroscópicas.***

Este é o contexto no qual se insere o desenvolvimento desta Tese que tem como objetivo principal realizar um estudo sistemático sobre o efeito de altas pressões nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos vidros silicatos contendo lítio, sódio e potássio dopados com íons terras raras que se utilizam como ***sondas locais*** dentro da estrutura. No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre o tema de interesse. No capítulo 3 serão apresentadas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho e, no capítulo 4, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos. No capítulo 5 será apresentada uma discussão conjunta dos resultados e, no capítulo 6, as conclusões.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros silicatos alcalinos

Os vidros se distinguem entre si pela enorme variedade de composição química e pela ausência de ordem de longo alcance, permitindo que uma variedade de elementos químicos seja acomodada em diferentes proporções na estrutura vítrea. A antiga importância prática dos vidros silicatos está baseada na capacidade de variação de suas propriedades físicas através da variação de sua composição química. A fusão de uma mistura seguida de um resfriamento rápido continua sendo a maneira mais comum de produzir vidros, seja na indústria, seja na natureza. Sabe-se que a habilidade de formação de um vidro depende fortemente da composição química. Entretanto, ainda continua um desafio compreender como a estrutura desordenada do líquido é congelada quando a cinética dos rearranjos configuracionais torna-se muito lenta. A viscosidade do fundido é um fator importante na vitrificação do material: quanto maior a viscosidade, maior a probabilidade de formação do vidro em comparação com a nucleação de fases cristalinas durante o resfriamento.

A caracterização de sistemas amorfos, tais como SiO_2 (sílica), é realizada utilizando técnicas experimentais como difração de raios X e de nêutrons, ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de absorção no infravermelho. Devido à natureza de um sólido amorfo nenhuma técnica individual pode fornecer todas as informações necessárias para caracterizar completamente o sistema.

F. C. Kracek et al. [15] e F.C. Kracek [16] estudaram o diagrama de fases do sistema $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (Fig. 1), mostrando a existência de dois compostos intermediários, $\text{K}_2\text{O}.2\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}.4\text{SiO}_2$, com um ponto eutético metaestável. Em 1929 F.C. Kracek, Bowen and Morey [9] fizeram um estudo do sistema binário $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$ como um estudo preliminar para os sistemas ternários $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{SiO}_2$. Este sistema binário nunca tinha sido investigado e esperava-se que ele teria características similares às do sistema ternário $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{K}_2\text{SiO}_3$ estudado por Morey e Fenner [17]. Eles partiram de misturas de K_2CO_3 e SiO_2 aquecidas entre 700 e 800°C por várias horas para viabilizar a eliminação de CO_2 . Depois disso, o aumento gradual da temperatura permitiu que a mistura se tornasse fluida e que o excedente de CO_2 fosse eliminado. É sabido que pode haver perdas por evaporação e pela volatilização de K_2O , a qual pode ser minimizada evitando fluxos violentos de gás no forno. Estas perdas alteram a estequiometria final do

vidro. Depois da primeira fusão, os vidros podem ser moídos e, se necessário, fundidos novamente até que uma mistura homogênea seja obtida.

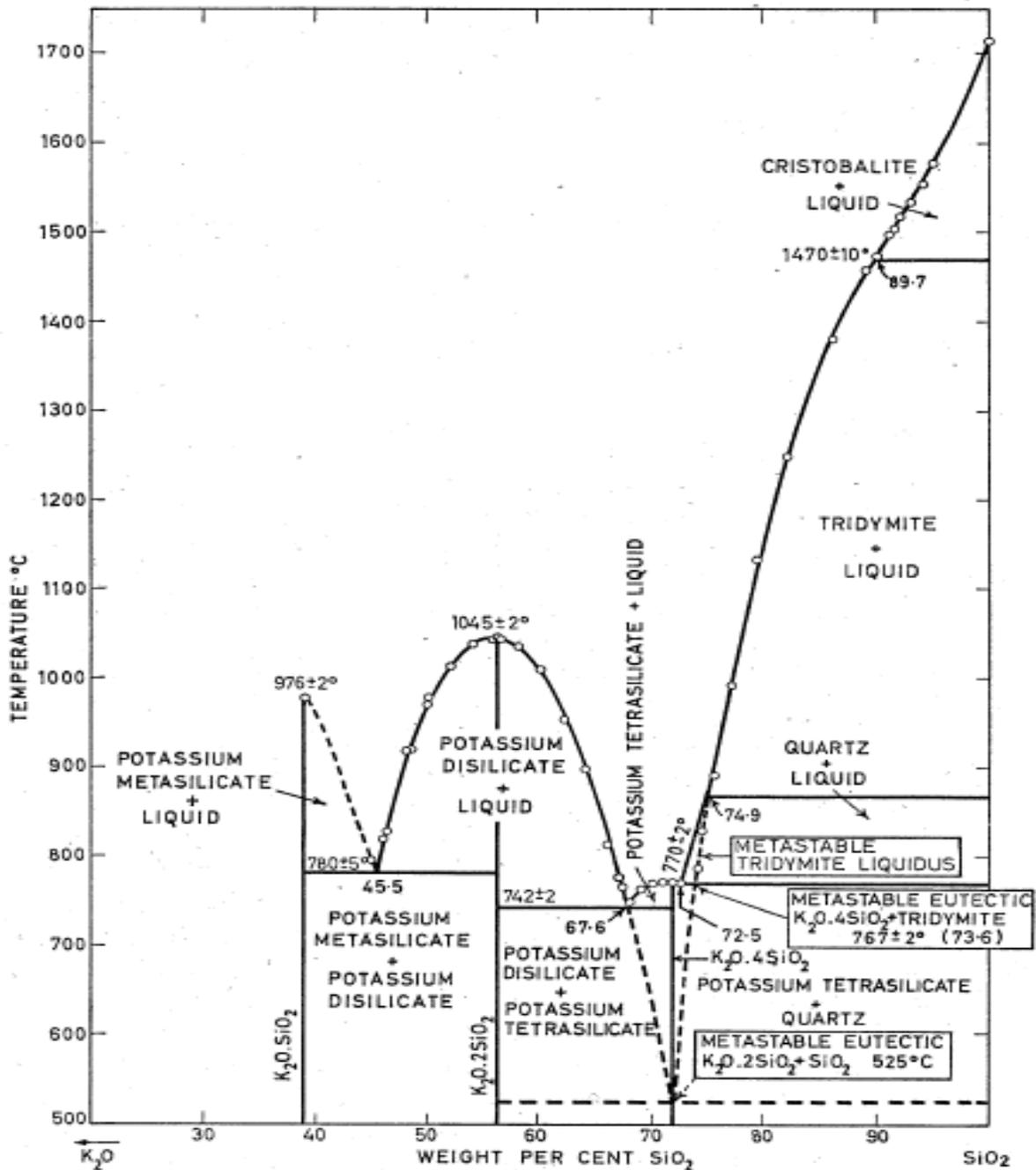


Fig.1- Diagrama de fases do sistema $K_2O \cdot SiO_2 - K_2O$ [15-16].

Estes autores observaram que misturas com composições entre $K_2O \cdot SiO_2$ e $K_2O \cdot 2SiO_2$ e aquelas contendo mais de 90% de SiO_2 cristalizavam rapidamente próximo à temperatura de fusão durante o resfriamento. As demais misturas não cristalizavam ao serem resfriadas rapidamente. Foi observado que a presença de água (cristalização hidrotérmica) auxiliava na indução da formação inicial dos cristais em misturas próximas à composição $K_2O \cdot 4SiO_2$. De acordo com os resultados obtidos, o composto $K_2O \cdot SiO_2$

forma, provavelmente, cristais com simetria ortorrômbica, que fundem congruentemente a 976°C. O composto $K_2O \cdot 2SiO_2$ também cristaliza na fase ortorrômbica, com temperatura de fusão de 1036°C. O composto $K_2O \cdot 4SiO_2$ não cristaliza facilmente e funde congruentemente a 765°C.

Morey e Fenner [17] estudaram o sistema ternário $H_2O-K_2O-SiO_2$ de 200 a 1000°C. De acordo com eles, nenhum composto cristalino $K_2O \cdot SiO_2$ mais rico em K_2O do que o metassilicato (K_2SiO_3) seria estável em contato com líquido e vapor. Eles reportaram dificuldades na síntese estequiométrica das amostras devido à espuma formada durante a saída de CO_2 e K_2O (partindo de K_2CO_3). Para misturas ricas em SiO_2 , a alta temperatura necessária para a fusão completa e para a completa eliminação de CO_2 torna a perda considerável de K_2O inevitável. Eles também reportam que a elevada viscosidade destes vidros dificulta a cristalização durante o resfriamento. Utilizando síntese hidrotérmica, eles conseguiram obter fases cristalinas de quartzo, $K_2Si_2O_5$, $KHSi_2O_5$, $K_2Si_2O_5 \cdot H_2O$, K_2SiO_3 , $K_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ e $K_2SiO_3 \cdot H_2O$.

F.C. Kracek [16] também estudou o sistema ternário $K_2SiO_3-Na_2SiO_3-SiO_2$. O conhecimento das relações de fase neste sistema tem uma influência sobre a petrologia, já que os dois óxidos alcalinos, Na_2O e K_2O , são componentes importantes de minerais silicáticos que formam as rochas. Os vidros foram preparados partindo de Na_2CO_3 , K_2CO_3 e SiO_2 , aquecidos lentamente em temperatura não superior a 700°C, permitindo a eliminação de CO_2 sem perdas adicionais por borbulhamento. O processo de fusão foi repetido até que não fossem observadas heterogeneidades no vidro. A perda de Na_2O por volatilização é desprezível, enquanto a de K_2O pode atingir entre 0,1 e 0,3%. Na construção do diagrama de fases ternário, o autor não encontrou nenhum composto ternário. O único tipo de solução sólida foi encontrado na região dos dissilicatos. Rice [18] também estudou os pontos eutéticos de misturas K_2O-SiO_2 preparadas por fusão de K_2CO_3 e SiO_2 .

Morey e Bowen [19], Bowen e Schraieder [20], Bowen et al. [21] e Kracek [22] estudaram o diagrama de fases do sistema Na_2O-SiO_2 (Fig. 2).

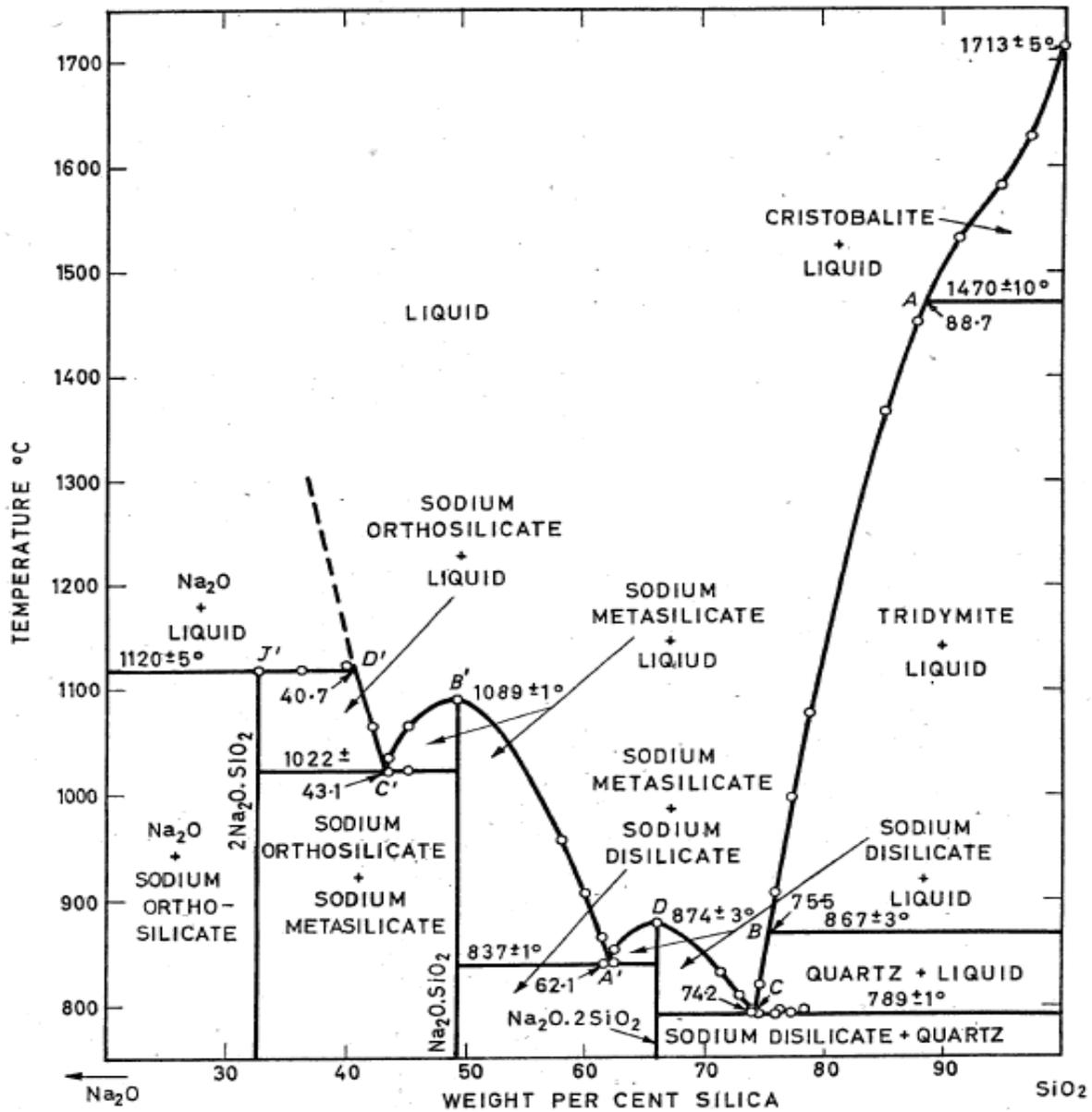


Fig-2- Diagrama de fases do sistema Na₂O-SiO₂. [19-22]

Morey e Bowen [19] verificaram que misturas com a composição próxima ao metassilicato de sódio, Na₂SiO₃, cristalizavam rapidamente. Misturas levemente ricas em sílica, acima do eutético dissilicato-quartzo, são as mais difíceis de cristalizar. O valor encontrado para o ponto de fusão do metassilicato foi de 1086°C. O ponto eutético foi encontrado em 840°C, com 37,5 mol% de SiO₂. O ponto de fusão congruente do dissilicato de sódio, Na₂O.2SiO₂, foi 874°C. Os autores compararam o sistema binário contendo sódio, com os sistemas binários contendo lítio e potássio (Fig. 3).

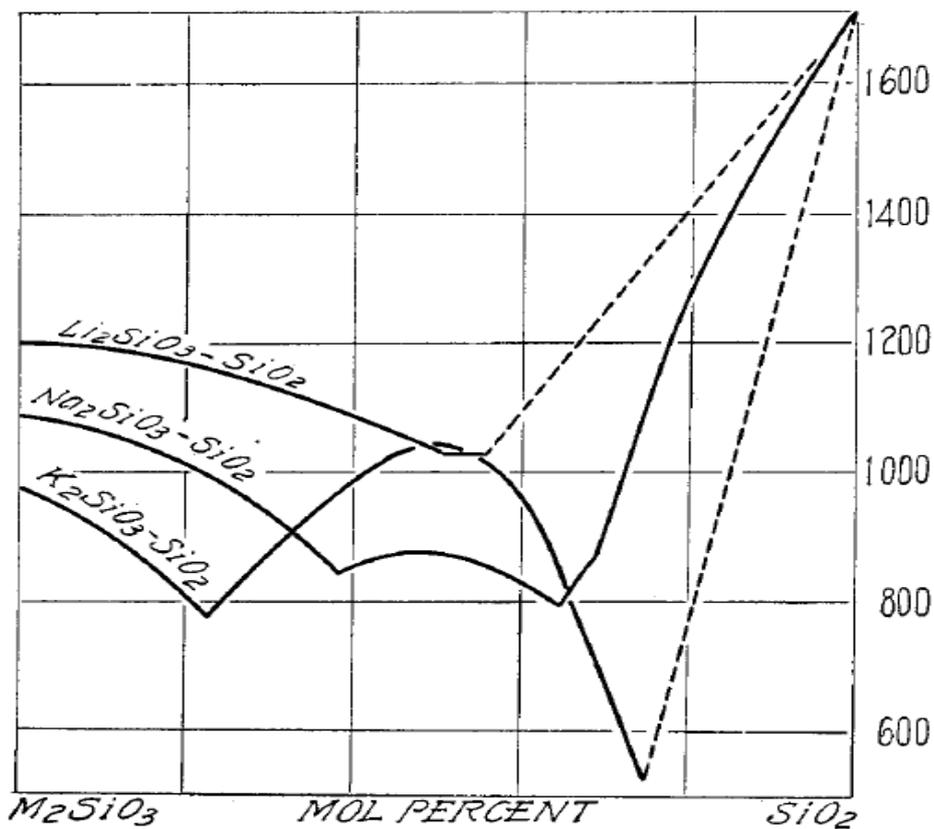


Fig.3- Diagrama dos sistemas binários $\text{Li}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$, e $\text{K}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$ [19].

De acordo com os autores, os metassilicatos contendo os três metais alcalinos mostram uma diminuição do ponto de fusão com o aumento do peso molecular: Li_2SiO_3 em 1201°C ; Na_2SiO_3 em 1088°C , e K_2SiO_3 em 976°C . Porém esta regularidade não foi observada para os respectivos dissilicatos: $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ funde incongruente em 1032°C , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ funde em 875°C , e $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ funde em 1041°C . Considerando a forma da linha *liquidus* na Fig. 3, observa-se um máximo bem definido para o $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ entre as temperaturas de fusão metassilicato-dissilicato e dissilicato-quartzo, que diferem de 157°C . Para $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, este máximo não é tão acentuado e a diferença entre as duas temperaturas de fusão cai para 35°C . Por fim, para $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, não há máximo algum e a diferença é de apenas 3°C . Esta tendência de eliminação do máximo estaria associada a uma maior quantidade de dissociação na fase líquida: a dissociação seria pequena para o potássio, maior para o sódio e maior ainda para o lítio, para o qual o dissilicato só pode existir em contato com líquidos contendo excesso de SiO_2 . A baixa temperatura dos eutéticos entre dissilicato e quartzo para os sistemas com potássio e sódio é um fator de fundamental importância no estudo de sistemas magmáticos e para a tecnologia de vidros.

Greaves [23] em 1985 investigou a estrutura de vários vidros utilizando EXAFS e XANES, apresentando um modelo que incorpora a estrutura específica local e os átomos de oxigênio não ligados. Por exemplo, para o sistema $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, a estrutura do vidro será, necessariamente, formada por duas sub redes entrelaçadas: regiões construídas pelo formador do vidro (SiO_2) e regiões formadas pelos modificadores (Na_2O). Nesta estrutura, em um modelo bidimensional, haverá dois tipos de átomos de oxigênio: um deles coordenado a dois átomos de Si (ligados) e os outros, coordenados a dois átomos de Na e um de Si (não-ligados), constituindo uma rede aleatória modificada, parcialmente iônica e parcialmente covalente. Nesta estrutura haveria regiões do formador SiO_2 permeadas por regiões do modificador Na_2O . A viscosidade do vidro dependeria desta composição.

Em 1987, LaCourse [24] propôs um modelo alternativo para o efeito da mistura de óxidos alcalinos. Ele menciona que em sistemas contendo Na e K, os íons de Na podem migrar apenas em determinados caminhos e não podem difundir ao longo de sítios de K. Os íons de K teriam, igualmente, movimentação restrita. Em misturas de óxidos alcalinos em SiO_2 , apenas os sítios aniônicos de oxigênios não ligados estão disponíveis. Durante o resfriamento, o autor supõe que os íons alcalinos tendem a formar seu próprio ambiente de "equilíbrio". Íons Na tendem a criar e permanecer em sítios com um determinado raio e com uma particular coordenação de oxigênios não ligados. Íons K existem em sítios maiores com, em média, uma coordenação diferente de oxigênios não ligados. Ou seja, em baixas temperaturas, íons K estarão em sítios próprios diferentes dos sítios dos íons Na. Entretanto, certa fração dos íons ocupará os sítios do íon contrário, constituindo uma "mistura de defeitos alcalinos", cuja concentração dependerá da energia de ativação para a troca entre os sítios: diferenças entre entropia, energia de deformação local e energia de ligação. A substituição de um íon K em um sítio Na (ou vice-versa) provocará tensão mecânica e elétrica e uma alteração na energia de ligação entre o íon e o oxigênio não-ligado. Em ambos os casos, as ligações SiO^- estarão provavelmente em orientações distintas da original provocando tensão nas ligações Si-O-Si. Este efeito dependerá da diferença entre os raios dos dois íons, bem como das suas polarizabilidades.

Em 1997, G.N. Greaves et al. [25] investigaram a estrutura local, a microestrutura e as propriedades de diversos vidros. De acordo com eles, as principais diferenças entre a estrutura atômica local em vidros e em cristais iniciam na posição e no número de vizinhos mais próximos e aumentam para maiores distâncias. A microestrutura dos vidros está relacionada aos componentes da matriz vítrea e é descrita pela desordem nos ângulos de

ligação e pela eficiência reduzida para empacotamento da estrutura. Evidências obtidas por SAXS no intervalo 1-2 nm reforçam a ideia de microsegregação dos íons alcalinos. Medidas de RNM para mistura de óxidos de sódio e lítio em matriz de SiO₂ sugerem uma mistura heterogênea entre os íons e uma distribuição relativamente uniforme através da matriz vítrea [26].

Sitarz et. al [27] investigam os espectros de absorção no infravermelho de silicatos de Na, K e Li, correlacionando as vibrações dos anéis das estruturas cristalinas e amorfas correspondentes. Os resultados indicam a existência de ordenamento de médio alcance, dependente do metal alcalino.

2.2 Íons terras raras

Os íons terras raras apresentam, em seu estado neutro, a configuração eletrônica do xenônio ($1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} 5s^2 p^6$), seguida do preenchimento sequencial de suas demais camadas, tendo o nível 4f incompleto. Seu estado de oxidação mais estável é o trivalente [28]. Ao ionizar-se, perdem seus elétrons dos orbitais mais externos, 5d e 6s e alguns do 4f. As propriedades básicas dos lantanídeos estão relacionadas com o comportamento da parte radial das funções de onda eletrônicas mostrada na figura 4

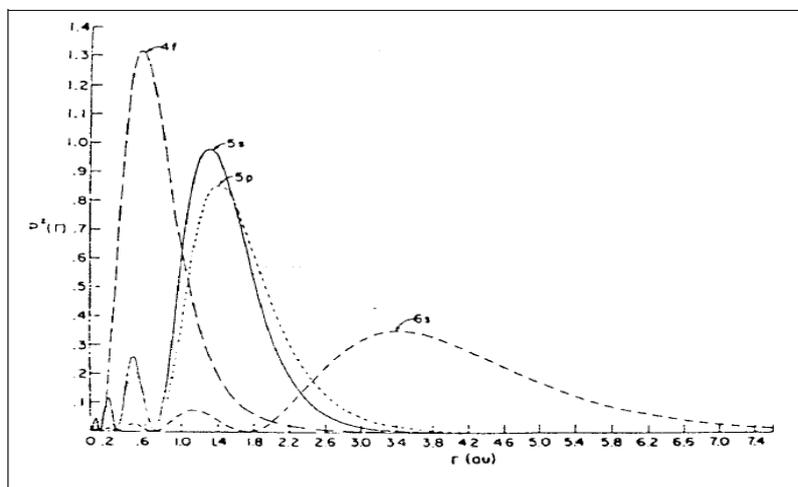


Fig.4- Extensão dos orbitais das terras raras.

Os elétrons 4f estão mais próximos do núcleo que os elétrons 5s, 5p e 6s. Conseqüentemente, encontram-se blindados eletrostaticamente pelos mais externos. Por este motivo, as transições ópticas dos lantanídeos, em sólidos, apresentam uma pequena largura espectral, de $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$, comparável aos obtidos nos espectros atômicos [29]. A tabela 1 abaixo apresenta estes elementos e sua configuração eletrônica atômica antes e após a ionização [30].

Número		Átomo		Ion TR ⁺	Ion TR ²⁺	Ion TR ³⁺
Atômico	Símbolo	Lantânido	I	II	III	IV
58	Ce	Cerio	$4f^2 5p^6 6s^2 (^1G_4)$	$4f^2 5d 6s (^2G_{7/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	$4f (^2F_{5/2})$
59	Pr	Praseodími	$4f^3 5p^6 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^3 6s (^3I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
		o				
60	Nd	Neodímio	$4f^4 5p^6 6s^2 (^3I_4)$	$4f^4 6s (^0I_{7/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pm	Promécio	$4f^5 5p^6 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^5 6s (^1H_2)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^3I_4)$
62	Sm	Samário	$4f^6 5p^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^6 6s (^8F_{1/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	Europio	$4f^7 5p^6 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^7 6s (^1S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gd	Gadolínio	$4f^7 5d 6s^2 (^9D_2)$	$4f^7 5d 6s (^{10}D_{5/2})$	$4f^7 5d (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65	Tb	Terbio	$4f^8 5p^6 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 6s (^1H_8)$	$4f^8 (^6H_{15/2})$	$4f^7 (^7F_6)$
66	Dy	Disprosíio	$4f^9 5p^6 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 6s (^6I_{17/2})$	$4f^9 (^5I_8)$	$4f^8 (^6H_{15/2})$
67	Ho	Holmíio	$4f^{10} 5p^6 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} 6s (^3I_8)$	$4f^{10} (^4I_{15/2})$	$4f^9 (^5I_8)$
68	Er	Erbíio	$4f^{11} 5p^6 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} 6s (^4H_{13/2})$	$4f^{11} (^3H_6)$	$4f^{10} (^4I_{15/2})$
69	Tm	Tulíio	$4f^{12} 5p^6 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} 6s (^3F_4)$	$4f^{12} (^2F_{7/2})$	$4f^{11} (^3H_6)$
70	Yb	Íterbíio	$4f^{13} 5p^6 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{13} 6s (^2S_{1/2})$	$4f^{13} (^1S_0)$	$4f^{12} (^2F_{7/2})$
71	Lu	Lutecíio	$4f^{14} 5d 6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s (^2S_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

Tabela 1: Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos.

Neste trabalho foram investigados os íons terras raras praseodímio, samário e neodímio, cujas propriedades serão apresentadas a seguir.

O praseodímio possui número atômico $Z=59$, com um número total de estados quânticos $4F_2$ igual a 91. A blindagem feita pelos elétrons de valência minimiza o efeito do campo ligante, resultando em uma fraca mistura dos orbitais. A interação elétron-elétron cria os termos LS para o íon Pr^{3+} : 3H , 3F , 1G , 1D , 1I , 3P e 1S . A interação spin órbita levanta a degenerescência destes níveis em subníveis J, criando estados mistos com o mesmo valor de J e diferentes valores de L e S. Pr^{3+} é um ativador óptico atraente, pois contém vários múltiplos metaestáveis 1G_4 , 1D_2 , 3P_0 , 1, 2, com emissão no azul, verde e vermelho simultaneamente, bem como no infravermelho [31]. A banda larga correspondente à transição $4f^2 \rightarrow 4f5d$ do Pr^{3+} é usada em detectores cintiladores de radiação [9].

O Pr^{3+} também apresenta luminescência em torno de 1,3 μm , que corresponde a uma região espectral de baixa perda de sinal para uso em fibras ópticas. O Pr^{3+} já foi extensivamente estudado envolvendo diferentes matrizes vítreas contendo íons alcalinos. Ravi e Jayasankar [32-33] investigaram o efeito do campo cristalino de vidros zinco-boro-sulfatos alcalinos nas propriedades espectroscópicas do Pr^{3+} . Ratnakaram et al [34] investigaram as propriedades espectroscópicas deste íon em vidros boratos alcalinos mistos

em diferentes concentrações. Sasi Kumar et al. [35] estudaram as propriedades espectroscópicas, estruturais e térmicas em vidros de chumbo-zinco boratos contendo Pr^{3+} tendo como modificadores íons alcalinos.

Neodímio possui número atômico $Z=60$ foi o primeiro dos íons terras raras trivalentes a ser usado em um laser, e mantém-se, de longe, como o elemento mais importante no grupo dos lantanídeos. Seu espectro de emissão foi estudado quando incorporado em, pelo menos, 100 materiais hospedeiros diferentes. Lasers de Nd^{3+} são os que apresentam o nível de potência mais elevado do que qualquer outro átomo de quatro níveis.

Existe um grande número de publicações relacionadas a íons alcalinos em diferentes matrizes vítreas dopadas com Nd^{3+} . Dentre elas estão os resultados de Sunil et al [10] referentes à absorção e fotoluminescência do Nd^{3+} em vidros boratos-germanatos alcalinos (Li, Na, K, e Rb), Rao et al [36] em vidros fluoro-boro-fosfatos alcalinos, Ramteke et al [37] em borato de lítio, Moorthy [38] em vidros alcalinos cloro-boro-fosfatos. Nestes hospedeiros a emissão é obtida em uma série de frequências dentro de três grupos diferentes de transições centradas em torno a 0,9, 1,06, e 1,35 μm , associadas às seguintes transições eletrônicas ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$. O primeiro deles, o que tem a menor energia, é o estado fundamental; e os outros estão entre os primeiros níveis excitados do Nd^{3+} . Estes níveis são distinguidos pela orientação dos spins em relação ao momento angular orbital resultante.

O samário tem número atômico $Z=62$ e foi observado por Jean Charles Galissard de Marignac, químico suíço [39]. O primeiro estado excitado do íon samário está situado suficientemente próximo ao estado fundamental para que ele seja populado por elétrons ainda à temperatura ambiente. O íon samário tem a particularidade de ter sua transição hipersensível ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{1/2}$ na região do infravermelho. Vidros dopados com íons Sm^{3+} exibem relativamente alta eficiência quântica devido à grande diferença de energia entre o nível ${}^4\text{G}_{5/2}$ e o próximo menor nível de energia ${}^6\text{F}_{11/2}$, que é de aproximadamente 7.200 cm^{-1} . Estes vidros mostram vários povoamentos multicanais que conduzem à luminescência. Tran Ngoc et al. [35] estudaram as propriedades ópticas do Sm^{3+} em vidro borato de lítio. Jayasimhadri et al. [11] realizaram um estudo sistemático em vidros fluoro-fosfatos alcalinos e o efeito destes íons nas propriedades espectroscópicas do Sm^{3+} . Akshaya et al [37] mostraram as propriedades ópticas em vidro teluretos de lítio em diferentes concentrações de Sm^{3+} .

Apesar do grande número de publicações envolvendo íons alcalinos e íons terras em diferentes matrizes vítreas, não foi encontrado na literatura nenhum estudo envolvendo a matriz de sílica contendo estes tipos de íons, nem estudos envolvendo o efeito de altas pressões neste tipo de matriz vítrea. Este é o foco desta Tese.

Quando os elementos são adicionados a uma matriz de vidro como dopantes é induzida uma alteração na sua estrutura de níveis de energia eletrônicos devido ao campo cristalino, afetando as propriedades ópticas dos dopantes. A figura 5 apresenta o diagrama dos níveis de energia dos íons lantanídeos, desenvolvido por Dieke a partir de seu estudo sobre LaCl_3 [42]. Os níveis de energia de um íon em sólidos estão determinados pelo Hamiltoniano que descreve os estados de energia:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{EE} + \mathbf{H}_{SO} + \mathbf{H}_{CC}$$

onde \mathbf{H}_0 , \mathbf{H}_{EE} e \mathbf{H}_{SO} são respectivamente os termos relativos à energia cinética, à interação elétron-elétron e à interação spin-órbita. O último termo, \mathbf{H}_{CC} , representa o efeito do campo elétrico criado pela rede, ou campo cristalino. No caso das terras raras a magnitude deste termo é muito pequena e pode ser tratado como uma perturbação dos termos anteriores.

Dentre as transições 4f-4f características das terras raras, há transições dipolares elétricas entre estados da mesma configuração que são regidas pelas regras de seleção de paridade [43]. Também podem ocorrer transições do tipo dipolo magnético e quadrupolo elétrico nestes sistemas. As transições por dipolo magnético são causadas pela interação dos íons ativos espectroscopicamente, no caso os íons lantanídeos, com as componentes do campo magnético da luz por meio do dipolo magnético. As transições de quadrupolo elétrico originam-se dos deslocamentos de cargas que tem natureza quadrupolar. Um quadrupolo elétrico possui paridade par sendo que sua transição é muito mais fraca do que as transições de dipolo elétrico induzido e de dipolo magnético. Contudo, apesar da afirmação da existência deste tipo de transições, até agora não foi constada nenhuma evidência experimental de sua ocorrência [44-45]. As transições hipersensíveis com traços de transições quadrupolar são consideradas como transições pseudo-quadrupolo [46]. O modelo mais popular para quantificar e descrever as propriedades ópticas das transições eletrônicas nos íons pertencentes à série dos lantanídeos trivalentes é a teoria de Judd-Ofelt. Esta teoria será abordada em detalhes na próxima seção.

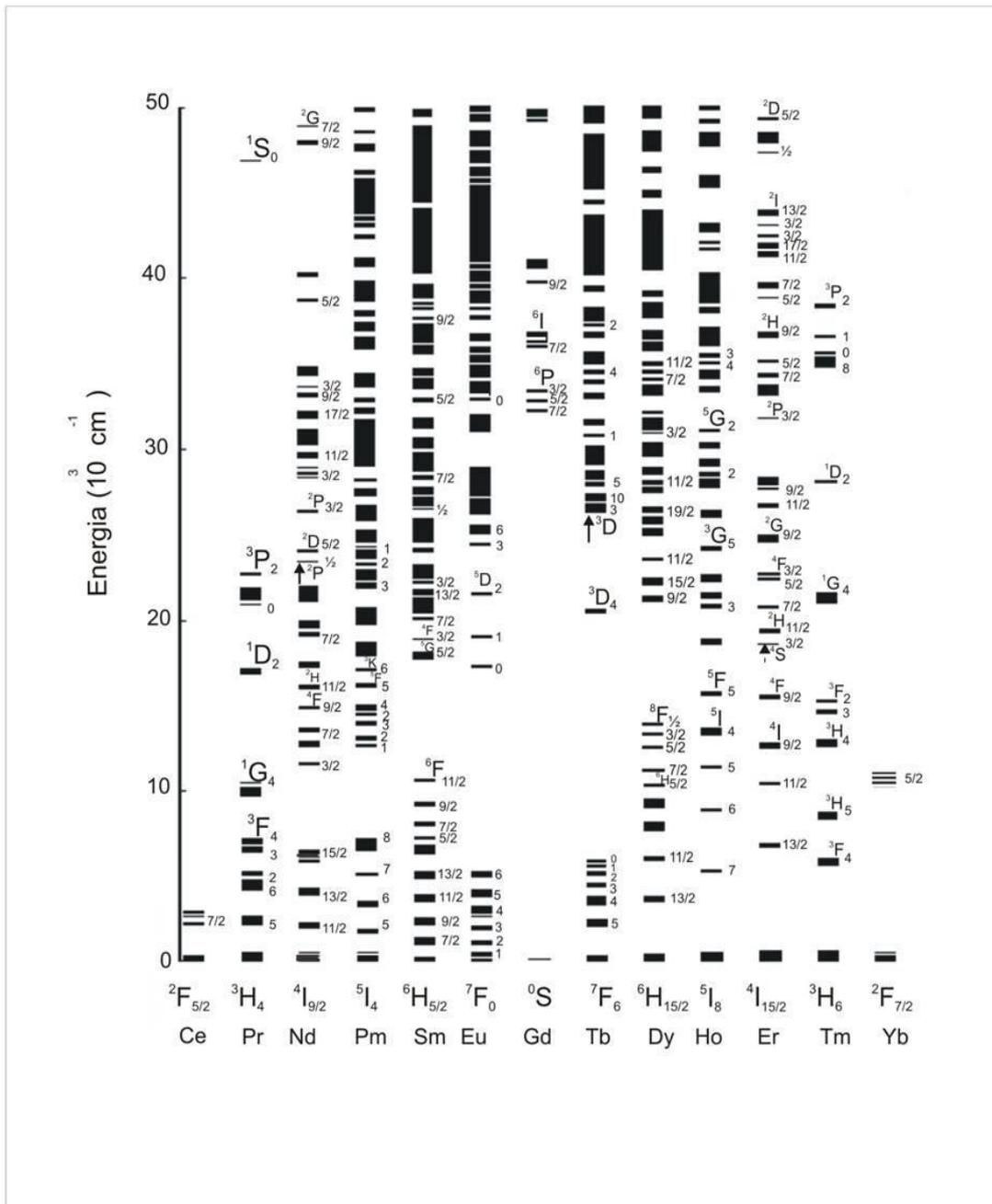


Fig.5- Diagrama de Diecke dos níveis de energia para os lantanídeos trivalentes em matriz de LaCl_3 [42].

2.3 Teoria de Judd-Ofelt.

Um dos pontos mais importantes na análise das propriedades ópticas das terras raras é o cálculo da probabilidade de transição das distintas transições Stark entre os subníveis do íon. Estas propriedades de transição podem ser obtidas diretamente a partir de dos espectros de absorção ou emissão do íon lantanídeo. Para calcular estas probabilidades, Judd [28] e Ofelt [29] desenvolveram simultaneamente uma teoria que permite obter e explicar as transições ópticas entre subníveis Stark das terras raras a partir

de três parâmetros Ω_k , chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, que dependem do tipo de terra rara e do ambiente onde ele está inserido. Em princípio, transições radiativas do tipo dipolo elétrico de íons terras raras trivalentes são proibidas pela regra de Laporte, pois não envolvem mudança de paridade. Judd e Offelt consideraram que estas transições são permitidas pela mistura da configuração $4f^n$ com outra configuração com paridade oposta, por exemplo, $4f^{n-1}5d$, e desenvolveram a teoria sobre transição do tipo dipolo elétrico para os íons de terras raras induzida pelo campo cristalino. Esta teoria, também permite identificar e caracterizar os níveis de energia a partir dos espectros de absorção e emissão, estudar os mecanismos de relaxação não radiativas que apresentam os íons terras raras e os efeitos ópticos produzidos pela interação íon-rede. Essas probabilidades de transição podem ser escritas como uma combinação linear dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$). O parâmetro Ω_2 assume valores maiores quando os íons terras raras existem em sítios polarizados e assimétricos. Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 não dependem tão significativamente de mudanças no ambiente dos íons terras raras quanto o parâmetro Ω_2 , e estariam relacionados à rigidez da matriz vítrea. Tanabe et al. [47] investigaram o comportamento do parâmetro Ω_6 para o íon Er^{3+} em diferentes vidros óxidos e concluíram que este parâmetro não depende da polaridade ou assimetria do sítio, mas de alterações na densidade eletrônica dos orbitais 4f e 5d. A seguir será apresentada uma revisão sucinta sobre esta teoria [45], utilizada nesta Tese para interpretação dos resultados.

A partir das medidas experimentais do espectro de absorção dos íons terras raras, a intensidade da força experimental do oscilador é obtida através da equação:

$$f_{exp} = (4.318 \times 10^{-9}) \int \varepsilon(\nu) d\nu \quad (1)$$

onde $\varepsilon(\nu)$ é o coeficiente de absorção molar determinado pela densidade óptica, concentração de íons lantanídeos e caminho óptico. A intensidade da força calculada $f_{cal} = [(S, L)J; (S', L')J']$ é obtida considerando que existem transições do tipo dipolo elétrico desde um estado inicial $|(S, L)J\rangle$, até um estado final $|(S', L')J'\rangle$ que dependem dos três parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$, na forma

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h\lambda(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed} + nS_{md} \right] \quad (2)$$

onde

$$S_{ed} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left[\langle (S, L) J | \mathbf{U}^{\lambda} | (S', L') J' \rangle \right]^2 \quad (3)$$

e

$$S_{md} = \frac{e^2}{4m^2c^2} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left[\langle (S, L) J | \mathbf{L} + 2\mathbf{S} | (S', L') J' \rangle \right]^2 \quad (4)$$

onde S_{ed} e S_{md} são o dipolo elétrico e dipolo magnético, respectivamente, λ a medida do comprimento de onda da transição, J é número quântico do estado fundamental correspondente ao momento angular total, n corresponde ao índice de refração do meio, Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e $\langle (S, L) J | \mathbf{U}^{\lambda} | (S', L') J' \rangle$ são os elementos de matriz reduzida do operador unitário \mathbf{U}^{λ} com ($\lambda=2,4$ e 6) entre o estado fundamental e excitado de uma transição[44].

Uma vez que os três parâmetros são calculados, eles podem ser utilizados para determinar as probabilidades de transição radiativas espontâneas para a emissão de um estado excitado J' para o estado fundamental J , pela equação:

$$A_{rad}(J, J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J' + 1)\lambda^3} \left[n \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 S_{ed} + n^2 S_{md} \right] \quad (5)$$

A probabilidade de transição radiativa espontânea permite estimar alguns parâmetros relevantes para aplicação laser como o tempo de vida média radiativa τ_{rad} , mediante a seguinte expressão:

$$\tau_{rad}(J') = \frac{1}{\sum_J A_{rad}(J, J')} \quad (6)$$

O parâmetro que caracteriza a possibilidade de excitar a emissão estimulada numa janela determinada é a razão de ramificação que é o fator de distribuição de luminescência para uma transição dipolar elétrica desde um multiplete do estado inicial $(S, L) J >$ ao multiplete do estado final $(S', L') J >$ dado por:

$$\beta = \frac{A_{rad}(J, J')}{\sum_J A_{rad}(J, J')} \quad (7)$$

A razão de ramificação é uma medida relativa da intensidade de uma dada transição e a intensidade total de todas as transições de um multiplete determinado. As seções transversais de pico de emissão estimulada se podem obter do espectro de emissão pela seguinte equação:

$$\sigma_p(\lambda) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A_{rad}(J, J') \quad (8)$$

onde λ_p é o comprimento de onda da banda de emissão, $\Delta\lambda_{eff}$ é a largura efetiva da linha da banda de emissão e A_{rad} é a probabilidade de transição radiativa. Da equação acima se pode observar que σ_p depende da intensidade dos parâmetros de Judd-Ofelt, da largura efetiva da banda e do índice de refração n , e estes parâmetros são afetados pela composição da matriz na qual o íon terra rara está inserido.

2.4 Efeito de altas pressões em materiais vítreos.

É bem estabelecido que os vidros submetidos ao tratamento de altas pressões podem exibir variações significativas nas propriedades estruturais e espectroscópicas que persistem após o alívio da pressão aplicada. Por exemplo, no tratamento em altas pressões de vidros acontece uma variação significativa da densidade que, por sua vez, gera um aumento no índice de refração. Esta variação na densidade acontece devido ao maior número de graus de liberdade da estrutura vítrea, amorfa, em relação às posições dos átomos em comparação com estruturas cristalinas com a mesma composição. Dentre os estudos envolvendo materiais vítreos em altas pressões, em 1956, Anderson [48] realizou um estudo genérico considerando a resposta anelástica de uma estrutura vítrea submetida à alta pressão, considerando a hipótese de matriz homogênea aleatória, baseado no fato que a distribuição assimétrica de comprimentos de ligação caracteriza a aleatoriedade da matriz. Ele observou que o efeito da pressão é provocar alterações na distância média de ligação, ou seja, na densidade, através de dois mecanismos: densificação (reversível) e compactação (irreversível). Os efeitos resultantes dependem dos valores de pressão e temperatura utilizados.

Kanzaki et al. [12] estudaram as relações de fase em sistemas $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ até 14 GPa utilizando resultados de RNM do ^{29}Si para investigar as alterações estruturais induzidas pela pressão. Os resultados indicam alteração no número de coordenação dos átomos de silício com o aumento da pressão, além de alterações nos ângulos entre Si-O-Si, responsáveis pela densificação dos vidros.

Fuss et al. [13] investigaram o vidro $\text{Li}_2\text{O-2SiO}_2$ submetido à alta pressão hidrostática (> 4,5 GPa), também constatando profundas mudanças estruturais. Buchner e Balzaretto [14] investigaram a formação e a estabilidade do metassilicato de lítio (Li_2SiO_3) em altas pressões e altas temperaturas, até 7,7 GPa. Rakic et al. [49] conseguiram produzir monocristais de uma nova fase modificada de dissilicato de sódio de composição NaSi_2O_5

a partir da recristalização do vidro submetido à pressão de um 0,1 GPa, a 500°C durante 24 h na presença de água (síntese hidrotérmica).

Recentemente foi realizado um estudo sistemático sobre o efeito de altas pressões nas propriedades mecânicas, ópticas e estruturais do dissilicato de lítio [50]. É de se esperar que o efeito da pressão seja diferenciado em função do tamanho do íon alcalino presente na matriz de sílica, induzindo, eventualmente, fases distintas com propriedades estruturais diferenciadas. Do ponto de vista de química inorgânica, é interessante analisar o efeito dentro de um grupo da tabela periódica. Conforme descrito no Capítulo 2, o lítio entra na formação de dissilicato, ortossilicato e metassilicato, e apenas o metassilicato tem ponto de fusão congruente. O sódio forma silicatos com fusão congruente nas composições $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. O potássio, além dos silicatos com fusão congruente $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, forma outro composto, $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$. A mistura de óxidos alcalinos também é utilizada para produzir vidros com propriedades diferenciadas.

Bridgman [51] foi o primeiro a estudar os elementos terras raras sob pressão. Ele mediu a resistividade e compressibilidade de todos os elementos da série até 10 GPa e observou anomalias em alguns destes elementos. Em outros trabalhos, Paetzold [52], e Hellwege e Schrock-Vietor [53], estudaram o efeito da pressão no espectro de absorção do nitrato de praseodímio, rubi, nitratos de EuZn e outros minerais utilizando uma câmara pressurizada até 0,1 GPa. Estes autores aplicaram pela primeira vez o formalismo do hamiltoniano do campo cristalino para a análise dos resultados espectroscópicos em alta pressão. Bray [54] faz uma compilação de vários exemplos de propriedades luminescentes em sistemas de metais de transição dopados com íons lantanídeos sob pressão. Manjón e colaboradores [55] estudaram o efeito da pressão no campo cristalino e a influência nas emissões do $\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$. Existem, na literatura, alguns artigos apresentando resultados sobre a variação dos espectros de luminescência de íons terras raras em matrizes vítreas. Estes resultados foram obtidos utilizando a câmara de bigornas de diamante, que permite pressionar materiais até pressões bastante elevadas entre as faces paralelas de 2 diamantes. Neste caso, a amostra é colocada em um orifício feito em uma gaxeta metálica com ~ 200 μm de diâmetro, juntamente com um pedaço de rubi para calibração e uma mistura de metanol-etanol-água como meio transmissor de pressão. Os resultados observados revelam um deslocamento reversível das bandas de luminescência para valores de menor energia, o que foi atribuído a alterações nas distâncias entre os íons terras raras e os ligantes e nos ângulos destas ligações, provocando alterações no campo cristalino [56-59]

Este é o contexto no qual se insere o desenvolvimento desta Tese que tem como objetivo principal realizar um estudo sistemático sobre o efeito de altas pressões nas propriedades estruturais e espectroscópicas dos vidros silicatos contendo lítio, sódio e potássio dopados com íons de terras raras, porém utilizando câmaras de alta pressão que permitem o processamento de amostras de maior volume em condições quase hidrostáticas. A seguir será descrita a metodologia utilizada neste trabalho para obtenção dos vidros silicatos de lítio, sódio e de potássio, bem as técnicas utilizadas para caracterização das amostras.

3. Técnicas e procedimentos experimentais

Neste capítulo serão apresentados o procedimento experimental adotado para a síntese dos vidros investigados e as técnicas analíticas utilizadas para a caracterização das amostras.

3.1 Síntese de Vidros

A formação de vidros envolve as seguintes etapas: (1) síntese, (2) homogeneização, (3) fusão e (4) resfriamento rápido [60]. A síntese inicia com o cálculo estequiométrico e com a pesagem dos materiais apropriados para produzir o vidro desejado. Apesar de ser relativamente simples obter materiais de elevada pureza, é relativamente difícil obter materiais com estequiometria bem definida. Mesmo os reagentes analíticos apresentam quantidades traço de H₂O ou outros diluentes, que podem causar problemas na composição do vidro. Além disso, os reagentes devem ter propriedades adequadas: por exemplo, os materiais contendo metais alcalinos, como K e Na, são relativamente voláteis em altas temperaturas. Perdas desta natureza são maiores se CO₂ e H₂O estiverem presentes na mistura.

Neste trabalho, o objetivo foi sintetizar vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras partindo de reagentes analíticos R₂CO₃ (R=Li⁺, Na⁺, K⁺), SiO₂, M₂O₃ (M=Sm³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺) com as estequiometrias apresentadas na tabela 2. Os carbonatos são higroscópicos e, portanto, inicialmente todos os reagentes foram secos a 200°C de 60 a 120 minutos.

Notação dos vidros	Composição
LS-M	33 Li ₂ O + 66 SiO ₂ + 1M ₂ O ₃
NS-M	33 Na ₂ O + 66 SiO ₂ + 1M ₂ O ₃
KS-M	33 K ₂ O + 66 SiO ₂ + 1M ₂ O ₃

Tabela 2. Estequiometria dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras onde M= Nd, Sm e Pr.

A taxa de aquecimento, temperatura máxima e tempo necessário para a fusão da mistura dos reagentes dependem da composição utilizada. Não necessariamente a fusão de uma mistura permite atingir um estado de equilíbrio do sistema. A existência de equilíbrio metaestável, mesmo para longos períodos de tempo em elevadas temperaturas, é particularmente comum em silicatos, sendo praticamente impossível de evitar.

A Tabela 3 apresenta os valores de temperatura, taxas de aquecimento e período de tempos utilizados neste trabalho, após diferentes tentativas previamente testadas. O recipiente utilizado para fusão foi um cadinho de platina e o forno utilizado é da Carbolite, modelo BLF18/3/321P1. As etapas iniciais de aquecimento têm por objetivo remover água e CO₂ das amostras.

O resfriamento rápido da amostra fundida tem por objetivo “congelar” a estrutura vítrea, amorfa, sem que haja tempo para nucleação de fases cristalinas. Amostras fundidas altamente viscosas podem ser resfriadas lentamente, pois a nucleação pode levar meses, ou mesmo, anos, para acontecer. Por outro lado, amostras com baixa viscosidade podem cristalizar rapidamente, em décimos de segundos. A maioria dos silicatos, entretanto, cristaliza lentamente [61].

T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Taxa aquecimento (°C/min)	Tempo de aquecimento (h)
Ambiente	200	10	2
200	400	10	2
400	750	10	3
750	1550	10	4

Tabela 3. Valores de temperatura, taxas de aquecimento e período de tempos utilizados para atingir a fusão das amostras investigadas.

F.C. Kracek [16] aconselha que, na preparação dos vidros, os produtos iniciais estejam bem misturados para sinterizar entre 700 a 800 ° C durante várias horas, a fim de permitir que a reação prossiga, tanto quanto possível, sem a formação de quantidades consideráveis de líquido até que a maior parte do CO₂ seja expulsa. Em seguida, a temperatura pode ser aumentada gradualmente até que as bolhas de CO₂ restante escapem, sem formação excessiva de espuma. Para a síntese precisa de vidros de composição desejada é essencial evitar as duas principais fontes de perda, ou seja, a perda mecânica causada pelo estouro de bolhas de CO₂ e a perda por volatilização de K₂O. A primeira perda pode ser mantida mínima controlando a taxa de aquecimento. A segunda perda é mais difícil de controlar, mas também pode ser minimizada se a fusão após a sinterização preliminar for realizada em fornos onde não existam correntes do gás.

3.2 Técnica de alta pressão

A técnica de altas pressões tem como dispositivo precursor capaz de processar amostras de grande volume as Bigornas de Bridgman, criado por Percy Bridgman [51]. Esse dispositivo baseia-se no princípio de “suporte massivo” na qual uma área pequena pode ser submetida a uma tensão três ou quatro vezes maior que o limite de resistência mecânica usual [51]. Neste trabalho foram utilizadas câmaras com perfil toroidal, que são versões aprimoradas das bigornas de Bridgmann que permitem o processamento de um volume maior de amostra em altas pressões [62]. Estas câmaras contêm anéis concêntricos de aço circundando um núcleo de metal duro que apresenta uma calota esférica central circundada por um semi-toróide, viabilizando um aumento do volume do material processado comparado como câmaras similares que usam bigornas planas, como as de Bridgman. Na figura 6 encontra-se desenhada a câmara toroidal utilizada durante os processamentos em altas pressões.

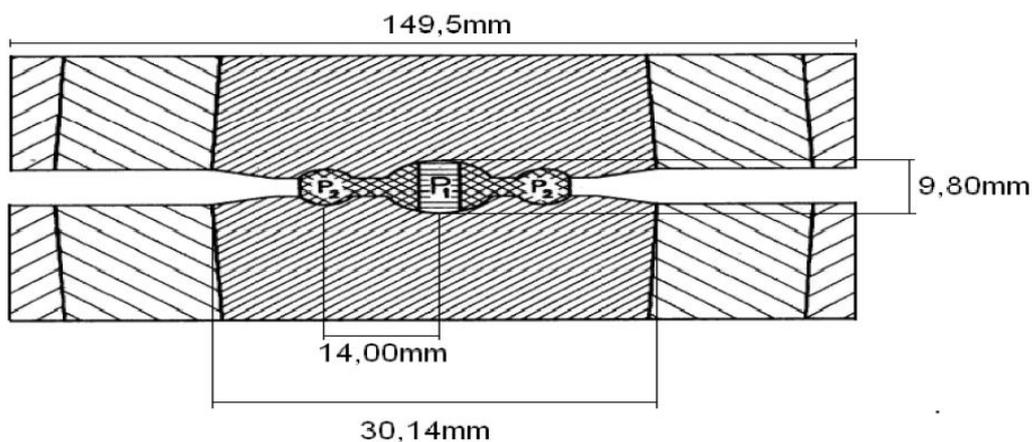


Fig.6- Corte vertical de uma câmara do tipo toroidal mostrando os anéis concêntricos de aço e o núcleo de metal duro com a calota esférica e o toróide. [63-64].

Antes do processamento em altas pressões, as amostras são usinadas com as dimensões adequadas ao volume de processamento de uma célula de reação, que consiste de um cilindro oco de grafite com tampas de grafite e de pirofilite nas partes superior e inferior (figura 7). No interior do cilindro, coloca-se um cilindro oco menor feito de h-BN (nitreto de boro hexagonal), com tampas, onde é colocada a amostra. O h-BN é utilizado por ser um sólido macio para transmissão da pressão de forma isostática e é isolante elétrico. O grafite participa como elemento aquecedor do material que fica dentro do cilindro de h-BN, através do efeito Joule (corrente elétrica atravessa o cilindro de grafite e gera aquecimento). A pirofilite permite otimizar a sustentação mecânica e desempenha o

papel de isolante térmico por sua baixa condutividade térmica, permitindo homogeneizar a temperatura na amostra que está dentro do hBN. A amostra, com formato cilíndrico, tem diâmetro de 3 mm e altura de 2,6 mm. Neste trabalho as amostras foram processadas à temperatura ambiente, não sendo necessário o uso de aquecimento por efeito Joule através do cilindro de grafite.

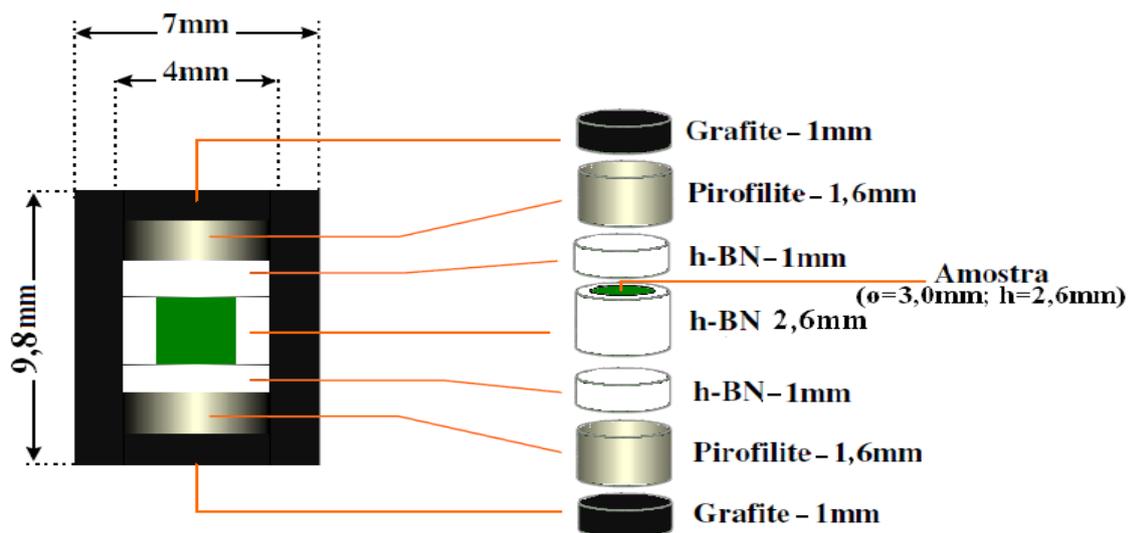


Fig.7- Esquema utilizado para o processamento em altas pressões [64].

A célula de reação completa é inserida na “gaxeta” cerâmica que é colocada entre as duas metades simétricas da câmara toroidal. A gaxeta e a célula de reação possuem funções múltiplas, pois ao se deformar, a gaxeta oferece sustentação lateral adicional, meio transmissor de pressão, além de dar suporte e selo mecânico. As gaxetas usadas nos processamentos de alta pressão neste trabalho são obtidas misturando CaCO_3 , 15% de Al_2O_3 e 20% de álcool polivinílico (PVA aquoso). Esta mistura passa por um processo de secagem a 60°C até que a massa se estabilize (secagem). Logo após, pesa-se uma quantidade de material que permita produzir uma gaxeta com 9,8 mm de altura (compatível com a gaxeta utilizada netes trabalho), conformada utilizando uma pequena prensa hidráulica de compactação com pressão da ordem de 0,2 GPa e, na sequência, são colocadas na estufa a 100°C por 1 h.

A calibração da pressão é feita utilizando bismuto, que tem transições de fase em 2,5 e 7,7 GPa que provocam alterações na sua resistividade elétrica. A ideia é estabelecer uma relação entre a força aplicada e a pressão gerada no interior da câmara que possa ser usada em futuros processamentos. Usando um circuito feito por dois fios pequenos de cobre e o bismuto sobre um pedaço de cartolina em contato com o grafite como é

esquematizado na figura 8a, passa-se uma corrente elétrica constante e acompanha-se a diferença de potencial em função da força aplicada na prensa. Mudanças na diferença de potencial indicam a força correspondente às transições de fase do bismuto, como mostra a figura 8b. A prensa hidráulica utilizada para todos os processamentos e calibrações foi a de 400 tonf do Laboratório de Altas Pressões e Materiais Avançados (LAPMA) do Instituto de Física-UFRGS. Neste trabalho foi utilizada a pressão de 7,7 GPa durante 15min para investigar o efeito de altas pressões nas propriedades estruturais e espectroscópicas das amostras.

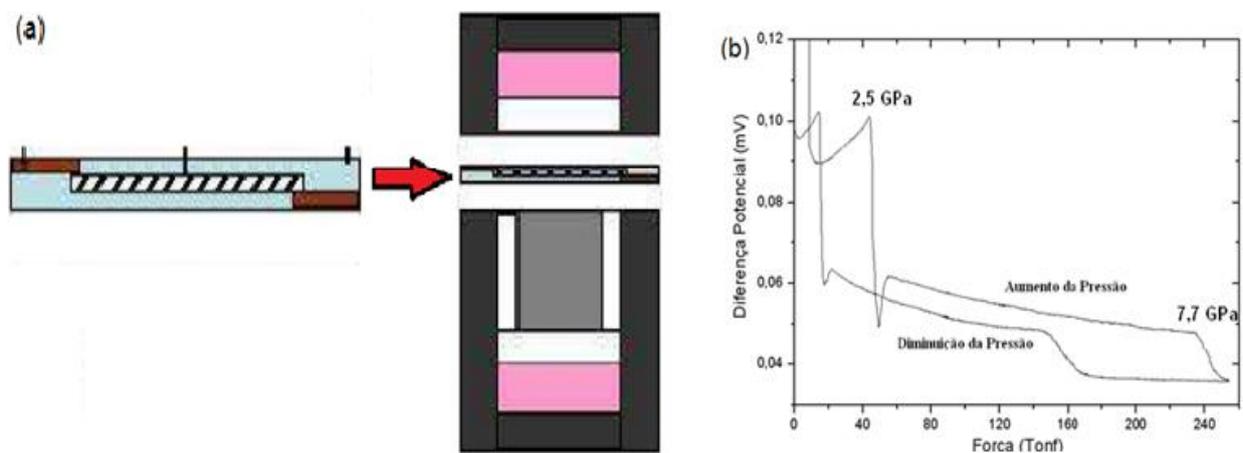


Fig.8- (a) Esquema experimental da calibração de pressão. (b) Diferença de potencial medida no bismuto em função da força aplicada [50]. As discontinuidades indicam as forças correspondentes às duas transições de fase.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Espectros de absorção na região do infravermelho podem ser utilizados para caracterizar os grupos funcionais presentes na estrutura vítrea. O equipamento FTIR (*Fourier Transform Infrared*) utilizado para as caracterizações dos vidros foi um espectrofotômetro Bomem, modelo MB100 que se encontra no LAPMA. O estudo por espectroscopia no infravermelho foi realizado em todas as amostras virgem e após processadas em alta pressão, utilizando pastilhas de KBr em uma proporção de 1% em massa das amostras.

3.3.2 Espectroscopia Raman

Foram realizadas medidas de espectroscopia Raman com o intuito de verificar os modos vibracionais das matrizes vítreas investigadas, de forma complementar aos

resultados obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho. Os espectros foram obtidos no LAPMA utilizando um sistema micro Raman com um laser de He-Ne (comprimento de onda 632,8 nm) com potência de 10mW como fonte de excitação, acoplado a um microscópio Olympus para focalizar o feixe do laser. O espectrômetro utilizado é um Horiba-Jobin Yvon modelo iHR320, com detector refrigerado a nitrogênio líquido.

3.3.3 Medidas de Índice de Refração

As medidas de índice de refração das amostras antes e após o processamento em alta pressão foram realizadas à temperatura ambiente utilizando um elipsômetro SOPRA GES-5E com um acessório de microfeixe para localizar o feixe de luz na amostra. As medidas foram realizadas na região 300-900 nm.

3.3.4 Absorção Óptica no UV-VIS-NIR

Os espectros de absorção dos íons terras raras nas diferentes matrizes vítreas, foram medidos em um espectrofotômetro Cary na faixa de 300-2500 nm nas regiões de ultravioleta (UV), visível (VIS) e Infravermelho (NIR). As medidas foram realizadas no Laboratório de Laser e Óptica do Instituto de Física da UFRGS.

3.3.5 Fotoluminescência VIS-NIR

Os espectros de fotoluminescência (PL) nas regiões do visível e infravermelho das amostras dopadas com íons terras raras, foram medidos usando CryLas GmbH com excitação em 488 nm (laser CW). O sinal foi disperso por um monocromador Acton SP2300 e detectado por um CCD Pixis 256E. O sinal detectado foi alimentado a um analisador multicanal SR430 e transferido para um software de aquisição.

As medidas de espectroscopia óptica de absorção e fotoluminescência foram feitas sem tomar em conta a contribuição do background e minimizando os erros sistemáticos do aparelho, tendo em conta ausência de longo alcance na estrutura vítrea favorece ao alargamento inhomogêneo das linhas espectrais, provocado pelas variações do campo ligante e nos diferentes sítios ocupados pelo íon e pelas micro-trincas que aparecem logo depois que as amostras terem submetido ao tratamento de altas pressões.

4. Resultados e discussões

4.1 Resultados de FTIR para os vidros dopados com íons terras raras antes e após processamento em altas pressões

Sanders e colaboradores [65] realizaram um estudo sistemático sobre o espectro de absorção de vidros silicáticos contendo íons alcalinos na região do infravermelho. O vidro de sílica pode ser visto como uma rede aleatória de tetraedros de silício e oxigênios com modo vibracional de estiramento em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$. Bandas entre 400 e 600 cm^{-1} estão associadas à flexão e balanço das ligações. A adição de íons alcalinos nesta rede induz a formação de oxigênios não ligados em ponte (*non-bridging oxygen - NBO*), correspondendo ao surgimento de uma banda em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$. A banda em torno de 800 cm^{-1} também estaria relacionada à rede de Si-O.

A seguir serão apresentados os espectros dos óxidos e carbonatos precursores e das amostras de sílica contendo íons alcalinos e íons terras raras antes e após terem sido submetidas a altas pressões. A discussão dos resultados será apresentada em conjunto. A figura 9 mostra os espectros de absorção no infravermelho dos precursores que foram utilizados para a síntese dos vidros.

A figura 10 mostra os espectros de absorção no infravermelho para os vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após serem submetidos à alta pressão. Como podem ser observados, os espectros contêm as assinaturas da matriz de sílica, porém o perfil destes espectros depende da natureza do íon alcalino presente. No caso do K, a intensidade da banda relacionada aos NBOs é menor do que para o Na e Li. Para as amostras submetidas à pressão de $7,7 \text{ GPa}$, linhas tracejadas na figura, os vidros contendo K foram os que apresentaram modificações mais apreciáveis, principalmente com o aumento da intensidade da banda em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$, que poderia estar relacionada ao carbonato de potássio (segregação do potássio induzida pela pressão, com formação de carbonato utilizando CO_2 da atmosfera [66]).

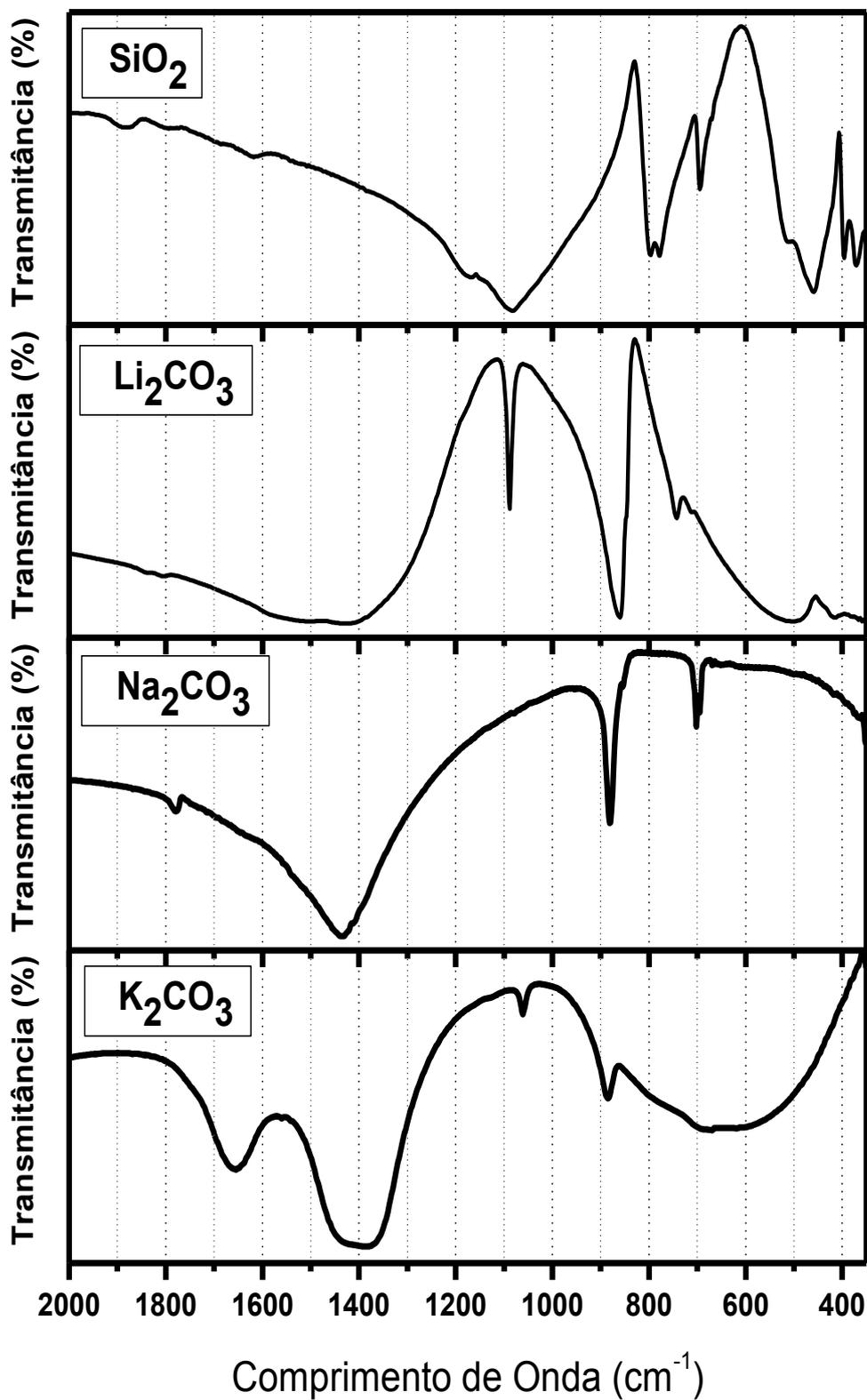


Fig.9- Espectros de absorção no infravermelho dos óxidos e carbonatos precursores para a síntese dos vidros silicatos alcalinos.

Figura 10

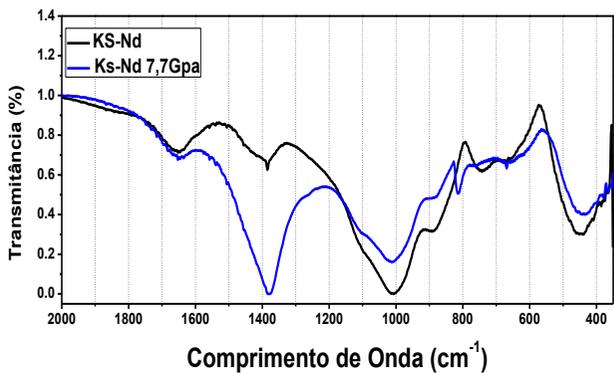
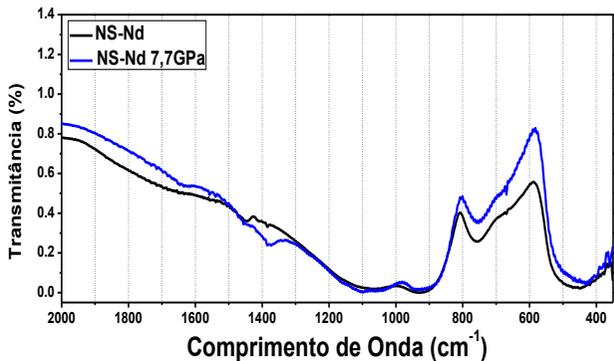
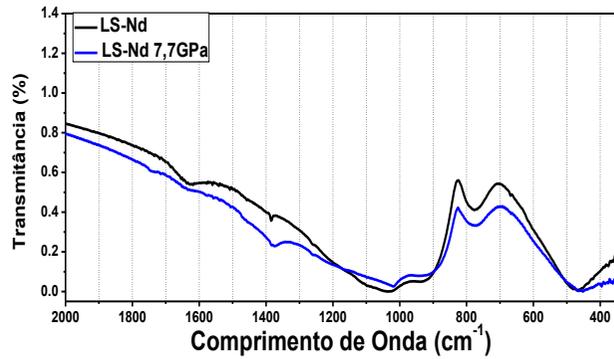


Figura 11

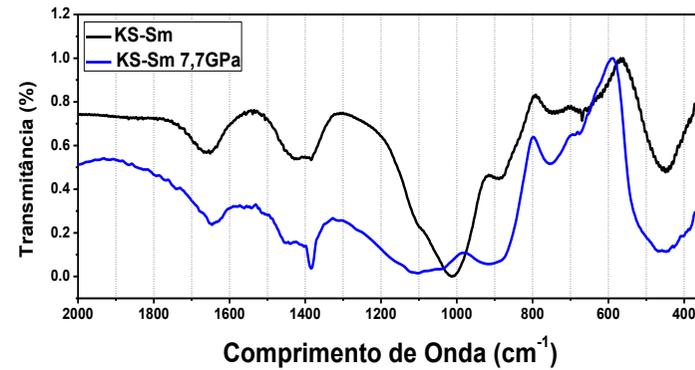
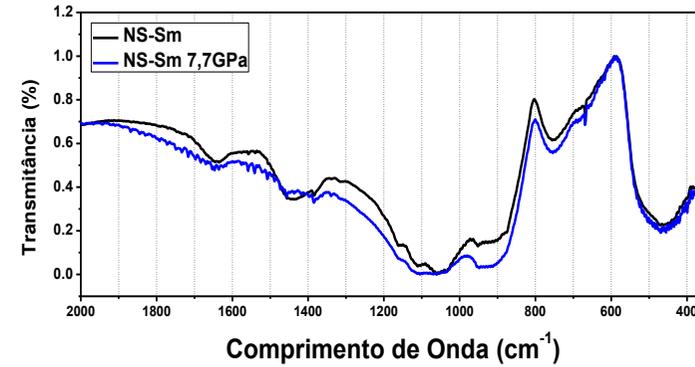
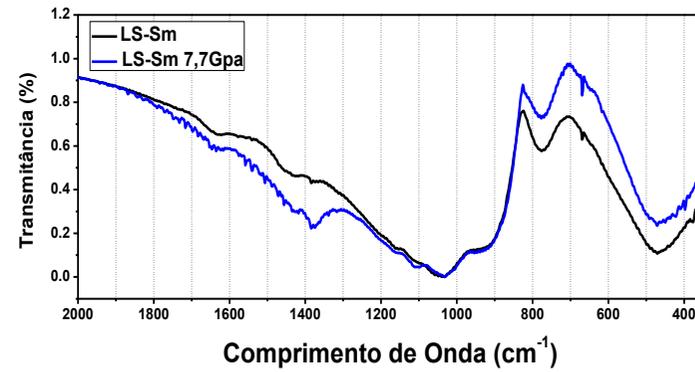
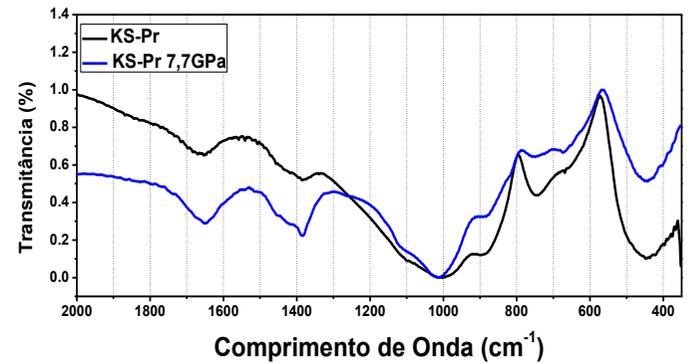
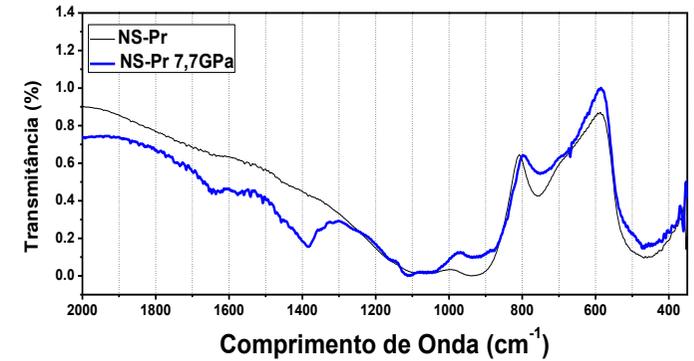
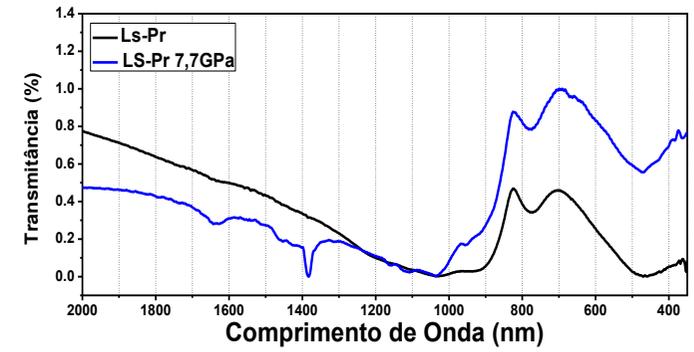


Figura 12



~ 1600 cm⁻¹ flexão de moléculas de água.
 ~1460 cm⁻¹ vibrações e estiramentos O-C-O
 ~ 1400 cm⁻¹ C=O
 ~1100 cm⁻¹ Si-O-Si estiramentos assimétricos dos tetraedros.
 ~950 cm⁻¹ oxigênios não ligados em ponte NBO.
 ~800 cm⁻¹ Si-O-Si estiramento simétrico.
 ~ 400 cm⁻¹ a ~ 600 cm⁻¹ Si-O-Si e O-Si-O flexão e balanço das

Fig.10,11 e 12- Espectros de absorção no infravermelho dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd³⁺, Sm³⁺ e Pr³⁺ respectivamente antes e após terem sido submetidos a 7,7GPa

Os espectros de infravermelho mostrados na Fig. 11 são os correspondentes aos vidros silicatos alcalinos dopados com samário antes e após terem sido submetidos à pressão de 7,7 GPa, evidenciando comportamento similar ao observado para os vidros dopados com neodímio. Da mesma forma, a amostra contendo K foi a que apresentou maiores alterações devido à densificação induzida pela pressão. A Fig. 12 apresenta os espectros de absorção no infravermelho para as amostras dopadas com íon de praseodímio antes e após terem sido submetidos à pressão de 7,7 GPa, semelhantes aos espectros das amostras dopadas com neodímio e samário.

Fig.12- Espectros de absorção no infravermelho dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após terem sido submetidos a 7,7GPa.

Primeiramente serão discutidos os espectros de absorção no infravermelho das amostras produzidas com diferentes íons alcalinos e diferentes íons terras raras. A presença de óxidos de terras raras como modificadores requer três átomos de oxigênio na vizinhança, gerando três NBOS na matriz vítrea, enquanto modificadores com íons alcalinos contribuem com a formação de apenas um NBO [67]. Considerando o mesmo íon alcalino, os espectros para os diferentes íons terras raras são muito semelhantes, o que deveria ser esperado considerando à baixa concentração destes íons utilizada (1 mol%). Por outro lado, considerando um mesmo íon terra rara e os diferentes íons alcalinos, é possível identificar diferenças nos espectros. A banda em $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ está associada à flexão de moléculas de água. As amostras contendo potássio são muito hidrofílicas. As que contêm sódio e lítio também são hidrofílicas, mas em menor escala. A banda na faixa de 1460 cm^{-1} está associada às vibrações e estiramento de O-C-O provavelmente presente devido à presença dos íons alcalinos e a reação com CO_2 da atmosfera. Esta banda é, sistematicamente, mais intensa nas amostras contendo K. Todas as amostras apresentam uma banda em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$, relacionada aos NBOs. Esta banda é menos pronunciada para as amostras contendo K, consistente com a segregação de carbonato de potássio na matriz vítrea. Quanto à banda referente aos tetraedros de Si-O na região de 1100 cm^{-1} , os espectros são muito semelhantes para as amostras LS e NS, mas, para as amostras KS, esta banda está sistematicamente deslocada para menores números de onda. A distribuição dos íons alcalinos dentro da matriz vítrea geralmente depende do tamanho do íon e de sua concentração [68-71]. Os volumes iônicos do K, Na e Li são, respectivamente, $1,99 \text{ \AA}^3$, $7,14 \text{ \AA}^3$ e $18,8 \text{ \AA}^3$ [72]. Assim, é de se esperar que a presença destes íons com tamanhos distintos provoque efeitos diferenciados na rede de ligações entre silício e oxigênio.

Considerando os espectros das amostras após terem sido submetidas à densificação a 7,7 GPa, as alterações induzidas nos perfis das bandas associadas à matriz de sílica não foram expressivas. A diferença mais expressiva aconteceu para a amostra KS-Sm, onde o perfil da banda entre 1000 e 1200 cm^{-1} sofreu uma grande alteração após o processamento em alta pressão, aproximando-se do perfil observado para as amostras LS e NS. A intensidade da banda na região de 1400 cm^{-1} associada a ligações C=O aumentou consideravelmente para a amostra KS-Nd após processamento a 7,7 GPa, sugerindo que a densificação estaria promovendo a formação de carbonato de potássio utilizando CO_2 do ambiente, eventualmente alterando a estequiometria do vidro. Este efeito também foi observado, em menor escala, para as amostras contendo Pr e Sm. O alargamento da banda na região de 1100 cm^{-1} para a amostra KS-Sm induzido pela densificação também revela o comportamento diferenciado do íon K.

4.2 Resultados de espectroscopia Raman para os vidros dopados com íons terras raras antes e após processamento em altas pressões

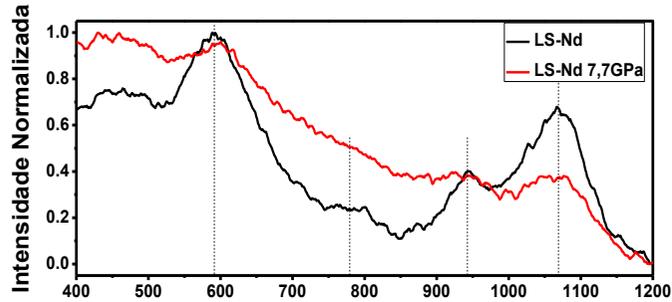
As figuras 13-15 apresentam os espectros Raman dos vidros silicatos alcalinos dopados com neodímio, samário e prasodímio antes e após terem sido submetidos à alta pressão. A intensidade desta banda estaria relacionada com a tendência de formação de aglomerados de íons na matriz de sílica, que deveria ser mais provável para os íons de menor raio, como Li e Na. Os íons maiores, como K, Rb e Cs seriam distribuídos aleatoriamente no vidro de sílica rodeado por átomos NBOs. A outra banda observada para todas as amostras em $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com defeitos na rede de sílica, provavelmente induzidos pelos íons alcalinos (criação de NBOs). Para as amostras contendo K e Sm, esta banda tem 2 componentes que parecem se transformar em uma só após a densificação em altas pressões.

Mikkelsen et al. [74] e Galeener et al. [75] propuseram que a banda em torno a 600 cm^{-1} pode ser relacionada com vibrações específicas de pequenos anéis de siloxano dentro dos vidros, enquanto Phillips et al. [76] propuseram, recentemente, um modelo para defeitos de sílica vítrea que envolve ligações silício-oxigênio com ligações duplas. Esta banda tem sido associada, também, com a presença de ligações entre tetraedros de Si-O-Si [77-79]. Furukawa et al. [80] sugerem que as bandas em torno de 600 cm^{-1} para a série de elementos alcalinos são sempre altamente polarizadas.

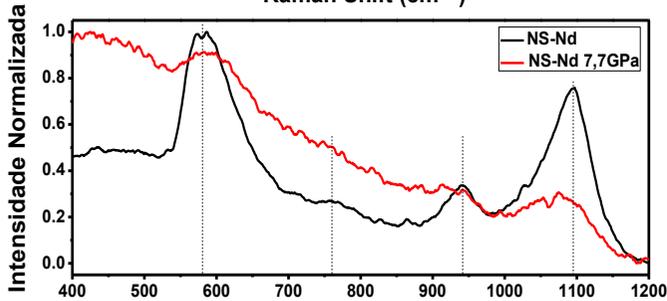
As bandas na região entre 800 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} são associados às vibrações das ligações Si-O que formam parte do tetraedro, altamente localizadas e também ativas nos espectros de absorção no infravermelho. A análise dos espectros indica que o efeito dos íons alcalinos e terras raras são pouco diferenciados, comparando os espectros das diferentes amostras investigadas. O efeito do processamento a $7,7\text{ GPa}$ não produziu efeitos significativos nos espectros Raman de nenhuma das amostras, com exceção da KS-Pr, onde houve uma mudança apreciável da banda na região de 1100 cm^{-1} à semelhança do que foi observado no espectro de absorção no infravermelho para a amostra KS-Sm.

Os resultados de espectroscopia vibracional sugerem que a densificação em $7,7\text{ GPa}$ durante 15 min provocou alterações estruturais irreversíveis nas matrizes vítreas, cujas amplitudes dependem do íon alcalino em particular.

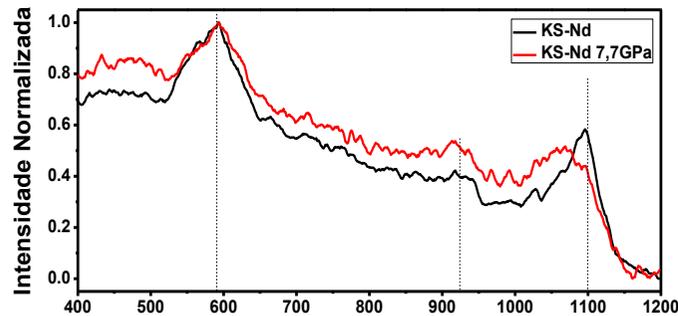
Figura 13



Raman Shift (cm⁻¹)

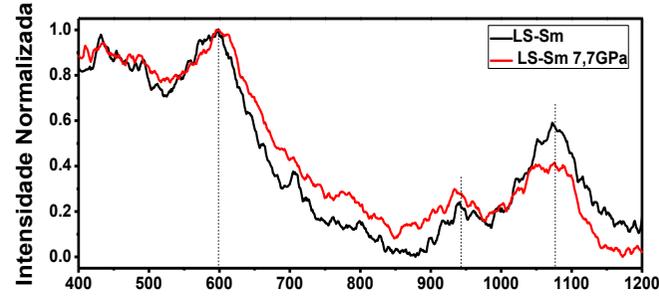


Raman Shift (cm⁻¹)

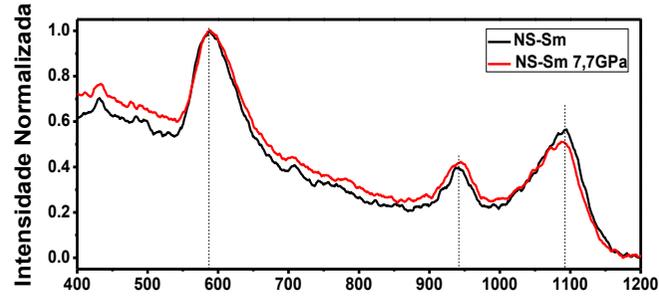


Raman Shift (cm⁻¹)

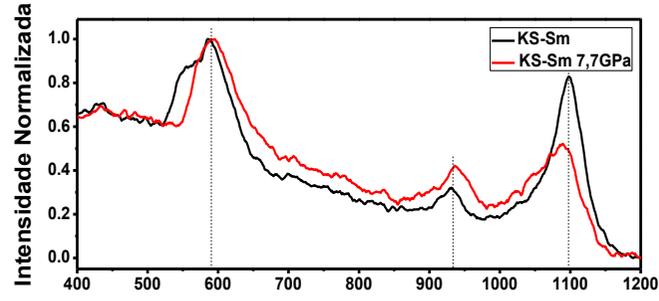
Figura 14



Raman Shift (cm⁻¹)

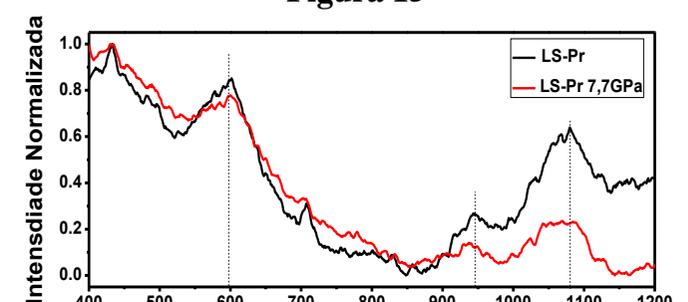


Raman Shift (cm⁻¹)

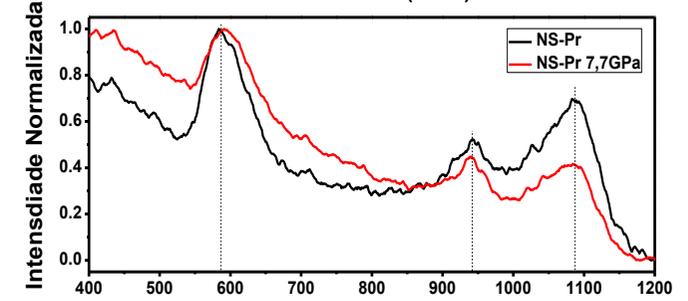


Raman Shift (cm⁻¹)

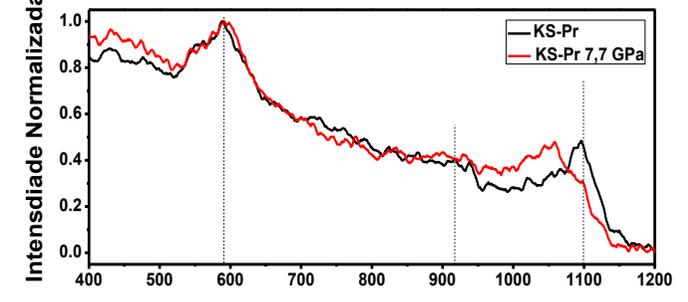
Figura 15



Raman Shift (cm⁻¹)



Raman Shift (cm⁻¹)



Raman Shift (cm⁻¹)

~ 800 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹ vibrações das ligações Si-O dos estiramentos simétricos que formam parte do tetraedro.
 ~ 600 cm⁻¹ Si-O-Si estiramento assimétrico dos tetraedros.
 ~ 470 cm⁻¹ Si-O-Si e O-Si-O flexão e balanço das ligações dos tetraedros e distribuição dos íons alcalinos.

Fig.13,14 e 15- Espectros Raman dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd³⁺, Sm³⁺ e Pr³⁺ respectivamente antes e após terem sido submetidos a 7,7GPa.

4.3 Densidade e Índice de Refração

O valor da densidade das amostras foi determinado pelo método de Arquimedes usando álcool isopropílico como meio líquido e uma balança eletrônica com quatro casas decimais. Os valores medidos para densidade e índice de refração permitem calcular parâmetros espectroscópicos importantes que serão discutidos no próximo capítulo. Os valores da densidade e índices de refração são mostrados na Tabela 4 e nas figuras 16 e 17, onde é tomado ($\lambda=585\text{nm}$) por ser um comprimento de onda que corresponde à linha de Fraunhofer para calcular a transparência do material. O raio iônico dos íons alcalinos ($\text{K}^+ : 1,33 \text{ \AA}$, $\text{Na}^+ : 0,97 \text{ \AA}$, $\text{Li}^+ : 0,68 \text{ \AA}$) aumenta conforme aumenta o número atômico, enquanto o raio iônico dos íons lantanídeos ($\text{Pr}^{3+} : 1,06 \text{ \AA}$, $\text{Nd}^{3+} : 1,04 \text{ \AA}$, $\text{Sm}^{3+} : 1,00 \text{ \AA}$) diminui com o aumento do número atômico. Para os vidros silicatos de lítio e sódio, as amostras que foram dopadas com Pr^{3+} mostraram valores maiores na densidade comparadas com as outras matrizes dopadas.

Amostras	Densidade ($\pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$)		Índice de Refração ($\lambda=585\text{nm}$)	
	SP	CP	SP	CP
LS-Pr	2,8255	2,8721	1,476	1,773
LS-Nd	2,4951	2,5312	1,611	1,713
LS-Sm	2,4582	2,4816	1,493	1,629
NS-Pr	2,6224	2,6632	1,464	1,668
NS-Nd	2,4809	2,5205	1,586	1,685
NS-Sm	2,5396	2,5635	1,449	1,585
KS-Pr	2,5253	2,5674	1,428	1,469
KS-Nd	2,4694	2,4934	1,445	1,546
KS-Sm	2,5598	2,5742	1,431	1,503

Tabela 4. Valores de densidade e índice de refração dos vidros dopados com Pr^{+3} , Nd^{+3} e Sm^{+3} sem pressão (SP) e com pressão (CP).

Para todas as amostras investigadas a densidade aumentou após terem sido submetidas a 7,7 GPa, indicando que houve alterações irreversíveis na estrutura dos vidros induzidas pela alta pressão. O mesmo aconteceu para os valores de índice de refração, que aumentaram após a densificação em alta pressão. Entretanto, não foi possível estabelecer nenhuma correlação clara entre os valores de densidade e índice de refração com os íons alcalinos ou terras raras. Conforme já mencionado anteriormente, a aplicação de pressão de 7,7 GPa aos vidros silicatos alcalinos provavelmente induziu alterações irreversíveis nas

distâncias interatômicas e nos ângulos de ligações. Além disso, pode ter ocasionado alterações na polarizabilidade eletrônica dos íons ou átomos devidos às deformações estruturais, o que também seria responsável pelo aumento nos valores de índice de refração observado [81-82].

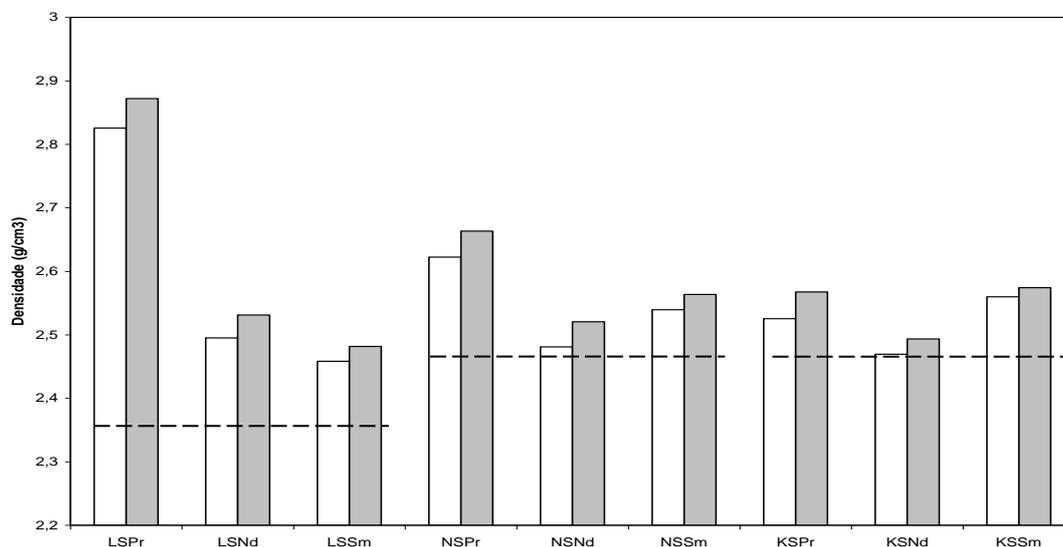


Fig.16- Densidade dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras antes (barras brancas) e após (barras cinzas) terem sido densificados a 7,7 GPa. As linhas tracejadas correspondem aos valores de densidade para os vidros silicatos alcalinos (32,5% mol) sem íons terras raras [83].

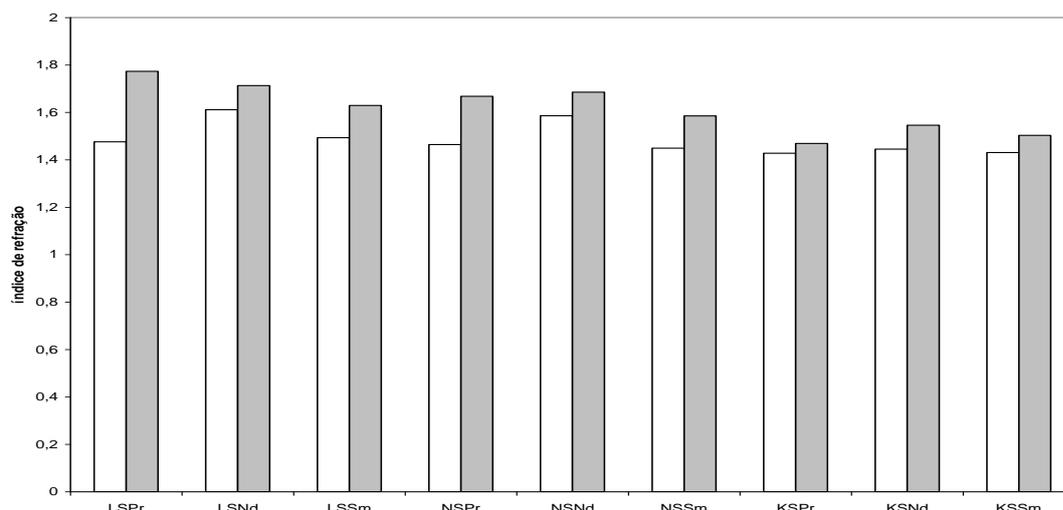


Fig.17- Índice de refração dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras antes (barras brancas) e após (barras cinzas) terem sido densificados a 7,7 GPa.

4.4 Espectroscopia de Absorção Óptica

4.4.1 Vidros dopados com neodímio

Os espectros de absorção óptica das amostras estudadas foram coletados na região entre 350 nm e 900 nm com o objetivo de averiguar a incorporação dos íons terras raras em todos os conjuntos de sistemas vítreos estudados. Os picos de absorção na região UV-Vis correspondem a interações entre os elétrons do orbital 4f dos íons terras raras com os oxigênios da matriz de sílica (NBOs) [84]. São apresentados, na figura 18, os espectros de absorção óptica dos vidros dopados com Nd^{3+} antes e após a densificação em alta pressão, nos quais estão identificadas as transições para os estados excitados (1)($^4\text{D}_{3/2}, ^4\text{D}_{1/2}, ^4\text{D}_{5/2}$), (2) $^2\text{P}_{1/2}$, (3)($^2\text{G}_{9/2}, ^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{G}_{3/2}, ^4\text{G}_{11/2}$), (4)($^4\text{G}_{7/2}, ^2\text{K}_{13/2}, ^4\text{G}_{9/2}$), (5)($^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$), (6) $^4\text{F}_{9/2}$, (7)($^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}$), (8)($^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$) e (9) $^4\text{F}_{3/2}$ a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$ dos íons de Nd^{3+} . É possível ver que as intensidades relativas das bandas de absorção são diferentes para cada amostra devido aos campos locais distintos em torno dos íons de Nd^{3+} nestes vidros hospedeiros contendo diferentes íons alcalinos.

Considerando a transição hipersensível do íon Nd^{3+} , $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ (5), a separação induzida pelo efeito Stark é claramente vista, sendo mais pronunciada para as amostras contendo K (Fig.-18 (c)), que tem o raio iônico maior dos íons alcalinos investigados. A banda hipersensível segue a regra de seleção $\Delta S = 0$, $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$, exibindo um pico de absorção intensa que é sensível ao ambiente de ligação em torno dos íons de Nd^{3+} e do grau de covalência da ligação Nd-O [85]. As intensidades relativas das bandas de Nd^{3+} estão relacionadas com a interação Nd-O e com a polarização dos íons de oxigênio. De acordo com Giri et al. [86], silicatos alcalinos vítreos contendo Li e Na têm uma tendência a ter maior grau de covalência comparado aos silicatos contendo K devido a seu maior volume e número de coordenação.

Após a densificação em 7,7 GPa observa-se um aumento considerável na intensidade das bandas de absorção, além de alterações nos desdobramentos e nas larguras das bandas. A separação induzida pelo efeito Stark é mantida na banda hipersensível Nd^{3+} , $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$ (5) e também se manifesta em outras bandas, relacionada às alterações estruturais induzidas pela pressão. A intensidade relativa e a largura das bandas de absorção sofrem alterações significativas após o processamento a 7,7 GPa.

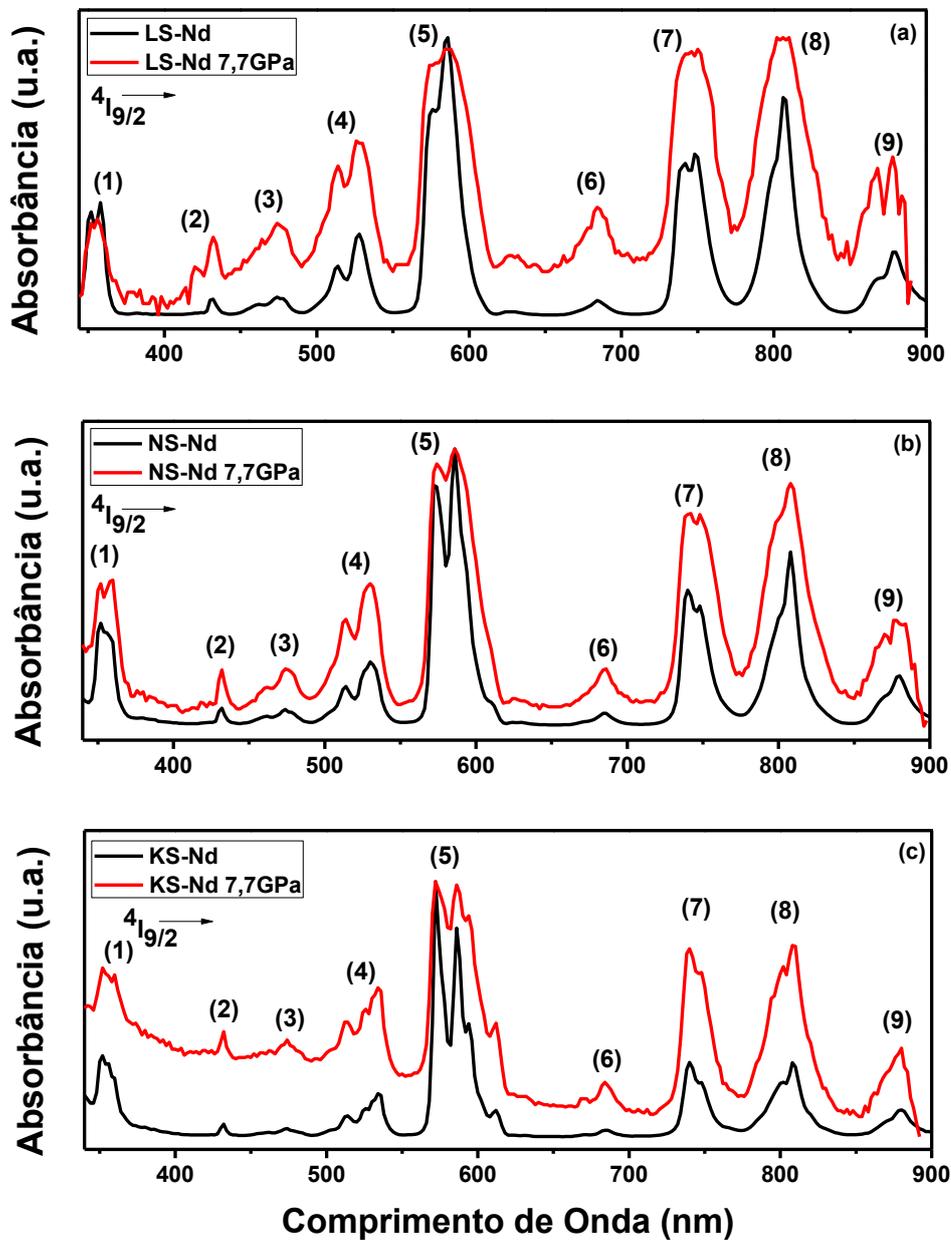


Fig.18- Espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental $4I_{9/2}$ dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após densificação em alta pressão: (a) LS-Nd, (b) NS-Nd e (c) KS-Nd.

Na Tabela 5 estão os valores experimentais da força do oscilador obtidos a partir dos espectros de absorção para as transições observadas para as amostras contendo íon

Nd^{3+} , comparados com os valores calculados utilizando o método de mínimos quadrados e o teorema de Cramer [87]. Os demais parâmetros necessários para o cálculo da força do oscilador, como os elementos da matriz reduzida dos íons de Nd^{3+} [84], estão listados no apêndice desta tese. Os valores de índice de refração utilizados são os mostrados na Tabela 4. Observa-se uma boa concordância entre os valores experimentais e os valores calculados para cada uma das três amostras de vidros silicatos alcalinos antes e após a densificação em 7,7 GPa.

Transição	LS-Nd				NS-Nd				KS-Nd			
	f_{exp}		f_{cal}		f_{exp}		f_{cal}		f_{exp}		f_{cal}	
$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$	SP	7,7										
		GPa										
$^4\text{F}_{3/2}$	1,47	0,74	1,67	0,54	1,16	1,14	1,49	1,29	0,84	0,86	1,18	0,63
$^4\text{F}_{5/2}, ^2\text{H}_{9/2}$	5,27	2,10	5,20	2,14	4,05	4,74	4,16	4,64	2,69	3,24	2,91	2,86
$^4\text{F}_{7/2}, ^4\text{S}_{3/2}$	5,01	2,05	5,30	2,44	3,92	4,37	4,03	5,11	2,60	2,77	2,54	3,38
$^4\text{F}_{9/2}$	0,36	0,52	0,42	0,18	0,29	0,62	0,33	0,39	0,13	0,40	0,22	0,25
$^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$	14,2	4,30	14,3	4,40	15,0	12,5	15,1	12,7	17,3	9,73	17,3	9,83
$^2\text{K}_{13/2}, ^4\text{G}_{7/2}, ^4\text{G}_{9/2}$	4,50	2,65	3,51	1,28	3,99	5,62	3,15	3,03	3,22	3,22	2,71	1,92
$^2\text{K}_{15/2}, ^2\text{G}_{9/2}, ^2\text{D}_{3/2}, ^4\text{G}_{11/2}$	1,13	0,98	0,92	0,34	0,89	1,48	0,78	0,76	0,61	0,68	0,58	0,44
$^2\text{P}_{1/2}$	0,38	0,59	0,43	0,12	0,37	0,78	0,40	0,31	0,33	0,24	0,32	0,13
$^4\text{D}_{3/2}, ^4\text{D}_{1/2}, ^4\text{D}_{5/2}$	7,81	2,10	7,94	2,40	7,36	5,36	7,40	5,80	6,03	2,44	6,00	2,75

Tabela 5. Valores médios da força de oscilador experimental f_{exp} ($\times 10^{-6}$) e calculada f_{cal} ($\times 10^{-6}$) para as amostras dopadas com Nd^{3+} antes e após a densificação em alta pressão.

Para a amostra contendo Li observa-se uma redução dos valores da força do oscilador para a maioria das transições após densificação a 7,7 GPa, principalmente no valor correspondente à transição hipersensível ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}, ^2\text{G}_{7/2}$)(5) que sofreu uma redução de $\sim 70\%$. Este resultado indica que a vizinhança do íon Nd^{3+} foi significativamente alterada com a pressão, tornando menos intensa a ligação Nd-O. Para as amostras contendo Na e K, entretanto, o efeito da densificação não foi suficiente para alterar significativamente os valores das forças de oscilador, indicando que a vizinhança dos íons Nd^{3+} sofreu menor alteração com a pressão, não afetando tanto a intensidade da interação Nd-O comparado ao caso da amostra contendo Li. Observa-se, também, uma diminuição do valor da força de oscilador correspondente à transição hipersensível. Além disso, o valor da força do oscilador desta transição para as amostras contendo lítio é menor que os valores para as amostras contendo sódio e potássio, de forma similar ao observado

para vidros de borato de zinco e chumbo contendo íons alcalinos e alcalinos mistos, dopados com Nd^{3+} [88].

A Tabela 6 mostra os parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda= 2, 4$ e 6) calculados para as amostras de silicatos alcalinos dopadas com Nd^{3+} , em comparação com valores encontrados na literatura para diferentes vidros hospedeiros contendo metais alcalinos. O fator de qualidade espectroscópica $X = \Omega_4/\Omega_6$ mostrado na última coluna desta tabela é usado para prever a emissão estimulada laser nos casos nos quais a emissão independe do parâmetro Ω_2 [89]. Quanto menor for o valor de X , maior será a intensidade da fluorescência. De acordo com a tabela 6, vidros silicatos contendo Na e K dopados com Nd^{3+} apresentam valor de X maior que um, indicando uma menor intensidade de luminescência. Este valor diminui para valores abaixo de um após a densificação. Para todos os demais casos apresentados na tabela 6, X é menor que um.

Amostras vítreas	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$X = \Omega_4/\Omega_6$
LS- Nd presente trabalho	3,71	3,68	4,14	0,88
LS-Nd 7,7 GPa presente trabalho	0,92	0,84	1,56	0,53
30Li₂O+70B₂O₃ [90]	4,20	3,89	4,74	0,82
30Li₂O+60P₂O₅+10Al₂O₃ [91]	3,71	4,70	5,15	0,91
20Li₂O + 53B₂O₃ + 15PbO + 10ZnO + 2Nd₂O₃ [88]	3,51	4,61	4,83	0,95
NS- Nd presente trabalho	3,84	3,06	2,72	1,11
NS- Nd 7,7 GPa presente trabalho	3,04	2,16	3,29	0,65
30 Na₂O+70B₂O₃ [92]	4,91	3,28	4,51	0,72
30 Na₂O+60P₂O₅+10Al₂O₃ [91]	3,82	4,74	5,53	0,86
20 Na₂O + 53 B₂O₃ + 15 PbO + 10 ZnO + 2 Nd₂O₃ [88]	3,84	4,59	4,99	0,92
KS- Nd presente trabalho	5,46	2,81	1,85	1,51
KS- Nd 7,7 GPa presente trabalho	3,15	1,05	2,46	0,43
30 K₂O+70B₂O₃ [92]	4,94	3,10	3,42	0,91
30 K₂O+60P₂O₅+10Al₂O₃[91]	3,94	4,79	5,61	0,85
20 K₂O + 53 B₂O₃ + 15 PbO + 10 ZnO + 2 Nd₂O₃ [88]	6,07	3,88	5,68	0,68

Tabela 6. Parâmetros de Judd-Ofelt dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} comparado com valores encontrados na literatura para outras matrizes vítreas contendo metais alcalinos e Nd^{3+} .

Os valores do parâmetro Ω_2 , relacionado ao grau de covalência da ligação do íon terra rara na matriz, aumentam sistematicamente por efeito do tamanho do íon alcalino ($\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$) para as diferentes matrizes vítreas. Considerando os vidros com Li e Na, o valor de Ω_2 é muito semelhante para silicato, fosfato e borato de zinco e chumbo, e é maior para

o vidro borato, sugerindo uma maior assimetria na vizinhança local em torno do íon terra rara nesta matriz. Vidros contendo K mostram valores maiores de Ω_2 para boratos de zinco e chumbo. Os valores dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 para a amostra LS-Nd são semelhantes aos valores obtidos em outras matrizes vítreas dopadas com neodímio e lítio. Entretanto, os valores destes parâmetros para as amostras NS-Nd e KS-Nd foram sistematicamente menores do que para as outras matrizes contendo Na ou K, dopadas com neodímio, o que indica menor rigidez da matriz de sódio silicato e potássio silicato em comparação com as outras composições.

Para o caso das amostras que foram submetidas à pressão houve uma diminuição significativa no valor dos parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra contendo lítio, indicando que o ambiente químico ao redor do íon lantanídeo foi alterado tanto em relação à simetria (aumentou) quanto na rigidez da matriz hospedeira após a densificação em alta pressão. Este resultado é consistente com as alterações estruturais observadas para o vidro LS submetido a 7,7 GPa, medidas por difração de raios X [93]. Para os vidros contendo sódio e potássio houve redução menos acentuada nos parâmetros Ω_2 e Ω_4 , também indicando um aumento na simetria da vizinhança local do íon terra rara induzida pela densificação. Entretanto, para estas duas amostras o valor do parâmetro Ω_6 aumentou após a densificação, talvez devido ao maior valor do raio iônico do Na^+ e K^+ em comparação ao Li^+ , indicando alterações na densidade eletrônica dos orbitais 4f e 5d induzida pela pressão. Os raios iônicos são 60 pm para o Li^+ , 95 pm para o Na^+ , e 133 pm para o K^+ e o efeito de polarização sobre os átomos de oxigênio na rede circundante deve seguir a mesma tendência. Em princípio, a pressão aproxima os íons, o que aumenta as interações entre os elétrons da camada f e a sua vizinhança, amplificando o efeito do campo cristalino nos níveis de energia.

4.4.2 Vidros dopados com samário

A figura 19 mostra os espectros de absorção óptica dos vidros dopados com Sm^{3+} antes e após a densificação em 7,7 GPa no intervalo entre 900 nm e 1700 nm a partir do estado fundamental $^6\text{H}_{5/2}$ para os estados excitados, medidos à temperatura ambiente. As bandas de absorção estão associadas às transições para os estados excitados $^6\text{F}_{11/2}$, $^6\text{F}_{9/2}$, $^6\text{F}_{7/2}$, $^6\text{F}_{5/2}$, $^6\text{F}_{3/2}$, $^6\text{H}_{15/2}$ e $^6\text{F}_{1/2}$. Neste caso, os espectros de absorção para as amostras não densificadas são praticamente independentes do íon alcalino. Entretanto, após a densificação a 7,7 GPa houve alterações nos perfis dos espectros e nas posições das bandas, dependentes do íon alcalino. As bandas são intensas na região do infravermelho

próximo e a fraca intensidade na gama do visível é devida às regras de seleção [94]. As intensidades das bandas de absorção das amostras LS-Sm e NS-Sm são maiores comparadas à amostra KS-Sm porém, após a densificação, as intensidades observadas são praticamente iguais para os três íons alcalinos.

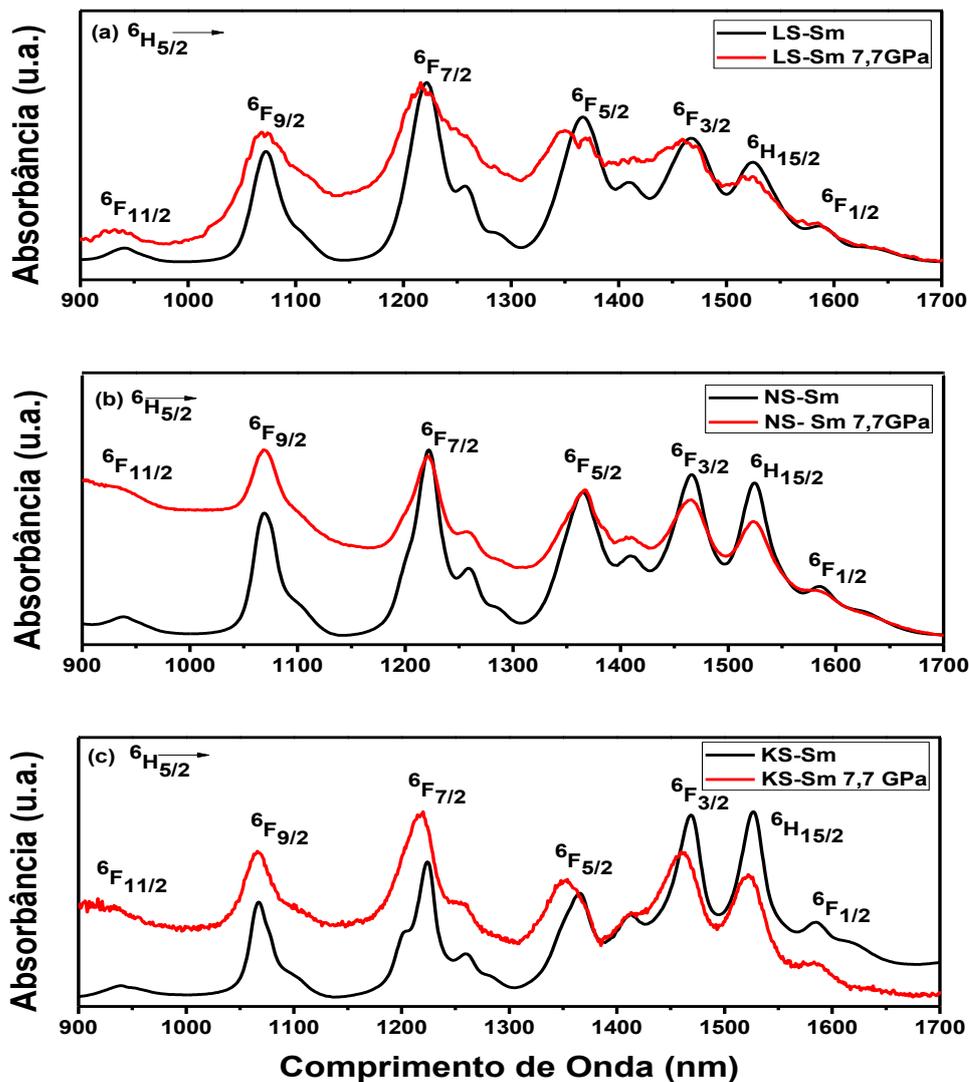


Fig.19- Espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental $6H_{5/2}$ dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7GPa: (a) LS-Sm, (b) NS- Sm e (c) KS- Sm.

O desdobramento de algumas bandas induzido pelo efeito Stark como, por exemplo, da banda $6F_{7/2}$, também é observado, inclusive após a densificação em alta pressão, como no caso dos vidros dopados com Nd^{3+} . A existência pronunciada das bandas

de transição ${}^6\text{H}_{15/2}$ e ${}^6\text{F}_{1/2}$ está relacionada à presença dos íons alcalinos, pois em outras matrizes vítreas estas bandas são de baixa intensidade [94-96]. As transições hipersensíveis para o Sm^{3+} são ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{1/2}$, ${}^6\text{F}_{3/2}$ e claramente se observa o efeito dos íons alcalinos e da pressão. Para a amostra contendo lítio, a transição para o nível ${}^6\text{F}_{3/2}$ sofreu um alargamento e a transição para o nível ${}^6\text{F}_{5/2}$ desdobrou-se. Este efeito não foi observado na amostra contendo sódio após a densificação: o perfil do espectro de absorção se manteve praticamente inalterado. Para a amostra contendo potássio, as transições para os níveis ${}^6\text{F}_{5/2}$ e ${}^6\text{F}_{3/2}$ sofreram deslocamento para menores comprimentos de onda.

A Tabela 7 mostra os valores das forças do oscilador experimental obtidos a partir da integração numérica das bandas de absorção correspondentes, mostradas na figura 18, em comparação com os valores calculados com base na teoria Judd-Ofelt [28-29]. Os valores experimentais estão relativamente em boa concordância com os valores teoricamente calculados, exceto para a transição ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$.

Transição	LS-Sm				NS-Sm				KS-Sm			
	f_{exp}		f_{cal}		f_{exp}		f_{cal}		f_{exp}		f_{cal}	
	SP	7,7										
	GPa		GPa		GPa		GPa		GPa		GPa	
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$												
${}^6\text{F}_{11/2}$	0,602	1,410	0,568	1,810	0,363	0,362	0,407	0,260	0,309	0,09	0,205	0,164
${}^6\text{F}_{9/2}$	4,720	11,50	3,440	10,60	3,390	2,190	2,470	1,571	1,640	1,301	1,230	0,982
${}^6\text{F}_{7/2}$	3,490	12,20	4,660	12,90	2,490	1,550	3,330	2,131	1,220	1,108	1,610	1,380
${}^6\text{F}_{5/2}$	2,360	2,801	1,890	2,790	1,630	1,101	1,370	0,911	0,648	0,670	0,595	0,703
${}^6\text{F}_{3/2}$	1,210	2,450	1,060	1,770	1,170	0,754	0,874	0,572	0,760	0,912	0,475	0,548
${}^6\text{H}_{15/2} + {}^6\text{F}_{1/2}$	0,897	1,472	0,326	0,828	1,091	0,629	0,383	0,241	0,806	0,492	0,307	0,333

Tabela 7. Valores da força de oscilador experimental f_{exp} ($\times 10^{-6}$) e calculada f_{cal} ($\times 10^{-6}$) para as amostras dopadas com Sm^{3+} sem pressão e após da densificação a 7,7GPa.

Para a amostra LS-Sm submetida à pressão de 7,7 GPa houve um aumento dos valores da força de oscilador em cada uma das transições eletrônicas comparados com os valores da amostra que não foi submetida à pressão, indicando que a interação entre o íon lantanídeo e campo cristalino da matriz foi amplificada após a densificação. Para as amostras NS-Sm e KS-Sm, entretanto, os valores da força de oscilador diminuíram após a densificação em alta pressão, sugerindo um decréscimo induzido pela pressão, na intensidade da interação entre os íons de Sm^{3+} e os átomos de oxigênio não ligados, correspondendo à baixa intensidade destas bandas na região no infravermelho. Para a

amostra KS-Sm, entretanto, a intensidade da banda hipersensível ${}^6F_{3/2}$ apresentou um pequeno aumento após a densificação.

Os parâmetros Judd-Ofelt para os vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} , obtidos a partir dos valores das forças de oscilador antes e após a densificação em alta pressão, são mostrados na Tabela 8, comparados com valores obtidos para outras matrizes vítreas encontrados na literatura. Para as amostras sem pressão se observa que estes parâmetros são muito sensíveis à matriz vítrea, diferente do que foi observado para o íon Nd^{3+} . Por exemplo, Ω_4 e Ω_6 para os vidros de borato de zinco contendo íons alcalinos [97] são muito elevados, o que indica uma elevada rigidez desta composição de vidro, enquanto Ω_2 é relativamente baixo, indicando um ambiente simétrico (baixo grau de covalência) em torno do íon lantanídeo, especialmente na presença de potássio. O parâmetro Ω_2 é praticamente o mesmo para amostras LS-Sm e NS-Sm e um pouco menor para o KS-Sm e estes valores são menores que os observados para vidros boratos contendo flúor e íons alcalinos [98]. Os valores obtidos para o fator de qualidade mostrado na última coluna da Tabela 8 para os vidros dopados com Sm^{3+} são menores para os vidros silicatos alcalinos do que para os vidros fluoroboratos e borato de zinco, sugerindo elevada intensidade de fluorescência.

Amostras vítreas	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$X = \Omega_4/\Omega_6$
LS- Sm neste trabalho	1,28	3,14	4,53	0,69
LS-Sm 7,7 GPa neste trabalho	2,24	4,70	3,22	1,46
49B₂O₃+25Li₂O+25NaF+1Sm₂O₃ [98]	3,92	8,17	5,82	1,40
49B₂O₃+10LiSO₄+40ZnSO₄+ 1Sm₂(SO)₄ [97]	1,61	14,83	14,26	1,04
NS- Sm neste trabalho	1,27	2,69	3,15	0,85
NS- Sm 7,7 GPa neste trabalho	0,65	1,45	1,63	0,89
49B₂O₃+25Na₂O+25NaF+1Sm₂O₃ [98]	4,36	8,42	6,14	1,37
49B₂O₃+10NaSO₄+40ZnSO₄+ 1Sm₂(SO)₄ [97]	0,55	9,68	9,77	0,99
KS- Sm neste trabalho	1,04	1,12	1,61	0,70
KS- Sm 7,7 GPa neste trabalho	1,13	1,29	1,22	1,06
49B₂O₃+25K₂O+25NaF+1Sm₂O₃ [98]	4,52	8,82	6,26	1,41
49B₂O₃+10KSO₄+40ZnSO₄+ 1Sm₂(SO)₄ [97]	0,18	11,37	11,45	0,99

Tabela 8. Parâmetros de Judd-Ofelt dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} comparado com valores encontrados na literatura para outras matrizes vítreas contendo metais alcalinos.

Comparando os valores do parâmetro Ω_2 para os vidros silicatos alcalinos, observa-se que eles são muito semelhantes, sugerindo que o efeito do íon alcalino específico não é tão relevante como o que foi observado para os vidros dopados com Nd^{3+} . No caso das amostras submetidas à alta pressão, entretanto, o parâmetro Ω_2 para o vidro LS-Sm aumentou consideravelmente (diferente do que foi observado para a amostra LS-Nd), indicando um aumento na assimetria em torno do íon Sm^{3+} induzido pela densificação. O mesmo foi observado para a amostra KS-Sm, porém o aumento foi relativamente menor e, para o caso da amostra NS-Sm o parâmetro Ω_2 diminuiu após a densificação, sugerindo uma diminuição do grau de covalência com a pressão. Também foi observado um comportamento diferenciado dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 em função da pressão dependendo do íon alcalino da matriz.

4.4.3 Vidros dopados com praseodímio

Os espectros de absorção óptica observados nos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} medidos na região UV-Vis 350-650nm e NIR 800-2200nm à temperatura ambiente são mostrados nas figuras 20 e 21 respectivamente, juntamente com as atribuições das bandas de absorção a partir do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para os estados excitados $^3\text{F}_2$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4$, $^1\text{D}_2$, $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$ e $^3\text{P}_2$. Estas bandas correspondem às transições de dipolo elétrico do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para os diferentes estados excitados como em outras matrizes vítreas dopadas com praseodímio, como germanatos, fosfatos e fluoretos [99-101].

Analisando os espectros de absorção óptica ilustrados nas figuras 19 e 20, é possível notar que as bandas de absorção referentes às transições a partir do nível $^3\text{H}_4$ são influenciadas pela natureza do íon alcalino na matriz. As intensidades e perfis das bandas hipersensíveis $^3\text{P}_2$ e $^3\text{F}_2$ são diferentes para cada uma das amostras de vidro silicato alcalino investigadas. A intensidade das transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (Fig. 19), $^3\text{F}_2$ (Fig. 20) depende dos átomos vizinhos ao íon terra rara, sendo menos intensa na presença do K. O perfil do pico associado à transição para o nível $^3\text{P}_1$ também é diferenciado na amostra contendo K, o que pode estar relacionado ao conceito de basicidade [102], no qual os íons O^{2-} podem doar sua carga negativa nas ligações presentes em materiais compostos por óxidos, influenciados pelos cátions ao seu redor e tornando as ligações mais iônicas. Após a densificação a 7,7 GPa não houve alterações significativas nos espectros na região do visível para as amostras contendo Li e Na. Entretanto, para a amostra contendo K a relação entre as intensidades

das bandas associadas às transições para os níveis 3P_2 e 3P_0 foi alterada e ao desdobramento na banda relacionada ao nível 3P_1 .

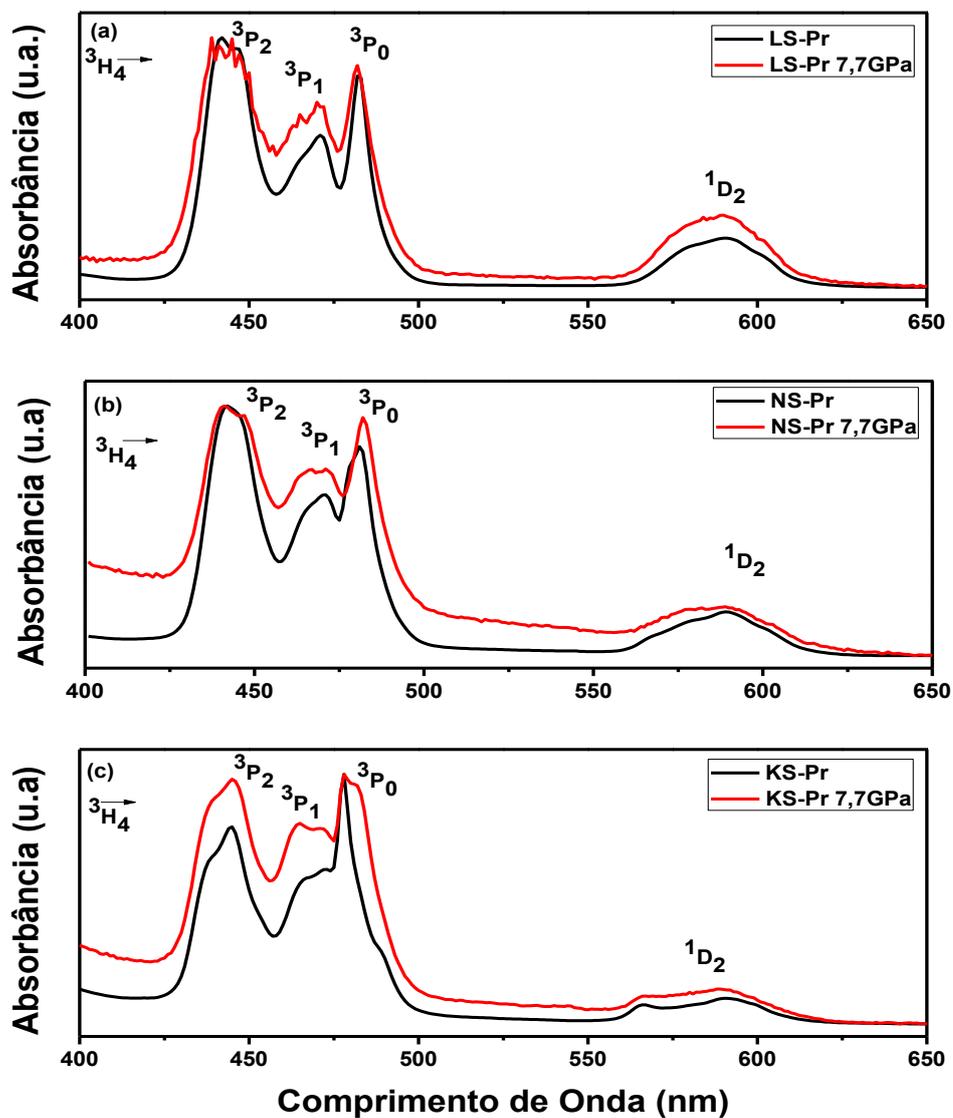


Fig.20- Espectros de absorção óptica a partir do estado fundamental 3H_4 dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7 GPa: (a) LS-Pr, (b) NS- Pr e (c) KS Pr.

Os espectros na região do infravermelho, mostrados na figura 20, também revelam que o efeito da densificação é mais pronunciado para a amostra KS-Pr. Após a densificação, o desdobramento da banda 3F_2 é mais pronunciado para a amostra contendo

K. Para as amostras contendo Li e Na, a densificação induz um alargamento nas bandas de absorção, preservando o desdobramento já observado na amostra virgem. A mudança no comprimento de onda de pico da transição hipersensitiva para menores comprimentos de onda com o aumento do tamanho do íon alcalino indica que o grau de covalência de ligação Pr-O diminui com o aumento do raio iônico do íon alcalino [103].

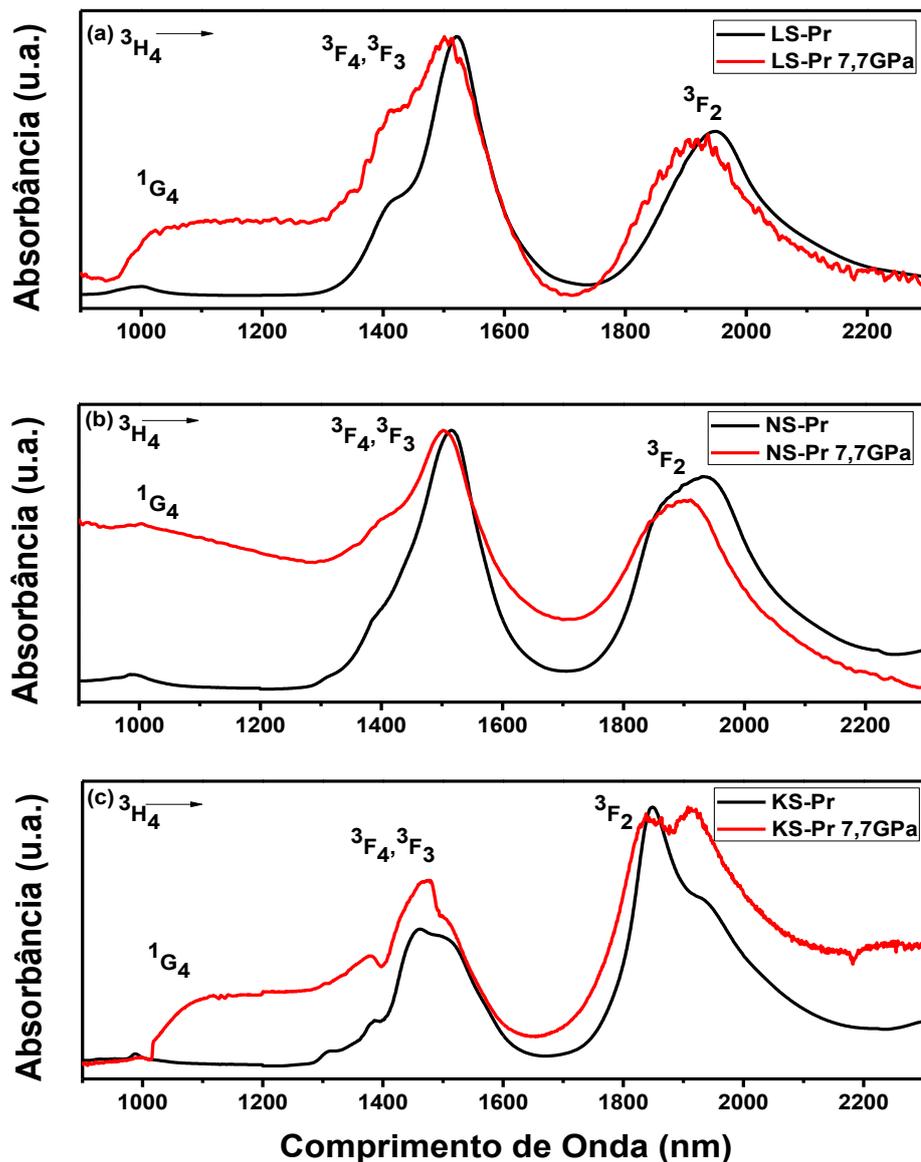


Fig.21- Espectros de absorção óptica na região do infravermelho a partir do estado fundamental 3H_4 dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7 GPa: (a) LS-Pr, (b) NS- Pr e (c) KS Pr.

A partir dos espectros de absorção óptica foram calculadas as forças de oscilador experimental e teórica que são apresentados na tabela 9. Valores relativamente elevados foram observados para as amostras LS-Pr e NS-Pr para as transições ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_2$ e ${}^3\text{F}_3 + {}^3\text{F}_4$, em relação a KS-Pr e, após densificação a 7,7 GPa, houve um aumento considerável nos valores experimentais para a amostra LS-Pr. Os parâmetros de Judd-Ofelt correspondentes estão na tabela 10. Os valores do parâmetro Ω_2 são relativamente grandes comparados aos valores observados em outras matrizes vítreas contendo Pr^{3+} . Dentre as amostras estudadas, o maior valor foi observado para o vidro contendo K e o menor, para o vidro contendo Li, ao contrário do que foi observado para os valores da força de oscilador experimental. Estes resultados indicam que o grau de covalência da ligação Pr-O aumenta com o aumento do raio do íon alcalino. Os valores dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 foram semelhantes para as amostras LS-Pr e NS-Pr, e menores para a amostra KS-Pr, indicando uma menor rigidez para esta matriz vítrea. Após a densificação em alta pressão, o parâmetro Ω_2 não sofreu variação significativa para as amostras LS-Pr e KS-Pr, tendo diminuído para a amostra NS-Pr. Já os parâmetros Ω_4 e Ω_6 aumentaram para a amostra LS-Pr e diminuíram para as amostras NS-Pr e KS-Pr. Estes resultados indicam que a vizinhança local em torno do íon Pr^{3+} é bastante sensível ao íon alcalino em particular e ao efeito da densificação comparado ao comportamento dos íons samário e neodímio nestas mesmas matrizes antes e após a densificação em alta pressão.

Transição	LS-Pr				NS-Pr				KS-Pr			
	f_{exp}		f_{cal}		f_{exp}		f_{cal}		f_{exp}		f_{cal}	
${}^3\text{H}_4 \rightarrow$	SP	7,7										
		GPa										
${}^3\text{P}_2$	14,10	33,60	7,610	14,10	15,20	12,30	7,440	6,050	1,380	6,680	3,620	2,690
${}^3\text{P}_1$	2,260	4,880	2,850	7,030	1,910	2,011	2,920	3,030	4,910	0,940	1,140	1,470
${}^3\text{P}_0$	3,510	9,370	2,820	6,930	4,010	4,100	2,890	2,980	4,940	2,050	1,140	1,450
${}^1\text{D}_2$	4,130	1,420	2,320	4,310	4,001	3,440	2,320	1,910	3,310	1,401	1,220	0,966
${}^3\text{F}_3 + {}^3\text{F}_4$	18,10	30,10	20,90	38,90	17,95	14,90	21,10	17,50	4,460	7,830	11,70	9,420
${}^3\text{F}_2$	8,650	15,01	8,090	13,30	12,20	10,90	11,50	10,40	9,310	12,05	11,50	11,70

Tabela 9. Valores da força de oscilador experimental f_{exp} ($\times 10^{-6}$) e calculada f_{cal} ($\times 10^{-6}$) para as amostras dopadas com Pr^{3+} sem pressão (SP) e após a densificação a 7,7 GPa.

Amostras vítreas	Ω_2	Ω_4	Ω_6	$X = \Omega_4/\Omega_6$
LS- Pr neste trabalho	12,7	4,97	14,4	0,35
LS-Pr 7,7 GPa neste trabalho	12,2	9,74	20,8	0,47
Li₂O+Al₂O₃+ZrO₂+SiO₂+Sm₂O₃ [104]	2,34	5,27	29,4	0,18
50B₂O₃+10LiSO₄+39ZnSO₄+ 1Pr₂(SO)₄ [33]	14,5	39,4	39,8	0,98
NS- Pr neste trabalho	20,6	5,12	14,1	0,36
NS- Pr 7,7 GPa neste trabalho	15,4	4,54	9,54	0,48
69,8P₂O₅+20Na₂HPO₄+10NaCl+0,2Pr₂O₃ [105]	5,73	25,3	17,3	1,46
50B₂O₃+10NaSO₄+39ZnSO₄+ 1Pr₂(SO)₄ [33]	25,2	24,9	30,1	0,83
KS- Pr neste trabalho	23,9	2,10	7,21	0,29
KS- Pr 7,7 GPa nest e trabalho	23,7	2,55	4,91	0,52
69,8P₂O₅+20Na₂HPO₄+10KCl+0,2Pr₂O₃ [105]	12,6	14,2	13,0	1,09
50B₂O₃+10KSO₄+39ZnSO₄+ 1Pr₂(SO)₄ [33]	12,7	25,1	25,0	1,04

Tabela 10. Parâmetros de Judd-Ofelt dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr³⁺ comparado com valores encontrados na literatura para outras matrizes vítreas contendo metais alcalinos.

Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção dos íons terras raras também indicam que houve alterações irreversíveis nas matrizes vítreas após a densificação, dependentes do íon alcalino em particular.

4.5 Espectros de luminescência

4.5.1 Vidros dopados com neodímio

A figura 22 mostra os espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} sem pressão e após densificação a 7,7 GPa na região do infravermelho sob excitação a 488 nm, contendo as bandas características em 890 nm, 1054 nm e 1330 nm, atribuídas às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente. O efeito do tamanho do íon alcalino no campo local em torno do íon terra rara nas probabilidades de transição deve ser responsável por esta diferença nas intensidades de luminescência observada. A intensidade da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ depende apenas dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 por causa da regra do triângulo $|V' - \bar{J}| \leq t \leq |V' + \bar{J}|$ [106], ou seja, depende diretamente do fator de qualidade espectroscópica ($\chi = \Omega_4/\Omega_6$) calculado e apresentado na Tabela 6, que é maior para a amostra KS-Nd. O desdobramento devido ao efeito Stark está presente nos espectros, principalmente para as bandas ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ e ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, sendo que as intensidades relativas nos desdobramentos dependem do íon alcalino.

Após a densificação a 7,7 GPa a intensidade da banda ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ diminui em relação às outras duas para as amostras contendo lítio e sódio. Para a amostra contendo potássio, as intensidades relativas se mantiveram praticamente inalteradas. O desdobramento da banda correspondente à transição ao estado ${}^4\text{I}_{9/2}$ na amostra KS-Nd 7,7 GPa não foi tão evidente quanto na amostra KS-Nd provavelmente devido às alterações estruturais irreversíveis induzidas pela pressão, diminuindo a amplitude do efeito Stark [107-108].

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt foram utilizados para calcular as probabilidades de transição radiativa (A_{rad}), razão de ramificação (β_R) e tempos de vida radiativos (τ_R), apresentados na Tabela 11. A probabilidade de transição radiativa da transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ nas amostras NS-Nd e KS-Nd aumenta após a densificação em alta pressão, enquanto o tempo de vida radiativo diminui. Para a amostra contendo Li, a probabilidade de transição radiativa diminui com a densificação, enquanto o tempo de vida radiativo aumenta consideravelmente. Os valores para o tempo de vida radiativo dependem da relaxação intrínseca dos íons terras raras e dos processos de transferência de energia entre eles. Estes fatores dependem da densificação induzida pela pressão já que as

probabilidades de transição eletrônica dependem do campo cristalino que atua sobre os íons de Nd^{3+} . As razões de ramificação são maiores para a transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ e diminuem para as amostras contendo $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$. Após a densificação em alta pressão, esta razão aumenta para as três amostras investigadas.

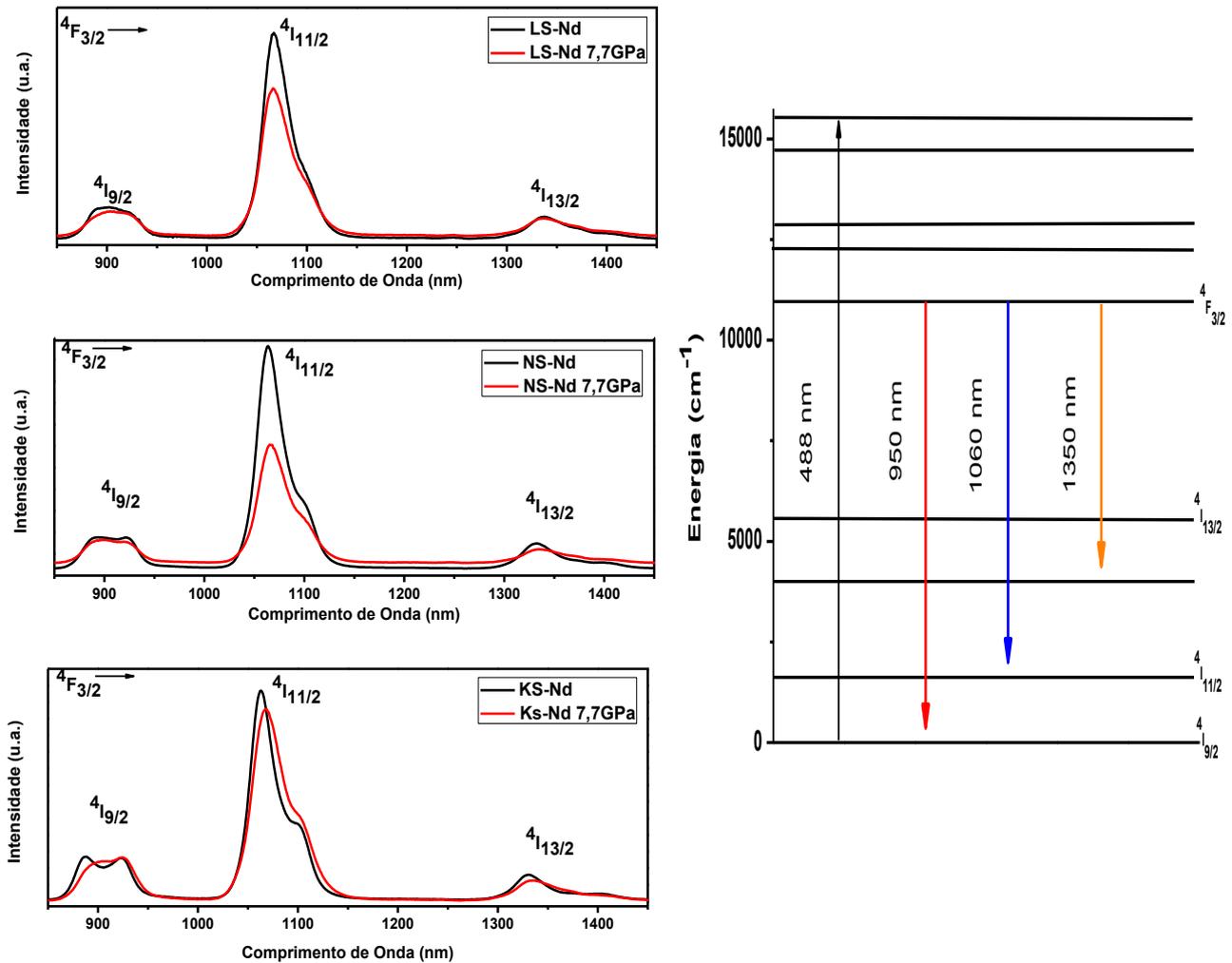


Fig.22- Espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Nd^{3+} antes e após terem sido densificado a 7,7 GPa: (a) LS-Nd, (b) NS-Nd e (c) KS-Nd, na região NIR excitado a 488nm, juntamente com o diagrama de níveis de energia representando os níveis envolvidos nas transições luminescentes na região do infravermelho.

A Tabela 12 apresenta os valores obtidos para a seção transversal da emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)$, onde λ_p é o comprimento de onda do pico de emissão e $\Delta\lambda_{eff}$ é a largura da linha correspondente. A seção transversal da emissão estimulada é um dos parâmetros importantes para determinar a ação laser que o vidro pode ter e o seu valor

significa a taxa de extração de energia a partir do material de emissão laser. Nota-se que a secção transversal de emissão da transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ dos vidros preparados estimulados com laser a 488 nm é significativamente maior do que os valores correspondentes às outras transições, como deveria ser esperado, e seu valor é semelhante para as amostras contendo Li e Na, sendo menor para a amostra contendo K. Após a densificação em alta pressão, o valor de $\sigma(\lambda_p)$ aumenta para as amostras contendo Na e K e diminui para a amostra contendo Li.

Transição de ${}^4F_{3/2}$ para		ΔE (cm ⁻¹)	A_{rad} (s ⁻¹)		
			β_R	τ_R (ms)	
LS-Nd	${}^4I_{9/2}$	11064	130,85	0,318	2,434
	${}^4I_{11/2}$	9372	236,25	0,575	
	${}^4I_{13/2}$	7491	43,652	0,106	
LS-Nd 7,7GPa	${}^4I_{9/2}$	11001	54,106	0,230	4,254
	${}^4I_{11/2}$	9381	151,82	0,646	
	${}^4I_{13/2}$	7485	29,131	0,124	
NS-Nd	${}^4I_{9/2}$	11248	154,13	0,372	2,414
	${}^4I_{11/2}$	9407	220,44	0,532	
	${}^4I_{13/2}$	7518	39,591	0,095	
NS-Nd 7,7GPa	${}^4I_{9/2}$	10989	128,55	0,261	2,028
	${}^4I_{11/2}$	9380	306,29	0,621	
	${}^4I_{13/2}$	7496	58,190	0,118	
KS-Nd	${}^4I_{9/2}$	11273	105,25	0,433	4,120
	${}^4I_{11/2}$	9497	117,30	0,483	
	${}^4I_{13/2}$	7605	20,154	0,083	
KS-Nd 7,7GPa	${}^4I_{9/2}$	11025	49,760	0,198	3,978
	${}^4I_{11/2}$	9398	168,60	0,671	
	${}^4I_{13/2}$	7513	32,982	0,132	

Tabela 11. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s⁻¹), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo par as bandas de emissão nas amostras dopadas com Nd³⁺.

A largura da linha apresenta um pequeno aumento após a densificação em alta pressão, provavelmente devido à maior eficiência nos processos de transferência de energia induzida pela densificação.

Transição de ${}^4F_{3/2}$ para	λ_p (nm)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma(\lambda_p)$ $\times 10^{-21} cm^2$	
LS-Nd	${}^4I_{9/2}$	901	55,47	0,79
	${}^4I_{11/2}$	1067	39,27	3,98
	${}^4I_{13/2}$	1337	58,64	1,22
LS-Nd 7,7 GPa	${}^4I_{9/2}$	907	54,81	0,30
	${}^4I_{11/2}$	1065	43,42	2,04
	${}^4I_{13/2}$	1336	64,91	0,65
NS-Nd	${}^4I_{9/2}$	921	59,47	0,98
	${}^4I_{11/2}$	1063	39,44	3,76
	${}^4I_{13/2}$	1332	54,97	1,20
NS-Nd 7,7 GPa	${}^4I_{9/2}$	898	58,01	0,67
	${}^4I_{11/2}$	1066	44,32	4,20
	${}^4I_{13/2}$	1335	64,53	1,35
KS-Nd	${}^4I_{9/2}$	923	57,21	0,85
	${}^4I_{11/2}$	1062	41,58	2,28
	${}^4I_{13/2}$	1330	53,10	0,75
KS-Nd 7,7GPa	${}^4I_{9/2}$	923	58,26	0,35
	${}^4I_{11/2}$	1063	49,99	2,52
	${}^4I_{13/2}$	1331	55,19	0,91

Tabela 12. Seção transversal de emissão estimulada σ_p , comprimento de onda do pico de emissão λ_p e largura da linha λ_{eff} para vidros dopados com Nd^{3+} .

4.5.2 Vidros dopado com samário

A figura 23 mostra os espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após a densificação em 7,7 GPa na região do visível-infravermelho sob excitação a 488 nm mostrando as bandas características do Sm^{3+} em ~565 nm, ~600nm, ~650 nm e ~ 710 nm atribuídas às transições ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ (transição dipolo magnético), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (transição dipolo-elétrico magnético), ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ (transição dipolo elétrico) e ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (transição dipolo elétrico). De forma semelhante

ao caso das amostras dopadas com Nd^{3+} , para as amostras dopadas com Sm^{3+} o espectro mais intenso também corresponde às amostras contendo K e Na.

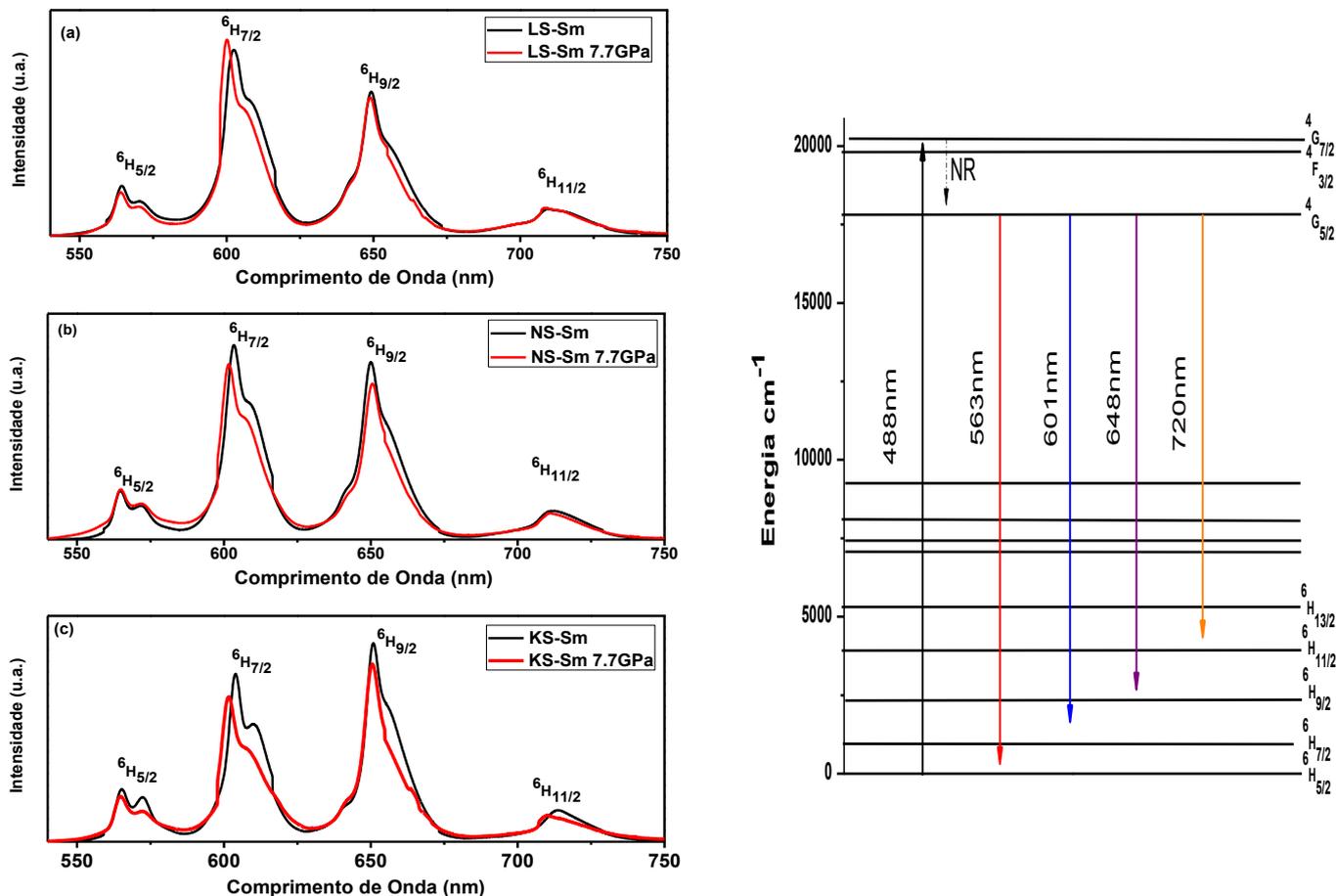


Fig.23- Espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Sm^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7 GPa: (a) LS-Nd, (b) NS-Nd e (c) KS-Nd, na região UV-Vis excitado a 488nm, juntamente com o diagrama de níveis de energia representando os níveis envolvidos nas transições luminescentes na região do infravermelho.

Também se observa uma variação nas intensidades relativas para as transições envolvendo os níveis ${}^6\text{H}_{7/2}$ e ${}^6\text{H}_{9/2}$: para as amostras contendo Li e Na, a transição para o primeiro destes níveis é mais intensa. Para a amostra contendo K, a transição para o segundo destes níveis é mais intensa. A densificação em alta pressão não produziu alterações significativas nos espectros de emissão a não ser um aumento na intensidade de emissão da amostra contendo Li e uma diminuição na amplitude do efeito dos desdobramentos Stark, principalmente para a amostra contendo K. Observa-se também um

deslocamento nas bandas de luminescência das amostras densificadas [109-110]. A probabilidade de transição radiativa, a razão de ramificação e o tempo de vida radiativo do nível $^4G_{5/2}$ estão apresentados na tabela 13 para as amostras não densificadas e na tabela 14 para as amostras após a denificação.

Amostras	Transição	$\Delta E (cm^{-1})$	$A_{rad} (s^{-1})$	β_R	$\tau_{rad} (ms)$
	$^4G_{5/2}$				
LS-Sm	$^6H_{5/2}$	17740	45,40	0,1812	3,99
	$^6H_{7/2}$	16608	110,618	0,4415	
	$^6H_{9/2}$	15407	58,314	0,2327	
	$^6H_{11/2}$	14101	26,256	0,1048	
	$^6F_{3/2}$	10890	0,800	0,0032	
	$^6F_{5/2}$	10424	5,925	0,0236	
	$^6F_{7/2}$	9578	1,965	0,0078	
	$^6F_{9/2}$	8324	0,860	0,0034	
	$^6F_{11/2}$	7686	0,419	0,0017	
NS-Sm	$^6H_{5/2}$	17731	36,28	0,1951	5,37
	$^6H_{7/2}$	16584	76,318	0,4104	
	$^6H_{9/2}$	15408	46,000	0,2473	
	$^6H_{11/2}$	14065	18,945	0,1019	
	$^6F_{3/2}$	10905	0,705	0,0038	
	$^6F_{5/2}$	10395	5,257	0,0283	
	$^6F_{7/2}$	9606	1,505	0,0081	
	$^6F_{9/2}$	8326	0701	0,0038	
	$^6F_{11/2}$	7669	0,271	0,0015	
KS-Sm	$^6H_{5/2}$	17728	17,19	0,1906	11,08
	$^6H_{7/2}$	16568	34,372	0,3808	
	$^6H_{9/2}$	15369	25,510	0,2827	
	$^6H_{11/2}$	14025	8,074	0,0895	
	$^6F_{3/2}$	10834	0,502	0,0056	
	$^6F_{5/2}$	10373	3,405	0,0377	
	$^6F_{7/2}$	9533	0,606	0,0067	
	$^6F_{9/2}$	8321	0,458	0,0051	
	$^6F_{11/2}$	7645	0,129	0,0014	

Tabela 13. Probabilidade de transição radiativa $A_{rad} (s^{-1})$, razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Sm^{3+} sem pressão.

A probabilidade de transição radiativa aumenta consideravelmente para as bandas mais intensas na amostra contendo Li após a densificação em alta pressão, acompanhada de um decréscimo significativo no tempo de vida radiativo e de um pequeno aumento na razão de ramificação. Para as amostras contendo Na e K a probabilidade de transição radiativa diminui após a densificação, enquanto o tempo de vida radiativo aumenta, sendo

o efeito mais pronunciado na amostra contendo Na. A razão de ramificação apresenta um pequeno aumento após a densificação para as três amostras investigadas.

Amostras	Transição	$\Delta E (cm^{-1})$	$A_{rad} (s^{-1})$	β_R	$\tau_{rad} (ms)$
	${}^4G_{5/2}$				
LS-Sm 7,7GPa	${}^6H_{5/2}$	17762	9,3350	0,0165	1,77
	${}^6H_{7/2}$	16666	325,38	0,5750	
	${}^6H_{9/2}$	15432	141,04	0,2493	
	${}^6H_{11/2}$	14129	67,450	0,1192	
	${}^6F_{3/2}$	10775	1,7440	0,0031	
	${}^6F_{5/2}$	10416	12,967	0,0229	
	${}^6F_{7/2}$	9596	4,3830	0,0077	
	${}^6F_{9/2}$	8333	2,1590	0,0038	
	${}^6F_{11/2}$	7704	1,4100	0,0025	
NS-Sm 7,7GPa	${}^6H_{5/2}$	17730	2,5700	0,0239	9,29
	${}^6H_{7/2}$	16638	53,965	0,5014	
	${}^6H_{9/2}$	15384	31,799	0,2954	
	${}^6H_{11/2}$	14085	13,475	0,1252	
	${}^6F_{3/2}$	10917	0,4780	0,0044	
	${}^6F_{5/2}$	10416	3,6230	0,0337	
	${}^6F_{7/2}$	9560	1,0601	0,0098	
	${}^6F_{9/2}$	8326	0,4780	0,0044	
	${}^6F_{11/2}$	7680	0,1881	0,0018	
KS-Sm 7,7GPa	${}^6H_{5/2}$	17730	2,2470	0,0261	11,60
	${}^6H_{7/2}$	16638	36,815	0,4271	
	${}^6H_{9/2}$	15384	31,279	0,4629	
	${}^6H_{11/2}$	14084	9,5126	0,1104	
	${}^6F_{3/2}$	10775	0,6222	0,0072	
	${}^6F_{5/2}$	10384	4,2875	0,0497	
	${}^6F_{7/2}$	9541	0,7671	0,0089	
	${}^6F_{9/2}$	8298	0,5524	0,0064	
	${}^6F_{11/2}$	7692	0,1223	0,0014	

Tabela 14. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Sm^{3+} após densificação a 7,7 GPa.

As tabelas 15 e 16 apresentam os valores obtidos para a seção transversal da emissão estimulada $\sigma(\lambda_p)$, λ_p e $\Delta\lambda_{eff}$ para as amostras sem pressão e após a densificação em alta pressão, respectivamente. Os maiores valores da seção transversal são observados para a transição ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$, seguindo a tendência $Li > Na > K$.

Amostras	Transição	λ_p (nm)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-22} \text{ cm}^2$
	$^4G_{5/2}$			
LS-Sm	$^6H_{5/2}$	564	10,14	2,69
	$^6H_{7/2}$	602	14,16	6,14
	$^6H_{9/2}$	649	14,76	4,17
	$^6H_{11/2}$	710	22,91	1,73
	$^6F_{3/2}$	919	19,03	0,18
	$^6F_{5/2}$	959	27,37	1,09
	$^6F_{7/2}$	1044	27,25	0,51
	$^6F_{9/2}$	1199	70,61	0,15
	$^6F_{11/2}$	1301	39,59	0,18
NS-Sm	$^6H_{5/2}$	564	11,01	2,11
	$^6H_{7/2}$	603	12,82	4,97
	$^6H_{9/2}$	650	14,83	3,49
	$^6H_{11/2}$	711	21,63	1,42
	$^6F_{3/2}$	919	17,74	0,18
	$^6F_{5/2}$	962	28,36	1,01
	$^6F_{7/2}$	1043	32,19	0,35
	$^6F_{9/2}$	1201	60,99	0,15
	$^6F_{11/2}$	1309	33,35	0,15
KS-Sm	$^6H_{5/2}$	565	12,28	0,92
	$^6H_{7/2}$	604	12,68	2,31
	$^6H_{9/2}$	651	13,73	2,16
	$^6H_{11/2}$	713	18,75	0,72
	$^6F_{3/2}$	921	19,60	0,12
	$^6F_{5/2}$	964	22,92	0,83
	$^6F_{7/2}$	1052	24,68	0,19
	$^6F_{9/2}$	1204	61,82	0,10
	$^6F_{11/2}$	1307	41,09	0,06

Tabela 15. Seção transversal de emissão estimulada σ_p , comprimento de onda do pico de emissão λ_p e largura da linha eficaz λ_{eff} para vidros dopados com Sm^{3+} sem pressão.

Após a densificação o valor da seção transversal aumentou consideravelmente para a amostra contendo Li, diminuiu para a amostra contendo Na e manteve-se praticamente inalterada para a amostra contendo K. O oposto foi observado para as amostras dopadas com Nd^{3+} .

Amostras	Transição	λ_p (nm)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-22} \text{ cm}^2$
	$^4G_{5/2}$			
LS-Sm 7,7GPa	$^6H_{5/2}$	564	10,16	0,64
	$^6H_{7/2}$	601	12,60	16,9
	$^6H_{9/2}$	649	14,52	8,63
	$^6H_{11/2}$	709	21,24	4,02
	$^6F_{3/2}$	916	17,71	0,35
	$^6F_{5/2}$	960	26,24	2,10
	$^6F_{7/2}$	1042	33,04	0,78
	$^6F_{9/2}$	1201	66,81	0,34
	$^6F_{11/2}$	1299	39,82	0,51
NS-Sm 7,7GPa	$^6H_{5/2}$	565	11,31	0,12
	$^6H_{7/2}$	602	12,91	2,88
	$^6H_{9/2}$	651	13,62	2,21
	$^6H_{11/2}$	711	19,74	0,92
	$^6F_{3/2}$	919	16,43	0,11
	$^6F_{5/2}$	961	28,73	0,57
	$^6F_{7/2}$	1050	29,72	0,23
	$^6F_{9/2}$	1202	61,37	0,85
	$^6F_{11/2}$	1303	38,29	0,74
KS-Sm 7,7GPa	$^6H_{5/2}$	565	11,34	0,19
	$^6H_{7/2}$	602	13,15	2,16
	$^6H_{9/2}$	651	13,18	2,51
	$^6H_{11/2}$	710	20,05	0,71
	$^6F_{3/2}$	927	18,42	0,15
	$^6F_{5/2}$	965	28,84	0,77
	$^6F_{7/2}$	1052	27,91	0,21
	$^6F_{9/2}$	1204	57,36	0,12
	$^6F_{11/2}$	1307	22,54	0,91

Tabela 16. Seção transversal de emissão estimulada da σ_p , comprimento de onda do pico de emissão λ_p e largura da linha eficaz λ_{eff} para vidros dopados com Sm^{3+} após densificação a 7,7GPa.

4.5.3 Vidros dopados com praseodímio

A figura 24 mostra os espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após densificação a 7,7 GPa sob excitação a 488 nm, contendo seis bandas características atribuídas às transições $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$, $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$,

$^3P_0 \rightarrow ^3F_2$, $^3P_1 \rightarrow ^3F_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_3$ e $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ em ~ 556 , ~ 616 , ~ 648 , ~ 688 , ~ 710 e ~ 728 nm respectivamente, medidas à temperatura ambiente.

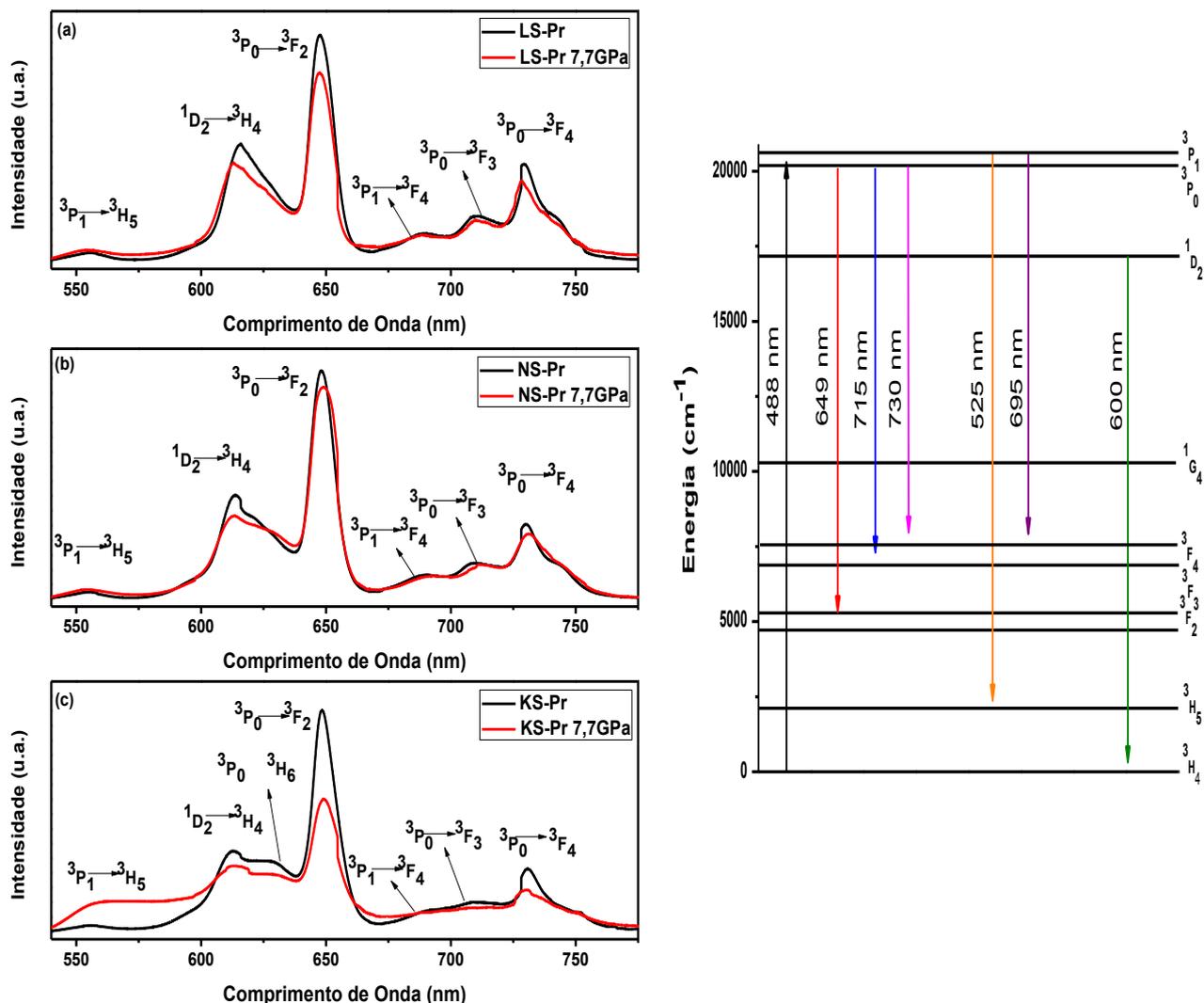


Fig.24- Espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com Pr^{3+} antes e após terem sido densificados a 7,7GPa: (a) LS-Nd, (b) NS-Nd e (c) KS-Nd, na região UV-Vis excitado a 488nm, juntamente com o diagrama de níveis de energia representando os níveis envolvidos nas transições luminescentes na região do infravermelho.

A intensidade da banda mais intensa é similar para as três amostras investigadas antes da densificação. Para a amostra KS-Pr a resolução das bandas menos intensas é menor do que nas amostras contendo Na e Li. Após a densificação em alta pressão a intensidade das bandas da amostra KS-Pr 7,7 GPa diminui comparativamente às outras amostras e a resolução das bandas também diminui, surgindo uma larga emissão na faixa

entre 550 e 600 nm. A intensidade relativa da banda mais intensa decresce para a amostra contendo Li comparada à amostra que contém Na. Existe uma sobreposição das transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_4 + ^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, devido à pequena diferença de energia entre os níveis de 3P_0 para o nível inferior seguinte [107,116]. A transição $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ é mais pronunciada para a amostra contendo K antes e após a densificação. Os processos de relaxação multifônon do nível superior para o próximo nível mais baixo 1D_2 são eficientes devido à pequena diferença de energia. A contribuição para o campo cristalino gerada pelo íon alcalino interfere na sobreposição destes níveis, o que seria responsável pelas diferenças observadas nos espectros de luminescência na região de ~ 630 nm [111]. A probabilidade de transição radiativa, a razão de ramificação e o tempo de vida radiativo dos diferentes níveis de energia são apresentados para as amostras sem pressão na tabela 17 e para as amostras após densificação a 7,7 GPa na tabela 18. Os valores para a probabilidade de transição radiativa do íon praseodímio são consideravelmente superiores aos valores obtidos para os íons samário e neodímio.

Amostras	Transição	$\Delta E (cm^{-1})$	$A_{rad} (s^{-1})$	β_R	$\tau_{rad} (ms)$
LS-Pr	$^3P_1-^3H_5$	18018	10920	0,7843	0,071
	$^3P_1-^3F_4$	14534	3002	0,2157	
	$^3P_0-^3H_6$	16000	8880	0,1943	0,022
	$^3P_0-^3F_2$	15455	27575	0,6034	
	$^3P_0-^3F_3$	14084	6025	0,1318	
	$^3P_0-^3F_4$	13717	3221	0,0705	
	$^1D_2-^3H_4$	16260	1426	0,0092	0,701
NS-Pr	$^3P_1-^3H_5$	18018	10711	0,7807	0,073
	$^3P_1-^3F_4$	14513	3008	0,2193	
	$^3P_0-^3H_6$	16103	8609	0,1289	0,015
	$^3P_0-^3F_2$	15432	44967	0,6735	
	$^3P_0-^3F_3$	14124	9952	0,1491	
	$^3P_0-^3F_4$	13717	3241	0,0486	
	$^1D_2-^3H_4$	16313	1453	0,0088	0,688
KS-Pr	$^3P_1-^3H_5$	17985	4479	0,8002	0,178
	$^3P_1-^3F_4$	14492	1118	0,1998	
	$^3P_0-^3H_6$	15898	3934	0,0613	0,016
	$^3P_0-^3F_2$	15432	48428	0,7544	
	$^3P_0-^3F_3$	14084	10630	0,1656	
	$^3P_0-^3F_4$	13698	1205	0,0188	
	$^1D_2-^3H_4$	16339	733	0,0074	1,363

Tabela 17. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Pr^{3+} sem pressão.

Amostras	Transição	$\Delta E (cm^{-1})$	$A_{rad} (s^{-1})$	β_R	$\tau_{rad} (ms)$
LS-Pr 7,7GPa	$^3P_1-^3H_5$	18018	33577	0,7609	0,023
	$^3P_1-^3F_4$	14535	10552	0,2391	
	$^3P_0-^3H_6$	16207	23585	0,2445	0,012
	$^3P_0-^3F_2$	15456	51222	0,5249	
	$^3P_0-^3F_3$	14085	11192	0,1147	
	$^3P_0-^3F_4$	13717	11320	0,1160	
	$^1D_2-^3H_4$	16313	3922	0,0096	0,255
NS-Pr 7,7GPa	$^3P_1-^3H_5$	18050	12841	0,7630	0,059
	$^3P_1-^3F_4$	14471	3987	0,2370	
	$^3P_0-^3H_6$	15898	8480	0,1195	0,014
	$^3P_0-^3F_2$	15048	47057	0,6631	
	$^3P_0-^3F_3$	14084	11142	0,1570	
	$^3P_0-^3F_4$	13661	4282	0,0603	
	$^1D_2-^3H_4$	16313	1543	0,0085	0,648
KS-Pr 7,7GPa	$^3P_1-^3H_5$	17953	4568	0,7516	0,164
	$^3P_1-^3F_4$	14534	1509	0,2484	
	$^3P_0-^3H_6$	15847	2882	0,0425	0,015
	$^3P_0-^3F_2$	15408	51769	0,7905	
	$^3P_0-^3F_3$	14124	11511	0,8392	
	$^3P_0-^3F_4$	13679	1606	0,7285	
	$^1D_2-^3H_4$	16260	598	0,0075	1,670

Tabela 18. Probabilidade de transição radiativa A_{rad} (s^{-1}), razão de ramificação β_R , e tempo de vida radiativo das bandas de emissão nas amostras dopadas com Pr^{3+} após densificação a 7,7 GPa.

Para a transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ a probabilidade de transição aumenta conforme aumenta o tamanho do íon alcalino e segue a ordem $K^+ > Na^+ > Li^+$. As variações no tempo de vida radiativo não foram significativas após a densificação, exceto para as amostras contendo Li, para a qual os tempos diminuiram após a densificação.

As tabelas 19 e 20 apresentam a seção estimulada e a largura da linha referentes às transições luminescentes do Pr^{3+} para as diferentes matrizes vítreas sem pressão e após densificação a 7,7 GPa, respectivamente. A seção estimulada da transição $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ é mais elevada nas amostras que contém potássio e se mantém praticamente inalterada após a densificação em alta pressão. Para a amostra contendo Li o valor da seção estimulada aumenta com a pressão, enquanto diminui para a amostra contendo Na.

Amostras	Transição	λ_p (nm)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
LS-Pr	$^3P_1-^3H_5$	555	16,2	3,88
	$^3P_1-^3F_4$	689	12,8	3,20
	$^3P_0-^3H_6$	624	16,6	4,92
	$^3P_0-^3F_2$	647	10,6	27,7
	$^3P_0-^3F_3$	710	10,2	3,39
	$^3P_0-^3F_4$	729	12,5	4,08
	$^1D_2-^3H_4$	615	16,6	1,47
NS-Pr	$^3P_1-^3H_5$	554	14,9	4,18
	$^3P_1-^3F_4$	689	13,0	3,22
	$^3P_0-^3H_6$	621	17,7	4,47
	$^3P_0-^3F_2$	648	10,8	45,4
	$^3P_0-^3F_3$	708	10,1	1,54
	$^3P_0-^3F_4$	730	12,8	4,44
	$^1D_2-^3H_4$	613	17,7	0,71
KS-Pr	$^3P_1-^3H_5$	556	15,1	1,83
	$^3P_1-^3F_4$	691	10,5	1,56
	$^3P_0-^3H_6$	629	0,89	4,44
	$^3P_0-^3F_2$	648	10,7	51,5
	$^3P_0-^3F_3$	709	10,1	1,71
	$^3P_0-^3F_4$	731	12,1	1,83
	$^1D_2-^3H_4$	612	0,97	0,68

Tabela 19. Seção transversal $\sigma(\lambda_p)$, comprimento de onda dos picos de emissão λ_p e valores de largura da linha λ_{eff} para vidros dopados com Pr^{3+} sem pressão.

Amostras	Transição	λ_p (nm)	$\Delta\lambda_{eff}$ (nm)	$\sigma(\lambda_p) \times 10^{-20} \text{ cm}^2$
LS-Pr 7,7GPa	$^3P_1-^3H_5$	555	16,2	8,33
	$^3P_1-^3F_4$	688	10,4	9,58
	$^3P_0-^3H_6$	626	18,0	8,52
	$^3P_0-^3F_2$	647	10,3	33,9
	$^3P_0-^3F_3$	709	8,86	1,35
	$^3P_0-^3F_4$	729	13,5	3,47
	$^1D_2-^3H_4$	613	18,0	1,30
NS-Pr 7,7GPa	$^3P_1-^3H_5$	554	17,9	3,22
	$^3P_1-^3F_4$	692	13,4	3,23
	$^3P_0-^3H_6$	629	20,6	3,07
	$^3P_0-^3F_2$	649	11,3	35,1
	$^3P_0-^3F_3$	711	8,10	1,67
	$^3P_0-^3F_4$	732	16,7	3,51
	$^1D_2-^3H_4$	613	20,6	0,50
KS-Pr 7,7GPa	$^3P_1-^3H_5$	560	24,2	1,14
	$^3P_1-^3F_4$	688	0	0
	$^3P_0-^3H_6$	630	7,77	3,59
	$^3P_0-^3F_2$	649	10,9	51,7
	$^3P_0-^3F_3$	713	0	0
	$^3P_0-^3F_4$	731	16,1	1,76
	$^1D_2-^3H_4$	614	13,1	0,39

Tabela 20. Seção transversal $\sigma(\lambda_p)$, comprimento de onda dos picos de emissão λ_p e valores de largura da linha λ_{eff} para vidros dopados com Pr^{3+} após densificação a 7,7 GPa.

Assim como observado nos experimentos realizados na câmara de bigornas de diamante, os espectros de luminescência dos íons terras raras inseridas em matrizes vítreas submetidos à alta pressão tem um comportamento reversível no que se refere à posição das bandas: a densificação não provocou alterações irreversíveis. Entretanto, o perfil das bandas, as intensidades relativas e a amplitude dos desdobramentos Stark sofreram

alterações irreversíveis dependentes do íon alcalino. Este efeito pode ser ocasionado pela diferença na hidrostática dos experimentos realizados na câmara de bigornas de diamante e nas câmaras de grande volume usadas neste trabalho.

5. Análise conjunta dos resultados

A figura 25, mostra conjuntamente os resultados obtidos para densidade e índice de refração, representando as propriedades estruturais das matrizes vítreas, e os parâmetros de Judd-Ofelt, representando os efeitos do campo cristalino nas vizinhanças dos íons terras raras, para as amostras dopadas com Nd^{3+} antes e após a densificação.

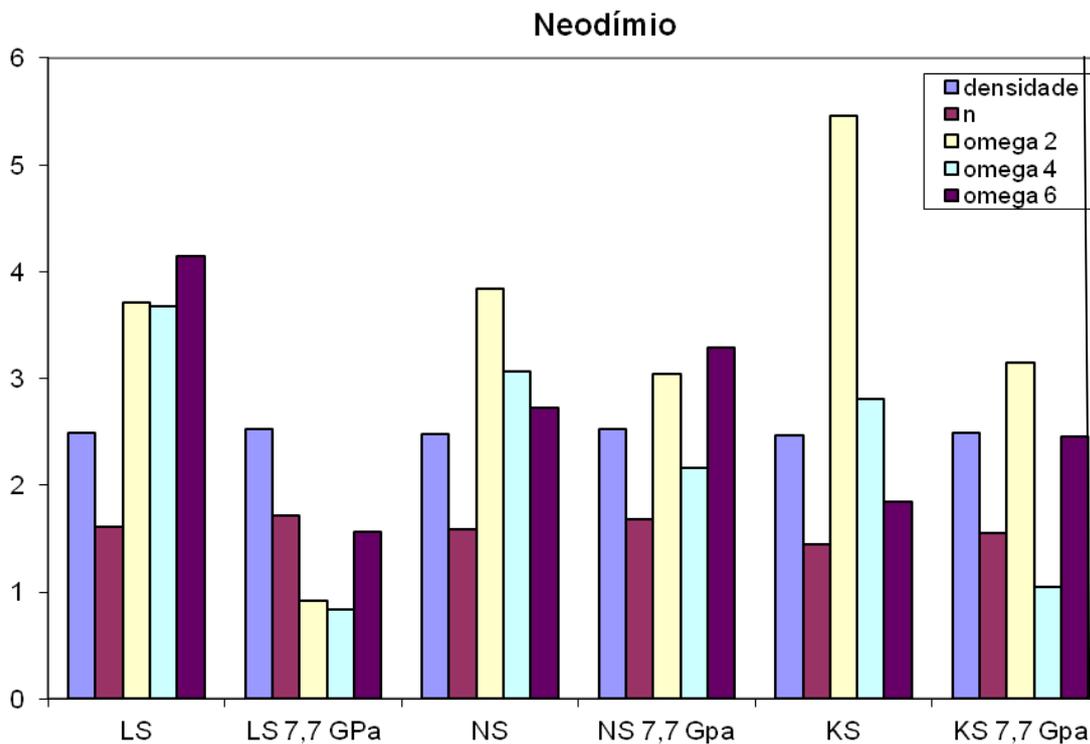


Fig.25- Gráfico comparativo entre os valores obtidos para densidade, índice de refração e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com Nd^{3+} , antes e após a densificação a 7,7 GPa.

Como pode ser observado, a densidade e o índice de refração das amostras contendo K são ligeiramente menores que as amostras contendo Li e Na, e não se observa um efeito pronunciado devido à densificação a 7,7 GPa. Entretanto, não se observa nenhuma correlação evidente entre estas propriedades estruturais e os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt. O parâmetro Ω_2 é maior para a amostra com K, indicando maior grau de covalência da ligação dos íons de Nd^{3+} nesta matriz vítrea. Para todas as amostras investigadas, este parâmetro diminui após a densificação, indicando aumento da simetria no ambiente local dos íons terras raras. O efeito da densificação é evidenciado na variação dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 , relacionados à rigidez da matriz.

A figura 26 apresenta uma compilação semelhante para os vidros dopados com Sm^{3+} .

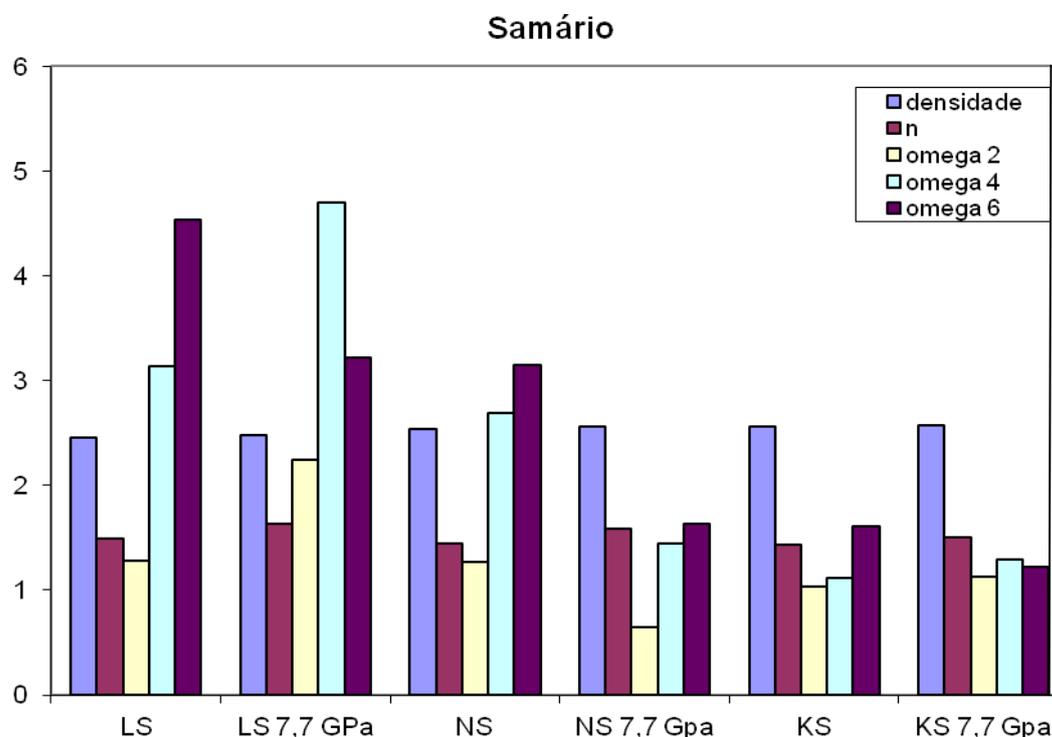


Fig.26- Gráfico comparativo entre os valores obtidos para densidade, índice de refração e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com Sm^{3+} , antes e após a densificação a 7,7 GPa.

Para estas amostras os parâmetros de Judd-Ofelt são, em geral, menores que os observados para as amostras com Nd^{3+} , compatível com os menores valores obtidos para as forças de oscilador, que é uma característica intrínseca da interação do íon terra rara com a matriz. A densificação provoca alterações nos parâmetros relacionados à rigidez da matriz para as amostras contendo Li e Na. Para a amostra contendo K, o efeito da densificação não é significativo e poderia estar associado à segregação de carbonato após da pressão, segundo os espectros de FTIR tomando em conta que estas amostras são a mais higroscópica.

A figura 27 apresenta o gráfico comparativo para as amostras dopadas com Pr^{3+} . Para este íon terra rara os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt são significativamente maiores do que os obtidos para as amostras com Sm^{3+} e Nd^{3+} , como consequência da interação diferenciada deste íon com a matriz vítrea, representada pelos grandes valores obtidos para as forças de oscilador. A densificação da matriz não provoca efeitos apreciáveis nestes parâmetros.

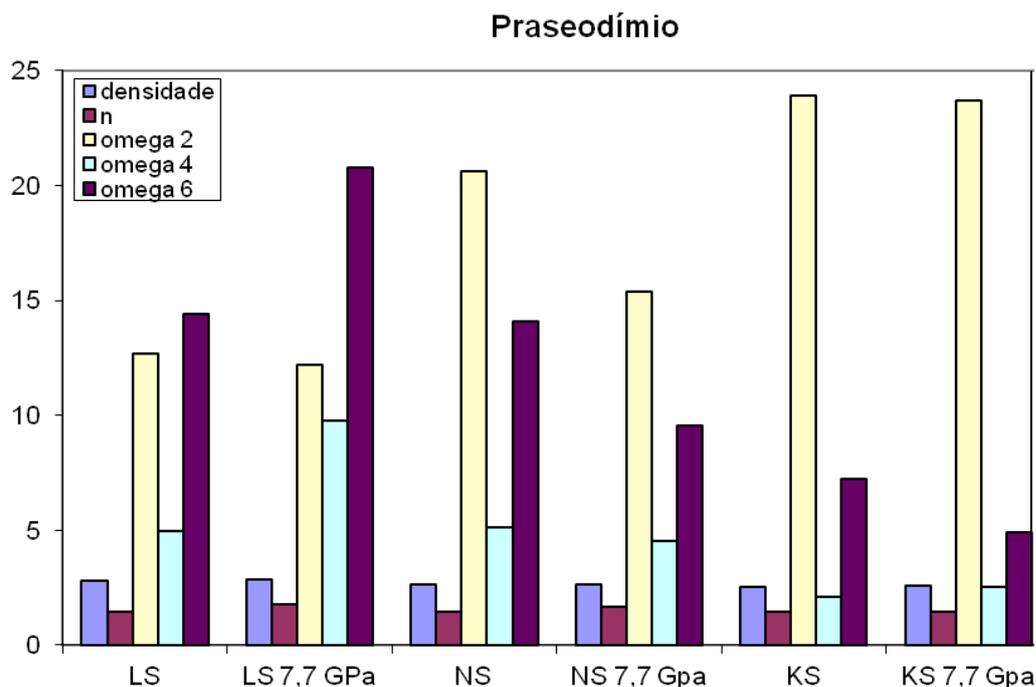


Fig.27- Gráfico comparativo entre os valores obtidos para densidade, índice de refração e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com Pr^{3+} , antes e após a densificação a 7,7 GPa.

De forma geral, os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt para os três íons terras raras investigadas são, de fato, sensíveis ao íon alcalino em particular e ao efeito da densificação induzida pela alta pressão. As figuras 28, 29 e 30 apresentam a comparação entre os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt obtidos para os três íons terras raras nas três matrizes vítreas investigadas. O íon Sm^{3+} é o que apresenta o menor valor para o parâmetro Ω_2 dentre as amostras investigadas, indicando que a sua ligação na matriz vítrea tem um caráter predominantemente iônico. A densificação em alta pressão altera levemente este parâmetro, principalmente para a amostra contendo Li. Para o íon Nd^{3+} os valores deste parâmetro são maiores, indicando certo grau de covalência entre sua ligação e a matriz vítrea. A densificação tende a diminuir este grau de covalência nas três matrizes vítreas investigadas. Para o íon Pr^{3+} os valores deste parâmetro são significativamente maiores, revelando alto grau de covalência das ligações. A densificação provoca um leve aumento no grau de simetria, porém muito aquém do observado para os íons Nd^{3+} e Sm^{3+} .

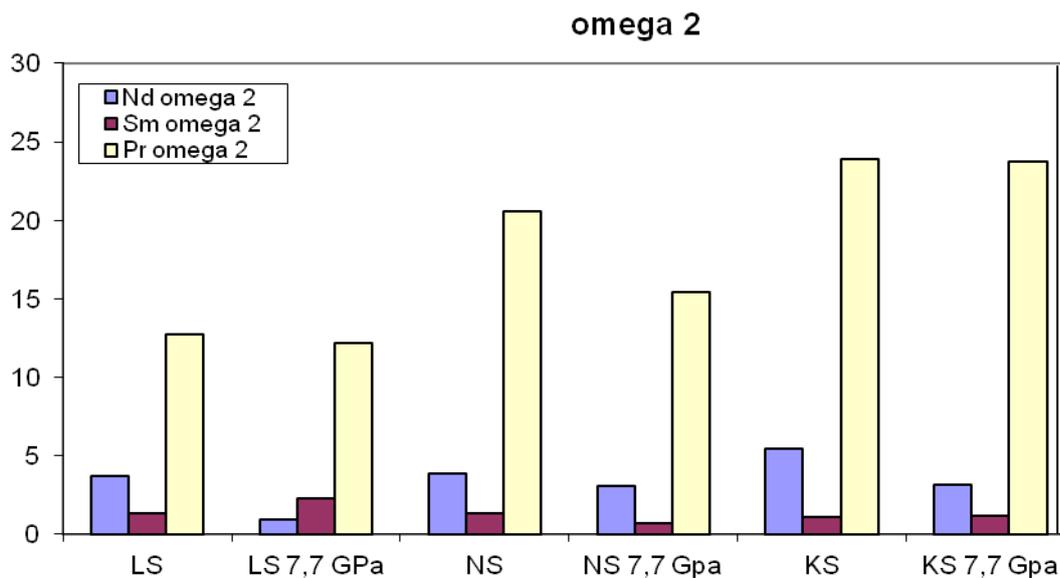


Fig.28- Parâmetro de Judd-Ofelt Ω_2 para as três matrizes vítreas e para os três íons terras raras investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa.

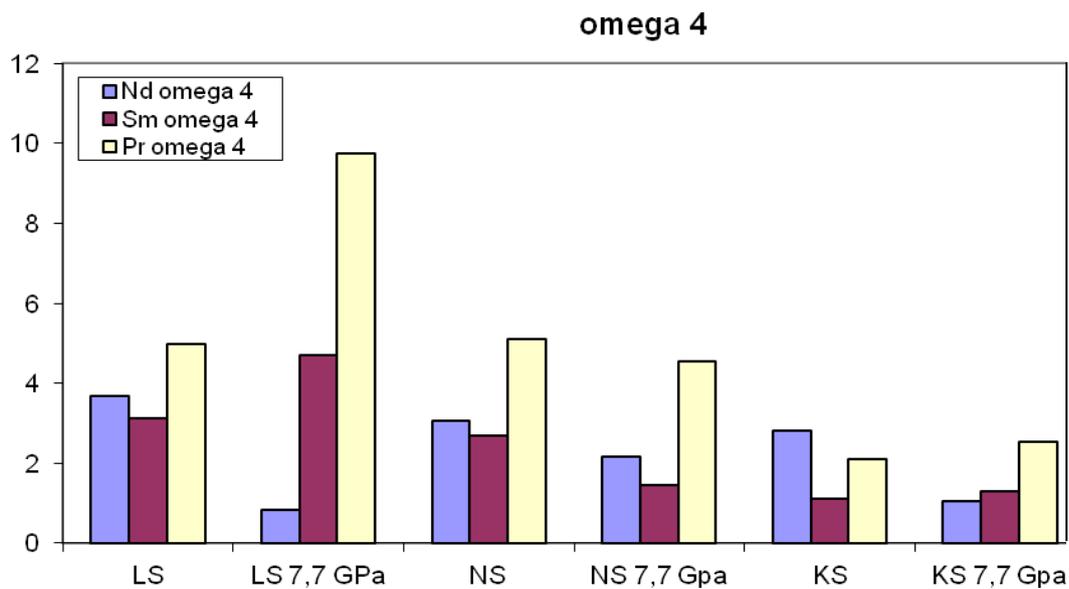


Fig.29- Parâmetro de Judd-Ofelt Ω_4 para as três matrizes vítreas e para os três íons terras raras investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa.

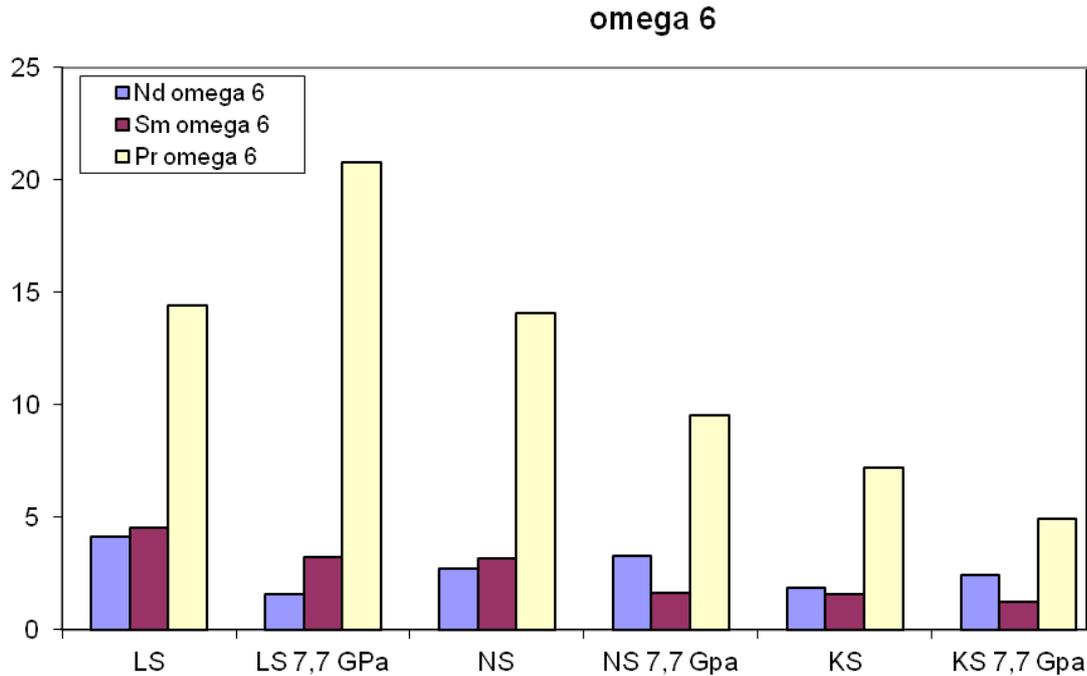
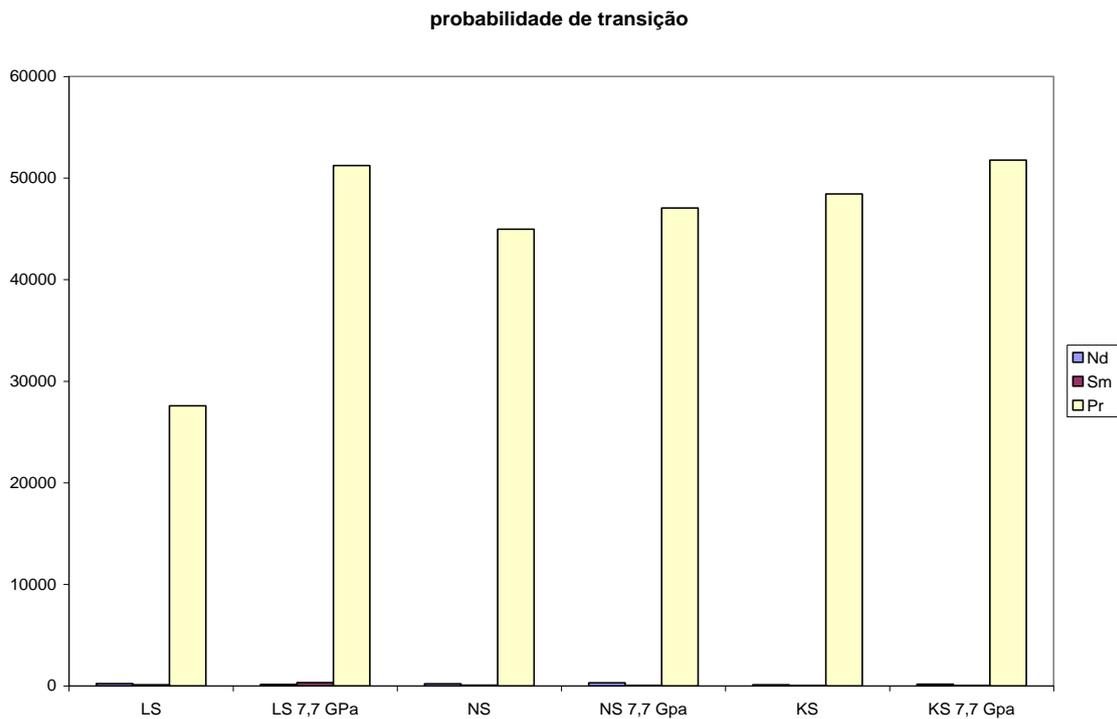


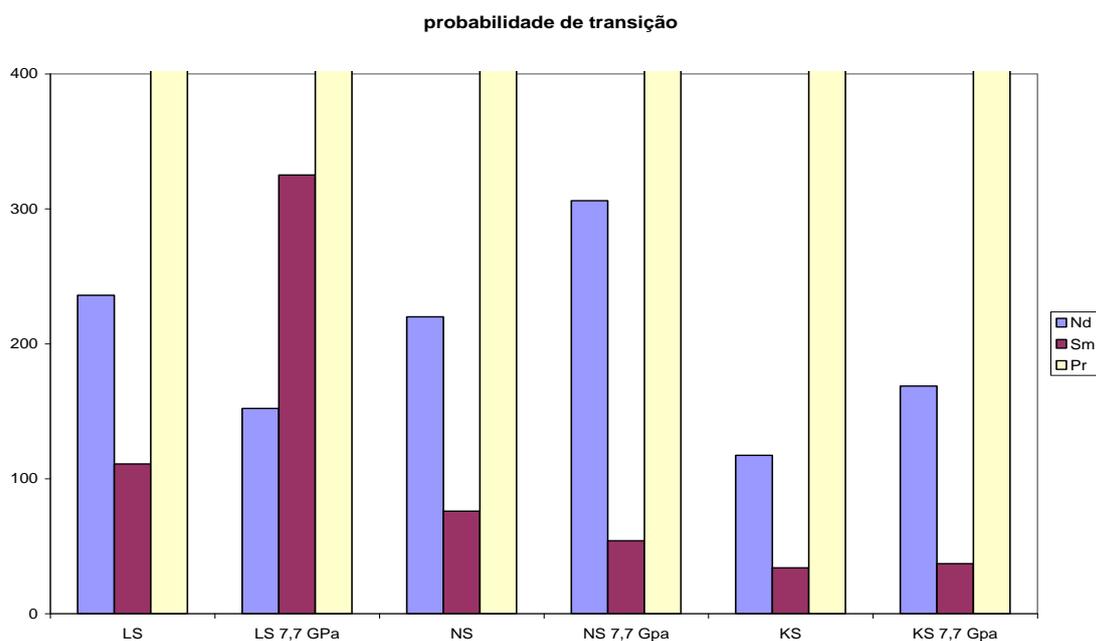
Fig.30- Parâmetro de Judd-Ofelt Ω_6 para as três matrizes vítreas e para os três íons terras raras investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa.

Os parâmetros Ω_4 e Ω_6 apresentam uma dependência mais evidente com o íon alcalino em particular: quanto maior o tamanho do íon alcalino, menor o valor destes parâmetros, indicando uma menor rigidez da matriz vítrea, independente do íon terra rara. Para as amostras contendo Na e K, a densificação induziu uma diminuição no valor destes parâmetros, principalmente para o caso do Pr^{3+} . O oposto, entretanto, foi observado para a matriz contendo Li (tornou-se mais rígida após a densificação).

As figuras 31 (a) e (b) mostram os valores das probabilidades de transição correspondentes às bandas mais intensas para os três íons terras raras nas matrizes vítreas investigadas antes e após a densificação em alta pressão. Os valores obtidos para o Pr^{3+} são muito maiores do que os obtidos para Nd^{3+} e Sm^{3+} , o que está de acordo com resultados da literatura [100], e apresentam tendência a aumentar após a densificação.



(a)

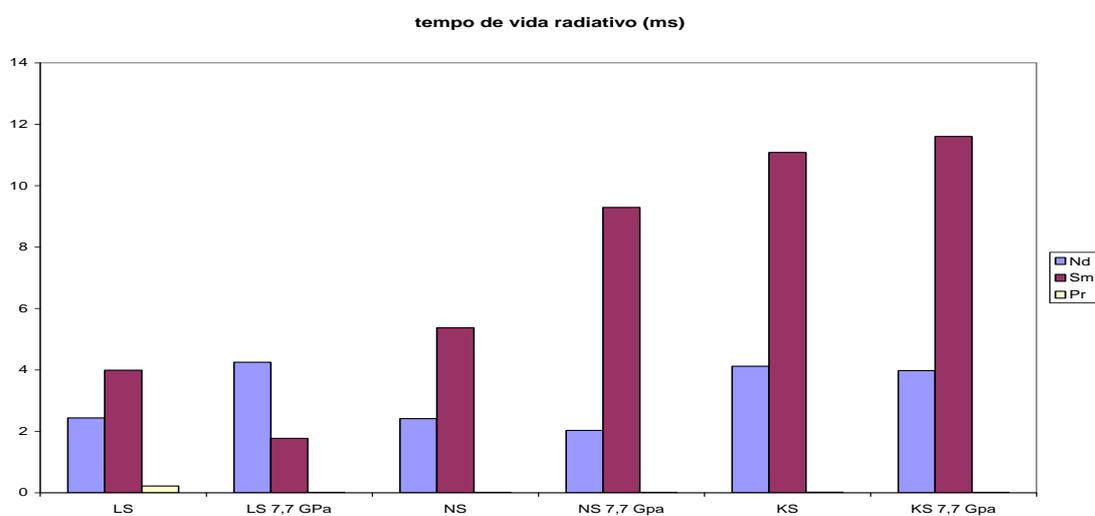


(b)

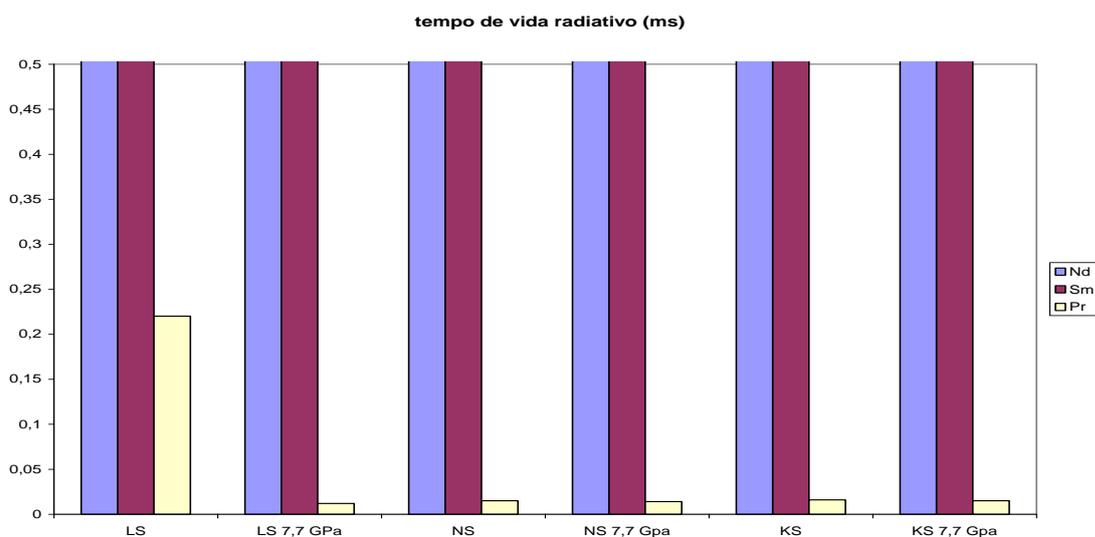
Fig.31- Probabilidade de transição para as bandas mais intensas dos três íons terras raras nas matrizes vítreas investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa. (a) valores totais; (b) ampliação da região de menores valores para evidenciar os resultados para os íons Nd e Sm.

Os resultados obtidos para a probabilidade de transição também revelam a forte influência do íon alcalino e da densificação da matriz na resposta espectroscópica dos íons terras raras.

As figuras 32 (a) e (b) mostram o tempo de vida radiativo para as bandas mais intensas para os três íons terras raras nas matrizes vítreas investigadas antes e após a densificação em alta pressão. Os valores obtidos para o Pr são muito menores do que os obtidos para o Nd e Sm (no caso do Pr foi utilizado o valor médio dos diferentes estados excitados). Este parâmetro é, igualmente, afetado pelo íon alcalino e pela densificação em alta pressão.



(a)



(b)

Fig.32- Tempo de vida radiativo para as bandas mais intensas dos três íons terras raras nas matrizes vítreas investigadas antes e após a densificação a 7,7 GPa. (a) valores totais; (b) ampliação da região de menores valores para evidenciar os resultados para o íon Pr.

6. CONCLUSÕES

Esta tese teve como objetivo investigar o efeito de alta pressão nas propriedades estruturais e espectroscópicas de vidros silicatos alcalinos dopados com íons de praseodímio, neodímio e samário. Verificou-se que as matrizes vítreas que foram submetidas à pressão 7,7 GPa apresentaram um aumento na densidade e índice de refração de maneira diferenciada para cada vidro alcalino dopado. Medidas de espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho revelaram que houve pequenas alterações irreversíveis nos modos vibracionais das matrizes vítreas investigadas após a densificação em 7,7 GPa.

A partir dos espectros de absorção das amostras dopadas foi possível identificar os níveis de energia dos estados excitados dos íons terras raras Pr^{3+} , Nd^{3+} e Sm^{3+} em todas as matrizes estudadas. Foi possível identificar a influência nos espectros de absorção destes íons terras raras tanto do íon alcalino (Li, Na ou K) como da densificação em 7,7 GPa, relacionadas às intensidades relativas das bandas, aos desdobramentos Stark e à largura das bandas. A partir dos espectros de absorção, foram determinados as forças de oscilador experimentais e os parâmetros de Judd-Ofelt para todos os vidros dopados estudados. Foi observada uma significativa influência da densificação em alta pressão nos valores dos parâmetros de Judd-Ofelt, principalmente o parâmetro Ω_2 relacionado à simetria do sítio onde encontra-se o íon terra-rara. A densificação em alta pressão induziu um maior grau de simetria em torno destes sítios, o que corresponde a um menor grau de covalência na ligação entre os íons terras raras e os íons de oxigênio da matriz. Este efeito também revelou dependência com o íon alcalino em particular.

Os espectros de luminescência dos vidros silicatos alcalinos dopados com íons terras raras apresentaram diferenças dependendo do íon alcalino presente e sofreram alterações nas intensidades relativas, desdobramentos Stark e larguras de linha após densificação em 7,7 GPa. As propriedades radiativas foram calculadas e refletem estes efeitos.

Finalmente, a proposta de utilizar íons terras raras como sondas do efeito da densificação em alta pressão no campo cristalino de vidros silicatos alcalinos mostrou-se viável e conduziu a resultados que indicam ser possível utilizar espectros de absorção e luminescência de íons terras raras inseridas como dopantes em matrizes vítreas para investigar o efeito de alterações estruturais induzidas por altas pressões. Em outras palavras, íons terras raras têm sido largamente utilizadas como dopantes em matrizes com

diferentes composições vítreas e informações sobre o campo cristalino local tem sido obtidas para estas diferentes matrizes. Neste trabalho foram utilizados íons terras raras como dopantes nas mesmas matrizes vítreas e foi investigado o efeito da densificação induzida por alta pressão no campo cristalino preservando a composição química.

Os valores obtidos para os parâmetros de Judd-Ofelt, probabilidade de transição e tempo de vida radiativo foram sensíveis ao íon alcalino em particular e ao efeito da densificação em alta pressão. Os valores obtidos para o íon Pr^{3+} foram bastante elevados em comparação aos íons Nd^{3+} e Sm^{3+} , indicando que as propriedades espectroscópicas deste íon podem ser utilizadas como sondas locais para alterações no campo cristalino induzidas por diferentes composições químicas da matriz ou por variações de volume devido à densificação em altas pressões.

7. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

1. Investigar os efeitos da densificação através de difração de raios X;
2. Investigar o efeito da pressão com temperatura *in situ*;
3. Testar o comportamento do íon praseodímio em outra matriz vítrea antes e após a densificação em alta pressão;
4. Testar o efeito da densificação em valores menores de pressão (2,5 GPa).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Araújo, E. B. **Vidrio: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia**. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v.19, n.3, p.325-329, 1997.
- [2] S. R. Elliot, **Physics of Amorphous Materials** (Longman, London, 1990) p6.
- [3] Zacharianse, W.H., Journal of American Chemist Society, v.54, p.3841, 1932.
- [4] **El Vidrio**, José Maria F. Navarro, Consejo Superior de Investigaciones Científicas Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid, 1991.
- [5] **Les Verres et l'Etat Vitreux**, J. Zarzycki, Masson, Paris, 1982.
- [6] M. Yamane, Y. Asahara **"Glasses for Photonics"**. Cambridge University Press, 2000.
- [7] H. Rawson, **Properties and Applications of Glass**, Elsevier Scientific, Publishing Company. Amsterdam.
- [8] Strnad, Z., **Glass and Ceramics Materials**. Vol. 8. 1986. Amsterdam: Elsevier Science Publisher.
- [9] V. K. Rai, S. B. Rai, D. K. Rai. **Spectroscopic properties of Pr³⁺ doped in tellurite glass**. Spectroch. Acta, Part A vol 562 p. 302-306, 2005.
- [10] Sunil Kumar S., Jayakrishna Khatei, S. Kasthuriengan, K. S. R. Koteswara Rao, K. P. Ramesh, **Optical absorption and photoluminescence studies of Nd³⁺ doped alkali boro germanate glasses**. J. Non- Crystall Solids 357 (2011) 842-846.
- [11] M. Jayasimhadri, L. R. Moorthy, S. A. Saleem, R. V. S. S. N. Ravikumar, **Spectroscopic characteristics of Sm³⁺- doped alkali fluorophosphates glasses**. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 939-944.
- [12] M. Kanzaki, X. Xue, J. F. Stebbins, **Phase relations in Na₂O-SiO₂ and K₂Si₄O₉ systems up to 14 GPa and ²⁹Si NMR study of the new high-pressure phases: implicatons to the structure of high-pressure silicate glasses**. Phys. Earth Planet. Inter. 107 (1998) 9-21.
- [13] T. Fuss, A. Mogus-Milankovic, C. S. ray, C. E. Lesher, R. Youngman, D. E. Day, **Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure**, *J. Non Crystalline Solids* 352 (2006) 4101-4111.
- [14] S. Buchner, N. M. Balzaretti, **Pressure and Temperature stability range of crystalline lithium metasilicate in a binary Li₂O.2SiO₂ glass**. *J. Phys. and Chem. of Solids* 74 (2013) 1179-1183.
- [15] F. C. Kracek, N. L. Bowen, and G. W. Morey, **The System Potassium Metasilicate-Silica**. *J. Phys. Chem.*, 33, pp 1857–1879 (1929).

- [16] F. C. Kracek, **The Ternary System K_2SiO_3 - Na_2SiO_3 - SiO_2** , *J. Phys. Chem.*, 36, pp 2529–2542 (1932).
- [17] G. W. Morey and C. N. Fenner, **The Ternary System H_2O - K_2SiO_3 - SiO_2** , *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1173-1129 (1917).
- [18] B. A. Rice, **Deformation Studies of Silicates and Aluminum Silicate of The Alkalies**, *J. Am. Ceram. Soc.*, 6, 525-546 (1923).
- [19] G.W. Morey and N. L. Bowen, **The Binary System Sodium Metasilicate-Silica**, *J. Phys. Chem.*, 28, 1167-1179 (1923).
- [20] N. L. Bowen and J. F. Schairer, **The Fusion Relation of Acmite**, *Amer. J. Sci.*, 18, 365-374 (1929).
- [21] N. L. Bowen, J. F. Schairer and H.W.V. Willems, **The Ternary System: Na_2SiO_3 - Fe_2O_3 - SiO_2** , *Amer. J. Sci.*, 20, 405-455 (1930).
- [22] F. C. Kracek, **The System Sodium Oxide- Silica**, *J. Phys. Chem.*, 34, 1583-1599 (1930).
- [23] G.N. Greaves, **Exafs and the Structure of Glasses**, *J. Non-Crystal Solids*, 71 203-217 (1985).
- [24] LaCourse, W. C., **A Defect Model for the Mixed Alkali Effect**, *J. Non-Crystal. Solids*, 95- 96, 905-912 (1987).
- [25] G.N. Greaves, W. Smith, E. Giulotto, E. Pantos, **Local structure, micristurcture and glass properties**, *J. Non-Crystalline Solids*, 222, 13-24 (1997).
- [26] F. Ali, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, M.C. Jermy, K.L. Ngai, M.E. Smith, **Examination of the mixed-alkali effect in (Li,Na) disilicate glasses by nuclear magnetic resonance and conductivity measurements**, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 5,133-143 (1995).
- [27] M. Sitarz, W. Mozgawa, M. Handke, **Rings in the structure of silicate glasses**, *J. Mol. Struct.* 450 (1999) 281.
- [28] B. R. Judd. **“Optical absorption intensities of rare earth ions”**. *Phys. Rev.*, vol. 127, 1962.
- [29] G. S. Ofelt. **“Intensities of crystal spectra of rare earth íons”**. *J. Chem. Phys.*, vol. 37, 1962.
- [30] Brian G. Wyboumc, Sp&macopk **Properties of Rue Earths**, Interscience Publishers JohnWiley & Sons, (Inc., New Yo&, London, Sydney 1965).
- [31] J. D. Lee, **Química inorgânica não tão concisa**. Blucher, 2008.

- [32] V. V. ravi Kanth Kumar, C. K Jayasankar, **Optical properties of Pr³⁺ in alkali zinc borosulphate glasses**, J Alloys and Compounds, 193 (1993) 189-191.
- [33] C. K. Jayasankar, V.V. Ravi Kanth Kumar, **Judd-Ofelt intensity analysis and spectral studies of Pr(III) ions in alkali zinc borosulphate glasses**. Materials Chem. and Phys. 46 (1996) 84-91.
- [34] Y. C. Ratnakaram, A Vijaya Kumar, D. Thirupathi Naidu, N. O. Gopal, **Compositional dependencies of optical absorption and emission properties of Pr³⁺ in mixed alkali borate glasses**. Matt. Letters 58 (2004) 3908-3914.
- [35] M. V. Sasi Kumar, B. Rajeswara Reddy, S Babu, A. Balakrishna, Y. C. Ratnakaram, **Thermal, structural and properties spectroscopic properties of Pr³⁺ ion doped in lead-zinc borate glasses modified by alkali metal ion**. J. of Taibah University for Science (2016).
- [36] A. S. Rao, Y. N. Ahammed, R. R. Reddy, T. V. R. Rao, **Spectroscopic studies of Nd³⁺-doped alkali fluoroborophosphate glasses**. Opt. Materials 10 (1998) 245-222.
- [37] D. D. Ramteke, K. Annapurna, V. K. Deshpande, R. S. Gedam, **Effect of Nd³⁺ on spectroscopic properties of lithium borate glasses**. J. of Rare Earths Vol. 32 N 12 Dec 2014, P 1148.
- [38] L.R. Moorthy, T. S. Rao, M. Jayasimhadri, A. Radhapathy, D. V. R. Murthy, **Spectroscopic investigations of Nd³⁺-doped alkali chloroborophosphate glasses**, Spectroch. Act part A 60 (2004) 2449-2458.
- [39] Weeks, Mary Elvira, **The discovery of the elements: XVI. The rare earth elements**, J. Chem. Educ 9 (10) 1751-1773 (1932).
- [40] Tran Ngoc, Vu Phi tuyen, Phan Van Do, **Optical properties of Sm³⁺ ions in borate glass**, VNU J of Mathematics-Physics Vol 30 N 1 (2014) 24-31.
- [41] Akshaya Kumar, D. K. rai, S. B. Rai, **Optical properties of Sm³⁺ ions doped in tellurite glass**. Spectrochimica Acta part A 59 (2003) 917-925.
- [42] G. H. Dieke; H. M. Crosswhite, **The spectra of the doubly and triply ionized rare earths**, Applied Optics 2, 675 (1963).
- [43] Brian G. Wybourne, **Properties of Rare Earths**, Interscience Publishers John Wiley & Sons, (Inc., New York, London, Sydney 1965).
- [44] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite **“In energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃”**. Chemistry division, Argonne national laboratory (Argonne, IL, USA), Special report, 1977.

- [45] R.S. Quimby, W.J. Miniscalco, **“Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transitions in Pr³⁺ doped glass”** Phys,75, (1994).
- [46] Peacock, R. D., **The intensities of lanthanide f-f transitions**, J. Chem. Soc. A 1971, 2028.
- [47] S. Tanabe, T. Ohyagi, S. Todoroki, T. Hanada, N. Soga, **Relation between the Ω_6 intensity parameter of Er³⁺ ions and the ¹⁵¹Eu isomer shift in oxide glasses**, J. Appl. Phys. 73, 8451-8454, 1993.
- [48] O. L. Anderson, **Effect of Pressure on Glass Structure**, *J. Appl. Phys.* 27, 943 (1956).
- [49] S. Rakic, V. Kahlenberg, B.C. Schmidt, **Hydrothermal synthesis and structural characterization of k-Na₂Si₂O₅ and Na_{1.84}K_{0.16}Si₂O₅**, Solids State Sciences 5 (2003) 473-480.
- [50] Silvio Buchner, **Efeito de altas pressões na estrutura e nas propriedades da vitrocerâmica disilicato de lítio**. Tese de Doutorado. Instituto de Física-UFRGS 2011.
- [51] P. W. Bridgman, **Certain effects of pressure on seven rare earth metal**, Proceeding of the American Academy of Arts & Sciences. Vol 83 N 1(Jan 1941) pp 3-21.
- [52] Paetzold H. K. **Über druck-und temperaturverschiebung von absorptionslinien fester korper**, 1940 Ann. Phys. 37 470.
- [53] Hellwege, K. H., Schrock-Vietor, W., **Einflub von temperatur und druck auf kristallfeld und elektronenterme in EuZn-Nitrat**, 1955. Z. Phys 143,451.
- [54] Bray, K. L., **High pressure probes of electronic structure and luminescence properties of transition metal and lanthanide systems**. (Ed.), Topics in Current Chemistry, Vol 213. 2001.
- [55] F. J. Manjón, S. Jandl, G. Riou, B. Ferrand and K. Syassen., **Effect of pressure on crystal field transitions of Nd-doped YVO₄**, Physical Review B 69, 165121 (2004).
- [56] C. K. Jayasankar, P. Babu, Th. Troster, W. B. Holzapfel. **High-pressure fluorescence study of Sm³⁺: lithium fluoroborate glass**. J. of Luminescence 91 (2000)33-39.
- [57] C.K. Jayasankar, V. Venkatramu, P. Babu, Th. Troster, W. Sievers, G. Wortmann, W.B. Holzapfel, **High pressure fluorescence study of Sm³⁺-doped borate and fluoroborate glasses**. J. Appl. Phys. 97 (2005) 093523.
- [58] Ch. Srinivasava Rao, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, Th Troster, W. Sievers, G. Wortmann, **Pressure dependent luminescence properties of Sm³⁺ ions in fluorophosphates glass**. J. Phys.: Conference Series 377 (2012) 012018.

- [59] R. Praveena, V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Th Troster, W. Sievers, G. Wortmann, **Luminescence properties of Sm³⁺ doped P₂O₅-PbO-Nb₂O₅ glass under high pressure**, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 035108.
- [60] Edwin Roedder, Silicate melts systems, Physics and Chemistry of the Earth, Vol 3.
- [61] Kracek F. C., **Phase transformation in one- component silicate system, pp 257-277 in Phases Transformation in Solids**, Ed. By Smoluchowki, Mayer and Weyl. Wiley, New York.
- [62] F. P. Bundy. **Ultra-High pressure apparatus**. Physics Reports (Review Section of Physics Letters)167 No. 3 (1988) 133-176.
- [63] W. J. Kindlein Jr., C. A. Casanova, J. A. Jornada. **Calibração de pressão em câmaras para síntese de materiais superduros**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais, 11, 1994, Aguas de São Pedro. Anais. São Paulo: Pannon Grafica, v2, p1427-1430.1994.
- [64] Pablo R. Rovani. **Correlação entre processos de amorfização induzida por pressão e decomposição cineticamente limitada em estruturas poliedrais abertas**. Teses de Doutorado. Instituto de Física-UFRGS, 2015.
- [65] D.M. Sanders, W.B. Person, L.L. Hench, **Quantitative-analysis of glass structure with use of infrared reflection spectra**, Appl. Spectrosc. 28 (1974) 247-255.
- [66] Zarina Yahya, Mohd Mustafa A. B. A., Kamarudin H., Khaiurl N. I., Rafiza A. R. and Andrei Victor Sandu., **Effect of Solids-To-Liquids, Na₂SiO₃-To-NaOH and Curing Temperature on the Palm Oil Boiler Ash (Si+Ca) Geopolymerization System.**, Materials 2015, 8, 2227-2242.
- [67] Mi- Tang Wang, Jin-Shu Cheng, Mei Li, Feng He, **Strcuture and properties of soda lime silicate glass dopes with rare earth**, Physica B 406 (2011) 187-191.
- [68] M. Sitarz, **The structure of simple silicate glasses in the light of Middle Infrared spectroscopic studies**. J. Non- Crystall of Solids 357 (2011) 1503-1508.
- [69] S. Chakrabarti, J. Sahu, M. Chakraborty, H. N. Acharya, **Monophasic silica glasses with large neodymia concentration**. J. Non-Crystall of Solids 180(1994) 96-101.
- [70] I. K. Battisha, **Structural and optical properties of monolithic silica-gel glasses containing Nd³⁺ using two different precursors TEOs and TMOS prepared by sol-gel technique**, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol 40, February 2002, pp 122-131.
- [71]M. N. Muralidharan, C. A. Rasmitha, R. Ratheesh, **Photoluminescence and FTIR studies of pure and rare earth doped silicate xerogels and aerogels**. J. Porous mater (2009) 16:635-640.

- [72] B. Tischendorf, C. Ma, E. Hammersten, P. Venhuizen, M. Peters, M. Affatigato, S. Feller, **The density of alkali silicate glasses over wide compositional ranges**, J. Non-Crystal Solids 239 (1998) 197-202.
- [73] D.W. Matson, S.K. Sharma and J.A. Philpotts, **The structure of high-silica alkali-silicate glasses - a Raman spectroscopy investigation**, J. Non-Crystal. Solids 58 (1983) 323-352.
- [74] Mikkelsen, J. C. and Galeener, F. L., **Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica**. J. Non-Crystal. Solids 37 (1980) 71-84.
- [75] Galeener, F. L., **Planar rings in vitreous silica**. J. Non-Crystal Solids 49 (1982a) 53-62.
- [76] Phillips, J. C., **Spectroscopic and morphological structure of tetrahedral oxide glasses**. Solid State Physics, 37 (1982) 93-171.
- [77] Paul McMillan, Bernard Piriou, Rene Couty, **A Raman study of pressure-densified vitreous silica**. J. Chem. Phys. 81, 4234 (1984).
- [78] Furukawa, T. and White, W. B., **Vibrational spectra and glass structure**. J. Non-Crystal. Solids, Vol 38/39 (1980) 87-92.
- [79] Courtney M. Calahoo, Josef Wilson Zwanziger and Ian Sydney Butler, **Mechanical-structural investigation of ion-exchanged lithium silicate glass using Micro-Raman spectroscopic**. J. Phys. Chem. C 2016, 120(3), pp 7213-7232.
- [80] Furukawa, T., Fox, K. E. and White, W. B., **Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses**. J Chem. Phys., 75 (1981) 3226-3237.
- [81] R.G. Kuryaeva, V. A. Kirkinskii, **Influence of high pressure on the refractive index and density of thoeliite basalt glass**. Phys. Chem Minerals (1997) 25:48 54.
- [82] A. Masuno, N. Nishiyama, F. Sato, N. Kitamura, T. Taniguchi and H. Inoue, **Higher refractive index and lower wavelength dispersion of SiO₂ glass by structural ordering evolution via densification at a higher temperature**. RSC Adv. 2016, 6, 19144-19149.
- [83] H. Doweidar, **The density of alkali silicate glasses in relation to the microstructure**, J. Non-Crystall. Solids 194 (1996) 155-162.
- [84] W. T. Carnall, P. R. Fields and K. Rajnak, **Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions I. Pr³⁺, Nd³⁺, Pm³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ and Tm³⁺**. J. Chem. Phys. 49, 4424 (1968).

- [85] Y. C. Ratnakaram, A. Vijaya Kumar, D. Thirupathi Naidu, R.P.S. Chakradhar, K. P. Ramesh, **Optical absorption and luminescence properties of Nd³⁺ in mixed alkali borate glasses- spectroscopic investigations**. J. Lumin, 110 (2004) pp 65-77.
- [86] S. Giri, C. Gaebler, J. Helmus, M. Affagiato, S. Feller, M. Kodama, **A general study of packing in oxide glass systems containin alkali**, J. Non-Cryst. Solids 347 (2004) 87-92.
- [87] Manoel Paiva. **Resolução de um sistema linear através de determinantes: Teorema de Cramer**. In: Paiva, Manoel. Matematica 2. 1 Ed São Paulo: Moderna, 1995. P.129-131.
- [88] M.V.S. Kumar, D. Rajesh, A. Balakrishna, Y.C. Ratnakaram, **Thermal and optical properties of Nd³⁺ doped lead zinc borate glasses - influence of alkali metal ions**, Physica B 415 (2013) 67-71.
- [89] K. Brahmachary, D. Rajesh, S. Babu, Y.C. Ratnakaram, J. Molec. Struct. 1064, 6-14, 2014.
- [90] P. Nachimuthu, P. Harikishan, R. Jagannathan, **Influence of cations on the optical properties of Nd³⁺ , Eu³⁺ and Er³⁺ doped borate glasses**, Phys. Chem. Glasses, 38 (1997) 59-62.
- [91] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga, **Correlation between radiative transition-probabilites of Nd³⁺ and composition in silicate, borate and phosphate- glasses**, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 3081-3086
- [92] H.Takebe, K. Morinaga, T. Izumitani, **Correlation between radiative transition-probabilities of rare-earth ions and composition in oxide glasses**, J. Non-Cryst. Solids 178 (1994) 58-63.
- [93] Silvio Buchner, Altair Soria Pereira, João Cardoso de Lima, Naira Maria Balzaretti, **X-ray study of lithium disilicate glass: High pressure densification and polyamorphism**, J. Non-Crystal Solids 387 (2014) 112-115.
- [94] B. Sailaja, R. Joyce Stella, G. Thitumala Rao, B. Jaya Raja, V. Pushpa Manjari, R. V. S. S. N Ravikumar, **Physical, structural and spectroscopic investigations of Sm³⁺ doped ZnO mixed alkali borate glass**, J of Molecular Structure (2015) 129-235.
- [95] S. Shanmuga Sundari, K. Marimuthu, M. Sivraman, S. Surendra Babu, **Compositions dependent structural and optical properties of Sm³⁺ doped sodium borate and sodium fluoroborate glasses**. J Lumin 130 (2010) 1313-1319.

- [96] Y.C. Ratnakaram, D. Thirupathi Naidu, R.P.S. Chakradhar, **Spectral studies of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped lithium cesium mixed alkali borate glasses**, *J. Non- Crystalline Solids* 353 (2006) 3914-3922.
- [97] C. K. Jayasankar, E. Rukmini, **Optical properties of Sm³⁺ ions in zinc and alkali zinc borosulphate glasses**, *Optical Materials* 8 (1997) 193-205.
- [98] I. Arul Rayappan, K.Selvaraju, K.Marimuthu, **Structural and luminescence investigations on Sm³⁺ doped sodium fluoroborate glasses containing alkali/alkaline earth metal oxides**, *Physica B*, 406 (2011) 548-555.
- [99] B. Klimesz, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki, W. Ryba-Romanowski. **Systematic study of spectroscopic properties and thermal stability of lead germanate glass doped with rare-earth ions**. *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 354, p. 515-520, 2008.
- [100] R. Rolli, S. Ronchin, M. Montagna, E. Moser, C. Duverger, V. K. Tikhomirov, A. Jha, M. Ferrari. **Yellow-to-blue frequency up-conversion in Pr³⁺ doped aluminum fluoride glasses**. *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 280, p. 269-276, 2001.
- [101] Subrata Mitra, Samar Jana, **Intense Orange emission in Pr³⁺ doped lead phosphate glass**. *J. Physc and Chem Solids*, 85 (2015) 245-253.
- [102] J. A. Duffy, M. D. Ingram. **An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept**. *J. Non-Cryst. Sol.*, vol. 21, p. 373-410, 1976.
- [103] K. Brahmachary, D. Rajesh, S. Babu, Y.C. Ratnakaram, **Investigations on spectroscopic properties of Pr³⁺ and Nd³⁺ doped zinc-aluminio-sodium-phosphate (ZANP) glasses**, *J. Molecular Structure* 1064 (2014) 6-14.
- [104] Ch. Srinivasa Rao, I. V. Kityk, T. Srikumar, G. Naga Raju, V. Ravi Kumar, Y. Gandhi, N. Veeraiah, **Spectroscopy features of Pr³⁺ and Er³⁺ ions in Li₂O-ZrO₂-SiO₂ glass matrices mixed with some sesquioxides**. *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9230-9239.
- [105] K. Venkata Rao, Y. C. Ratnakaram, M. Seshadri, J. L. Rao, **Optical and luminescence studies of Pr³⁺ and Er³⁺ doped different phosphate glasses**. *Physica B* 405 (2010) 2297-2304.
- [106] L. A Riseberg and M. J. Weber, **Relaxation phenomena in rare earth luminescence, in Progress in Optics**, vol XIV, E. Wolf, Ed Amsterdam, The Netherlands: North Holland, 1975, to be published.
- [107] P. R. Wamsley, K. L. Bray, **High pressure optical studies of doped YAG**, *J. Lumin* 60&61 (1994) 188-191.

- [108] U. R Rodriguez-Mendoza, A. Ródenas, D. Jaque, I. R. Martin, F. Lahoz, V. Lavin, **High pressure luminescence in Nd³⁺ doped MgO:LiNbO₃**. High Pressure Research Vol. 26, No. 4, December 2006, 341-344.
- [109] V. Lavin, I. R. Martin, C. K. Jayasankar, Th. Troster, **Pressure-induced energy transfer processes between Sm³⁺ ions in lithium fluoroborate glasses**, Phys. Rev. B 66 (2002) 064207-1.
- [110] B. R. Jovanic, B. Viana, B. Radenkovic, M. Despotovic-Zrakic, Z. Bogdanovic, **High-pressure and optical properties of LaMgAl₁₁O₁₉:Sm³⁺ laser material**. Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 169:1, 48-56.
- [111] M.B. Saisudha, **J. Ramakrishna, Optical absorption of Nd³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺ in bismuth borate glasses with large radiative transition probabilities**, Opt. Mater. 18 (2002) 403.
- [112] Paiva, Manoel, **Resolução de um Sistema linear através de determinantes: Teorema de Cramer**. In: Paiva, Manoel. Matemática 2, 1 ed. São Paulo: Moderna, (1995). P 129-131.

Apêndice A

*Elementos de matriz reduzida para o Nd³⁺:

S'J'L'	E (cm ⁻¹)	U ² (2)	U ² (4)	U ² (6)
⁴ I _{9/2}	146	-	-	-
⁴ I _{11/2}	2028	0.0194	0.1073	1.1652
⁴ I _{13/2}	4010	0.0001	0.0136	0.4557
⁴ I _{15/2}	6058	0	0.0001	0.0452
⁴ F _{3/2}	11438	0	0.2293	0.0549
⁴ F _{5/2}	12466	0.001	0.2371	0.3970
² H _{9/2}	12618	0.0092	0.0080	0.1154
⁴ F _{7/2}	13437	0	0.0027	0.2352
⁴ S _{3/2}	13524	0.0010	0.0422	0.4245
⁴ F _{9/2}	14722	0.0009	0.0092	0.0417
⁴ G _{5/2} , ² G _{7/2}	17135	0.8979	0.4093	0.0359
² K _{13/2} , ⁴ G _{7/2} , ⁴ G _{9/2}	19434	0.0046	0.0608	0.0406
² K _{15/2} , ² G _{9/2} , ² D _{3/2} , ⁴ G _{11/2}	21426	0	0.0053	0.0080
² P _{1/2}	23214	0	0.0367	0
⁴ D _{3/2} , ⁴ D _{1/2} , ⁴ D _{5/2}	27981	0	0.1960	0.0170

Tabela 21. Elementos de matriz reduzida para o Nd³⁺ in LaCl₃ [84].

***Elementos de matriz reduzida para Pr³⁺:**

S'J'L'	E (cm ⁻¹)	U ² (2)	U ² (4)	U ² (6)
³ H ₄	200	-	-	-
³ H ₅	2360	0.1095	0.2017	0.6109
³ H ₆	4500	0.0001	0.0330	0.1395
³ F ₂	5200	0.5089	0.4032	0.1177
³ F ₃	6500	0.0654	0.3469	0.6983
³ F ₄	6950	0.0187	0.05	0.4849
¹ G ₄	9900	0.0012	0.0072	0.0266
¹ D ₂	16840	0.0026	0.0170	0.0520
³ P ₀	20750	0	0.1728	0
³ P ₁	21300	0	0.1707	0
¹ I ₆	21500	0.0093	0.0517	0.0239
³ P ₂	22520	0	0.0362	0.1355

Tabela 22. Elementos de matriz reduzida para o Nd³⁺ in LaCl₃ [84].

***Elementos de matriz reduzida para Sm³⁺:**

S'J'L'	E (cm ⁻¹)	U ² (2)	U ² (4)	U (6)
⁶ H _{5/2}	36	-	-	-
⁶ H _{7/2}	1080	0.2062	0.1962	0.0952
⁶ H _{9/2}	2286	0.0256	0.1395	0.3267
⁶ H _{11/2}	3608	0	0.0240	0.2649
⁶ H _{13/2}	5014	0	0.0007	0.0659
⁶ F _{1/2}	-	0.1939	0	0
⁶ H _{15/2}	-	0	0	0.0043
⁶ F _{3/2}	-	0.1444	0.1364	0
⁶ F _{5/2}	7033	0.0332	0.2840	0
⁶ F _{7/2}	7900	0.0020	0.1429	0.4301
⁶ F _{9/2}	9075	0	0.0206	0.3413
⁶ F _{11/2}	10460	0	0.0006	0.0515
⁴ G _{5/2}	17860	0.0002	0.0007	0

Tabela 23. Elementos de matriz reduzida para o Sm³⁺ in LaCl₃ [84].

Apêndice B

*Cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

A teoria de Judd-Ofelt é amplamente utilizada para caracterizar quantitativamente as transições ópticas de vidros e cristais dopados com íons de terras raras. Os três parâmetros de Judd Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) são determinados medindo a força de oscilador para uma série de transições. O cálculo das áreas abaixo das bandas de absorção obtidas experimentalmente, fornece as forças de oscilador experimentais, que podem ser calculadas pela seguinte equação:

$$f = (4.318 \times 10^{-9}) \int \alpha(\nu) d\nu \quad \text{Eq.1}$$

onde α é o coeficiente de absorção e ν corresponde à frequência da transição. A força de oscilador teórica é obtida usando a teoria de Judd-Ofelt a partir da equação:

$$F = \frac{8\pi^2 m_e \nu}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} [\langle \psi J | U^{\lambda} | \psi' J' \rangle]^2 \quad \text{Eq.2}$$

Com $\chi = \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right]$, que é o fator de correção de Lorentz, os Ω são os valores de intensidade de Judd-Ofelt e $\langle \psi J | U^{\lambda} | \psi' J' \rangle$ é o elemento de matriz reduzida do operador unitário U^{λ} com ($\lambda=2,4,6$) entre o estado fundamental e excitado de uma transição.

A forma de determinar os parâmetros de intensidade é análoga utilizada na teoria padrão de Judd [45], porém como o emprego de uma expressão de forma fechada. Assumindo que a eq. 2 admite uma relação linear com Ω_{λ} esta equação pode ser escrita para cada transição como:

$$F_i = x_{2i} \Omega_2 + x_{4i} \Omega_4 + x_{6i} \Omega_6$$

Onde, os coeficientes x_2, x_4 e x_6 são dados por:

$$x_{2i} = K_i U_{2i}, x_{4i} = K_i U_{4i}, x_{6i} = K_i U_{6i}$$

Nesta equação $U_{\lambda i}$ corresponde ao quadrado dos elementos de matrizes do operador unitário U^{λ} e K é um fator inteiro e expresso da seguinte forma:

$$K_i = (8\pi^2 m_e \nu) / 3n(2J+1) \left[\frac{(n_i^2+2)^2}{9n_i} \right] \quad \text{Eq.3}$$

O termo entre colchetes é conhecido como fator de correção do campo local, χ . O índice de refração n é tomado como função do comprimento de onda médio em cada transição.

Aplicando-se o método de mínimos quadrados para as forças de oscilador experimentais e teóricas, obtemos o seguinte sistema de equações:

$$\begin{cases} (\sum_i x_{2i}^2)\Omega_2 + (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_4 + (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}^2)\Omega_4 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_4 + (\sum_i x_{6i}^2)\Omega_6 \end{cases} = \begin{pmatrix} \sum_i x_{2i}f_i \\ \sum_i x_{4i}f_i \\ \sum_i x_{6i}f_i \end{pmatrix} \quad \text{Eq.4}$$

Mas, em vez de resolver o sistema linear, utiliza-se uma simples expressão de forma fechada, que em outras palavras corresponde ao teorema de Cramer [112]. Logo os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são obtidos e expressos como

$$\Omega_2 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} F_2 & X_{24} & X_{26} \\ F_4 & X_{44} & X_{46} \\ F_6 & X_{46} & X_{66} \end{vmatrix} \quad \text{Eq.5}$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{22} & F_2 & X_{26} \\ X_{24} & F_4 & X_{46} \\ X_{26} & F_6 & X_{66} \end{vmatrix} \quad \text{Eq.6}$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{22} & X_{24} & F_2 \\ X_{24} & X_{44} & F_4 \\ X_{26} & X_{46} & F_6 \end{vmatrix} \quad \text{Eq.7}$$

Os termos X_{jk} e F_j com $j,k= 2,4$ e 6 correspondem aos somatórios na equação (4) e são dados por:

$$\begin{aligned} x_{jk} &= \sum_i x_{ji}x_{ki} \\ F_i &= \sum_i x_{ji}f_i \end{aligned} \quad \text{Eq.8}$$

D equivale ao determinante da matriz formada pelos coeficientes de Ω_λ no primeiro membro da equação (3.4.15).

$$D = \begin{vmatrix} X_{22} & X_{24} & X_{26} \\ X_{24} & X_{44} & X_{46} \\ X_{26} & X_{46} & X_{66} \end{vmatrix} \quad \text{Eq.9}$$

Esta forma para encontrar os parâmetros de Judd-Ofelt é muito útil, pois permite o cálculo rápido destes parâmetros, usando um simples programa de cálculo numérico [58].

Apêndice C

*Coeficiente de extinção

Na figura 33, mostra-se o comportamento dos coeficientes de extinção para as amostras dopadas com Pr^{+3} e Sm^{+3} antes e após de terem sido submetidas ao tratamento de altas pressões. O coeficiente de extinção, está relacionado com os centros de espalhamentos e absorção presentes nas amostras e serão mais notórios nas amostras processadas a altas pressões devido à presença de micro-trincas que começaram a espalhar a luz.

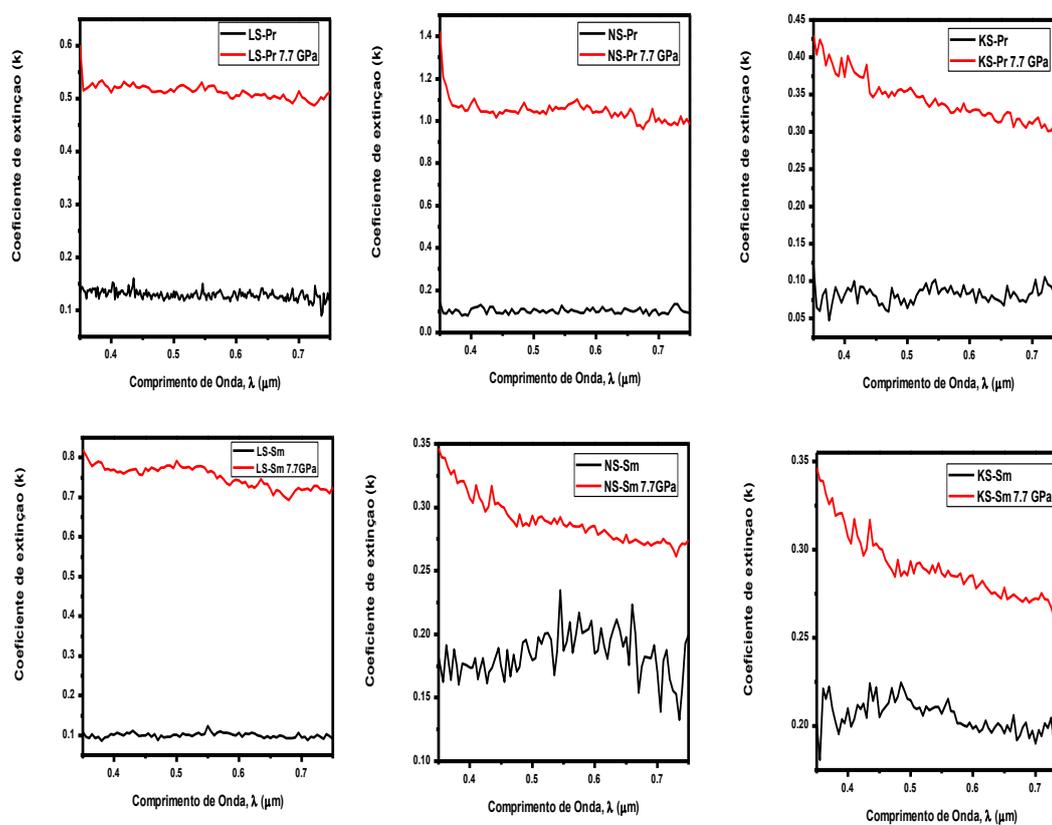


Fig.33. Coeficiente de extinção em função do comprimento de onda para as amostras dopadas com Sm^{+3} e Pr^{+3} antes e após de terem submetidas ao tratamento de altas pressões.



High pressure effect on structural and spectroscopic properties of Sm^{3+} -doped alkali silicate glasses

Israel Roger Montoya Matos & Naira Maria Balzaretto

To cite this article: Israel Roger Montoya Matos & Naira Maria Balzaretto (2017): High pressure effect on structural and spectroscopic properties of Sm^{3+} -doped alkali silicate glasses, High Pressure Research

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/08957959.2017.1339796>



Published online: 16 Jun 2017.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)