Universidade Estadual de Maringá
Programa de Pós-graduação em Física

Robson Ferrari Muniz

Análise do ambiente químico local em rede amorfa e cristalina: O efeito de solicitações mecânicas e térmicas

Maringá

8 de setembro de 2016

Universidade Estadual de Maringá
Programa de Pós-graduação em Física

Robson Ferrari Muniz

Análise do ambiente químico local em rede amorfa e cristalina: O efeito de solicitações mecânicas e térmicas

Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientação:

Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling

Maringá

8 de setembro de 2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR, Brasil)

Muniz, Robson Ferrari
M966a Análise do ambiente químico local em rede amorfa e cristalina: o efeito de solicitações mecânicas e térmicas / Robson Ferrari Muniz. -- Maringá, 2016.
126 f. : il. col. figs. tabs. mapas

Orientador: Prof. Dr. Jurandir Hillmann Rohling.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2016.

1. Vitro-cerâmicas. 2. Luminescência. 3. Európio. I. Rohling, Jurandir Hillmann, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed. 535.3
MRP-003527

Agradecimentos

Agradecer pode se tornar uma tarefa um tanto quanto difícil. Para não correr o risco da injustiça, agradeço previamente a todos que de alguma forma contribuíram para a concretização de mais essa etapa da minha vida. Contudo, discorro meus sinceros agradecimentos àqueles que diretamente tornaram possível a realização desse trabalho.

O primeiro, direciono à minha querida família, que me proporcionou ambiente para as experiências da minha vida. Partilhamos alegrias e tristezas;

À minha mãe, Hélia, não por ser minha mãe, mas por ser minha vida. Agradeço aos seus abraços que me acolhem e me curam, seu sorriso e olhar que sempre me cativam. Obrigado mãe pelos sacrifícios feitos em função da minha vida e educação. É impossível colocar em palavras o que sinto por você.

Ao meu pai, Milton, apoio e compreensão. Obrigado pelo exemplo, por me mostrar a importância de ser um homem de bem, honesto e batalhador.

Às minhas irmãs Simone e Silvana por sempre torcerem por mim. Por todos os momentos, que hoje, só Deus sabe o quanto sinto falta. Aos meus queridos sobrinhos Lívia, Miguel e Otávio.

Ao prof. Jurandir Hillmann Rohling, pela orientação, incentivo e pela oportunidade das experiências acadêmicas. A ele expresso meu respeito.

Ao prof. Antonio Medina Neto, pela atenção constante, paciência e ensinamentos. Conhecimento este, que levarei para o resto vida.

Aos irmãos que a vida me presenteou, Leonardo, Camilla e Mayse. Obrigado pela presença constante, pelos conselhos, pela verdadeira amizade.

Aos amigos de infância e outrora, Denise , Fábio, Marcio André, Pedro, Rafael, Marquinhos, Guilherme, D. Linda, Thiago, Danilo, Rodolfo, que muito provavelmente, não lerão esse trabalho, mas que sempre estarão em minhas recordações.

Ao Vitor, Rafaela, Marcelo e Raquel pela amizade, noites Gourmet (leia-se gordices), esportes (leia-se UNO / CAN-CAN), e todos outros momentos de descontração.

Aos amigos e colegas do PFI: Giselly, Denise, José Renato, Rogério, Gutierrez, Adriane, Otávio, Odair, Ludimila, Nicolaz e Angela pelo companheirismo durante os seis anos de pós-graduação.

Aos professores Francielli, Wilson e Alice, por todas as dicas, disponibilidade, ensinamentos e, principalmente, pela amizade.

À Mônica, pela ajuda e atenção.

À CAPES, (COFECUB 565/07) pelo apoio financeiro.

Grande parte desse trabalho se deve a colaboração internacional COFECUB: Brasil-França, coordenada pelo Prof. Mauro Luciano Baesso, o qual expresso meu sincero respeito e agradecimento. Aproveito esse parágrafo e peço licença para finalizar os agradecimentos em Francês, como forma de apreço à todos professores e colegas os quais convivi exatos 364 dias durante meu estágio na França.

Partie de ce travail a été réalisé au sein de l'Institut Lumière Matière de l'Université Claude Bernard Lyon I en France. Ainsi, ce travail doit énormément à Monsieur Yannick Guyot, Maitre de conférences-HC à l'Université de Lyon I; Dominique DE Ligny, Professeur à Universität Erlangen-Nürnberg et Madame Christine Martinet. Mille mercis à vous!

À Monsieur Yannick, j'exprime ma profonde gratitude de m'avoir accueilli au ILM. Je le remercie aussi pour ses conseils précieux et constants, sa confiance et ses encouragements.

Je remercie également Dominique De Ligny. Merci pour l'encouragement, pour sa très disponibilité même après que je suis revenu au Brésil. Merci pour les nombreuses réunions via Skype. Merci d'avoir pris le temps de me montrer l'art d'être un vrai chercheur.

Je tiens à adresser ma reconnaissance à Christine. Cette thèse n'aurait pas été réalisable sans l'assistance de Christine. J'exprime donc tous mes remerciements. Je tiens à le remercier très particulièrement pour m'avoir fait partager sa grande expérience dans le domaine de l'espectroscopie Raman.

J'adresse mes remerciements très chaleureux à mes copains de Bureau Kastler 5e, Nora et Antoine, avec lesquels j'ai partagé d'agréables moments pendant mon stage à ILM. J'ai eu le privilège de m'entretenir régulièrement avec eux pour bavarder autour d'un café. Merci de m'apprendre a jouer le belote, faire du ski et du roller, mais surtout pour me faire sentir à l'aise, même si loin de ma famille. Et oui Antoine, vous pouvez être sûr que je toujour profite d'un petit verre de Chartreuse avec pensées pour mes amis Lyones.

Je ne peux pas oublier mes colegues à Lyon: Maxime, Julien, Daniel, Micael, Hammed, Samantha, Gardenia, Natália, Aline e Perrine.

Encore, merci à tous...

Robson Ferrari Muniz

Resumo

A busca por materiais que possam atuar como matrizes na incorporação de elementos terras raras segue em constante ascensão. Embora as propriedades luminescentes desses íons estejam intimamente ligadas ao ambiente químico local em que são inseridos, estudos estruturais dessas matrizes, bem como suas influências sobre as propriedades ópticas, são raramente consideradas. Neste trabalho de tese empregamos modelos na análise estrutural de redes do tipo amorfa, bem como as respectivas modificações induzidas via ambos processos de tratamento térmico e aplicação de alta pressão. Para isso, uma série de amostras vítreas aluminossilicatos de cálcio foram preparadas na sua forma base (sem dopante) e com 1%, em massa, de óxido de Európio. Determinamos, pela primeira vez, a distribuição média dos ângulos e da força das ligações T-O-T (T= Si ou Al) que formam a rede desses vidros. Os resultados mostraram que ambos aumentam com a substituição de óxido de alumínio por sílica. Com a espectroscopia Raman *in situ*, verificamos que esses ângulos diminuíram com a pressão e que a taxa de redução no caso da amostra CAS65 foi o dobro da LSCAS e CAS34. Adicionalmente, a conversão do vidro inicial à uma vitro-cerâmica vem se tornando cada vez mais frequente. Esses materiais podem apresentar morfologia mais adequada no sentido de aumentar a eficiência da luminescência dos íons neles inseridos. São sistemas estáveis contra a radiação de comprimento de onda curto e temperaturas elevadas e apresentam condutividade térmica maior do que os materiais utilizados usualmente. Verificamos a potencialidade de métodos alternativos, ao tratamento térmico simples, para produzir vitro-cerâmicas. Em particular, obtivemos matrizes homogeneamente cristalizadas utilizando uma prensa do tipo *Belt*. Propriedades físicas e químicas, como densidade, dureza e módulo de Young, foram determinadas. Verificamos, por exemplo, aumento na dureza e nas propriedades luminescentes das vitro-cerâmicas. Mediante medidas de luminescencia constatamos que eficiência quântica de emissão aumentou de 45 para 60%. Finalmente, comparamos a estrutura das matrizes via parametrização de campo cristalino e constatamos a presença de duas distribuições de sítios nessas matrizes .

Abstract

Developing new materials to act as host for rare earth ions is still on the upswing. Even though luminescent properties of these ions are significantly influenced by the local environment in which they are inserted, the structural studies of these matrices and its influence on the optical properties, are rarely considered. This thesis aimed to apply models to study the structural of amorphous networks as well as the modifications induced via both heat treatment processes and high pressure solicitation. This work describes calcium aluminosilicate glasses undoped and Eu-doped in which 1% of total matrix mass was replaced by Eu_2O_3. For the first time, the average angles distribution and the restoring force of T-O-T linkages were determined for this glassy system. By using *in situ* Raman spectroscopy, we have found that inter-tetrahedral angles decrease with pressure and the reduction rate for CAS65 was doubled compared to LSCAS and CAS34 samples. Furthermore, the transformation of the pristine glass into glass-ceramic is becoming increasingly common. Such materials may present more suitable morphology, which can increase the luminescence efficiency of the ions inserted therein. These systems are stable against short wavelength irradiation and high temperatures. They have a much higher thermal conductivity than the materials used up to now. We have checked for alternative methods, over the simple heat treatment, to produce glass-ceramics from these pristine glasses.Specifically, we have obtained homogeneously crystallized matrices using a press-type *Belt*. Physical and chemical properties as density, hardness and Young's modulus were determined. We have found, for instance, an increase in hardness and the luminescent properties in the glass-ceramics host, especially the emission quantum efficiency, which increased from 45 to 60 % after the simultaneous high pressure and temperature process. We have compared the structure of the hosts by using crystal field parameterization, according to the fluorescence line narrowing model.

Sumário

Sumário **1**

1 Introdução **4**

2 Revisão bibliográfica: Conceitos gerais **9**
2.1 Propriedades estruturais dos vidros à curta e média distância 9
2.1.1 Vidro Aluminosilicato de Cálcio 14
2.2 Espectroscopia vibracional: Raman 16
2.3 Estudos teóricos de íons incorporados nas matrizes 20
2.3.1 Parâmetros de campo cristalino 20
2.3.2 Estreitamento da linha de Fluorescência 25
2.4 Teoria de Judd-Ofelt 27
2.4.1 Judd-Ofelt para emissão: Caso do Eu^{3+} 29
2.4.2 Análise dinâmica dos processos de transição 30
2.5 Indentação instrumentada - Método de Oliver e Pharr 31

3 Experimental **35**
3.1 Sintetização das amostras 35
3.2 Dispositivos de condições extremas 37
3.2.1 Célula bigorna de diamante 37
3.2.2 Prensa do tipo Belt 40
3.3 Técnicas de espectroscopia utilizadas 42
3.3.1 Raman 42
3.3.2 Luminescência 44
3.4 Dureza: Indentação instrumentada 46

4 Caracterização estrutural e propriedades Físicas dos vidros **48**
4.1 Análise estrutural das matrizes via espectroscopia Raman 48

4.2 Modelo de Força Central 53
4.3 Propriedades físicas e mecânicas 55
4.3.1 Dureza: Nanoindentação instrumentada 55
4.3.2 Elasticidade - Modulo de Young 58

5 Espectroscopia Raman *in situ*: célula DAC 60
5.1 Ciclos de compressão e descompressão do vidro 60
5.1.1 Matriz vítrea LSCAS 61
5.1.2 Matriz vítrea CAS34 63
5.1.3 Matriz vítrea CAS65 64
5.2 Evolução da Banda principal T-O-T (T= Al, Si) 65
5.3 Modelo de força central em função da pressão 67
5.4 Coordenação dos íons de Alumínio 69
5.5 Estudos das espécies Q^n(s) e NBO(s) em função da pressão 70
5.6 Densificação permanente 72

6 Processo de SHPT na obtenção de vitro-cerâmica 76
6.1 Difração de Raios-X 77
6.2 Densificação 79
6.3 Vitro-cerâmica CAS34 80
6.3.1 Espectro Raman e mecânismo de cristalização 80
6.3.2 Propriedades luminescentes 84
6.4 Vitro-cerâmica LSCAS 89
6.4.1 Mapas de excitação-emissão 89
6.4.2 Espectro de excitação resolvido e localizado na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ 91
6.4.3 Teoria de Judd-Ofelt 93

7 Análise do ambiente químico: Eu^{3+} como sonda estrutural 97
7.1 FLN - Estreitamento da linha de fluorescência 97
7.1.1 FLN aplicada as amostras Eu:LSCAS e Eu:LSCAS-SHPT dentro da distribuição de sítio II 98
7.2 Parâmetros de Campo cristalino 100
7.3 Comparação entre as matrizas LSCAS e CAS34 103

8 Conclusões 105

Referências Bibliográficas **108**

A Apêndice **119**

A.1 Função de área do indentador Berkovich 119

A.2 Cálculo de Sigma 120

A.3 Produções bibliográficas 121

A.3.1 Artigos completos publicados em periódicos 121

A.3.2 Resumos publicados em anais de congressos 121

CAPÍTULO 1

Introdução

O desenvolvimento sustentável da sociedade se encontra diretamente influenciado pela crise energética e poluição ambiental. Para superar os problemas atuais, novas fontes de energia limpa e econômicas são constantemente requeridas. Nesse sentido, os diodos emissores de luz (LED)[1] formam, do ponto de vista ambiental e econômico, uma gama de dispositivos ideais. Os materiais inorgânicos de fósforo ativados com íons de terras raras (TR) tem atraído considerável atenção da comunidade científica devido às amplas aplicações no campo emergente dos dispositivos luminescentes [1–3]. Isso inclui filtros ópticos, laser de estado sólido, lâmpadas fluorescentes, tubos de raios catódicos, monitores, telas de plasma e diodos emissores de luz branca (WLED)[2].

Os WLEDs prendem apreciável atenção no sentido a ser uma fonte de luz de última geração devido à sua alta eficiência, baixo consumo de energia elétrica, longa vida útil e compatibilidade com o ambiente. O atual cenário industrial referente a luz branca é baseada na combinação de um *chip* de LED azul com fósforos amarelos (YAG:Ce^{3+}, por exemplo) [4]. O primeiro, e mais utilizado LED azul, foi desenvolvido por Shuji Nakamura, em 1990, o qual consiste de uma combinação de várias camadas de nitreto de gálio (GaN)[3]. Embora este método de mistura tem sido usada por muitos anos, ainda existem alguns problemas sérios, tais como escassez da emissão no vermelho e o fato da luz branca obtida ter baixo rendimento de reprodução

[1] Do inglês: Light emission diode.

[2] Do inglês: White light emission diode.

[3] Mesmo após vinte anos da descoberta do LED azul, a atenção dada nessa linha de pesquisa permanece em alta. Uma prova disso é premiação do recente Nobel de Física (2014), o qual foi compartilhado por Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e o próprio Nakamura, exatamente por suas contribuições na obtenção da primeira fonte de luz branca, em particular pela invenção do LED InNGa.

de cor (CRI)[4] [1].

A energia consumida para emitir luz é muito menor em lâmpadas de LED, quando comparadas com outras fontes. O fluxo luminoso é definido como radiação total emitida em todas as direções por uma fonte luminosa que produz estímulo visual, cuja unidade é o lumen (lm). A eficiência é obtida pelo fluxo luminoso por unidade de potência (medido em watts). A figura 1.1 representa a eficiência das principais fontes de luz desenvolvidas ao longo da história.

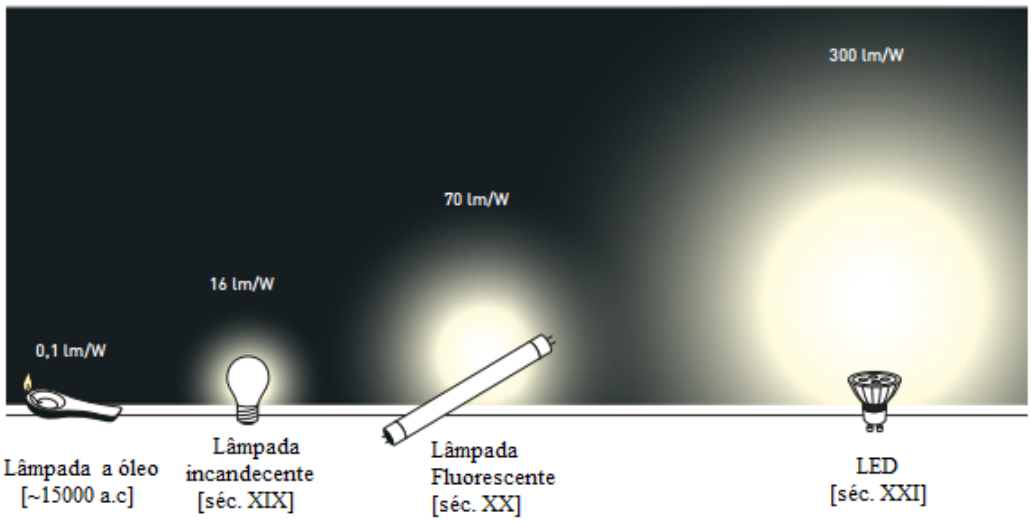

Figura 1.1: Representação da eficiência luminosa de algumas fonte de luz. Adaptado de Rose [5].

No desenvolvimento dos fósforos para geração de luz, um dos fatores que apresenta papel crucial é a escolha e desenvolvimento das matrizes nas quais esses íons são inseridos. Assim, a elaboração de novos materiais candidatos à atuarem como base para incorporação de elementos TRs, continua em constante ascensão. Durante muitos anos, vidros aluminossilicato de cálcio (CAS)[5] dopados com TRs e metais de transição têm sido sintetizados para esta finalidade. Estes vidros, preparados em atmosfera de vácuo, possuem energia de fônons relativamente baixa e apresentam, portanto, potenciais aplicações como laser de estado sólido e dispositivos WLEDs. Ao longo dos últimos anos, uma gama de trabalhos foi produzida a fim de apresentar os resultados alcançados neste campo [6–11]. Embora as propriedades luminescentes desses íons estejam intimamente ligadas ao ambiente local em que são inseridos, estudos estruturais dessas matrizes, bem como suas influências sobre as propriedades

[4]Do inglês: Color rendering index.
[5]Do inglês: Calcium aluminossilicate.

ópticas, são ocasionalmente efetivados. Acreditamos que o conhecimento adicional acerca da estrutura desses materiais possa ser a chave para obtermos os melhores parâmetros luminescentes a eles relacionados. Na maioria dos estudos as modificações das matrizes são feitas alterando a composição química. Esse tipo de estudo é denominada Abordagem Química (*Chemical Approach*), onde a preparação de uma série com inúmeras amostras é necessária.

Nesse trabalho propomos a implementação de métodos alternativos para modificar as propriedades de matrizes vítreas. Em especial, utilizamos altas pressões como parâmetro termodinâmico promotor de alterações estruturais. Tais modificações evolvem a aplicação de altíssimas pressões que podem levar a uma densificação permanente do material, resultando em um novo com propriedades completamente diferentes. Esse método provocou, por exemplo, mudanças das ligações e ângulos dos tetraedros TO_4. As modificações induzidas pela aplicação de altas pressões é denominada Abordagem Física (*Physical Approach*). A vantagem desse método é a possibilidade do estudo das variações na estrutura sem alteração da composição química do vidro [12].

O estudo das modificações estruturais induzidas em vidros via solicitações mecânicas é fundamental não só para estudar as variações nos ângulos inter-tetraédricos, mas também para obter informações sobre a conectividade das redes. Apesar disso, exceto para vidros como SiO_2 [13], $CaAl_2O_3$ [14] e $CaMgSi_2O_6$ [15], medidas *in situ* Raman, são raramente reportadas. Em particular, o vidro de SiO_2 tem sido extensivamente estudado nas últimas décadas [13, 16–18]. A verificação recorrente é que modificações irreversíveis na estrutura do material podem ser induzidas pela pressão. Para esse vidro uma modificação permanente ocorre em pressões superiores a 9 GPa [19].

Para vidros mais complexos, Daniel *et al.* [14] foram os primeiros a reportarem as mudanças do espectro Raman durante um ciclo de compressão do vidro aluminato de cálcio. Em particular, eles constataram que quando este vidro é comprimido à uma pressão de ∼8-10 GPa, os átomos de alumínio, que possuem inicialmente coordenação 4 ($^{[4]}$Al), são transformados em $^{[5]}$Al e/ou $^{[6]}$Al. Essas observações nos motivaram a estudar as mudanças estruturais induzidas nos vidros CAS. Sabendo que para alguns íons a emissão depende fortemente do local químico onde são inseridos, esperávamos alterar as propriedades luminescentes desses materiais sem modificar a composição dos mesmos.

Entre os dispositivos para gerar altas pressões, a célula bigorna de diamante

(DAC)[6] tem sido a mais utilizada. Esta célula é um instrumento que permite atingir pressões da ordem de GPa, o que viabiliza recriar em laboratório pressões comparáveis a do manto e da crosta terrestre. Por esse motivo, durante muito tempo ela tem sido utilizada por geólogos que estudam variações dos óxidos que compõem o magma terrestre.

Uma outra maneira de modificar a estrutura inicial dos materiais vítreos é o tratamento térmico. No entanto, a cristalização do vidro CAS via tratamento térmico convencional é difícil de ser alcançada. A nucleação inicial é superficial e provoca um crescimento heterogêneo de cristais, impossibilitando a obtenção de vitro-cerâmicas homogêneas e transparentes. Outros estudiosos já reportaram essa dificuldade para sistemas SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O) [20]. De acordo com os autores, a inicialização de uma cristalização do tipo *bulk* (em todo volume) é a principal barreira na produção de vitro-cerâmicas.

Muitos pesquisadores reportaram resultados sobre a adição de agentes nucleantes para facilitar a cristalização de matrizes vítreas [20–22]. Rezvani *et al.* verificaram que a adição simultânea de Cr_2O_3, Fe_2O_3, e TiO_2 foi a combinação mais efetiva em promover a cristalização volumétricas [20]. Wang *et al.* [21] desenvolveram vitro-cerâmicas transparentes contendo fases cristalinas devido a adição de CdF_2, PbF_2, LaF_3. No entanto, esses materiais envolviam elementos tóxicos (CdF_2 e PbF_2) ou caros (LaF_3). Para que haja uma cristalização volumétrica, é de suma importância induzir a difusão interior. Essa difusão é normalmente alcançada por tratamentos à baixas temperaturas e longos tempos [23]. No entanto, dependendo da duração o vidro pode perder propriedades ópticas e mecânicas.

Frente a essa dificuldade, sugerimos a aplicação do processo tratamento térmico e pressão simultâneo (SHPT)[7] como uma tentativa de obter uma cerâmica vítrea transparente, obtida por cristalização homogênea. O método de SHPT consiste em submeter a amostra à alta temperatura e pressão de forma sincrônica. Para isso, utilizamos uma prensa de alta pressão do tipo *Belt*. Desde 1954, quando desenvolvida por Tracy Hall, esse equipamento tem se mostrado o dispositivo mais adequado para atingir, concomitantemente, elevadas pressões e temperaturas [24, 25].

Diferente dos materiais cristalinos, a falta de periodicidade na estrutura do vidro limita a aplicação das técnicas convencionais como difração de Raios-X (DRX) e/ou espectroscopia vibracional. Por outro lado, significante progresso pôde ser ob-

[6]Do inglês: Diamond Anvil Cell.
[7]Do inglês: Simultaneous High Pressure and Temperature.

servado nos últimos quarenta anos. Nesse âmbito, destacamos uso de TRs, mais especificamente íon lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), como sonda estrutural [26–28]. A investigação do ambiente local, via excitação seletiva de um (Ln^{3+}), tem se mostrada uma ferramenta poderosa para analisar a distribuição de cargas e distâncias interatômicas dos ligantes que formam a rede de uma matriz. A desordem inerente da estrutura nos vidros implica em uma distribuição de ambientes locais (sítios) do lantanídeo com pequenas diferenças nas distâncias e nos ângulos da ligação (Ln^{3+})-ligante [29]. Do ponto de vista experimental, o efeito direto dessa inerência é o alargamento das bandas de absorção/excitação e emissão, relacionados com as transições intra-configuracionais entre os multípletos dos íons Ln^{3+}. Essa distribuição depende, basicamente, do tipo de ligante com que os íons estão conectados.

Enquanto a luminescência convencional nos fornece apenas uma média global das características dos sítios, a técnica de estreitamento da linha de fluorecência (FLN)[8] nos proporciona informações acerca dos sítios individuais. Excitando, seletivamente, os íons de um sítio particular, a técnica nos permite obter os parâmetros de Campo Cristalino (CF)[9] e somar informações relativas as forças e distâncias das ligações Ln-ligante.

Na redação desta tese, os resultados obtidos foram articulados em três partes de acordo com os objetivos. A primeira compreendeu um estudo detalhado da estrutura vítrea, em função da concentração de sílica. Comparamos nossas matrizes com vidros de sílica pura para melhor entender a função de cada componente (Si, Al, Ca e Mg) na rede estrutural do vidro. Num segundo momento, analisamos as influências de solicitações mecânicas na estrutura desses materiais. Finalmente, apresentamos os resultados pertinentes ao processo concomitante de altas pressões e temperaturas para obtenção das vitro-cerâmicas transparentes.

[8]Do inglês: Fluorescence Line Narrowing.
[9]Do inglês: Crystal-Field.

CAPÍTULO 2

Revisão bibliográfica: Conceitos gerais

Nesse capítulo apresentamos, inicialmente, os conceitos teóricos relacionados a "estrutura" dos vidros à curta e média distância, bem como uma breve descrição dos vidros da família aluminossilicato de cálcio. Num segundo instante, discutimos a teoria envolvida na espectroscopia Raman, uma vez que esta técnica foi amplamente utilizada no decorrer desse trabalho. Também apresentamos a descrição da teoria envolvida nos estudos das transições eletrônicas dos TRs, em especial da teoria de Judd-Ofelt. Em seguida, abordamos os conceitos de campo cristalino. Por fim, a teoria envolvida no cálculo das propriedades mecânicas, nanoindentação instrumentada, foi discutida.

2.1 Propriedades estruturais dos vidros à curta e média distância

Antes de considerarmos o efeito da pressão e temperatura nas propriedades estruturais e ópticas dos vidros, uma discussão prévia sobre as unidades elementares da rede desses sistemas fez-se necessário. Sendo assim, essa sessão teve como propósito inicial discutir a teoria evolvida acerca dos modelos utilizados tanto nas análises do ambiente químico local do vidro de sílica, tanto como sua extensão e aplicação para vidros mais complexos, como é o caso do aluminossilicato de cálcio.

Por definição, à longa distância, nenhuma ordem estrutural é observada nos sistemas vítreos. No entanto, uma certa "estrutura", numa escala de primeiros vizinhos, deve ser considerada. Nessa perspectiva, duas escalas de ordem são definidas; a curta (1 - 5 Å) e média (5 - 20 Å) distância [30, 31].

Para fins de discussão, a figura 2.1 apresenta a unidade elementar dos tetraedros de SiO_4 em um vidro de sílica pura, à curta distância.

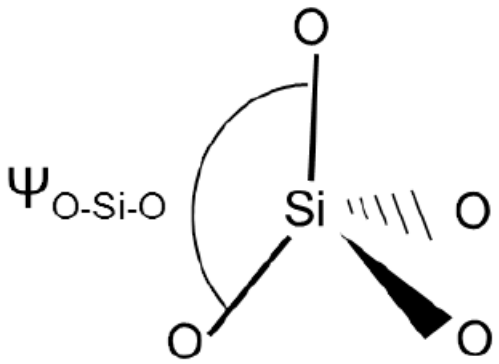

Figura 2.1: Representação da unidade elementar da sílica [31].

A unidade elementar da sílica, como apresentada na figura 2.1, é definida por um comprimento l_{Si-O} e um ângulo de ligação Ψ_{O-Si-O}, denominado ângulo diedro. As conexões entre o conjunto desses tetraedros são descritos pela ordem à médio alcance. Na sílica pura, por exemplo, todos os tetraedros são conectados (*corner sharing*) e cada oxigênio é ligado com dois tetraedros vizinhos. Dessa forma, o átomo de silício é dito tetra-coordenado, sendo caracterizado como um formador de rede. Esta ligação, por sua vez, pode ser caracterizada pelo ângulo inter-tetraédrico θ, conforme figura 2.2.a).

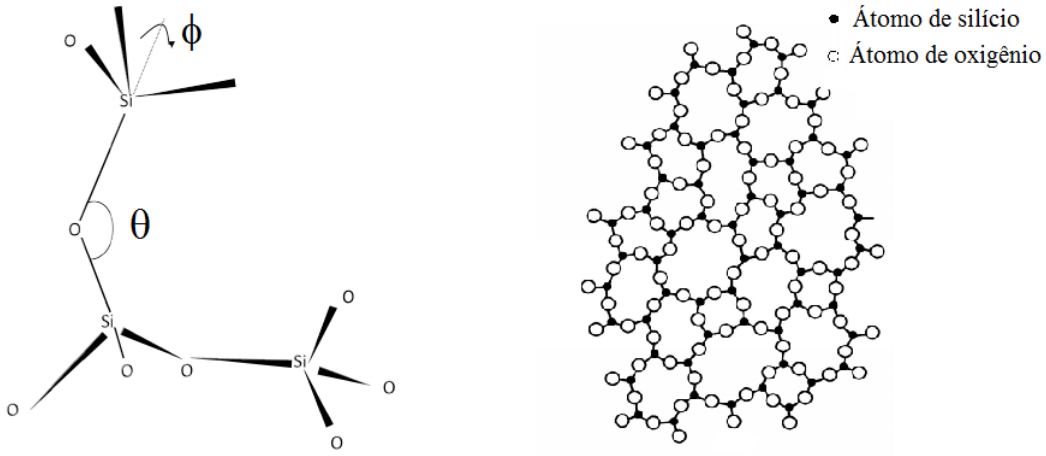

Figura 2.2: Conexão entre os tetraedros constituintes do sílica à média distância a) intermediária e b) longínqua (modelo de Zachariasen) [31].

A média distância pode ser, ainda, subdividida em duas regiões:
(i) Média intermediária (5 - 8 Å): Ordem associada a distribuição de anéis da rede (*membered rings*). Esses anéis, ou ciclos, são formados pela combinação dos tetraedros que participam da rede. No caso particular do vidro de sílica pura, simulações numéricas mostram que a quantidade de tetraedros nos anéis apresenta uma grande distribuição: entre 3 e 10 de tetraedros, com maior probabilidade de 6 anéis (6-*membered rings*)[1].
(ii) Média longínqua (8 e 20 Å): É descrita por vários modelos, sendo o de Zachariasen o mais aceito. A figura 2.2.b) é uma adaptação desse modelo, o qual é baseado na ideia de uma rede aleatória e contínua de unidades elementares. O modelo consiste de tetraedros de SiO_4, no caso particular da sílica pura.

A distribuição média do ângulo inter-tetraédrico θ pode ser descrito em termos do modelo de força central, desenvolvido por Sen e Thorpe (ST) [32]. No artigo original, os autores investigaram a densidade vibracional de estados nas redes vítreas do tipo AX_2. De acordo com o modelo, o modo vibracional devido a uma ligação A-X-A pode ser relacionado com o ângulo θ (ver figura 2.3). Em sua formulação mais simples, caso do vidro de sílica pura, o modelo relaciona a banda principal (MB)[2] do espectro Raman do vidro (ligação Si-O-Si) com o ângulo θ por meio da seguinte expressão [16, 17]:

$$\omega_{BP}^2 = \frac{\alpha_{Si-O}}{m_O}(1 + cos\theta_{Si-O-Si}), \tag{2.1}$$

em que ω_{MB} é a frequência da MB (em s^{-1}), α é a constante de força da ligação (N/m), m_O é a massa do átomo de oxigênio e θ o ângulo inter-tetraédrico.

Para o vidro de sílica pura, θ tem uma ampla distribuição, que se estende de 120° a 180°, com um valor médio mais provável de 144°. Esse ângulo pode variar com a inserção de novos componentes na matriz ou com a aplicação de estresses mecânicos e/ou térmicos. Devine *et al.* [33], por exemplo, determinaram que o ângulo médio de uma matriz de sílica vítrea variou de 143° à 138° quando essa foi densificada a uma temperatura de 600 °C e pressão de 5 GPa.

[1] A distribuição de anéis que formam a estrutura não pode ser acessadas via experimentos, mas sim por meio de simulações. No entanto, a espectroscopia Raman fornece informações importantes sobre a quantidade de ciclos com 3 e 4 tetraedros (3- and 4-*membered rings*), relacionadas a bandas de defeitos (D_1, D_2 - defecs lines) ativos no espectros Raman

[2] Do inglês: Main Band.

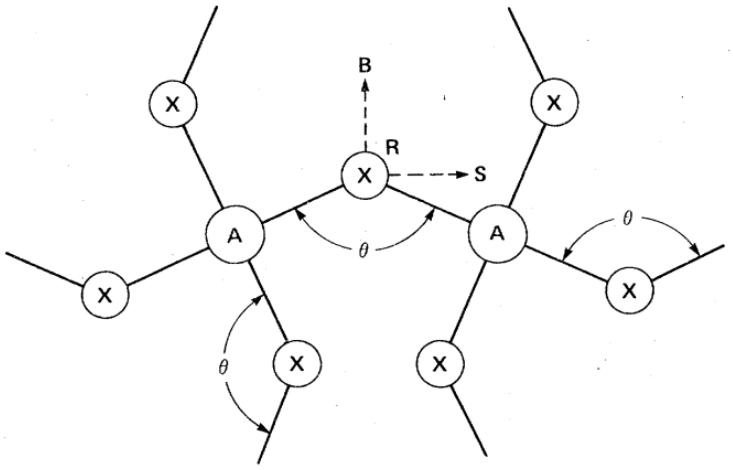

Figura 2.3: Diagrama esquemático da ordem local assumida para um vidro tetraédrico do tipo AX_2. Adaptado de [32].

A equação 2.1 é, na verdade, uma adaptação reduzida derivada do modelo original. De forma mais precisa, a força de ligação central pode variar, principalmente quando outros componentes químicos são adicionados ao vidro de sílica pura.

Para uma descrição completa do modelo original de força central, reconsideremos a figura 2.3. Os tetraedros AX_4 são formados pelos átomos A e X com massas iguais a M e m, respectivamente. Os deslocamentos dos átomos individuais são definidos como u_i, a distância eles como r_{ij} e fazendo α a força central entre os átomos A e X, podemos escrever a energia potencial do sistema como [32]:

$$V = \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} [(u_i - u_j) r_{ij}]^2 \tag{2.2}$$

Para determinar a equação de movimento devido a força restauradora presente no sistema, consideramos apenas uma ligação particular. De fato, se considerarmos o eixo referencial BS, a componente perpendicular não terá a ela uma força associada. As equações de movimento são, portanto, escritas como:

$$(M\omega^2 - \alpha)u_1 = -((\alpha \,\mathrm{sen}(\theta/2)\hat{S} + (\alpha \cos(\theta/2))\hat{B}) \tag{2.3}$$

$$(m\omega^2 - 2\alpha \,\mathrm{sen}^2(\theta/2))\hat{S} = -((\alpha \,\mathrm{sen}(\theta/2))u_1 - \alpha \sin(\theta/2))u_2), \tag{2.4}$$

$$(m\omega^2 - 2\alpha\cos^2(\theta/2)\hat{B} = -(\alpha\cos(\theta/2)u_1 + (\alpha\cos(\theta/2)u_2 \tag{2.5}$$

Resolvendo os sistema de equações para S e B, temos:

$$\left[\frac{M\omega^2 - \alpha - \alpha\,\mathrm{sen}(\theta/2)}{m\omega^2 - 2\alpha\,\mathrm{sen}^2(\theta/2)} - \frac{(\alpha\cos(\theta/2))^2}{m\omega^2 - 2\alpha\cos^2(\theta/2)}\right] u_1 =$$

$$\left[\frac{(\alpha\cos(\theta/2))^2}{2\alpha\cos^2(\theta/2)} - \frac{(\alpha\,\mathrm{sen}(\theta/2))^2}{m\omega^2 - 2\alpha\,\mathrm{sen}^2(\theta/2)}\right] u_2 \tag{2.6}$$

De acordo com a figura 2.3, para representar a dinâmica das ligações A-X-A, podemos conectar os vetores u_i definindo as constantes de força efetiva (α') e diagonal (α_d);

$$\alpha' = \frac{-\omega^2\alpha^2\cos(\theta)}{(m\omega^2 - \alpha)^2 - \alpha^2\cos^2(\theta)} \tag{2.7}$$

$$\alpha_d = \alpha + \frac{-\alpha^2(m\omega^2 - \alpha\,\mathrm{sen}^2(\theta))}{(m\omega^2 - \alpha)^2 - \alpha^2\cos^2(\theta)} \tag{2.8}$$

Sen e Thorpe [32], com base no trabalho de Weaire e Alben [34], concluíram que os modos vibracionais do átomo de silício, considerando apenas as forças centrais de primeiros vizinhos, é dada por

$$M\omega^2 = \frac{4}{3}(\alpha_d - \alpha'\epsilon) \tag{2.9}$$

no qual o autovalor ϵ varia de -1 à 1.

Substituindo as forças centrais efetiva e diagonal (equações 2.7 e 2.8), adicionadas a matriz do sistema, define-se as auto-frequências como:

$$\omega^2 = \left(\frac{2\alpha}{3M} + \frac{\alpha}{M}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{2\alpha}{3M}\right)^2 + \left(\frac{\alpha\cos(\theta)}{m}\right)^2 + \frac{4\alpha^2\epsilon\cos(\theta)}{3Mm}} \tag{2.10}$$

Usando os limites dos autovalores (-1$\leq$ ϵ $\leq$1), definimos quatro limites de auto-frequências:

$$\omega_1^2 = \frac{\alpha}{m}(1 + \cos\theta) \tag{2.11}$$

$$\omega_2^2 = \frac{\alpha}{m}(1 - \cos\theta) \tag{2.12}$$

$$\omega_3^2 = \frac{\alpha}{m}(1 + \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3M} \tag{2.13}$$

$$\omega_4^2 = \frac{\alpha}{m}(1 - \cos\theta) + \frac{4\alpha}{3M} \tag{2.14}$$

As equações 2.11-2.14 nos fornecem a relação de α e θ com as frequências dos modos de vibração, em que ω_i (i=1, 2, 3, 4) são os valores experimentais obtidas nas regiões de baixa, intermediária e alta frequência dos espectros Raman.

A implementação do modelo de ST consiste em aplicar os valores experimentais de ω_3 e ω_4 nas equações 2.13 e 2.14 para determinar, primeiramente, α e θ. Depois, os valores teóricos de ω_1 e ω_2 podem ser calculados e comparados com os experimentais, obtidos por meio de uma deconvolução Gaussiana na região de baixa frequência do espectro Raman.

O modelo de força central de Sen e Thorpe foi estendido à outras coordenações de cátions e ânions [35, 36]. Em particular, vidros do tipo aluminossilicatos (SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2O$, SiO_2-$MgAl_2O$) foram estudados por Seifert *et al.* [37] e McMillan *et al.* [38]. De acordo com os autores, o modelo pode ser estendido para sistemas de silicatos simples com ambas ligações Si-O-Si e M-O-M, no qual M é um cátion, por exemplo, Al ou Na. Esses resultados nos motivaram a aplicar o modelo de ST para as matrizes aluminossilicatos de cálcio, da qual a estrutura é pouco conhecida.

2.1.1 Vidro Aluminosilicato de Cálcio

Para modificar as propriedades físicas e mecânicas dos vidros, por exemplo diminuir a temperatura de fusão ou melhorar a qualidade ótica, é comum adicionar a rede da sílica pura reagentes aditivos (óxidos modificadores e/ou intermediários). Quando adicionados a sílica pura, esses óxidos participam da formação da rede e provocam a ruptura das ligações Si-O-Si, formando pares Si-O^-. As cargas negativas são compensadas por outros reagentes, no caso da nossa matriz o CaO. Tais modificadores, tendem a despolimerizar a rede. A taxa de depolimerização pode ser caracterizada pela concentração de diferentes tipos de ambiente dos átomos de silício,

denominados de oxigênios não ligados (NBO)[3]. Os NBOs podem ser representados por espécies Q^n, em que n é o número de oxigênios ligados referente ao tetraedro TO_4 em consideração (ver figura 2.4).

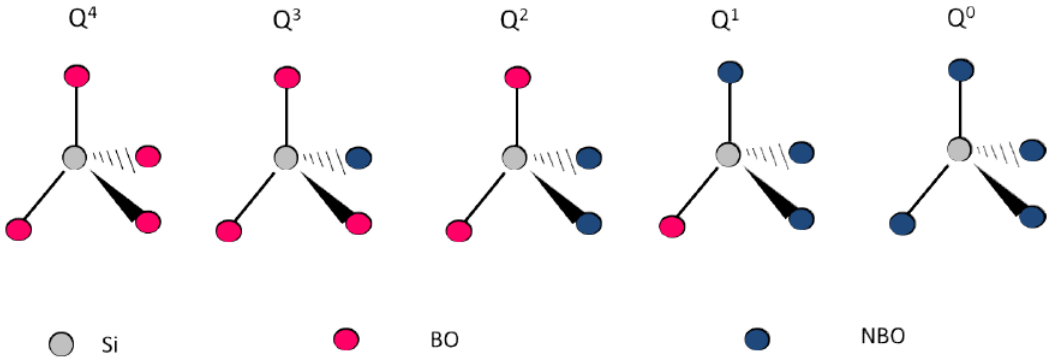

Figura 2.4: Representação esquemática das diferentes espécies Q^n (0<n<4), relacionadas ao número de NBOs.

De acordo com a distribuição de Q^ns, dizemos que a rede vítrea é mais polimerizada quanto maior a concentração de Q^4, ou seja, quanto menor a quantidade de NBOs.

No caso particular do vidro CAS, ambas a sílica e a alumina formam uma rede tetraédrica (TO_4, com T = Si, Al) e os átomos de cálcio são distribuídos de forma aleatória, como representado na figura 2.5. Este último, por sua vez, tem como primeira função a compensação de carga negativa. Porém, em alguns casos ele pode atuar com um modificadores de rede, e consequentemente provocar a criação de NBOs. Mais precisamente, se o número de átomos cálcio presente na estrutura compensa totalmente as cargas devido à AlO_4^-, os íons Ca^{+2} atuaram apenas como compensadores de carga. Nesse caso, não haverá oxigênio não ligados. Todavia, se houver um excesso de Ca^{+2} (caso das matrizes utilizadas nesse trabalho), esses terão a função de modificar a rede, criando NBOs. Essas afirmações são feitas com base em argumentos puramente estequiométricos, no entanto alguns autores têm reportado a presença de NBOs, em vidros com Ca^{+2} atuando apenas como compensador, ou seja, substituição perfeita de AlO_4^- por Ca^{+2} [39].

[3]Do inglês: Non-bridging oxygens

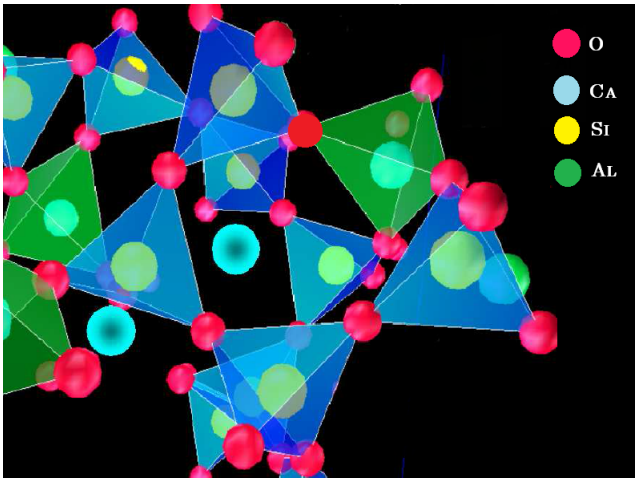

Figura 2.5: Estrutura atômica do vidro aluminossilicato de cálcio [40]. Os átomos Si e Al estão no centro dos tetraedros formados pelos átomos de oxigênios. Os tetraedros são conectados pelos BOs. Os átomos de cálcio compensam a carga AlO_4^- ou criam os NBOs.

Além dos oxigênios ligados (BOs)[4] e NBOs, outros tipos de ambientes químicos do oxigênio tem sido reportados nos vidros CAS. Entre eles, o oxigênio livre (O^{2-}), os ligados a dois T (T= Al ou Si) e os triplamente ligados (TBO), conhecidos também como *tricluster*, os quais compartilham um vértice com três TO_4 [41]. As considerações adicionais desses parâmetros são suficientes para entender os processos de polimerização da rede, incluindo a presença de NBOs em estruturas sem excesso de Ca^{+2}. Outras observações reportadas por Cormier *et al.* [41] é que os *tricluster* são mais prováveis em redes mais polimerizadas. Além disso, a tendência observada para a distribuição do tamanho de anéis é tal que vidros com baixa concentração de sílica possuem na maioria anéis com 4 tetraedros, associado aos baixos valores dos ângulos das ligações T-O-T. A abertura desses ângulos, devido a substituição de Al por Si, provoca uma mudança de anéis com 4 para 5 TO_4.

2.2 Espectroscopia vibracional: Raman

As principais técnicas espectroscópicas empregadas para investigar as vibrações moleculares são baseadas em processos de absorção no infravermelho (IR) e no efeito Raman [42]. Ambas as técnicas são baseadas em processos de interação entre radiação e matéria, mas cada uma é fundamentada em fenômenos físicos diferen-

[4]Do inglês: Bridging oxygen.

tes. Enquanto a IR possui seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria. Os resultados obtidos com essas técnicas fornecem informações acerca da estrutura molecular como um todo. A simetria da molécula, distância e ângulos das ligações são exemplos de parâmetros que podem ser obtidos. Nesse trabalho, utilizamos, em particular, a espectroscopia Raman para a determinação de tais parâmetros. Por esse motivo, apresentamos um breve revisão bibliográfica sobre a teoria envolvida no efeito Raman. As obras consultadas na elaboração desta seção foram, principalmente, Ferraro *et. al* [43], Smith [42] e Stuart [44].

O efeito Raman envolve o espalhamento da luz, ou seja, a mudança de direção quando uma onda eletromagnética encontra um obstáculo ou um meio não-homogêneo [45]. Como a luz interage com o meio, as órbitas dos elétrons que constituem a molécula são perturbadas periodicamente com igual frequência. Essas oscilações na nuvem eletrônica resulta numa separação periódica das cargas no interior das moléculas produzindo, assim, um momento de dipolo induzido. De forma equivalente, podemos dizer que quando a luz interage com a molécula, ela distorce (polariza) a nuvem e forma um estado de curta duração, chamado estado virtual (ver figura 2.6) [42]. A maior parte da luz espalhada é emitida com a mesma frequência da luz incidente, isto é, espalhamento elástico ou, ainda espalhamento Rayleight.

Em temperatura ambiente, a maioria das moléculas estão no nível de menor energia de vibração (m), no entanto devido a energia térmica algumas moléculas podem se encontrar num estado excitado (n). O processo de espalhamento Raman a partir do estado fundamental m provoca a absorção de energia pela molécula e, a partir do estado virtual, ela é levada um estado vibracional de maior energia (n). Isso é chamado de espalhamento Raman Stokes. No entanto, se a molécula já se encontra no estado excitado (n), devido a energia térmica, e decai para um estado de menor energia, o processo será do tipo Anti-Stokes. Ou seja, se a luz espalhada apresentar frequências inferior da incidente, caracteriza-se o espalhamento Raman Stokes e se maior, tem-se o espalhamento anti-Stokes. A onda incidente induz um momento de dipolo oscilante, como discutido acima, colocando, assim, o sistema molecular para um estado de energia virtual.

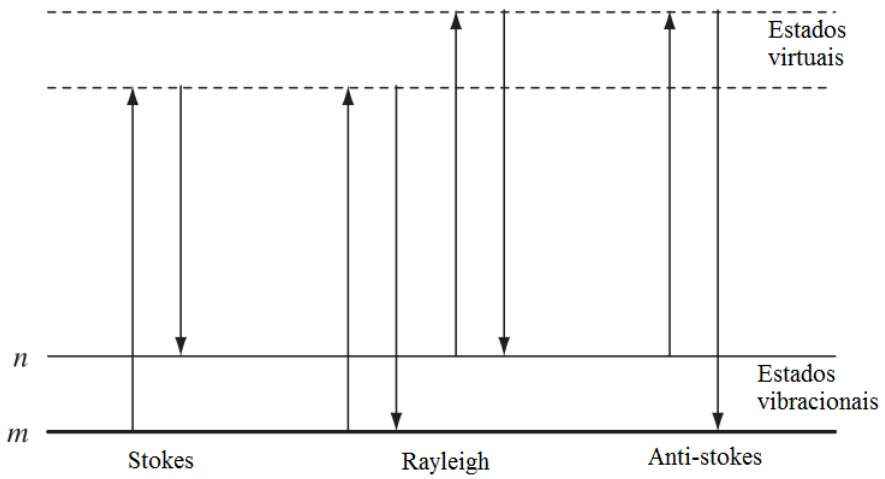

Figura 2.6: Diagrama dos processos de espalhamento Rayleigh e Raman.

Classicamente, se considerarmos uma onda eletromagnética incidente induzindo um momento de dipolo durante sua interação com a matéria. Esse momento P, pode ser escrito como [42, 44]:

$$P = \alpha \times E_o cos(2\pi\nu_0 t) \tag{2.15}$$

O primeiro termo do produto (α) é a polarizabilidade eletrônica, enquanto que o segundo é o campo elétrico da onda incidente, em função do tempo, $E(t)$. A polarizabilidade esta ligada a resposta do elétron durante a interação da onda com a nuvem eletrônica. Em outras palavras, ela representa a facilidade com que a nuvem de elétrons em torno de uma molécula pode ser distorcida. A polarização resulta em um variação da distância entre os núcleos, definida por:

$$q = q_0 cos(2\pi\nu_v t) \tag{2.16}$$

em que q_0 é a amplitude máxima da vibração.

No caso de pequenas distorções, a polarizabilidade eletrônica é linearmente proporcional a q. Aproximando-a à uma expansão em série de Taylor:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q + ... \tag{2.17}$$

no qual α_0 é a polarizabilidade eletrônica do modo molecular na posição de equilíbrio.

Finalmente, combinando as Equações 2.17 e 2.16, e substituindo-as em 2.15,

podemos escrever o momento de dipolo induzido:

$$P = \alpha_0 E_o cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} E_o q_0 \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)] + cos[2\pi\nu_0 - \nu_v)] \qquad (2.18)$$

Uma análise da equação 2.18 revela que o momento de dipolo induzido é criado em três frequências distintas: ν_0, $\nu_0 - \nu_v$ e $\nu_0 + \nu_v$. O primeiro termo esta relacionadas somente ao espalhamento elástico, ou seja Rayleigh. O segundo e terceiro são associados ao espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente, de acordo com as definições representas na figura 2.6.

Como podemos observar na equação equação 2.18, para que exista uma contribuição dos termos relacionados ao espalhamento Raman, é necessário que a variação da polarizabilidade, em relação a distância entre os núcleos, seja diferente de zero. Do contrário, a vibração não será Raman-ativa. Ou seja, temos a seguinte condição:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right) \neq 0 \qquad (2.19)$$

Por fim, duas observações devem ser consideradas:

i) Devido ao fato de que a população dos estados excitados respeitarem a distribuição do Boltzmann, espera-se que as bandas Stokes possuam maior intensidade em relação as anti-Stokes. Experimentalmente, essa relação é dada por [46]:

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v}\right)^4 exp\left(\frac{e_v}{kT}\right) \qquad (2.20)$$

em que e_v é a energia do estado vibracional excitado em questão.

ii) A intensidade Raman depende da probabilidade de transição, sendo definida como:

$$I_{mn} = (Constante) I_0 \nu^4 \sum_{i,j} |(\alpha_{i,j})_{m,n}|^2 \qquad (2.21)$$

Portanto, $I(\nu, \alpha)$ depende da quarta potência da frequência da radiação espalhada e do quadrado da polarizabilidade.

2.3 Estudos teóricos de íons incorporados nas matrizes

2.3.1 Parâmetros de campo cristalino

A teoria de campo cristalino (CF)[5] é considerada uma das principais ferramentas no estudo de materiais contendo íons TRs. Ela fornece uma maneira relativamente simples de analisar a interação entre as funções de onda 4f de um determinado íon TR e o meio químico, no qual ele é inserido.

Nessa seção apresentamos o desenvolvimento teórico da parametrização do campo cristalino. Tal descrição foi desenvolvida, principalmente, com base no formalismo de Wybourne [47].

Os íons TRs trivalentes (TR^{3+}) possuem uma estrutura eletrônica bastante singular. As camadas oticamente ativas, $4f^n$, são "protegidas" pelas camadas exteriores 5s e 5p, de tal modo que essa blindagem faz com que íons, inseridos em vidros ou cristais, sejam pouco influenciados pelo ambiente circundante. Apesar de fraca, essa influência é responsável pela estrutura fina espectral dos íons TRs. A influência da matriz nas transições eletrônicas é muito importante na determinação das características espectroscópicas dos materiais contendo tais íons. Mesmo que pouco perturbado, o íon sempre "sofrerá", por intermédio de um campo eletrostático, uma influência do ambiente químico próximo. Por razões históricas, esse campo é comumente chamado de campo cristalino, mesmo que a matriz de inserção seja um vidro.

Devido à blindagem eletrônica causada pelos orbitais mais externo do TR^{3+}, a interação do campo cristalino com os elétrons 4f é fraca. Desse modo, ela pode ser tratada como uma pequena perturbação H_{CF}, acrescentada ao hamiltoniano do íon livre. Assim, sua hamiltoniana pode ser escrita como [47, 48]:

$$H = H_0 + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{CF} \tag{2.22}$$

O primeiro termo é chamado de Hamiltoniana de configuração, a qual compõe a energia cinética e potencial dos N elétrons da camada 4f gerado por um núcleo de carga Ze a uma distância r_i;

[5] Do inglês: Crystal Field.

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i} \tag{2.23}$$

O termo de índice (e-e) representa o efeito da repulsão eletrostática inter-eletrônica, entre dois elétrons, i e j, separados por uma distância r_{ij};

$$H_{e-e} = \sum_{i<j}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} \tag{2.24}$$

Também chamado de interação coulombiana, H_{e-e} esta relacionado aos momentos angulares de spin individuais de cada elétron (s_i) interagindo entre si formando o momento angular de spin total $S = \sum s_i$, e os momentos angulares orbitais (l_i) acoplando-se para formar o momento angular orbital total $L = \sum l_i$;

H_{s-o} é a hamiltoniana que descreve a interação spin-órbita, a qual pode ser escrita em função do parâmetro de acoplamento entre o operador spin s e o momento orbital $l(\xi(r_i))$, da seguinte forma;

$$H_{s-o} = \sum_{(i=1)}^{N}\xi(r_i)s_i l_i \tag{2.25}$$

Essa interação acopla o momento angular de spin S com o momento angular orbital L, formando o momento angular total J. O acoplamento levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de multípletos $^{2S+1}L_J$. A partir dessas definições, a notação espectroscópica para representar os níveis energéticos é tal que um determinado nível é descrito por $^{2S+1}L_J$, em que L = 0, 1, 2, 3,... são representados pelas letras S, P, D, F..., respectivamente.

O último e, talvez, mais importante termo referente a essa seção é a hamiltoniana devido as pertubações do ambiente para os N elétrons ou uma distribuição de carga ρ da camada 4f. Essa hamiltoniana é expressa por;

$$H_{CF} = \sum_{(i=1)}^{N} -e\int\frac{\rho(R)}{R-r_i}dR \tag{2.26}$$

O campo eletrostático, gerado pela matriz, atua como uma perturbação no elemento dopante, levantando parcialmente a degenerescência dos níveis J num multípleto que chega a g=2J+1 subníveis *Stark*[6]. Portanto, quando um íon é inserido

[6]As distâncias típicas entre os subníveis *Stark* são de centenas de cm^{-1} enquanto que entre os

em um ambiente químico, de acordo com a simetria, a qual será imposta pelo meio em questão, os níveis $^{2S+1}L_J$ sofrerá uma quebra de degenerescência.

A hamiltoniana do CF pode ser simplificada a parâmetros. Para isso, escrevemos a equação 2.26 em termos de polinômios de Legendre e aplicamos o teorema de adição de harmônicos esféricos, tal que;

$$H_{CF} = -e \sum_{(i=1)}^{N} \sum_{(l=1)}^{\infty} \int \rho(R) \frac{r_i^l}{R^{l+1}} P_l(cos(r_i, R)) dR \tag{2.27}$$

Essa equação pode ser, ainda, representada por uma componente em função dos elétrons 4f e outra dependente do ambiente químico. Definindo

$$A_l^m = -e \int (-1)^m \rho(R) \frac{C^l_{-m}(R)}{R^{l+1}} dR \tag{2.28}$$

e substituindo em 2.27, temos;

$$H_{CF} = \sum_{l,m} A_l^m \sum_i r_i^l C_m^l(r_i) \tag{2.29}$$

Finalmente, separando esta equação em uma parte radial e outra angular, podemos escrever o potencial de campo cristalino, da forma frequentemente encontrada na literatura;

$$H_{CF} = \sum_{k,q} B_q^k \sum_i C_q^k(r_i) \tag{2.30}$$

sendo $\mathrm{C}_q^k(\mathrm{r}_i)$ a parte angular e B_q^k a radial, comumente chamada de parâmetros de campo cristalino.

Devido à regras de seleção, somente os termos com k pares contribuem para desdobramento de um nível J do íon livre. Portanto, os parâmetros considerados nos cálculos dos níveis de energia para o orbital 4f serão os B_q^k com valores de k = 0, 2, 4 e 6.

Consideremos agora o caso particular do íon Európio. A transição $^5\mathrm{D}_0 \rightarrow {}^7\mathrm{F}_1$ é razoavelmente sensível à estrutura do ambiente local (ver figura 2.7). Ela é essencialmente função de dois parâmetros de campo cristalino, B_{20} e B_{22}, conhecidos como parâmetros de segunda ordem do campo cristalino [26, 47].

multípletos é da ordem de milhares cm^{-1}.

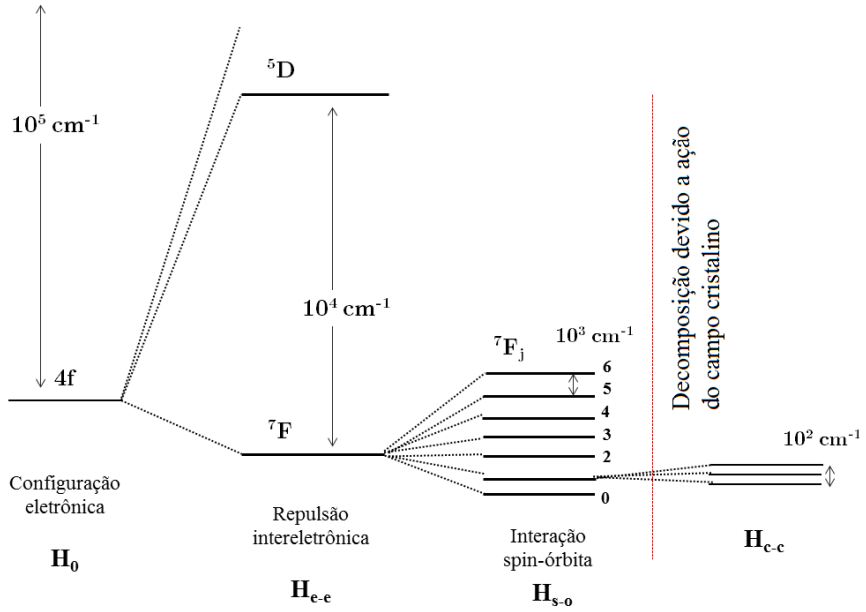

Figura 2.7: Níveis de energia do Európio. O esquema apresenta a ordem de grandeza das interações no íon livre. Adaptado de [48].

A energia dos três níveis *Stark* ε_0, ε_+ e ε_- da transição $^5\mathrm{D}_0 \rightarrow {}^7\mathrm{F}_1$ estão relacionados com os parâmetros B_{20} e B_{22} da seguinte maneira;

$$E(\varepsilon_0) = E_0(^7F_1) + \frac{1}{5}B_{20} \tag{2.31}$$

$$E(\varepsilon_\pm) = E_0(^7F_1) - \frac{1}{10}B_{20} \pm \frac{\sqrt{6}}{10}B_{22} \tag{2.32}$$

Resolvendo o sistema de equações 2.31 e 2.32, podemos expressar os parâmetros de segunda ordem para o Európio, em função das energias dos multípletos, como;

$$B_{20} = -\frac{5}{3}(E(\varepsilon_+) + E(\varepsilon_-) - 2E(\varepsilon_0)) \tag{2.33}$$

$$B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}}(E(\varepsilon_+) - E(\varepsilon_-)) \tag{2.34}$$

Para descrever globalmente a interação dos íons com o CF, dois parâmetros podem ser encontrados na literatura. O primeiro foi proposto por Auzel [49,50]. Com intuito o de simplificar a descrição do campo cristalino, ele introduziu o parâmetro de Força de Campo cristalino (N_v), dado por;

$$N_v = \left[\sum_{k}^{q} \frac{4\pi}{2k+1} (B_q^k)^2 \right]^{1/2} \tag{2.35}$$

A idéia central dessa grandeza é reduzir o número de parâmetros e considerar um valor que pode ser determinado em qualquer ponto de simetria.

Leavitt [51], introduziu um novo parâmetro, que diferente da equação de Auzel, são invariantes sob rotações arbitrárias da rede cristalina, tal;

$$S_k = \left\{ \frac{1}{2k+1} \left[(B_0^k)^2 + 2 \sum_{q>0}^{k} B_q^k)^2 \right] \right\}^{1/2} \tag{2.36}$$

em que k = 2, 4, 6 e q assume valores permitidos pela simetria dos sítios dos TRs.

Neste trabalho de tese, os dois métodos serão aplicados para estimar um valor escalar de força do CF. Por meio das divisões (*splitting*) observados nas transições do $^7F_1$ realizamos um estudo descritivo do campo cristalino agindo sobre os íons de Európio inseridos em vidros aluminossilicatos de cálcio.

Uma simetria específica de sítios é frequentemente empregada para simplificar a hamiltoniana do campo cristalino. Entre elas, a C_{2v} é a simetria que permite a divisão completa de todos as componentes do CF em vidros óxidos [52]. Ela têm se mostrado a mais apropriada para as análises em vidros e vem sendo utilizada extensivamente na análise do CF do Európio em vidros óxidos [52–54]. A acuracidade dos parâmetros ajustados de acordo com essa simetria vem sendo confirmada pela reprodução dos níveis de energia ajustados e comparadas com a literatura precedente.

A espectroscopia do Eu^{3+} foi parcialmente clarificada por Brecher e Riseberg [55]. Os autores determinaram, pela primeira vez (1976), os multípletos $^7F_1$ e $^7F_2$ devido a dependência funcional do campo cristalino, os quais foram calculados num intervalo de sítios selecionados por diferentes comprimentos de onda. De acordo com os autores, uma aproximação razoável à estrutura média do sítio foi obtida quando a simetria C_{2v} foi utilizada. Os valores obtidos pelo modelo estavam de acordo com os determinados experimentalmente. Consideramos neste trabalho, a simetria C_{2v} para determinarmos os parâmetros de segunda ordem do CF, via posições relativas dos três subníveis *Starks* do nível $^7F_1$.

Outro parâmetro da medida referente ao grau de distorção e simetria do ambiente químico onde o íon está inserido é a razão de assimetria $R_{2/1}$. No caso do Európio, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é do tipo dipolo elétrico forçada, dita proibida, e

sua permissão possui uma dependência com o campo cristalino. Já a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida por dipolo magnético, portanto não sofre qualquer influência do CF. Tomando essa última como referência, $R_{2/1}$ é definido pela razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, do espectro de emissão. Alto valor de $R_{2/1}$ é uma indicacão de que os íons ocupam sítios com baixa simetria.

2.3.2 Estreitamento da linha de Fluorescência

A excitação do Eu^{3+}, incorporado em um sólido, pode ser feita de duas formas distintas: seletiva e não-seletiva. No primeiro caso, a excitação é feita de modo harmônico com uma linha específica apresentada no espectro de excitação. No caso do Európio, por exemplo, em alguma das transições $^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_j$. Já a excitação não-seletiva é efetivada quando a linha de excitação está fora do domínio das transições $^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_j$. Neste caso, todos os íons de Eu^{3+} são excitados com a mesma probabilidade e a fluorescência observada fornece uma média da distribuição dos vários sítios locais desse íon, modulada por sua respectiva eficiência de fluorescência [28].

O método de estreitamento da linha de fluorescência (FLN)[7] fornece uma poderosa ferramenta para sondar as propriedades de um Ln quando inserido em matrizes vítreas. Essa técnica envolve o uso de um laser sintonizável para excitar, seletivamente, os íons em um particular ambiente químico dentro da larga banda de absorção/excitação. Isso permite obter informações valiosas sobre a estrutura do nível de energia, parâmetros do CF, decaimentos de luminescência, probabilidades de transição radiativa e não-radiativos, estrutura de coordenação local e processos de transferência de energia de íons em diferentes ambientes (sítios) na matriz vítrea.

Para os estudos de FLN, os íons de Eu^{3+} tem provado ser o íon mais adequado, entre os lantanídeos. Esse favoritismo é devido ao fato de que, em baixas energias, este possui um nível de energia bastante simples e, além disso, possui ambos níveis fundamental ($^7F_0$) e excitado ($^5F_0$) não-degenerados e com as componentes dos níveis *Stark* bem resolvidas [26, 27].

Os níveis de energia de um íon incorporado num sólido, são submetidos a ação do ambiente químico em que são inseridos. Isso provoca um alargamento da banda referente a transição, tal que dois tipos de alargamento podem ser observados, o alargamento homogêneo e não-homogêneo. O alargamento não-homogêneo ocorre devido à variação do campo cristalino na matriz. Como já discutimos, no caso do

[7] Do inglês: Fluorescence Line Narrowing.

vidro, a estrutura não é periódica e diferentes campos cristalinos aparecem de um sítio para outro. Sendo assim, é a soma dessas transições, com energia levemente diferentes, que produz o alargamento, representado na figura 2.8.

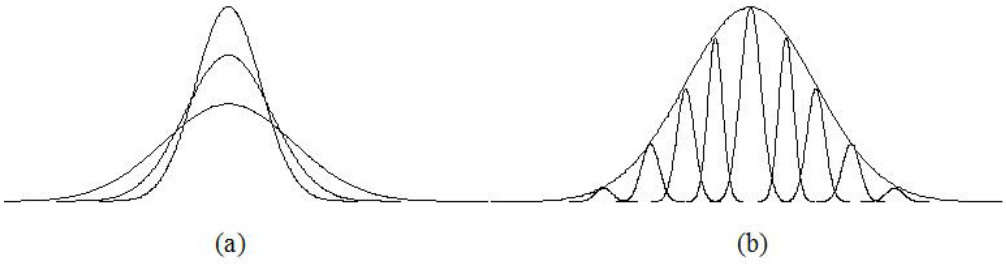

Figura 2.8: a) Alargamento homogêneo e b) não-homogêneo [48].

Para melhor discutir esse fenômeno, consideremos a figura 2.9. Nela o nível $^5D_0$ é composto por um subconjunto de vários níveis, que não estão relacionados a degenerescência, mas sim a presença de vários ambientes químicos, com pequenas diferenças de energias.

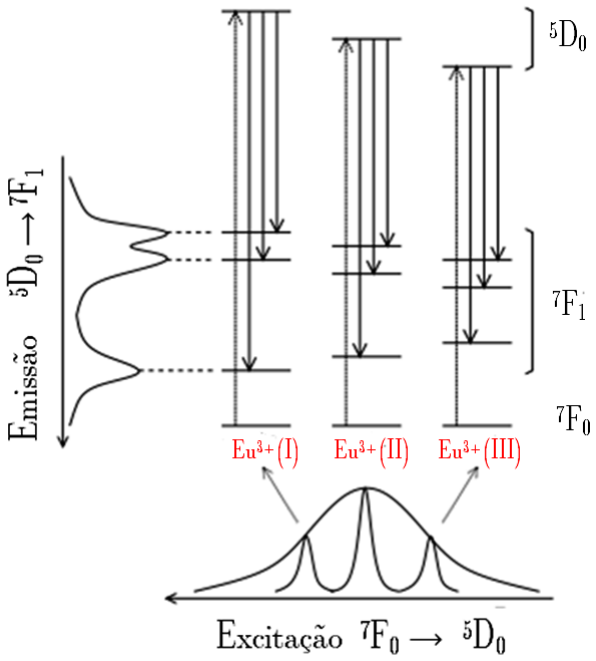

Figura 2.9: Esquema mostrando o mecanismo de FLN. Adaptado de Todoroki [54].

Consideramos o caso da amostra excitada por uma fonte de luz com linha de radiação fina, um laser por exemplo. O feixe excitará apenas os íons que possuem

energia coincidente com a diferença de energia da transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (excitação ressonante). Nesse caso, somente a luminescência devido a esse subconjunto de íons será observada, caracterizando o que denominamos excitação seletiva (ver figura 2.9). O espectro de emissão, à esquerda da figura, corresponde à região da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do Európio, no caso específico em que somente os íons devido ao sitio I do íon é excitado. Se a excitação fosse selecionada dentro do sítio II, esse espectro apresentaria uma forma diferente (mais estreita), devido à diferença entre os níveis $^5D_0$ e $^7F_0$. Observe que a distância entre os subníveis *Starks* é diferente em cada sítio, no sentido em que há um diminuição entre eles e, portanto um afinamento do espectro de emissão da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

2.4 Teoria de Judd-Ofelt

Em relação ao contexto histórico, a teoria de Judd-Ofelt (J-O) foi formulada de forma independente por Brian R. Judd e George S. Ofelt, no início da década de 60[8]. A teoria nos fornece uma descrição completa das transições $4f^n$ de dipolo elétrico dos íons lantanídeos, que em uma primeira aproximação seriam proibidas. Essa descrição quantitativa, se fez necessário devido à dificuldade em analisar as intensidades das transições em íons TRs.

As funções de onda dos elétrons da camada 4f possuem mesma paridades, enquanto o operador de dipolo elétrico, por ser um operador ímpar, não conecta estados de mesma paridade (Regra de Laporte). Para tornar essas emissões possíveis, e portanto, superar essa limitação, deve-se considerar a existência de termos perturbativos estáticos, que levam em conta a combinação entre as funções de onda $4f^n$, com as configurações de paridade opostas, $4f^{n-1}5d$.

De acordo com Judd e Ofelt, para determinar as intensidades das transições f-f, devemos primeiramente definir a força de oscilador ($f_{JJ'}$). Essa grandeza pode ser entendida como a amplitude de uma transição eletrônica, referente a uma linha espectral, devido a um sistema de dipolo elétrico correspondente de um nível $|J\rangle$ a um outro $|J'\rangle$ [56, 57], expressa por:

[8]Um fato curioso sobre a teoria é que Judd e Ofelt não se conheciam pessoalmente e, principalmente, não estavam cientes um do trabalho do outro. Cada um publicou seu trabalho sobre as intensidades de emissão de íons TRs em sólidos e, embora existam algumas diferenças entre as duas formulações, a abordagem e as premissas utilizadas para chegar ao resultado final foram muito semelhantes.

$$f_{JJ'} = \left(\frac{8\pi^2 mc}{3hn^2\lambda(2J+1)}\right)\left[\chi^{de}S^{de}_{JJ'} + \chi^{dm}S^{dm}_{JJ'}\right] \tag{2.37}$$

em que m é a massa do elétron, c a velocidade da luz, h a constante de Planck, λ o comprimento de onda da transição e χ o fator de correção do campo de Lorentz, o qual depende do índice de refração n:

$$\chi^{de} = \frac{n(n^2+2)^2}{9} \tag{2.38}$$

e

$$\chi^{dm} = n^3 \tag{2.39}$$

A equação 2.37 depende, igualmente, dos parâmetros força de dipolo elétrico e magnético, definidos, respectivamente, por:

$$S^{de}_{JJ'} = e^2 \sum_{(t=2,4,6)} \Omega_t \mid \langle \Psi J \mid U^t \mid\mid \Psi' J' \rangle \mid^2 \tag{2.40}$$

e

$$S^{dm}_{JJ'} = \left(\frac{eh}{4\pi mc}\right)^2 \mid \langle \Psi J \mid L + 2S \mid\mid \Psi' J' \rangle \mid^2 \tag{2.41}$$

no qual os termos (U^t) e (L + 2S) são os operadores dipolo elétrico e magnético, respectivamente, da transição J→J'. Ω_t é o parâmetro de Judd-Ofelt, cujo significado depende do valor de t, podendo estar relacionado à covalência e simetria da matriz a qual o TR está imerso.

A probabilidade radioativa de uma transição J→J' é dada pelo somatório das probabilidade de transição dipolo elétrica e magnética, ou seja:

$$A_{JJ'} = A^{de}_{JJ'} + A^{dm}_{JJ'} \tag{2.42}$$

Por sua vez, essas probabilidades podem ser, individualmente, determinadas em função das Equações 2.38-2.41, de forma que:

$$A^{de}_{JJ'} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)}\chi^{de}S^{de}_{JJ'} \tag{2.43}$$

e

$$A^{dm}_{JJ'} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3h(2J+1)}\chi^{dm}S^{dm}_{JJ'} \tag{2.44}$$

Assim, a taxa de probabilidade total de transição é dada pela soma das taxas

de probabilidade $A_{JJ'}$ sobre os diversos estados terminais $|\Psi' J'\rangle$, ou seja:

$$A_T = \sum_{J'} A_{JJ'} \tag{2.45}$$

A porcentagem de emissão de uma transição particular pode ser determinada pelo parâmetro razão de ramificação de fluorescência (β_R), dado por:

$$\beta_R = \frac{A_{JJ'}}{A_T} \tag{2.46}$$

Por fim, a seção de choque de emissão estimulada $\sigma_{JJ'}$ é definida como:

$$\sigma_{JJ'} = \left[\frac{\lambda^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{ef}}\right] A_{JJ'} \tag{2.47}$$

em que λ é o comprimento de onda associado à diferença de energia entre os estados envolvidos na transição e $\Delta\lambda_{ef}$ a largura efetiva da banda.

2.4.1 Judd-Ofelt para emissão: Caso do Eu^{3+}

A teoria Judd-Ofelt é frequentemente utilizada para determinar os parâmetros de intensidade Ω_t. Como já discutimos, esses valores podem ser determinados a partir do espectro de absorção. Em alguns TRs, no entanto, a obtenção dos espectros de absorção é bastante difícil. Nesses casos, a teoria pode ser adaptada para os espectro de emissão e os parâmetros de J-O podem, igualmente, ser obtidos devido a especial simplicidade dos níveis de energia (caso do Eu^3+) [58].

A transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do Eu^{3+} é do tipo dipolo magnético, portanto sua intensidade independe do ambiente em que o íon é inserido. Dessa forma, podemos utilizá-la como referência. Para esse íon, a taxa de transição dipolo magnético (equação 2.44) pode ser reescrita como:

$$A_{01} = \frac{64\pi^4 \nu_1^3 n^3 S^{dm}}{3h} \tag{2.48}$$

O valor de S^{dm} para essa transição particular do Eu^{3+} é determinado teoricamente. Por outro lado, as transições de dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J'}$ (J'= 2, 4, 6) são proporcionais aos correspondentes valores dos parâmetros Ω_t (t = 2, 4, 6). As probabilidades podem, portanto, ser calculadas por:

$$A_{0J'} = \frac{64\pi^4\nu_{J'}^3}{3h}e^2\frac{n(n^2+2)^2}{9}\sum_{(t=2,4,6)}\Omega_{(t)} \mid \left\langle {}^5D_0\right| \left|U^t\right| \left|{}^7F_{J'}\right\rangle \mid^2 \tag{2.49}$$

Uma vez que a taxa de transição de cada nível de energia é diretamente proporcional à intensidade integrada do espectro de emissão, podemos escrever a relação entre as intensidade das transições $^5\mathrm{D}_0 \rightarrow {}^7\mathrm{F}_1$ e $^5\mathrm{D}_0 \rightarrow {}^7\mathrm{F}_J$:

$$\frac{\int I_{J'}d\nu}{\int I_1 d\nu} = \frac{A_{0J'}}{A_1} = \frac{e^2}{S^{dm}}\frac{\nu_{J'}^3}{\nu_1^3}\Omega_{(t)} \mid \left\langle {}^5D_0\right| \left|U^t\right| \left|{}^7F_{J'}\right\rangle \mid^2 \tag{2.50}$$

E finalmente, podemos determinar os parâmetros Ω_t (t = 2, 4, 6) tomando a transição magnética ($^5\mathrm{D}_0 \rightarrow {}^7\mathrm{F}_1$) como referência. Mas para isso, ainda é preciso conhecer os valores dos elementos de matriz reduzida. No caso do Európio, esse valores são bem conhecidos e estão listados na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Matriz de elementos quadrados reduzidos do Eu^{3+} [57]

Transição	$\lvert\langle\lvert\lvert U^2\rvert\rvert\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle\lvert\lvert U^4\rvert\rvert\rangle\rvert^2$	$\lvert\langle\lvert\lvert U^6\rvert\rvert\rangle\rvert^2$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	0.0032	0	0
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	0	0.0023	0
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	0	0	0.0002

2.4.2 Análise dinâmica dos processos de transição

Até o momento consideramos que as transições eletrônicas consideradas envolviam processos estritamente radiativos. No entanto, sabemos que na prática esses processos também estão relacionados a transferências de energia e a relaxações cruzadas. Além disso, há o decaimento não-radiativo devido a transferência de energia dos modos vibracionais da rede hospedeira (fônons).

O tempo de vida radiativo de um estado excitado é definido como o inverso da probabilidade total de uma determinada transição[9]. Assim,

$$\tau_R = \frac{1}{A_R} \tag{2.51}$$

Por outro lado, o tempo de vida obtido experimentalmente (frequentemente chamado de tempo de vida observado ou experimental τ_{exp}) leva em consideração os processos não radiativos, comentados anteriormente, de modo que:

[9] A taxa probabilidade total, definida pela equação 2.45, foi grafada por A_T, no entanto para seguir a notação recorrente na literatura, utilizaremos A_R, taxa de probabilidade radiativa.

$$\tau_{exp} = \frac{1}{A_R} + \frac{1}{A_{NR}} \tag{2.52}$$

em que A_{NR} é a taxa de transição não radiativa, incluindo relaxação multifotônica e transferência de energia.

O equilíbrio entre processos radiativos e não-radiativos pode ser avaliado pela eficiência quântica. Esse rendimento quântico pode ser determinado pela razão entre o tempo de vida observado e o calculado, ou seja:

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \tag{2.53}$$

Em outras palavras, η é definido como a razão entre o número de fótons emitidos pelos íons de Eu^{3+} e os fótons absorvidos.

2.5 Indentação instrumentada - Método de Oliver e Pharr

A indentação instrumentada é uma técnica tribológica não-destrutiva capaz de determinar importantes propriedades mecânicas. Em geral, a técnica permite monitorar o deslocamento de um ponta (indentador) na superfície de um material, em função de uma carga aplicada. Em materiais com superfície relativamente plana e polida (livre de poros), essas medidas podem ser feitas em escala nanométricas, denominada nanoindentação.

A figura 2.10 apresenta um exemplo de curva F x h obtida pela técnica, destacando as etapas que a compõe. O ciclo inicia-se com a aplicação de uma carga (mN) até um valor máximo pré-definido. Uma vez atingido esse valor, ela é mantida constante por um intervalo de tempo. Essa etapa é importante para estimar a influência da acomodação da amostra após o contato indentador-amostra (chamada de efeito *Creep*). A terceira parte é o descarregamento controlado da carga até um valor de 10% do valor máximo, no qual é mantida novamente constante por um curto intervalo de tempo. Nesse caso, utilizado para determinar as influências devido a oscilações térmicas do equipamento e ambiente (*Thermal drift*). Finalmente, descarregado até não haver mais contato entre a amostra e o indentador.

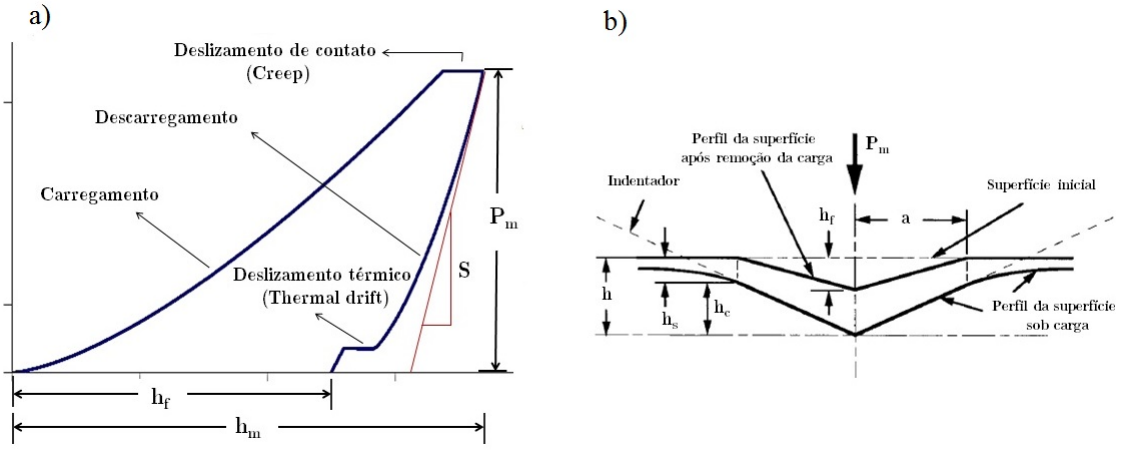

Figura 2.10: a) Curva do tipo carga-deslocamento obtida em um experimento padrão de indentação. b) Ilustração geométrica e respectivos parâmetros utilizados na teoria de O-P. Adaptado de Oliver e Pharr [59] e Vanlandingham [60])

Na figura 2.10.a) temos representada a seção transversal do perfil de indentação em uma amostra com comportamento elasto-plástico, evidenciando os parâmetros utilizados na análise segundo a teoria de Oliver-Pahr [59], em que:

P_m - carga máxima;
S - rigidez de contato;
h_f - profundidade da impressão residual;
h_c - profundidade de contato;
h_s - profundidade de depressão da amostra ao redor do indentador (h_s = h - h_c);
h - profundidade máxima de penetração no indentador durante o ensaio.

De acordo com a teoria de O-P, a relação entre a profundidade de penetração h e a força P, durante o ciclo de descarregamento, pode ser escrita como:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \tag{2.54}$$

O parâmetro α contém informações sobre o módulo de elasticidade (E) e razão de Poisson (ν) da amostra, bem como o módulo elástico (E_i) e razão de Poission do indentador (ν_i). Já o expoente m é relacionado a geometria do indentador. A é a área de contato projetada na amostra durante a indentação depende da profundidade de contato h_c. Admitindo-se a ausência de deformação do indentador, A pode ser

expressa por;

$$A = F(h_c) \tag{2.55}$$

Sendo F(h_c) uma função matemática obtida por calibração prévia da ponta utilizada (conforme apêndice A).

A profundidade de contato é calculado por:

$$h_c = h - \epsilon \frac{P_m}{S} \tag{2.56}$$

Nesta equação, ϵ é uma constante que depende da geometria do indentador (0,75 para a ponta Berkovich). S é a rigidez, que pode ser determinada pela pela inclinação da parte linear da curva de descarregamento, conforme figura 2.10. De acordo com O-P, essa grandeza esta relacionada com o módulo de elasticidade reduzido E_r, da seguinte maneira:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \tag{2.57}$$

A partir dos valores P_m, h_c e S, extraídos experimentalmente da curva de descarregamento, a dureza (H) do material pode ser calculada como a carga máxima dividida pela área de contato devido essa carga, ou seja:

$$H = \frac{P_m}{A} \tag{2.58}$$

O módulo de elasticidade da amostra (E) pode ser obtido por meio de uma relação entre os parâmetros contidos no exponencial m da equação 2.54 e o módulo de elasticidade reduzido (E_r);

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{2.59}$$

Conhecida também como Módulo de Young, essa grandeza exprime a resistência do material à deformação elástica. Esse valor é de extrema importância, pois além de fornecer informações sobre as distorções das ligações interatômicas, quando submetido a uma carga, estabelece um limite entre a região elástica e plástica do material, ou seja, um limite elástico (LE), em GPa, no qual uma deformação permanente e irreversível atua sobre a amostra.

A curva da figura 2.10, por exemplo, é uma combinação de deformação elástica e plástica pois, no caso de uma deformação puramente elástica (valor de carga inferior

ao LE) a profundidade residual h_f seria igual a zero, isto é, uma sobreposição das curvas de carregamento e descarregamento seria observada.

Essas definições são de fundamental relevância nas análises que realizaremos sobre a influência de altas pressões nas estruturas das matrizes vítreas LSCAS e CAS.

CAPÍTULO 3

Experimental

3.1 Sintetização das amostras

Para a preparação das amostras precursoras utilizamos um forno à vácuo que opera em altas temperaturas. Preparamos amostras de 6 gramas, utilizando reagentes de alta pureza (99,999%), os quais foram pesados em uma balança analítica (com precisão de 0,01 mg). Os reagentes foram alocados em um recipiente e misturados por 12 horas em um moinho de bolas para homogenização. A mistura foi então alocada em cadinho de grafite e levada ao forno. Com o controle da corrente elétrica, por meio de uma resistência, a temperatura foi elevada gradualmente até aproximadamente 1600 °C e mantida nesta por 2 horas, etapa denominada fusão. Após o tempo de fusão, o cadinho foi movido para uma a câmara superior do forno, em que a temperatura é menor que a temperatura de transição vítrea (t_g), ocorrendo o choque térmico. Na sequência, o cadinho foi recolocado na posição inicial, para tratamento térmico, cujo a função era reduzir o stress mecânico causado pelo choque térmico. O processo de sintetização da amostra durava entre 8 e 10 horas.

No caso do tratamento simultâneo de alta pressão e temperatura, as amostras deviam ter geometria e dimensões específicas (cilindro de 3,98 mm de diâmetro e 5,7 mm de altura). Assim, a preparação dessas amostras envolveu duas etapas: a fusão nos moldes convencionais. Seguido de uma refusão do vidro (em pó) nos cadinhos adaptados[1] para a obtenção das amostras com as dimensões específicas. A tabela 3.1 apresenta a composição, em porcentagem de massa e mol, das amostras sintetizadas.

[1]Esses cadinhos foram preparados a partir de um tarugo sólido de grafite com quatro furos de diâmetro 3,98 mm, conforme figura 3.1.

Tabela 3.1: Composição química das amostras

	% de massa				% de mol			
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO
LSCAS	47,4	41,5	7,0	4,1	57,58	27,68	7,92	6,92
CAS34	34,0	27,9	34,0	4,1	39,18	17,68	36,57	6,57
CAS40	31,0	24,9	40,0	4,1	35,33	15,61	42.55	6,50
CAS50	25,9	20,0	50,0	4,1	29,01	12,32	52,28	6,39
CAS65	17,9	13,0	65,0	4,1	19,58	7,82	66,36	6,24

As amostras foram cortadas em fatias com aproximadamente 2 mm. Uma fatia de cada vidro foi isolada e polida para as medidas de espectroscopia. O restante foi triturado em almofariz de ágata para o processo de refusão. Esse processo teve como objetivo obter as amostras com dimensão específica para os experimentos de alta pressão na prensa *Belt*. No caso das medidas *in situ* na célula de diamante, as dimensões das amostras são da ordem de micrômetros, sendo assim uma pequena quantidade do vidro triturado também foi reservada antes do processo de refusão. As fotografias da figura 3.1 apresentam, em resumo, o procedimento para obtenção das amostras utilizadas nos experimentos de SHPT.

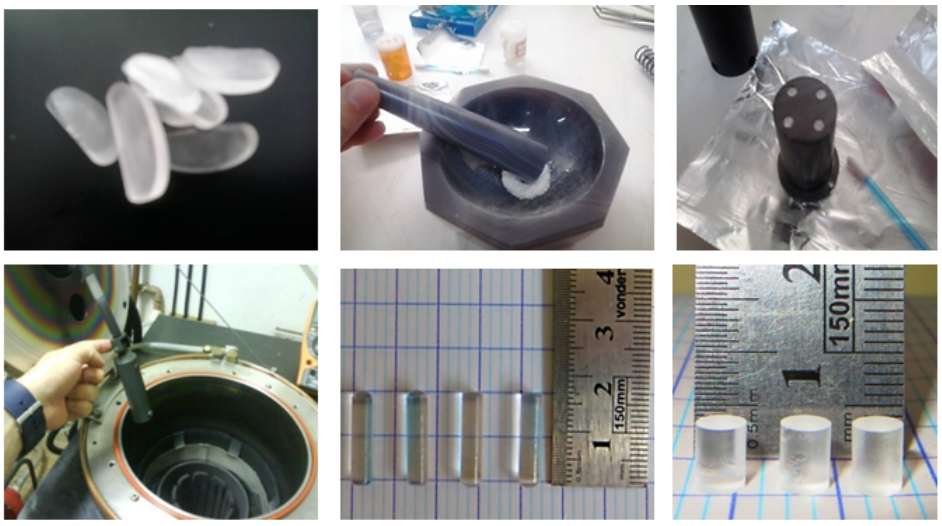

Figura 3.1: Fotografias do processo de sintetização das amostras com dimensões de específicas para o processo de SHPT.

3.2 Dispositivos de condições extremas

Nessa seção apresentamos os equipamentos que permitiram recriar ambientes de altas pressões em temperatura ambiente (célula de diamante) e de altas pressões e altas temperaturas simultaneamente (prensa *Belt*).

3.2.1 Célula bigorna de diamante

A célula bigorna de diamante é um dispositivo capaz de alcançar pressões de centenas de GPa (1GPa = 10^5atm), de forma hidrostática ou quase-hidrostática. Sua característica principal reside na possibilidade de medidas *in situ* permitindo estudar a evolução de um material durante ciclos de compressão e descompressão.

A célula é composta, basicamente, por dois diamantes cônicos, tal que as faces são lapidadas de forma plana, com diâmetros entre de 300-600 μm. No nosso caso, a DAC utilizada possui um diâmetro de 400 μm. Em seu interior há também uma membrana de deformação. A administração de um gás exterior através de um capilar ligado a essa membrana provoca uma deformação, que por sua vez exerce uma força no diamante superior, pressionando um diamante contra o outro.

A cada experimento uma gaxeta (ver figura 3.2.a) é utilizada para a alocação da amostra. Ela definirá o volume experimental que pode ser escolhida de acordo com as necessidades do experimentador.

A gaxeta é um disco confeccionada em aço inoxidável e possui uma espessura inicial de 200 μm. Para aumentar sua resistência à deformação durante a compressão, uma indentação foi feita no seu centro, a fim de obter uma espessura de 50 μm. Para isso, a gaxeta foi alocada entre os dois diamantes e uma pressão de proximamente 45 bar foi exercida na membrana. No centro da indentação um furo de aproximadamente 100 μm de diâmetro foi feito com auxilio da técnica de eletroerosão. Como mencionado, esse furo define o volume experimental. Nessa pequena câmara é administrado um fluido, o qual denotaremos por MTP (meio de transmissão de pressão), bem como a amostra e um chip de rubi, usado para controlar a pressão. A figura 3.3 é uma foto, obtida com auxílio de um microscópio, do volume experimental destacando a amostra e o rubi imersos no argônio.

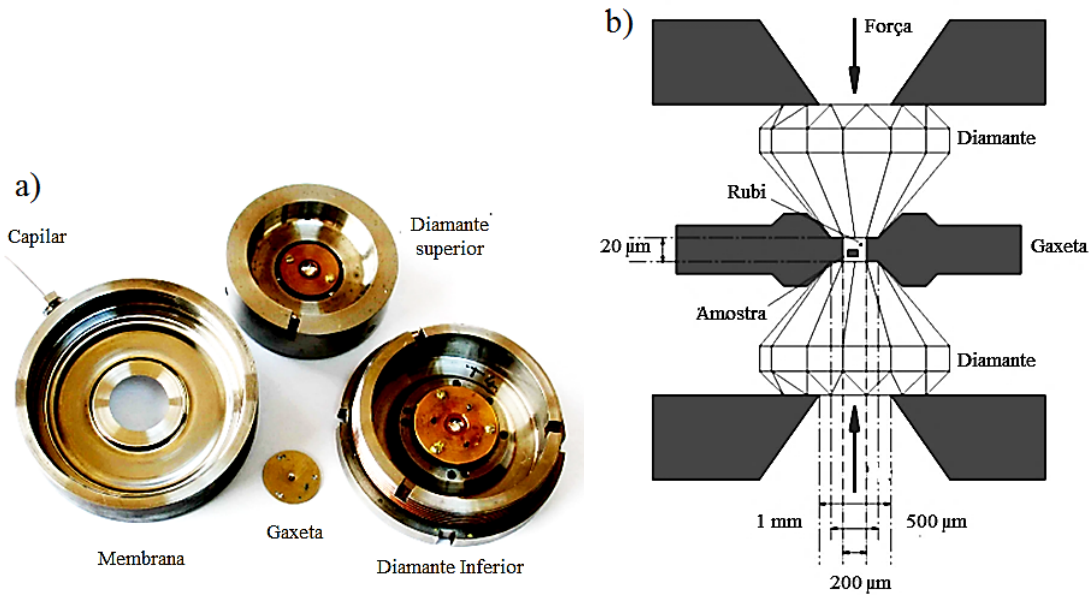

Figura 3.2: a) Fotografia da célula de diamante utilizada. b) Representação esquemática da célula.

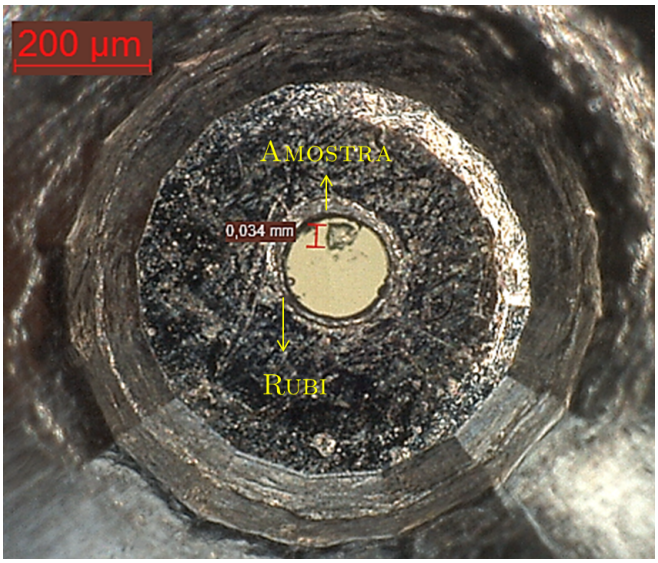

Figura 3.3: Fotografia da gaxeta, após indentação e perfuração, contendo a amostra LSCAS e o rubi.

A ideia é submeter o material à pressão hidrostática. Para isso, é necessário completar o volume experimental com um MTP. A escolha do líquido é de extrema importância na execução dos experimentos de alta pressão. Primeiramente, deve-se escolher um líquido que a solidificação ocorra somente à elevadas pressões. Outro

fator importante é selecionar um material que não apresente fenômeno de espalhamento Raman e/ou luminescência na mesma região do espectro em que se deseja analisar. Um dos MTPs mais utilizados nesse tipo de estudo é uma mistura dos álcoois metanol e etanol. A desvantagem desses álcoois é a presença de sinal Raman em regiões de alta frequência, normalmente acima de 1000 cm^{-1}. Outra opção são alguns gases raros liquefeitos, como o Hélio, Neônio e Argônio. No entanto, a administração desses meios na célula envolvem processos mais elaborados e demorados, razão pela qual os álcoois são mais utilizados.

Nesse trabalho, havia também um grande interesse em observar a evolução da banda localizada na região de alta frequência do espectro, região igualmente apresentada pelos transmissores à base de álcoois. Para evitar que essas bandas "mascarassem" os espectros do vidro, os ensaios foram realizados com o uso do argônio como meio transmissor.

Para determinar, com precisão a pressão no interior da célula, ou seja, a pressão que o líquido exerce sobre a amostra, um chip de rubi (Al_2O_3:Cr^{3+}) foi alocado junto com a amostra no volume experimental, e a evolução de uns de seus picos de luminescência possibilitou calcular a pressão a cada deformação provocada na membrana. A figura 3.4 apresenta alguns dos espectros obtidos para o rubi, a fim de determinar, a cada medida, a pressão no interior da célula.

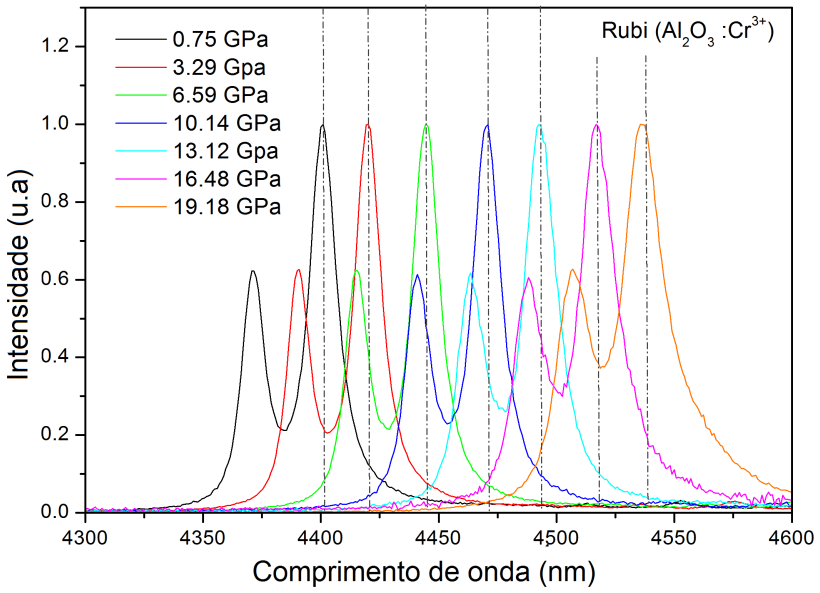

Figura 3.4: Espectros de luminescência do rubi em função da pressão. Linha de excitação: 532 nm

O espectro de luminescência de Cr^{3+} apresenta duas linhas muito intensas, denominadas R_1 e R_2, cuja emissão se desloca com pressão. A relação empírica entre o comprimento de onda emissão (em nm) a pressão p (em GPa) dada por [61]:

$$P = \left(\frac{A}{B}\right)\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1\right] \tag{3.1}$$

As pressões indicadas na legenda da figura 3.4 foram determinadas de acordo com a equação 3.1. Os espectros da luminescência do rubi eram registrados antes e depois de cada medida Raman. Esse procedimento foi adotado para garantir que qualquer variação da pressão durante a aquisição dos dados fosse detectada, e assim nos fornecer o erro da medida de pressão.

3.2.2 Prensa do tipo Belt

No que concerne a dispositivos de alta pressão e temperatura, a prensa do tipo *Belt* é um dos dispositivos mais eficazes usados nos estudos de condições extremas. Desenvolvido em 1953 por H. Tracy Hall [24], esse equipamento consiste, basicamente, em dois pistões cônicos em uma câmara que forma um "cinto" toroidal em torno da amostra, daí o nome *Belt*. A prensa utilizada nesse trabalho permitiu, simultaneamente, a aplicação máxima de 5 GPa e 1500 °C sobre uma amostra de volume entre 40 e 80 mm^3. Tal dispositivo encontra-se nas instalações do Institut Lumière Matière (ILM), mais especificamente no grupo de Conditions Extrêmes et Métastabilité. O equipamento utilizado está mostrado nas fotos da figura 3.5. Os ensaios foram realizados durante período de estágio no referido instituto.

A figura 3.5.a) apresenta uma foto global do equipamento *Belt* onde podemos observar o controlador de temperatura e a câmara de pressão (3.5.b). A temperatura é controlado através da corrente elétrica aplicada no sistema, de forma que uma calibração prévia corrente/temperatura é sempre requerida. À direita, temos a câmara em detalhes a qual será melhor detalhada com auxílio da figura 3.6 (Adaptado de Bodon [30]).

a) b)

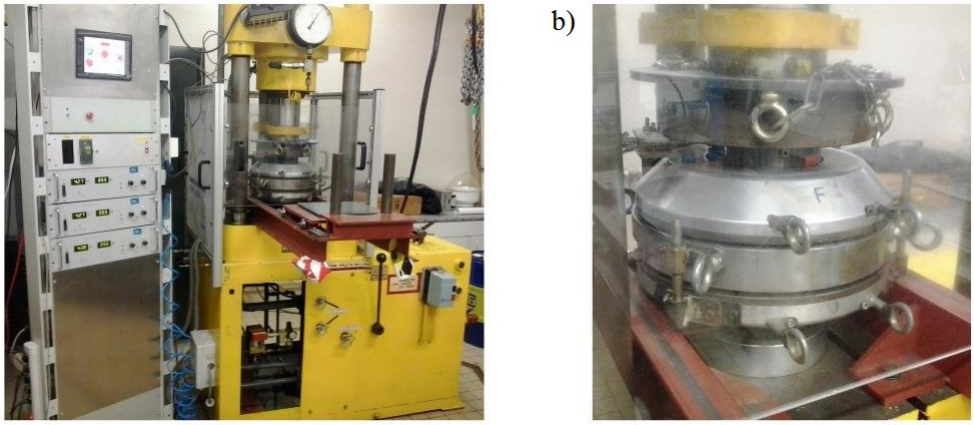

Figura 3.5: Fotos do equipamento de alta pressão e temperatura do tipo *Belt*.

De modo geral, a prensa é composta por dois pistões feitos de carboneto de tungstênio (peça No. 1 da figura 3.6.b). A preparação da célula foi feita da seguinte maneira: A amostra cilíndrica com 5,7 x 3,95 mm (peça No. 9 da figura 3.6.b) foi colocada num cadinho de platina (peça No. 10 da figura 3.6.b) a fim de evitar interações químicas com o ambiente externo. Uma segunda capsula de nitreto de boro (peças No. 6 e 10 na da figura 3.6.b) foi usada para isolar eletricamente a amostra. Em seguida, o sistema foi colocado em um cilindro de grafite (peça No. 7 na figura 3.6.b). Finalmente, esse cilindro foi envolvido por outra capsula de pirofilita-$Al_2(Si_4O_{10})(OH_2)$ (peças No. 5 e 8 na figura 3.6.b) que atuará como meio de transmissor de pressão.

Para o aquecimento, dois tarugos de aço (peças No. 4 na figura 3.6.b) foram colocados em ambas as extremidades do cilindro. A aplicação de uma tensão elétrica sobre essas peças permite que a corrente elétrica percorra o sistema aquecendo o forno de grafite, que por transmissão de calor aquecerá a amostra. O controle de temperatura foi feito por meio da potência dissipada no forno de grafite. As peças No. 2 e 3 são conexões em teflon e pirofilita, respectivamente, de tal modo que a primeira serve para limitar o fluxo de calor na pirofilita (anti-extrusão). Todo o sistema é envolto pela cinta "Belt" (peça No. 11 na figura 3.6.b) delimitando o volume experimental.

A aplicação de pressão e temperatura foi feita em duas etapas: Primeiramente, uma pressão foi exercida no compartimento hidráulico contendo um óleo, o que o faz atravessar os capilares até os pistões. Isso foi feito de forma mecânica, com auxílio

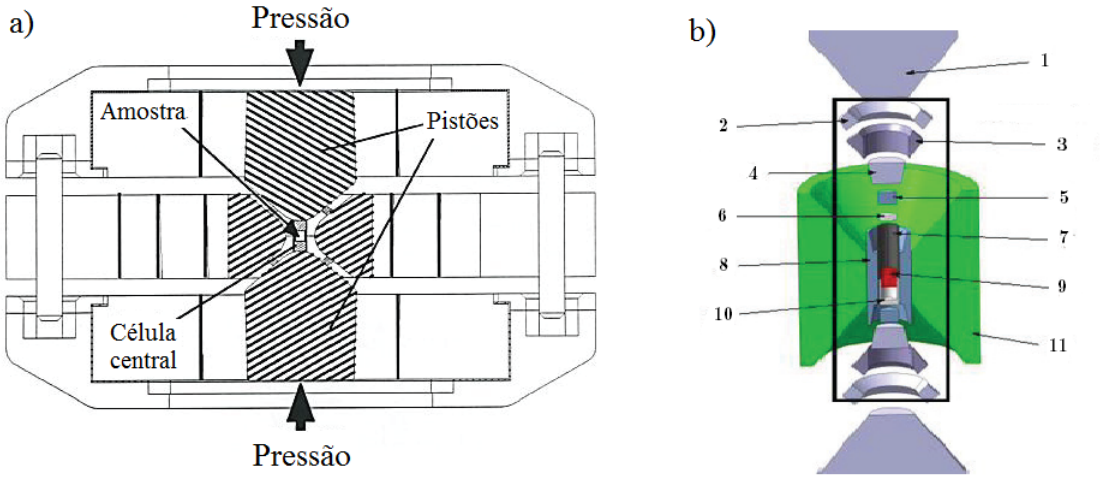

Figura 3.6: a) Vista seccional da câmara da prensa *Belt*. b) Vista desmontada da célula central, evidenciando os elementos que a compõem. Adaptado do manual do equipamento e de Bodon. [30]

de uma alavanca de força, controlando a pressão por meio da calibração prévia.[2] Uma vez a pressão alcançada fecha-se as válvulas, mantem-se a pressão e aplica-se o aquecimento. Esse, por sua vez, é realizado por efeito joule devido uma corrente elétrica, sendo esta controlada pela potência dissipada no forno de grafite.[3]

3.3 Técnicas de espectroscopia utilizadas

3.3.1 Raman

Os experimentos de espectoscopia Raman foram realizadas no Centre Commun de Microspectrométrie Optique (CECOMO), durante período de estágio Sanduíche no ILM. A maior parte dos experimentos, principalemte *in situ*, foi realizada com o espectrômetro comercial Micro-Raman Renishaw RM1000, cujo o esquema representativo está evidenciado na 3.7. A fonte laser utilizada é do tipo YAG:Nd^{3+} emitindo no verde (532 nm). Os espelhos (E1, E2, E3, E4) são utilizados para o alinhamento do feixe. Uma plataforma motorizada (XYZ) permite mover a amostra nas direções do plano XYZ, com uma precisão de micrômetros. Para a focalização utilizamos uma objetiva x50 (para as medidas em DAC, mesma ampliação foi utilizada, porém com

[2] A relação pressão óleo-câmara é tal que 250 bars no óleo corresponde a 5 GPa na câmara.
[3] A relação potência-temperatura é de 700 W para a temperatura desejada de 900 °C

uma objetiva de longa distância). CV é uma câmera utilizada para a visualização da amostra.

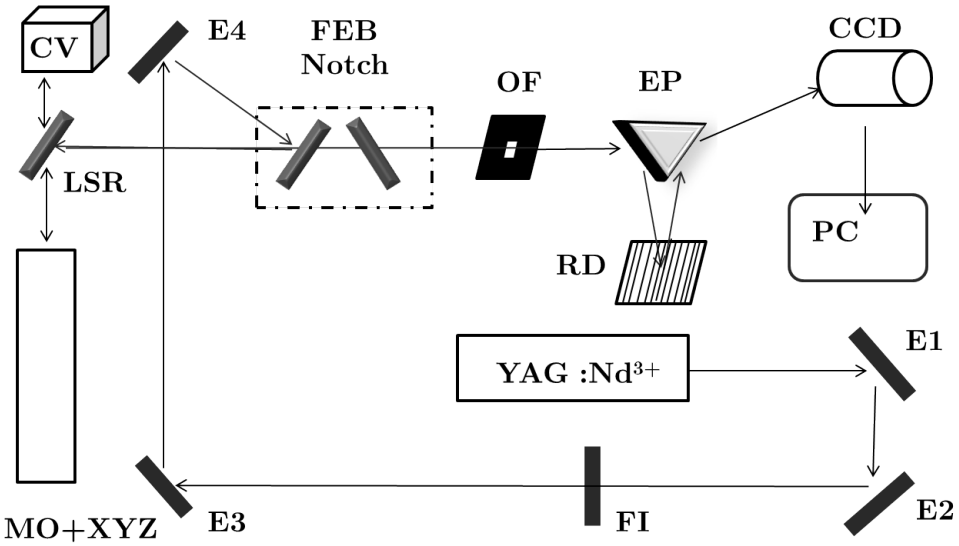

Figura 3.7: Representação esquemática do espectrômetro Raman Renishaw RM1000. Ei (i= 1, 2, 3 e 4)-Espelhos; FI-Filtro de interferometria; MO+XYZ-Microscópio óptico acoplado com uma platina motorizada XYZ; LSR-Lâmina semi-reflexiva;

O feixe do laser é direcionado na amostra e a luz espalhada é recuperada. O filtro elimina banda (FEB) do tipo Notch tem como função eliminar a dispersão elástica (espalhamento Rayleigh). Para selecionar a região específica de frequência uma rede de difração com 1800 linhas/mm (RD) é requerida. O feixe é enviado para um sensor CCD[4] linear de 1024 pixels, a qual se mantém resfriada por um Peltier. O sinal é então processado numericamente por um computador (PC) conectado à CCD.

Devido ao pequeno tamanho das amostras, a luz espalhada é razoavelmente fraca e, consequentemente, o sinal pode ser composto principalmente por ruído. Sendo assim, foi necessário utilizar longos tempos de integração e uma quantidade razoável de espectros para cada medida. Com isso, o tempo médio da obtenção de cada espectro, obtido a uma pressão diferente, foi de uma hora. Outro fator que torna o experimento longo, é que a cada incremento de pressão é necessário esperar um tempo para a estabilização da pressão, uma vez que a membrana não se deforma

[4]Do inglês: Charge coupled device.

instantaneamente.

Para verificar a possível influência da luminescência nos espectros Raman utilizamos um outro espectrômetro com excitações diferentes. Nesse caso, um espectrômetro Raman Aramis Horiba (Jobin-Yvon) equipado com diferentes fontes de excitação: laser He-Ne (633nm), laser de estado sólido no azul (473 nm) e um laser He-Cd (325 nm).

3.3.2 Luminescência

As medidas de luminescência foram realizadas em dois aparatos experimentais que se diferem, basicamente, pelas fontes de excitação e pelo modo de detecção. Os experimentos foram realizadas durante o estágio de doutorado na França, nas dependências do ILM.

Luminescência seletiva e resolvida no tempo

O arranjo experimental utilizado nas medidas de luminescência seletiva (LS) e luminescência resolvida no tempo (LRT) está esquematizado na figura 3.8. Nesse caso, um laser do tipo oscilador paramétrico ótico (OPO), modelo (EKSPLA-NT342B) foi utilizado na excitação. Os pulsos, gerados com 10 Hz, são obtidos pelo terceiro harmônico de um laser de Nd^{3+}:YAG. Para a coleta da emissão, utilizamos um monocromador Oriel f-125 (com grades de 400 ou 1200 linhas/mm) o qual é acoplado a uma ICCD Instaspec V. O monocromador foi, cuidadosamente, calibrado com uma lâmpada de mercúrio. As grades foram escolhidas de acordo com a necessidade de resolução e inervado espectral: 400 linhas/mm - baixa resolução e gama de 400 nm; 1200 linhas/mm - alta resolução e gama de 100nm.

O tempo de aquisição de medidas, ou seja, o tempo que a amostra fica exposta a excitação, é denominado largura de janela [5], enquanto que o tempo que separa o pulso laser do inicio da coleta é conhecido como atraso[6]. O caráter temporal das medidas está relacionado ao controle desses dois parâmetros.

Para medidas em baixa temperatura utilizamos um criostato como porta amostra (conforme representado na figura 3.8).

As medidas de tempo de vida foram realizadas com o mesma fonte de excitação. No entanto, o sinal é analisado por um monocromador Jobin-Yvon HR250 e uma

[5]Em inglês: Gate width.
[6]Em inglês: Delay.

fotomultiplicadora Hamamatzu 1477. Para aquisição dos dados, interfaceamos ao computador um osciloscópio Lecroy LT342 e registramos os transientes obtidos.

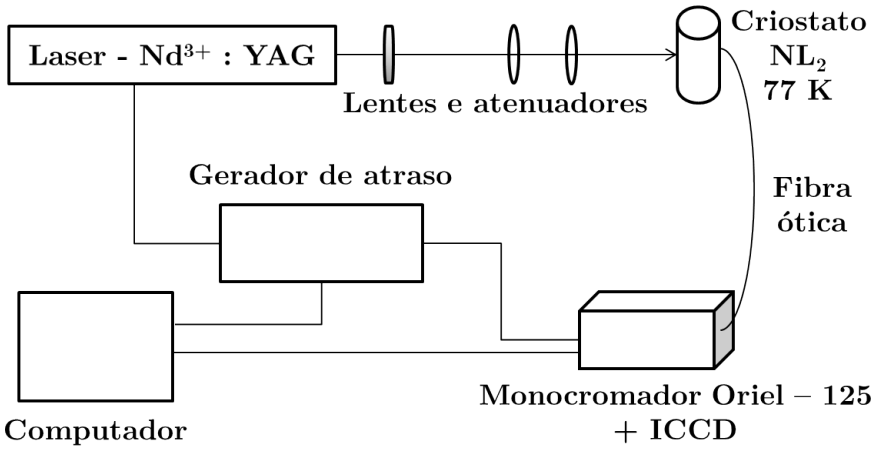

Figura 3.8: Aparato experimental utilizado nas medidas de luminescência resolvida no tempo e excitação seletiva.

Mapas de Excitação-Emissão

Como antecipamos na subseção anterior, as montagens dos experimentos de luminescência se diferem pelas fontes. Para a obtenção dos mapas de excitação-emissão utilizamos uma lâmpada de Xenônio (Xe^{+}). Nesse aparato, utilizamos dois monocromadores. Para a seleção dos comprimentos de onda de excitação, utilizamos o modelo H10D do fabricante Jobin Yvon. Na detecção da emissão usamos o modelo Triax 320 do mesmo fabricante. Esse último possui duas saídas. Em uma delas acoplamos a CCD, cuja a função era coletar as medidas de emissão (excitação fixa). Na outra saída usamos uma fotomultiplicadora, possibilitando a obtenção dos espectros de excitação (emissão fixa). A figura 3.9 simplifica o arranjo experimental.

Os mapas foram obtidos a partir da combinação de uma sequência de espectros de emissão, obtidos em uma série de diferentes comprimentos de onda de excitação. A matriz formada por esses parâmetros possibilitou a construção de um mapa de intensidade cujo as coordenadas x-y eram excitação-emissão.

A fim de obter uma boa resolução dos mapas, coletamos os espectros com um passo de 2 nm para uma varredura de excitação que variou desde 220 até 500 nm.

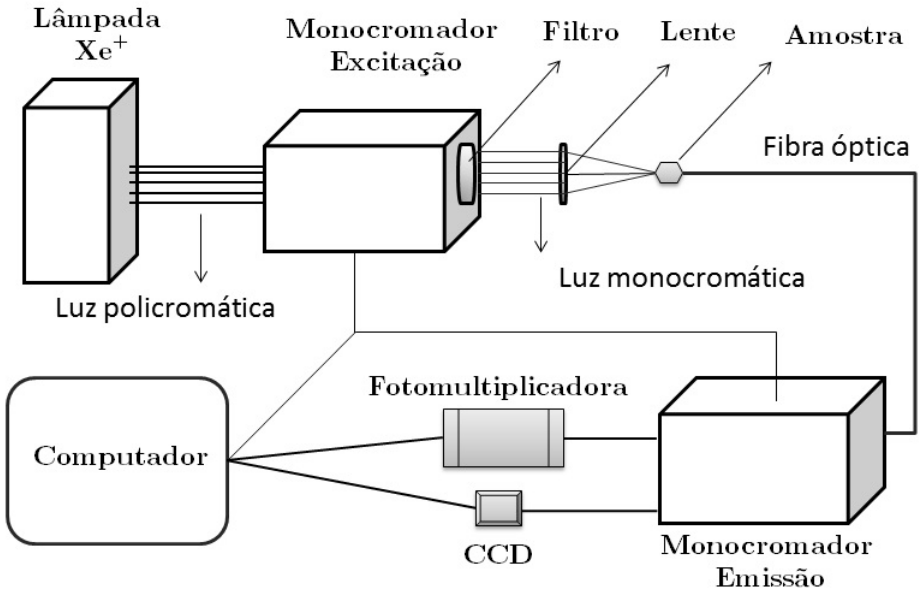

Figura 3.9: Aparato experimental utilizado na obtenção dos mapas de excitação-emissão.

3.4 Dureza: Indentação instrumentada

Os ensaios de nanoindentação foram realizados com um sistema tribológico comercial UMT Multi-Specimen Test do fabricante CETR/Bruker (figura 3.4).

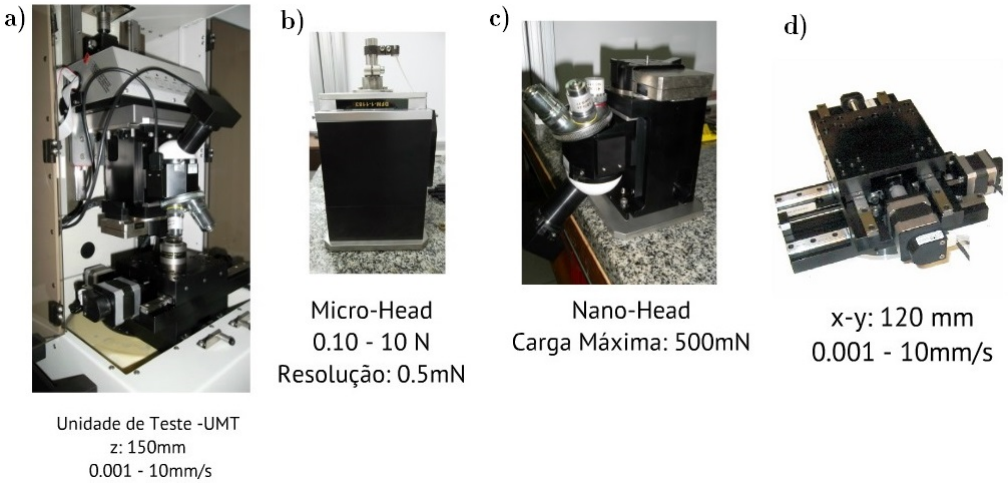

Figura 3.10: a) Foto da unidade de teste UMT utilizada; Cabeçotes para medidas de b) microintendação Vickers/Knoop e c) nanoindentação Berkovich; d) estágio de movimentação X-Y

A unidade de teste UMT é equipada com um sensor para medidas de nanoprofundidades do tipo "NanoHead"modelo NH-2 (figura 3.4.c)). Esse sistema permite aplicação de uma carga de até 500 mN e resolução de 0.1 μm. O cabeçote possui um atuador de bobina de voz para aplicação de uma carga precisa de um penetrador, e um sensor capacitivo para medir o deslocamento, cuja a resolução é de 0.03 nm. Nos ensaios de nanoindentação utilizamos um penetrador do tipo Berkovich ($\epsilon = 0,75$).

Para cada medida, realizamos uma série de dezesseis indentações, com espaçamento de 50 μm entre elas, dispostas numa matriz (4 x 4). Os ensaios foram realizados com carga máxima de 200 mN divididos em 12 ciclos de carga-descarga. Uma carga inicial de 0.78 mN foi aplicada durante 15 segundos, mantida constante durante 10 segundos[7], e descarregada até 10 % durante um período de 15 segundos. Novamente, a carga foi mantida constante durante 45 segundos[8], e finalmente descarregada completamente. Os ciclos posteriores são realizados de maneira análoga, com o dobro da carga anterior, até uma carga máxima de 200 mN.

Em relação aos ensaios convencionais de dureza, umas das principais vantagens da nanoindentaçao instrumentada é a não necessidade de visualização das impressões, que poderia originar erros nas medidas das diagonais e, consequentemente, nos valores de dureza.

[7] Tempo necessário para a determinação do *creep*.
[8] Tempo para o cálculo do *thermal drift*.

CAPÍTULO 4

Caracterização estrutural e propriedades Físicas dos vidros

Estudos dos vidros aluminossilicato de cálcio em função da concentração de sílica, via espectroscopia Raman, foram previamente reportados por Novatski [10] e Sandrini [11]. No entanto, apenas vidros com concentrações entre 7 e 34% (em massa) de SiO_2 foram investigados. Nesse trabalho, obtivemos os resultados para as amostras com maiores concentrações, mais especificamente entre 34 e 65%. Ainda nesse capítulo, propriedades físicas como densidade, e mecânicas como dureza e Módulo de Young foram determinadas e discutidas em função da concentração de sílica, ou seja, do grau de polimerização da matriz.

4.1 Análise estrutural das matrizes via espectroscopia Raman

A figura 4.1 apresenta os espectros Raman das amostras LSCAS, CAS34, CAS40, CAS50, e CAS65. A linha de excitação utilizada foi 473 nm (azul), fornecida por um diodo-laser de estado sólido. O tempo de aquisição foi de 30s e número de medidas igual a 3.

Os espectros de todas as amostras apresentaram uma banda intensa na região de baixa frequência (200-650 cm^{-1}). Para vidros com estrutura completamente polimerizada, essa banda é atribuída a ligações Si-O-Si [38, 41]. Considerando que nossa matriz é formada por uma estrutura despolimerizada devido a presença de Al_2O_3 e CaO, essa banda pode ser associada com o movimento das pontes de oxigênio nas

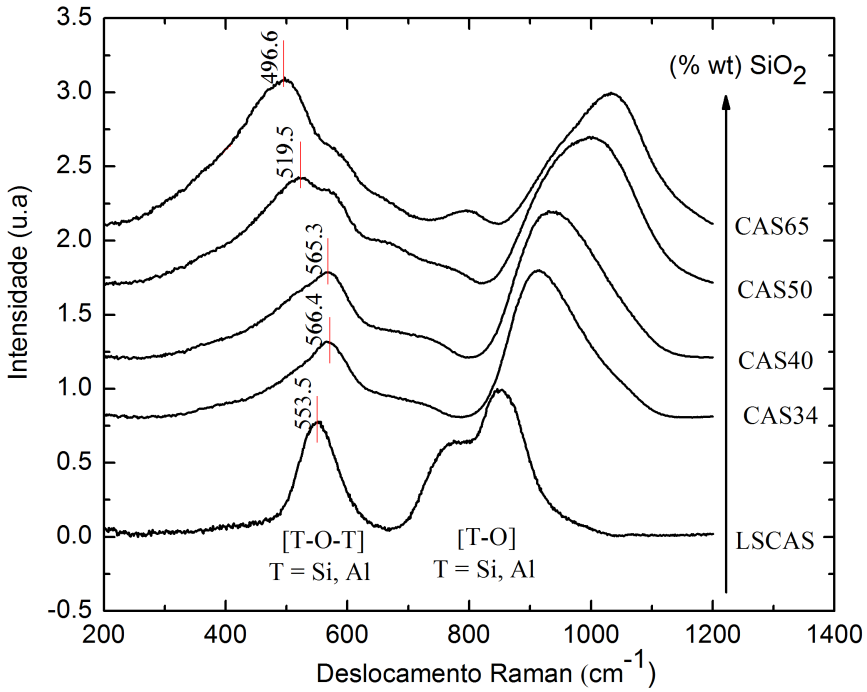

Figura 4.1: Espectros Raman das amostras LSCAS, CAS34, CAS40, CAS50, e CAS65.

ligações T-O-T (T=Si, Al)[1], denominada banda principal (MB)[2]. A amostra LSCAS apresentou essa banda centrada em ∼550 cm^{-1}. O aumento da concentração de SiO_2 provocou um deslocamento desta banda para frequências mais elevadas, e também, uma divisão em duas componentes no caso das amostras CAS50 e CAS65. Comportamento similar foi observado por Neuville *et al.* [62] para o sistema CaO-Al_2O_3-SiO_2. O pico de menor frequência, em 515 cm^{-1} para CAS50 e 490 cm^{-1} para CAS65, foi relacionado ao movimento de balanço (*rocking motions*) da ligação Si-O^0, frequentemente observado para unidades completamente polimerizadas(Q^4) do SiO_2. O maior foi atribuído ao movimento das ligações T-O-T, o mesmo observado nas amostras LSCAS, CAS34 e CAS40.

As bandas situadas na região de alta frequência são, frequentemente, atribuídas a movimentos de estiramento das ligações simétricas T-O, relacionadas a espécies Q^ns [63, 64]. Como discutido, as espécies Q^0 representam um tetraedro isolado, ou seja, 4 oxigênios não ligados por tetraedro T. As do tipo Q^1 são ditas dímeros, com

[1] A espectroscopia Raman não estabelece qualquer distinção entre os tetraedros de Si e Al. Sendo assim, o sinal Raman alusivo às espécies $Q^n(s)$, nessa região de alta frequência, é uma mistura de ambas as contribuições SiO_4 e Al_4.

[2] Do inglês: Main band.

NBO/T=3, as espécies Q^2 são estruturas lineares em que NBO/T=2. As espécies Q^3 são estruturas bidimensionais com NBO/T=1. Por fim, as espécies Q^4 são estruturas tridimensionais com NBO/T=0. A população estimada de oxigênios não ligados (NBOs) por tetraedro e, consequentemente, a proporção de espécies Q^n podem ser estimadas por [65]:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{2(\sum X_{MO} + X_{Al_2O_3})}{(X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3})} \tag{4.1}$$

em que X é a fração molar de cada componente. O índice MO refere-se aos óxidos que provocam a ruptura da rede, nesse caso CaO e MgO. A tabela 4.1 apresenta os valores de NBO/T, calculados via equação 4.1, para cada amostra. A tabela também lista a razão entre os modificadores e formadores de rede (Modif/Form) e o valores estimados das espécies Q^ns.

Tabela 4.1: População de NBOs e estimativa dos valores de Q^n(s)

Amostra	NBO/T	Modif/Form	Q^4	Q^3	Q^2
LSCAS	1,16	1,02	0	84	16
CAS34	0,79	0,64	20	80	0
CAS40	0,71	0,57	29	71	0
CAS50	0,60	0,46	40	60	0
CAS65	0,44	0,31	56	44	0

De acordo com a tabela 4.1, verificamos que a amostra LSCAS possui um grande número de NBOs e é composta, em média, por espécies Q^2 e Q^3. Essa é uma caracteristica típica de estruturas depolimetrizadas. Substituindo CaO e Al_2O_3 por SiO_2, o valor de NBO/T diminuiu substancialmente e um aumento de Q^4, à custa de Q^3 foi observada. Portanto, o aumento de sílica na rede provoca uma polimerização da rede vítrea. Conforme literatura pesquisada, nenhum estudo quantitativo foi realizado a respeito da distribuição de $Q^n(s)$, em função de SiO_2/Al_2O_3 neste sistema vítreo.

A fim de verificar se os resultados estequiometricamente calculados foram consistentes com os experimentais, a população de $Q^n(s)$ foi obtida por meio de deconvolução espectral na região de alta frequência do espectro Raman. Como já comentamos, esta região do espectro está diretamente relacionada com tais espécies[3].

[3]Vale ressaltar que os valores estimados na tabela 4.1 leva em consideração a possibilidade de apenas dois tipos diferentes de espécies $Q^n(s)$. Contudo, sabemos que em nossas matrizes, pelo menos, três tipos podem ocorrer. Logo, esse método por deconvolução, pode oferecer informações

Para isso, o domínio espectral 800-1200 cm^{-1} foi normalizado e três gaussianas foram usadas no ajuste, como mostrado na figura 4.2. A real atribuição dessas bandas permanece em controvérsia [38, 62, 66]. Rotulamos essas bandas como R1, R2 e R3, e a hipótese para as espécies Q^n(s) está expressa, entre parênteses, na tabela 4.2.

Para evitar flutuações devido à temperatura e efeitos de excitação laser, antes da deconvolução, os espectros foram corrigidos de acordo com o método usado por Neuville *et al.* [66];

$$I = I_{obs}\left[\frac{\nu_0^3[1-e^{-\frac{hc\nu}{kT}}]\nu}{(\nu_0-\nu)^4}\right] \tag{4.2}$$

em que h a constante de Planck (h=6,62 $\times$ 10^{-34}Js), c a velocidade da luz (c=2.99 $\times$ 10^{10} ms^{-1}), k a constante de Boltzamann (k=1,38 $\times$ 10^{-23}J K^{-1}).

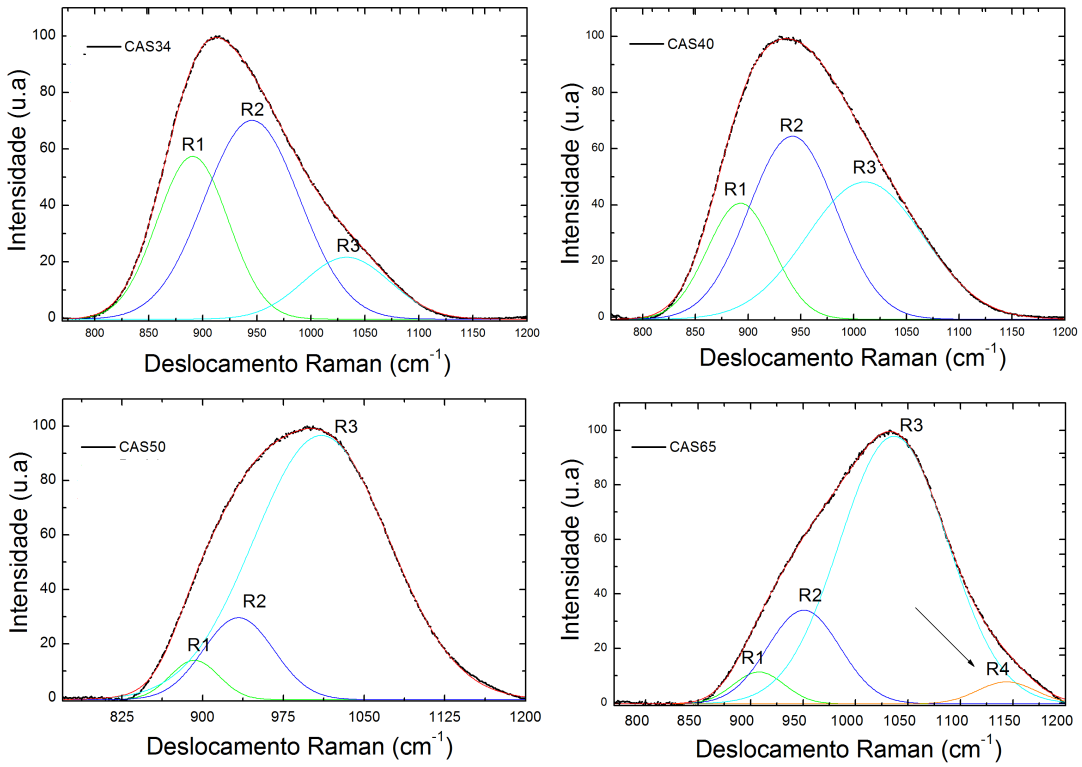

Figura 4.2: Deconvolução da região de alta frequência do espectro Raman das amostras CAS34, CAS40, CAS50 e CAS65.

A área relativa das bandas obtidas pela deconvolução gaussiana foram levadas

tão importantes, ou melhores, quanto a equação 4.1, já que o número de gaussianas pode ser apropriadamente adotado em nossos ajustes.

em consideração para estimar a proporção de espécies $Q^n(s)$. Embora as áreas obtidas não representem a efetiva concentração das unidades $Q^n(s)$, pode nos fornecer informações quantitativas sobre a presença e variação das proporções relativas das espécies [67]. A tabela 4.2 lista os parâmetros provenientes das deconvoluções.

Tabela 4.2: Parâmetros resultantes da deconvolução da região de alta frequência do espectro Raman.

Amostra	R1 (Q^2)		R2 (Q^3)		R3 (Q^4)	
	$\nu_1(cm^{-1})$	$A_1(\%)$	$\nu_2(cm^{-1})$	$A_2(\%)$	$\nu_3(cm^{-1})$	$A_3(\%)$
CAS34	891	32,3	945	52,7	1033	15,0
CAS40	893	19,4	942	40,3	1011	40,3
CAS50	892	4,4	933	13,5	1010	82,1
CAS65	909	4,2	951	17,6	1036	78,2

Uma quarta Gaussiana foi necessária para ajustar, de forma satisfatória, o espectro da amostra CAS65. Num primeiro instante, esta banda foi atribuída como um modo de vibração oriunda de uma ligeira distribuição assimétrica dos ângulos da ligação T-O-T, conforme proposto por Le Lorsq *et al.* [67]. Os autores investigaram a evolução de espécies Q^n(s), em função da razão Al/(Al + Na) de vidros silicato de sódio e aluminossilicatos. Eles apontaram que mesmo este ajuste sendo matematicamente correto, não indica uma distribuição bimodal real das ligações T-O-T, conectadas a diferentes tetraedros de Si e Al. Portanto, essa banda adicional foi atribuída como Q^{4I}, sendo sua área somada a contribuição de Q^4.

Considerando as hipóteses atribuídas a cada banda, o comportamento das áreas, em função do concentração de sílica, foi tal que o aumento de SiO_2 causou a diminuição das espécies Q^2 e Q^3, e o acréscimo das unidades Q^4, em apreciável acordo com os resultados previamente reportados(tabela 4.1). A fim de apresentar de forma mais evidente essa concordância, o gráfico da figura 4.1 mostra o comportamento da evolução da depolimerização do vidro, com o aumento da concentração de SiO_2, pelo dois métodos aplicados.

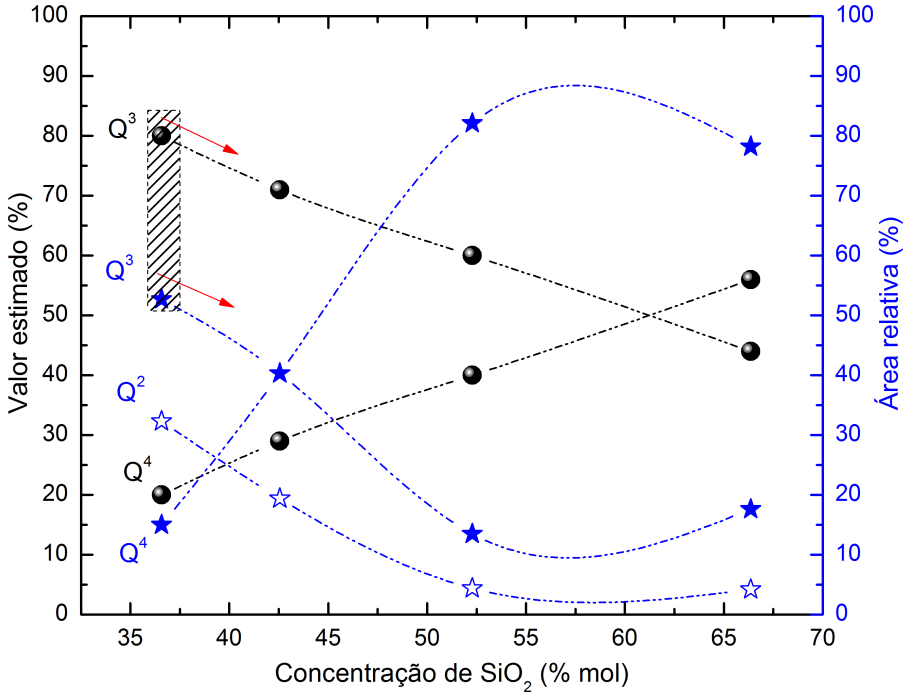

Figura 4.3: Porcentagem estimada das espécies $Q^n(s)$, obtidos pela equação 4.1 e pela área relativa da deconvolução dos espectros Raman, em função da concentração de SiO_2. As setas vermelhas indicam mesmo comportamento para as mesmas epécies.

O fato da sílica provocar um decréscimo de NBOs é, razoávelmente, conhecido. No entanto, como principal resultado, podemos constatar que a relação entre a área deconvoluida e a concentração de espécies Q^n oferece um recurso eficiente para examinar a evolução das variedades de n (n = 0, 1, 2, 3, 4). Isso nos permitiu ponderar a alteração no valor de NBOs, em funções de outras variáveis estruturais, além da mudança da composição vítrea. Mais especificamente, fomos capazes de avaliar as modificações estruturais nos vidros, quando submetidos a pressão, o que foi abordado nos capítulos subsequentes.

4.2 Modelo de Força Central

Como abordamos no capítulo inicial, um modelo simplificado vem sendo aplicado para acessar as distribuições dos ângulos das ligações T-O-T (T=Al, Si), a partir das frequências (ω_1, ω_2, ω_3 e ω_4) dos espectros Raman. Nesse trabalho, o modelo foi aplicado, por meio de deconvoluções sistemáticas dos espectros Raman

das amostras consideradas, cujo resultados estão listados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores da constante de força de estiramento, ângulo inter-tetraédrico das ligações T-O-T e das frequências experimentais e calculadas ω_i do espectro Raman.

Amostra	α (N/m)	$\theta(^\circ)$	$\omega_{1/cal}$ (cm^{-1})	$\omega_{1/exp}$ (cm^{-1})	$\omega_{2/cal}$ (cm^{-1})	$\omega_{2/exp}$ (cm^{-1})
LSCAS	391	115,0	488	469	766	744
CAS34	429	126,3	430	400	848	891
CAS40	447	127,1	432	416	868	893
CAS50	478	128,4	436	418	903	892
CAS65	512	130,4	435	421	942	909
ν-SiO_2*	569	132,0	500	440	1001	1060

*Valores reportados por Seifert [37] para o vidro de sílica.

De acordo com a tabela 4.3, o ângulo inter-tetraédrico e a constante de força de ligação T-O-T da amostra LSCAS apresentam um valor muito menor, comparado com o vidro de sílica pura. Isto significa que a força central dos vizinhos mais próximos entre os átomos T e O nessa matriz é mais fraca do que em vidros abundante em Si. Isto é compreensível uma vez que ligações Al-O são mais fracas que Si-O. Como a amostra LSCAS é abundante em Al, podemos atribuir o baixo valor de α a maior contribuição das ligações Al-O.

Os valores da distribuição de ângulos estão em boa concordância com valores determinados por ressonância magnética nuclear (NMR)[4] para sítios das redes de tetraedros de $CaAl_2O_4$ [39], no qual um ângulo de 115° foi mensurado e, também, por simulações de dinâmica molecular (AIMD)[5], em que o valor estimado foi de $109,5^\circ$ [68]. O ângulo 132° calculado para o vidro livre de Al (ν-SiO_2) foi menor que os valores usualmente reportados. Essa classe de vidro é conhecida por apresentar uma ampla distribuição de θ variando de 120° à 180°, com 144° sendo o valor mais provável. Essa discrepância ($\sim 10\%$) pode estar relacionada a força não-central, negligenciada no modelo de ST, como previsto por Galeener [36]. Pela mesma razão, todos os valores de α devem "carregar" o desvio devido à aproximação da constante de força não central ($\beta = 0$). Para vidros de sílica o valor de β, por exemplo, é estimado $\beta = 0.17\alpha$. No entanto, considerando esse um desvio sistemático, nossos resultados não foram afetados, uma vez que estávamos interessados principalmente

[4]Do inglês: Nuclear magnetic resonance.
[5]Do inglês: ab initio molecular dynamics simulations.

na evolução desses parâmetros, e não no seu valor absoluto.

Para amostras contendo SiO_2 entre 34 e 65 %, a máxima variação do ângulo foi de 4° e a constante de força apresenta uma linearidade, de 429 Nm à 512 Nm. No entanto, esses valores caem dramaticamente para a amostra LSCAS. Uma gama de sistemas vítreos SiO_2-$CaAl_2O_4$ foi considerada por Seifert [37], incluindo o vidro (ν-SiO_2) mostrado na tabela 4.3. O autor apontou um conjunto de bandas (ajustadas por gaussianas) em torno de 920, 980, 750, e 515 cm^{-1}, e as relacionou com ω_2, ω_3, ω_4 e ω_1, respectivamente. Outras bandas centradas em 590, 790 e 1060 cm^{-1}, também foram consideradas em seus ajustes, mas suas atribuições eram controversas. Ainda que Seifert não tenha aplicado o modelo de ST em seu trabalho, verificamos que os valores experimentais por ele reportado estavam em bom acordo com o que observamos.

A fim de avaliar o modelo, verificamos a coerência entre os valores calculados ($\omega_{i/cal}$) e os valores experimentais observados nos espectros Raman ($\omega_{i/exp}$). De acordo com a tabela 4.3 esses valores foram relativamente próximos, menos que 5 % de diferença. Esses resultados corroboram com os de Seifert [37], sugerindo que o modelo pode ser estendido a sistemas vítreos mais complexos, além do ν-SiO_2. No entanto, em vez de representar uma distribuição de Si-O-Si, o modelo fornece informações sobre ligações do tipo T-O-T, com T igual a Si ou Al.

Uma vez que o modelo é aplicável para sistemas diferentes dos vidros de formadores puros, o utilizamos para determinar a evolução dos ângulos inter-tetraédricos em função da pressão, a partir dos espectros Raman *in situ* obtidos em célula DAC.

4.3 Propriedades físicas e mecânicas

Após a avaliação estrutural dos vidros, realizamos experimentos para determinar propriedades mecânicas, em particular a dureza (H) e o Módulo de Young (E).

4.3.1 Dureza: Nanoindentação instrumentada

A figura 4.4.a) apresenta a curva de carga-descarga da amostra LSCAS que obtivemos pela técnica de nanoindentação. Foi a partir dessa curva que calculamos os valores da dureza e Módulo de Young dos materiais. A figura 4.4.b) é a foto evidenciando o perfil das indentações residuais após os testes. Obtivemos a imagem

com auxílio de um microscópio acoplado ao equipamento.

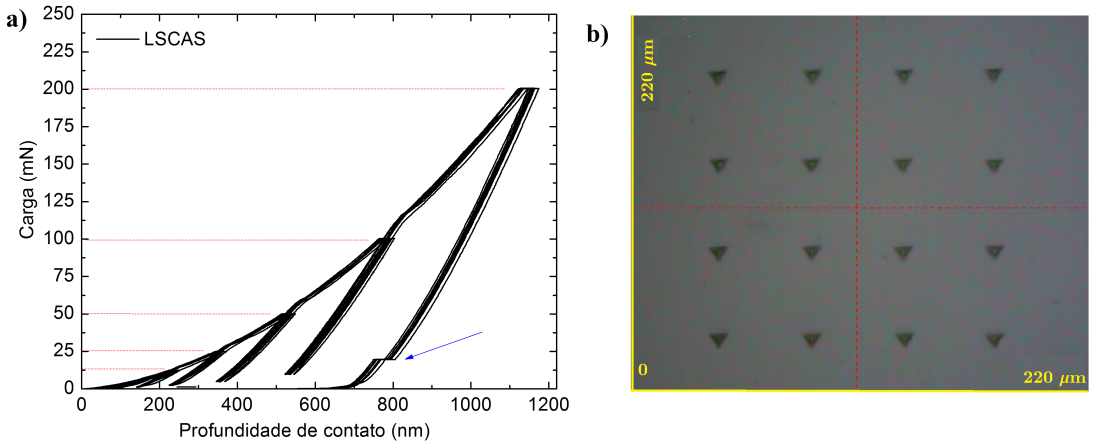

Figura 4.4: a) Ciclos de carga-descarga de nanoindentação da amostras LSCAS. b) Foto das indentações.

A sobreposição quase perfeita das curvas foi uma indicação da ausência de poros na amostra e que o polimento é razoável para obtenção dos valores de dureza com erros bastante reduzidos. As valores de H, em função da profundidade de contato, estão apresentados no gráfico da figura 4.5. Os valores foram calculados segundo o modelo de O-P, com auxílio das equações 2.54 à 2.59.

A figura 4.5 dispõe os valores de dureza para as cinco amostras estudas.

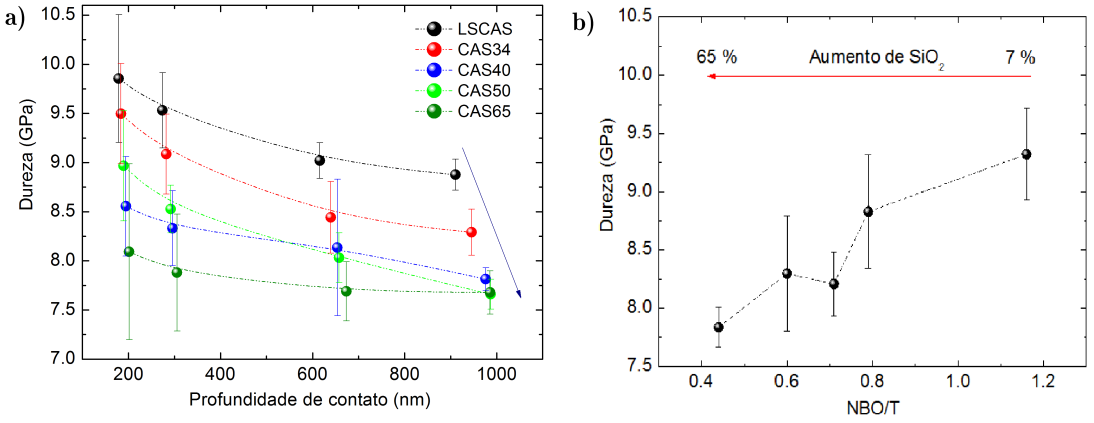

Figura 4.5: a) Dureza em função da profundidade. b) Dureza média em função de NBO/T.

De acordo com a figura 4.5.a), a dureza diminuiu em função da profundidade, ou seja, quanto maior a carga aplicada (P), menor o valor determinado para H. Esse

comportamento tem sido reportado em alguns trabalhos e denominado como efeito do tamanho de indentação (ISE)[6] [69]. A grande dispersão de H à pequenas profundidades, observada nas barras de erro nesse regime, esta relacionada com a influência de efeitos de superfície (condições de polimento, ataque químico, contaminações do ambiente), durante a aplicação da carga. Como podemos notar, esse efeito indesejado diminuiu na região de maiores profundidades (>600 nm), relacionadas a cargas superiores a 100 mN).

A figura 4.5.b) leva em consideração um valor médio das durezas para cada amostra. Em relação a composição, mesmo considerando o erro, fica bastante evidente que a substituição de SiO_2 por Al_2O_3 provoca uma redução no valor médio da dureza. A dependência da dureza em função da composição foi sistematicamente estudada por Smedskjaer *et al.* [23], os quais concluiram que o comportamento dessa grandeza é regida pelo número de limitações de rede (*network constraints*). Especificamente, eles sugeriram que o valor da dureza (Vickers) diminui à medida em que unidades NBOs são criadas. No entanto, como podemos observar no gráfico da figura 4.5.b), a dureza aumenta com NBO/T, ou seja, com a depolimerização do vidro. Isto pode ser atribuído ao fato de que íons modificadores associados com NBOs possuem maior mobilidade, em relação aos tetraedros TO_4 e Ca^{2+}, fazendo que os mesmos se movam para o interior da amostra. A baixa população de NBOs na superfície pode ser a razão pela maior dureza, observada via nanoindentação, das amostras com maior quantidade de Al_2O_3. Esse processo é conhecido como difusão para o interior (ID[7]), que faz com que a dureza do material aumente com a presença de NBOs e diminua com a ausência.

Essa análise nos mostrou que a resistência mecânica desses vidros tendem a diminuir com o aumento da conectividade da rede. Comportamento similar ao encontrado, recentemente, por Kilinc *et at.* [70]. Os autores investigaram os efeitos da substituição de SiO_2 por óxidos alcalino terrosos (Ca e Mg) nas propriedades mecânicas, em função do índice de polimerização determinados por espectroscopia Raman.

[6]Do inglês: Indentation Size Effect.
[7]Do inglês: Inward diffusion.

4.3.2 Elasticidade - Modulo de Young

O módulo de elasticidade (E) dos vidros foram obtidos utilizando o mesmo procedimento experimental adotado para as medidas de dureza. Os valores foram calculados de acordo com a teoria de O-P, por meio da equação 2.59. As figuras 4.6 (a) e (b) mostram os valores do módulo (E), em função da profundidade de contato e do número de oxigênios não ligados, respectivamente.

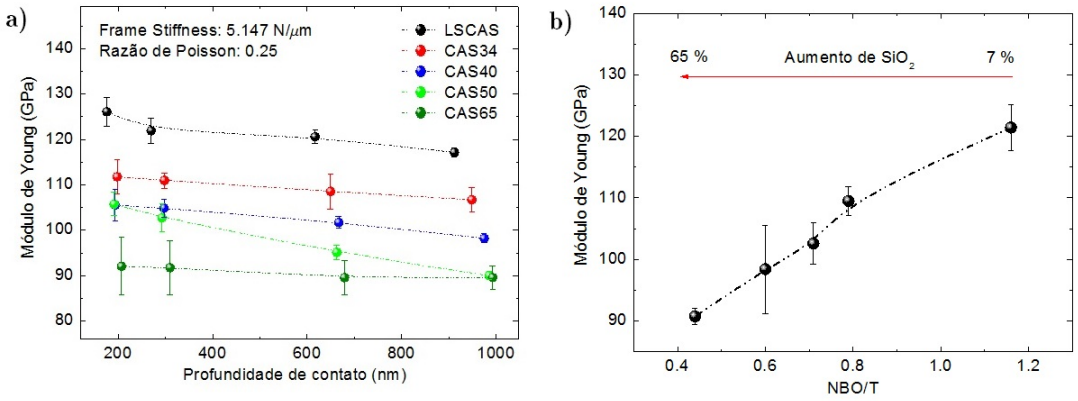

Figura 4.6: a) Módulo de Young, em função profundidade de contato. b) Média ponderada de E, em função de NBO/T.

Observamos um acréscimo praticamente linear de E com a substituição de SiO_2 por Al_2O_3, ou seja, com o acréscimo dos NOBs. A elasticidade é considerada como a medida de rigidez do material que depende, principalmente, da composição química e das forças interatômicas. A dependência das propriedades elásticas em vidros aluminossilicatos foi investigada por Cherng *et. at.* [71], com dados provenientes das espectroscopias Brillouin e Raman. Entre os vidros estudados, os do tipo Basalto com concentração de sílica variando de 40 à 70 % e NBO/T de 0,44 à 1,05 eram semelhantes aos reportados nesse trabalho, exceto pela presença de outros formadores de rede como Ti^{4+} e P^{5+}. Em primeiro instante, eles determinaram o grau de polimerização de cada amostra em função da população de Q^n. Em seguida, por meio das medidas Brillouin, os valores de E foram determinados e relacionados com as propriedades físicas (densidade) e estruturais (NBO/T). Eles constataram que a elasticidade aumentou de forma praticamente linear com o acréscimo de NBO/T. Entre 0,44 e 1,05, os valores foram de 70 à 82 GPa. Coerente com o gráfico da figura 4.6.b), similar comportamento pode ser verificado para nossas matrizes. Ademais, demonstram uma apreciável concordância de resultados apurados por diferentes técnicas:

Experimentos ópticos (Brillouin) e mecânicos (nanoindentação). Vale ressaltar, que os valores determinados são superiores em relação a literatura (aproximadamente 10 GPa maiores) [6]. Nas medidas de E, consideramos a razão de Poisson constante (0,25) para todas matrizes. No entanto, é conhecido que ν diminui com o aumento concentração de SiO_2. Entre 40 e 70 %, por exemplo, Lin e Liu [71] observaram uma redução de 0,27 à 0,23. Isso pode ter levado a pequenos desvios nos valores finais de E.

Do ponto de vista estrutural, e com base na abundância relativa de espécies Q^ns, podemos concluir que o Módulo de Young depende, essencialmente, da soma Q^3 + Q^4. Quanto maior esse valor, mais compressível é o vidro[8]. Em outras palavras, o excesso de Q^1 e Q^2 nas amostras com menor concentração de sílica (principalmente LSCAS) pode contribuir para uma menor contração volumétrica, devido a variações de ângulos e comprimentos das ligações dos TO_4.

[8]Devemos lembrar que o aumento de NBO/T deve ser entendido com um redução das unidades Q^4.

CAPÍTULO 5

Espectroscopia Raman *in situ*: célula DAC

Como observamos nos resultados da seção anterior os espectros Raman e, portanto, a estrutura dos vidros são significantemente influenciados de acordo com a composição das matrizes. A análise precedente, realizada em função da composição, é denominada Abordagem Química (*Chemical Approach*). Para somar informações sobre a estrutura e otimizar a eficiência das matrizes vítreas um segundo método de análise pode ser considerado. Esse método envolve a mudança das ligações e ângulos dos tetraedros TO_4 induzidos pela aplicação de altas pressões, caracterizada como Abordagem Física (*Physical Approach*). A vantagem desse método é a possibilidade do estudo da variação da estrutura sem alteração da composição química do vidro [12]. Ou seja, não é necessária um sintetização de uma vasta série de amostras.

Em particular, focamos nos estudos dos vidros submetidos a altas pressões hidrostáticas envolvendo a célula de bigorna de diamante (DAC)[1]. O estudo das modificações estruturais induzidas em vidros após solicitações mecânicas é fundamental não só para estudar as variações nos ângulos inter-tetraédrico, mas também para obter informações sobre a conectividade das redes. Apesar disso, exceto para vidros como SiO_2 [13], $CaAl_2O_3$ [14] e $CaMgSi_2O_6$ [15], medidas *in situ* Raman, à temperatura ambiente e a alta pressão, são raramente reportadas.

5.1 Ciclos de compressão e descompressão do vidro

Entre as amostras, três foram submetidas a pressão para análise *in situ* de condições extremas: LSCAS, CAS34 e CAS65. Essa escolha justificou-se pela ideia de

[1]Do inglês: Diamond Anvil Cell.

estudar as modificações, nos limites extremos de polimerização (CAS65) e despolimerização (LSCAS), bem como a faixa intermediária, nesse caso a amostras CAS34. Além disso, escolhemos as amostras não dopadas a fim de evitar efeitos indesejados de luminescência.

5.1.1 Matriz vítrea LSCAS

A figura 5.1 dispõe os espectros micro-Raman *in situ* do vidro LSCAS, durante ambos os ciclos de compressão e descompressão. A pressão máxima aplicada foi de 19,08 GPa, que é o limite de uma compressão quase-hidrostática quando argônio é utilizado como meio transmissor de pressão. Os espectros foram subtraídos por uma linha de base experimental devido à emissão do diamante. Para isso, o feixe laser foi focado numa região afastada da amostra, e a curva de luminescência era obtida (na mesma região do espectro Raman em questão).

Durante a obtenção dos espectros *in situ*, tomamos o cuidado para garantir que o espalhamento Raman fosse obtido nas mesmas condições. Utilizamos sempre a mesma potência no laser, mesma condições de foco (d.o.f[2] de ∼8 μm), tempo de coleta (180 s), número de medidas (10) e uma reprodutividade das dimensões do feixe laser na amostra(cintura do feixe de ∼1,3 μm).

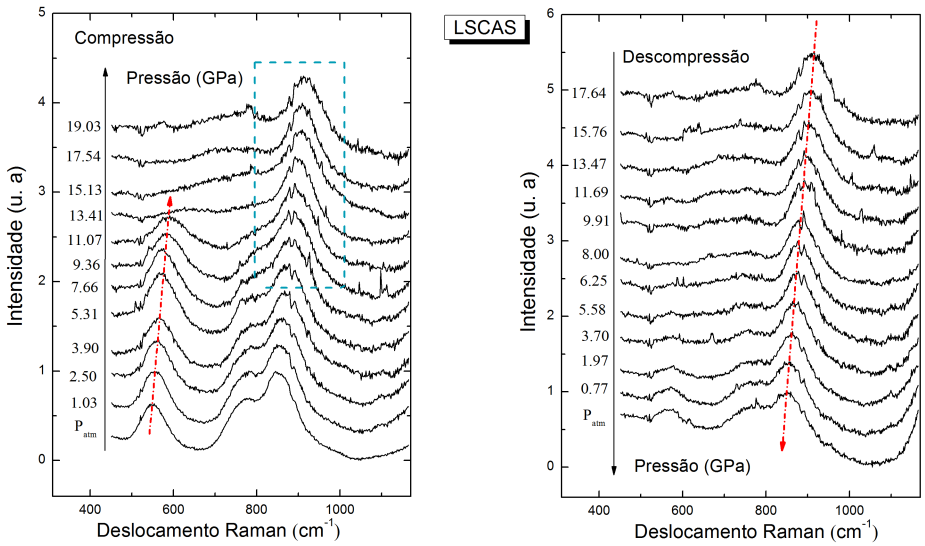

Figura 5.1: Espectro Raman *in situ* da amostra LSCAS durante sucessivos ciclos de compressão e descompressão.

[2]Do inglês: Depth of field

Durante a compressão até aproximadamente 8 GPa, os espectros apresentaram leves modificações. A banda principal diminuiu em intensidade e deslocou para maiores frequências. Nesse regime de pressão, a largura à meia altura (FWHM)[3] da MB variou ente 70 and 80 cm^{-1}, atingindo um máximo de 95 cm^{-1} em 11,1 GPa, antes de desaparecer completamente. Para vidros aluminossilicatos de cálcio essa banda é comumente atribuída a movimentos das ligações T-O-T (T = Al ou Si). Uma vez que a concentração de sílica nesse vidro é relativamente baixa, podemos relacionar essa banda principalmente a ligações de Al-O-Al. O deslocamento dessa banda para maiores frequências é consistente com o fechamento dos ângulos inter-tetraédricos dessas ligações, devido ao aumento da pressão [16, 31, 33]. Além disso, a redução da intensidade dessa banda é uma indicação que as ligações estão sendo destruídas ou severamente modificadas [14].

O pico da banda observada na região >700 cm^{-1} se desloca 50 cm^{-1} para maiores frequências quando a pressão aumenta de 0 para 19,0 GPa. Nessa região, FWHM se mantém praticamente constante ($\sim$160 cm^{-1}) até 8 GPa, seguido de uma queda importante para 135 cm^{-1} em 9,4 GPa. O ombro que se encontrava inicialmente centrado em 765 cm^{-1}, no lado esquerdo da banda, desaparece ou sobrepõe-se com a banda 850 cm^{-1}. Após a descompressão, uma reversibilidade parcial da banda foi verificada.

Em suma, as mudanças apresentadas nos espectros para pressões acima de 11 GPa foram acentuadas. A banda principal praticamente desapareceu e a banda na região de alta frequência mudou completamente, em forma e intensidade. Antes de discutir essas mudanças é interessante retomar as atribuições relacionadas à tais bandas. Normalmente, as bandas observadas na região de alta frequência não são estudas em experimentos de alta pressão, uma vez que as bandas do etanol, principal meio transmissor de pressão utilizado, estão na mesma região e podem "mascarar" os resultados. No entanto, como nesse trabalho usamos o argônio como meio transmissor, esse domínio pôde ser analisado, sem que o espectro do meio transmissor influenciasse no da amostra.

As banda na região de altas frequências são relacionadas às vibrações Al-O. Em particular, a banda centrada em 790 cm^{-1} é relacionada a espécies Q^2 e a em 850 cm^{-1} à Q^3 dessas vibrações de estiramento. A razão entre essas duas bandas foi alterada substancialmente com a pressão, princialmente pela diminuição abrupta da banda em torno de 790 cm^{-1}. Essa banda fornece informações sobre as coordenações

[3]Do inglês: Full width at half maximum.

do Al e Si e a banda centrada em 850 cm^{-1} sobre a reorganização das espécies Q^ns induzidas pela pressão.

Daniel *et al.* [14] reportaram resultados sobre a compressão do vidro aluminato de cálcio e observaram que para pressões maiores que 10 GPa o espectro Raman era dominado por uma banda em torno de 750 cm^{-1}, a qual foi relacionada com um aumento da coordenação dos íons de Al. De forma análoga, de acordo com o gráfico da figura 5.1, podemos associar a modificação brusca do espectro Raman nessa região com uma reorganização da estrutura. Sugerimos que para a matriz LSCAS, pressões superiores a 11 GPa induzem um aumento na coordenação do alumínio ($^{[5]}$Al e $^{[6]}$Al). No trabalho de Daniel *et al.* [14] os autores investigaram apenas a região de baixa e média frequência do espectro Raman. Nesse trabalho de tese, estudamos adicionalmente a região de altas frequências que forneceu informações complementares sobre a relação entre a coordenação dos elementos da matriz e da polimerização do vidro (distribuição das unidades de Q^ns). O desaparecimento da banda inicialmente centrada em 765 cm^{-1} (lado esquerdo da banda em alta frequência), sem qualquer modificação importante da contribuição direita da banda (relacionada a Si em Q^2 e Al Q^4) sugeriu que essas unidades eram as primeiras a se coordenarem.

5.1.2 Matriz vítrea CAS34

Na figura 5.2 estão plotados os espectros micro-Raman *in situ* do vidro CAS34. Realizamos os ensaios experimentais nas mesmas condições que da medidas da LSCAS.

Em geral, o espectro Raman da amostra CAS34 distinguiu-se da LSCAS, principalmente na região de alta frequência. Como já discutimos isso ocorre devido a maior presença de T=Si. A banda principal, no entanto, apresentou o mesmo comportamento durante os ciclos de compressão/descompressão: um deslocamento para maiores energias, bem como um decréscimo de intensidade. Já as modificações, na forma, da banda em alta frequência não foram tão acentuadas como no caso da LSCAS, mas um importante deslocamento pôde ser verificado.

Entre 0 e 8 GPa, a FWHM da MB manteve-se praticamente constante, ∼140-150 cm^{-1}, e então aumentou para 230 cm^{-1} à 11,8 GPa, antes de desaparecer completamente. O surgimento da banda em 750 cm^{-1} foi menos pronunciada do que no caso de LSCAS. No caso da banda em altas frequências, não observamos um deslocamento importante, a pico variou entre 925 e 929 cm^{-1} no intervalo de pressão. Em

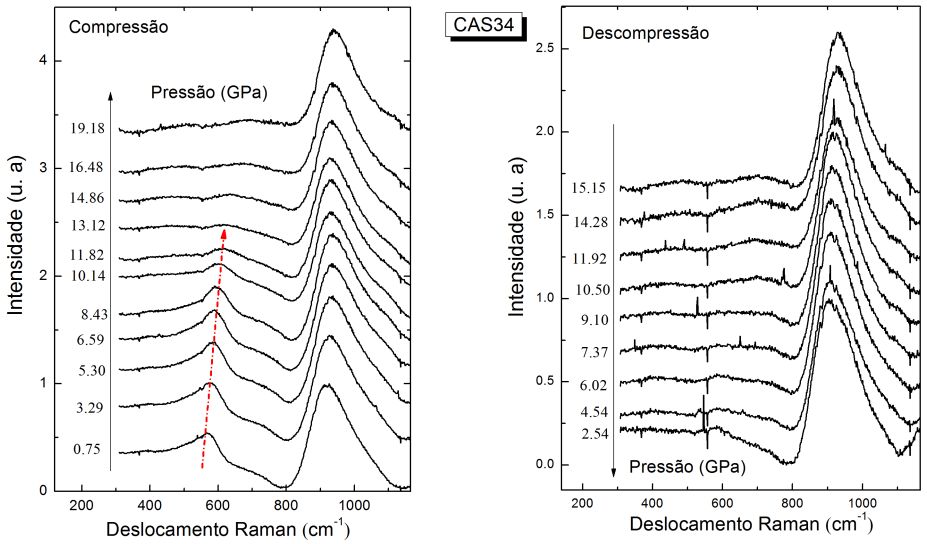

Figura 5.2: Espectro Raman *in situ* da amostra CAS34 durante sucessivos ciclos de compressão e descompressão

relação a forma, FWHM manteve-se praticamente constante (147 cm^{-1}) até 8 GPa, e para maiores pressões apenas um leve deslocamento para menores frequências foi observado.

Concluímos que a evolução da MB, em função da pressão, é muito semelhante ao comportamento observado para a LSCAS. Porém, a banda em $\sim$ 750 cm^{-1} é menos intensa. Isso é razoável uma vez que a quantidade de Al_2O_3 é menor nessa matriz e, consequente, a quantidade de Al disponíveis para se aumentarem as coordenações também é inferior.

5.1.3 Matriz vítrea CAS65

A fim de analisar as alterações em toda a faixa de concentração de SiO_2, depois de obter os resultados paras as amostras pobres em sílica (LSCAS) e intermediárias (CAS34), a figura 5.3 mostra os espectros das amostras abundantes em Si (CAS65).

No caso da amostra CAS65, as evoluções em função da pressão foram bastante diferentes das observados para as amostras LSCAS e CAS34. A análise do comportamento foi considerada em dois regimes de pressões. No primeiro (0-8 GPa), FWHM da MB diminuiu de 219 à 148 cm^{-1}. No segundo região (8-14 GPa) houve um aumento linear de 148 à 245 cm^{-1}. Além disso, um ombro na começou aparecer em $\sim$ 350 cm^{-1}.

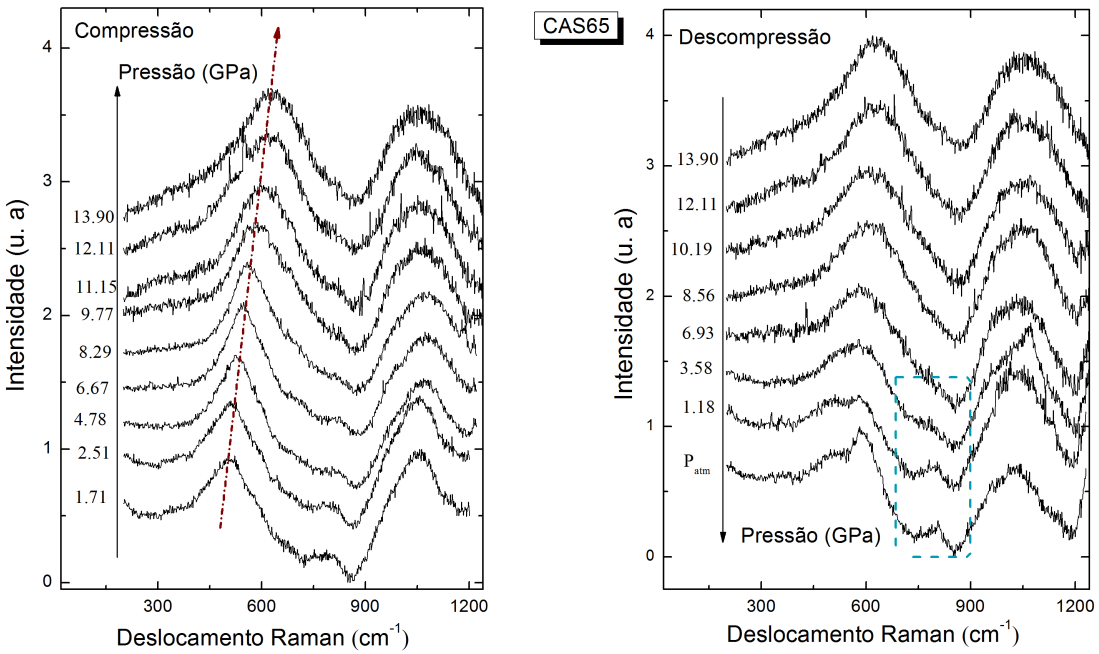

Figura 5.3: Espectro Raman da amostra CAS65 durante sucessivos ciclos de compressão e descompressão

A banda centrada na região intermediária do espectro Raman (∼800 cm^{-1}) alargou-se rapidamente e reduziu em intensidade. A FWHM aumentou bruscamente de 90 a 220 cm^{-1}, antes de desaparecer ou sobrepor com a MB em ∼8-9 GPa. Apenas pequenas variações na posição da banda em alta frequência foram observados durante os ciclos de compressão e descompressão.

Um pico inesperado em ∼606 cm^{-1} foi observado no final do ciclo de descompressão. Uma possível razão para este pico é uma redistribuição no número de tetraedros nos anéis da rede, que foi melhor discutido na seção de densificação permanente.

5.2 Evolução da Banda principal T-O-T (T= Al, Si)

Para melhor analisar a evolução da MB, em função da pressão, identificamos os picos máximos relacionados a cada pressão e construímos o gráfico da figura 5.4.

Ao longo da compressão, o pico da MB das três amostras se deslocaram no curso de altas frequências do espectro Raman. O deslocamento não foi linear e a evolução das posições diferiram substanciavelmente uma da outra. Já apontamos que

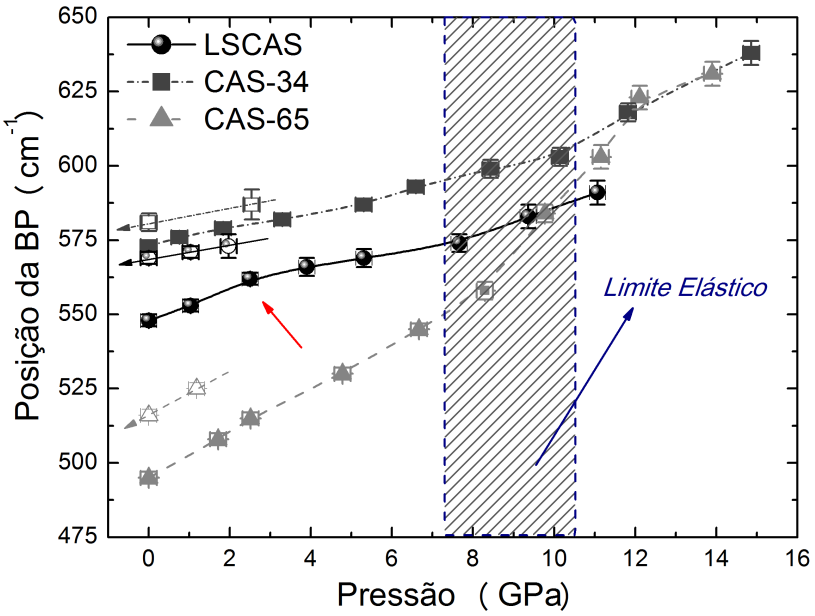

Figura 5.4: Posição da banda principal em função da pressão. O símbolos sólidos identificam o processo de compressão, enquanto os abertos o de descompressão. As linhas são apenas guias visuais.

esse comportamento é relacionado ao fechamento dos ângulos inter-tetraédricos da ligação (T-O-T). Devido a quantidade de SiO_2 ser diferente em cada matriz, o ângulo inicial dessa ligação é distinto, e consequentemente, a velocidade de fechamento, com a pressão, também será.

A amostra LSCAS apresentou um visível ponto de inflexão em 2.5 GPa. Estudos de espectroscopia Raman e Brillouin em vidro de sílica, mostraram que nesse tipo de vidro, um importante decréscimo do ângulo inter-tetraédrico θ é sempre observado entre 2 e 3 GPa. Por outro lado, sabe-se que adição de modificadores de rede, os quais promovem a depolimerização do vidro, torna essa anomalia cada vez menos provável [17, 72]. No entanto, o que percebemos em nossas matrizes é que a anomalia foi mais evidente para o vidro mais despolimerizado (LSCAS), enquanto para os vidros com composição mais próxima do vidro de sílica, essa inflexão é bastante discreta. Essa mudança abrupta vem sendo correlacionada a uma anomalia elástica devido a um comportamento anômalo da constante elástica, um mínimo no módulo de compressibilidade a 2.5 GPa [17, 72].

O outro ponto de descontinuidade, faixa destacada na figura 5.4, pode estar relacionado a passagem do regime elástico para o plástico [13, 16]. Em teoria, pres-

sões maiores que esse limite deve causar uma densificação permanente na amostra. Observamos que evolução dos picos durante o ciclo de descompressão, apresentam valores sempre maiores, em relação os ciclo de compressão. Além disso, quando a pressão atmosférica é alcançada novamente, e a célula é aberta, o pico dessa banda é sempre diferente que antes do ciclo, confirmando assim a mudança permanente na estrutura do vidro. Os valores dentro dessa faixa (7,5-10,5 GPa) estimaram o limite elástico em nossas matrizes. No entanto, para estabelecê-los precisamente, uma série de experimentos de compressão e descompressão devem ser realizada no domino elástico. Ou ainda, por meio de medias de espectroscopia Brillouin.

5.3 Modelo de força central em função da pressão

Como observamos na figura 5.4, as posições das bandas T-O-T não apresentaram linearidade com a concentração de SiO_2. Comparado com a LSCAS, enquanto para a amostra CAS34 houve um aumento nesses valores, a CAS65 mostrou uma importante redução. Isso pode estar diretamente relacionado com a contante de força de estiramento α. Como podemos observar na tabela 4.3 a amostra CAS65 apresentou um valor substanciavelmente maior (512 Nm) que a LSCAS (391 Nm). Deschamps *et al.* [18] propuseram um parâmetro, designado por σ, para estabelecer uma relação entre a curva Raman e uma pressão máxima. Ele é obtido pela integração do sinal Raman I(ω) numa região específica de frequência ($\omega_1 - \omega_2$), de modo que:

$$\frac{\int_{\omega_1}^{\sigma} I(\omega)d\omega}{\int_{\omega_1}^{\omega_2} I(\omega)d\omega} = \frac{1}{2} \tag{5.1}$$

A evolução desse parâmetro nos forneceu uma ideia mais precisa da distribuição angular média, pois a integral é calculada na região de interesse, de modo que todas as contribuições angulares diferentes são tomadas em conta. Foi possível calcular σ apenas para os espectros comprimidos até 11,07 GPa. A mudança abrupta da eventual sobreposição das bandas após esta pressão impossibilitou o cálculo deste parâmetro até a pressão máxima. No apêndice A2 apresentamos de forma detalhada como esse parâmetro foi obtido.

A figura 5.5 apresenta a evolução de σ, em função da pressão, para as amostras LSCAS, CAS34 e CAS65.

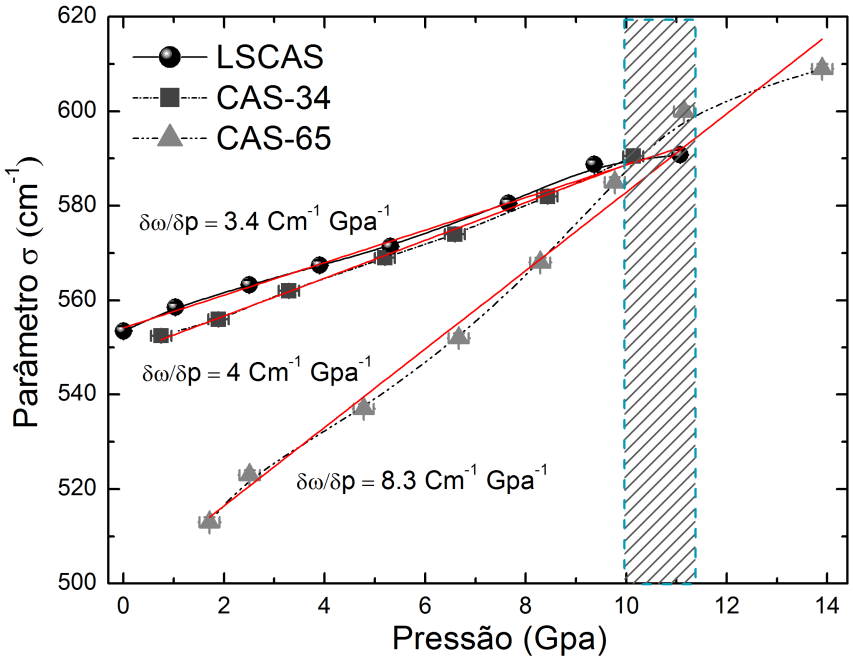

Figura 5.5: Ângulo inter-tetraédrico em função da pressão das amostras LSCAS, CAS34 e CAS65.

Observamos que, diferente dos valores dos picos da MB (ver figura 5.4), o parâmetro sigma apresentou um comportamento contínuo em função da concentração de SiO_2. Pelo menos até 10 GPa, maior a quantidade de sílica, menor os valores de σ.

Como esse parâmetro representa a evolução global da banda, e portanto a evolução da banda gaussiana[4] ω_1, utilizamos-o para computar os valores representativos dos ângulos inter-tetraédricos, em função da pressão. Para isso usamos os valores de α, listados na tabela 4.3. Os resultados nos permitiu plotar a variação média do ângulo inter-tetraédricos em função da pressão, como representado no gráfico da figura 5.6.

A variação do θ, induzida pela pressão, mostrou um comportamento linear. A taxa $\delta\theta/\delta P$, obtida pela inclinação da curva, diferiu uma da outra. Observamos que $\delta\theta/\delta P$ da amostra CAS65 é praticamente o dobro comparada com as amostras LSCAS e CAS34. Estudos de simulações computacionais em rede vítrea do tipo aluminossilicato de cálcio mostraram que para baixas concentrações de sílica a estrutura é formada, majoritariamente, por anéis com 4 tetraedros (*4-membered*

[4]Do modelo de força central.

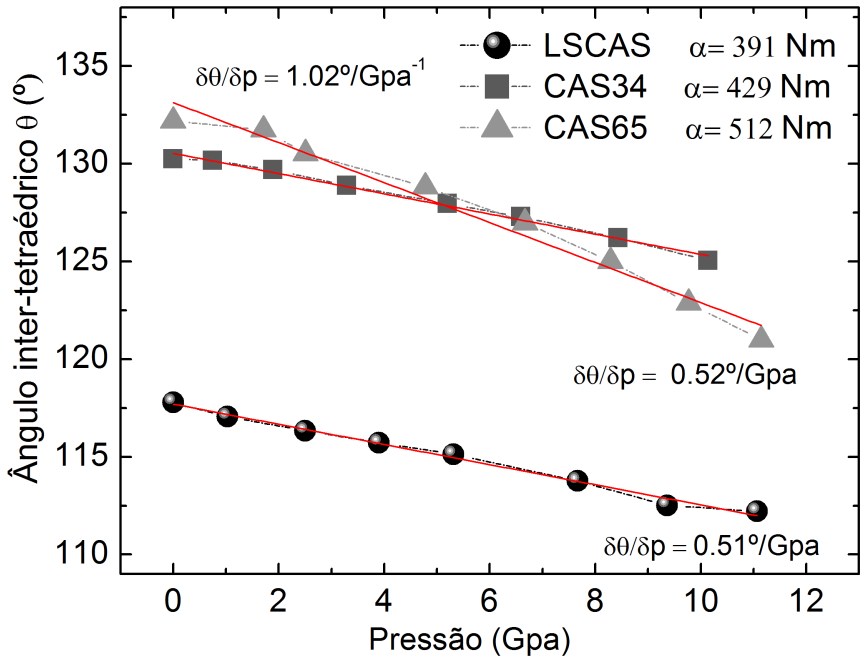

Figura 5.6: Parâmetro sigma das amostras LSCAS, CAS34 e CAS65, em função da pressão.

rings) [41]. Esse fato pode estar relacionado com o baixo valor médio dos ângulos das ligações T-O-T. Na medida que Al é substituído por Si há uma possível abertura desses ângulos e uma conversão de anéis com 4 para 5 tetraedros. Sendo assim, podemos supor que a baixa taxa da variação notada para a amostra LSCAS e CAS34 ocorreu em virtude da grande rigidez dos pequenos anéis e a rápida taxa observado para a amostras CAS65 refletiu o alto grau de flexibilidade das ligações Si-O-Si.

5.4 Coordenação dos íons de Alumínio

Nas seções anteriores, apontamos o surgimento da banda em ∼750 cm^{-1} como uma possível modificação na coordenação dos íons de alumínio. Para melhor verificar as alterações que surgiram após 11 GPa, plotamos na figura 5.4 a diferença entre os espectros obtidos em pressões acima de 11,07 GPa e o espectro à 9,36 GPa, tomado como referencia. Essa relação permitiu examinar o real comportamento das intensidades do espectro Raman com o aumento da pressão.

Notamos uma redução relativa da MB, assim como da banda relacionada às espécies Q^3. O acréscimo da intensidade em torno de 730 cm^{-1} foi um pouco abaixo

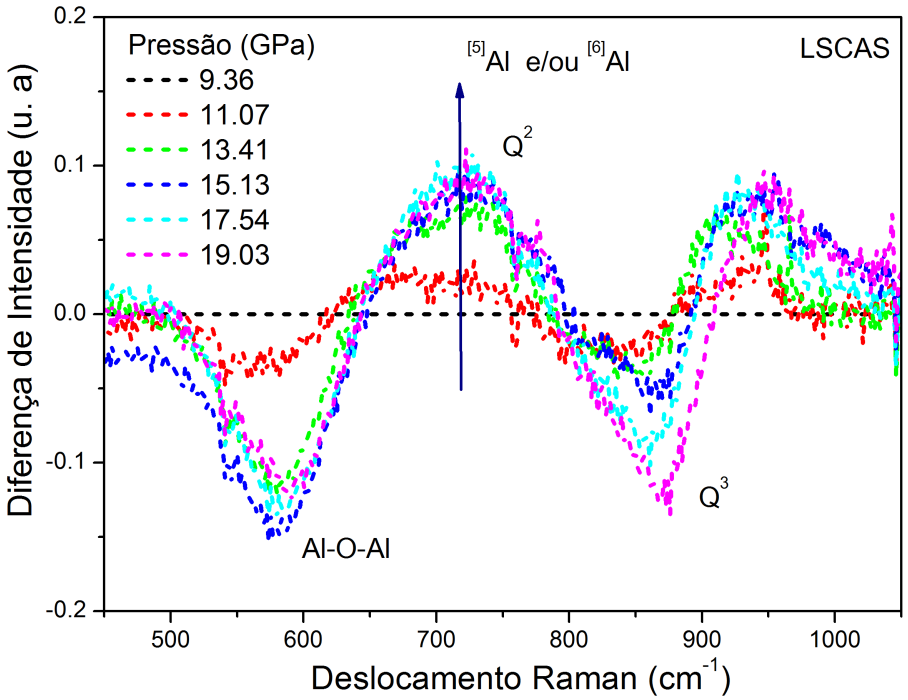

Figura 5.7: Intensidade relativa dos espectros Raman das amostras obtidas em pressões maiores que 9.36 GPa, tomando esta como referência.

da frequência relacionada à espécie Q^2, indicando-nos que esse aumento poderia ser consequência de outro fenômeno, além de maior número de espécies Q^2. Merzbacacher *et al.* [73] estudaram a compressão do vidro aluminato de cálcio ($CaAl_2O_4$) e observaram que para uma pressão superior a 10 Gpa, uma banda centrada em 750 cm^{-1} começava a dominar o espectro. O aparecimento dessa banda foi relacionado ao aumento da coordenação dos íons Al, ou seja, presença de $^{[5]}Al$ e $^{[6]}Al$ na estrutura. Em analogia, sugerimos que o aparecimento da banda em 730 cm^{-1} é devido à promoção de íons de alumínio para maiores coordenações.

5.5 Estudos das espécies Q^n(s) e NBO(s) em função da pressão

A evolução do grau de polimerização pode ser acompanhada por meio do estudo da proporção relativa de espécies Q^n(s). Sendo assim, a região de alta frequência (800-1200 cm^{-1}) foi minuciosamente investigada, em função do aumento de pressão. Em particular, realizamos um estudo detalhado das espécies Q^n(s) para a amostra

CAS34. Esta amostra foi escolhida por apresentar escpectros com melhor relação resolução e intensidade, facilitando os ajustes da deconvolução gaussiana.

Nessa amostra, T pode ser Al ou Si em que a espécie Q^3 é a mais provável. Por outro lado, a presença de Q^2 deve ser considerada. Com os resultados obtidos pelo ajuste gaussiano e atribuições das bandas que se sobrepõem para resultar no espectro, a figura 5.8 foi construída. Para isso, a área da banda deconvoluida foi determinada, no mesmo modo que a figura 4.2, mas agora numa única amostra em diferentes pressões. Os símbolos R1, R2 e R3 das bandas, inicialmente centradas em 890, 945 e 1033 cm^{-1}, são vinculadas as ligações T-O com 2, 3 e 4 oxigênios não-ligados, respectivamente.

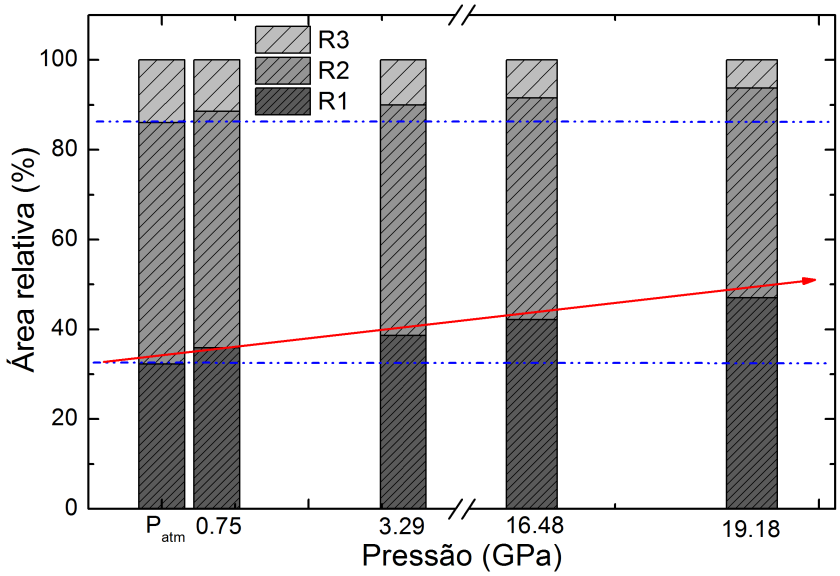

Figura 5.8: Área relativa calculada pela integral da deconvolução da banda, na região de alta frequência, da amostras CAS34.

Verificamos que o aumento da pressão provocou um acréscimo das áreas relativas R1 e um decréscimo de R3. Isso significa que compressão do vidro causou um aumento das espécies com dois e três oxigênios ligados, ao custo de uma diminuição das unidades com quatro BOs (Q^4). Isso ocorreu devido a possível quebra das ligações T-O-T, levando a maior presença de NBOs.

Análise similar para as demais matrizes não puderam ser realizadas. No caso de LSCAS, a proximidade das bandas atribuídas à ($^{[5]}$Al e $^{[6]}$Al) e Q^2 tornou o ajuste um tanto quanto difícil, uma vez que houve uma sobreposição dessas bandas no regime de alta pressão. No caso da amostra CAS65, além do problema da relação

sinal ruído, havia uma complicação adicional devido a sobreposição das unidade Q^4 com a da luminescência do diamante que começou a aparecer em maires pressões. Sendo assim, limitamos nossa análise à amostra CAS34.

5.6 Densificação permanente

Como discutimos nas seções anteriores, dependendo da pressão aplicada, modificações permanentes podem ser induzidas na estrutura dos vidros. A figura 5.9 corresponde ao espectro Raman *ex-situ* antes (não-densificado) e depois da descompressão (densificado), obtidos após a abertura da célula DAC. As pressões máximas atingidas foram 19,0 GPa para a LSCAS, 19,2 GPa para a CAS34 e 13,9 para a CAS65.

A intensidade relativa entre as bandas na região de baixa e alta frequência se mostraram bastante sensíveis ao processo de densificação. Como os espectros foram normalizados pelo valor máximo, é fácil verificar que a intensidade relativa entre a MB e a banda T-O foi severamente afetada após o processo. A razão entre essas duas bandas aumentou de 2 para 4,5 no caso das amostras LSCAS, de 1,9 para 4,5 para a CAS34 e 1,4 para 1,9 para a CAS65.[5]

Com interesse de quantificar o deslocamento e o alargamento das bandas, a tabela 5.1 lista os valores dos picos (x em y_{max}), centroide e FWHM para as amostras, antes e depois de densificados.

[5]Vale ressaltar que no caso da amostra CAS65, devido a limitações experimentais, a pressão máxima atingida foi significadamente inferior ($\sim$ 6 GPa menor).

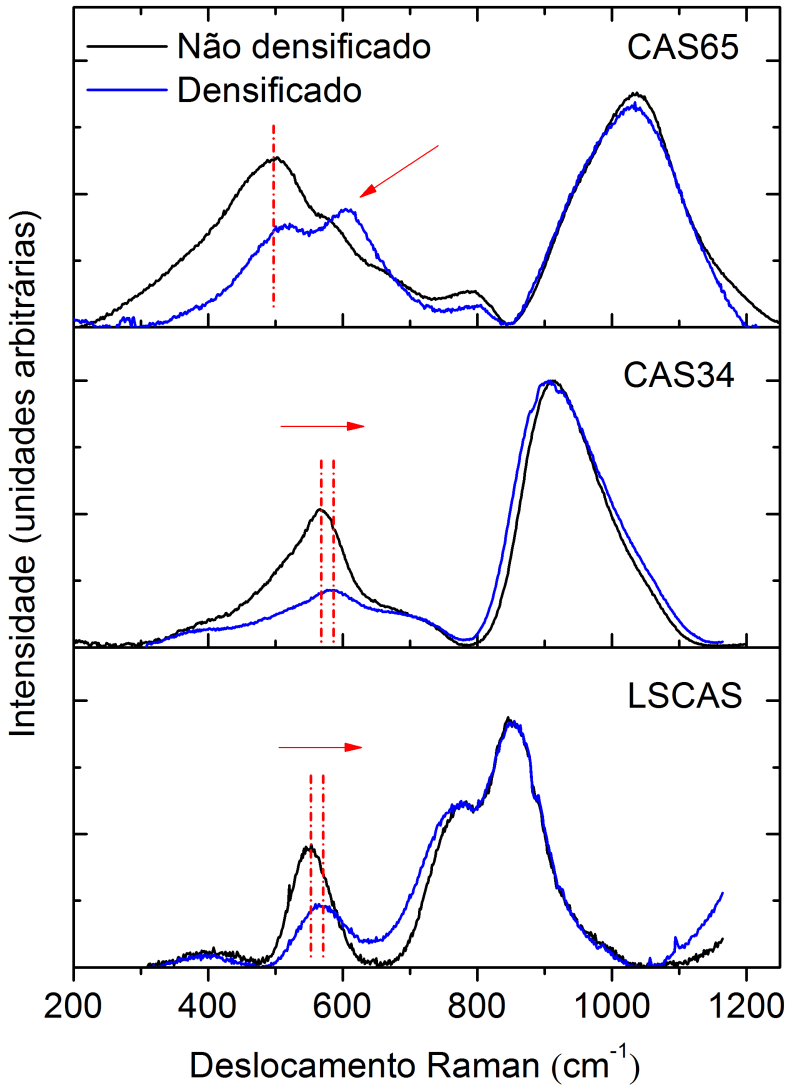

Figura 5.9: Espectro Raman das amostras LSCAS, CAS34 e CAS65, antes e depois da compressão máxima. Medidas *ex situ* em temperatura ambiente.

Tabela 5.1: Posição do pico, centroide e largura a meia altura das banda, em baixa e alta frequência, das amostras antes e depois do processo de densificação.

Amostra		Baixa frequência (cm^{-1})			Alta frequência (cm^{-1})		
		x em y_{max}	Centroide	FWHM	x em y_{max}	Centroide	FWHM
LSCAS	Antes	548	556	68	847	833	158
	Depois	569	566	69	848	827	166
CAS34	Antes	573	550	123	912	942	147
	Depois	581	572	236	906	940	159
CAS65	Antes	495	516	219	1034	1032	179
	Depois	516*	566	211	1333	1022	186

*Divisão da banda com um pico adicional em 606 cm^{-1}.

Assim que a pressão foi retomada à condições ambiente, ambos o pico da MB e centroide deslocaram para maiores valores de frequências. A largura dessa banda apresentou comportamento similar, em geral aumentou com a densificação. Para as amostras LSCAS e CAS65, por exemplo, FWHM permanece praticamente inalterado. No caso da amostra CAS34 há uma aumento significativo (113 cm^{-1}) após a densificação. Na verdade, esse valor não representava um alargamento exclusivo da MB. A banda em 750 cm^{-1}, devido a nova coordenação do Al, aumenta com o processo e sua sobreposição com a MB leva a um valor equivocado de FWHM. Para melhor investigar a região da MB, plotamos a figura 5.10, obtida a partir da figura 5.9, após uma subtração de linha de base na região de baixa frequência.

Nenhuma modificação significante, na forma, foi observada na região de alta frequência. Isso é uma indicação de os movimentos de estiramento Si-O e Al-O são poucos afetados pela densificação permanente, como reportado por outros autores [74]. Globalmente, o pico e centroide das bandas T-O se deslocam para menores frequências. Estudando vidros com composições similares e, portanto, grau de polimerização comparáveis, Poe *et al.* [74] mostraram, por meio de frequências vibracionais calculadas, que as bandas das vibrações Si-O-Si crescem em frequência, em função da pressão de síntese. Além disso, eles observaram que o fechamento do ângulo dessas ligações acontece simultaneamente com a elongação da banda Si-O, fazendo com que a banda se desloque para menores frequências, de acordo com nossos resultados.

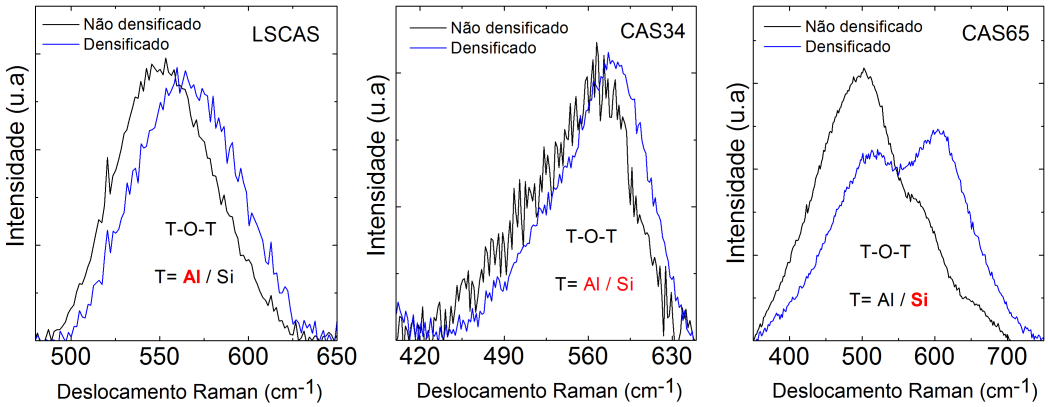

Figura 5.10: Espectro Raman na região da banda principal das amostras LSCAS, CAS34 e CAS65, antes e depois da compressão máxima. Medidas *ex situ* em temperatura ambiente.

Para o espectro das amostra CAS65 densificada, um pico adicional em torno de 606 cm^{-1} foi verificado sobreposto à banda principal. Em vidro de sílica puro, um pico nessa região é esperado, alusivo ao movimento respiração do oxigênio nas espécies com 3 anéis planares, chamada de pico defeito D_2 (*defect peak*) [19,64]. Considerando que a quantidade de sílica nesse vidro é alta, assumimos essa mesma atribuição. Comparada com a banda (D_2) do vidro de SiO_2, essa banda é mais larga e menos intensa, sugerindo que no nosso sistema CAS65 os anéis estão mais desordenados, em termos de distribuição do ângulo inter-tetraédrico, e com a presença de tetraedros do tipo AlO_4 dentro dos anéis [75].

Estudos sobre o efeito da pressão em vidros puros SiO_2 e GeO_2 [13, 19, 76] evidenciaram a preferência de uma distribuição de pequenos anéis nos tetraedros. Do contrário, o pico em torno de 495 cm^{-1} (pico defeito D_1) dominaria a região de baixa frequência do espectro, o que estaria relacionado com a preferência de uma rede composta por 4 anéis.

Concluímos, portanto, que a densificação do vidro levou a um preferência na formação de redes com 3 anéis nos vidros com alto teor de Si, e para as amostras com pouca Si as principais mudanças devido a densificação estão relacionadas com o decréscimo na intensidade da MB, ou seja, mudanças nos ângulos inter-tetraédricos. Para estas amostras, é o desaparecimento do das vibração T-O-T que parece acontecer e não uma modificação da distribuição de anéis.

CAPÍTULO 6

Processo de SHPT na obtenção de vitro-cerâmica

Nesse capítulo colocamos em evidência o processo simultâneo de alta pressão e temperatura (SHPT) como potencial ferramenta para a cristalização homogênea dos vidros nos sistemas CAS e, consequentemente, a produção de vitro-cerâmicas.

Como discutimos na parte introdutória, no sistema vítreo CAS, a cristalização volumétrica homogênea é difícil de ser alcançado apenas por tratamento térmico convencional (HT): a nucleação inicial é superficial e provoca um crescimento heterogêneo de cristais. Outros autores já reportaram essa dificuldade para sistemas SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O) [20]. Segundo os autores, a inicialização de uma cristalização do tipo *bulk* (em todo volume) é a principal barreira na produção de vitro-cerâmicas. Assim, o processo SHPT foi aplicado numa tentativa de obter cerâmicas vítreas transparentes, obtidas por cristalização homogênea. O processo de SHPT consiste em submeter a amostra a um processo simultâneo de pressão e temperatura. Para isso, utilizamos uma prensa de alta pressão do tipo *Belt*. Desde 1954, quando desenvolvida por Tracy Hall, esse dispositivo tem se mostrado o dispositivo mais apropriado para atingir, ao mesmo tempo, elevadas pressões e temperaturas [24, 25].

O processo foi aplicado nas amostras LSCAS e CAS34 (não dopadas e dopadas). As primeiras seções foram dedicadas a caracterização estrutural das fases cristalinas formadas e a comparação das propriedades físicas e químicas antes e depois do processo SHPT. Em seguida, separamos os resultados referentes a cada matriz. No caso da CAS34 um estudo detalhado da influência do processo nas propriedades do Eu^{2+} foi realizado. No caso da amostra LSCAS, priorizamos nossa análise em relação ao Eu^{3+}, uma vez que tal estado de valência foi preferível nessa matriz. De fato, estudos recentes mostraram que o aumento de sílica na matriz promove uma redução do tipo $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$, associado com as mudanças na basicidade óptica e a quantidade de

NBOs [9]. Em particular aplicamos a teoria de Judd-Ofelt para obter informações quantitativas sobre a emissão dessa matriz.

6.1 Difração de Raios-X

Para investigar se o processo SHPT foi eficaz em promover a cristalização do vidro inicial, utilizamos a técnica de Difração de raios X (DRX). A figura 6.1 apresenta os padrões obtidos para as amostras CAS34 e CAS34-SHPT.

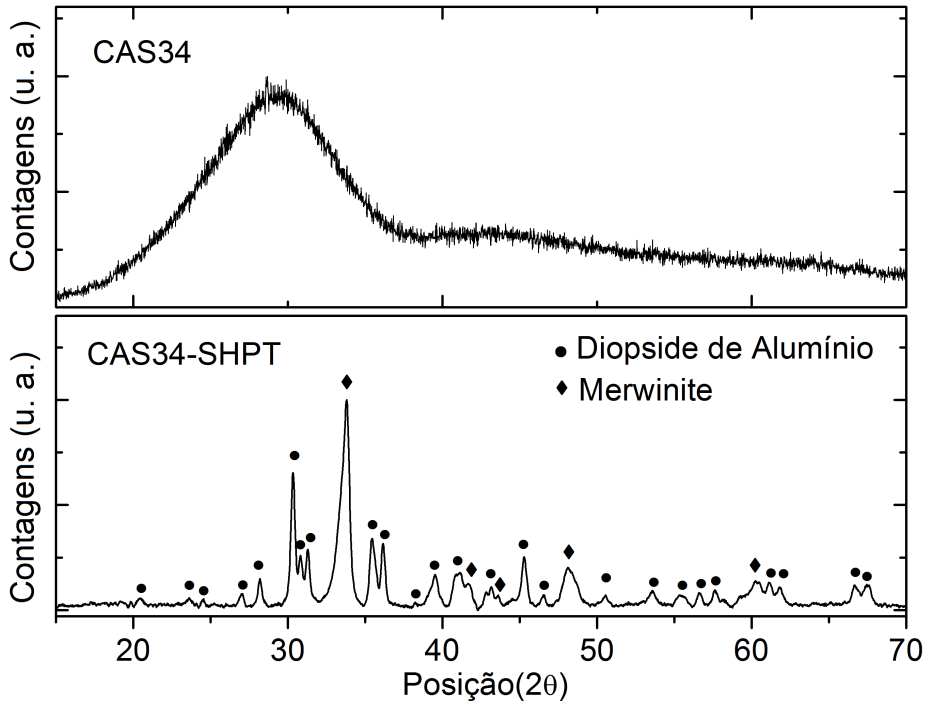

Figura 6.1: Padrões de difração de Raios-X das amostras CAS34 e CAS34-SHPT.

O halo amorfo observado no difratograma da amostra CAS34 confirmou o estado vítreo da mesma. No caso da amostra CAS34-SHPT, picos intensos de difração foram observados. Esses picos foram identificados, principalmente, a fase de diopside de alumínio (JCPDF[1] No. 01-080-0409), os quais dominaram o padrão de difração. Adicionalmente, picos residuais foram identificados como merwinite (JCPDF No. 00-003-1091). Na fase diopside de alumínio, o Al^{3+} está localizado em um sítio octaédrico. Recentes resultados *in situ* sobre o vidro CAS34 mostraram que a elevadas

[1]Do inglês: Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

pressões e temperatura ambiente, o Al modifica de coordenação de 4 para 6 [77]. Portanto, o Al em sítio octaédrico pôde ser pensado como uma assinatura que ocorre a altas pressões. De fato, essa fase não foi observada para a amostra tratada apenas por HT [78].

A figura 6.2 mostra os padrões de DRX da amostra LSCAS antes e depois do tratamento SHPT.

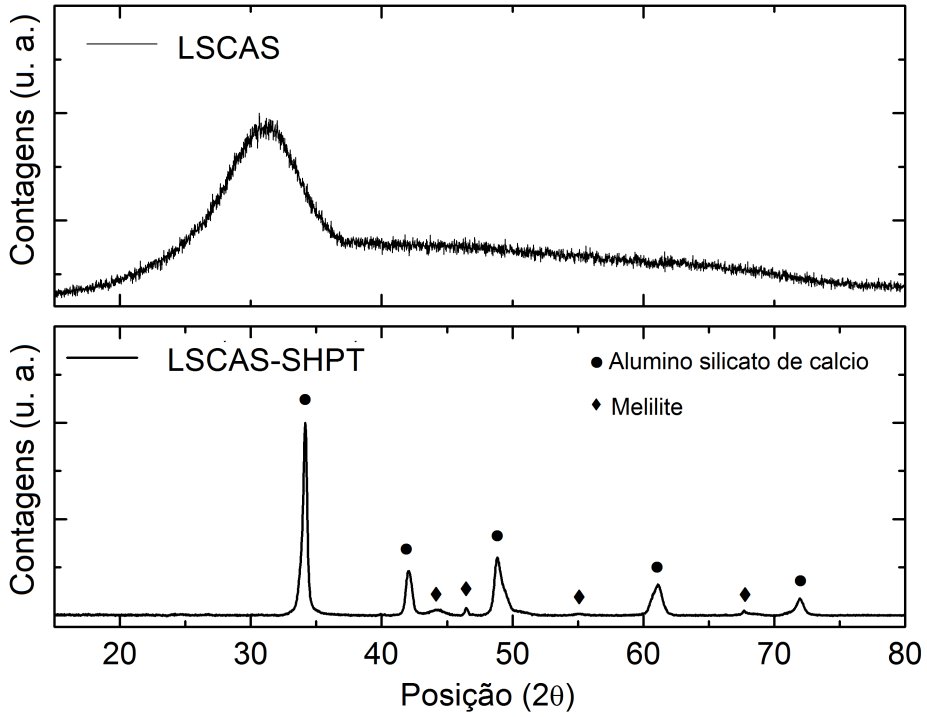

Figura 6.2: Padrões de difração de Raios-X das amostras LSCAS e LSCAS-SHPT.

Assim como para a amostras CAS34, o padrão de difração da amostra LSCAS apresentou absência de picos, sendo formado apenas pelos dois halos largos característicos dos materiais vítreos. Por outro lado, o difratograma da amostra tratada apresentou picos bem definidos. Os mais intensos foram indexados, de acordo com dados do JCPDF, pela fase alumino silicato de cálcio (No. 00-047-0699). Enquanto, os picos residuais foram atribuídos como alumino silicato de cálcio e magnésio do grupo melilite (No. 00-004-0683).

Verificamos que as fases formadas nas matrizes CAS34 e LSCAS, após o processo SHPT, foram completamente diferentes. A cristalização nos vidros da família aluminossilicato de cálcio estão distantes do equilíbrio termodinâmico [79,80]. Sendo

assim, diferentes fases podem ser formadas durante a cristalização. A formação específica de cada fase depende da composição, mas também é fortemente influenciada pelo método e condições de preparação. Em sua tese de doutorado Bouchouicha [81] estudou a cristalização convencional do vidro LSCAS e verificou que a fase formada num tratamento térmico à 900 °C durante 10 horas foi a fase mayenite $Ca_12Al_14O_33$ (ficha JCPDS: 04-015-0818).

6.2 Densificação

A tabela 6.1 apresenta a densidade das amostras antes e depois do processo de pressão e temperatura simultânea. Além disso, a tabela lista os valores da taxa de densificação devido ao processo SHPT, defina por $(\Delta\rho/\rho_0)$.

Tabela 6.1: Densidade e taxa de densificação das amostras CAS34 e LSCAS.

Amostra	Densidade (g/cm^3)	Amostra	Densidade (g/cm^3)	$(\Delta\rho/\rho_0)$
CAS34	2,88	CAS34-SHPT	3,13	8,7 %
LSCAS	2,96	LSCAS-SHPT	3,53	19,3%

Verificamos que a densidade do vidro recuperado, após o retorno à pressão atmosférica, exibiu um valor maior que o inicial. Esse comportamento tem sido reportado por diversos autores, em especial para o caso do vidro de sílica pura [17,33]. No entanto, a taxa de densificação $(\Delta\rho/\rho_0)$ da amostra LSCAS apresentou valor substanciavelmente maior, em relação a CAS34.

Quando um material é comprimido em pressões superiores ao limite de elasticidade, uma densificação permanente é experimentada, sendo esta proporcional a pressão aplicada e, consequentemente, ao volume livre no estado não-densificado. O volume livre pode ser quantificado pela densidade de empacotamento atômico C_g [23,82]. Para o vidro ν-SiO_2 completamente polimerizado ($C_g \approx 0,45$), por exemplo, a taxa de densificação máxima é de 21 %, enquanto que para um vidro soda lime ($C_g \approx 0,52$) a saturação ocorre em torno de 6 % [18]. O valor do empacotamento atômico do vidro LSCAS é menor ($C_g \approx 0,57$)[2] que o do CAS34 ($C_g \approx 0,59$), ou seja, a amostra LSCAS possui maior volume livre. Essa diferença no valor do APD,

[2]A densidade de empacotamento atômico é inversamente proporcional ao volume livre.

pode ser uma das razões pelo qual o valor de $(\Delta\rho/\rho_0)$ foi maior para a amostra LSCAS.

6.3 Vitro-cerâmica CAS34

6.3.1 Espectro Raman e mecânismo de cristalização

A Figura 6.3 apresenta os espectros Raman do vidro precursor (CAS34), após o tratamento térmico simples (CAS34-HT) e depois do processo de alta pressão de temperatura (CAS34-SHPT). Para identificar as fases formadas utilizamos o software CrystalSleuth e o banco de dados RRUFF [83] como referência. Algumas das atribuições estão designadas pelos símbolos na figura.

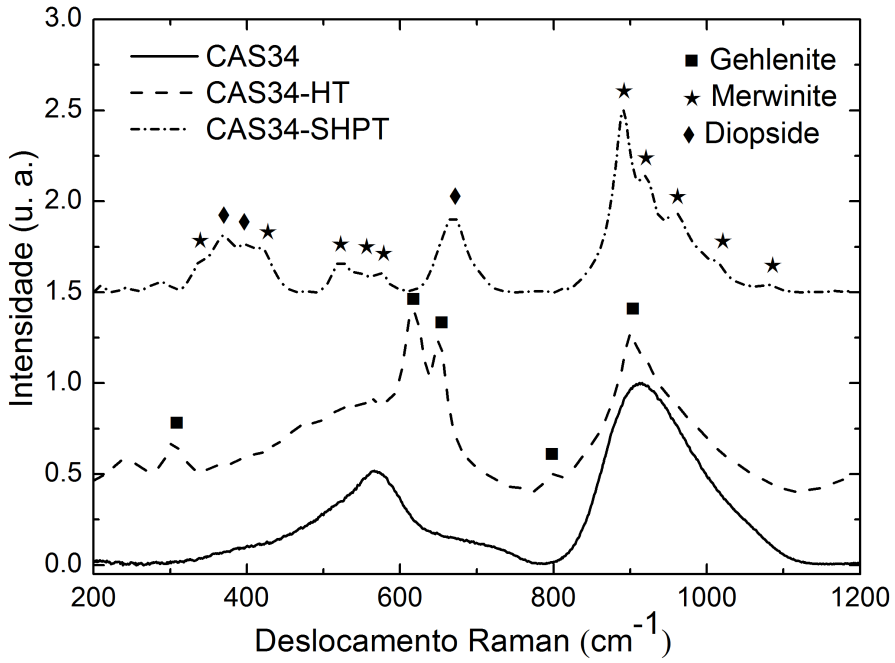

Figura 6.3: Espectro Raman das amostras CAS34, CAS34-HT e CAS34-SHPT.

De acordo com a 6.3, os espectros das amostras CAS34 e CAS34-HT foram, predominantemente, caracterizados por duas largas bandas nas regiões de frequência 400-750 cm^{-1} e 750-1100 cm^{-1}. Para amostra inicial (completamente vítrea), estas peculiaridades são relacionadas as ligações Al,Si-O-Si,Al e aos movimentos de estiramento simétrico das ligações Al,Si-O, respectivamente. A presença dessas bandas na

amostra CAS34-HT é uma indicação de que a "fase" vítrea residual ainda se encontra presente na amostra depois do tratamento térmico. Sobrepondo essas bandas, picos acentuados podem ser observados em 235, 304, 616, 650, 901 cm^{-1}, os quais correspondem as fases especificadas de acordo com o RRUFF.

Particularmente, gehlenite ($Ca_2Al_2SiO_7$) foi identificada como a fase majoritária para CAS34-HT. No entanto, este processo induziu apenas uma cristalização superficial, não mais que 40 μm da superfície ao interior da amostra. A cristalização, via tratamento térmico convencional, do vidro aluminossilicato de cálcio co-dopados com Eu^{3+} e Eu^{2+}, foi recentemente investigada [78]. Espectros Raman e padrões de DRX da vitro-cerâmica (amostra CAS34 termicamente tratada a 900 °C por 48h), também, revelou melilite do tipo gehlenite como fase principal. Além disso, eles confirmaram que a nucleação ocorreu de forma heterogênea e apenas na superfície da amostra. C. Fredericci *et al.* [84], estudaram a cristalização de vidros a base de resíduos forno à alta temperatura *(blast-furnace slag glasses)*[3] e também reportaram que o mecanismo de cristalização predominante é superficial, quando nenhum tipo de agente nucleante é inserido no processo de fabricação do vidro.

Como podemos ver no gráfico da figura 6.3 a aplicação de alta pressão na amostra tem um efeito drástico nas fases cristalinas formadas; o espectro Raman da amostra CAS34-SHPT é bastante diferente dos anteriores. Com base no RRUFF, o banco de dados revela merwinite ($Ca_3Mg(Si_4)_2$) como fase majoritária e a presença residual de diopside, também deve ser considerada. Em sistemas vítreos similares, Öveçglu [22] mostrou que o tratamento térmico abaixo de 1000 °C (em pressão atmosférica) envolve a formação de ambas fases gehlenite e merwinite. Maiores temperaturas levam a transformação completa para uma fase única de melilite (akermanite e gehlenite). Recentemente, a devitrificação de vidros do tipo "pó compactos" nos sistemas arkemanite-gehlenite tratados a 900 e 1000 °C foram investigados. Os autores observaram que a fase merwinite cristaliza primeiro, seguida de uma decomposição para uma fase do tipo arkemanite (akermanite-like phase) em maiores temperaturas [85]. Assim, a fase merwinite pode ser entendida com uma fase metaestável. Esses resultados estão, em parte, de acordo com as nossas observações, uma vez que identificamos os mesmos grupos de fases precipitadas. No entanto, em nosso sistema vítreo, o efeito do processo SHPT foi causar a instabilidade do grupo (gehlenite), dando prioridade a merwinite.

[3]Esses resídios são rejeitos de processos de fusões em forno de alta temperatura, os quais tem como principais constituintes CaO, SiO_2, Al_2O_3 e MgO.

Via enfoque termodinâmico, Otonello *et al.* [86] reportaram a evolução do diagrama de fases do vidro CAS, em função da pressão. Os autores constataram que acima de 2 GPa o campo da estabilidade gehlenite desaparece ao passo que a estabilidade de uma fase $Ca_4Si_2O_8$ aumenta. É uma consequência, portanto, que a fase merwinite $Ca_3MgSi_2O_8$ com a mesma quantidade de sílica apareça, uma vez que a composição de nossa matriz tem quantidade significativa de Mg. Nesse caso, a fase merwinite é tida como estável no processo de cristalização. Roskosz [87] estudou a cristalização em vidros CAS e mostrou que a formação das primeiras fases cristalinas eram altamente influenciadas pela rapidez da difusão devido aos elementos nela presente. Em nosso caso, Mg é o elemento que apresenta maior rapidez de difusão. Essa mobilidade pode explicar o motivo pelo qual os minerais ricos em Mg (merwinite, diopsídio e melilite) estão sobre-representadas tanto em processos de HT quanto em SHPT.

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para verificar se a cristalização do vidro ocorreu de forma homogênea, por todo o volume, ou se era restrita a superfície da amostra. Para isso, realizamos uma sequência de medidas ao longo de uma reta radial da amostra, desde a superfície (borda da amostra) até o centro. A figura 6.4 exemplifica como essas medidas foram obtidas: a) é a foto da amostra antes do processo d SHPT, b) após o processo e c) uma representação esquemática de como a medida micro-Raman foi realizada.

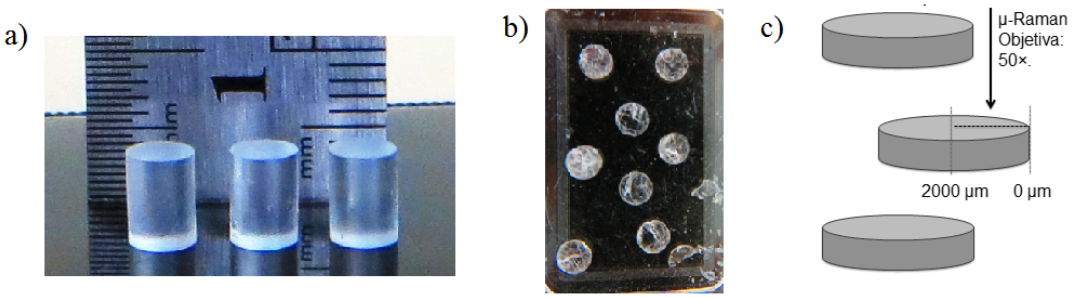

Figura 6.4: a) Amostra cilíndrica antes do processo de SHPT; b) Aspecto visual da amostra após o processo; c) Diagrama representativo das medidas de micro-Raman ao longo da amostra.

O processo de alta pressão e temperatura provocou a fragmentação da amostra, resultando em discos conforme figura 6.4.b). As medidas foram realizadas com auxílio de um microscópio (objetiva 50x) acoplado ao espectrômetro. Medidas pontuais foram feitas em um intervalo de 2000 μm, desde a borda da amostra (0 μm), com

passo de 5 μm, resultando um conjunto de 400 espectros.

De acordo com os procedimentos exemplificados na 6.4 o conjunto de 400 espectros foi obtido. Para uma visualização mais clara da evolução apresentamos, na figura 6.5 apenas os espectros obtidos a cada 20 μm, no entanto a análise foi feita sobre todos os espectros, conforme pode ser verificado no *inset* da figura. Cada ponto corresponde a máxima intensidade (delimitadas pelas regiões α, β e γ) de cada espectro, ponto à ponto.

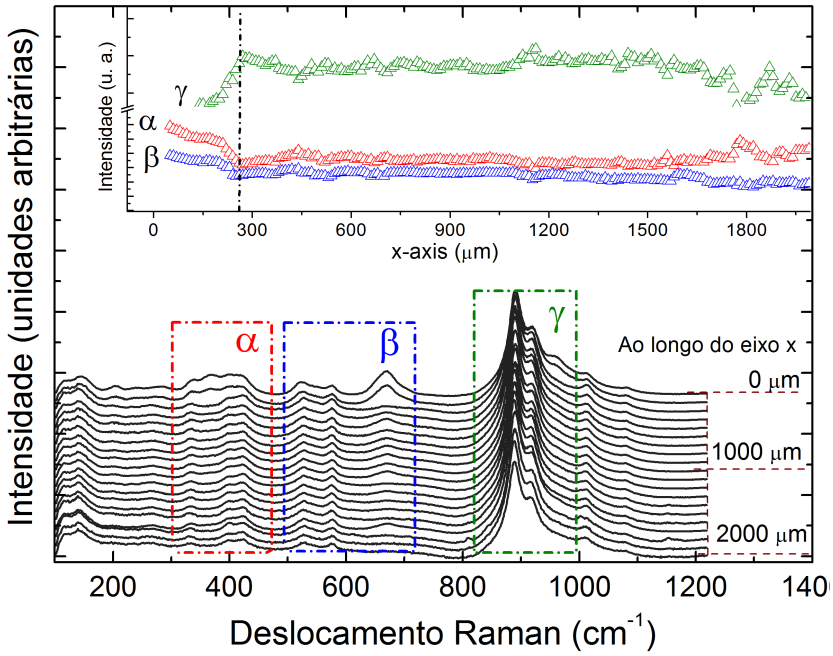

Figura 6.5: Espectros micro-Raman obtidos ponto a ponto ao longo de um eixo radial, definido x. O *inset* é a variação da máxima intensidade, em função da posição, nas regiões delimitadas α, β e γ.

A partir do *inset* da figura 6.5 foi possível verificar a evolução das intensidades nas regiões selecionadas e, portanto, a homogeneidade da cristalização. Observamos que, de modo geral, um comportamento constante ao longo de quase todo intervalo. No entanto, para as três regiões analisadas, a intensidade entre 0 e 250 μm (borda da amostra) apresentou uma importante variação. Essa variação pode ser facilmente identificada nos espectros Raman. Em especial, na região β, o pico em 770 cm^{-1} se inicia bastante acentuado e decresce, em intensidade, para valores mais distantes da borda. Esse pico, como identificado na figura 6.3, é uma assinatura da fase diopside, e concorda com os resultados de DRX - a amostra CAS34-SHPT é

uma vitro-cerâmica formada, predominantemente, pela fase merwinite com diopside, residualmente, precipitada na superfície.

Estudos sobre a cristalização controlada da amostra CAS34 via tratamento térmico convencional mostrou que a precipitação efetiva das fases ocorreram somente para tratamentos com tempo superiores a 25 horas [78]. Podemos, portanto, confirmar que o processo de SHPT se mostrou muito mais eficaz na obtenção de vitro-cerâmicas com cristalização homogênea, com um tempo de tratamento muito inferior e sem a adição de qualquer agente nucleante, prevenindo perdas de qualidade óptica, tais como transmissão.

6.3.2 Propriedades luminescentes

Os resultados apresentados nessa seção são referentes as amostras dopadas com 1%, em massa, de óxido de európio. Na figura 6.6 apresentamos os espectros de luminescência resolvida no tempo das amostras Eu:CAS34 e Eu:CAS34-SHPT. As medidas foram realizadas com excitação em 260 nm, região da banda de transferência de carga (CTB)[4] dessa matriz. Para ambas as amostras, as medidas foram feitas em "janela" de tempo curto (0 - 5 μs), longo (20 μs - 9 ms) e integral(0 - 9 ms). A abertura e o atraso correspondem ao tempo de aquisição da medida e o tempo que separa o pulso do laser do inicio da aquisição da emissão, respectivamente. Esses tempos foram ajustados apropriadamente para selecionar somente a luminescência do Eu^{2+}, somente do Eu^{3+}, ou de ambas contribuições.

No caso da janela de tempo curto somente a emissão do Eu^{2+} foi observada. Essa banda esta relacionada a transição do Európio divalente $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ [8, 88]. Comprando as amostras CAS34 e CAS34-SHPT, podemos observar que o pico da banda de emissão deslocou de 519 para 515 nm. Esse deslocamento para o azul (*blue shift*) pode estar relacionado a variação do nível de energia do estado ($4f^6 5d^1$), uma vez que o orbital 5d é altamente influenciado pelo campo cristalino [78,88]. Normalmente, processos de HT causam importante *blue shift*, bem como o afinamento da banda de emissão. No entanto, o que observamos foi o processo de SHPT provocando apenas leves modificações na FWHM da banda de emissão. Excitando em 260 nm (espectro da figura 6.6), a modificação foi apenas um pequeno aumento de 4776 to 4993 cm^{-1}. De forma análoga o espectro de emissão do Eu^{2+} foi obtido com excitação em 405 nm (comprimento de onda dos LED comerciais utilizados em WLEDs).

[4]Do inglês: Charge transfer band.

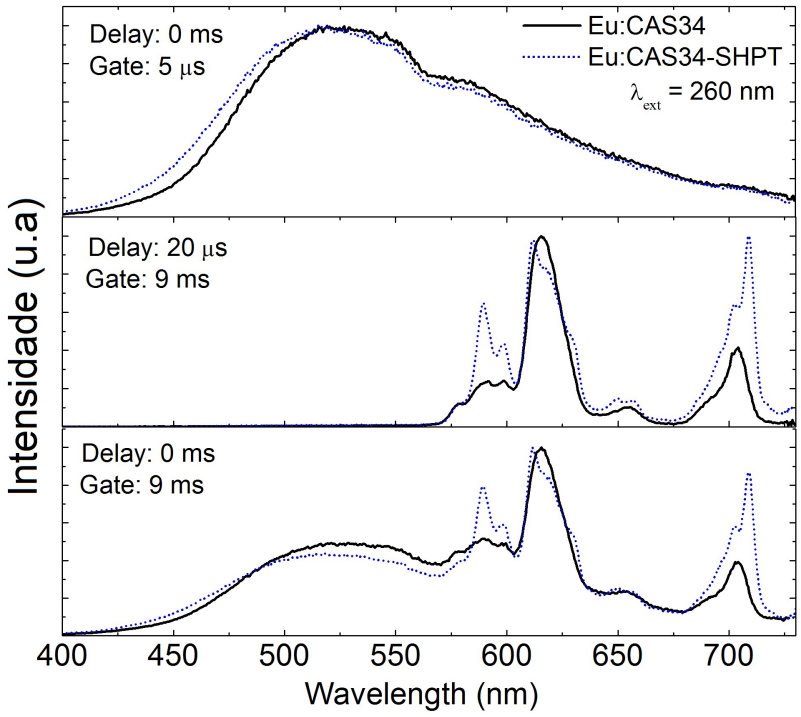

Figura 6.6: Espectro de luminescência das amostras Eu-CAS34 e Eu-CAS34-SHTP. Excitação em 260 nm.

Nesse caso, o aumento da FWHM foi de 5188 para 5368 cm^{-1}

A incorporação dos íons lantanídeos é realizada pela difusão desses da matriz vítrea para os cristais. O processo é extremamente dependente da energia de ativação de difusão [89]. Uma vez que a pressão pode modificar o mecanismo de difusão, a precipitação do $Eu^{2+/3+}$ na fase merwinite é diferente daquela observada para vitro-cerâmicas obtidas apenas por HT, pois as condições experimentais do processo SHPT são completamente diferentes. Usando apenas HT, Bouchouicha [78] *et al.* reportaram que os íons de Európio, em ambos os estados de oxidação, foram integralmente precipitados na fase melilite. Nesse trabalho, observamos que usando o processo de SHPT os íons $Eu^{2+/3+}$ foram precipitados na fase cristalina (merwinite), mas uma proporção significativa ficou preservada na "fase" vítrea. Uma hipótese para tal observação é que a baixa difusão experimentada pelos íons e, portanto, a inibição da incorporação desse íons no(s) cristal(is).

Para a janela de tempo integral, a mesma larga banda (400-750 nm) foi observada. Adicionalmente, vários picos estreitos sobreporão a região 550-750 nm. Esses picos foram atribuídos a transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do Eu^{3+}. Na janela de tempo longo,

somente as transições f-f do Eu^{3+} foram observadas. Podemos notar que as transições correlacionadas a $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ foram altamente modificadas. A razão entre a primeira e segunda banda mudou substanciavelmente após o processo. Além disso, a emissão no vermelho ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) é melhorada, como pode ser visto nas banda em $\sim$ 700 nn.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é do tipo dipolo magnético, permitida por regras de seleção e praticamente independente da matriz onde os íons de Eu^{3+} são inseridos. Por outro lado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é dipolo elétrico e fortemente dependente da distribuição dos átomos vizinhos formadores da matriz. A razão da intensidade entre as bandas de emissão relativas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, denotada aqui por $R_{2/1}$, nos fornece informações sobre a simetria da matriz [47,90]. No caso da emissão estritamente trivalente (espectro obtido na janela de tempo longo), $R_{2/1}$ valem 4,15 e 1,50 para as amostras CAS34 e CAS34-SHPT, respectivamente. A redução provocada devido ao processo de SHPT reflete o aumento da simetria local experimentada pelo íons. Um fato que merece destaque é que a simetria observada para a matriz CAS34-SHPT (amostra tratada por apenas 7 horas) é ainda maior que a vitro-cerâmica obtida por HT, para tempos mais longos. Para a vitro-cerâmica tratada por 48 horas, por exemplo, Bouchouicha determinou $R_{2/1}$ igual a 2,09 [78].

A Comissão Internacional da Iluminação (CIE)[5] definiu ferramentas que permitem padronizar os termos relativos a cor e luz. Critérios, baseados na percepção da cor pelo olho humano, foram estabelecidos de acordo com o triplo estímulo (xyz) [91]. Para acessar de forma mais precisa a performance de um possível WLED usando essas matrizes como fósforo luminescentes, o espectro de emissão de ambas amostras foram deconvoluidas pela combinação de três funções e suas coordenadas plotadas em diagrama de cromaticidade CIE 1931. Os valores determinados para x-y foram 0,37-0,48 para Eu:CAS34 e 0,35-0,46 para Eu:CAS34-SHPT, como plotados na figura 6.7.

Comparando as coordenadas de cor das amostras antes e depois do tratamento, notamos que o processo SHPT promoveu um deslocamento desses pontos em direção a região ideal para os fósforos utilizados na obtenção de WLEDs, quando estes são excitados por LEDs na região do azul ou ultravioleta. Adicionamos ao diagrama as coordenadas de cor reportadas para a vitro-cerâmica GC48 (amostra Eu:CAS34 termicamente tratada por 48 horas), o qual experimentou um deslocamento para a região do verde [78]. Conectando a coordenada referente ao LED comercial azul (405 nm) com os das amostras, podemos notar que as linhas passam pela região de

[5]Do Francês: Commission internationale de l'éclairage.

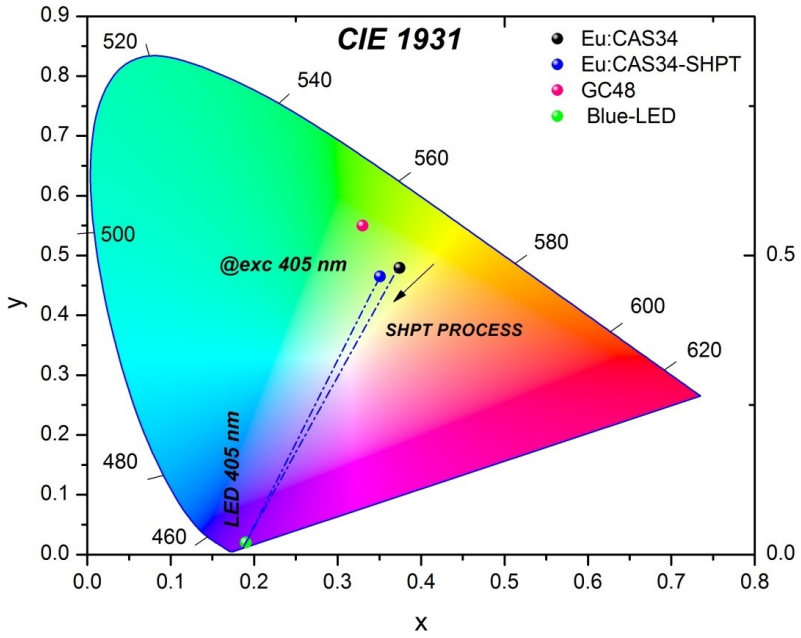

Figura 6.7: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 das amostras Eu:CAS34, Eu:CAS34-SHPT e GC48 [78]. Excitação com um LED azul em 405 nm.

emissão branco, indicando sua provável eficiência como fósforo luminescente.

Realizamos também as medidas do tempo de vida da transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$. As curvas de decaimento foram obtidas com excitação em 405 nm, monitorando nas proximidades do pico de emissão devido a transição (∼550 nm). As medidas foram realizadas em 77 K e temperatura ambiente (300 K). As curvas obtidas são mostrados na figura 6.8.

A partir das curvas da figura 6.8 o tempo de vida do nível $4f^6 5d^1$ para o fundamental foi calculado. Aparentemente, as curvas de decaimento apresentam um comportamento não-exponencial. Isso é bastante comum em materiais com pouca ordem estrutural, como é o caso do vidro. É corrente encontrar na literatura o uso de funções exponenciais duplas para ajustar curvas com esse comportamento. Nesse caso, dois tempos de vida são determinados; um curto e um longo. No entanto, muitas vezes o significado físico desse segundo tempo não é acessível. Outra maneira de ajustar curvas não-exponenciais vem sendo considerada, as exponenciais do tipo *stretched*. Essa função fornece não apenas o tempo de vida, mas também um parâmetro ligado ao grau de desordem devido a distribuição de sítios na matriz [92]. A função *stretched* é dada por:

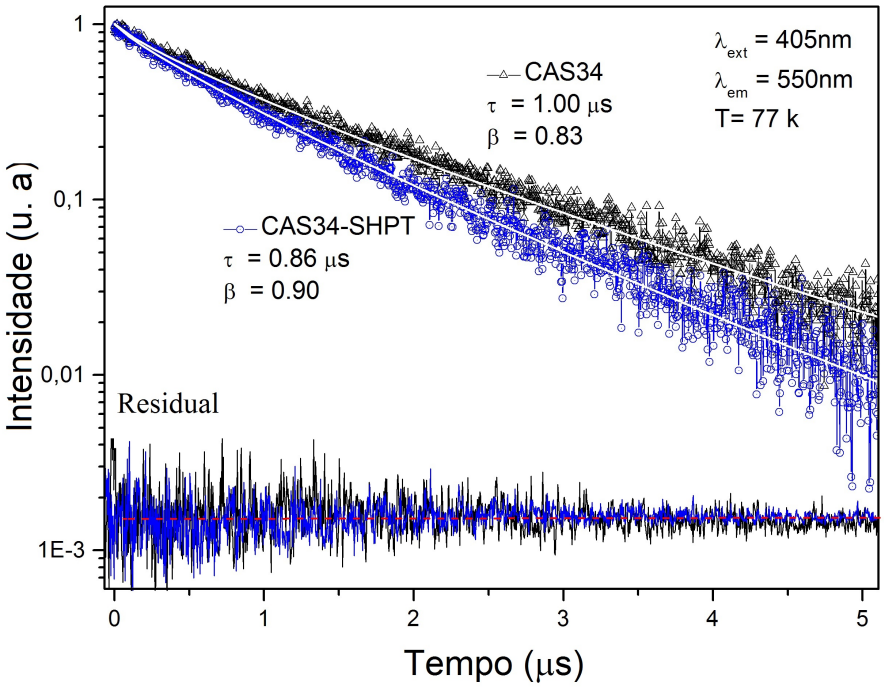

Figura 6.8: Perfil de decaimento das amostras Eu:CAS34 e Eu:CAS34-SHPT. Excitação em 405 nm. Emissão monitorada em 550 nm at 77 K.

$$I = I_0 \exp[-(t/\tau)^{\beta}], \tag{6.1}$$

na qual, I_0 é a intensidade inicial, τ é o tempo de vida e β o fator de dispersão. O valor de β varia entre 0 e 1, o que depende do material e do fenômeno específico em consideração. Quanto mais próximo da unidade, mais organizada é a distribuição de sítios.

As curvas de decaimento foram, satisfatoriamente, ajustadas com a função *stretched-exponential* (equação 6.1). Determinamos os valores de τ como 1,0 to 0,86 μs para as amostras Eu:CAS34 and Eu:CAS34-SHPT, respectivamente. Embora processos não-radiativos possam ocorrer em temperatura ambiente, as medidas também foram determinadas à 300 K, cujo os valores são 0,72 μs e 0,55 μs, respectivamente. Uma redução similar do tempo de vida devido ao processo de cristalização foi reportado para vitro-cerâmicas com nanocristais de $SrLaF_5$ dopados com Eu^{2+} [2] e para vitro-cerâmicas do tipo fluorsilicato co-dopados com Ce/Dy/Eu [93]. Uma vez que a distância entre doadores e aceitadores é menor, a probabilidade de energia de

transferência do Eu^{2+} to Eu^{3+} é elevada e a depopulação $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ é muito mais eficiente, especialmente em temperatura ambiente, explicando assim a redução do tempo de vida.

Se compararmos o fator de dispersão entre as duas matrizes, observamos um aumento de 0,83 para 0,90. Isso confirma nossa hipótese de uma distribuição de diferentes sítios reduzida. Combinado com o comportamento observado para $R_{2/1}$, esse resultado nos mostra que após o processo há uma reorganização local nas vizinhanças do átomo de Európio: o ambiente químico torna-se mais ordenado e simétrico após o processo.

6.4 Vitro-cerâmica LSCAS

6.4.1 Mapas de excitação-emissão

Com propósito de identificar as regiões espectrais em que a excitação e emissão eram mais eficientes e obter uma ideia global sobre as mudanças provocadas nas propriedades luminescentes, obtivemos os mapas de contorno de excitação-emissão para a amostra LSCAS antes e depois do processo SHPT. Os mapas foram gerados por um matriz com duas dimensões de comprimentos de onda independentes, em que uma apresenta o perfil de excitação e a outra o de emissão. A fim de se conseguir um mapa com alta resolução, as excitações se estenderam desde 220 à 500 nm, com incrementos 2nm. A figura 6.9 apresenta os gráficos de contorno da emissão-excitação obtidos para as amostras Eu:LSCAS e Eu:LSCAS-SHPT.

Os mapas indicaram a existência de regiões distintas de excitação/emissão. O gráfico de contorno da amostra LSCAS, foi anteriormente investigada por Lima *et al.* [94]. Os autores investigaram as mudanças na luminescência em função da concentração de Eu_2O_3. Amostras com concentrações entre 0,2 e 6 % (em massa) foram reportadas. Corroborando com os resultados, o mapa da amostra LSCAS dopada com Eu_2O_3 foi caracterizado com uma emissão de 500 a 720 nm, devido a excitações desde 240 até 480 nm. A maior parte, porém menos intensa (verde/azul) dessa emissão é devido a transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ do Eu^{2+}. Enquanto, as regiões mais intensas (vermelha) entre 575 e 650 nm e em 700 nm estão relacionadas a transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 1, 2, 3 e 4) Eu^{3+}, respectivamente.

No caso da amostra tratada Eu:LSCAS-SHPT, observamos que as emissões $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ aumentaram consideravelmente, inclusive para excitações pouco perceptível

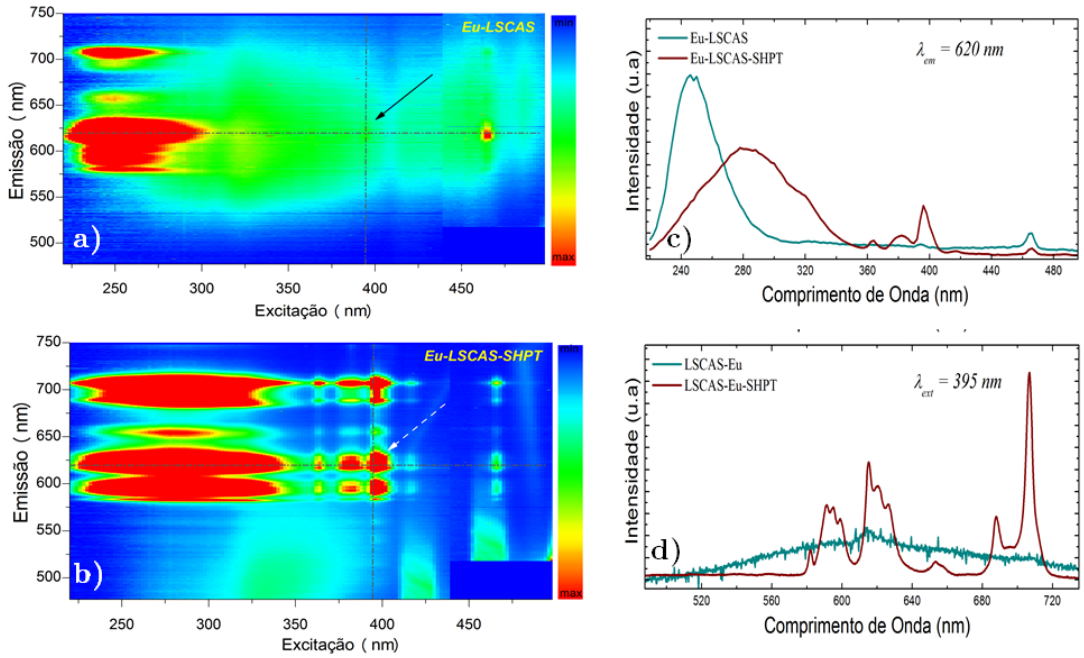

Figura 6.9: Mapas de excitação-emissão da amostra LSCAS a) antes e b) depois do tratamento SHPT. c) Espectros de excitação das amostras com monitoramento da emissão em 620 nm. d) Espectros de emissão das amostras com excitação em 395 nm.

no caso da amostra Eu:LSCAS. Para excitações em $\sim$ 395 e 465 nm, por exemplo, a emissão mostrou-se muito mais intensa. Os espectros das figuras 6.9.c e d reiteram as diferenças causadas pelo processo.

6.4.2 Espectro de excitação resolvido e localizado na transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$

Com propósito de examinar as distribuições de sítios nas amostras, executamos uma série de experimentos de excitação. O perfil inomogêneo referente a transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ foi obtido através do monitoramento de duas regiões distintas: baixa energia da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (598 nm) e região intermediária da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm). Para obtermos um espectro com alto grau de resolução, fizemos uma coleta sistemática dos transientes de tempo de vida do Eu^{3+}, com excitações entre 570-585 nm e passos de 0,2 nm. Finalmente, os espectros de excitação (figura 6.10) foram obtidos pela integração das áreas dos 75 traços coletados.

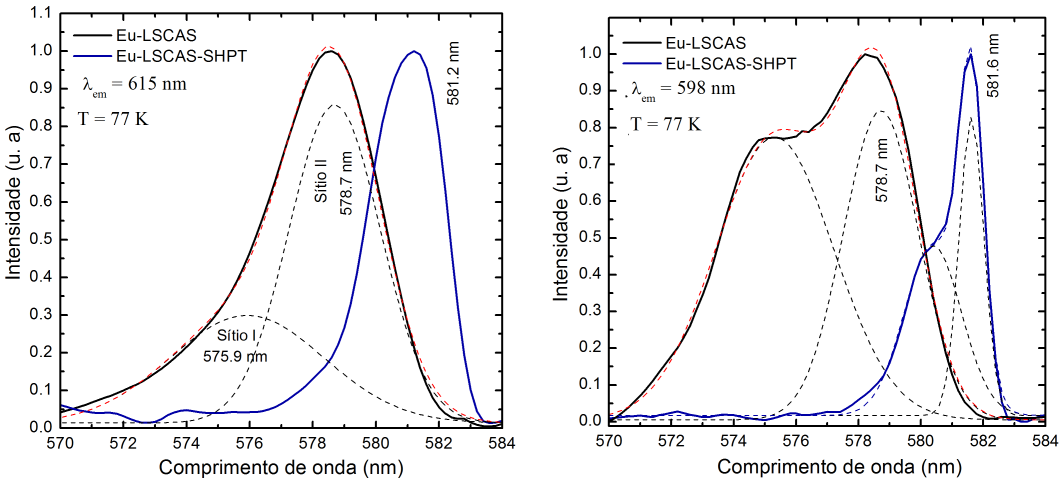

Figura 6.10: Espectros de excitação seletiva dentro da transição $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ obtidos monitorando a emissão em a) 615 nm e b) 598 nm.

Ambos espectros de excitação foram caracterizados por bandas largas. A presença dessas bandas vem sendo reportado como uma sobreposição de transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com energias levemente diferentes [27, 29, 95]. Isso indicou que uma variedade de ambientes, com diferentes estruturas locais, formam a rede desse vidro. A largura à meia altura, pode nos dar uma ideia de quão ampla é essa distribuição. Particularmente, para a emissão monitorada em 615 nm FWHM reduziu de 122 para 82 cm^{-1}, após o processo de SHPT. Sendo FWHM uma medida direta da distribuição de

ambientes locais, concluímos que o vidro em seu estado natural apresentou uma distribuição substanciavelmente maior, quando comparado com a vitro-cerâmica. Isso pode ser entendido como grau mais elevado de ordem a curto alcance, resultado do processo de SHPT. Adicionalmente, o ajuste das curvas de excitação permitiu a identificação de duas gaussianas. O ajuste indicou a presença de uma distribuição de sítio centrada em $\sim$ 576 nm e outra em $\sim$ 579 nm para a amostras vítrea, quando monitorada no pico de emissão 615 nm. Portanto podemos pressumir a presença de duas distribuições de sítios, uma minoritária (sítio I) e outra a majoritária (sítio II).

A fim de estudar os processos dinâmicos da luminescencia do íon Eu^{3+} em função da modificação da matriz, as medidas de tempo de vida foram realizadas. A figura 6.11 apresenta o perfil de decaimento do nível $^5D_0$ do íon Eu^{3+} (λ_{em} = 620 nm). As medidas foram realizadas em baixa temperatura, com a amostra imersa em nitrogênio líquido em um criostato. No caso da amostra tradada, monitoramos a emissão no pico dos dois sítios considerados no ajuste da figura 6.10.

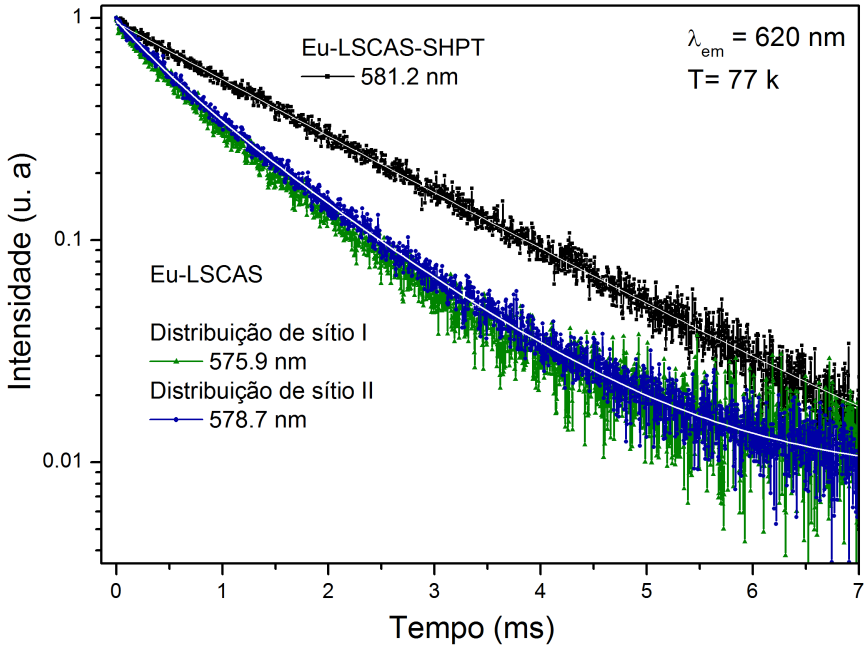

Figura 6.11: Perfil de decaimento das amostras Eu:LSCAS e Eu:LSCAS-SHPT. Emissão monitorada em 620 nm.

Observamos que as curvas da amostra vítrea, excitada em ambas as distribuições de sítios apresentaram um caráter não-exponencial. No caso da amostra vitro-cerâmica o comportamento da curva foi praticamente exponencial.

O tempo de vida foi determinado por três métodos diferentes. No primeiro, usamos ajustes via funções exponenciais (τ_{exp}). No segundo, plotamos o gráfico de t por ln(I) e associamos o valor 1/e (τ_{exp}). Finalmente, um tempo médio foi obtido pela integração da área abaixo da curva (τ_{int}). Os valores estão listados na tabela 6.2

Tabela 6.2: Composição química das amostras

Amostra	τ_{exp}		$\tau_{1/e}$	τ_{int}
	τ_1	τ_2		
Eu-LSCAS / Site I	1,11	0,42	0,85	0,95
Eu-LSCAS / Site II	1,22	0,44	1,00	1,11
Eu-LSCAS-SHPT	1,70	-	1,62	1,61

O tempo de vida determinado pelos três métodos mostraram um aumento devido ao processo de SHPT. Esse fenômeno foi melhor discutido em termos da teria de Judd-Ofelt (próxima seção), mas de início esse aumento pode atribuído a incorporação dos íons nas fases cristalinas, as quais possuem menor energia de fônons e, portanto, menor probabilidade de transições não-radiativas.

6.4.3 Teoria de Judd-Ofelt

Os parâmetros de Judd-Ofelt foram determinados pelo espectros de emissão das amostras Eu:LSCAS e Eu:LSCAS-SHPT. As medidas foram realizadas com excitação UV (260 nm), que é a região da banda de transferência de carga Eu^{3+}-O (CTB)[6]. Este comprimento de onda foi escolhido para excitar de forma global a distribuição de sítios, em vez de um único, devido à uma linha específica do laser. A largura de porta (*gate width*) e o atraso (*delay*) foram ajustados, a fim de detectar apenas a emissão relativa aos íons Eu^{3+}. Os experimentos foram efetuados em temperatura ambiente. O tempo de vida de luminescência foi registrado na mesma excitação, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm).

De acordo com a teoria de J-O, a probabilidade de transição de dipolo elétrico pode ser determinada pela equação 2.50. As áreas integradas dos espectros de emissão foram determinadas e, a partir destas, as probabilidades de transição A_2 e A_4, tomando a taxa da transição de dipolo magnético A_1 como referência[7].

[6] Do inglês: Charge transfer band.

[7] Como a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ é praticamente nula, optamos por restringir nossa análise somente as parâmetros J = 2 e 4.

$$A_{0J'} = A_{01}\frac{\int I_{J'}d\nu}{\int I_1 d\nu}, \tag{6.2}$$

com J' = 2 e 4.

Combinando as equações 6.2 e 2.49 podemos determinar os parâmetros Ω_t, para t = 2 e 4.

O tempo de vida experimental (τ_{exp}) do nível $^5D_0$ foi determinado por meio de um ajuste exponencial, de primeira ordem, da curva dinâmica temporal deste decaimento. O tempo de vida radioativo (τ_R) foi calculado via valores das taxas de relaxação radioativa e não-radioativa, de acordo com as equações 2.51 e 2.52. Finalmente, por meio da equação 2.53, determinamos os valores da eficiência quântica. Os valores obtidos estão listados na tabela 6.3, que apresenta igualmente os valores da razão de assimetria ($R_{1/2}$), da seção de choque de emissão estimulada $\sigma_{JJ'}$ e da razão de ramificação de fluorescência (β_R).

Tabela 6.3: Parâmetros de luminescência calculados via Teoria de Judd-Ofelt para o íon Eu^{3+} das amostras Eu:LSCAS and Eu:LSCAS-SHPT.

Parâmetros de J-O	Eu:LSCAS	Eu:LSCAS-SHPT
$R_{1/2}$	4,58	1,97
$\sigma_1/10^{-22}cm^2$	1,82	2,42
$\sigma_2/10^{-22}cm^2$	10,7	4,6
$\sigma_4/10^{-22}cm^2$	5,5	13,06
$\beta_1(\%)$	15,33	19,34
$\beta_2(\%)$	67,48	36,50
$\beta_4(\%)$	17,20	44,16
$\Omega_2/10^{-22}cm^2$	4,31	1,85
$\Omega_4/10^{-22}cm^2$	2,31	4,67
$A_R(s^{-1})$	436,31	346,75
$A_{nR}(s^{-1})$	531,6	231,9
$\tau_R(ms)$	2,29	2,88
$\tau_{exp}(ms)$	1,03	1,73
$\eta(\%)$	45	60

De acordo com a tabela 6.3, os parâmetros de J-O apresentam diversas modificações devido ao processo de SHPT. No estado vítreo (Eu:LSCAS), as amostras apresentam alto valor de $R_{1/2}$, resultado do elevado grau de distorção do ambiente químico local onde os íons de Eu^{3+} são inseridos. O processo de SHPT provoca uma importante redução deste parâmetro, de 4,58 para 1,97. Esse comportamento indica

que os íons Eu^{3+} são realocados em sítios mais simétricos, mas ainda sem centro de inversão. Caso contrário, este valor seria inferior que a unidade ($R_{1/2} < 1$).

Comparado com 1,03 ms para o vidro precursor, o tempo de vida de 1,73 ms para a vitro-cerâmica é notavelmente mais longo. Com mesmo comportamento, mas menos marcante, o tempo de vida radioativo também aumenta com o processo, nesse caso de 2,29 ms para 2,88 ms. Quanto maior a energia de fônons da matriz hospedeira, maior é a probabilidade do decaimento não-radiativo [56]. Como a fase cristalina precipitada após o processo de SHPT possui um energia de fônons mais baixa, é esperado que após os íons serem nelas inseridas estes apresentarão menor probabilidade de transição não-radioativa e, portanto, aumente o tempo de vida do nível $^5D_0$. Esse argumento é consistente com os nossos resultados, uma vez que a taxa de transições não-radiativas diminui de 531,6 s^{-1} para 231,9 s^{-1}.

Definido na fundamentação teórica, o valor de β de uma transição J para uma J' nos fornece a porcentagem de fótons emitidos devido a essa transição particular. De acordo com os resultados da tabela 6.3, podemos notar que antes da processo de SHPT β_2 apresenta a maior porcentagem (67,5%), o que sugere que a amostra no estado vítreo possui uma alta emissão no laranja. O processo de cristalização da amostra causa uma importante redução de β_2 acompanhado de um aumento de β_1 e β_4, de forma mais significativa no caso de β_4 que aumenta de 17 para 44%. Esse aumento sugere um importante melhora da emissão na região do vermelho, a qual se torna dominante. Além disso, a seção transversal da emissão estimulada, nesta região do vermelho, aumenta de 5,5x10^{-22} para 13,06x10^{-22} cm^2, enquanto σ_2 diminui.

O alto valor de Ω_2 é uma indicação de que o ambiente local do Eu^{3+} possui baixa simetria e que a ligação Eu-O é altamente covalente [57]. Assim, podemos observar que a amostra Eu:LSCAS apresenta um ambiente com alta assimetria (Ω_2 = 4,31x10^{-22} cm^2), mas que o processo causa uma importante redução (Ω_2 = 1,85x10^{-22} cm^2), resultando em um ambiente químico muito mais simétrico para os íons de Eu^{3+}. Na verdade, a tendência dos parâmetros de J-O são tais que $\Omega_2 > \Omega_4$ no caso da amostra vítrea e $\Omega_4 > \Omega_2$ no caso das vitro-cerâmicas. Isso sugere que enquanto o vidro apresenta uma forte covalência entre os íons Eu^{3+} e seus ligantes, a amostra submetida a SHPT possui um baixo fator de covalência. É essa a razão que faz da estrutura vitro-cerâmica a mais simétrica, o que esta de acordo com os valores de $R_{1/2}$.

Durante as medidas de luminescência, verificamos, visualmente, que a luz (ala-

ranjada/vermelha) emitida pela amostra vitro-cerâmica era muito maior que no caso do vidro precursor. Isso pode ser relacionado, quantitativamente, com a eficiência quântica de emissão. De fato, tal parâmetro aumentou de 45 % para 60 % com o tratamento, como podemos observar na tabela 6.3.

O parâmetro Ω_4 é mais sensível em relação as propriedades macroscópicas. Ele esta diretamente relacionado a rigidez, viscosidade e constante dielétrica da matriz na qual os íons lantanídeo são incorporados [91]. No entanto, a exata relação destes com tais propriedades é motivo de controvérsias e, por isso, nos limitaremos as discussões sobre Ω_2.

Em suma, notáveis diferenças podem ser apontadas acerca das propriedades luminescentes antes e depois do processo de SHPT, ou seja, entre as amostras vítreas e vitro-cerâmicas. Isto é, principalmente, resultado da incorporação dos íons de Eu^{3+} nos cristais, precipitados devido ao processo de SHPT. O ambiente químico do cristal possui uma baixa energia de fônon, comparado com a "fase" vítrea. Entre as amostras, a vitro-cerâmica tem maior seção de choque de emissão, menor taxa de relaxação não-radiativa, maior tempo de vida de emissão e, portanto, alta eficiência quântica. A combinação desses parâmetros faz desse sistema um ótimo material para aplicações laser com emissão, principalmente, no vermelho.

CAPÍTULO 7

Análise do ambiente químico: Eu^{3+} como sonda estrutural

Estabelecer, com precisão, o número de sítios presentes em matrizes vítreas é uma tarefa bastante complexa. No entanto, dados extraídos dos espectros de emissão, obtidos com excitação seletiva, podem nos fornecer noções substanciais a respeito do ambiente local provado por um íon específico. A partir desses espectros, é possível obter informações sobre a disposição de sítios, bem como da simetria local. Sendo assim, obtivemos os espectros de FLN via excitação ressonante na transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_0$ do Eu^{3+}.

7.1 FLN - Estreitamento da linha de fluorescência

A figura 7.1 mostra as curvas de FLN da amostra LSCAS que obtivemos via excitação seletiva. A excitação estendeu-se desde 574 nm até 585 nm, com incrementos de 0,5 nm. Os espectros para excitações superiores a 581 nm não são mostrados, por apresentarem baixa resolução.

Os primeiros espectros, obtidos à partir de 574 nm, apresentaram-se bastantes ruidosos. Além disso, não houve uma divisão bem definida dos subníveis *starks* da transição do nível fundamental para o $^7F_1$, a qual se encontra sobreposta a $^7F_2$ até, pelo menos, 578 nm. Essa inerência na forma do espectro vem sendo atribuída a dois fatores. A presença da banda lateral de fônons (PSB)[1], que é bastante comum para íons de Eu^{3+} inseridos em vidros, ou a presença de dois, ou mais, sítios principais (distribuição de sítios) [26]. À esse domínio de excitação, denominamos de

[1]Do inglês: Phonon side band.

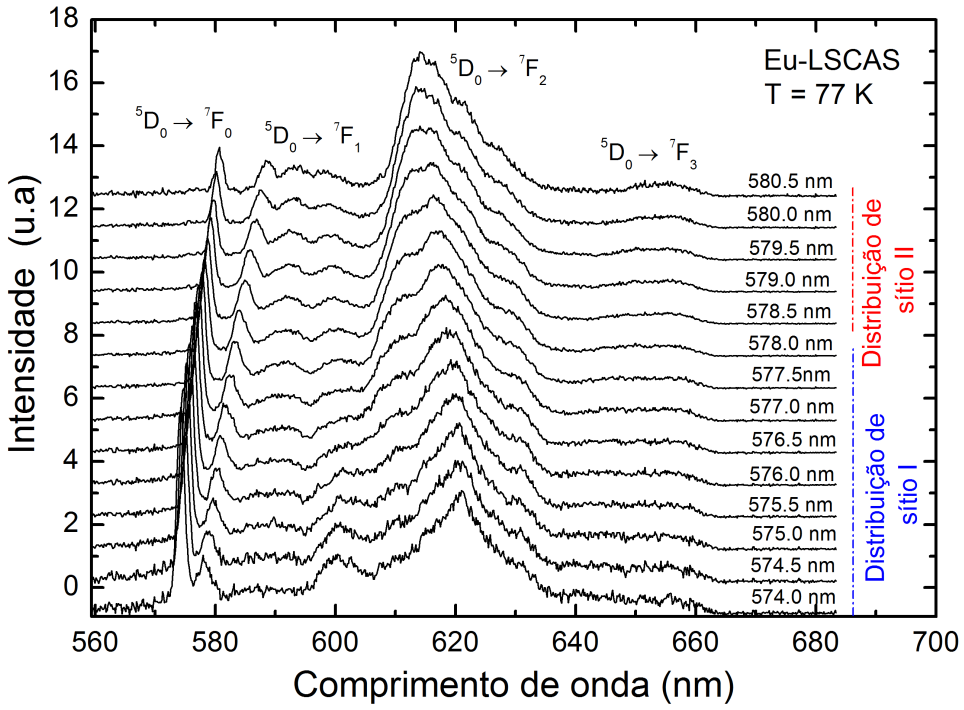

Figura 7.1: Espectro de emissão do estreitamento da linha de fluorescência da amostra LSCAS.

distribuição de sítio I.

Para excitações entre 578 e 580,5 nm, região qual identificamos como distribuição de sítio II, o efeito de estreitamento da linha de emissão é nitidamente visível, especialmente para as componentes de alta energia da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

7.1.1 FLN aplicada as amostras Eu:LSCAS e Eu:LSCAS-SHPT dentro da distribuição de sítio II

A fim de quantificar a distribuição de sítios, deconvoluímos os espectros obtidos via seção seletiva. Em particular, os três subníveis *stark* do multípleto $^7F_1$ foram determinados. Para que os cálculos, via excitação seletiva, pudessem ser realizados, fez-se necessário o ajuste gaussiano dos três subníveis stark do multípleto $^7F_1$. No caso do sítio I, seis gaussianas foram necessárias, três de cada sítio. Mostrando que nessa região de energia ambas distribuições de sítios foram excitadas. Do contrário, para o sítio II apenas três gaussianas foram necessárias para ajustar a banda. Por esse motivo, nos limitamos inicialmente ao estudo do CF na região II. Para isso, coletamos novamente os espectros de emissão com excitação seletiva, mas dessa vez

com intervalos menores (0,3 nm) atendo-se somente a região II. A figura 7.2 mostra as curvas obtidas para ambas matrizes vítreas e vitro-cerâmica.

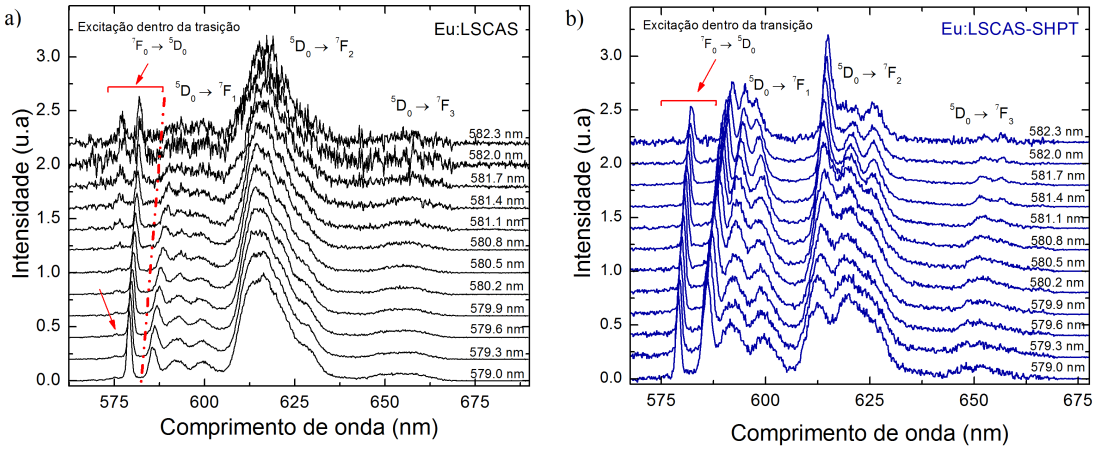

Figura 7.2: Espectro de emissão do estreitamento da linha de fluorescência da amostra a) Eu:LSCAS e b) Eu:LSCAS-SHPT. Medidas à 77K.

Para cada excitação os valores das componentes *starks* foram determinados por uma rotina de deconvolução, como mostrado no exemplo da figura 7.3.a). Além disso, determinamos também o baricentro e o valor de do comprimento de onda no pico da transição. Essa rotina de deconvolução foi aplicada em todos espectros, de modo que os resultados nos permitiu plotar a variação da energia entre o nível $^7F_1$ e o fundamental $^7F_0$, em função da energia de excitação (figura7.3.b).

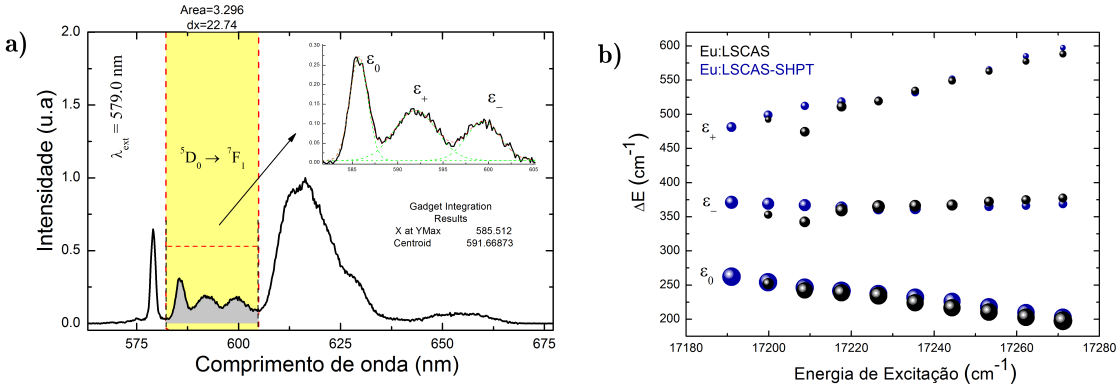

Figura 7.3: a) Exemplo de deconvolução dos níveis *stark*. b) Diferença de energia entre as componentes individuais da transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e a energia de excitação do Eu^{3+} nos vidros Eu:LSCAS e Eu:LSCAS-SHPT

Como já mencionado, as mudanças nas posições de energia dos níveis *stark*, em função da energia de excitação, foi atribuído ao progressivo aumento da magnitude do campo cristalino local atuando no Eu^{3+}.

Entre as três linhas, a de menor energia variou notavelmente os valores de ΔE, com o aumento da energia de excitação. No caso do linha de energia intermediária, não houve uma variação apreciável, enquanto que para a de maior energia, o aumento da energia de excitação provocou um acréscimo da diferença ΔE. Além disso, as linhas pareceram divergir para maiores excitações. Isso sugerio que os íons estavam localizados em sítios com alta simetria na região de baixa energia de excitação e são deslocados para componente de baixa simetria em excitações mais energéticas [96]. Ao invés de olharmos somente para a variação dessa energia, optamos em determinar os parâmetros de CF.

7.2 Parâmetros de Campo cristalino

Para somar informações acerca da variação da estrutura local do Eu^{3+}, determinamos os parâmetros de segunda ordem do campo cristalino. Realizamos os cálculos a partir dos dados (componentes stark $^7F_1$) extraídos da figura 7.2, aplicados às equações 2.33 e 2.34. Os valores pertinentes aos melhores ajustes gaussianos, referente a cada excitação, estão listados na tabela 7.1. Nessa tabela, também são reportados os valores do parâmetro escalar de força S_k, derivado da equação 2.36. Além disso, determinamos o baricentro (G) e o valor de do comprimento de onda no pico da transição (x_p).

.

Tabela 7.1: Parâmetros resultantes da devonvolução dos espectros da figura 7.2

	λ_{exc} (nm)	G (nm)	x_p (nm)	ϵ_0 (cm^{-1})	ϵ_+ (cm^{-1})	ϵ_- (cm^{-1})	B_{22} (cm^{-1})	B_{20} (cm^{-1})	S_2 (cm^{-1})
Eu:LSCAS	579,0	591,7	585,5	17073	16893	16682	430	950	505
	579,3	592,0	586,1	17059	16887	16684	413	911	485
	579,6	592,1	586,7	17042	16881	16690	389	856	456
	579,9	592,4	587,5	17027	16877	16695	370	804	429
	580,2	593,0	587,8	17011	16869	16700	343	755	402
	580,5	593,3	588,6	16992	16861	16707	314	692	368
	580,8	594,3	589,2	16979	16858	16706	309	656	353
	581,1	594,4	589,9	16966	16866	16734	269	554	301
	581,4	595,7	590,1	16948	16846	16707	284	569	312
Eu:LSCAS-SHPT	579,0	592,0	585,8	17068	16902	16673	466	935	512
	579,3	592,4	586,6	17052	16895	16677	446	887	488
	579,6	592,6	587,0	17035	16888	16687	408	825	451
	579,9	592,9	587,7	17018	16877	16692	377	776	421
	580,2	593,3	588,1	17003	16873	16703	346	716	388
	580,5	593,5	588,4	16989	16864	16706	323	679	366
	580,8	593,7	588,9	16976	16853	16698	316	665	359
	581,1	594,0	589,5	16962	16841	16696	296	644	344
	581,4	594,3	590,1	16945	16830	16701	264	599	316

Como podemos observar na tabela 7.1, os parâmetros dos ajustes apresentaram importante variação de um sítio para outro. A partir desses valores, destacamos as seguintes constatações:

i. O aumento do comprimento de onda de excitação provocou um deslocamento global da banda $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para o vermelho (*redshift*);

ii. Ambos baricentro e pico máximo aumentaram de maneira praticamente linear, com a excitação. A taxa de crescimento para x_p foi maior que para o baricentro (G), confirmando o efeito de afinamento;

iii. Uma redução dos parâmetros de segunda ordem, bem como S_2, ocorre com o aumento de λ_{exc}. Dependendo da energia de excitação, um sítio específico é excitado. Portanto, os valores de força CF devem ser diferentes, de forma que maior a energia de excitação, mais intensa é essa força. Se os efeitos mistura de J (*J-mixing*) são desprezíveis, a divisão do nível $^7F_1$ do íon Eu^{3+}, devido ao CF, dependerá apenas dos parâmetros de segunda ordem do CF (k = 2) [90]. Sendo assim, substituindo k=2 na equação 2.35, teremos;

Da mesma forma que realizamos os cálculos para as amostras da família LSCAS, efetivamos a análise para a CAS34. Os resultados obtidos estão listados na tabela 7.2.

.

Tabela 7.2: Parâmetros resultantes da devonvolução dos espectros da matriz CAS34

	λ_{exc} (nm)	G (nm)	x_p (nm)	ϵ_0 (cm^{-1})	ϵ_+ (cm^{-1})	ϵ_- (cm^{-1})	B_{22} (cm^{-1})	B_{20} (cm^{-1})	S_2 (cm^{-1})
Eu:CAS34 (Sítio I)	576,3	587,8	581,3	17213	16990	16740	510	1159	610
	576,6	588,3	581,8	17197	16991	16739	513	1104	591
	576,9	588,6	582,1	17182	16977	16722	520	1106	594
	577,2	589,1	582,7	17167	16970	16718	514	1073	580
	577,5	589,9	583,3	17156	16961	16732	467	1029	547
	577,8	590,3	583,8	17133	16955	16732	454	964	518
	5781	590,6	584,3	17127	16962	16718	498	955	531
	578,4	590,9	585,0	17104	16977	16716	532	858	511
	578,7	591,3	585,3	17080	16914	16710	415	894	479
	579,0	591,6	586,1	17064	16906	16715	389	842	450
	579,3	591,8	586,7	17048	16901	16721	366	788	422
	579,6	592,1	587,1	17031	16894	16729	339	730	390
	579,9	592,4	587,9	17014	16890	16736	314	699	359
	580,2	592,7	588,7	16997	16884	16743	288	611	328
	580,5	593,0	589,1	16978	16878	16752	258	543	292
	580,8	593,5	589,6	16963	16874	16753	248	498	272
Eu:CAS34-SHPT (Sítio I)	576.3	587,7	581,6	17204	17002	16726	563	1129	618
	576,6	588,1	582,0	17183	16993	16713	573	1100	611
	576,9	588,8	582,4	17177	16988	16731	524	1061	579
	577,2	589,2	583,0	17168	16976	16718	525	1071	582
	577,5	589,7	583,6	17146	16972	16711	530	1016	565
	578,1	590,8	584,7	17112	16972	16732	489	869	497
	578,4	591,1	585,1	17102	16954	16707	505	904	515
	578,7	591,5	585,6	17072	16912	16699	434	888	483
	579,0	591,8	586,3	17055	16905	16707	405	832	451
	579,3	592,1	586,8	17040	16898	16714	377	779	422
	579,6	592,3	587,2	17024	16891	16719	351	728	394
	579,9	592,6	588,2	17007	16885	16726	323	673	363
	580,2	592,9	588,5	16992	16879	16732	300	621	336
	580,5	593,2	589,2	16976	16872	16737	278	571	309
	580,8	593,5	589,8	16961	16863	16735	262	542	293

Os resultados obtidos para as amostras CAS34 são similares ao das LSCAS. O *redshift* da banda $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com aumento do comprimento de onda de excitação (menor energia) foi observado. Os parâmetros B_{22}, B_{22} e, constantemente, S_2 tam-

bém diminuíram com o aumento de λ_{exc}. A diferença crucial entre as duas amostra foi que no caso da CAS34, a perda completa do afinamento acontece em comprimentos de onda bem inferiores. Isso permitiu a análise em ambas as distribuições de sítios.

7.3 Comparação entre as matrizas LSCAS e CAS34

De acordo com Babu *et al.* [90] e outros autores [52–54], a divisão do nível $^7F_1$ do íon Eu^{3+}, devido ao CF, dependerá apenas dos parâmetros de segunda ordem do CF (k = 2). Sendo assim, substituindo k=2 na equação 2.35, temos;

$$N_v = \sqrt{\frac{4\pi}{5}\left[(B_{2,0})^2 + (B_{2,2})^2\right]} \tag{7.1}$$

Usamos a simetria C_{2v}, que é maior simetria ortorrômbica que permite uma completa separação do nível $^7F_1$, calculamos o parâmetro escalar de força para ambas as matrizes. Os valores estão apresentados, em função da energia de excitação, no gráfico da figura 7.4.

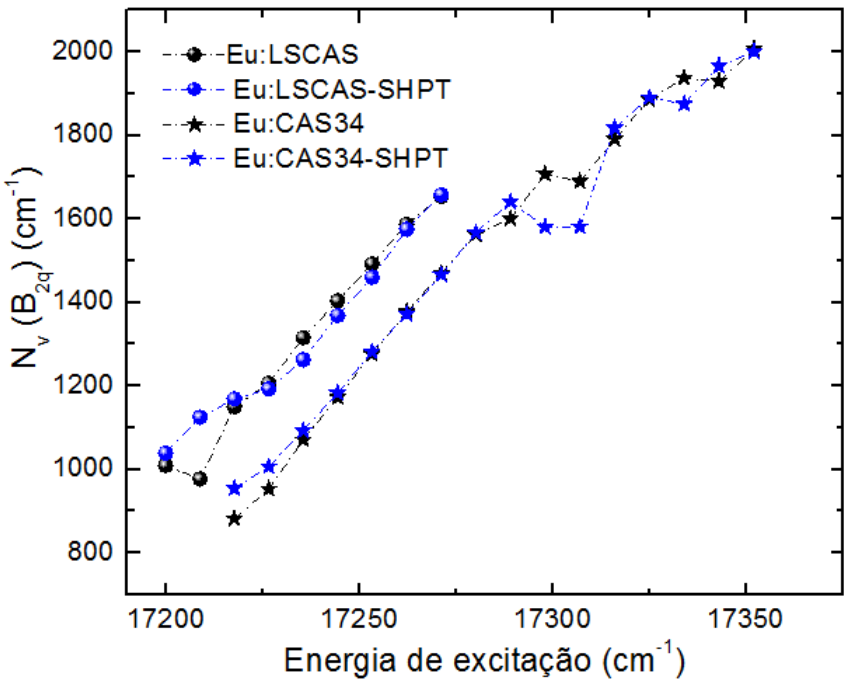

Figura 7.4: Parâmetro escalar de força de CF, em função da energia de excitação.

Na análise do ambiente químico local é comum a comparação dos parâmetros de CF entre os diversos tipos matrizes. Essa comparação fornece uma ideia precisa sobre o quão forte é a interação entre os íons e o campo ligante. Variações dos parâmetros de força N_v e S_k, em diferentes matrizes e composições, foram reportados por Venkatramu *et al.* [95] e Babu *et al.* [29], respectivamente.

Em relação aos valores de N_v, vidros fluoroboratos de lítio apresentam, na mesma região de excitação, valores entre 1260 e 480 cm^{-1}, enquanto para vidros borosilicatos de sódio esse valores vão de 1750 à 500 cm^{-1}. Para vidros do tipo borato de chumbo e diborato de cálcio N_v apresentam valores intermediários. Observando os valores obtidos para a matriz LSCAS (figura 7.4), verificamos que os valores máximos são comparáveis com os fluoroboratos, mas que a redução, com a energia de excitação, ocorreu de forma menos acentuada com um mínimo em aproximadamente 900 cm^{-1}.

O parâmetro S^k viabiliza, talvez, uma melhor maneira de compararmos as matrizes, já que são invariantes sob rotações arbitrárias da rede cristalina. Comparado com outras matrizes, como fluoroboratos de lítio e diborato de cálcio, os parâmetros calculados para nossas matrizes possuem aproximadamente o dobro, pelo menos na região em que foi investigada ($\sim$ 579-582 nn).

A força de parâmetro cristalino experimentado pelos íons Eu^{3+} pode ser entendida como uma medida de sua interação eletrostática com os oxigênios circundantes. Quanto maior a densidade de carga e/ou menor a distância das ligações Eu-ligante, maior será força de CF. Os resultados sugerem, portanto, que as distâncias internucleares Eu-ligante, comparados com os vidros citados, são mais curtas nas nossas matrizes.

O efeito do processo de SHPT sobre esses parâmetros não foi muito evidente, sendo que a variação pode estar dentro da incerteza. No entanto, se considerarmos o valor de S^k calculado na energia de excitação correspondente ao pico do espectro de excitação (ver figura 6.10), a amostra vitro-cerâmica apresentou um valor (340 cm^{-1} em 581.2 nm) significadamente menor que o vidro (520 cm^{-1} em 578.5 nm). Portanto, pelo menos para os sítios mais prováveis, há uma diminuição de S, devido ao processo de SHPT.

Relacionando esse comportamento com os resultados da espectroscopia Raman, podemos preconizar que as ligações T-O, Eu-O, bem como seus respectivos ângulos, aumentaram com o processo. Isso foi confirmado pelo deslocamento da banda em alta frequência corresponde ao alongamento (*stretching*) dos oxigênios não-ligados das cadeias $\nu(T - O^-)$.

CAPÍTULO 8

Conclusões

Pela observação dos aspectos investigados entendemos que as estratégias para entender a estrutura de matrizes para fósforos luminescentes é de suma importância e objeto de interesse de muitos pesquisadores. O estudo, bem como o desenvolvimento de matrizes vítreas e vitro-cerâmicas aluminossilicato de cálcio foram evidenciados nesse trabalho.

Na primeira parte, analisamos os espectros Raman dos vidros aluminossilicatos de cálcio, principalmente para concentrações de SiO_2 maior que 34% (em massa), que até o momento não haviam sido avaliados. Estabelecemos uma relação direta entre a área integrada da banda na região de altas frequências do espectro Raman e a concentração de espécie Q^ns. Os resultados nos mostraram que o substituição de óxido de alumínio por sílica provocou uma redução das espécies Q^2 e Q^3, e um aumento de Q^4.

Num segundo instante, consideramos o efeito da pressão na estrutura local dos átomos que compõem as matrizes. Apesar das composições químicas serem muito diferentes, as amostras estudadas apresentaram algumas similaridades durante a compressão e descompressão. Em todos os casos, a evolução estrutural até 8 GPa envolveu a rotação dos ângulos inter-tetraédricos, tal que a maior variação observada foi para os vidros com alta concentração de sílica (*Si-rich*). Para pressões superiores a 8 GPa, o comportamento foi significadamente diferente. De um lado, os espectros das amostras com alta concentração de alumínio (*Al-rich*) apresentaram uma forte redução, em intensidade, da banda principal. Isso foi atribuído inicialmente a formação de Al nas coordenações 5 e 6. Por outro lado, para a amostra CAS65 tal redução não foi observada, sugerindo que nessa região de pressão o mecanismo predominante foi a variação dos de ângulos inter-tetraédricos. Se houve qualquer mudança de co-

ordenação, essa não alterou a conectividade da rede. Em todos os casos, o ciclo de descompressão foi bastante diferente da compressão, evidenciado pela forte histerese nos valores dos picos das bandas principais do espectro Raman. Durante quase todo o ciclo de descompressão os espectros não apresentaram importante modificações. Somente no estágio final que a amostra apresentou uma rápida, porém parcial, recuperação da sua estrutura inicial. Esta mudança abrupta foi associada com o retorno de Al para a coordenação 4.

O papel central desempenhado pela mudança de coordenação de alumínio durante a compressão também foi verificado para os vidros permanentemente densificados. Para amostras com pequenas quantidades de Al, a densificação foi alcançada principalmente por uma alteração estatística dos anéis. Para maiores concentrações de Al, a densificação foi associada a uma rápida diminuição na intensidade da banda na região de baixa frequência. Isso nos indicou que apenas parte dos Al voltam para coordenação 4 (*4-fold coordination*), em contradição com outros autores que verificaram a volta integral de dos Al para a quarta coordenação.

A parte final teve como propósito apresentar o processo de tratamento simultâneo com altas pressões e temperaturas para converter as matrizes vítreas em vitrocerâmicas homogêneas. Essas foram efetivamente obtidas e a homogeneidade foi comprovada por uma varredura de espectroscopia Raman.

No caso da amostra CAS34, medidas de DRX e espectroscopia Raman revelaram merwinite [$Ca_3Mg(SiO_4)_2$] como fase majoritária e a presença de uma fase residual diopside [$MgCaSi_2O$] foi observada na superfície (250 μm). As propriedades mecânicas das amostras apresentaram valores superiores quando comparadas com a do vidro precursor. A dureza, por exemplo, aumentou 40 % devido processo SHPT. A densidade aumentou de 2,88 (g/cm^3) para 3,13 (g/cm^3), o que significou um aumento da taxa de densificação 8,7 %. Para esse sistema vítreo as propriedades do Eu2+, em particular a transição $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ foi analisada. O processo de cristalização promoveu uma variação do estado de emissão $4f^6 5d^1$, porém de forma muito mais sutil que no caso de tratamento térmico convencional. Esse fenômeno é extremamente vantajoso para matrizes a serem utilizadas como fósforos para geração de luz de branca. Finalmente verificamos, a partir das coordenadas CIE 1931, que o processo provou um deslocamento do ponto representativo da cor (x, y) para regiões mais próxima do branco (0,33; 0,33).

Em relação a matriz LSCAS, verificamos que as fases formadas na amostra LSCAS foram diferentes das CAS34. Duas fases, alumino silicato de cálcio e melilite,

precipitaram na fase vítrea. Por meio da teoria de Judd-Ofelt, observamos que o processo SHPT provocou uma reorganização dos sítios, tornando-os mais simétricos. Além disso, o tempo de vida radioativo aumentou e que esse aumento esta relacionado com baixa energia de fônons das fases cristalizadas. O cálculo da razão de ramificação de fluorescência indicou um aumento significativo da emissão no vermelho, resultado confirmado pelo aumento da seção de choque de emissão nessa região. Finalmente, a combinação desses parâmetros faz desse sistema um ótimo material para aplicações laser com emissão, principalmente, no vermelho.

Referências Bibliográficas

[1] G. Dillip, S. Dhoble, L. Manoj, C. Madhukar Reddy, and B. Deva Prasad Raju, "A potential red emitting $K_4Ca(PO_4)_2$ Eu^{3+} phosphor for white light emitting diodes," *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 3072–3076, Nov. 2012.

[2] H. Fu, X. Qiao, S. Cui, Q. Luo, J. Qian, X. Fan, and X. Zhang, "Tunable white light emission from glass-ceramics containing Eu^{2+}, Tb^{3+}, Eu^{3+} co-doped $SrLaF_5$ nanocrystals," *Materials Letters*, vol. 71, no. 2012, pp. 15–17, 2012.

[3] A. Baran, S. Mahlik, M. Grinberg, and E. Zych, "High pressure and time-resolved luminescence spectra of $Ca_3Y_2(SiO_4)_3$ doped with Eu^{2+} and Eu^{3+}.," *Journal of physics. Condensed matterl*, vol. 25, p. 025603, jan 2013.

[4] L. Chen, C.-C. Lin, C.-W. Yeh, and R.-S. Liu, "Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes," *Materials*, vol. 3, pp. 2172–2195, mar 2010.

[5] J. Rose, "Blue LEDs - Filling the world with new light," *The Royal Swedish Academy of Sciences*, p. 5, 2014.

[6] A. Steimacher, M. J. Barboza, A. M. Farias, O. A. Sakai, J. H. Rohling, A. C. Bento, M. L. Baesso, A. N. Medina, and C. M. Lepienski, "Preparation of Nd_2O_3-doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 4749–4754, nov 2008.

[7] L. J. Borrero-González, I. A. A. Terra, L. A. O. Nunes, A. M. Farias, M. J. Barboza, J. H. Rohling, A. N. Medina, and M. L. Baesso, "The influence of SiO_2 content on spectroscopic properties and laser emission efficiency of Yb^{3+}-Er^{3+} co-doped calcium aluminosilicate glasses," *Applied Physics B: Lasers and Optics*, vol. 107, pp. 415–420, mar 2012.

[8] L. H. C. Andrade, S. M. Lima, A. Novatski, P. T. Udo, N. G. C. Astrath, a. N. Medina, a. C. Bento, M. L. Baesso, Y. Guyot, and G. Boulon, "Long fluorescence lifetime of Ti^3-dopd low silica calcium aluminosilicate glass," *Physical Review Letters*, vol. 100, p. 027402, jan 2008.

[9] A. M. Farias, M. Sandrini, J. R. M. Viana, M. L. Baesso, A. C. Bento, J. H. Rohling, Y. Guyot, D. De Ligny, L. A. O. Nunes, F. G. Gandra, J. A. Sampaio, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, and A. N. Medina, "Emission tunability and local environment in europium-doped OH–free calcium aluminosilicate glasses for artificial lighting applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 156, pp. 214–219, 2015.

[10] A. Novatski, *Vidro aluminosilicato de cálcio dopado com Ti^{3+} ou Ce^{3+} para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente.* Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2009.

[11] M. Sandrine, *Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%.* Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.

[12] C. K. Jayasankar, V. Venkatramu, P. Babu, T. Troster, W. Sievers, G. Wortmann, and W. B. Holzapfel, "High-pressure fluorescence study of Sm^{3+}-doped borate and fluoroborate glasses," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 9, p. 093523, 2005.

[13] B. Champagnon, C. Martinet, M. Boudeulle, D. Vouagner, C. Coussa, T. Deschamps, and L. Grosvalet, "High pressure elastic and plastic deformations of silica: In situ diamond anvil cell Raman experiments," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 569–573, jan 2008.

[14] I. Daniel, P. F. Mcmillan, P. Gillet, and B. T. Poe, "Raman spectroscopic study of structural changes in calcium aluminate ($CaAl_2O_4$) glass at high pressure and high temperature," *Chemical Geology*, vol. 128, pp. 5–15, 1996.

[15] B. J. Moulton, G. S. Henderson, H. Fukui, N. Hiraoka, D. de Ligny, C. Sonneville, and M. Kanzaki, "In situ structural changes of amorphous diopside ($CaMgSi_2O_6$) up to 20GPa: A Raman and O K-edge X-ray Raman spectroscopic study," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 178, pp. 41–61, 2016.

[16] C. Martinet, A. Kassir-Bodon, T. Deschamps, A. Cornet, S. Le Floch, V. Martinez, and B. Champagnon, "Permanently densified SiO_2 glasses: a structural approach," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 32, p. 325401, 2015.

[17] C. Sonneville, a. Mermet, B. Champagnon, C. Martinet, J. Margueritat, D. de Ligny, T. Deschamps, and F. Balima, "Progressive transformations of silica glass upon densification.," *The Journal of chemical physics*, vol. 137, p. 124505, Sept. 2012.

[18] T. Deschamps, A. Kassir-Bodon, C. Sonneville, J. Margueritat, C. Martinet, D. de Ligny, A. Mermet, and B. Champagnon, "Permanent densification of compressed silica glass: a Raman-density calibration curve.," *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal*, vol. 25, p. 025402, jan 2013.

[19] C. Polsky, K. Smith, and G. Wolf, "Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO_2 and GeO_2 glasses," *Journal of non-crystalline solids*, vol. 248, pp. 159–168, 1999.

[20] M. Rezvani, B. Eftekhari Yekta, and V. Marghussian, "Utilization of DTA in determination of crystallization mechanism in SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O) glasses in presence of various nuclei," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 1525–1530, jun 2005.

[21] X. F. Wang, J. D. Chen, J. J. Li, and H. Guo, "Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent glass-ceramics containing SrF_2 nanocrystals," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 2290–2293, jun 2011.

[22] M. L. Öveçoglu, "Microstructural Characterization and Physical Properties of a Slag-based Glass-ceramic Crystallized at 950 and 1100 °C," *Jornal of the European Ceramic Society*, vol. 2219, no. 97, pp. 161–168, 1998.

[23] M. M. Smedskjaer, J. C. Mauro, S. Sen, J. Deubener, and Y. Yue, "Impact of network topology on cationic diffusion and hardness of borate glass surfaces," *Journal of Chemical Physics*, vol. 133, pp. 1–6, 2010.

[24] H. T. Hall, "Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the Belt," *Reprinted from The review of scientific instruments*, vol. 31, pp. 125–131, 1960.

[25] C. Venkateswaran, K. Anbukumaran, N. Victor Jaya, and S. Natarajan, "Design and performance of a belt-type high pressure, high temperature apparatus," *Review of Scientific Instruments*, vol. 68, no. 1, p. 189, 1997.

[26] P. Babu, R. Vijaya, K. H. Jang, and H. Y. O. J. I. N. Seo, "Local structure of Eu^{3+} ions in fluorophosphate laser glass," *Journal of Physics*, vol. 75, no. 5, pp. 1005–1010, 2010.

[27] R. Balda and H. Eilersa, "Site-selective spectroscopy of Eu^{3+} ions in fluoride glasses," *Journal of Luminescence*, vol. 59, pp. 81–87, 1994.

[28] J. Dexpert, B. Piriou, J. F. Jacquet, and C. Sombre, "Europium site selective spectroscopy of aluminoborosilicate glasses: structural approach and influence of phosphorus on the environment of the lanthanide," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 125, pp. 117–128, 1990.

[29] P. Babu, K. H. Jang, E. S. Kim, R. Vijaya, C. Jayasankar, V. Lavín, and H. J. Seo, "Local field dependent fluorescence properties of Eu^{3+} ions in a fluorometaphosphate laser glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 2139–2147, 2011.

[30] A. K. Bodon, *Déformation plastique des verres silicates sous différentes sollicitations mécaniques*. Tese doutorado, Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.

[31] C. Sonneville, *Étude des propriétés élastiques des verres d'oxydes sous haute pression: implications structurales*. Tese de doutorado, Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1 Département des Sciences de la Terre, Université de Toronto, 2013.

[32] P. N. Sen and M. F. Thorpe, "Phonons in AX_2 glasses: From molecular to band-like modes," *Physical Review B*, vol. 15, 1977.

[33] I. F. J. J. C. R. A. B. Devine, R. Dupree, "Pressure-induced bond-angle variation in amorphous SiO2," *Physical Review B*, vol. 35, no. February, pp. 2560–2562, 1987.

[34] D. Weaire and R. Alben, "Phonon Spectra of Tetrahedrally Bonded Solids," *Physical Review Letters*, vol. 29, no. 22, p. 1505, 1972.

[35] M. F. Thorpe and F. L. Galeener, "Central force model for the high frequency vibrational bands of glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 36, no. 1980, pp. 1197–1202.

[36] F. L. Galeener, "Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses," *Physical Review B*, vol. 19, 1979.

[37] F. Seifert, B. O. Mysen, and D. Virgo, "Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2-$NaAlO_2$, SiO_2-$CaAl_2Oa$ and SiO_2-$MgAl_2O_4$," *American Mineralogist*, vol. 67, no. 1981, pp. 696–717, 1982.

[38] P. McMillan, B. Piriou, and A. Navrotsky, "A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 46, pp. 2021–2037, Nov. 1982.

[39] J. F. Stebbins, S. K. Lee, and J. V. Oglesby, "Al-O-Al oxygen sites in crystalline aluminates and aluminosilicate glasses: High-resolution oxygen-17 NMR results," *American Mineralogist*, vol. 84, no. 5-6, pp. 983–986, 1999.

[40] P. Ganster, "Modélisation de verres intervenant dans le conditionnement des déchets radioactifs par dynamiques moléculaires classique et ab initio," *Condensed Matter. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc*, no. These, 2004.

[41] L. Cormier, D. Ghaleb, D. R. Neuville, J.-M. Delaye, and G. Calas, "Chemical dependence of network topology of calcium aluminosilicate glasses: a computer simulation study," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 332, pp. 255–270, Dec. 2003.

[42] Smith, E and Dent, G., *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach.* 2005.

[43] C. B. J. Ferraro, K. Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy.* 1994.

[44] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. 2004.

[45] D. W. Hahn, "Raman Scattering Theory," *Department of Mechanical and Aerospace Engineering at University of Florida*, pp. 1–13, 2007.

[46] O. Sala, "Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho," 2008.

[47] B. G. Wybourne, "Spectroscopic Properties of Rare Earths," 1965.

[48] A. Guillaume, *Spectroscopies et modelisation de verres de silice dopes d'ions de terre rare-influence du co-dopage*. Tese de doutorado, Universite d'Angers, 2007.

[49] F. Auzel, "L'auto-extinction de Nd^{3+} : Son mecanisme fondamental et un critere predictif simplepour les materieux minilaser.," *Mat. Res. Bull.*, vol. 14, pp. 223–231, 1979.

[50] O. M. F. Auzel, "A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions : meaning and usefulness.," *Journal de Physique*, vol. 44, pp. 201–206, 1983.

[51] R. P. Leavitt, "On the role of certain rotational invariants in crystal-field theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 77, no. 4, p. 1661, 1982.

[52] M. Lochhead and K. Bray, "High-pressure fluorescence line narrowing of Eu(III)-doped sodium disilicate glass.," *Physical review. B, Condensed matter*, vol. 52, pp. 15763–15775, Dec. 1995.

[53] C. Basavapoornima, L. Jyothi, V. Venkatramu, P. Babu, C. Jayasankar, T. Tröster, W. Sievers, and G. Wortmann, "Effect of high pressure on photoluminescence properties of Eu^{3+}: K-Ba-Al-fluorophosphate glasses," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 1172–1177, jan 2011.

[54] T. Todoroki, *Studies on local structure around rare earth ions in glasses*. Tese de doutorado, Kyoto Universit, 1993.

[55] C. Brecher and L. A. Riseberg, "Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure," *Physical Review B*, vol. 13, p. 81, 1976.

[56] Y. Yu, D. Chen, E. Ma, Y. Wang, and Z. Hu, "Spectroscopic properties of Nd^{3+} doped transparent oxyfluoride glass ceramics.," *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, vol. 67, pp. 709–13, July 2007.

[57] A. V. Egorysheva, V. D. Volodin, A. A. Chistyakov, Y. A. Kuzishchin, V. M. Skorikov, and T. D. Dudkina, "Luminescence of europium-doped BaO-Bi_2O_3-B_2O_3 glasses," *Inorganic Materials*, vol. 46, pp. 1384–1390, Nov. 2010.

[58] Q. Xusheng, L. U. O. Qun, F. A. N. Xianping, and W. Minquan, "Local vibration around rare earth ions in alkaline earth fluorosilicate transparent glass and glass ceramics using Eu^{3+} probe," *Journal of rare earths*, vol. 26, no. 6, pp. 883–888, 2008.

[59] W. C. Oliver and G. M. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. No. 6, 1992.

[60] M. R. Vanlandingham, "Review of Instrumented Indentation," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 108, pp. 249–265, 2003.

[61] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman, "Calibration of the pressure dependence of the R1 ruby fluorescence line to 195 kbar," *Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 6, p. 2774, 1975.

[62] D. R. Neuville, L. Cormier, B. Boizot, and A.-M. Flank, "Structure of β-irradiated glasses studied by X-ray absorption and Raman spectroscopies," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 323, pp. 207–213, Aug. 2003.

[63] P. McMillan, "A Raman spectroscopic study of glasses in the system CaO-MgG-SiO_2," vol. 69, pp. 645–659, 1984.

[64] P. McMillan, "Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy," vol. 69, pp. 622–644, 1984.

[65] K. Mills, "The influence of structure on the physico-chemical properties of slags," *ISIJ International*, vol. 33, no. 6, pp. 148–155, 1993.

[66] D. R. Neuville and B. O. Mysen, "Role of aluminium in the silicate network: In situ high temperature study of glasses and melts on the join sio_2 -$naalo_2$," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no. 10, pp. 1727 – 1737, 1996.

[67] C. Le Losq, D. R. Neuville, P. Florian, G. S. Henderson, and D. Massiot, "The role of Al^{3+} on rheology and structural changes in sodium silicate and aluminosilicate glasses and melts," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 126, pp. 495–517, Feb. 2014.

[68] V. Cristiglio, L. Hennet, G. J. Cuello, I. Pozdnyakova, M. R. Johnson, H. E. Fischer, D. Zanghi, and D. L. Price, "Local structure of liquid $CaAl_2O_4$ from ab initio molecular dynamics simulations," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 47-51, pp. 5337–5339, 2008.

[69] J. Fornell, S. González, E. Rossinyol, S. Suriñach, M. D. Baró, D. V. Louzguine-Luzgin, J. H. Perepezko, J. Sort, and A. Inoue, "Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glass," *Acta Materialia*, vol. 58, no. 19, pp. 6256–6266, 2010.

[70] E. Kilinc and R. J. Hand, "Mechanical properties of soda- lime-silica glasses with varying alkaline earth contents," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 429, pp. 190–197, 2015.

[71] C.-c. Lin and L.-g. Liu, "Composition dependence of elasticity in aluminosilicate glasses," *Phys. Chem. Minerals*, vol. 33, pp. 332–346, 2006.

[72] T. Deschamps, C. Martinet, D. de Ligny, and B. Champagnon, "Elastic anomalous behavior of silica glass under high-pressure: In-situ Raman study," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1095–1098, July 2009.

[73] C. I. Merzbacher and W. B. White, "The structure of alkaline earth aluminosilicate glasses as determined by vibrational spectroscopy," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, pp. 18–34, June 1991.

[74] B. T. Poe, C. Romano, N. Zotov, G. Cibin, and A. Marcelli, "Compression mechanisms in aluminosilicate melts: Raman and XANES spectroscopy of glasses quenched from pressures up to 10 GPa," *Chemical Geology*, vol. 174, no. 1-3, pp. 21–31, 2001.

[75] D. A. McKeown, F. L. Galeener, and G. E. Brown Jr, "Raman studies of Al coordination in silica-rich sodium aluminosilicate glasses and some related minerals," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 68, pp. 361–378, 1984.

[76] M. Micoulaut, L. Cormier, and G. S. Henderson, "The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 753, p. 40, 2006.

[77] R. F. Muniz, D. de Ligny, C. Martinet, M. Sandrini, A. N. Medina, J. H. Rohling, M. L. Baesso, S. M. Lima, L. H. C. Andrade, and Y. Guyot, "In situ structural analysis of calcium aluminosilicate glasses under high pressure," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, no. 31, p. 315402, 2016.

[78] H. Bouchouicha, G. Panczer, D. de Ligny, Y. Guyot, M. Baesso, L. Andrade, S. Lima, and R. Ternane, "Synthesis and luminescent properties of $Eu^{3+/Eu2+}$ co-doped calcium aluminosilicate glassâĂŞceramics," *Journal of Luminescence*, pp. 1–6, 2014.

[79] A. El-Shennawi, E. Hamzawy, G. Khater, and A. Omar, "Crystallization of some aluminosilicate glasses," *Ceramics International*, vol. 27, pp. 725–730, jan 2001.

[80] A. A. Omar and S. A. M. Abdel-Hameed, "Crystallization of calcium zinc aluminosilicate glasses," *Ceramics - Silikaty*, vol. 53, no. 3, pp. 171–179, 2009.

[81] H. Bouchouicha, *Élaboration, caractérisation structurale et étude des propriétés de luminescence des verres et des vitrocéramiques alumino-silicatés de calcium dopés à l'europium.* Tese de doutorado, Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, 2016.

[82] T. Rouxel, H. Ji, T. Hammouda, and a. Moréac, "Poisson's ratio and the densification of glass under high pressure," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 22, pp. 1–4, 2008.

[83] R. T. Downs, "The RRUFF Project: an integrated study of the chemistry, Raman and infrared spectroscopy of minerals," *Program and abstracts of the 19th general meeting of the International mineralogical association in Kobe, Japan.*, pp. O03–03, 2006.

[84] C. Fredericci, E. Zanotto, and E. Ziemath, "Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 273, pp. 64–75, aug 2000.

[85] A. A. Reddy, D. U. Tulyaganov, A. Goel, S. Kapoor, M. J. Pascual, and J. M. F. Ferreira, "Sintering and devitrification of glass-powder compacts in the akermanite-gehlenite system," *Journal of Materials Science*, vol. 48, pp. 4128–4136, feb 2013.

[86] G. Ottonello, M. Attene, D. Ameglio, D. Belmonte, M. V. Zuccolini, and M. Natali, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al_2O_3-SiO_2 system at high P and T through polymer chemistry and convex-hull techniques," *Chemical Geology*, vol. 346, pp. 81–92, 2013.

[87] M. Roskosz, M. J. Toplis, and P. Richet, "Kinetic vs. thermodynamic control of crystal nucleation and growth in molten silicates," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 2, pp. 180–184, 2006.

[88] Z. Cui, R. Ye, Y. Hua, D. Deng, S. Zhao, C. Li, and S. Xu, "Spectral analysis of a novel Eu2+ activated SiO2âĂŞBaO glass ceramics phosphor under UV-LED excitation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 2298–2301, jun 2011.

[89] D. Chen, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang, H. Yu, H. Lu, and Z. Ji, "Enhanced upconversion luminescence in phase-separation-controlled crystallization glass ceramics containing Yb/Er(Tm): $NaLuF_4$ nanocrystals," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 35, no. 7, pp. 2129–2137, 2015.

[90] S. Surendra Babu, P. Babu, C. K. Jayasankar, T. Troster, W. Sievers, and G. Wortmann, "Photoluminescence from the $^5D_0$ level of Eu^{3+} ions in a phosphate glass under pressure.," *Journal of physics. Condensed matterl*, vol. 18, pp. 1927–38, Feb. 2006.

[91] R. G. A. Kumar, S. Hata, and K. G. Gopchandran, "Diethylene glycol mediated synthesis of Gd_2O_3: Eu^{3+} nanophosphor and its Judd-Ofelt analysis," *Ceramics International*, vol. 39, pp. 9125–9136, 2013.

[92] R. Chen, "Apparent stretched-exponential luminescence decay in crystalline solids," *Journal of Luminescence*, vol. 102-103, pp. 510–518, may 2003.

[93] X. Fan, X. Qiao, D. Zhao, Q. Luo, and X. Zhang, "Nanocrystallization and photoluminescence of Ce/Dy/Eu-doped fluorosilicate glass ceramics," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 511, no. 1, pp. 232–236, 2012.

[94] S. M. Lima, L. Humberto, J. R. Silva, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, L. Antonio, D. O. Nunes, Y. Guyot, and G. Boulon, "Broad combined orange-red emissions from Eu^{2+} and Eu^{3+} doped low-silica calcium aluminosilicate glass," *Optics Express*, vol. 20, no. 12, pp. 59–63, 2012.

[95] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C. Jayasankar, and V. Lavín, "Fluorescence line narrowing spectral studies of Eu^{3+}-doped lead borate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 929–935, Apr. 2005.

[96] T. H. Masayuki Nogami, Takehito Nagakura, "Persistent spectral hole burning and water content in -doped aluminosilicate glasses Persistent spectral hole burning and water content in Eu^{3+}-doped aluminosilicate glasses," *J. Phys.: Condens. Matter*, pp. 335–343, 1999.

APÊNDICE A

Apêndice

A.1 Função de área do indentador Berkovich

Conforme discutimos na seção 2.5, o cálculo da projeção da área de contato entre a ponta de um indentador e a superfície da amostra depende de calibração prévia do sistema. Para tal, o uso de um material padrão, com as propriedades mecânicas bem definidas, faz-se necessário. Optamos por uma amostra de quartzo fundido (E = 72 GPa).

A calibração consistiu na realização de uma série de indentações, os quais foram analisadas e ajustadas de acordo com os valores padrões pré-definidos. De acordo com a teoria de O-P, a calibração é ajustada através da área de contato projetada em função da profundidade de contato. No caso específico do Berkovich, o termo $F(h_c$ é determinado e a Eq.2.55 pode ser reescrita como:

$$A(h_c) = 24,5h_c + C_1h_c + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4}... + C_8h_c^{1/128} \tag{A.1}$$

São os coeficientes (C_i), determinadas pelo ajuste na curva de dureza versus a profundidade de penetração da amostra referência, a serem determinados pela calibração.

Devido a sensibilidade dos sensores utilizados, as calibrações foram realizadas em regiões diferentes de força, Os melhores ajustes foram obtidos nos intervalos de profundidade diferentes. As curvas na figura A.1.a), por exemplo, foram as obtidas para a força superficial (0 - 5 mN), fornecendo a calibração na região entre 4-e 115 nm. Nesse caso a função encontrada foi:

$$A(h_c) = 24.56h_c + 7.302h_c - 4.859C_2h_c^{1/2} + 3.45h_c^{1/4} - 1.179h_c^{1/8} \quad \text{(A.2)}$$

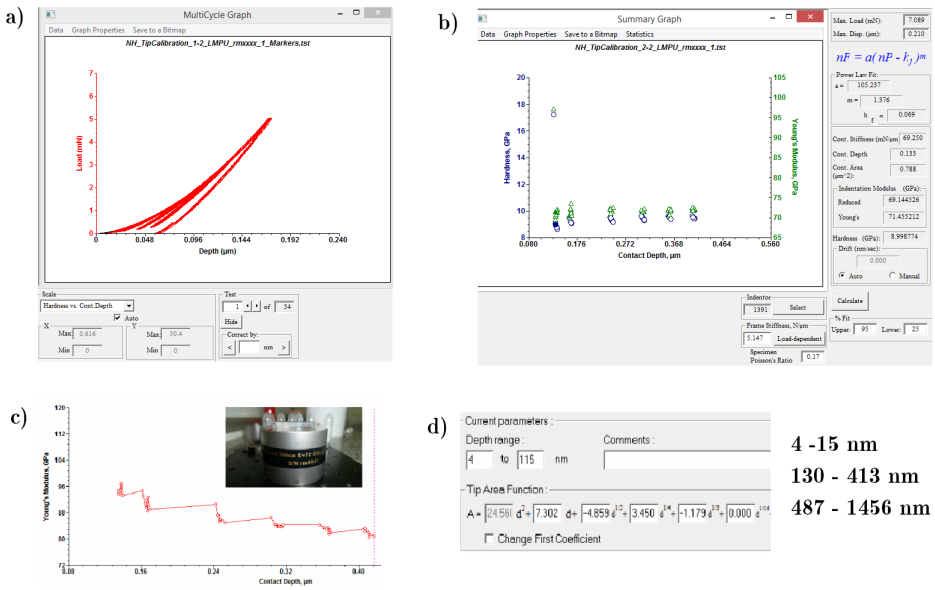

Figura A.1: a) Ciclos de carga e descarga; b) interface do *sofware* para determinação da reta de correção; c) reta de correção e foto da amostra de referência; d) intervalos de calibrados.

De forma equivalente, determinamos as funções de calibração para regiões 130-413 nm e 487-1456 nm, utilizando um padrão de força de 50 e 500mN, respectivamente. Isso possibilitou a correção dos valores de dureza e módulo de elasticidade em todo intervalo de profundidade.

A.2 Cálculo de Sigma

A determinação do parâmetro σ foi feita de acordo como proposto por Deschamps *et al.* [18]. O parâmetro é obtido pela integração do sinal Raman I(ω) numa região específica de frequência $(\omega_1 - \omega_2)$, conforme equação 5.1.

Queriamos verificar a evolução de σ com a pressão, assim o primeiro passo foi delimitar a região a qual estavamos interessados, nesse caso a banda MB, desde 450 até 700 cm^{-1}, como mostrado na figura A.2. Em seguida, integramos as curvas e obtivemos o gráfico da figura A.2.b.

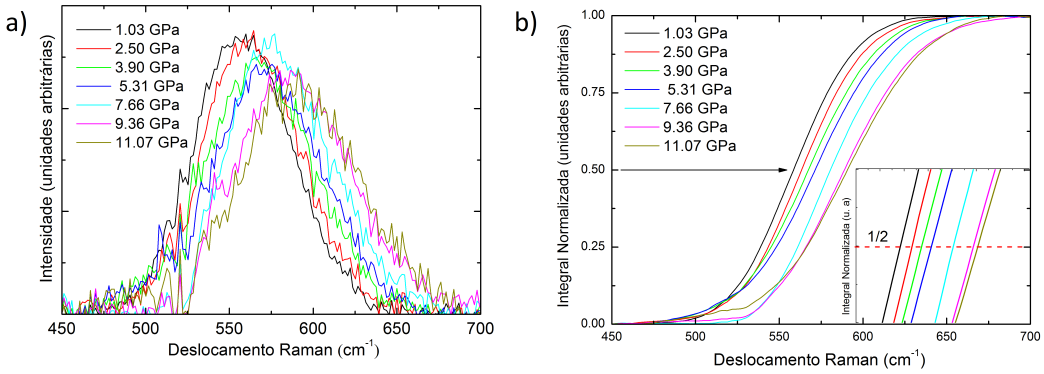

Figura A.2: Representação esquemática das diferentes espécies Q_n (0<q<4), relacionadas ao número de NBOs

Finalmente, para determinar o valor de σ associamos os valores do número de onda correspondente a metade da intensidade normalizada.

A.3 Produções bibliográficas

A.3.1 Artigos completos publicados em periódicos

MUNIZ, R F.; DE LIGNY, D.; LE FLOCH, S.; MARTINET, C.; ROHLING, J. H.; MEDINA, A. N.; SANDRINI, M.; ANDRADE, L. H. C.; LIMA, S. M.; BAESSO, M. L.; GUYOT, Y. On the induction of homogeneous bulk crystallization in Eu-doped calcium aluminosilicate glass by applying simultaneous high pressure and temperature. *Journal of Applied Physics*, **v. 119**, p. 245901, 2016.

MUNIZ, R F.; DE LIGNY, D; MARTINET, C; SANDRINI, M; MEDINA, A N; ROHLING, J H; BAESSO, M L; LIMA, S M; ANDRADE, L H C; GUYOT, Y. In situ structural analysis of calcium aluminosilicate glasses under high pressure. *Journal of Physics. Condensed Matter (Print)*, **v. 28**, p. 315402, 2016.

A.3.2 Resumos publicados em anais de congressos

MUNIZ, R F.; MARTINET, C.; LIGNY, D.; FLOCH, S. L.; SANDRINI, M.; MARTINEZ, V.; ROHLING, J. H.; BAESSO, M. L.; GUYOT, Y. Controlling glass-ceramic synthesis using high pressure applied to improve luminescence properties.

In: 52nd European High Pressure Research Group International Meeting-EHPRG, Lyon - França. 2014.
(Apresentação de Trabalho/Oral).

MUNIZ, R F.; MEDINA, A. N.; ARANDA, N. B.; ROHLING, J. H. High pressure and temperature-induced structural and optical changes in glass systems. *In: II International Workshop on Advances in Multifuncional, Multiferroic, Materials and Their Application, Maringá - Brasil*, 2015.
(Apresentação de Trabalho/Banner).

IOP Publishing Journal of Physics: Condensed Matter
J. Phys.: Condens. Matter **28** (2016) 315402 (10pp) doi:10.1088/0953-8984/28/31/315402

In situ structural analysis of calcium aluminosilicate glasses under high pressure

R F Muniz[1,2], D de Ligny[3], C Martinet[1], M Sandrini[1,2], A N Medina[2], J H Rohling[2], M L Baesso[2], S M Lima[4], L H C Andrade[4] and Y Guyot[1]

[1] Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1, Université de Lyon, Villeurbanne, France
[2] Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, 87020-900, Brazil
[3] Department of Materials Science, Glass and Ceramics, University of Erlangen Nürnberg, Martensstr. 5, 91058, Erlangen, Germany
[4] Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, C.P. 351, Dourados, MS, Brazil

E-mail: robsonfmuniz@yahoo.com.br

Received 11 March 2016, revised 20 May 2016
Accepted for publication 23 May 2016
Published 14 June 2016

Abstract

In situ micro-Raman spectroscopy was used to investigate the structural evolution of OH^--free calcium aluminosilicate glasses, under high pressure and at room temperature. Evaluation was made of the role of the SiO_2 concentration in percalcic join systems, for Al/(Al + Si) in the approximate range from 0.9 to 0.2. Under high pressure, the intensity of the main band related to the bending mode of bridging oxygen (ν_B[T-O-T], where T = Si or Al) decreased gradually, suggesting that the bonds were severely altered or even destroyed. In Si-rich glasses, compression induced a transformation of Q^n species to Q^{n-1}. In the case of Al-rich glass, the Al in the smallest Q^n units evolved from tetrahedral to higher-coordinated Al ($^{[5]}$Al and $^{[6]}$Al). Permanent structural changes were observed in samples recovered from the highest pressure of around 15 GPa and, particularly for Si-rich samples, the recovered structure showed an increase of three-membered rings in the Si/Al tetrahedral network.

Keywords: glass structure, high pressure, micro-Raman spectroscopy

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Improved understanding of the behavior of glass under high pressure is an important area of research, of interest in the earth sciences as well as materials science [1–6]. For example, in the development of smart devices, glasses doped with rare-earth (RE) ions are used as white light (WL) phosphors or in solid state lasers [7–13]. Since it has already been demonstrated that RE emission can be tuned by glass chemical composition [9] or partial crystallization [13], it could be expected that permanent densification of the glass after a high pressure process would have the same effect.

Study of the structural modifications of glasses induced by exposure to mechanical stresses (such as high pressure or micro-indentation, etc) is essential to help in understanding brittleness and to improve scratch resistance [14–16]. As a first approximation, an indentation can be understood as a rapid compression/decompression cycle at room temperature, leading to a permanent densification and/or crack formation. However, with the exception of SiO_2 [5], $CaAl_2O_3$ [17] and $CaMgSi_2O_6$ [18], no *in situ* Raman measurements at room temperature and high pressure are available. Pure SiO_2 glass has been extensively studied in recent decades [5, 19]. Cold hydrostatic compression at up to 8–9 GPa leads to a reversible

 © 2016 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **119**, 245901 (2016)

On the induction of homogeneous bulk crystallization in Eu-doped calcium aluminosilicate glass by applying simultaneous high pressure and temperature

R. F. Muniz,[1,2,a)] D. de Ligny,[3] S. Le Floch,[1] C. Martinet,[1] J. H. Rohling,[2] A. N. Medina,[2] M. Sandrini,[2] L. H. C. Andrade,[4] S. M. Lima,[4] M. L. Baesso,[2] and Y. Guyot[1]
[1]*Institut Lumière Matière, UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1, Université de Lyon, 69622 Villeurbanne, France*
[2]*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020900, Maringá, PR, Brazil*
[3]*Department of Materials Science, Glass and Ceramics, University of Erlangen Nürnberg, Martensstr. 5, 91058 Erlangen, Germany*
[4]*Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, C.P. 351, Dourados, MS, Brazil*

(Received 6 April 2016; accepted 8 June 2016; published online 22 June 2016)

From initial calcium aluminosilicate glass, transparent glass-ceramics have been successfully synthesized under simultaneous high pressure and temperature (SHPT). Possible homogeneous volumetric crystallization of this glassy system, which was not achieved previously by means of conventional heat treatment, has been put in evidence with a SHPT procedure. Structural, mechanical, and optical properties of glass and glass-ceramic obtained were investigated. Raman spectroscopy and X-ray diffraction allowed to identify two main crystalline phases: merwinite [$Ca_3Mg(SiO_4)_2$] and diopside [$CaMgSi_2O_6$]. A Raman scanning profile showed that the formation of merwinite is quite homogeneous over the bulk sample. However, the sample surface also contains significant diopside crystals. Instrumented Berkovich nanoindentation was applied to determine the effect of SHPT on hardness from glass to glass-ceramic. For Eu-doped samples, the broadband emission due to $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ transition of Eu^{2+} was studied in both host systems. Additionally, the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ transition of Eu^{3+} was used as an environment probe in the pristine glass and the glass-ceramic. *Published by AIP Publishing.*
[http://dx.doi.org/10.1063/1.4954287]

I. INTRODUCTION

Developing new materials to act as host for rare earth (RE) ions is still on the upswing.[1,2] Indeed, RE has versatile applications and their properties are strongly host dependent.[3] For many years, RE-doped calcium aluminosilicate glasses (CAS) have been synthesized for different optical purposes.[4–7] These OH^--free glasses, prepared under vacuum atmosphere, present potential application as solid state lasers and white light (WL) generation devices, when doped with RE ions. Over these years, a lot of works were produced in order to present results achieved in this field, but only in recent years the influence of the glass matrix structure has been considered.[8]

In order to increase fluorescence efficiency, glass-ceramic morphology may be suitable.[9] These systems are stable against short wavelength irradiation and high temperatures. Furthermore, they have a much higher thermal conductivity than the materials used up to now. The heat generated by the high-power light emission diode (LED)-chip is more efficiently removed from the chip. Hence, the LED-module has its life time increased, and higher light output could be achieved.[10] However, in our CAS glass system, homogeneous volumetric crystallization is hardly achieved by simple heat treatment (HT): the initial nucleation is superficial and yields to a heterogeneous crystals growth. By using ^{29}Si MAS NMR spectra, Moesgaard *et al.*[11] evaluated the intermediate-range order heterogeneity for calcium aluminosilicate glasses, which was also verified by IR measurements performed by Takahashi *et al.*[12] The high degree of structural heterogeneity observed in these glass series are directly related with the viscous behavior, crystallization tendency, and the fragility of aluminosilicates melts, since these heterogeneities can influence the nucleation and crystal growth. Such trends may explain the preference of heterogeneous surface crystallization.

In the SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO(R_2O) system, the initiation of bulk crystallization is the main barrier in producing useful glass-ceramics.[13] Surface crystallization is favored against internal crystal nucleation, which generally requires the addition of nucleating agents.[14] It was reported that simultaneous addition of Cr_2O_3, Fe_2O_3, and TiO_2 was more effective in inducing bulk crystallization in these glasses.[15] Also, researchers have developed transparent glass-ceramics, containing small crystalline phases, such as CdF_2, PbF_2, and LaF_3 nanocrystals in the glass hosts. However, these glass-ceramics involved toxic raw materials, e.g., CdF_2 and PbF_2, or the expensive LaF_3 raw materials.[3] In addition, it was already proved that in some vitreous systems, even with the addition of these agents, bulk crystallization is not effective. Transparent glass-ceramics could be developed on this glass system, but only with the addition of a nucleating agent. Having in mind that the addition of these nucleating agents may cause undesired effects (such as re-absorption and

a)Electronic mail: robsonfmuniz@yahoo.com.br

Reuse of AIP Publishing content is subject to the terms at: https://publishing.aip.org/authors/rights-and-permissions. Download to IP: 186.233.158.7 On: Wed, 22 Jun 2016 18:58:12

52nd EHPRG Meeting, Lyon, France, 7-12 September 2014

Controlling glass-ceramic synthesis using high pressure applied to improve luminescence properties

R. F. Muniz[1,2*], C. Martinet[1], D. de Ligny[1,3], S. Le Floch[1], M. Sandrini[2], V. Martinez[1], J. H. Rohling[2], M. L. Baesso[2], and Y. Guyot[1]

[1] *Institut Lumière Matière , UMR 5306 CNRS-Université Lyon 1, Villeurbanne, France*
[2] *Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020900, Maringá, Brazil*
[3] *Department of Materials Science and Engineering, University of Erlangen Nürnberg, Martensstr. 5, 91058, Erlangen, Germany*

Glass-ceramics have been synthesized under simultaneous high pressure and temperature (SHPT) from the parent glass Calcium aluminosilicate (CAS) and low silica calcium aluminosilicate (LSCAS). These OH-free glasses, which were prepared under vacuum atmosphere, with low energy phonons cutoff , present potential application when doped with rare earth (RE) ions as solid state laser and white light (WL) generation [1]. In order to increase the fluorescence efficiency, glass ceramic morphology may be suitable. However, homogeneous volumetric crystallization is difficult to be achieved only by thermal treatment: the initial nucleation is superficial and yields to a heterogeneous crystals growth. Thus, SHPT was applied in the CAS34 glass - containing 34wt% of SiO_2 - to obtain a transparent glass-ceramic having a homogeneous crystallization. The SHPT process involves a non-hydrostatic pressure and a simultaneous thermal heating. For this, a press type Belt was employed under the experimental conditions of 900 °C and 5GPa. *Ex-situ* Raman spectroscopy coupled with low temperature site selective spectroscopy measurements on Europium doped sample allowed the discrimination of the glassy and crystalline local environment for the RE. Both Eu^{2+} and Eu^{3+} luminescence properties were investigated. In addition, X-ray diffraction measurements associated with the Raman analysis, permitted to identify two main crystalline phases: merwinite [$Ca_3Mg(SiO_4)_2$] and Diopside [$MgCaSi_2O$]. *In situ* micro Raman spectroscopy experiments have been performed in a diamond anvil cell (DAC) up to 19 GPa in order to investigate the structural behavior of precursor material under high pressure. Compression up to 11 GPa provides a slight change in the Raman spectra, whereas for higher pressure, spectra are dramatically modified. The main band around 560 cm^{-1} disappears gradually, suggesting that the inter-tetrahedral T-O-T (T = Si, Al) bonds are being severely altered or even destroyed, in agreement with results already reported [2]. Moreover, compression induces a reduction of Q^4 species, together with an increase of Q^3 and high-coordination of Al species ($^{[5]}$Al and $^{[6]}$Al).

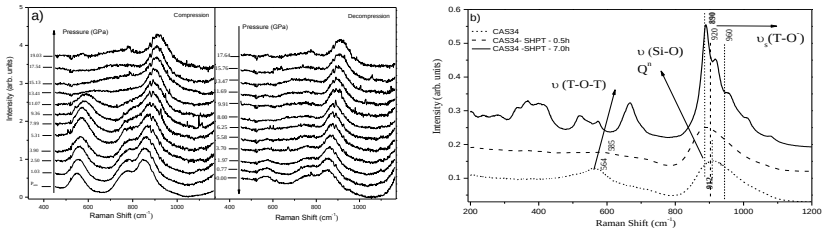

Fig.1: a) *In situ* Raman spectra of LSCAS glass obtained under different pressures. b) Raman spectra of CAS34 glass as made, under 5GPa and 900 ºC for 0.5h and for 7h, respectively.

[1] M. L. Baesso, A. C. Bento, L. C. M. Miranda, D. F. Souza, J. A. Sampaio, L. A. O. Nunes, Journal of Non-Crystalline Solids, 276 (2000).
[2] I. Daniel, P. F. McMillan, P. Gillet, B.T. Poe, Chemical Geology, 128 (1996).
*Corresponding author: robsonfmuniz@yahoo.com.br
Keywords: high pressure, glass-ceramics, white light
Acknowledgement: CAPES/COFECUB (Brazil/France) Grant Nº 565/07 and CECOMO/ PLECE Lyon 1

II International Workshop on Advances in Multifuncional, Multiferroic, Materials and Their Applications

High pressure and temperature-induced structural and optical changes in glass systems

R. F. Muniz[1], A. N. Medina[1], N. B. Aranda[1], J.H. Rohling[1]

[1]*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, 87020900, Maringá, Brazil*
E-mail: robsonfmuniz@yahoo.com.br

Simultaneous high pressure and temperature (SHPT) have been used in order to obtain glass-ceramics from the initial glass Calcium aluminosilicate (CAS) and low silica calcium aluminosilicate (LSCAS). In order to increase the fluorescence efficiency and mechanical properties, glass ceramic morphology could present suitable features. However, homogeneous volumetric crystallization is difficult to be achieved only by thermal treatment: the initial nucleation is superficial and yields to a heterogeneous crystals growth. Thus, SHPT was applied in the CAS34 glass – a glass containing 34wt% of SiO_2 - to obtain a transparent glass-ceramic having a homogeneous crystallization. The SHPT process involves a non-hydrostatic pressure and a simultaneous thermal heating. For this, a press type Belt was employed under the experimental conditions of 900 °C and 5GPa. *Ex-situ* Raman spectroscopy coupled with low temperature site selective spectroscopy measurements on Europium doped sample allowed the discrimination of the glassy and crystalline local environment for the RE. Both Eu^{2+} and Eu^{3+} luminescence properties were investigated. In addition, X-ray diffraction measurements associated with the Raman analysis, permitted to identify two main crystalline phases: merwinite [$Ca_3Mg(SiO_4)_2$] and Diopside [$MgCaSi_2O$]. *In situ* micro Raman spectroscopy experiments have been performed in a diamond anvil cell (DAC) up to 19 GPa in order to investigate the structural behavior of precursor material under high pressure. Compression up to 11 GPa provides a slight change in the Raman spectra, whereas for higher pressure, spectra are dramatically modified. The main band around 560 cm^{-1} disappears gradually, suggesting that the inter-tetrahedral T-O-T (T = Si, Al) bonds are being severely altered or even destroyed, in agreement with results already reported [1].

[1] I. Daniel, P. F. McMillan, P. Gillet, B.T. Poe, Chemical Geology, **128** (1996).