

DEBORAH DA ROCHA CHAVES

**VIDROS OXIFLUORETOS DOPADOS COM ÓXIDOS DE  
PRASEODÍMIO E ZIRCÔNIO**

CAMPO GRANDE

2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

DEBORAH DA ROCHA CHAVES

**VIDROS OXIFLUORETOS DOPADOS COM ÓXIDOS DE  
PRASEODÍMIO E ZIRCÔNIO**

Trabalho apresentado ao curso  
de pós-graduação *stricto sensu* em Física pela  
UFMS, como requisito parcial para a  
obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Angela A. S. T. Delben.  
Grupo de Materiais DFI/UFMS

CAMPO GRANDE

2007

*Aos meus queridos pais, Juscelino e Rosangela,  
e ao meu grande amor, Daniel.*

## AGRADECIMENTOS

Obrigado a todos que se fizeram presentes em minha vida e que colaboraram, de forma direta ou indireta nestes dois últimos anos, para que eu realizasse esta conquista.

Obrigada:

À Deus, pela vida e por estar viva até hoje tendo a maravilhosa oportunidade de aproveitá-la.

Especialmente à minha querida professora Angela pela orientação, ensinamentos, conselhos, incentivos e principalmente por sua compreensão, que fez com que me aceitasse para trabalhar numa ocasião complicada, mostrando sua grandeza. E é claro, pela forma carinhosa como me trata, quando me chama de “deborazinha”.

Ao professor doutor José Renato pelo bom-humor, paciência, amizade, e disposição para discussão e análise de resultados.

À professora Marlene pelo seu carisma, respeito, pelos conselhos acerca da carreira profissional e sugestões na proposição do trabalho.

Aos professores Luis Humberto e Sandro da UEMS de Dourados, pela disposição, dedicação, pelos cuidados com que nos trataram, a mim e a Pollyanna quando estivemos lá, pelas medidas de luminescência realizadas em São Carlos, em suma, pela grande colaboração que prestaram a este trabalho, meu muito obrigado.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, do IFSC-USP, pela colaboração e disponibilização de equipamentos para medidas de luminescência.

Ao professor Doutor Petr Melnikov pelas sugestões, interesse, atenção e respeito sempre demonstrado por ele durante o dia-à-dia.

A minha amiga Geocris, sempre presente desde a graduação, pela amizade, companheirismo, solidariedade, por todo esse tempo prazeroso que passamos juntas discutindo sobre tudo. Que você consiga tudo que almeja, pois você merece.

Aos colegas, André Rainho, Marcos Contel, Marcelo Prudêncio, Pollyanna, Afonso Henriques, Cristiane Yoko, Aleandro, Elias e Andreza pela cooperação que cada um deu a seu modo, durante todo esse tempo.

Ao Técnico Evaldo pela amizade, pelas medidas de análise térmica realizadas, pela presteza com que o fazia e por sua disposição em ajudar a todo momento.

Aos alunos Tiago Tamaki e Rafael Lima, pela ajuda no polimento das amostras, e também ao André e ao Jonas, pelo respeito, amizade e ótimo ambiente de trabalho proporcionado.

À FINEP/CT-INFRA 04, e à FUNDECT pelo apoio financeiro e à CAPES pela bolsa.

Ao meu pai que ao ser quem é permitiu que eu fosse quem eu sou e estudasse o quanto eu quis, à minha mãe pela compreensão e incentivo sem o qual eu não teria me formado em física, ao meu irmão por tê-lo por perto, pela nossa amizade, pelo apoio e companheirismo e a minha irmã que mesmo sendo tão diferentes ainda somos iguais.

Ao meu amorzinho, pela compreensão em todos estes anos juntos, principalmente quando eu tinha que estudar, trabalhar no laboratório ao invés de namorar, nosso amor se mantém firme até hoje e espero que nunca mude.

*“Não basta ter belos sonhos para realizá-los, mas ninguém realiza grandes obras se não for capaz de sonhar grande. Podemos mudar o nosso destino se nos dedicarmos à luta pela realização dos nossos ideais. É preciso sonhar, mas com a condição de crer em nosso sonho, de examinar com atenção a vida real, de confrontar nossa observação com nosso sonho, de realizar escrupulosamente nossa fantasia.*

*Sonhos, acreditem neles.”*

*Lenin*

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	IX
<b>LISTADE TABELAS</b> .....	XII
<b>RESUMO</b> .....	XIII
<b>ABSTRACT</b> .....	XIV
<b>CAPÍTULO I</b> .....	15
INTRODUÇÃO.....	15
<i>I.1 - O que é o vidro?</i> .....	15
<i>I.2 - Breve história do vidro</i> .....	17
<i>I.3 - Vidros de Fluoretos</i> .....	20
<i>I.4 - Vidros oxifluoretos</i> .....	21
<i>I.5 - Vitrocerâmicas</i> .....	23
<i>I.6 - Propriedades ópticas</i> .....	25
<b>CAPÍTULO II</b> .....	29
METODOLOGIA.....	29
<i>II.1 - Composição e Materiais</i> .....	29
<i>II. 2 - Métodos de Preparação</i> .....	30
<i>II. 2.1 - Fusão convencional</i> .....	31
<i>II. 2.2 - Sol-Gel</i> .....	32
<i>II. 2.2.1 - Processo Sol-Gel (PSG) uma visão geral</i> .....	32
<i>II. 2.2 - Preparação de <math>ZrO_2 - Pr_2O_3</math> pelo PSG</i> .....	34
<b>CAPÍTULO III</b> .....	36
ANÁLISE TÉRMICA.....	36
<i>III.1 - Método</i> .....	36
<i>III.2 - Resultados</i> .....	37
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	44
DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	44
<i>IV.1 – Método</i> .....	44
<i>IV.2 – Resultados</i> .....	47
<b>CAPÍTULO V</b> .....	61



PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	61
<i>V.1 - Absorção no Infravermelho.....</i>	<i>61</i>
<i>V.1.2 - Resultados de Absorção no infravermelho.....</i>	<i>62</i>
<i>V.2 - Luminescência.....</i>	<i>65</i>
<i>V.2.1 - Luminescência de íons lantanídeos.....</i>	<i>65</i>
<i>V.2.2 – Supressão de Luminescência .....</i>	<i>69</i>
<i>V.2.2 - Resultados de Luminescência.....</i>	<i>70</i>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>73</b>
CONCLUSÕES.....	73
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	75
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>79</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino da composição $A_2O_3$ ; (b) representação da rede vítrea do mesmo composto.....	15
<b>Figura 2</b> - Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.....	16
<b>Figura 3</b> - Ilustração de um forno para a fabricação de vidro segundo a Georgius Agricola's De Re Metallica (1556).....	18
<b>Figura 4</b> – Diagrama de níveis de energia dos íons metálicos terras-raras ( $4f^n$ ).....	26
<b>Figura 5</b> - Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo Sol-Gel [49].....	33
<b>Figura 6</b> - Procedimento experimental para a obtenção do dopante pelo método Sol-Gel.....	35
<b>Figura 7</b> - Exemplo de uma curva obtida por calorimetria Exploratória Diferencial DSC, para um vidro.....	36
<b>Figura 8</b> - Curvas DSC de amostras ZBLAN dopadas com $Pr_2O_3$ .....	37
<b>Figura 9</b> - Foto das amostras realizadas.....	40
<b>Figura 10</b> - Variação das temperaturas características para todas as amostras.....	41
<b>Figura 11</b> - Parâmetro de estabilidade $\Delta T$ da concentração de dopante para todas as séries.....	43
<b>Figura 12</b> - Difração de Raios-x por planos de átomos (A-A' e B-B').....	44
<b>Figura 13</b> – Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins, 1989).....	45
<b>Figura 14</b> - Difração de Raios-X para amostras $[100-x]ZBLAN$ dopadas respectivamente com x igual a: a) 2,5% $ZrO_2$ ; b) 1% $Pr_2O_3$ e 1,5% $ZrO_2$ F1.; c) 1% $Pr_2O_3$ e 0,25% $ZrO_2$ F2 d) 2,5% $Pr_2O_3$ ; todos comerciais e sem tratamento térmico.....	47
<b>Figura 15</b> - Amostras $[100-x]ZBLAN$ dopadas respectivamente com x igual a: a)2,5% $ZrO_2$ ; b) 1% $Pr_2O_3$ e 1,5% $ZrO_2$ F1; c) 1% $Pr_2O_3$ e 0,25% $ZrO_2$ F2 e d) 2,5% $Pr_2O_3$ , todas comerciais e tratadas termicamente a $345^\circ C$ durante 30 minutos.....	48
<b>Figura 16</b> - Amostras $[100-x]ZBLAN$ dopadas respectivamente com x igual a: a) 1% $Pr_2O_3$ e 0,25% $ZrO_2$ F2 produzido por Sol-Gel; b) 1% $Pr_2O_3$ e 0,25% $ZrO_2$ F2 comercial;	

c) 1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1,5% ZrO <sub>2</sub> F1 produzido por Sol-Gel; d) 1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1,5% ZrO <sub>2</sub> F1 comercial, todas tratadas termicamente a 345°C durante 30 minutos.....	50
<b>Figura 17 a/b</b> – Difratograma dos dopantes utilizados nas duas proporções de óxido de zircônio e óxido de praseodímio.....	50
<b>Figura 18</b> - Quantidade percentual de fase tetragonal e monoclinica [38].....	52
<b>Figura 19</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + x = 1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1,5% ZrO <sub>2</sub> F1 comercial sem tratamento térmico.....	54
<b>Figura 20</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + x = 1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1,5% ZrO <sub>2</sub> F1 comercial com tratamento térmico.....	55
<b>Figura 21</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + 1% PrF <sub>3</sub> comercial com tratamento térmico.....	56
<b>Figura 22</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + 1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,25% ZrO <sub>2</sub> F2 comercial com tratamento térmico.....	57
<b>Figura 23</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + 1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,25% ZrO <sub>2</sub> produzido por Sol-Gel com tratamento térmico.....	58
<b>Figura 24</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + 2,5% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial sem tratamento térmico..	59
<b>Figura 25</b> - Amostra [100-x] ZBLAN + 2,5% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial com tratamento térmico.	60
<b>Figura 26</b> - Ilustração esquemática do sistema FTIR.....	61
<b>Figura 27</b> - Respectivamente: Absorção no IV de amostras ZBLAN dopadas com óxidos comerciais e com óxidos produzidos por Sol-Gel.....	63
<b>Figura 28</b> - Esquema de um material luminescente.....	65
<b>Figura 29</b> - Mecanismo de emissão de um material luminescente contendo um íon sensibilizador.....	66
<b>Figura 30</b> - Diagrama de níveis de energia e transições laser para o íon Pr <sup>3+</sup> , comprimentos de onda aproximados de transições dadas em nm [51].....	66
<b>Figura 31</b> - Luminescência de Pr <sup>3+</sup> num vidro ZBLAN, laser de bombeio de 476,5 nm [51].....	67
<b>Figura 32</b> - Espectro de transmissão para vidros fluorozirconados (ZBLAN), fluorindatos (BIG) e sílica vítrea (SiO <sub>2</sub> ) [52].....	68
<b>Figura 33</b> - Perdas ópticas intrínsecas de diversos materiais.....	68
<b>Figura 34</b> - Luminescência na faixa do visível para as amostras contendo 0,3% molar de Praseodímio nas formas de óxido e de fluoreto.....	70

<b>Figura 35</b> - Luminescência na região da emissão do infravermelho para as amostras dopadas respectivamente com 0,3 e 0,5% molar de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .....	71
<b>Figura 36</b> - luminescência no infravermelho para as amostras $[100-x] \text{ZBLAN} + x\% \text{PrF}_3$ , onde x varia de 0,3 a 1% molar.....	72
<b>Figura A1</b> - Luminescência na faixa do visível de 470 - 570 nm para as amostras contendo 0,3% molar de Praseodímio nas formas de óxido e de fluoreto.....	79
<b>Figura A2</b> - Luminescência na faixa do visível de 570 - 750 nm para as amostras contendo 0,3% molar de Praseodímio nas formas de óxido e de fluoreto.....	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela I - Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos [1].....	19
Tabela II - Fonte e grau de pureza dos compostos.....	29
Tabela III - Composição = [100 - x] ZBLAN + :.....	30
Tabela IV – Quantidade de cada componente na obtenção do dopante Sol-Gel.....	35
Tabela V - Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica.....	38
Tabela VI - Dados obtidos pela análise da difração de Raios-X das amostras [100-x] ZBLAN + x (dopante), com as respectivas concentrações x.....	53

## RESUMO

Estudos prévios demonstraram que vidros contendo nano cristais têm eficiência óptica aumentada. Neste trabalho, utilizamos as matrizes vítreas de ZBLAN, que apresentam melhor desempenho e maior resistência à devitrificação sob condições de puxamento de pré-formas para fibras ópticas. Adicionamos óxidos de zircônio e praseodímio à matriz de fluoretos visando materiais estáveis para nucleação controlada. Como o óxido de zircônio possui uma temperatura de fusão acima da temperatura de fusão da composição ZBLAN tornou-se possível sua permanência na forma cristalina, dependendo das concentrações de dopantes. Foram preparadas cinco séries de vidros ZBLAN, com as duas primeiras dopadas com a mesma proporção de óxidos  $F1 = 0,6\%ZrO_2 + 0,4\%Pr_2O_3$  variando suas origens: comercial e produzido por Sol-Gel. A terceira série foi a de referência, com vidros ZBLAN:PrF<sub>3</sub> constituídos unicamente de fluoretos. As duas últimas também foram dopadas com a mesma proporção de óxidos  $F2 = 0,2\%ZrO_2 + 0,8\%Pr_2O_3$ , nas formas comercial e produzido por Sol-Gel. Para as medidas de difração de raios-x foram preparadas duas amostras extras com ZBLAN dopadas respectivamente com 2,5% molar de ZrO<sub>2</sub> e 2,5% molar de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os vidros foram caracterizados visualmente, por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), por Difração de Raios-X, absorção no infravermelho e espectroscopia de luminescência.

## ABSTRACT

Previous studies had demonstrated that glasses containing nanocrystals have optical efficiency increased. In this work, we used the glass matrices of ZBLAN, that present better performance and greater resistance to the devitrification under conditions of optical fibers drawing from performs. We add oxides of zirconium and praseodymium to the matrix of fluorides aiming stable materials for controlled nucleation; as the zirconium oxide possess a fusion temperature above the fusion temperature of composition ZBLAN, it possibly remained in the crystalline form in the vitreous host, depending on doping content. We prepared five series of ZBLAN glasses, the first two doped with the same proportion of oxides  $F1 = 0,6\%ZrO_2+0,4\%Pr_2O_3$  from two sources: commercial and produced by Sol-gel. The third series was the reference one, with glasses ZBLAN:PrF<sub>3</sub> only containing fluorides. The last two series were also doped with the same proportion of oxides  $F2 = 0,2\%ZrO_2+0,8\%Pr_2O_3$  also in the commercial forms and produced by Sol-gel. For the X-Ray Diffraction measurements two extra samples were prepared with ZBLAN doped respectively with 2,5% molar of ZrO<sub>2</sub> and 2,5% molar of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The glasses were visually characterized, by Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction pattern, infrared absorption and luminescence spectroscopy.

# CAPÍTULO I

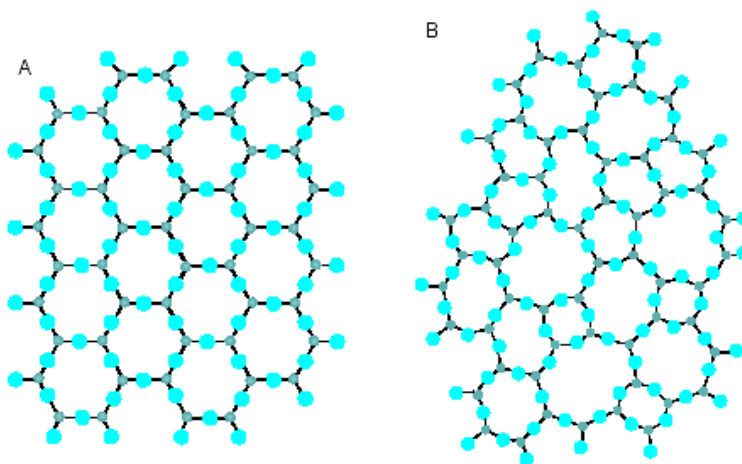
## INTRODUÇÃO

### 1.1 - O que é o vidro?

O vidro é um sólido que pode ser formado pelo resfriamento de um material a partir do estado líquido normal (ou fundido). As mudanças apresentam-se contínuas em qualquer temperatura, tornando o material mais ou menos rígido através de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido [1].

A base estrutural para a formação de vidros óxidos por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen, que propôs que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade, em que as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente [1].

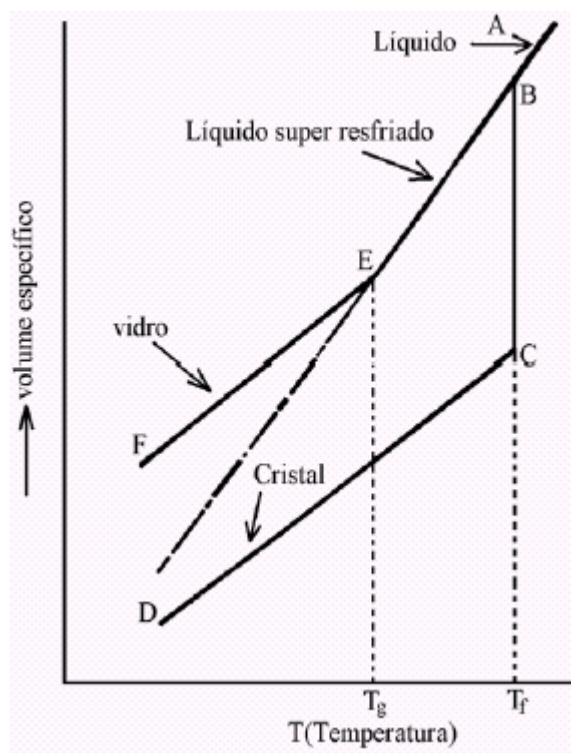
A Figura 1a se vale de uma representação bidimensional para apresentar o arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição  $A_2O_3$ , enquanto a Figura 1b mostra a rede do vidro para o mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.



**Figura 1** - Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino da composição  $A_2O_3$ ; (b) representação da rede vítrea do mesmo composto.



No processo de fusão, ocorre o resfriamento brusco de uma massa fundida de forma que haja o congelamento (ou enrijecimento) da estrutura líquida antes de ocorrer qualquer arranjo estrutural. Sendo assim, o não equilíbrio termodinâmico produz um material em um estado metaestável. Conforme a temperatura diminui, aproxima-se de uma condição em que a mobilidade, em nível atômico dentro do líquido, torna-se bastante reduzida e os átomos fixam-se em suas posições. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperaturas denominada transição vítrea  $T_g$ . [2]



**Figura 2** - Representação esquemática da variação do volume específico em função da temperatura.

Abaixo de  $T_g$  o material se comporta como um vidro, ou seja, ele deixa a forma plástica-viscosa do estado líquido e adquire a rigidez do estado sólido. Como  $T_g$  varia com a taxa de resfriamento é mais apropriado se falar em uma faixa de transição vítrea do que um ponto fixo. Quanto mais lento for o resfriamento maior o tempo para que ocorram as acomodações estruturais e menor  $T_g$ .

Não se utiliza apenas o processo convencional de fusão para a formação do vidro, podendo este ser formado por outros processos, tais como: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo Sol-Gel, entre outros. O vidro silicato de sódio, por exemplo, pode ser obtido por evaporação de uma solução aquosa de silicato de sódio (conhecido como “vidro líquido”) seguida, posteriormente, de tratamento térmico (eliminação da água residual). O mais interessante desta situação é que o produto obtido por este processo é indistinguível do vidro silicato de sódio, de mesma composição, produzido pelo método clássico de fusão/resfriamento [1].

### *1.2 - Breve história do vidro*

Os materiais vítreos têm uma característica extremamente interessante: seja qual for a nossa necessidade, quase sempre temos a possibilidade de vir a utilizá-los nos mais diferentes contextos. Basta olharmos ao nosso redor para verificarmos quão ampla é a sua aplicação. Muitas vezes os vidros nos passam completamente despercebidos, uma vez que fazem parte da paisagem. Muito desta situação vem do fato de que os vidros são materiais produzidos há bastante tempo. O conhecimento de materiais vítreos remonta ao ano 7000 a.C. na Ásia Menor, Mesopotâmia e no Egito. A sua descoberta pode ser relacionada a duas situações: (1) Viajantes Fenícios no deserto descobriram no local onde faziam suas fogueiras, um material semelhante ao vidro e neste local havia uma grande quantidade de sódio e sílica (areia); (2) O vidro pode ter surgido pelo desenvolvimento de cerâmicas vidradas em fornos de fundição de metais (bronze), pois o vidro e o bronze possuem técnica semelhante de fundição e são as mais antigas substâncias artificiais conhecidas [2].

Em 800 a.C., os Assírios descobriram o uso do arsênio, que permite uma boa transparência do vidro na fundição. Também foi descoberto o uso do óxido de manganês para a descoloração do vidro. Pelos anos 100 a.C. foi desenvolvido o cano de ferro para o sopro do vidro, facilitando a fabricação de vidros mais delicados. Os primeiros vidros incolores, entretanto, só foram obtidos por volta de 100 d.C., em Alexandria, graças à introdução de óxido de manganês nas composições e de melhoramentos importantes nos fornos, como a produção de altas temperaturas e o

controle da atmosfera de combustão, os quais tiveram marcada influência sobre a qualidade dos vidros e permitiram uma fusão mais eficiente dos materiais constituintes. Veneza teve papel fundamental, sobretudo na Idade Média, por contar com um grande número de vidreiros, fortemente influenciados pela arte islâmica. Na Renascença, mais especificamente no século XVII, houve um declínio da arte de fazer vidros atribuído, em parte, ao aparecimento das técnicas de corte. Muitos dos artesãos venezianos da época expatriaram-se para a Alemanha, radicando-se nas florestas da Bavária e da Bohemia. Tais artesãos passaram a produzir um vidro de cor esverdeada que, depois de polido, recebia o nome de vidro florestal ou vidro da floresta, do alemão Waldglas. Na Figura 3 é mostrado um dos fornos onde estes vidros eram fabricados, podendo ser observadas algumas ferramentas [1].



**Figura 3** - Ilustração de um forno para a fabricação de vidro segundo a Georgius Agricola's De Re Metallica (1556); (a) tubo soprador de vidro; (b) janela pequena móvel; (c) janela por onde era retirado o vidro; (d) pinça e (e) moldes através dos quais as formas das peças eram produzidas.

Os séculos XVIII, XIX e XX foram marcados por importantes desenvolvimentos tanto na fabricação quanto na aplicação dos vidros, os quais experimentaram a sua popularização como material de produção intensiva. Na Tabela I apresentamos os pontos de destaque destes últimos 300 anos.

**Tabela I** - Principais estudos e desenvolvimentos dos vidros nos últimos 300 anos [1].

Data	Estudos e Desenvolvimentos
1765	Início da produção do vidro cristal.
1787	Utilização de aparelhos de vidro para o estudo das propriedades físicas dos gases: Lei de Boyle e Charles.
1800	Revolução industrial abre nova era na fabricação de vidros. Matérias-primas sintéticas são usadas pela primeira vez. Vidros com propriedades controladas são disponíveis.
1840	Siemens desenvolve o forno do tipo tanque, para a produção de vidro em grande escala; produção de recipientes e vidro plano.
1863	Processo “Solvay” reduz dramaticamente o preço da principal matéria-prima para fabricação de vidros: óxido de sódio.
1875	Vidros especiais são desenvolvidos na Alemanha por Abbe, Schott e Carl Zeiss. A Universidade de Jena, na Alemanha, torna-se o maior centro de Ciência e engenharia do vidro. A química do vidro está em sua infância.
1876	Bauch & Lomb Optical Company é fundada em Rochester, Nova York. Tem início a fabricação de lentes e outros componentes ópticos.
1881	Primeiros estudos sobre propriedade-composição de vidros para a construção de instrumentos ópticos, tais como o microscópio.
1886	Desenvolvida por Ashley a primeira máquina para soprar vidro.
1915	A Universidade de Sheffield, na Inglaterra, funda o Departamento de Tecnologia do Vidro, hoje chamado Centro para a Pesquisa do Vidro.
1920	Griggith propõe a teoria que permite compreender a resistência dos bulbos de vidro, o que levou ao entendimento e aperfeiçoamento da resistência dos vidros.
1926	Wood e Gray desenvolveram uma máquina que permitiu a fabricação de Bulbos e invólucros de vidro em grande escala (1000 peças/minuto)
1932	Zachariasen publica seu famoso trabalho sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros no Journal of American Chemical Society.

- 
- |           |   |
|-----------|---|
| 1950-1960 | A companhia americana Ford Motor Co. funda o principal centro de pesquisa em vidro. A Ciência do Vidro torna-se sua maior área de pesquisa.                                   |
| 1960      | Turnbull e Cohen propõem modelo para a formação de vidros, baseado no controle da cristalização através da taxa de resfriamento.  |
| 1970      | A Corning Glass americana produz a primeira fibra óptica de sílica, usando técnicas de deposição de vapor químico para reduzir a atenuação e aumentar o sinal da transmissão. |
| 1974      | Marcel e Michel Poulain e Jacques Lucas descobrem os primeiros vidros Fluoretos em Rennes, na França.   |
- 

### *1.3 - Vidros de Fluoretos*

A descoberta acidental por Poulain de vidros de fluoretos de metal pesado (HMF) em 1974 abriu a possibilidade de desenvolvimento de fibras ópticas para telecomunicações com perdas dez vezes menor que aquelas das fibras de sílica, i.e., enquanto que o mínimo de atenuação previsto para os vidros de sílica era de  $0,2\text{dBKm}^{-1}$  a  $1,55\ \mu\text{m}$ , para os vidros de fluoreto prevê-se uma atenuação de  $0,03\text{dBKm}^{-1}$  a  $2,55\ \mu\text{m}$ .

Além disso, os vidros de fluoreto são mais transparentes que os de sílica, estendendo o limite de transmissão óptica de  $2\text{-}3\ \mu\text{m}$  a  $7\text{-}8\ \mu\text{m}$ . Dentre os diversos sistemas vítreos de fluoretos, os vidros fluorozirconatos são os mais estáveis termicamente. Além da otimização da primeira geração de fluorozirconatos que levou ao bem conhecido vidro ZBLAN baseado em fluoretos de zircônio, bário, lantânio, alumínio e sódio, novos vidros como os fluorindatos e vidros de fluoreto de metais de transição tem sido sintetizados.

A busca por novas composições visa estender ainda mais a janela de transmissão óptica no infravermelho, pois quanto maior o limite multifônion do sistema luminescente, menor a probabilidade de emissão não-radioativa, portanto maior a eficiência de emissão laser.

Neste contexto enquandram-se os vidros fluorindatos, que estendem o limite de transmissão óptica no infravermelho, até 8-10  $\mu\text{m}$  [4-8]. Apesar de apresentarem estimativas da estabilidade térmica próximas às dos vidros fluorozirconatos, cristalizam mais facilmente durante o puxamento de fibras [9-11].

Outra tentativa na busca por novas composições foi feita em sistemas mistos clorofluoretos, tais materiais também são mais transparentes e mais estáveis termicamente que os fluorozirconatos [12-15]. Todavia vidros fluoroclorindatos podem apresentar mais de uma fase vítrea na mesma amostra, o que implica em mudanças de índice de refração provocando espalhamento óptico, o que reduziria a eficiência de transmissão óptica e da emissão luminescente [16,17].

A temperatura de transição vítrea  $T_g$ , dos vidros de fluoretos de metais pesados é da ordem de 300°C, e a fusão ocorre a temperaturas  $T_f$  entre 450°C e 600 °C. Nos sistemas Fluorozirconatos a composição ZBLAN é muito estável contra devitrificação. Estas condições favoráveis são experimentalmente confirmadas por uma melhor habilidade do ZBLAN para o puxamento de fibra óptica, quando comparados com outros vidros de fluoretos [26].

Concomitante a busca pelo aumento da eficiência quântica faz-se necessária uma grande estabilidade térmica frente a cristalização em vidros ora estudados.

#### *1.4 - Vidros Oxifluoretos*

No estudo de novos materiais ópticos, vantagens sobre a sílica somente serão possíveis se o novo material transmitir em comprimento de onda no qual a sílica não possa ser aplicada. Neste sentido, muito trabalho tem sido feito envolvendo novas composições vítreas como vidros de fluoretos de metais pesados e vidros calcogenetos, entre outros. A motivação para esse desenvolvimento tem sido em grande parte baseada em propriedades espectroscópicas de íons lantanídeos e propriedades não lineares, que nesses chamados vidros exóticos, podem ser superiores àquelas observadas em sistemas à base de óxido de silício.

A principal dificuldade para que as propriedades dos vidros de fluoretos superem as do vidro de sílica está no método de obtenção dos vidros de fluoretos, que não

permitem o grau de pureza atingido para a sílica. Métodos que permitem alto grau de pureza como CVD (Chemical Vapor Deposition) e Sol-Gel não são tão bem sucedidos no caso dos fluoretos. Na técnica CVD, a dificuldade reside em encontrar compostos de partida com pressão de vapor aproximadas, no sistema multicomponente de fluoretos. No processo Sol-Gel existe a dificuldade de se obter precursores da mesma classe (alcóxidos, acetatos,...) acrescido da necessidade de fluoretação da matriz resultante, em geral óxida. Nos sistemas zirconatos verificou-se que o processo de fluoretação deve ocorrer a baixas temperaturas (abaixo de 350°C) para evitar a formação de zircônia, que em altas concentrações impede a formação vítrea [37].

Nos últimos quinze anos, grandes esforços foram dedicados na busca por vidros não convencionais baseados em fluoretos e em óxidos. Estes tipos de vidros são conhecidos há muito tempo, mas seu estudo tem despertado um novo interesse devido às novas e promissoras propriedades que estes materiais podem apresentar [26].

É fato conhecido que vidros óxidos possuem uma alta resistência a ataques químicos e uma alta estabilidade frente à cristalização. Por outro lado, vidros fluoretos possuem uma estabilidade menor que os vidros óxidos frente à cristalização. No entanto, quando dopados com íons ativos como os lantanídeos, a eficiência de emissão, por exemplo, pode ser bem mais elevada em comparação com os vidros óxidos, devido principalmente à baixa energia dos modos vibracionais. Além disto, apresentam maior solubilidade dos terras raras. Uma outra peculiaridade de vidros contendo íons fluoretos é a condutividade iônica relacionada a estes íons [18].

Portanto, surgiu a hipótese de se produzir sistemas mistos, na intenção de melhorar as propriedades de cada componente, logo, a estrutura e as propriedades de vidros oxifluoretos são muito interessantes do ponto de vista tecnológico, em aplicações envolvendo fibras ópticas operando na região do infravermelho do espectro, e ainda na aplicação em lasers e amplificadores ópticos.

Com o aumento do interesse em encontrar sistemas que possam ser empregados em dispositivos ópticos, assim como lasers e amplificadores ópticos, que utilizam as transições internas 4f dos íons terras - raras, um grande número de trabalhos tem sido desenvolvidos com diferentes materiais cristalinos e vítreos [21,22]. Cristais e vidros de fluoretos são hospedeiros interessantes para íons ópticamente ativos, como os terras –

raras, devido as relativamente às baixas energias de modos vibracionais e alta solubilidade para estes íons. A baixa energia de modos vibracionais tem duas conseqüências importantes: 1 - larga transparência na região do infravermelho do espectro; e 2 - aumento da eficiência de emissão radiativa em relação às transições não radiativas quando a diferença de energia entre estados eletrônicos envolvidos na transição for pequena. Por exemplo, a transição responsável pela emissão na região de 1400 nm de  $Tm^{3+}$  dificilmente é observada em vidros de sílica (modos vibracionais de  $1100\text{ cm}^{-1}$ ). Já em vidros fluorozirconados (modos vibracionais de  $550\text{ cm}^{-1}$ ) esta emissão pode ser observada com razoável intensidade. Estas características fazem destes materiais excelentes candidatos como materiais hospedeiros para laser ou amplificadores ópticos operando em regiões específicas do espectro [21]. A combinação da alta transparência óptica, alta seção de choque de emissão estimulada e a baixa taxa de relaxação não radiativa, aumentam as probabilidades das fluorescências serem observadas, mesmo naquelas que nos vidros óxidos são suprimidas [23].

Vidros mistos do sistema - óxido+fluoreto - podem ser uma alternativa interessante considerando o compromisso entre facilidade de processamento e características ópticas desejadas. Eles podem ser preparados utilizando o método clássico de fusão. Além disso, se esses materiais sofrerem um tratamento térmico com o objetivo de promover a nucleação e posterior crescimento de cristais, as propriedades físico-químicas de produto final serão alteradas. Neste caso, o material final terá as qualidades mecânicas atribuídas aos vidros óxidos e as qualidades ópticas dos íons terras – raras quando imersos num cristal.

### *1.5 - Vitrocerâmicas*

A tecnologia das vitrocerâmicas está intimamente relacionada ao controle da nucleação e cristalização de vidros. Para alguns sistemas vítreos, por exemplo, os fluorogermanatos [20], o processo de nucleação não necessita da introdução de agentes nucleantes. No entanto, a maioria dos sistemas vítreos necessita de certos componentes que promovem uma separação de fase e, conseqüentemente, uma



nucleação interna. Os agentes nucleantes fundem-se homoganeamente dentro do vidro, mas promovem uma separação de fase quando o material é tratado termicamente. Devido à incompatibilidade estrutural da fase separada com a matriz vítrea, aquela “precipita” na forma de núcleos cristalinos após um tratamento térmico a temperaturas de 30-100°C acima da temperatura de transição vítrea do material. Estes núcleos cristalinos são sítios para uma nova nucleação das primeiras fases cristalinas bem definidas dentro do material.

Entretanto, o processo de nucleação é seguido de um ou mais tratamentos térmicos com o objetivo de promover a cristalização de uma ou mais fases, e o desenvolvimento da microestrutura desejada. O processo de crescimento de cristais continua até o momento que cristais vizinhos se unem, criando um corpo altamente cristalino com pequena quantidade de matriz vítrea, ou até quando a fase vítrea também se cristaliza formando assim um material totalmente policristalino.

Alguns agentes nucleadores como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  tem sido utilizados sem o conhecimento exato de seu mecanismo de atuação. Acredita-se em alguns casos que tais nucleadores atuem no sentido de promover uma separação de fases amorfas, e que de uma das fases então, seriam formados os núcleos [31].

Vitrocerâmicas transparentes contendo íons terras raras na fase cristalina tem sido obtidas, em alguns sistemas vítreos de oxifluoretos, após tratamentos térmicos de vidros [18, 24,25]. O interesse nestes materiais está relacionado ao fato de que os íons terras raras podem se concentrar na fase cristalina. Se esta fase é composta por fluoreto de metal pesado, o material terá propriedades ópticas desta classe de cristais. Espectros eletrônicos semelhantes àqueles observados quando o íon lantanídeo está contido em cristais já foram obtidos [18]. Menores taxas de decaimento multifônon e uma maior eficiência podem ser obtidas para alguns estados excitados das terras raras nestes materiais compósitos do que em materiais amorfos de mesma composição [18].

A introdução de íons terras-raras estabilizados em uma fase cristalina e então dispersos numa matriz vítrea de fluoreto são estudados no presente trabalho.

### 1.6 - Propriedades ópticas

A Transmissão ótica é uma característica física essencial dos vidros halogenetos de metais pesados, uma vez que esta propriedade diferencia facilmente os vidros halogenetos dos vidros óxidos.

A maioria dos vidros de fluoretos são transparentes a comprimentos de onda maiores ou iguais a 5  $\mu\text{m}$ , dependendo da natureza do cátion no vidro, exceto para os vidros baseados em  $\text{BeF}_2$ , que estende ainda mais os limites de transmissão. Vidros com elementos grandes, pesados e ligeiramente carregados possuem baixa energia de fônion e uma conseqüente transparência no infravermelho (IV) estendida. A maioria dos vidros de fluoreto aceitam íons terras-raras em quantidade elevada e um número de transições, que não podem ser detectadas nos vidros dopados com terras-raras baseados em sílica, são observados nos vidros de fluoreto.

Para o ZBLAN, a extremidade no infravermelho (IV) está na escala de 5-8  $\mu\text{m}$  com 50% de transmissão a  $\approx 7 \mu\text{m}$  para uma amostra de 2mm de espessura. Isto comparado com o vidro de sílica no qual a transparência começa a diminuir a  $\approx 3 \mu\text{m}$ . A extremidade IV é devido aos processos de absorção multifônion relacionada à freqüência fundamental de vibração do hospedeiro. Para o ZBLAN, vibrações de Zr-F por volta de  $580 \text{ cm}^{-1}$  contam para a absorção multifônion, enquanto que para a sílica, a posição da extremidade IV é devido as vibrações de Si-O a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

As emissões de terras-raras nos vidros de fluoreto vão da escala do ultravioleta (UV) ao meio-infravermelho. Um dos mais largamente estudados na emissão em 1,3  $\mu\text{m}$  são os íons  $\text{Pr}^{3+}$  por causa da sua conveniência para a amplificação óptica na segunda janela das telecomunicações. Esta emissão ocorre do estado excitado  $^1\text{G}_4$  ao nível  $^3\text{H}_5$  e possui picos a 1,31 $\mu\text{m}$ . Por causa de um gap de energia sobre  $3000 \text{ cm}^{-1}$  entre  $^1\text{G}_4$  e seu próximo nível abaixo  $^3\text{F}_4$ , esta transição é observada exclusivamente nos materiais de baixa energia de fônion como os fluoretos, cloretos, sulfetos e assim por diante. A maior desvantagem é a pobre absorção de  $^1\text{G}_4$  que resulta fraca emissão. É possível melhorar este fator pela co-dopagem com  $\text{Yb}^{+3}$  para o qual o nível  $^2\text{F}_{7/2}$  coincide com  $^1\text{G}_4$ . A figura 3 a seguir mostra os níveis de energia dos terras-raras e suas possíveis transições.

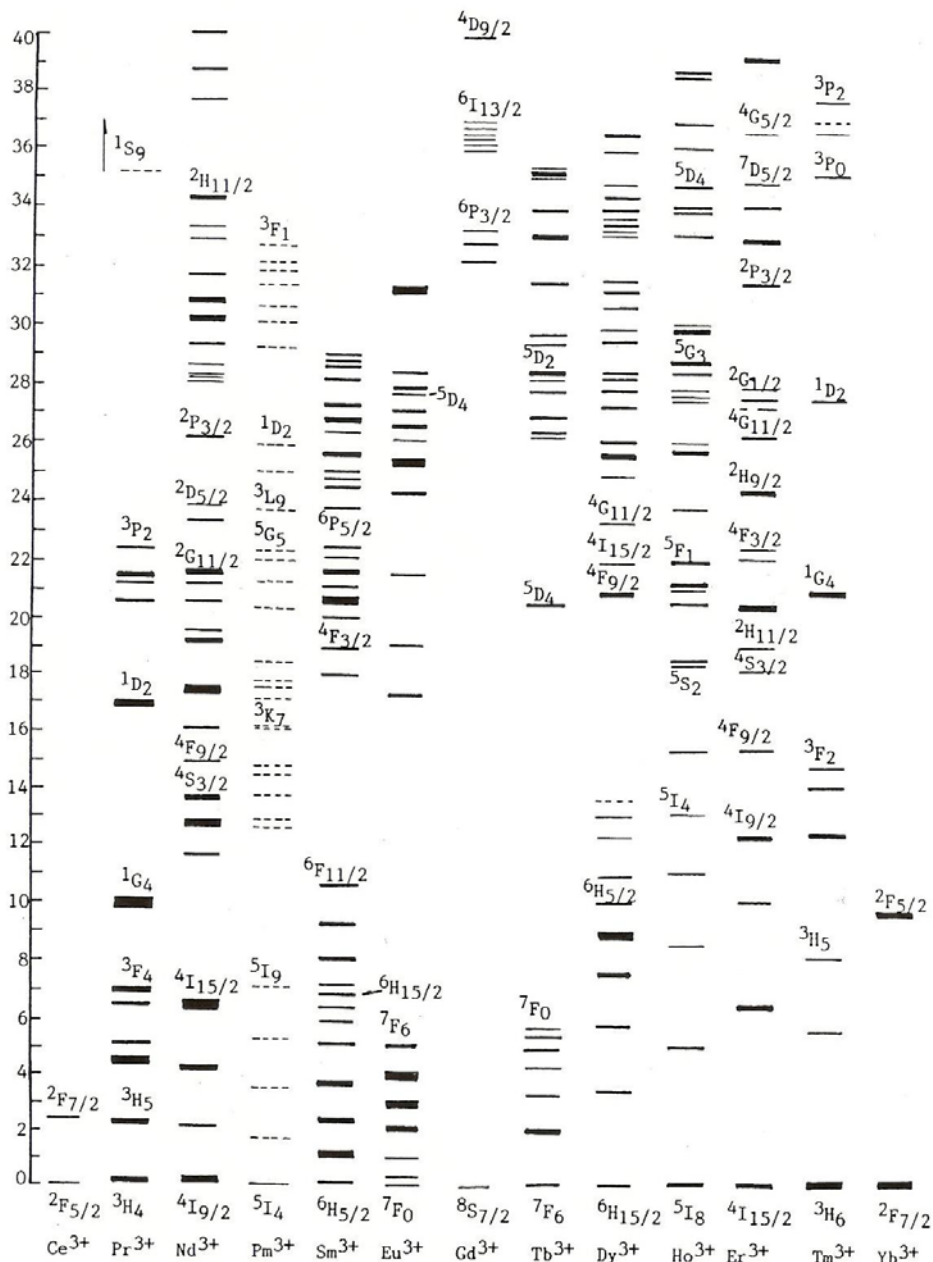


Figura 4 – Diagrama de níveis de energia dos íons metálicos terras-raras ( $4f^n$ ).

Está estabelecido que na luminescência dos íons terras-raras as frequências de fônon mais altas da rede hospedeira são responsáveis pelas relaxações não radiativas. De acordo com a Lei da energia, a presença de um grande gap entre a emissão e os níveis terminais reduz a probabilidade de decaimento não radiativo. Retornando ao

problema de decaimento do fônon é necessário escolher uma rede que tenha uma energia de fônon muito mais baixa.

A matriz de zircônia tem sido um meio ideal para a preparação de materiais altamente luminescentes, porque é estável quimicamente e fotoquimicamente, tem um alto índice de refração e uma baixa energia de fônon [28]. A frequência de estiramento da matriz de zircônia é por volta de  $470\text{ cm}^{-1}$  que é muito mais baixa que para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $870\text{ cm}^{-1}$ ) ou  $\text{SiO}_2$  ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) mas muito mais alta que  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $300 - 380\text{ cm}^{-1}$ ).

A ocorrência de fases tetragonais meta-estáveis e suas transformações em nanocristais monoclinicos, e especialmente a estabilização da fase tetragonal de  $\text{ZrO}_2$  têm sido estudadas sistematicamente pela difração de Raios-X [29,36].

Segundo Muccillo e Mucillo [30] a introdução de íons terra rara nas estruturas de zircônia resultam em estabilização de fase com formação de vacâncias aniônicas. A fração e o tipo de fase estabilizada dependem da quantidade e característica do cátion dopante e das reações ocorridas durante o processo para a formação da solução sólida, com solubilidade de até 15 %. Para dopagens de 3% até 12% em mol dos íons terra rara a zircônia se estabiliza na fase tetragonal e em composições com dopagem acima de 12% de mol a estrutura se estabiliza na fase cúbica [30]. Quanto à formação de vacâncias iônicas, elas alteram a resistividade elétrica da zircônia.

Por outro lado, vidros nanoestruturados são materiais transparentes contendo nanocristais numa matriz amorfa. A fase cristalina pode se formar dentro da matriz vítrea através de vários métodos diferentes incluindo nucleação controlada e crescimento [32] tão bem quanto irradiação a laser [33]. Para aplicações ópticas, vidros nanoestruturados contendo cristais oxifluoretos tem recebido atenção desde o trabalho pioneiro de Wang e Ohwaki [32]. Estes vidros nanoestruturados oxifluoreto tem alto estiramento mecânico e estabilidade química da matriz de vidro óxido, e também baixa vibração de fônons do composto fluoreto, como dito anteriormente. De fato, o primeiro trabalho em vidros nanoestruturados foi na conversão ascendente do infravermelho ao visível no sistema  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{PbF}_2 - \text{CdF}_2$  dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  [32]. Tick e colaboradores [34] tem sugerido que vidros oxifluoretos nanoestruturados podem ser hospedeiros potenciais para o íon  $\text{Pr}^{3+}$  para amplificadores ópticos a  $1,3\text{ }\mu\text{m}$ , enquanto Hayashi e colaboradores [35] noticiaram possibilidades da amplificação em  $1,4\text{ }\mu\text{m}$ .

A introdução de óxidos de praseodímio e zircônio no hospedeiro ZBLAN é estudado neste trabalho, visando melhorar suas propriedades ópticas. A adição de  $ZrO_2$  nanocristalino, como a obtida por Sol-Gel no Grupo de Materiais do DFI/UFMS [38], e que possui uma temperatura de fusão maior que a do vidro ZBLAN possibilitaria a permanência deste como tal, com o íon  $Pr^{+3}$  associado, reforçando a sua eficiência quântica de emissão.

## CAPÍTULO II

### METODOLOGIA

Neste trabalho foi estudada a inclusão de óxidos de zircônio e de praseodímio no composto base ZBLAN, bem como as suas propriedades térmicas e ópticas resultantes. Utilizou-se o óxido de zircônio por este apresentar uma temperatura de fusão acima da temperatura da matriz vítrea ZBLAN, na intenção de propiciar a formação de nanocristais. O óxido de praseodímio foi inserido para verificar a possibilidade da sua permanência em associação aos nano-cristais de zircônia, melhorando assim a eficiência quântica de emissão.

#### II.1- Composição e Materiais

Estudou-se particularmente a composição  $53\text{ZrF}_4\text{-}20\text{BaF}_2\text{-}3\text{LaF}_3\text{-}4\text{AlF}_3\text{-}20\text{NaF}\text{:}x[\text{aZrO}_2 + \text{bPr}_2\text{O}_3]$  onde x varia de tal forma que a porcentagem molar de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  está entre 0,3 e 1% molar. Foram utilizadas duas concentrações de dopante: a primeira foi de  $[0,6\text{ZrO}_2 + 0,4\text{Pr}_2\text{O}_3]$  e  $[0,2\text{ZrO}_2 + 0,8\text{Pr}_2\text{O}_3]$  ambas nas formas comercial e produzida por Sol-Gel. Os produtos químicos utilizados neste trabalho apresentavam-se na forma de pó policristalino e as purezas e origens comerciais estão listadas na tabela II.

**Tabela II:** Fonte e grau de pureza dos compostos.

Produto	Origem	Pureza
$\text{ZrF}_4$	BDH Fluortran®	ÓPTICO
$\text{BaF}_2$	Suprapur® Merck	99%
$\text{LaF}_3$	BDH Fluortran®	ÓPTICO
$\text{AlF}_3$	BDH Fluortran®	ÓPTICO
$\text{NaF}$	BDH Fluortran®	ÓPTICO
$\text{Pr}_2\text{O}_3$	Aldrich	99,9%
$\text{ZrO}_2$	MERCK	99,9%
$\text{Pr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	Aldrich	99,9%
$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$	Aldrich	99%
$\text{PrF}_3$	BDH Fluortran®	ÓPTICO

Foi utilizado também como dopante o  $\text{PrF}_3$  comercial pois já foram estudadas e são conhecidas suas propriedades [39].

## II. 2 – Métodos de Preparação

Foram preparadas cinco séries distintas de amostras, todas possuindo matriz vítrea ZBLAN, porém diferenciadas entre si de acordo com o tipo de dopante. A tabela III apresenta as séries e sua discriminação baseadas na dopagem.

Composto Base ZBLAN:  $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$  em % molar.

**Tabela III:** Composição =  $[100 - x]$  ZBLAN + x dopante:

Série	Proporção do Dopante	Grupo	Tipo de Dopante
I	$[0,6 \text{ZrO}_2 + 0,4 \text{Pr}_2\text{O}_3]$	F1	Comercial
II	$[0,6 \text{ZrO}_2 + 0,4 \text{Pr}_2\text{O}_3]$	F1	Produzido pelo método Sol-Gel
III	$[\text{PrF}_3]$	Referência	Comercial
IV	$[0,2 \text{ZrO}_2 + 0,8 \text{Pr}_2\text{O}_3]$	F2	Comercial
V	$[0,2 \text{ZrO}_2 + 0,8 \text{Pr}_2\text{O}_3]$	F2	Produzido pelo método Sol-Gel

Onde x variou entre 0,75 e 2,5 em F1, entre 0,3 e 1 na referência e entre 0,38 e 1,25 em F2, de tal forma que a proporção resultante de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  foi de 0,3; 0,5; 0,6; 0,7 e 1% molar para todas as séries, resultando em cinco amostras para cada série.

Estas foram estudadas com as respectivas proporções de percentuais molares e a natureza vítrea ou cristalina resultante do processo de fabricação. O julgamento da natureza das amostras foi realizado simplesmente pela análise visual das mesmas segundo a cristalinidade apresentada, considerada vítrea se transparente, cristal se opaca e vitro-cerâmica se transparentes com pequenas formações opacas.

### *II. 2.1 - Fusão convencional*

Todas as amostras, independente do tipo de dopante, foram preparadas pelo processo convencional de fusão. Entretanto, alguns dopantes foram obtidos pelo processo Sol-Gel, adicionados aos reagentes e então conduzidos a fusão.

O processo de obtenção de vidros de fluoretos se compõe de estágios como pesagem dos componentes, aquecimento até a fusão, derrame em molde pré-aquecido e resfriamento. Entretanto, na obtenção desses vidros são necessários muitos cuidados para que ocorra uma vitrificação de boa qualidade (transparência) e que permita a sua aplicação óptica, que é o nosso principal objetivo.

Afim de evitarmos a contaminação das amostras com poeira ou outras partículas precisamos, inicialmente, de um material de partida com alto grau de pureza, atmosfera adequada e um molde sem resquícios de outros compostos. A manipulação dos materiais e a fusão são realizadas em câmara seca objetivando evitar a contaminação com impurezas do ambiente e umidade, visto que a água tem uma banda de absorção no infravermelho, prejudicando a transmissão óptica nestes comprimentos de onda.

Ao processo de adequação temperatura-tempo-atmosfera chamamos refinação. Este é um estágio primordial no processo de preparação: temperaturas baixas demais podem permitir a presença de partículas não fundidas, enquanto que altas demais promovem a perda de determinados componentes. Por exemplo  $ZrF_4$  sofre sublimação facilmente, alterando a composição final e eventualmente impedindo a vitrificação.

O derrame do material deve ser feito em molde pré-aquecido a temperatura ligeiramente abaixo de  $T_g$  para eliminar tensões mecânicas no vidro resultante. A temperatura do molde do tratamento térmico deve ser suficientemente alta para evitar choque térmico e suficientemente baixa para impedir a cristalização e/ou aderência do material fundido. O molde, com o vidro derramado, volta para o forno já aquecido, onde permanece, recozendo lentamente.

As amostras foram aquecidas durante 40 minutos até a temperatura de  $850^\circ\text{C}$ , permanecendo na mesma por 30 minutos. Em seguida vertidas em molde de latão pré-aquecido à temperatura de  $240^\circ\text{C}$ ; recozidas por aproximadamente 10 minutos, e então resfriadas até a temperatura ambiente, com a inércia térmica do forno.



## *II. 2.2 - Sol-Gel*

### *II. 2.2.1 – Processo Sol-Gel (PSG) uma visão geral.*

Muito empregado atualmente, a utilização do processo Sol-Gel na produção de materiais começou ainda no século XIX, através de uma publicação de Ebelmen em 1846 [46] que preparou um metal alcoóxico a partir de  $\text{SiCl}_4$  e álcool. No entanto, não foi muito utilizado até o final da 2ª Guerra Mundial, quando foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939 [47], para a deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidros, passando a ser empregado com maior frequência a partir de 1950 [47].

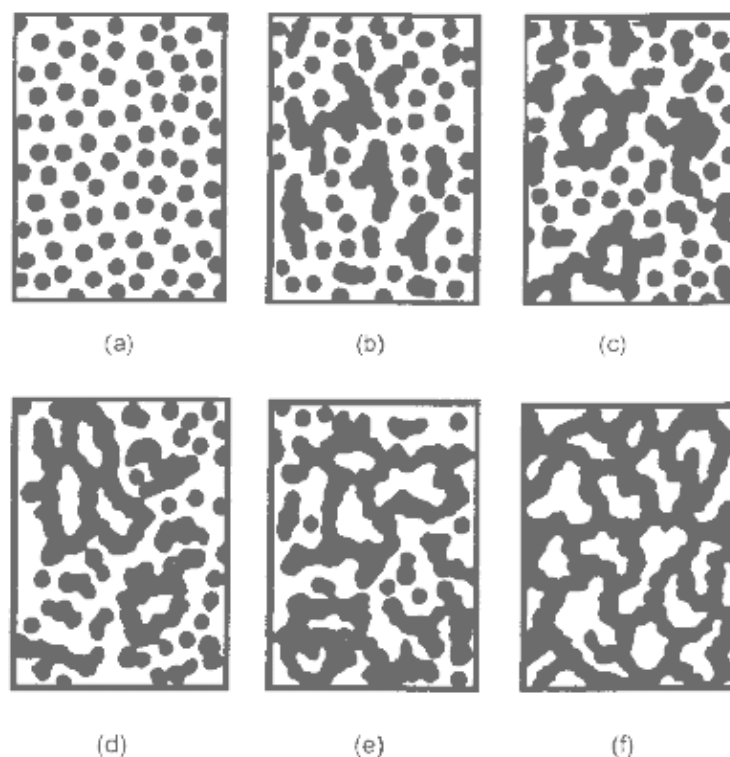
O processo Sol-Gel permite sintetizar materiais cerâmicos de alta pureza e homogeneidade como alternativa ao processo tradicional de fusão de óxidos. São poucas desvantagens em relação a outros métodos, como a grande contração do material durante o processo de secagem e densificação, e um tempo prolongado para a conclusão do processo.

Podemos definir o termo sol como sendo uma dispersão estável de partículas sólidas, com tamanho entre 1 a 100 nm em um líquido, enquanto que gel pode ser definido como a estrutura elástica formada por essas partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) a qual imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [48].

Os precursores, compostos iniciadores que consistem de um metal ou um elemento metalóide rodeado por várias ligações, incluindo sais inorgânicos ou compostos orgânicos, passam por duas reações químicas na preparação Sol: hidrólise e condensação ou polimerização (transição sol-gel), tipicamente com um ácido ou uma base como catalisadores, para formar pequenas partículas sólidas ou “cluster” em um líquido (ou orgânico ou solvente aquoso). As partículas sólidas são tão pequenas, (1 a 1000 nm) que forças gravitacionais são desprezíveis e interações são dominadas por forças de curto alcance, tais como atrações de Van der Waals e cargas superficiais [48].

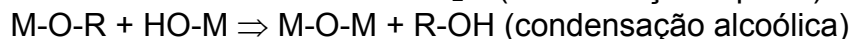
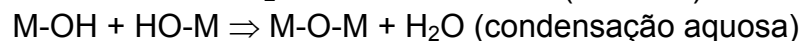
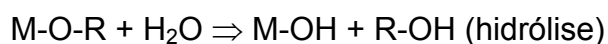
Esta transição pode ser melhor visualizada acompanhando as transformações na Figura 5. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas (Sol), que resultam de polimerização do monômero (a). Dependendo das condições do meio

(temperatura e pH, por exemplo) estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b,c) e regiões de microgel. O sistema passa a apresentar um comportamento elástico (d) quando o crescimento dessas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto gel. A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e,f) [49].



**Figura 5** – Esquema de agregação de partículas coloidais durante o processo Sol-Gel [49].

Duas reações importantes ocorrem com os precursores organometálicos (Tetra-metil-ortho-silicato, tetra-etil-ortho-silicato, Zr(IV)-Propóxido, Ti(IV)-Butóxido, etc.). As quais por meio de reações de hidrólise e condensação, conduzem à formação de uma fase nova (gel).



(Onde M é um metal que pode ser Si, Al, Zr, Cr, entre outros, e R que representa um grupo alquil.)

As reações de hidrólise e condensação auxiliam a síntese de sistemas multicomponentes através de reações de compostos de diferentes elementos.

### II. 2.2 – Preparação de $ZrO_2 - Pr_2O_3$ pelo PSG.

Neste trabalho, o processo Sol-Gel foi utilizado apenas na preparação do sistema óxido binário  $ZrO_2 - Pr_2O_3$ .

Os reagentes utilizados para a obtenção das amostras foram: acetato de zircônio,  $Zr(CH_3COO)_4$ , ~ 15,16% de Zr, pH. 2-3) na forma líquida e acetato de praseodímio,  $Pr(CH_3COO)_3$  (Aldrich, 99% pureza), no estado sólido.

O método adotado para a obtenção da zircônia dopada com praseodímio pode ser dividido em cinco etapas:

- 1 - Preparação da solução do reagente sólido (dissolução);
- 2 - Mistura dos reagentes;
- 3 - Gelatinização ;
- 4- Secagem do gel ;
- 5 – Desaglomeração;
- 6 - Tratamento térmico do gel seco em temperatura elevada.

Para a obtenção das amostras foi realizado o seguinte procedimento: Adicionou-se para cada amostra a quantidade de acetato de praseodímio em água ionizada que foram misturados num agitador magnético por cerca de 20 minutos e então separada uma solução de acetato de Zircônio exclusivamente para cada uma.

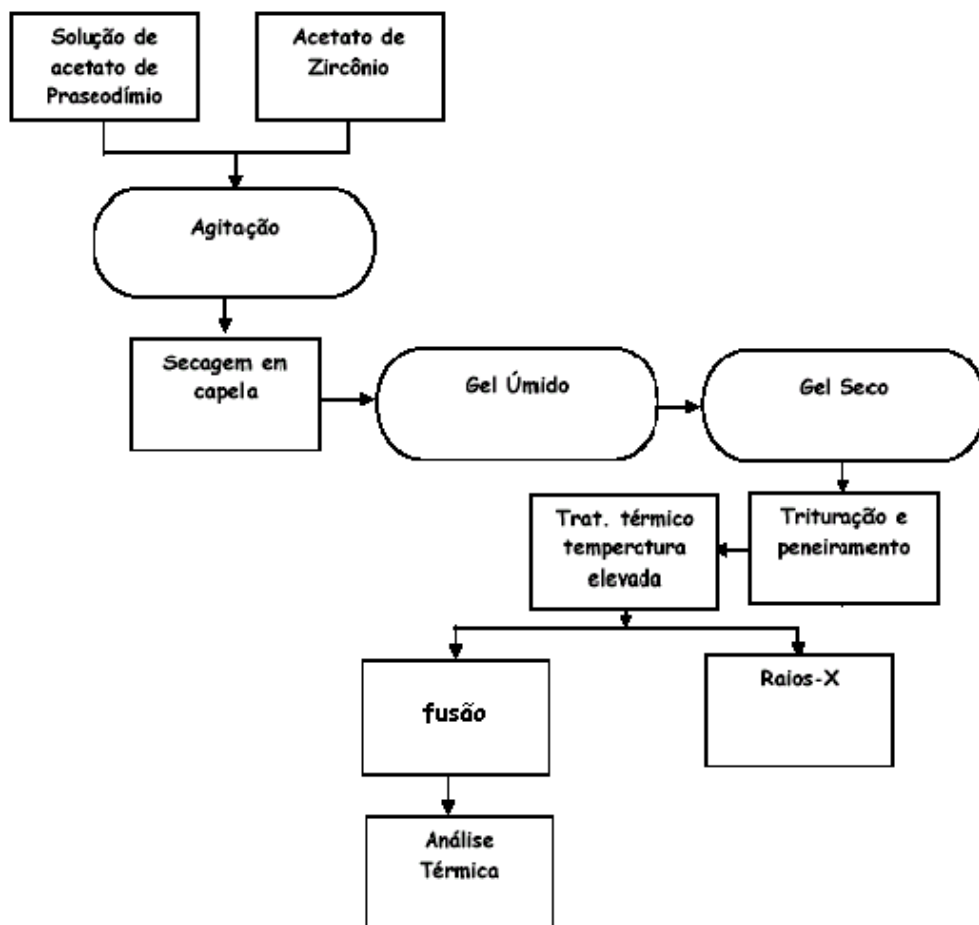
Na tabela IV estão apresentadas as quantidades de cada componente na preparação do dopante produzido por Sol-Gel. Nas duas amostras utilizou-se 50 ml de água deionizada para a dissolução do acetato de praseodímio.

**Tabela IV:** Quantidade de cada componente na obtenção do dopante Sol-Gel.

Concentração final	Acetato de zircônio	Acetato de praseodímio
[60% $ZrO_2$ + 40% $Pr_2O_3$ ]	10,2336 ml	2,5443g
[20% $ZrO_2$ + 80% $Pr_2O_3$ ]	3,4131 ml	5,0886g

Os reagentes (solução de acetato de praseodímio e acetato de zircônio) foram misturados e mantidos em agitação por mais 20 minutos e então a amostra foi retirada e colocada em placas de Petri para o processo de secagem, dentro da capela sob fluxo de ar. A amostra secou num período de 5 a 10 dias, dependendo do clima (seco ou úmido).

Após a secagem as partículas foram trituradas até a obtenção de um pó extremamente fino, e então cada amostra foi tratada termicamente a 800°C, na mufla por 24 horas. Este tratamento a esta temperatura foi escolhido utilizando resultados obtidos em estudos anteriores, objetivando a estabilização da fase tetragonal da zircônia [38]. O procedimento é melhor visualizado no fluxograma da figura 6:



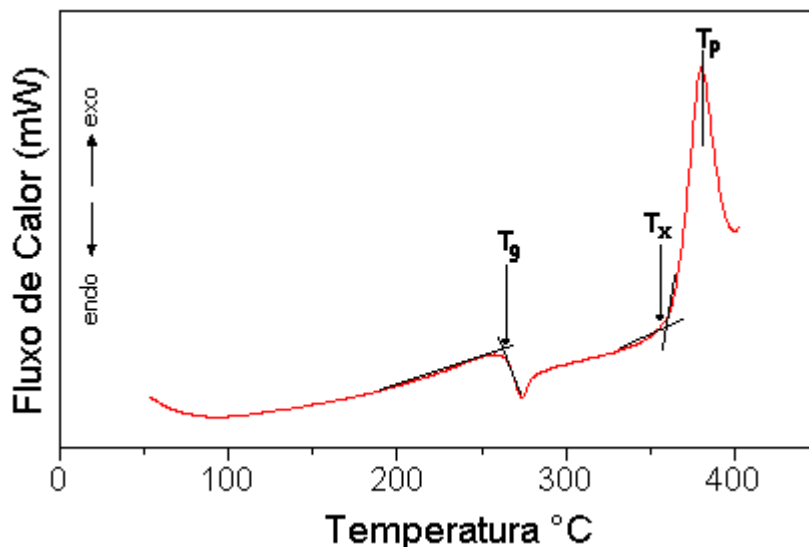
**Figura 6** - Procedimento experimental para a obtenção do dopante pelo método Sol-Gel.

## CAPÍTULO III

### ANÁLISE TÉRMICA

#### III.1 – Método

Uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização de vidros, juntamente com a difração de raios-x e espectroscopia vibracional é a calorimetria exploratória diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC) ou a análise térmica diferencial (Differential Thermal Analysis – DTA). Estas técnicas permitem obter parâmetros importantes na caracterização de um vidro, tais como  $T_g$ , a temperatura de transição vítrea,  $T_x$ , temperatura de início de cristalização e  $T_p$ , temperatura de pico de cristalização (Figura 7). Indicamos na Figura 7 as convenções para transformações exotérmica (acima da linha de base) e endotérmica (abaixo), e para a determinação de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$  tangentes no início da transformação. Isto é possível pois em tais temperaturas ocorrem transformações estruturais na amostra, acompanhadas de absorção ou liberação de calor, identificadas na forma de picos endotérmicos e exotérmicos respectivamente [38].



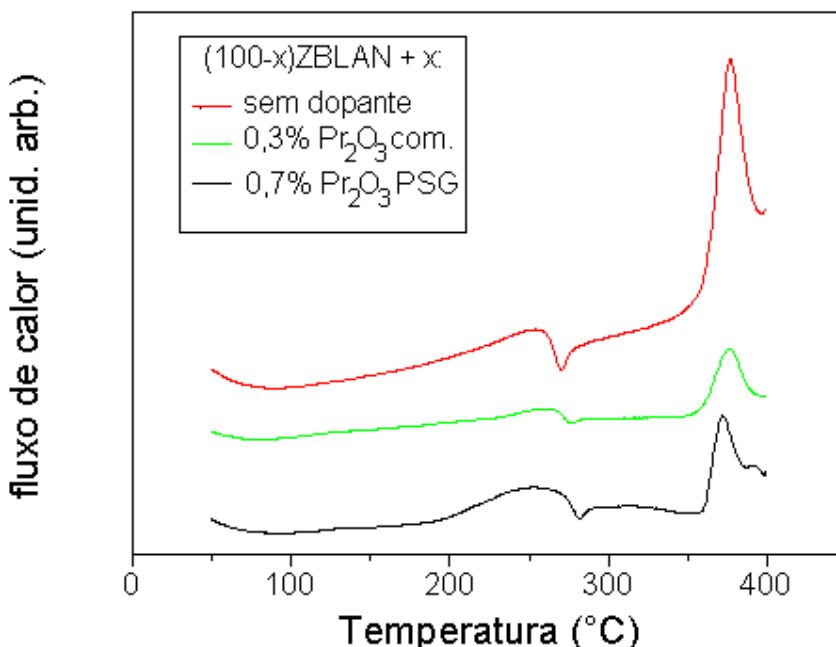
**Figura 7** - Exemplo de uma curva obtida por calorimetria Exploratória Diferencial DSC, para um vidro.

A técnica de DSC é simples e consiste em registrar a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência. A energia envolvida no processo é determinada em função desta diferença de temperaturas.

A caracterização térmica dos vidros de fluoretos contendo terras raras foi realizada através de medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As medidas de DSC foram feitas num aparelho DSC-50 Shimadzu com fluxo de  $N_2$  de 20ml/min, razão de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , e utilizando um cadinho de platina.

### III.2 – Resultados

Como forma de ilustrar o comportamento térmico dos vidros estudados, apresentam-se as curvas DSC, Figura 8, de amostras contendo como dopante na proporção de zircônia/praseodímia, 0,7 % molar de óxido de praseodímio comercial F1, 0,3% molar de óxido de praseodímio comercial F2 e com nenhum dopante, ZBLAN somente.



**Figura 8** - Curvas DSC de amostras ZBLAN dopadas com 0,7% molar de  $Pr_2O_3$  produzido por Sol-Gel F1; 0,3% molar  $Pr_2O_3$  comercial F2 e sem dopante, respectivamente.

O gráfico da figura 8 mostra algumas das curvas DSC obtidas para determinadas amostras. A partir delas podemos obter as temperaturas características e também estabilidade térmica  $\Delta T$ , desses vidros que apresenta o intervalo de temperatura no qual o vidro pode ser aquecido sem que ocorra cristalização perceptível. A estabilidade térmica  $\Delta T$  é definida como  $T_x - T_g$  e a maior vantagem deste parâmetro é que ele define simultaneamente a faixa de temperatura de trabalho do vidro, ou seja,  $\Delta T$  é o intervalo de temperatura em que se pode modelar o vidro ou realizar puxamento de fibras, e neste sentido se espera que seja tão grande quanto possível.

A partir das medidas de DSC, obtiveram-se as temperaturas de transição vítrea  $T_g$  e do início da cristalização  $T_x$ . Os valores dessas temperaturas, bem como do parâmetro de estabilidade térmica  $\Delta T$ , estão relacionados na tabela V.

**Tabela V** - Temperaturas características e parâmetros de estabilidade térmica.

Amostra	% de dopante	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_x(^{\circ}\text{C})$	$T_p(^{\circ}\text{C})$	$T_x - T_g(^{\circ}\text{C})$	classificação
1	0,3 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ comercial F1	266,54	361,47	379,84	94,93	V
2	0,5 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ comercial F1	265,54	363,61	378,79	98,07	V
3	0,6 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ comercial F1	268,69	358,09	397,06	89,4	VC
4	0,7 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ comercial F1	264,99	359,49	371,5	94,5	VC
5	1 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ comercial F1	270,74	360,2	376,64	89,46	C
6	0,3 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ Sol-Gel F1	263,75	359,24	377,58	91,83	V
7	0,5 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ Sol-Gel F1	268,72	358,23	376,96	89,51	V
8	0,6 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ Sol-Gel F1	267,26	357,55	379,11	90,29	VC
9	0,7 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ Sol-Gel F1	267,81	356,17	387,13	88,36	VC
10	1 % de $\text{Pr}_2\text{O}_3$ Sol-Gel F1	271,57	357,86	381,03	86,29	C
11	0,3 % de $\text{PrF}_3$	259,51	341,46	369,09	81,95	V
12	0,5 % de $\text{PrF}_3$	261,23	344,62	372,75	83,39	V
13	0,6 % de $\text{PrF}_3$	262,66	345,13	372,66	82,47	V
14	0,7 % de $\text{PrF}_3$	259,98	340,7	369,79	80,72	V

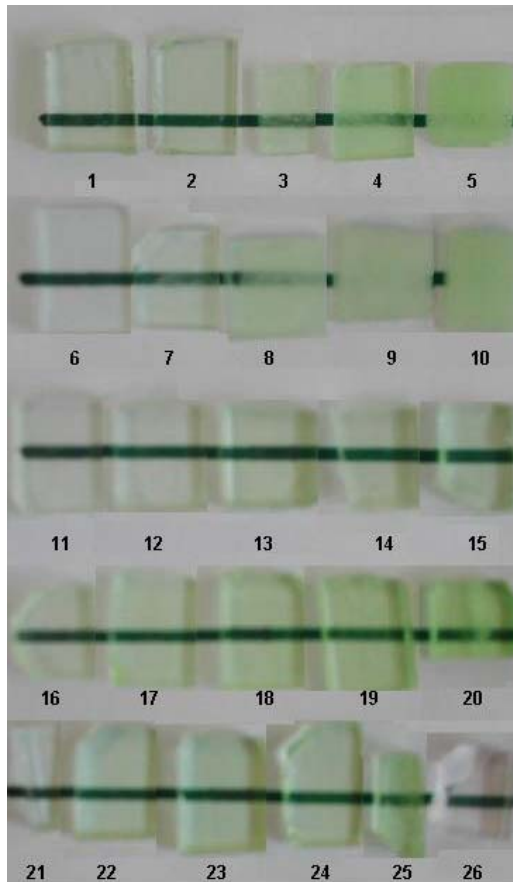
15	1 % de PrF <sub>3</sub>	257,65	333,93	353,71	76,28	V
16	0,3 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial F2	265,44	358,37	379,12	92,93	V
17	0,5 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial F2	264,21	373	398,33	108,79	V
18	0,6 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial F2	279,37	370,42	383,27	91,05	V
19	0,7 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial F2	266,68	412,6	429,21	145,92	V
20	1 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial F2	268,66	345,73	366,89	77,07	VC
21	0,3 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol-Gel F2	263,36	371,42	391,81	108,06	V
22	0,5 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol-Gel F2	262,34	378,82	427,16	116,48	V
23	0,6 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol-Gel F2	276,09	392,81	417,37	116,72	V
24	0,7 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol-Gel F2	265,66	389,58	431,88	123,92	V
25	1 % de Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sol-Gel F2	269,99	345,05	365	75,06	VC
26	SEM DOPANTE	258,95	358,12	376,79	99,17	V

V= Vidro, C = cristal e VC = vidro com cristalizações aparentes.

Observando-se a tabela IV nota-se que as amostras vítreas apresentam o parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  freqüentemente maior que 80 °C, o que sugere um boa estabilidade térmica para vidros de fluoretos.

A Figura 9 apresenta a foto das amostras, sendo cinco amostras para cada série e a última ZBLAN sem dopante.





**Figura 9** – Foto das amostras realizadas.

Pode-se observar na Figura 9 que nas duas primeiras séries, em que há maior concentração de zircônia de que praseodímia, aparece a formação de cristalinidade à partir das amostras 3 e 8 em diante, que seria em referência à praseodímia, 0,7% molar de óxido de praseodímio em diante. Nas amostras da terceira série dopada apenas com fluoreto de praseodímio, a cristalinidade não é apresentada, mesmo porque segundo estudos anteriores só vai ocorrer na dopagem à partir 3% molar de fluoreto de praseodímio. Nas amostras das duas últimas séries a cristalinidade só é apresentada nas amostras 20 e 25, que seriam a de 1% molar de óxido de praseodímio. Essa presença de cristais em maior quantidade nas primeiras séries está relacionada ao fato de a dopagem com a zircônia ser três vezes maior em relação a praseodímia nessas em comparação com últimas, ou seja, a maior concentração de zircônia cristalizou a amostra.

Os gráficos da Figura 10 mostram a variação das temperaturas características dos vidros estudados em função da concentração de dopante, tomamos como referência a quantidade de praseodímio nas amostras, seja como  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  ou  $\text{PrF}_3$ . A Figura 10a refere-se ao composto ZBLAN dopado com óxidos comerciais F1, a Figura 10b ao composto ZBLAN dopado com óxidos produzidos pelo processo Sol-Gel F1, a Figura 10c ao composto ZBLAN dopado com fluoreto de praseodímio, a Figura 10d refere-se ao composto ZBLAN dopado com óxidos comerciais F2 e a Figura 10e ao composto ZBLAN dopado com óxidos produzidos pelo processo Sol-Gel F2.

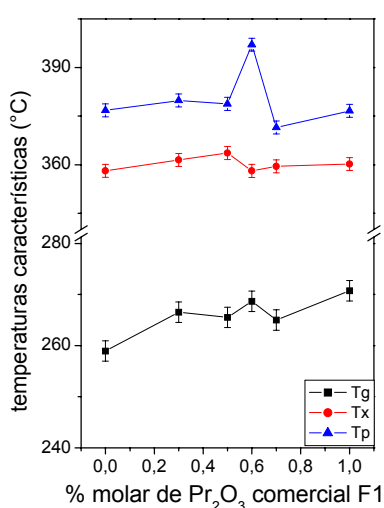


Figura 10a

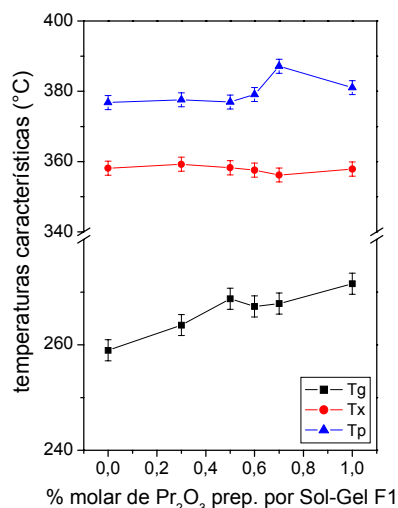


Figura 10b

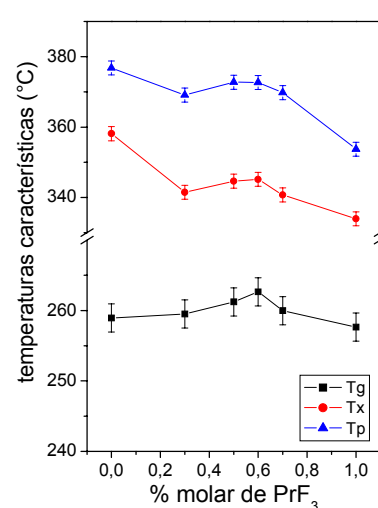


Figura 10c

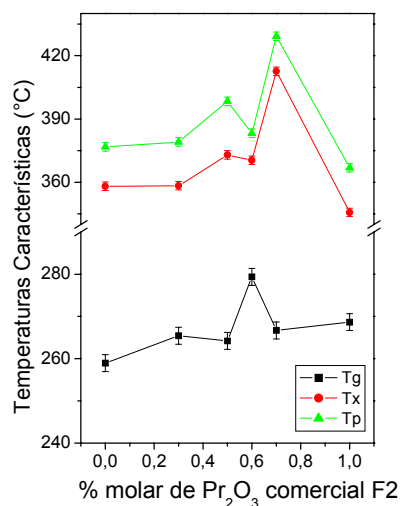


Figura 10d

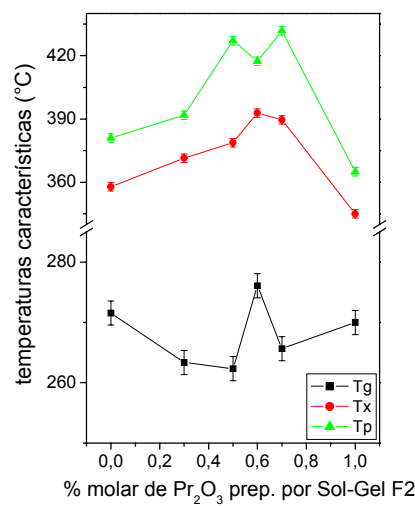


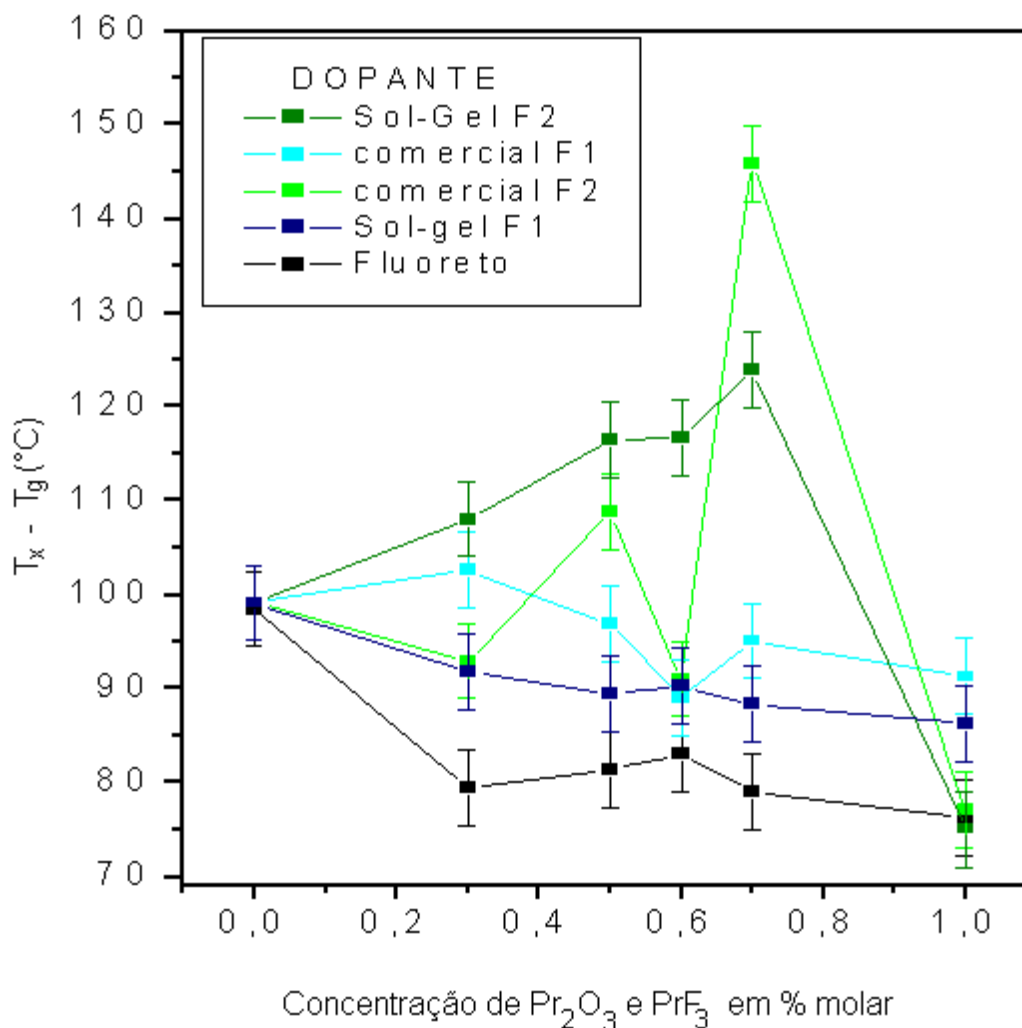
Figura 10e

**Figura 10** – Variação das temperaturas características; a) ZBLAN:0,6ZrO<sub>2</sub>+0,4Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopante comercial, b) ZBLAN:0,6ZrO<sub>2</sub>+0,4Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopante produzido por Sol-Gel c) ZBLAN: 1PrF<sub>3</sub> totalmente VIDROS OXIFLUORETOS DOPADOS COM ÓXIDO DE PRASEODÍMIO E ZIRCÔNIO – D. R. CHAVES

fluoreto d) ZBLAN:0,2ZrO<sub>2</sub>+0,8Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopante comercial, b) ZBLAN:0,2ZrO<sub>2</sub>+0,8Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopante produzido por Sol-Gel.

Pode-se observar na Figura 10a que quando o dopante é adicionado na forma de óxido, a concentração de 0,6% molar de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> marca uma redução do aumento de T<sub>x</sub> com a concentração, mas para T<sub>g</sub> e T<sub>p</sub> marca um pico nesse aumento. Na figura 10b ocorre um aumento em T<sub>g</sub> e T<sub>x</sub>, no entanto T<sub>x</sub> permanece praticamente constante. Na Figura 10c obtêm-se para T<sub>g</sub> um ligeiro aumento até 0,6% molar e então decai até 1% molar, permanecendo praticamente constante quando se leva em consideração o erro padrão; em T<sub>x</sub> assim como em T<sub>p</sub> observou-se os um decréscimo até 0,3% molar e então um variação no comportamento com um ligeiro aumento até 0,7% molar para então decair em 1% molar. Na Figura 10d e 10e foi observada uma grande variação nas temperaturas com uma tendência ao crescimento em T<sub>g</sub>, possuindo um pico em 0,6% molar em ambos; para T<sub>x</sub> e T<sub>p</sub> observa-se um aumento até 0,5% molar, com uma variação até 0,7 % molar para então decair até 1% molar.

Os gráficos da Figura 11 mostram a variação do parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  das amostras estudadas também em função da concentração do dopante óxido ou fluoreto de praseodímio. A Figura 11a refere-se ao composto base ZBLAN dopado com óxidos comerciais F1, a Figura 11b à dopagem com óxidos produzidos por Sol-Gel F1, a Figura 11c à dopagem com fluoreto, a Figura 11d refere-se ao composto base ZBLAN dopado com óxidos comerciais F2, a Figura 11e à dopagem com óxidos produzidos por Sol-Gel F2.



**Figura 11** - Parâmetro de estabilidade  $\Delta T$  da concentração de dopante para todas as séries.

Pode-se observar na Figura 11 que as amostras F2, onde a quantidade proporcional de óxido de praseodímio é maior que a de óxido de zircônio, houve um grande aumento da estabilidade térmica com o aumento da adição de óxido de praseodímio, mostrado pelo comportamento crescente nas amostras comercial F2 e produzida por Sol- Gel F2, ainda que na amostra comercial F2 tenha ocorrido uma flutuação. Essa estabilização térmica pode se dever a uma estabilização da estrutura cristalina do dopante, conforme discutiremos com as análises de difração de Raios-X.

## CAPÍTULO IV

### DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

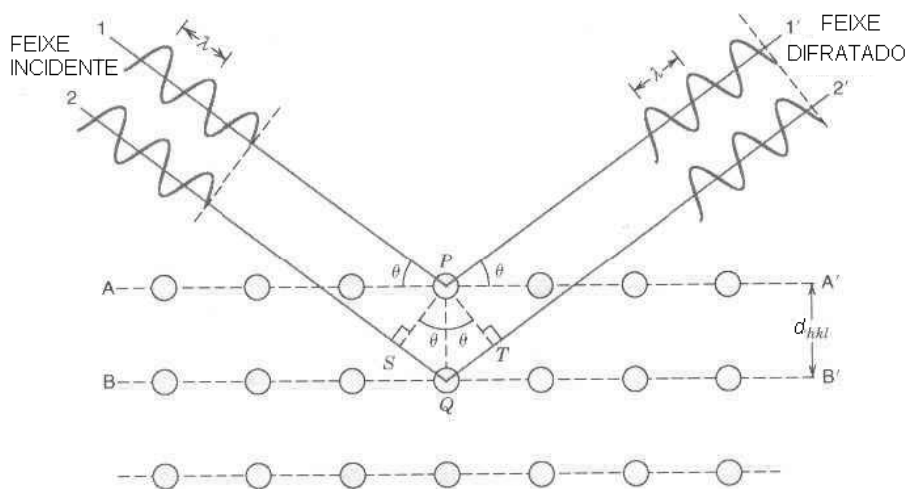
#### IV.1 - Método

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg [41].

Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incide sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \text{ (Lei de Bragg)}$$

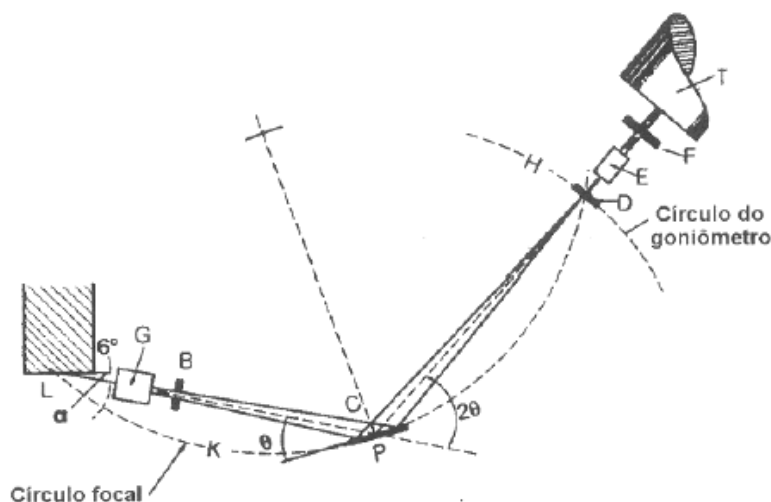
onde,  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração. A Figura 12 representa a lei de Bragg.



**Figura 12-** Difração de Raios-x por planos de átomos (A-A' e B-B').

Os instrumentos tradicionais de medida são o difratômetro (método do pó) e as câmaras de monocristais, estas últimas atualmente com seu uso restrito a situações específicas para determinação de parâmetros cristalográficos [41]. No difratômetro tradicional a captação do eixo difratado é feita por meio de um detector, segundo um arranjo geométrico conhecido como a geometria Bragg-Brentano (Figura 13), que habilita a obtenção do ângulo  $2\theta$ .

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam do background (ou linha de base), registrados num espectro de intensidade versus o ângulo  $2\theta$  (ou  $d$ ), constituindo o padrão difratométrico ou difratograma.



**Figura 13** - Geometria parafocal Bragg-Brentano (Jenkins, 1989)

As intensidades obtidas em ângulos  $2\theta$ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller  $hkl$  (reflexões  $hkl$ ). O padrão difratométrico representa uma coleção de perfis de reflexões (difrações) individuais (ou picos difratados), cada qual com sua altura, área integrada, posição angular, largura e caudas que decaem gradualmente à medida que se distanciam da posição de altura máxima do pico. A intensidade integrada é proporcional à intensidade de Bragg,  $I_{hkl}$ . As informações obtidas de cada pico são a intensidade,

a posição angular ( $2\theta$ ) ou distância interplanar ( $d$ ) e o perfil. Cada composto cristalino apresenta um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados [41].

No estudo de agregados policristalinos através do método do pó, a amostra é pulverizada, fixada a um porta-amostra por prensagem e/ou colagem e submetida a um feixe de raios-X monocromático. Cada partícula deste pó vai se comportar como um pequeno cristal, com orientação aleatória em relação ao feixe de raios-X incidente. O inconveniente da técnica se deve à sobreposição de reflexões dos componentes, misturando as informações contidas na intensidade e dificultando a análise de um agregado com número excessivo de compostos cristalinos. Por exemplo, sendo constituído por vários componentes com composição química similar, o Cimento (clínquer) Portland apresenta sobreposição de picos difratados [41].

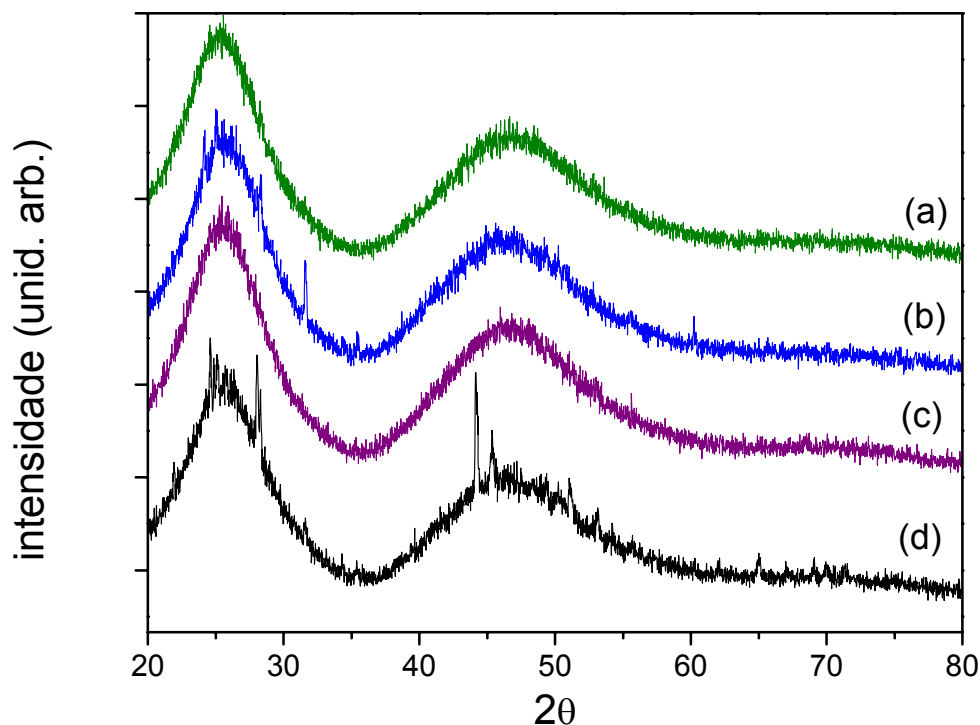
No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*, antigo JCPDS-*Joint Committee of Powder Diffraction Standards*), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra [41].

Atualmente os difratômetros permitem a coleta de difratogramas, que são armazenados no computador, permitindo a aplicação da difração ao refinamento de estruturas cristalinas e quantificação em compostos polifásicos.

#### IV.1 - Resultados

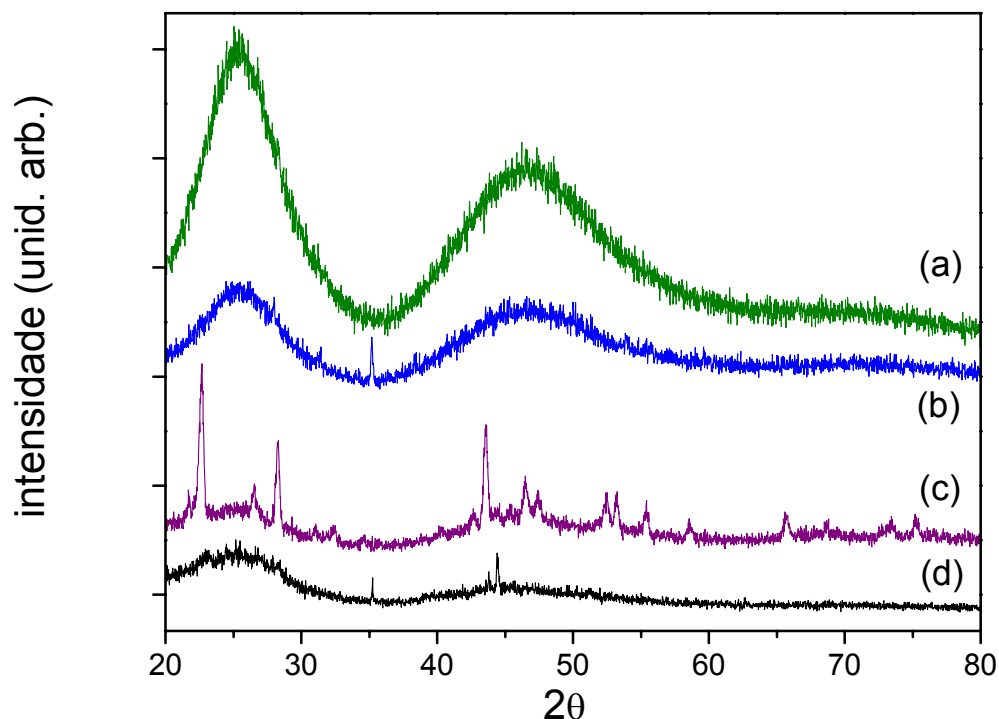
A difratometria de Raios-X foi realizada utilizando-se o difratômetro Kristalloflex-Siemens, radiação  $\text{CuK}\alpha$  filtro de Ni, com intervalo de  $2\theta$  entre 10 e 100, Método do Pó. Foram realizadas medidas em amostras sem e com tratamento térmico realizado a aproximadamente  $345^\circ\text{C}$  durante 30 minutos em todas as amostras.

Com o intuito de compararmos o comportamento das amostras de acordo com o aparecimento de cristalinidade, estas foram reunidas em grupos relacionados pela quantidade de dopante. Os resultados são mostrados nas figuras à seguir.



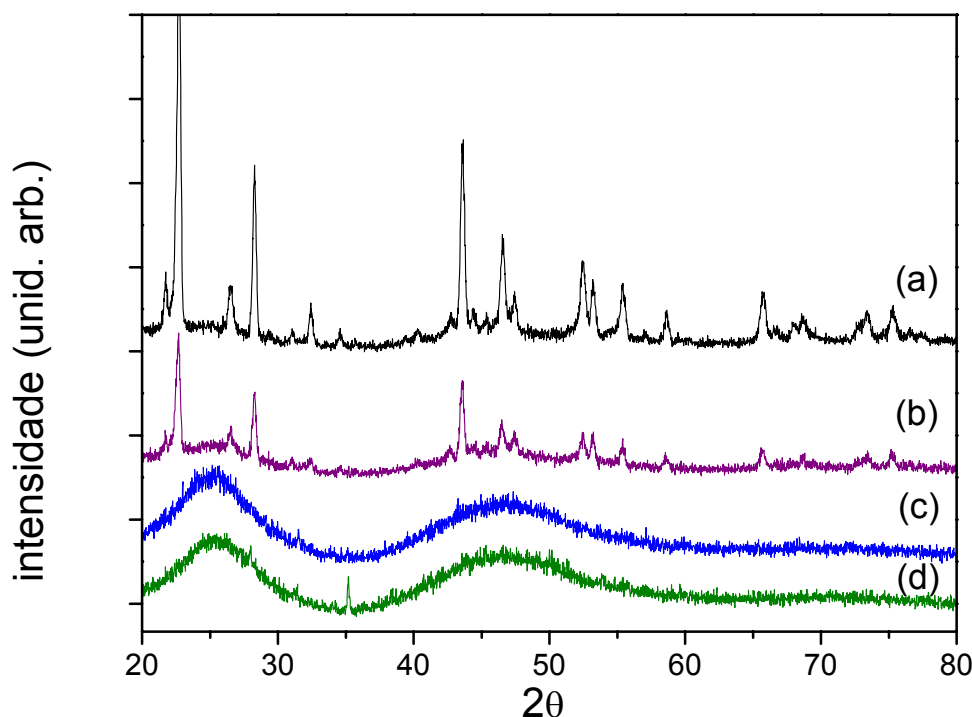
**Figura 14** – Amostras  $[\text{100-x}]Z\text{BLAN}$  dopadas respectivamente com x igual a: a) 2,5% molar de  $\text{ZrO}_2$  comercial; b) 1%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e 1,5%  $\text{ZrO}_2$  F1 comercial; c) 1%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e 0,25%  $\text{ZrO}_2$  F2 comercial e d) 2,5%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  comercial; sem tratamento térmico.





**Figura 15** – Amostras  $[100-x]$ ZBLAN dopadas respectivamente com  $x$  igual a: a) 2,5% molar de  $ZrO_2$  comercial; b) 1%  $Pr_2O_3$  e 1,5%  $ZrO_2$  F1 comercial; c) 1%  $Pr_2O_3$  e 0,25%  $ZrO_2$  F2 comercial e d) 2,5%  $Pr_2O_3$  comercial, todas tratadas termicamente a  $345^\circ C$  durante 30 minutos.

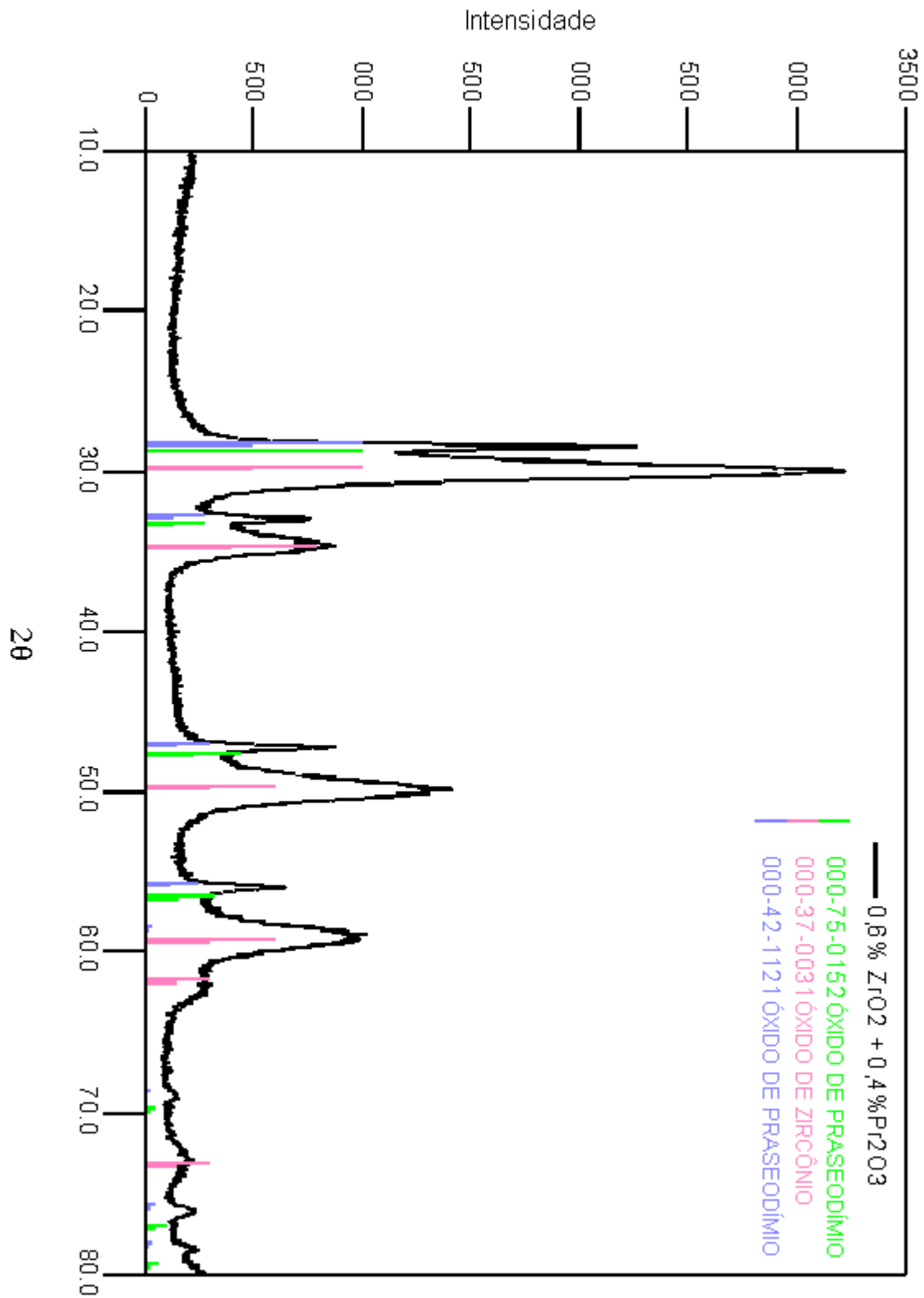
Interessante notar através dos espectros de raios-x das Figuras 14 e 15 que para a amostra dopada apenas com óxido de zircônio não foi apresentada fase cristalina, no entanto, estudos anteriores mostram que apenas o vidro ZBLAN após um tratamento térmico a essa mesma temperatura apresenta diversas fases cristalina provenientes dos fluoretos. Pode-se dizer a zircônia foi dissolvida na matriz de fluoreto alterando suas características pré-existentes. Com a adição óxido de zircônio e de um pouco de óxido de praseodímio ocorre o aparecimento de cristalinidade nas amostra, pode-se dizer que houve um aumento da estabilidade da fase cristalina com o aumento da dopagem com óxido de Praseodímio.



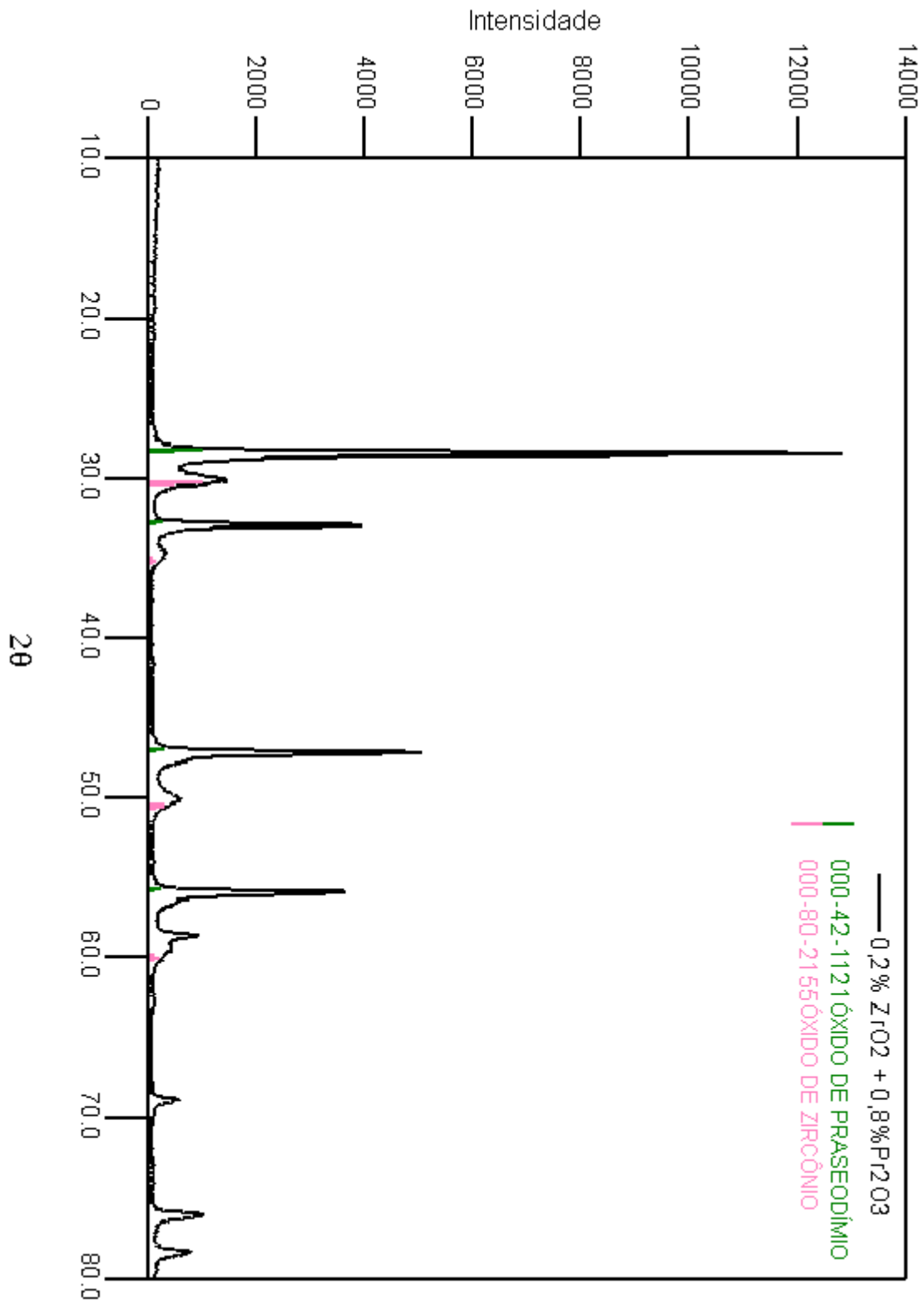
**Figura 16** – Amostras [100-x]ZBLAN dopadas respectivamente com x igual a: a) 1%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e 0,25%  $\text{ZrO}_2$  F2 produzido por Sol-Gel; b) 1%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e 0,25%  $\text{ZrO}_2$  F2 comercial; c) 1%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e 1,5%  $\text{ZrO}_2$  F1 produzido por Sol-Gel; d) 1%  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e 1,5%  $\text{ZrO}_2$  F1 comercial, todas tratadas termicamente a  $345^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

Nos espectros de raios-x na Figura 16 nota-se que houve uma maior cristalinidade nas amostras dopadas com maior teor de óxido de praseodímio.

Foram realizadas as análises dos dopantes preparados por Sol-Gel, nas duas porções de zircônia e praseodímia, classificadas como SG F1 referente à  $[0,6\%\text{ZrO}_2 + 0,4\%\text{Pr}_2\text{O}_3]$  e SG F2 à  $[0,2\%\text{ZrO}_2 + 0,8\%\text{Pr}_2\text{O}_3]$ , o programa utilizado foi Match! da Crystallographica e o banco de dados PDF2.



**Figura 17a** – Difratoograma do dopante utilizado na proporção F1 com 60% de óxido de zircônio e 40% de óxido de praseodímio.

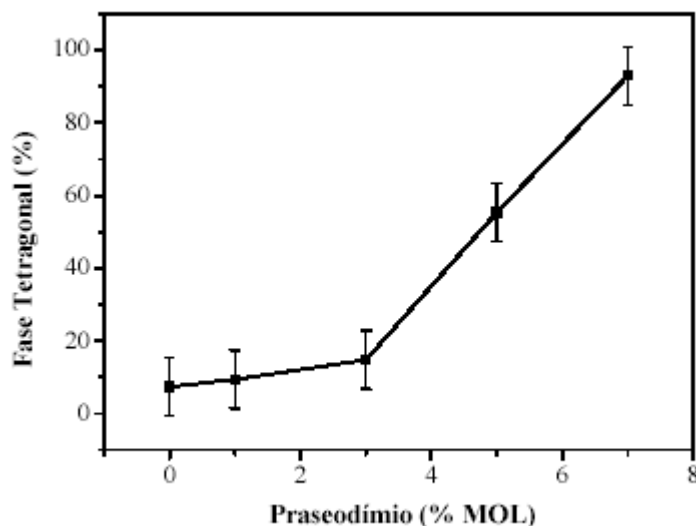


**Figura 17b** – Difratoograma do dopante utilizado na proporção F2 com 20% de óxido de zircônio e 80% de óxido de praseodímio.

O difratograma das amostras apresenta um número limitado de reflexões, o que indica que as fases presentes deverão ser preferencialmente simétricas (cúbica, tetragonal ou ortorrômbica). A comparação dos dados experimentais com o banco de dados mostra a presença de óxido de praseodímio de estrutura cristalina cúbica para as duas amostras, sendo para a amostra SG F1  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  na ficha 42-1121 e  $\text{PrO}_2$  em 75-0152 e para SG F2 mostra  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (ficha 42-1121). O óxido de zircônio apresenta-se na forma de  $\text{ZrO}_2$  (ficha 37-0031 hexagonal) para SG F1 e como  $\text{ZrO}_{1,99}$  (ficha 80-2155 tetragonal) para SG F2, essa diferença entre as fases da zircônia nos dois compostos se deve a proporção relativa de cada um deles, pois de acordo com a concentração de praseodímia na zircônia há uma mudança na estrutura cristalina resultante [38].

Nos difratogramas pode-se dizer que à medida que se aumenta o teor de praseodímio na amostra aumenta-se também a quantidade da fase tetragonal.

Estes resultados confirmam estudos realizados anteriormente [38] de análise semiquantitativa do percentual da fase tetragonal em relação à monoclinica. O gráfico apresentado na Figura 18, mostra que para teores até 3% a variação é muito pequena e acima disso a proporção de fase tetragonal aumenta significativamente.



**Figura 18** - Quantidade percentual de fase tetragonal e monoclinica [38].

A partir das análises por difração de raios-x das amostras dopadas que apresentaram cristalinidade, elaborou-se a tabela VI, com as respectivas fichas e fases cristalinas apresentadas.

**Tabela VI** - Dados obtidos pela análise da difração de Raios-X das amostras [100-x] ZBLAN + x (dopante), com as respectivas concentrações x.

Amostras com dopante x=	Tratamento Térmico	Ficha nº	Composto	Estrutura Cristalina
1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1,5% ZrO <sub>2</sub> F1 comercial	Não	02-0536 07-0343	ZrO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub>	Monoclínica Monoclínica
1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 1,5% ZrO <sub>2</sub> F1 comercial	Sim	01-0750	ZrO <sub>2</sub>	Monoclínica
1% PrF <sub>3</sub> comercial	Sim	46-1167 40-0986	PrF <sub>3</sub> BaZrF <sub>6</sub>	Hexagonal Tetragonal
1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,25% ZrO <sub>2</sub> F2 comercial	Sim	06-0410 44-0839	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaZrF <sub>6</sub>	Hexagonal Ortorrômbica
1% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 0,25% ZrO <sub>2</sub> F2 produzido por Sol-Gel	Sim	06-0329 44-0839 33-1074	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BaZrF <sub>6</sub> Pr <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	Cúbica Ortorrômbica Cúbica
2,5% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial	Não	06-0325	PrF <sub>3</sub>	Hexagonal
2,5% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> comercial	Sim	72-1437	PrF <sub>3</sub>	Hexagonal

Pode-se observar que nas amostras F1 onde a concentração do dopante óxido de zircônio é maior que a do óxido de praseodímio, a estrutura da zircônia permanece após a fusão. Nas amostras F2 em que a concentração da zircônia é menor que a da praseodímia, não ocorre a permanência da fase da zircônia, mas a estrutura da praseodímia aparece. Por fim, nas amostras dopadas somente com óxido de praseodímio, permanece apenas o fluoreto de praseodímio. Deduz-se logo, que há uma influência na estrutura cristalina que permanece na amostras

após a fusão proporcionalmente a concentração de óxido de zircônio. Também verificou-se mudança na estrutura da zircônia desde a fase tetragonal quando dopante, até a fase monoclinica, mais estável, após a fusão com a composição hospedeira ZBLAN. Estes dados podem ser visualizados nas figuras 19 a 25.

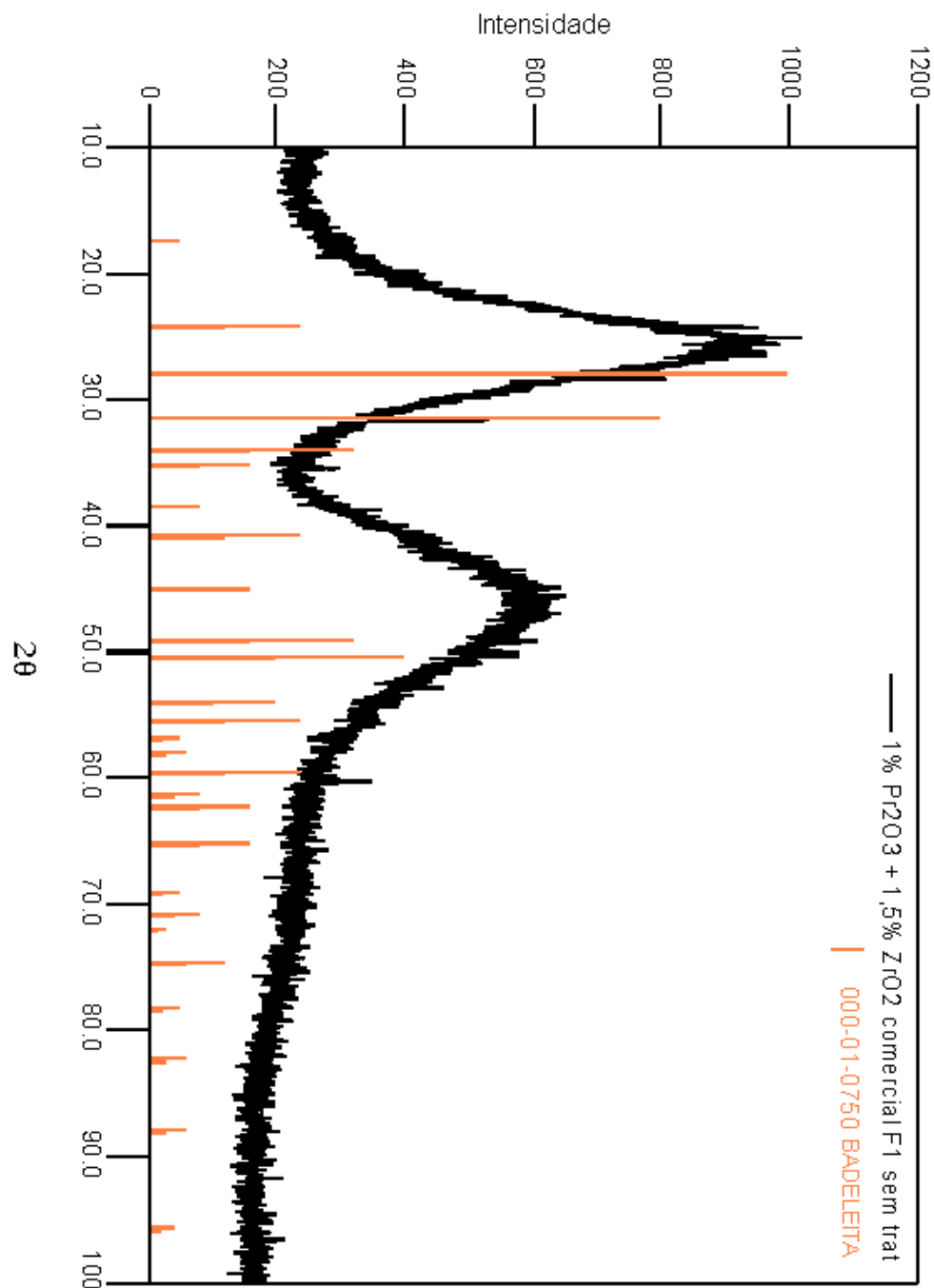
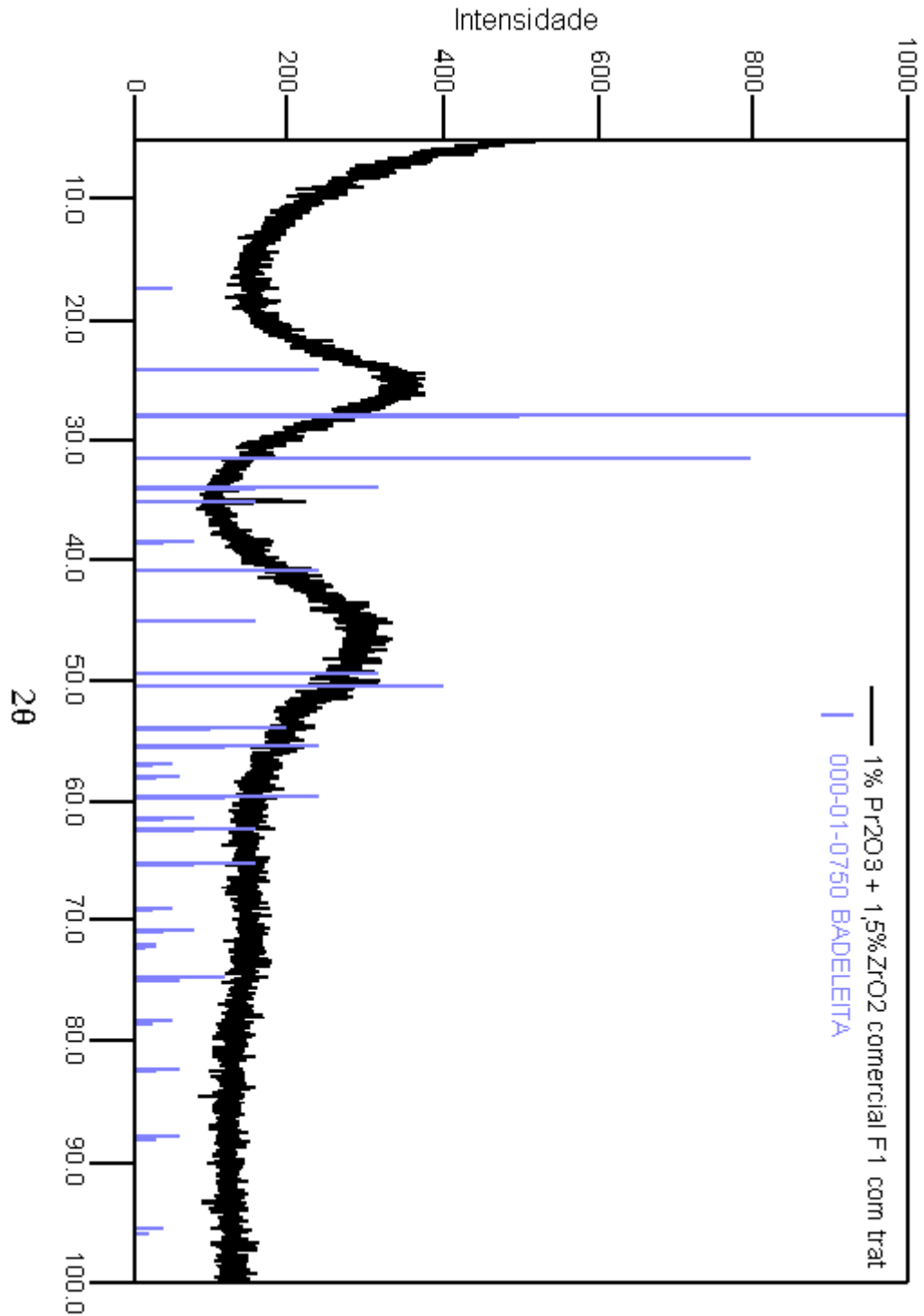
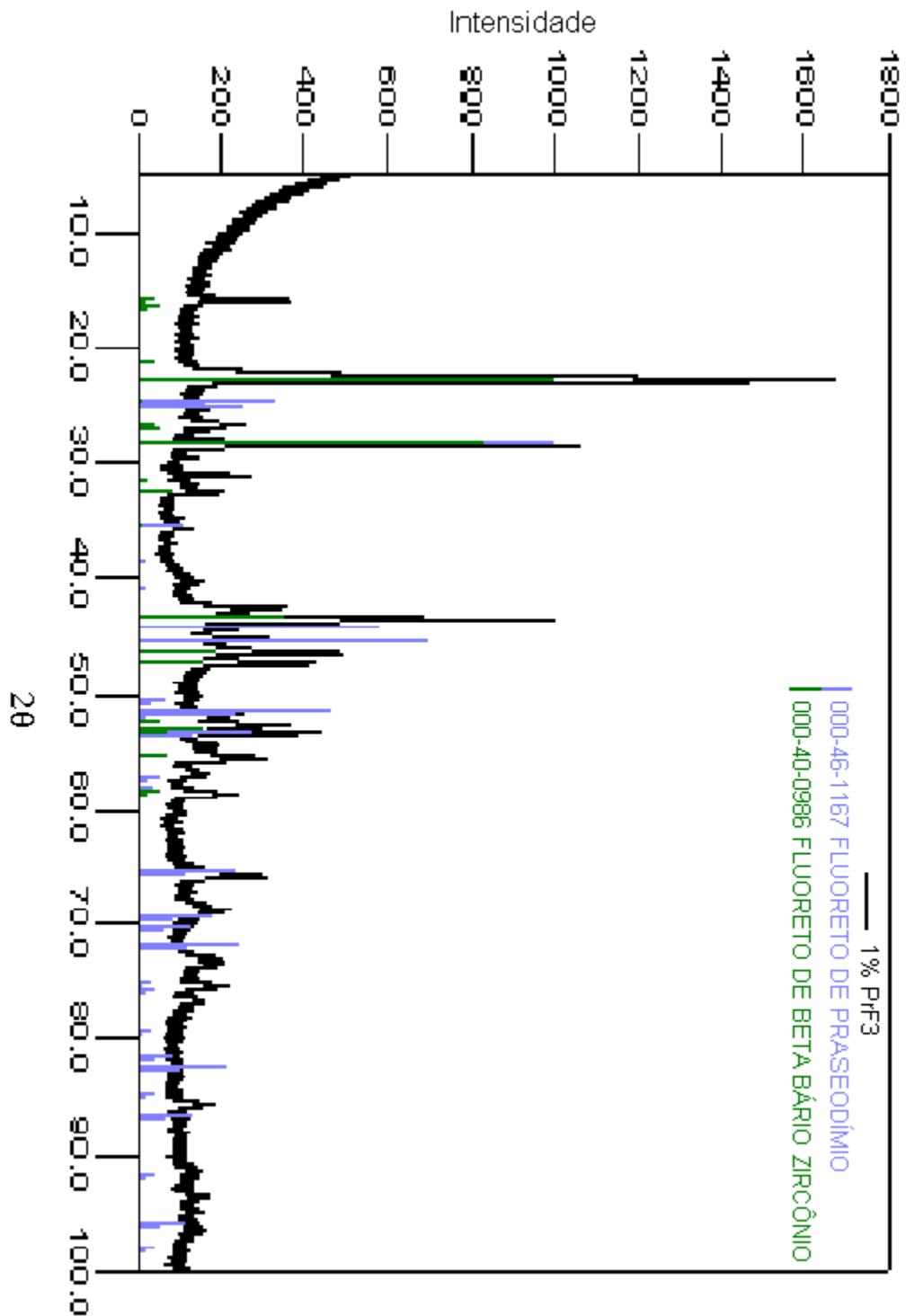


Figura 19 - Amostra [100-x] ZBLAN + x = 1% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,5% ZrO<sub>2</sub> F1 comercial .

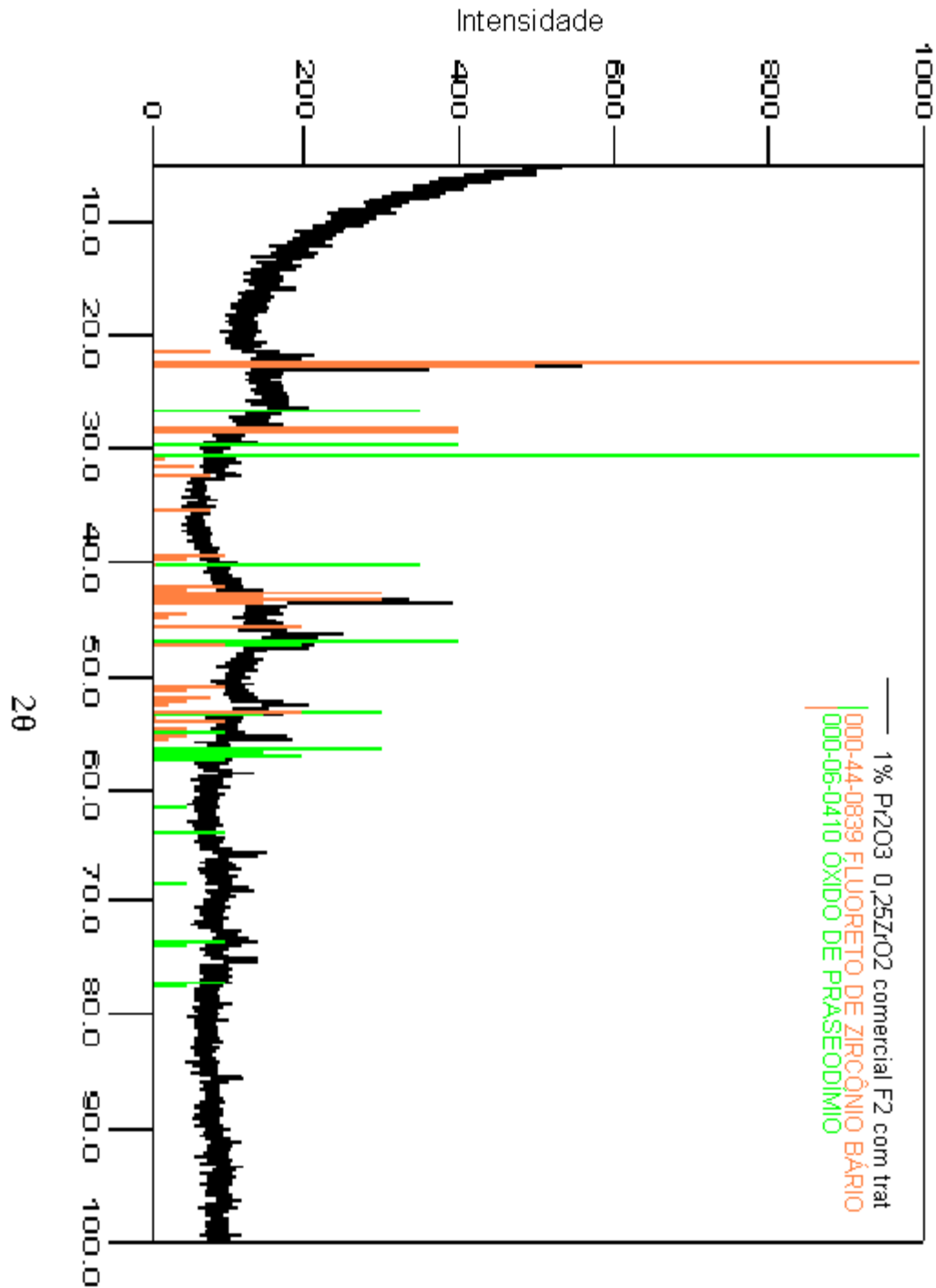


**Figura 20** - Amostra [100-x] ZBLAN + x = 1% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 1,5% ZrO<sub>2</sub> F1 comercial após tratamento térmico.

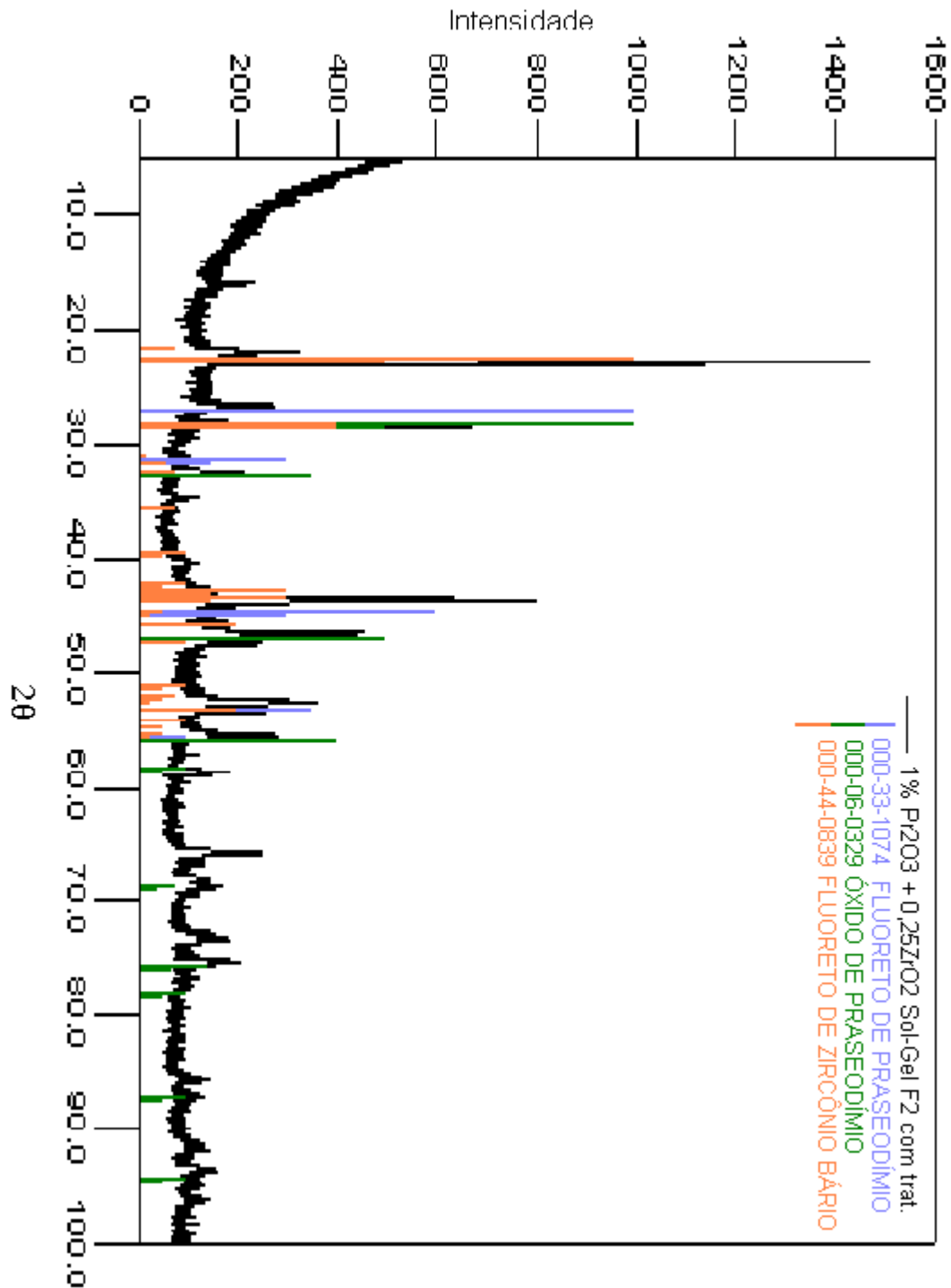




**Figura 21** - Amostra [100-x] ZBLAN + 1% PrF<sub>3</sub> comercial com tratamento térmico.



**Figura 22** - Amostra [100-x] ZBLAN + 1% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,25% ZrO<sub>2</sub> F2 comercial com tratamento térmico.



**Figura 23** - Amostra [100-x] ZBLAN + 1% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,25% ZrO<sub>2</sub> produzido por Sol-Gel com tratamento térmico.

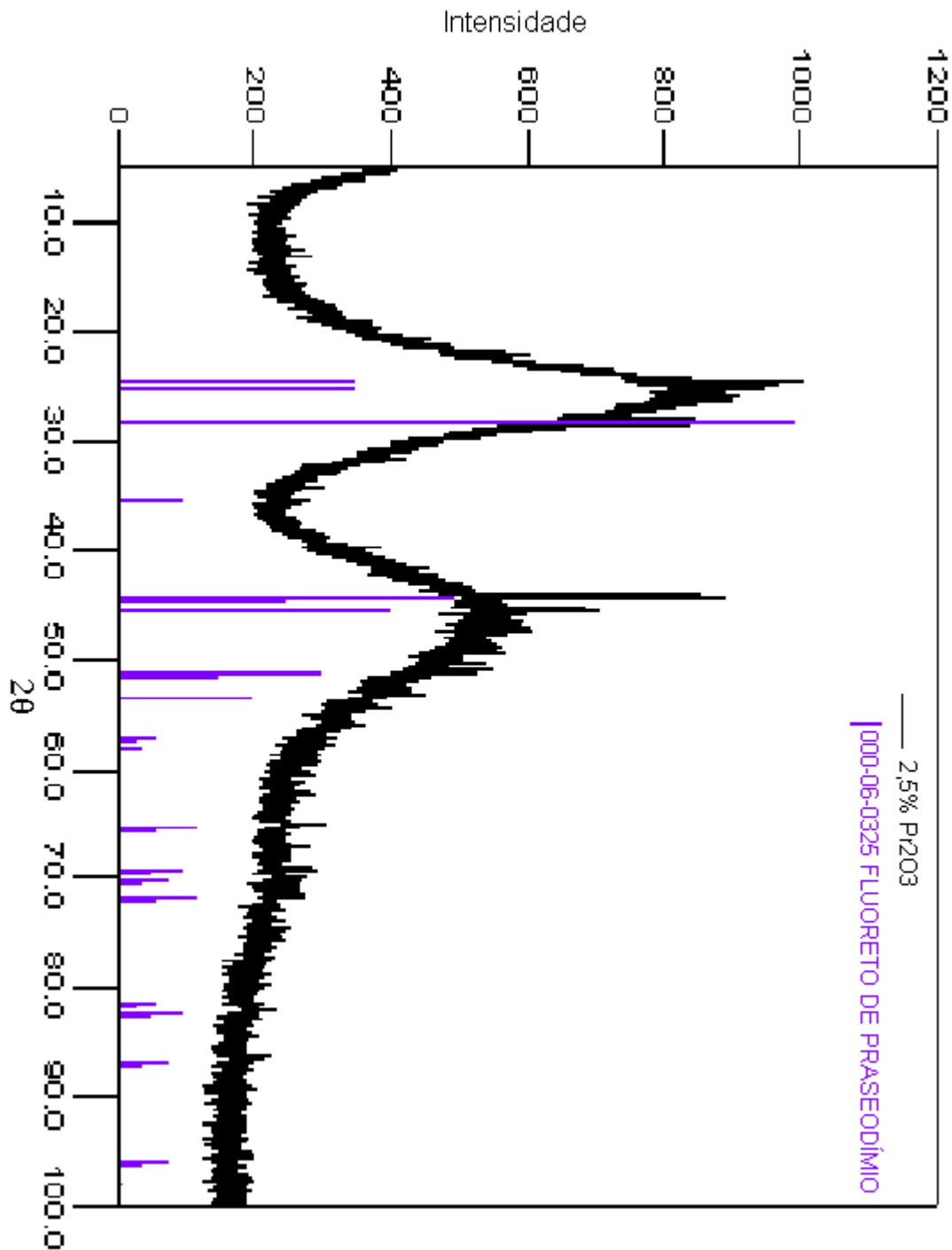
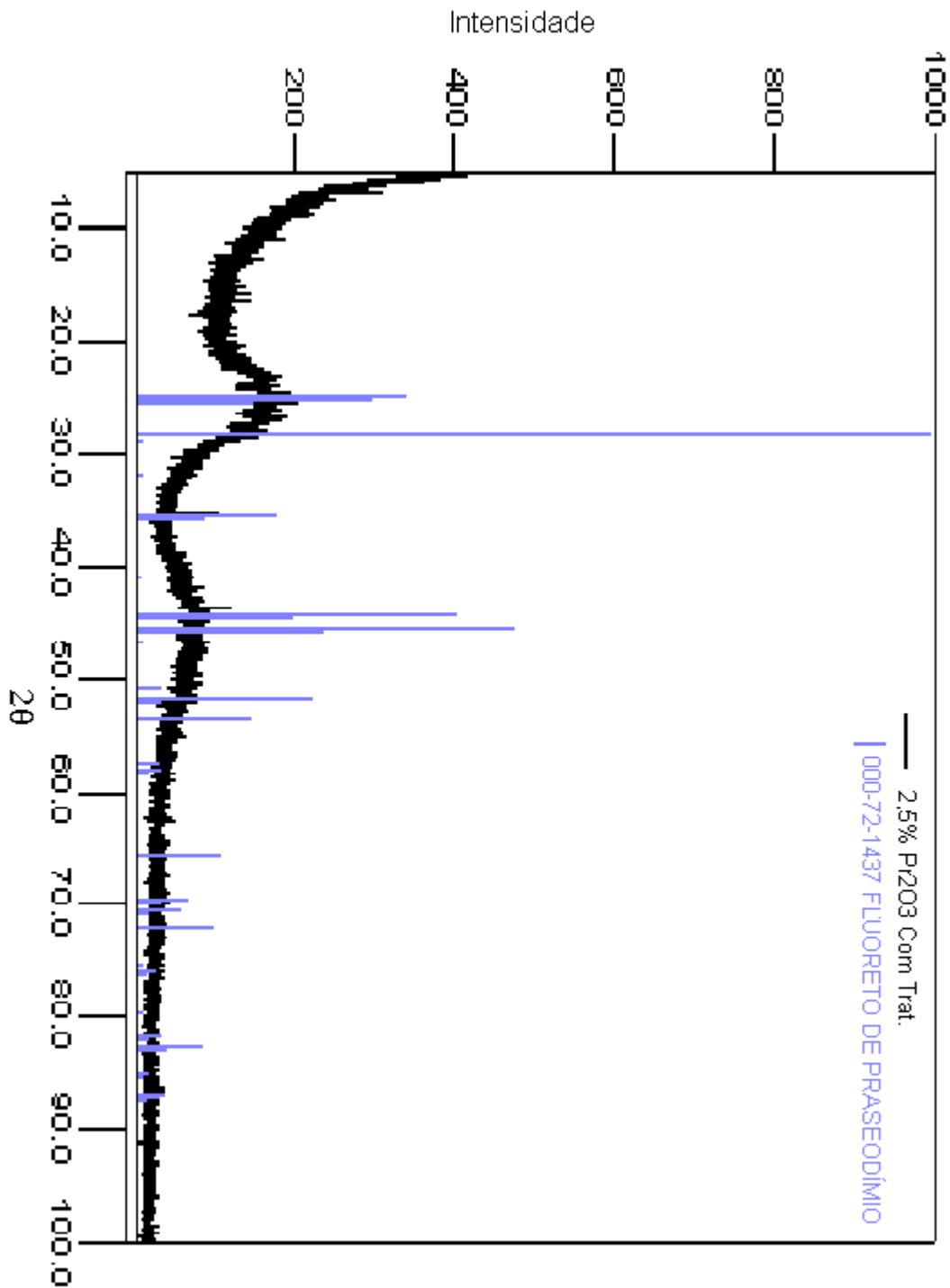


Figura 24 - Amostra [100-x] ZBLAN + 2,5% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial sem tratamento térmico.



**Figura 25** - Amostra [100-x] ZBLAN + 2,5% Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial com tratamento térmico.

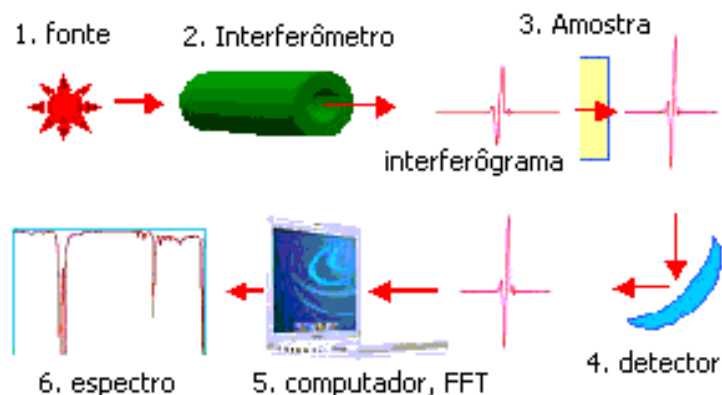
# CAPÍTULO V

## PROPRIEDADES ÓPTICAS

### V.1 - Absorção no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (IV) é uma técnica analítica que mede a intensidade infravermelha através de uma amostra contra comprimento de onda (número de onda) da luz.

O instrumento de Infravermelho (IV) em estágio inicial é do tipo dispersivo, que usa um prisma ou um monocromador. O instrumento dispersivo é característico de um scanner lento. Um espectrômetro no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) obtém espectros infravermelho primeiro coletando um sinal de interferograma de uma amostra com um interferômetro que mede todas as frequências infravermelha simultaneamente. Um espectrômetro de FTIR adquire e digitaliza o interferograma, executa a função FT, e produz o espectro (Figura 26).



**Figura 26** - Ilustração esquemática do sistema FTIR.

O sinal infravermelho depois da interação com a amostra é exclusivamente característica da amostra. O interferograma obtido não pode ser interpretado diretamente. Tem que ser “decodificado” com uma famosa técnica matemática em termos de Transformação de Fourier. O computador pode executar o cálculo das

transformadas de Fourier e apresentar um espectro infravermelho que delinie absorvância ou (transmitância) contra número de onda [42].

Quando um interferôgrama é de transformadas de Fourier, um único espectro de feixe é gerado. Um único espectro de feixe é um gráfico de resposta do detector contra número de onda. Um único espectro de feixe obtido sem uma amostra é chamado de espectro background (linha de base) que é induzido pelo instrumento e o ambiente. Faixas características ao redor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $1630\text{ cm}^{-1}$  são designadas a vapor de água atmosférico, e as faixas de  $2350\text{ cm}^{-1}$  e  $667\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao gás carbônico. Um linha de base sempre deve ser corrida ao analisar amostras por FTIR [42].

### *V.1.2 - Resultados de Absorção no Infravermelho*

A espectroscopia no infravermelho (IV) desempenha um importante papel, em relação aos vidros de fluoretos, não apenas por ser uma das técnicas mais específicas no estudo da estrutura vítrea, mas também porque muitas das aplicações tecnológicas dos vidros de fluoretos baseiam-se na elevada transparência óptica no infravermelho.

A absorção no IV caracteriza-se pela transferência de energia da luz para o material constituinte do vidro, através da variação do momento de dipolo da molécula do mesmo, que ocorre quando a frequência da perturbação incidente for próxima ou idêntica de um modo normal de vibração dessa molécula.

As medidas de Espectroscopia Óptica foram realizadas em São Carlos. Utilizou-se um espectrofotômetro Perking Elmer 1600 FT/IR, Monocromador Thermo, Princeton Lock-In Analyzer, As medidas no visível foram excitadas com um laser em 488nm e para as medidas do infravermelho, as amostras foram excitadas usando um laser de Nd:YAG em 1064nm A detecção do sinal foi feita usando um detector de InGaAs. As Figuras 27 a e b apresentam os espectros de absorção obtidos para as amostras comercial e produzida por sol-gel F2, onde a proporção relativa da praseodímia é maior que a da zircônia.

Pode-se observar nas Figuras 27 a e b, que houve um aumento da absorção óptica no Infravermelho com o aumento da dopagem com óxido de Praseodímio, como seria esperado.

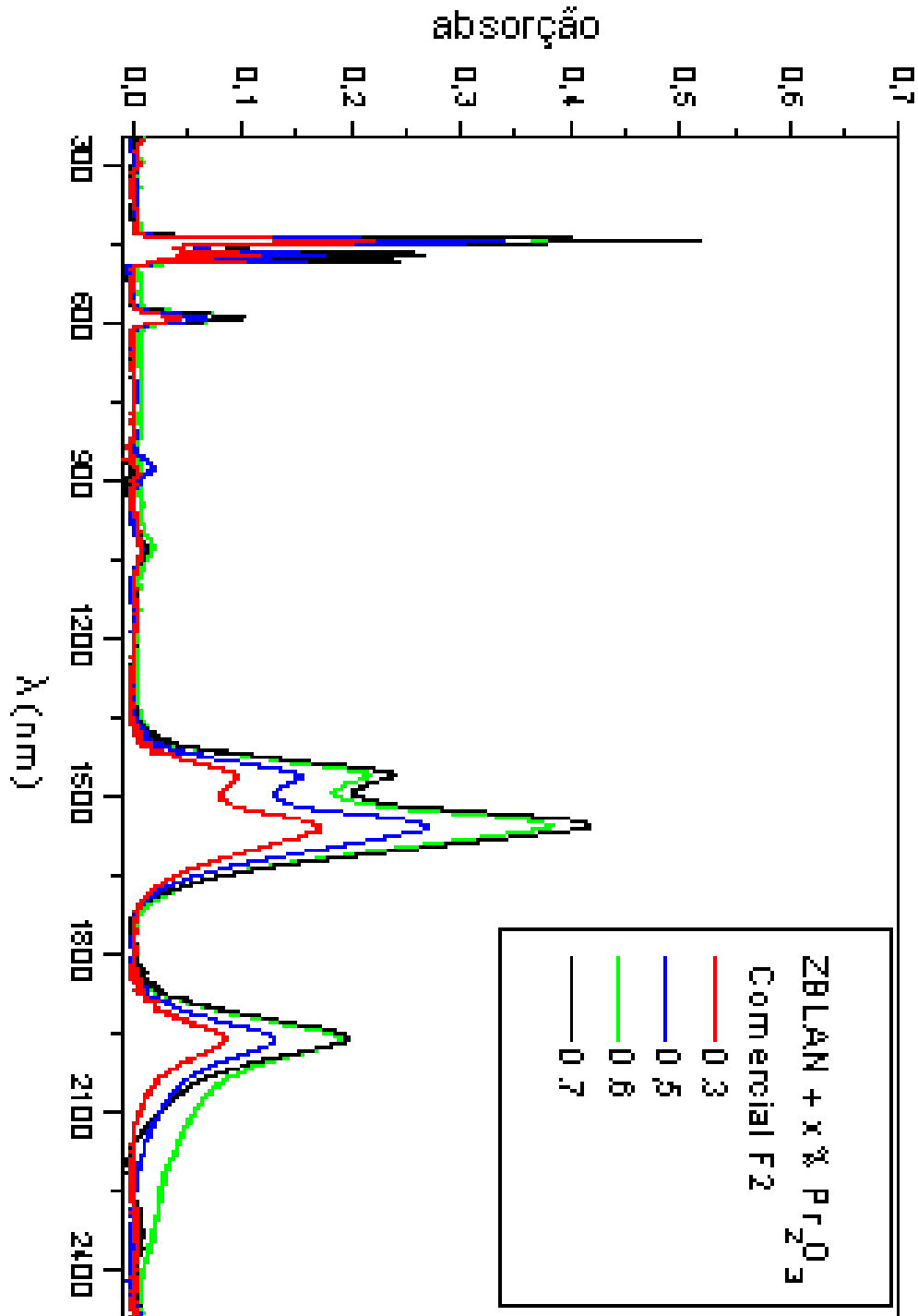
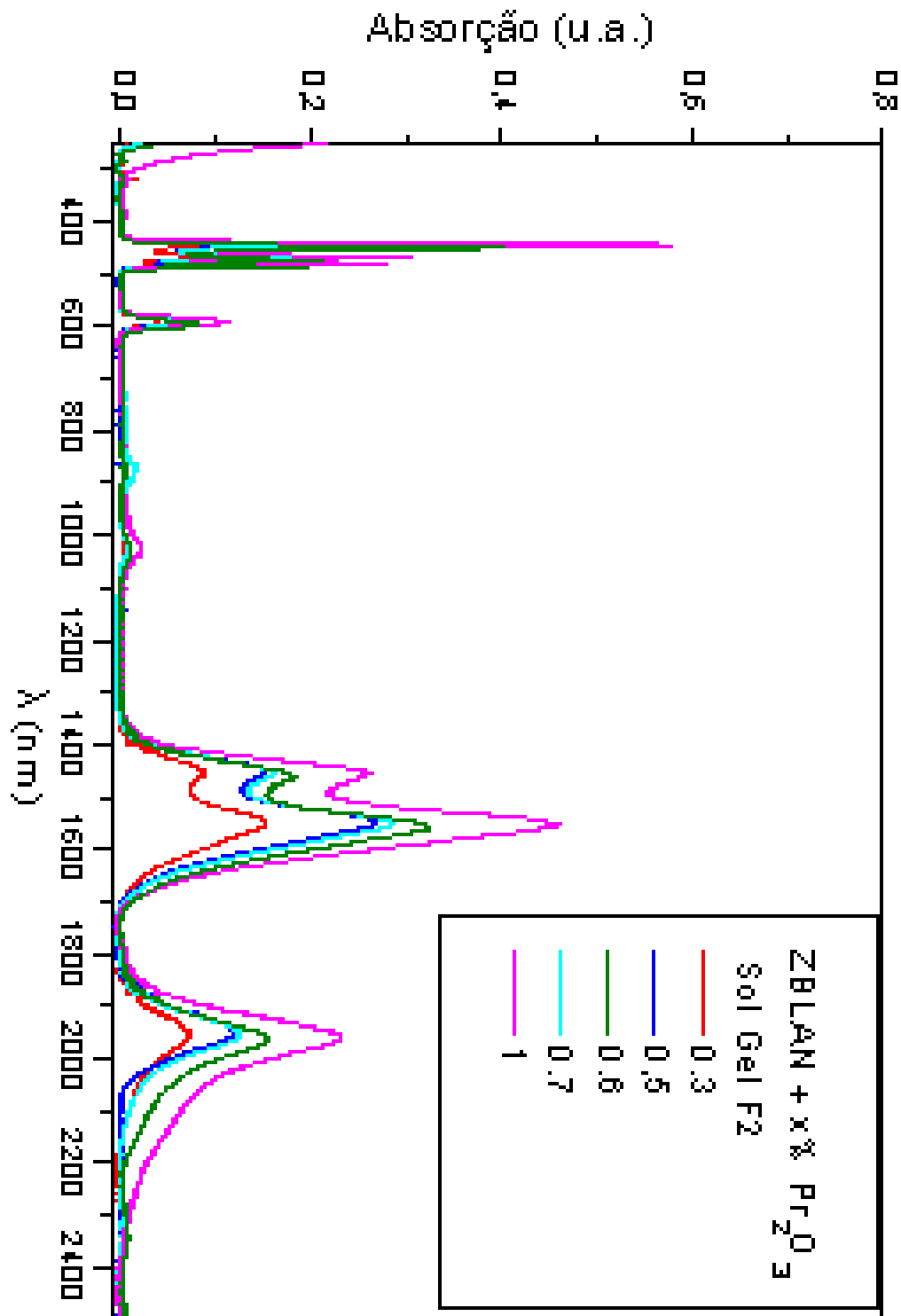


Figura 27a - Absorção no IV de amostras ZBLAN dopadas com óxidos comerciais, bombeio de 1064 nm.



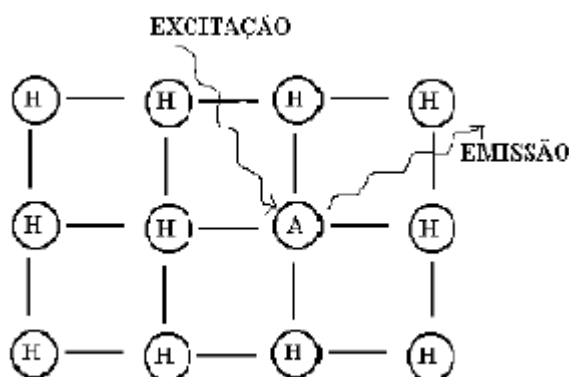


**Figura 27b** - Absorção no IV de amostras ZBLAN dopadas com óxidos produzidos por Sol-Gel, bombeio de 1064nm.

## V.2 - Luminescência

### V.2.1 - Luminescência de íons lantanídeos

Materiais luminescentes, também conhecidos como fósforos, são sólidos que convertem certos tipos de energia em radiação eletromagnética. A radiação emitida por um material luminescente pode-se localizar desde a região do infravermelho (IV) até o ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético [43]. Um material luminescente pode ser exemplificado por um esquema onde há uma matriz cristalina (H) e um centro luminescente também chamado de ativador (A) (Figura 28).



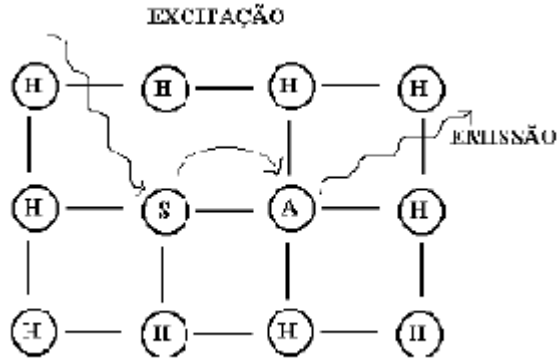
**Figura 28** - Esquema de um material luminescente.

O processo de luminescência ocorre quando o ativador absorve uma radiação UV ou VIS promovendo-o a um estado excitado. No momento em que o ativador retorna para o estado fundamental o material emite radiação. Contudo, a emissão radiativa possui um competidor que é a emissão não radiativa do estado excitado para o estado fundamental. O retorno não radiativo promove a vibração das moléculas da matriz cristalina aquecendo-a. Tal processo diminui a eficiência do retorno radiativo para o estado fundamental [43].

Um outro mecanismo que ocorre em certos materiais luminescentes é quando a radiação é absorvida por um íon denominado sensibilizador (S), o qual transfere tal energia de forma não radiativa para o ativador (A) que por sua vez

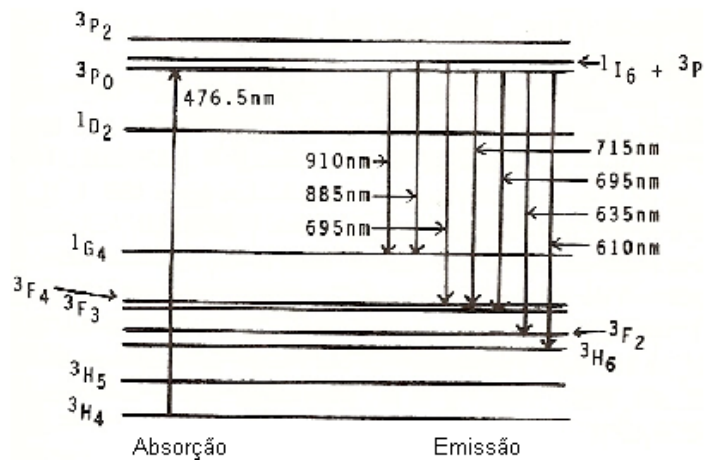
emite radiação (Figura 29). A matriz também pode agir como um sensibilizador transferindo a energia absorvida para o ativador.

Possuindo crescente aplicação tecnológica, no que se refere a fabricação de lasers, fibras ópticas, detectores, etc, devido às suas características espectroscópicas, os íons lantanídios (ou terras-raras) são considerados uma classe de ativadores que podem ser utilizados como sondas estruturais.



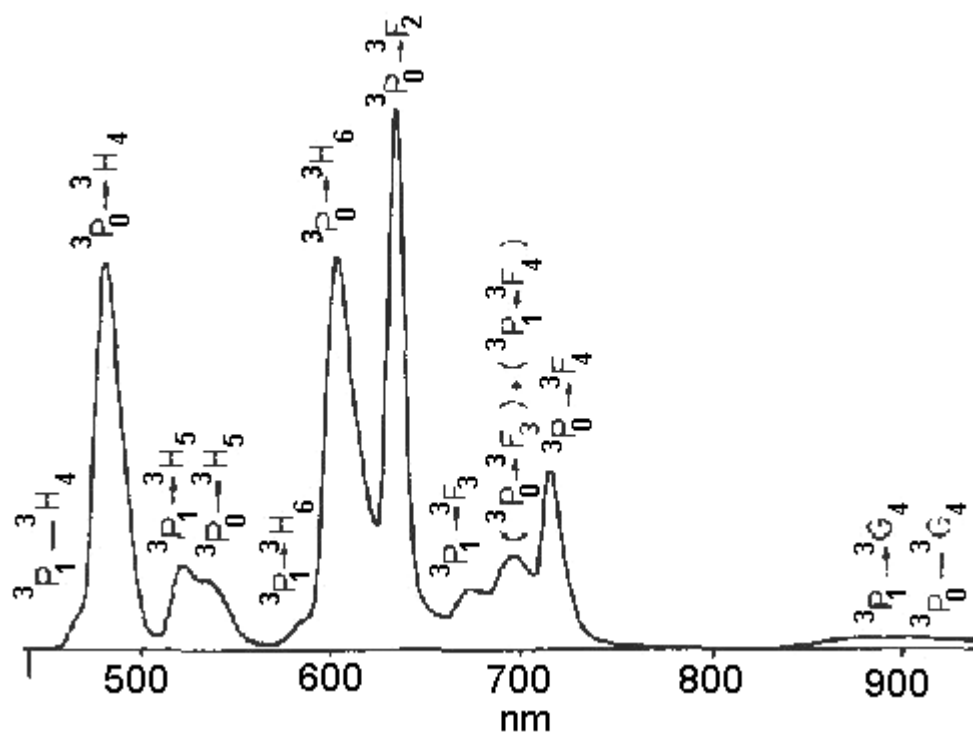
**Figura 29** - Mecanismo de emissão de um material luminescente contendo um íon sensibilizador.

A Figura 30 apresenta um diagrama de níveis de energia e transições laser para o íon  $\text{Pr}^{3+}$ , com bombeio de  $476,5\text{nm}$ .



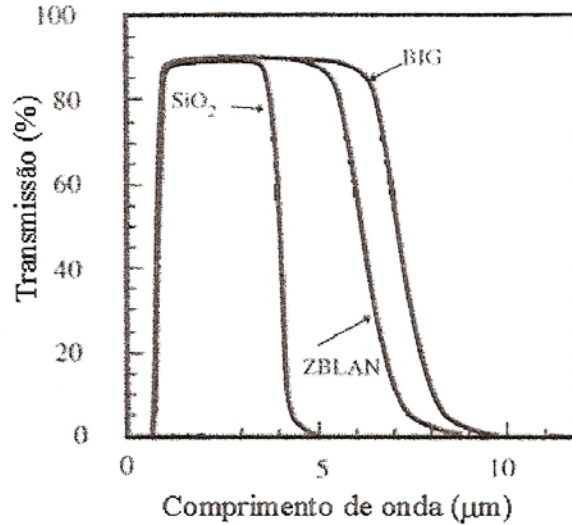
**Figura 30** - Diagrama de níveis de energia e transições laser para o íon  $\text{Pr}^{3+}$ , comprimentos de onda aproximados de transições dadas em nm [51].

Na figura 31 apresenta-se um espectro de luminescência para o  $\text{Pr}^{3+}$  numa matriz vítrea ZBLAN, com as respectivas transições identificadas.



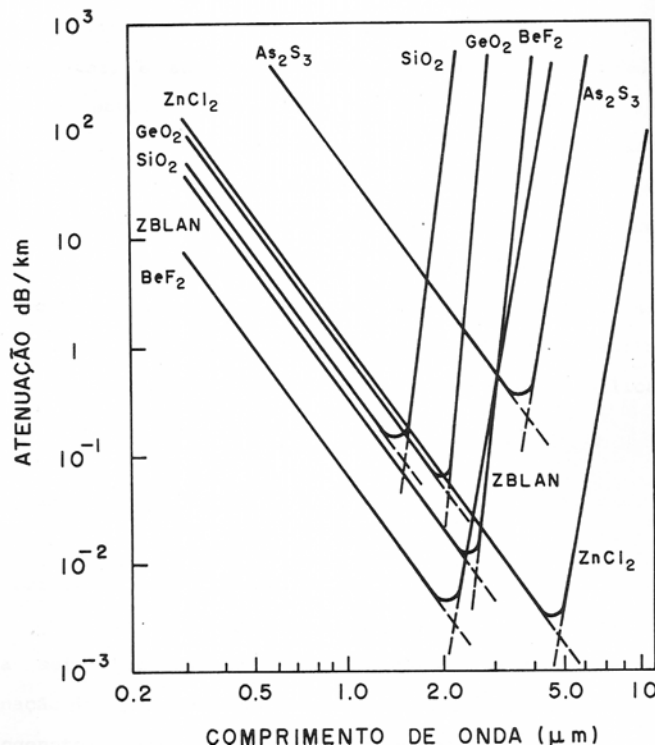
**Figura 31** – Luminescência de  $\text{Pr}^{3+}$  num vidro ZBLAN, laser de bombeio de 476,5 nm [51].

A baixa atenuação da transmissão óptica na banda espectral do infravermelho médio e visível foram os principais incentivos a investigação dos vidros de fluoretos, em vista da necessidade mundial em telecomunicações na forma de fibras e amplificadores ópticos, em medicina e em termometria. É, sem dúvida, uma das propriedades mais interessantes e promissoras do ponto de vista tecnológico devido a elevada transparência multiespectral, que se estende desde o ultravioleta próximo (UV) até o infravermelho médio. A Figura 32 apresenta a transmissão em função do comprimento de onda para alguns sistemas vítreos.



**Figura 32** – Espectro de transmissão para vidros fluorozirconados (ZBLAN), fluorindatos (BIG) e sílica vítrea (SiO<sub>2</sub>) [52].

A Transmissão nos vidros de sílica (SiO<sub>2</sub>) está limitada aos comprimentos de onda inferiores a 3,5 μm devido aos mecanismos multifônons relacionados com os modos vibracionais associados ao oxigênio, nos vidros de fluoretos o limite multifônion inicia-se em 5,5 μm podendo ser deslocados para limites superiores (figura 33).



**Figura 33** – Perdas ópticas intrínsecas de diversos materiais.

No visível e no infravermelho próximo a transmissão pode ser considerada constante, principalmente porque as perdas de reflexão ocorrem nas superfícies vítreas.

Em fibras ópticas a transparência óptica intrínseca total do material é determinada pela intersecção do limiar de absorção eletrônica (limiar de Urbach) a pequenos comprimentos de onda na região ultravioleta e visível para a maioria dos vidros de fluoretos, com a absorção multifônon a grandes comprimentos de onda e com perdas por dispersão de Rayleigh na região de frequências intermediárias.

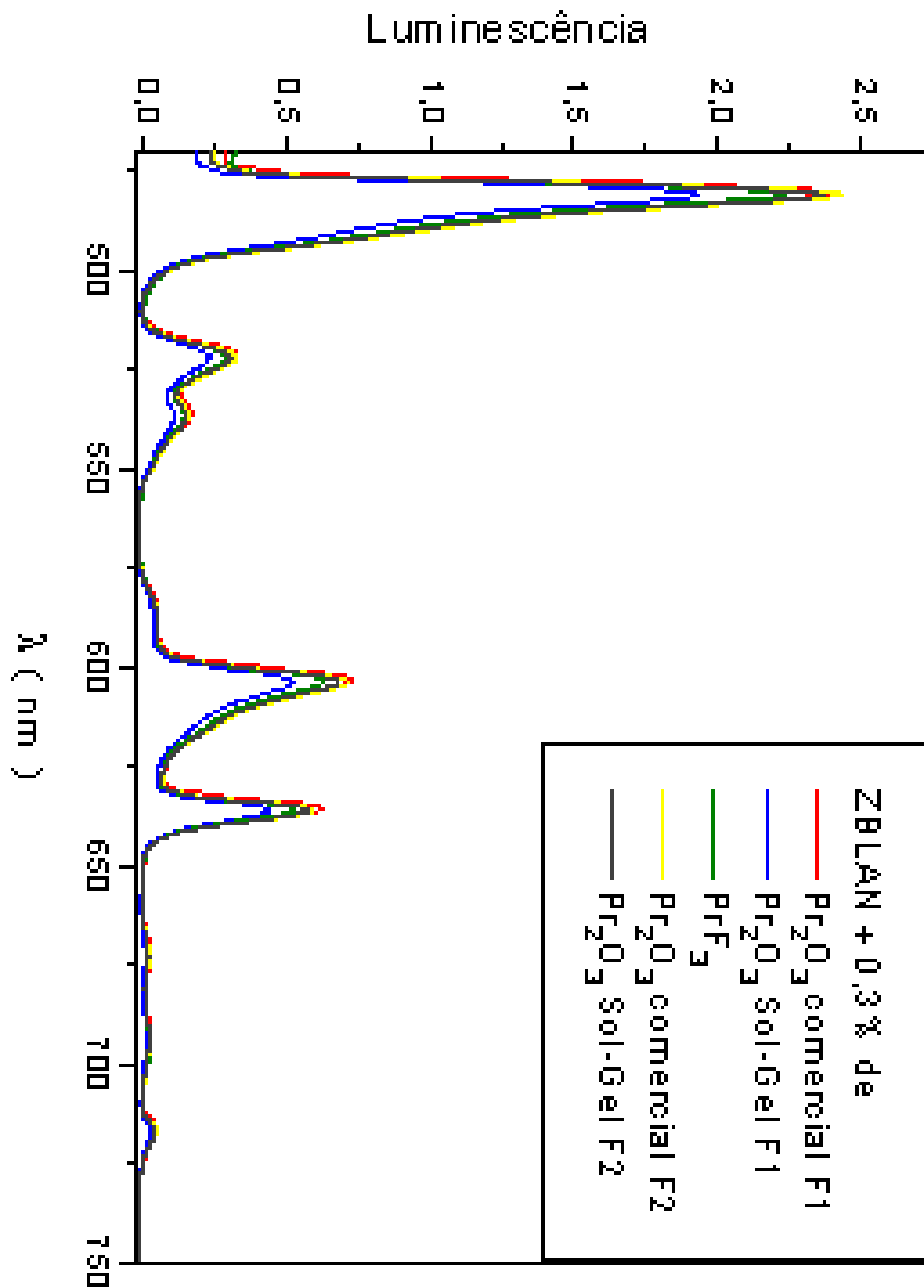
Quando uma substância absorve energia, seus átomos são 'excitados', tornando-se menos estáveis. Em todos os sistemas da natureza, estruturas atômicas menos estáveis tendem a se tornar mais estáveis. Nesse processo, há liberação da energia excedente. Em determinados materiais, a energia liberada pode escapar, deixando de ser absorvida por outros átomos do material e passando a ser percebida como radiação luminosa – ou luminescência. Esse fenômeno é observado em todas as fases da matéria (gasosa, líquida e sólida), tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos.

### *V.2.2 - Supressão de Luminescência*

Supressão de luminescência ocorre com a redução da eficiência quântica de um íon com o aumento da concentração daquele íon. Pode ser através de qualquer processo de transferência de energia perdida e tem implicações importantes para o desempenho de mecanismos luminescentes, desde que isto resulte na perda de excitação, logo o 'quenching' de concentração se manifesta como encurtamento do tempo de vida do estado excitado e não é observado em todas as condições.

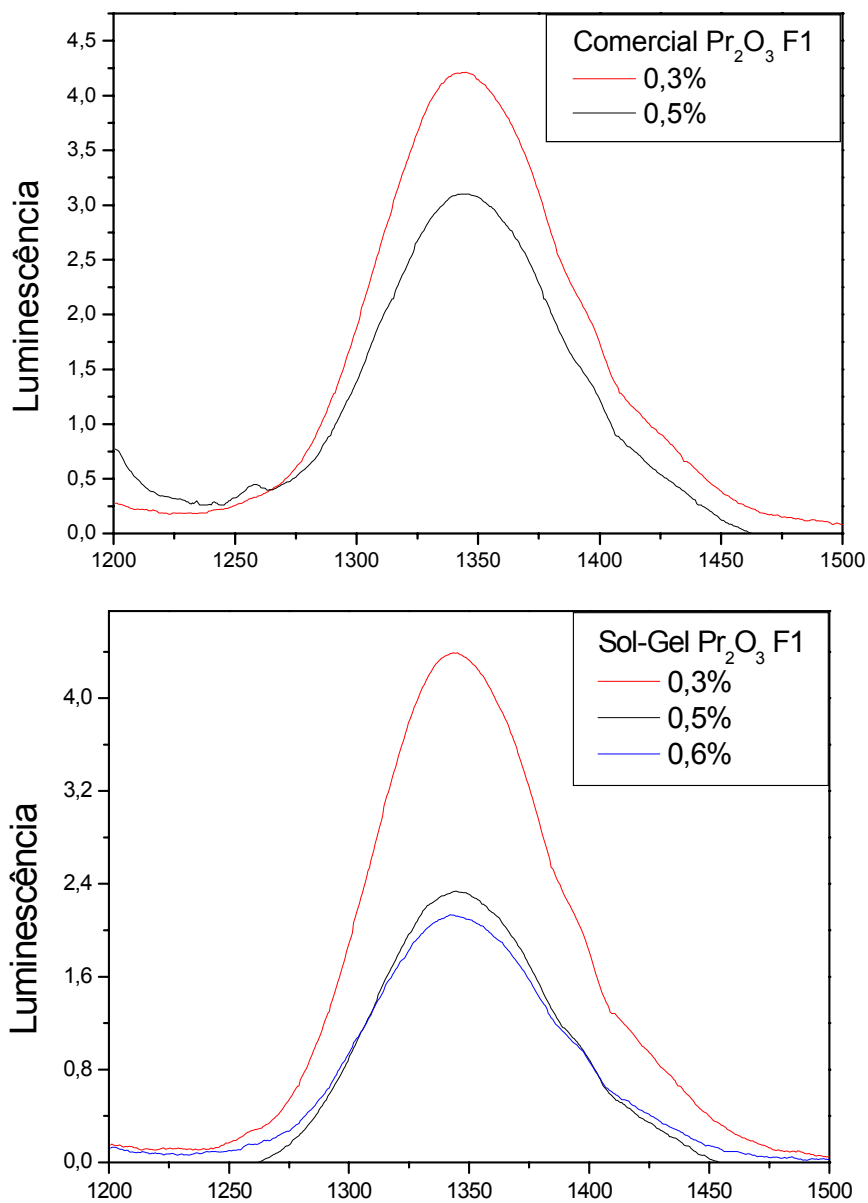
## V.2.3 - Resultados de Luminescência

Para os comprimentos de onda da luz na faixa do visível, obtivera-se o seguinte espectro ( Figura 34).



**Figura 34** – Luminescência na faixa do visível para as amostras contendo 0,3% molar de Praseodímio nas formas de óxido e de fluoreto, bombeio de 488nm.

Na figura 34 não se pode dizer que houve aumento na emissão de alguma amostra, pois as variações das emissões estão dentro do grau de confiabilidade da análise, apresentando todas o mesmo comportamento.

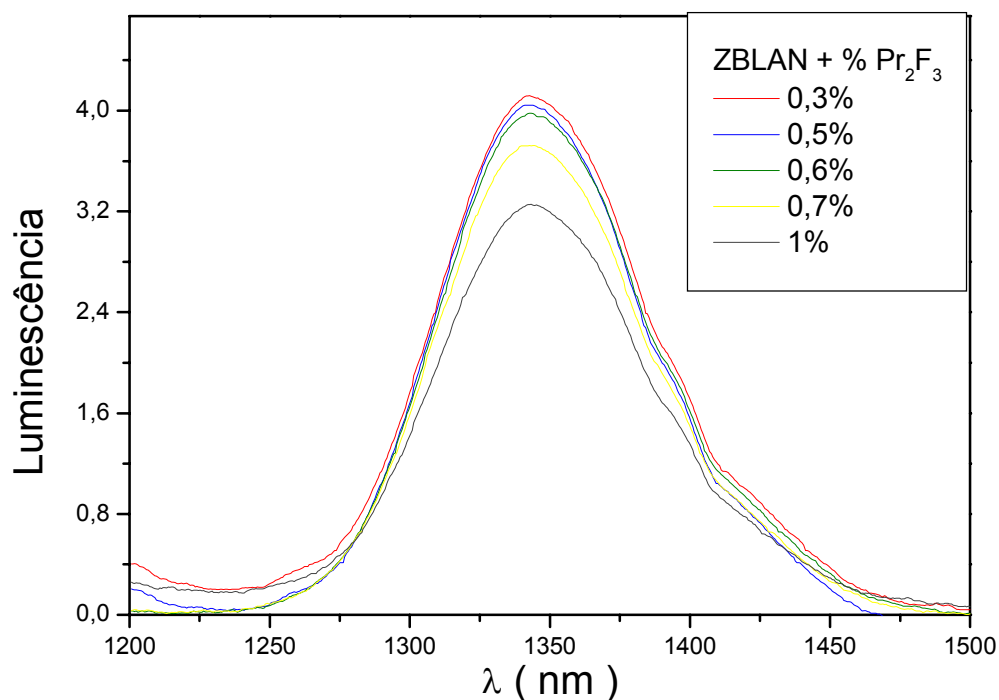


**Figura 35 a e b** - Luminescência na região da emissão do infravermelho para as amostras dopadas com respectivamente 0,3 e 0,5% molar de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  F1, bombeio de 1064nm.

Nas figuras 35 a e b observa-se a banda de emissão em 1326 nm característica do praseodímio, nota-se que o “quenching” de concentração se



encontra em 0,3% molar de óxido de praseodímio. Interessante notar que essa emissão possui uma banda muito larga como uma Gaussiana apta à produção laser pois possui um maior intervalo para sintonia, enquanto que nos outros compostos como o neodímio e o disprosio não é apresentada uma emissão dessa largura e homogeneidade.



**Figura 36** – luminescência no infravermelho para as amostras  $[100-x]$  ZBLAN +  $x\%$ PrF<sub>3</sub>, onde  $x$  varia de 0,3 a 1% molar, bombeio de 1064nm.

Pode-se observar na figura 36 que o quenching em 1.326 nm para as amostras dopadas somente com fluoretos ocorre entre 0,3 e 0,5% molar de dopante PrF<sub>3</sub>.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES

Observou-se por análises térmicas, que para a dopagem com óxidos na qual a concentração de  $ZrO_2$  é maior que a de  $Pr_2O_3$ , houve uma tendência à elevação dessas temperaturas com o aumento dos óxidos. O aumento das temperaturas foi mais acentuado nas amostras cuja concentração de  $ZrO_2$  é menor do que a de  $Pr_2O_3$ , o crescimento ocorreu até 0,7% molar e então houve uma brusca diminuição em 1% molar. Logo, nos gráficos de estabilidade térmica, que dependem de  $T_x$  e  $T_g$ , pôde-se observar que as amostras comercial e produzida por Sol-Gel onde a proporção de  $ZrO_2$  é menor que a de  $Pr_2O_3$ , houve um grande aumento da estabilidade térmica com o aumento da adição de óxido de praseodímio. Essa estabilização térmica deve ser ocasionada por uma estabilização da estrutura cristalina do material.

Nas amostras contendo apenas óxido de zircônio não se verificou qualquer indício de cristalinidade, enquanto que naquelas contendo apenas óxido de praseodímio, os cristais presentes tinham composição diferente da do dopante: observou-se cristalização de fluoreto de praseodímio, indicando reestruturação do praseodímio na matriz hospedeira. Com a dopagem simultânea com zircônia e praseodímia permanecem fases cristalinas óxidas. O dopante de maior concentração relativa permanece na forma óxida cristalina. O de menor concentração pode estar abaixo do limite de detecção no DRX ou ter se dissolvido.

Nos difratogramas pode-se notar que à medida que se aumenta o teor de praseodímio na amostra aumenta também a quantidade da fase tetragonal da zircônia, confirmando assim, estudos realizados anteriormente.

Pode-se observar que com o aumento da dopagem com praseodímia esta permanece na fase cúbica e a zircônia pode apresentar-se na fase monoclinica, se a proporção do dopante zircônia for maior que da praseodímia. Se a proporção de zirconia diminui, ocorre o aparecimento somente da fase do óxido de praseodímio, e com a exclusão por completo da dopagem com zircônia, não há a permanência da estrutura da praseodímia após a fusão com a composição hospedeira ZBLAN.

Houve um aumento da absorção óptica no Infravermelho com o aumento da dopagem com óxido de Praseodímio, como seria esperado. O comportamento luminescente de todas as amostras é semelhante. O quenching de todas as amostras dopadas com óxidos, se situa aproximadamente em 0,3% mol de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  e entre 0,3 e 0,5 para as amostras dopadas apenas com fluoreto de praseodímio.

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como foi descoberto para as amostras comercial e produzida por Sol-Gel na região de dopagem do vidro ZBLAN com óxido de praseodímio entre 5 a 7% molar, em que a proporção de zircônia é menor que a praseodímia, um grande aumento na estabilidade térmica dessa composição, poderia ser realizado um estudo detalhado desta região através da preparação de várias amostras para verificar o crescimento controlado de cristalização.

Poderia ser realizado um estudo estrutural comparativo, variando-se a proporção de óxido de zircônio em relação ao óxido de praseodímio como dopante na composição ZBLAN para verificar a permanência dos óxidos cristalinos.

## REFERÊNCIAS

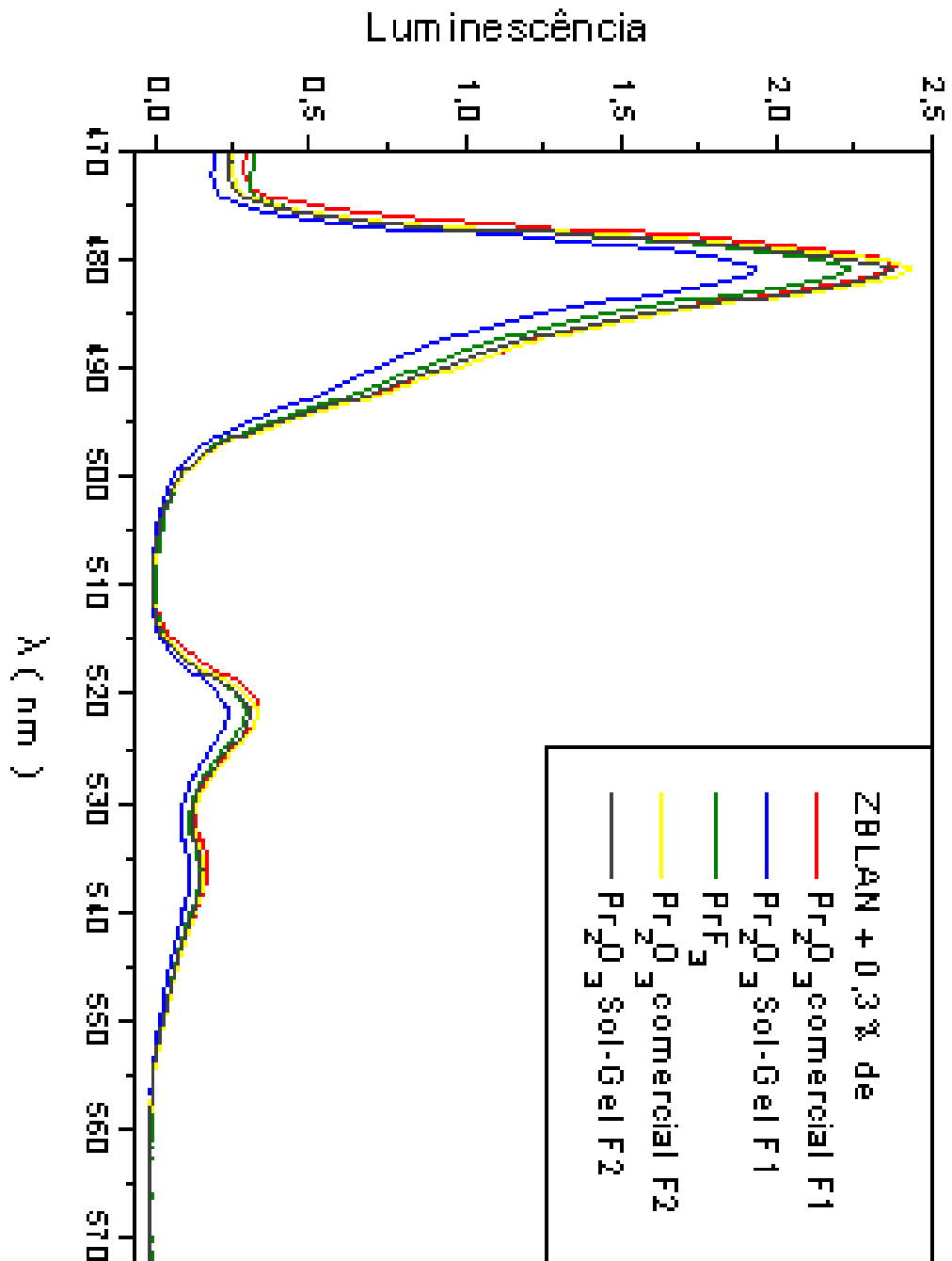
- [1] - O. L. ALVES, I. F. GIMENEZ, I. O. MAZALI; *Química Nova* - edição especial Maio de 2001 13-24.
- [2] - REWTER, J. Técnicas em vidros, *Recife, 1994*
- [3] – H. RAWSON; Glasses and their applications. *The institute of Metals. 1991.*
- [4] - Y. MESSADDEQ; et al. *J. Non-cryst. Solids* 161 (1993) 210-212.
- [5] - Y. MESSADDEQ; et al.; *J. Of Materials Res.* 8 (1993) 885-889.
- [6] - G. ZHANG; B. FRIOT; M. POULAIN.; *J. Non-cryst. Solids* 213 & 214 (1997) 6-10.
- [7] - G. FONTENEAU, A. BONNAGGAD, J. LUCAS, *Mater. Sci. Forum* 19 & 20 (1987) 41-45.
- [8] - K. MIAZATO, D. SOUZA, A. DELBEN, J.R.J. DELBEN, S. OLIVEIRA, L.A.O. HUNES *J. Non-cryst. Solids.*, 273 (2000) 246-251.
- [9] - W. AUBER, E.A. DOWNING, L. HESSELINK, M. FEJA, D. EHR, *J. Non-cryst. Solids* 189 (1995) 218-226.
- [10] - J. LUCAS, *J. Fluorine Chem.* 72 (1995) 177-181.
- [11] - G. RAULT, J.L. ADAM, F. SMEKTALA, J. LUCAS, *J. Fluorine Chem.* 110 (2001) 165-173.
- [12] - J.L. ADAM, M. MATECKI, H.L'HELGOUALCH, B. JACQUIER, *Eur. J. Solids State Inorg. Chem.*, 31 (1994) 337-342.
- [13] - A. HRA, J.M. PARKER, *Phys. Chem. Glasses*, 32 (1991) 1-7.
- [14] - J.L. ADAM, C. RICORDEL, *Eur. J. . Solids State Inorg. Chem.*, 35 (1998) 509-518.
- [15] - J.R.J.DELBEN, *Tese de doutorado, IQ/UNESP, Araraquara-SP (2000).*
- [16] - J.R.JDELBEN, A. DELBEN, K. MIAZATO, S.L. OLIVEIRA, Y. MESSADDEQ, *J. Of Thermal Anal. and Calorim.*, 75 (2004) 637-642.
- [17] - J.R. DELBEN, A. DELBEN, S.L. OLIVEIRA, Y. MESSADDEQ, *J. Non-Cryst. Solids*, 247 (1999) 14-18.
- [18] - L. A. BUENO, *Tese de doutorado, IQ/UNESP, Araraquara-SP (2003).*
- [19] - SUDO S., *Optical fiber amplifiers: materials, devices, and applications. Boston, Artech House, 1997.*

- [20] - BUENO L. A.; MELNIKOV P.; MESSADDEQ Y.; RIBEIRO S.J.L.; *J. Non.-Cryst. Solids*, v. 247, p 87-91, 1999.
- [21] - Weber, M. J.; *J. Non-Cryst. Solids*, v. 123, n 1-3, p. 208-222. 1990.
- [22] - BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C.. *Luminescent materials*, Berlin: Springer, 1994.
- [23] - ALMEIDA, R. M. FLUORIDE GLASS. Handbook on the physics and chemistry of rare-earths. *Amsterdan: Elsevier Science Publishers*, 1991 v. 15 p. 287.
- [24] - K. HIRAO, K. TANAKA, M. HAKITA, N. SOGA, *J. Appl. Phys.*, 78(5), 3445-50 (1995).
- [25] - Y. WANG AND J. OHWAKI, *Appl. Phys. Letters*, 63, 3268 (1993).
- [26] -ADAM J. L.; *Journal of Fluorine Chemistry* 107 (2001) 265-270.
- [28] – PATRA, A.; FRIEND C. S.; KAPOOR R.; PRASAD P. N.; *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 1909 – 1912.
- [29] – RAMAMOORTHY, R.; SUNDUNDARARAMAN, D.; AMASAMY, S. *Journal of the Europe Ceramic Society* 19 (1999) 1827-1833.
- [30] - MUCCILLO, E. N. S., SOUZA, E.E.C., MUCCILLO, R. *J. of Alloys and Compounds* 344, (2002) 175-178.
- [31] - SCHWEIGER, M.; RHEINBERGER, V.; HOLAND, W.; *Sci. Technol.*, v. 75 p. 103-108, 2002.
- [32] - Y. WANG, J. OHWAKI, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3268.
- [33] - R. SATO, Y. BENINO, T. FUJIWARA, T. KOMATSU, *J. Non-Cryst. Solids* 289 (2001) 228.
- [34] - P.A. TICK, N.F. BORRELLI, L.K. CORNELIUS, M.A. NEWHOUSE, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 6367.
- [35] - H. HAYASHI, S. TANABE, T. HANADA, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 1041.
- [36] - S. MARCONDES, (em elaboração). *Dissertação ( Mestrado em Física Aplicada) DFI. UFMS*, (2007).
- [37] - A. C. SOUZA, *Dissertação ( Mestrado em Física Aplicada). DFI. UFMS.* (1999).
- [38] – C. M. B. GUIZADO; Influência de dopagem de praseodímio na obtenção de zircônia estabilizada pelo processo Sol-Gel. *Dissertação, (Mestrado em Física Aplicada). DFI. UFMS.* (2006).

- [39] - Y. NOGUCHI, Métodos de Preparação e Propriedades de Vidros de Fluoretos 2003. *Dissertação, (Mestrado em Física Aplicada) – UFMS*
- [40] – J. R. J. DELBEN; Apostila Fundamentos de Análise Térmica. 2006.
- [41] - L. A. GOBBO.; Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietvel, 2003. *Dissertação, (Mestrado em Geociências)- Instituto de Geociências Universidade de São Paulo.*
- [42] - BRIAN C. SMITH, Fundamentals of Fourier Transform Infrared spectroscopy, *CRC press, Boca Raton, 1996.*
- [43] - G. BLASSE AND B. C. GRABMAIER. Luminescent Materials. *Springer – Verlag.* 1994.
- [44] - GAN FUXI. Optical and spectroscopic properties of glass. *SPRINGER - VERLAG SHANGAI scientific and Technical publishers, 1992.*
- [45] – L. REIMER, Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis, ., *Springer-Verlag, 1985.*
- [46] – EBELMEN, J. J.; *Ann.*, (1846), 57,331.
- [47] – GEFFCKEN, W.; BERGER, E.; *German Patent*, (1939), 736411.
- [48] - ILER, R. K., The Chemistry of silica, *Wiley, New York (1979).*
- [49] -HIRATSUKA R. S., et al., *Química Nova.* 18,171-180, 1995.
- [50] - FRANCE, P. W., Extrinsic absorption, in Fluoride Glass Optical Fibers (P.W. France , Ed.) CRC Press, Boca Raton, FL,1990,pp. 132-185.
- [51] - ALLAIN, J.Y., M. MONERIE, AND H. POIGNANT, *Electron. Lett.*,27,189 (1991).
- [52] - N. C. GUIMARÃES, Propriedades térmicas e ópticas de vidros de fluoretos dopados com praseodímio. *Dissertação ( Mestrado em Física Aplicada). DFI. UFMS.* (2001).

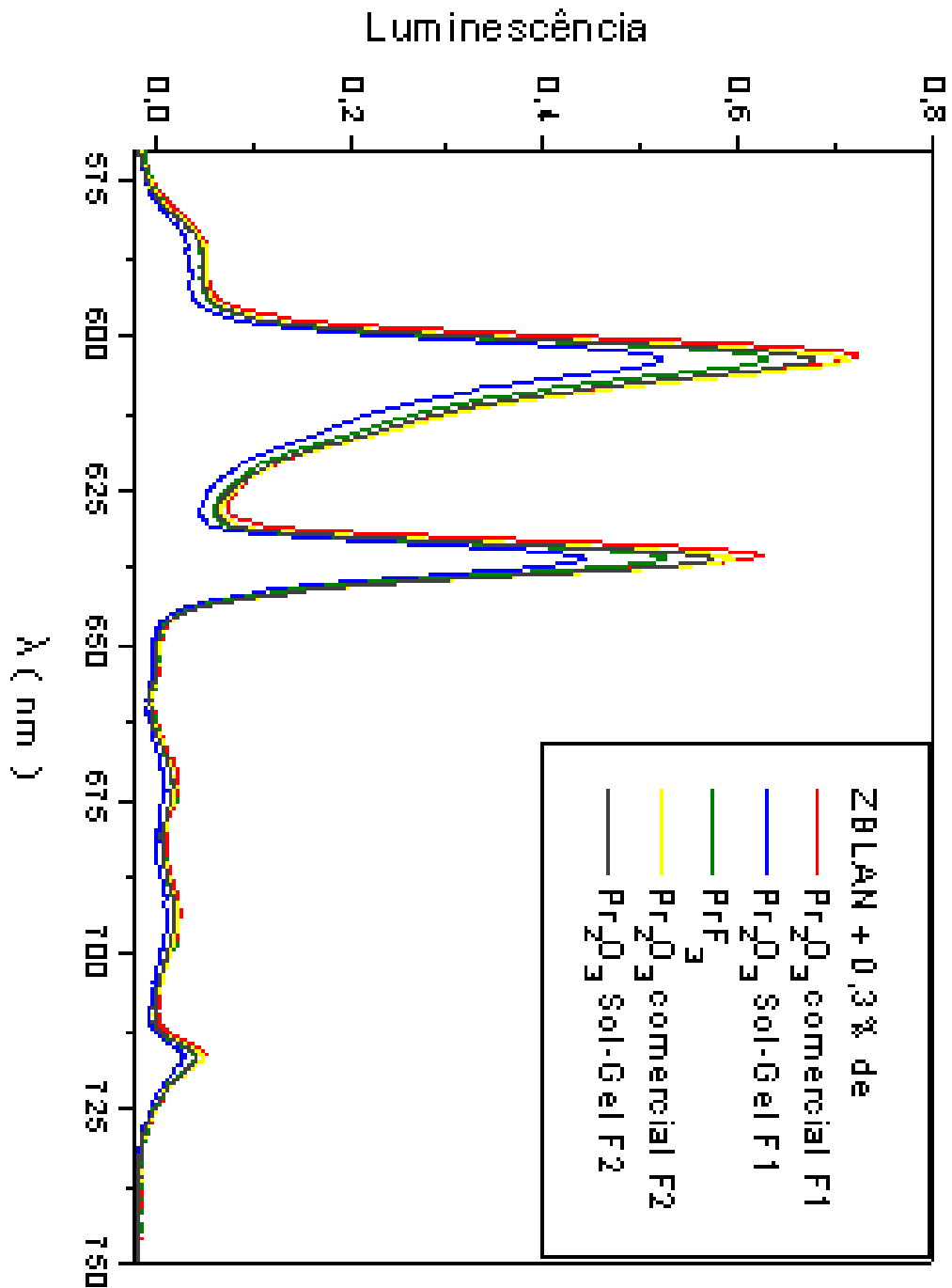
## ANEXOS

Espectros de luminescência na faixa do visível dividido em dois intervalos: A1 = 470 a 570 nm e A2 = 570-750 nm.



**Figura A1** – Luminescência na faixa do visível de 470 a 570 nm para as amostras contendo 0,3% molar de Praseodímio nas formas de óxido e de fluoreto, bombeio de 488nm.





**Figura A2** – Luminescência na faixa do visível de 570-750 nm para as amostras contendo 0,3% molar de Praseodímio nas formas de óxido e de fluoreto, bombeio de 488 nm.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)