UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T2932

Estudo de sítios de cromo em vidros aluminoboratos de bário e a sua aplicação na sensitização da luminescência do neodímio

Luzia Saeko Kanashiro

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IF-USP)
Prof[a]. Dra. Maria Cristina Terrile (IF-USP/São Carlos)
Prof. Dr. Masao Matsuoka (IF-USP)

Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2932
INSTITUTO DE FÍSICA

535.352
K16e
M
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Kanashiro, Luzia Saeko

Estudo de Sítios de Cromo em Vidros Aluminoboratos de Bário e sua Aplicação na Sensitização da Luminescência do Neodímio. São Paulo, 1998.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Departamento de Física Geral

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Vidro; 2. RPE; 3. Fluorescência; 4. Cromo; 5. Neodímio.

USP/IF/SBI-069/98

Dedico esse trabalho aos meus pais,
Sada Kanashiro e Koichi Kanashiro (*in memoriam*),
de quem herdei essa persistência, e
aos manos Mi, Yu, Sê, Kê, Tochi e Nê.
A vocês, devo mais essa.

Ao Eric e à Thais, mentes ainda sem preconceitos.

Ao Raul, luminosa mistura de humor e estranheza,
que torna a vida mais surreal.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka, pela orientação desse trabalho, a constante disposição em discutir problemas, soluções, resultados e idéias e o seu grande respeito pela nossa formação. E por mostrar como uma mente com boas idéias supera adversidades.

Agradeço também aos professores deste instituto, Profs. Drs. Shigueo Watanabe e Masao Matsuoka (LACIVID), Ana Regina Blak (Dosimetria) e Amando S. Ito (Biofísica) pela permissão no uso de equipamentos de seus respectivos laboratórios.

À Profa. Dra. Lilia Coronato Courrol, da Divisão de Materiais Opto-eletrônicos do IPEN, pelas medidas de fluorescência. E ao Prof. Dr. Otaciro R. Nascimento, do Grupo de Biofísica do IFSC-São Carlos, pelas medidas iniciais de RPE.

Aos Profs. Drs. Luiz Carlos Barbosa, Norberto Aranha do IF-Unicamp e Collin G. Rouse (IPT), pelas fusões de parte dos vidros. Nesse sentido, agradeço em especial, ao Márcio Luís F. Nascimento pelo auxílio na obtenção das amostras principais, no forno montado pelo LACIVID, do IFUSP, e pelo mesmo motivo, ao Urias, com quem iniciei a confecção dos primeiros vidros no forno de Kanthal. Meus agradecimentos também ao Cláudio H. Furukawa, pelo irrestrito uso da vidraria do Laboratório Didático do IFUSP para os testes de pérolas de vidro com o maçarico.

Ao Prof. Dr. Edgar D. Zanotto, da UFSCAR, pela luz lançada em direção à solução da questão da redução dos íons de cromo nos nossos vidros.

Aos Profs. Drs. Elizabeth de Oliveira (IQUSP), Manfredo H. Tabacniks (LAMFI-IFUSP), Ana Maria G. Figueiredo (IPEN) e às técnicas Juliana e Gabriela

(Laboratório de Análises da Poli-Minas), pela análises químicas efetuadas em um lote de amostras de vidros.

Ao Prof. Dr. Renato F. Jardim (IFUSP), por ceder uma pequena e importante quantidade de óxido de neodímio, desemperrando o andamento de parte do trabalho. À bolsista Márcia pela gentileza das dicas fornecidas, principalmente quanto aos resultados de difração de Raios-X.

Aos técnicos Roberto (Biofísica), Rita (Química), Sérgio (Materiais Magnéticos), Cláudio (Laboratório Didático), aos desenhistas Carlos e Kalu e demais funcionários de apoio do IFUSP pela competência e solicitude no atendimento.

Aos técnicos e bolsistas de diversos outros laboratórios do IFUSP, IQUSP, EPUSP e IPT por onde perambulei à procura de reagentes de cromo nos experimentos de oxidação-redução. Em particular ao Evaristo, da Divisão de Materiais Cerâmicos do IPT, pelo fornecimento de outros materiais adicionais para a realização desses testes.

Agradeço à Márcia Mika Ogura e ao Roberto Morato Fernandez pelo auxílio em uma fase crítica relacionada com a saúde.

Aos amigos e colegas, a quem cito, entre muitos Nair, Kátia, Paulo, Salete, Edna e Regina.

Aos companheiros do grupo de Física dos Sistemas Amorfos, Mário, João Gil, Chris, Márcia, Maria Inês, Hiram e Fernando.

À minha família, pelo suporte e apoio em tantas e tantas ausências não muito bem compreendidas e sem bem entenderem também minha insistência (além da conta, reconheço) em seguir por essa trilha.

Ao Raul, pelo apoio e discussões, pela paciência e o companheirismo. E à sua bela família que também me apoiou.

Por motivos diversos, a difícil geração desse trabalho, que nos obrigou a buscar colaboração em tantos outros grupos de pesquisa, terminou resultando em uma aprendizagem muito rica com todos com quem tive contato nessa busca para possibilitar esse trabalho. Agradeço as discussões, orientações e sugestões em menor ou maior grau surgidas no decorrer e aos que não foram mencionados aqui por uma falha de memória, estendo meus agradecimentos a todos vocês.

ÍNDICE

Resumo i

Abstract ii

INTRODUÇÃO 1

Capítulo I. - A ESTRUTURA DO VIDRO ALUMINOBORATO DE BÁRIO 4

Capítulo II. - ASPECTOS TEÓRICOS 7

II.1 - Teoria do campo ligante aplicada à análise de espectros de vidros dopados com metais de transição 7

II.1.1- A Teoria do Campo Ligante 7

II.1.2- Parâmetros da teoria do campo cristalino e diagrama de Tanabe-Sugano (TS) 9

II.1.3- O íon Cr^{3+} 11

II.2 - A origem do paramagnetismo do íon Cr^{3+} 17

II.3- Transferência de carga entre elementos multivalentes 21

II.3.1- As reações de equilíbrio redox em vidros 21

II.3.2- As séries de oxidação 23

Capítulo III. - MATERIAIS E MÉTODOS 25

III.1- Preparação das amostras 25

III.1.1 - Condições de fusão para a redução do íon Cr^{6+} 28

Capítulo IV. - RESULTADOS 33

IV.1- Espectroscopia óptica 33

IV.1.1- Absorção óptica: determinação dos parâmetros de campo cristalino local nos sítios dos íons Cr^{3+} em vidros aluminoboratos de bário 33

IV.1.2- Fluorescência 39

IV.2 - Medidas de RPE das amostras de vidro aluminoborato de bário dopados com cromo 44

Capítulo V. - DISCUSSÃO 49

V.1- O campo cristalino nos sítios de Cr^{3+} e as propriedades ópticas dos vidros dopados com cromo e neodímio 49

V.2- Identificação dos sítios presentes nas amostras de vidro aluminoborato de bário, por ressonância paramagnética eletrônica. 55

V.3- Transferência de carga entre íons nos vidros aluminoboratos de bário 63

V.4- Observação da transferência de energia entre os íons Cr^{3+} e Nd^{3+} em vidros aluminoboratos de bário 65

CONCLUSÕES 71

REFERÊNCIAS 73

Resumo

Amostras de vidros aluminoboratos de bário contendo impureza de cromo, apresentando proporções de íons Cr^{3+}, Cr^{5+} e Cr^{6+}, determinadas pelas condições oxidantes ou redutoras de fusão, foram preparadas e caracterizadas pelas técnicas de absorção óptica (AO), fluorescência e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). As condições redutoras necessárias para favorecer a obtenção de vidros contendo majoritariamente íons de Cr^{3+} foram satisfeitas com a adição de 0,6% em peso de Sb_2O_3. Nos vidros contendo antimônio, a banda $^4T_2$ do Cr^{3+} aparece ligeiramente deslocada para comprimentos de onda maiores e mais alargada, em relação ao vidro contendo apenas cromo como impureza adicional. O parâmetro de Racah B e a intensidade de campo ligante Δ foram determinados, obtendo-se os valores $B = 759\ cm^{-1}$ e $\Delta = 15800\ cm^{-1}$ para o vidro com cromo e antimônio e $B = 736\ cm^{-1}$ e $\Delta = 16150\ cm^{-1}$ para o vidro contendo apenas a adição de cromo. Foram observadas antiressonâncias de Fano nos espectros de AO, mais definidas nas amostras sem antimônio. Os espectros de RPE indicam que os íons Cr^{3+} isolados estão preferencialmente localizados em sítios distorcidos de simetria octaédrica, apresentando uma linha de absorção em $g = 5,15$, notando-se também a presença de pares de Cr^{3+} caracterizados por uma componente da linha em $g = 2,0$. Com a adição de neodímio, os espectros de AO e de RPE do Cr^{3+} não sofreram alterações, mas o espectro de fluorescência, com o máximo localizado em 776 nm, foi bastante modificado, mostrando uma diminuição da intensidade em regiões do espectro características da absorção do Nd^{3+}, indicando a ocorrência de um processo de transferência de energia dos íons Cr^{3+} para os íons Nd^{3+} nos vidros aluminoboratos de bário, à temperatura ambiente. Os espectros de fluorescência e excitação dos vidros duplamente dopados com cromo e neodímio mostraram o efeito de antiressonâncias de Fano, com o deslocamento de Lamb dos vales associados ao neodímio sobre do Cr^{3+}.

Abstract

Barium aluminoborate glass samples containing chromium impurities, presenting Cr^{3-}, Cr^{5-} e Cr^{6+} ion amounts determined by the oxidizing or reducing melting conditions, have been prepared and characterized by Optical Absorption (OA), fluorescence and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) techniques. The reducing conditions necessary to obtain glasses having mainly Cr^{3+} ions were satisfied with the addition of 0.6 wt% of Sb_2O_3 to the batch. In glasses containing antimony, the $^4T_2$ band is wider and shifted towards the higher wavelengths in relation to glass containing only chromium as additional impurity. The Racah parameter B and the ligand field intensity Δ were determined, yielding B = 759 cm^{-1} and Δ = 15800 cm^{-1} for the chromium- and antimony-doped glass, and B = 736 cm^{-1} and Δ = 16150 cm^{-1} for glass containing only chromium impurity. Fano antiresonances were observed in the OA spectra, better defined in the samples without antimony. The RPE spectra show that the Cr^{3-} ions are preferentially located at distorted octahedral sites. An absorption line was observed at g = 5.15 and it has been noted also the presence of Cr^{3+} pairs characterized by a line component at g = 2.0 . With the addition of neodymium, the OA and EPR spectra of Cr^{3+} did not change, but the fluorescence spectrum observed at 776 nm was considerably modified, indicating the occurrence of an energy transfer process from Cr^{3+} to Nd^{3-} ions in barium aluminoborate glasses at room temperature. The fluorescence and excitation spectra of glasses doped with chromium and neodymium have shown the Fano antiresonance effect, with the Lamb shift of the valleys associated to neodymium over the emission bands of Cr^{3+}.

INTRODUÇÃO

Os vidros de laser surgiram no início da década de 60 [Young, 1969]. O primeiro vidro de laser foi produzido utilizando um vidro "barium crown" dopado com neodímio, reportado por Snitzer em 1961 [Snitzer, 1961]. Após 1961, um grande número de trabalhos envolvendo vidros de laser utilizando dopantes de terras-raras foram desenvolvidos [Snitzer, 1966; Young, 1969].

Os vidros têm a vantagem de poderem ser produzidos em grandes volumes homogêneos e moldados em formas geométricas apropriadas e serem dopados a altas concentrações com grande uniformidade. Devido a essas características, tornou-se possível a construção de lasers de alta potência que são utilizados em aplicações de tecnologia de ponta, como por exemplo, no confinamento de plasma em Tokamaks. As características e propriedades básicas que distinguem os vidros de outros materiais hospedeiros para uso em laser de estado sólido são discutidas por Young [1969], Patek [1970] e Prokhorov [1986]. As aplicações desses novos materiais vítreos luminescentes se estendem a vidros de rotação de Faraday e vidros para concentradores solares luminescentes [Weber, 1976; Jezowska, 1986; Neuroth, 1987; Malashkevich, 1987; Andrews e McCollum, 1981].

Em particular, os vidros de laser de neodímio fornecem emissões nos comprimentos de onda na faixa de 1047 a 1063 nm, dependendo da composição da matriz vítrea utilizada [Snitzer, 1961; Patek, 1970]. Originalmente, os lasers de estado sólido eram essencialmente o de rubi (cristal de Al_2O_3 contendo íons Cr^{3+}) e o YAG (Ytrium Aluminium Garnet - cristal de granada de alumínio ítrio dopado com íons de Nd^{3+}), emitindo na região de 690 nm e 1060 nm, respectivamente [Maiman, 1960; Kiss e Duncan, 1964].

A eficiência do bombeio óptico do íon Nd^{3+} pode ser aumentada através do processo de transferência de energia (TE), codopando-se o material com outros íons,

resultando no reforço da intensidade das linhas de emissão do neodímio. Foram realizados com essa finalidade inúmeros trabalhos envolvendo dopagem simultânea dos íons terras-raras (TR) responsáveis pela emissão laser (íons ativadores) com íons metais de transição (MT) [Weber, 1971; Parke, 1982] ou em conjunto com outras terras-raras [Cabezas, 1964; Kovalev, 1965; Gandy, 1964; Van Uitert, 1966; Reisfeld, 1972; Edwards, 1974; Lin, 1995] (íons sensitizadores). O princípio em que se baseia tal processo reside na transferência da energia de excitação, absorvida pelo íon sensitizador MT (ou TR), para o íon ativador TR e consiste basicamente em se escolher um metal de transição cuja região de fluorescência sobrepõe-se a qualquer uma das bandas de absorção do íon de TR. Com isso, pode ocorrer transferência de energia, dependendo das características dos níveis de energia de ambos os íons.

Dentre os vários sensitizadores que podem ser utilizados em vidros de laser para amplificação da emissão do neodímio, o íon Cr^{3+} é um elemento de transição extensamente estudado em diferentes matrizes cristalinas [Hattendorff, 1978 e 1979; Pruss, 1982; Li, 1993; Li, 1995] e vítreas [Karapetyan, 1965; Edwards, 1979; Avasenov, 1979; Harig, 1981; Andrews, 1981; Sem, 1986; Jezowska, 1986; Neuroth, 1987]. Em matrizes vítreas o Cr^{3+} emite uma fluorescência com banda larga, cujo máximo aparece em torno de 870 nm e que se sobrepõe às linhas de absorção bastante estreitas do Nd^{3+} localizadas nessa região.

A motivação deste trabalho é proporcionar uma contribuição para a melhor compreensão das condições específicas da ocorrência da TE entre os íons de Cr^{3+} e Nd^{3+} em vidros isolantes. Investigamos em particular essa TE no vidro $20Al_2O_3 \cdot 50B_2O_3 \cdot 30BaO$ (mol%) contendo 0.4 at% Cr e 1.2 at% Nd. Como a matriz hospedeira influi na eficiência do bombeio óptico e na transferência de energia Cr $\rightarrow$ Nd optamos por estudar em detalhe o efeito do campo cristalino no sítio ocupado pelo íon Cr^{3+} para o caso desse vidro, utilizando basicamente as técnicas de absorção óptica (AO) e fluorescência para o estudo dos estados excitados do íon, e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), para o estudo do estado fundamental.

O cromo, quando adicionado ao vidro, apresenta-se em mais de um estado de valência, sendo cada um deles caracterizado por um espectro de absorção próprio. Para a preparação dos vidros com as características desejadas, parte substancial do trabalho foi obter a incorporação do íon cromo no estado trivalente. A obtenção de amostras satisfazendo às condições estabelecidas exigiu a realização de vários testes preliminares e a realização de estudos específicos sobre a cinética de oxidação-redução e os parâmetros que controlam o equilíbrio das reações [Schreiber, 1980 e 1986].

O presente trabalho concentrou-se em dois objetivos principais:

- definir as condições adequadas de fusão dos vidros para obtenção de amostras com íons Cr^{3+}, realizando estudos de transferência de carga entre os íons presentes,

- identificar e descrever as interações que afetam o estado fundamental e os níveis de energia dos estados excitados do íon Cr^{3+} no vidro hospedeiro dos íons Cr^{3+} e Nd^{3+}, o vidro aluminoborato de bário.

Capítulo I. - A ESTRUTURA DO VIDRO ALUMINOBORATO DE BÁRIO

A estrutura do vidro aluminoborato de bário $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$, relatada em detalhes por Pontuschka [1979], Del Nery [1990], Teixeira [1993] e Paschoal [1997] é apresentada aqui de uma maneira essencialmente resumida.

As unidades básicas formadoras do vidro consistem de triângulos de BO_3 e tetraedros de BO_4. Os oxigênios dessas estruturas podem, ou estabelecer ligações com outros elementos formadores, formando a cadeia vítrea e nesse caso são denominados oxigênios intermediários (BO - *bridging oxygen*), ou então se estabelecem como oxigênios terminais, sem formar pontes com outras estruturas formadoras da rede. Estes são chamados oxigênios não intermediários (NBO - *non-bridging oxygen*), que devem ter a carga O^- compensada por cátions modificadores adicionados ao vidro e que passam a ocupar posições intersticiais na estrutura da rede amorfa formadora da matriz vítrea.

O cátion Al^{3+} pode ocupar posições intersticiais, exercendo a função de compensação de cargas na vizinhança, mas desempenham principalmente um papel substitucional, ocupando o lugar do boro nas estruturas tetraédricas formadoras da rede. Tais elementos são adicionados à composição para evitar a devitrificação e fornecer maior resistência química ao vidro formado.

O óxido de bário é introduzido com a finalidade prática de diminuir a temperatura de fusão dos óxidos constituintes do vidro. Devido ao grande raio iônico do íon Ba^{2+}, a presença desse óxido modificador de rede torna a estrutura vítrea mais aberta, enfraquecendo as ligações e aumentando desse modo a sua fluidez. Ao mesmo tempo que quebra a estrutura compacta da rede, criando defeitos pontuais (vacâncias) com o rompimento de ligações, são responsáveis também por fornecer oxigênios à cadeia, suprindo a ausência dos átomos de oxigênio de suas posições normais.

O íon Ba^{2+} acomoda-se em posições intersticiais, sendo atraído por duplos triângulos contendo NBO's (Fig. 1b) ou duplos tetraedros com carga total 2- (Fig. 1c), garantindo a neutralidade elétrica dessas estruturas. Cada par de NBO's atrai um íon Ba^{2+} compensando a carga. No caso do duplo tetraedro $B_2O_7{}^{2-}$, o íon Ba^{2+} cumpre a função de compensação de carga local necessária como visto na figura 1.

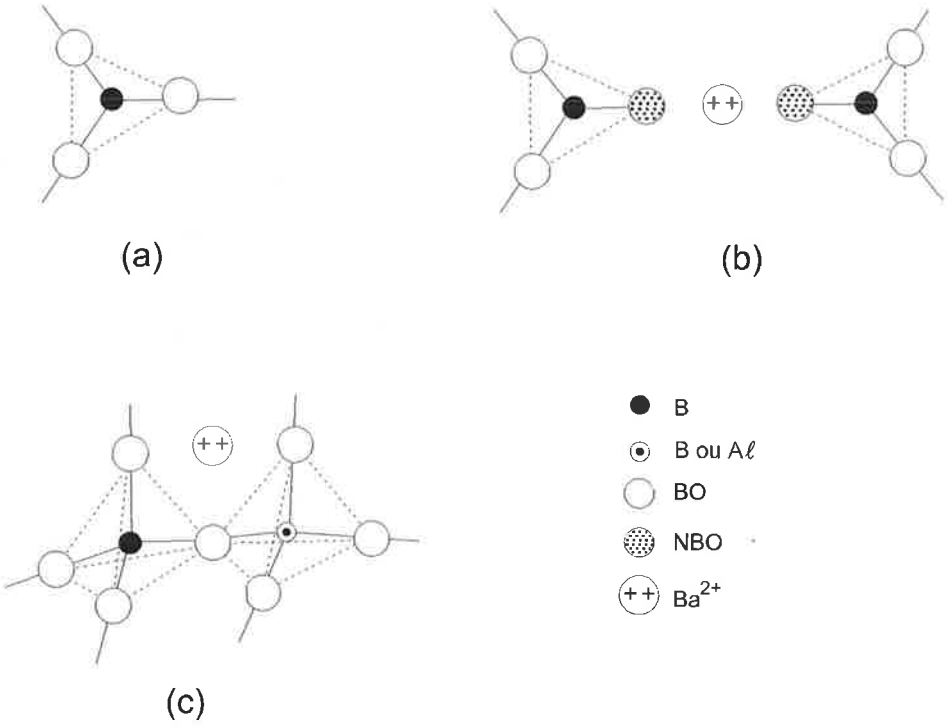


Fig. 1 - Unidades estruturais do vidro $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$.
a) Triângulo de BO_3; b) par de NBO's, com o íon Ba^{2+} compensando a carga;
c) duplo tetraedro de B_2O_7, com a carga compensada pelo íon Ba^{2+}.

A figura 2, baseada em Pontuschka [1979] , ilustra esquematicamente a acomodação das unidades estruturais mencionadas compondo a estrutura do vidro aluminoborato de bário. Nota-se a ausência de periodicidade provocada pelo arranjo desordenado das cadeias formadoras do vidro que caracterizam os materiais amorfos, mas localmente existe uma ordem de curto alcance composta pelos ligantes, que, no caso de vidros óxidos, são constituídos pelos oxigênios mais próximos.

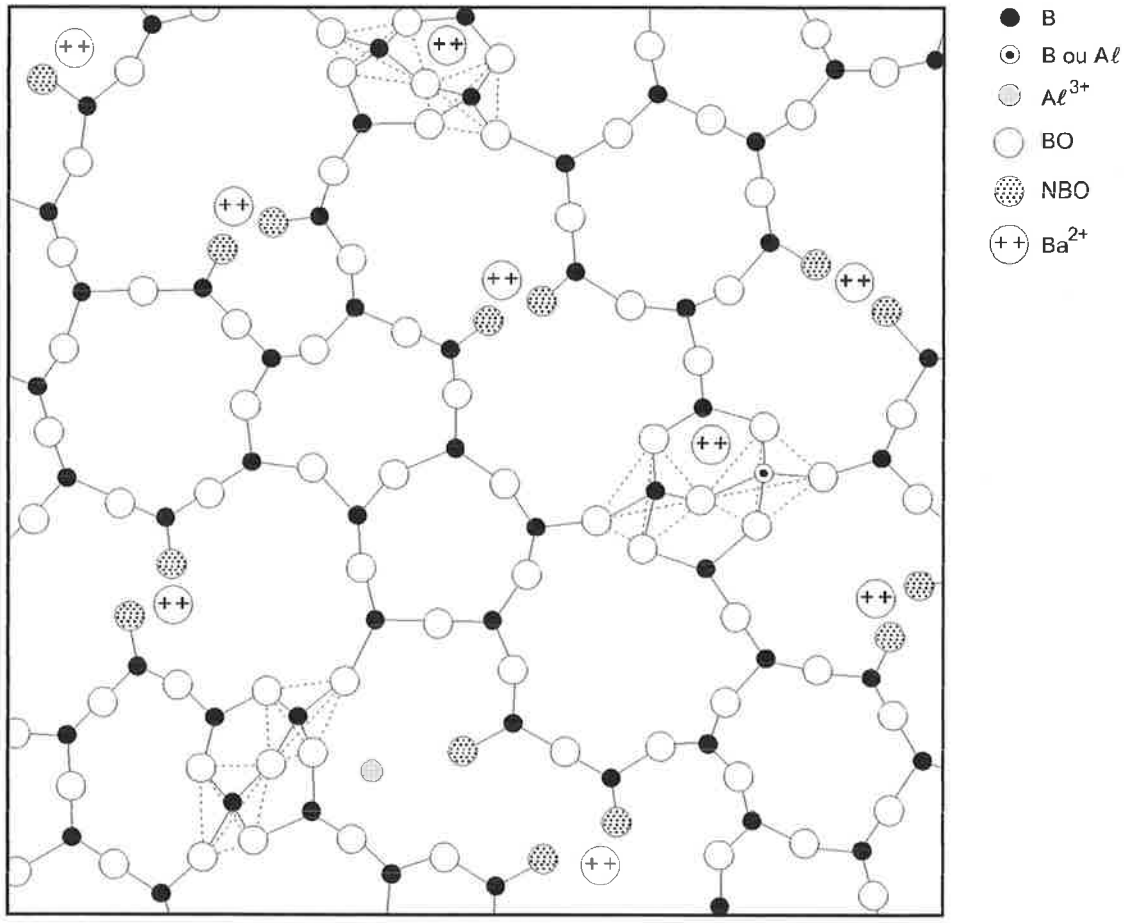


Fig. 2 - Representação bi-dimensional da estrutura do vidro aluminoborato de bário $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$ (mol %).

Capítulo II. - ASPECTOS TEÓRICOS

O capítulo II.1 foi baseado em Ballhausen [1962], Bamford [1977], Orgel [1970] e Wong e Angell [1980] e o capítulo II.2 em Wong e Angell [1980], Orton [1968] e Abragam e Bleaney [1970].

II.1 - Teoria do campo ligante aplicada à análise de espectros de vidros dopados com metais de transição

A Teoria do Campo Ligante (TCL), amplamente utilizada para interpretar os espectros dos metais de transição dentro de estruturas cristalinas, leva em conta a ação de campos cristalinos simétricos sobre os níveis de energia de íons livres parcialmente preenchidos. Apesar de nos vidros não existir a estrutura ordenada de longo alcance, esses materiais exibem simetria de curto alcance e os íons sujeitos ao campo local da estrutura vítrea, têm os estados eletrônicos sofrendo a influência dos vizinhos mais próximos e que, em muitos casos, apresentam simetria local análoga à dos cristais de mesma estequiometria.

As aplicações da TCL à análise de espectros de íons em estruturas vítreas tiveram início com Bates [1959, 1962] Kumar [1959] e Bamford [1962]. Além de possibilitar a identificação das transições eletrônicas responsáveis pela absorção espectral, permite determinar o estado de valência do metal de transição e a simetria do campo em que se encontra e portanto, a coordenação dos ligantes circundantes.

II.1.1- A Teoria do Campo Ligante

Para íons livres, as forças intereletrônicas são as responsáveis pelas diferenças nos níveis de energia dos íons, resultando em espectros característicos para cada íon.

Quando um íon é incorporado a uma matriz hospedeira, no estudo de sua estrutura eletrônica, leva-se em consideração a influência que cada elétron sofre de sua vizinhança imediata. A descrição da interação com o campo cristalino que atua sobre os elétrons de um íon envolve a repulsão dos elétrons dos outros íons e a atração dos núcleos destes. O hamiltoniano que descreve a energia de um íon localizado em uma matriz hospedeira é dada por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{livre}} + \mathcal{H}_{\text{crist}} \qquad (1)$$

com H_0 sendo o hamiltoniano dos elétrons do íon livre dado por

$$\mathcal{H}_{livre} = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{j>i}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \mathcal{H}_{so} \qquad (2)$$

onde N =n° total de elétrons;

Z = n° de prótons do íon;

r_i = distância do i-ésimo elétron com relação ao núcleo;

$r_{ij} = | r_i - r_j |$

$\mathcal{H}_{so}$ = hamiltoniano da perturbação spin-órbita dada por $\mathcal{H}_{so} = \lambda\, \mathbf{L.S}$

e $\mathcal{H}_{crist}$ o hamiltoniano da interação dos elétrons com o campo cristalino dado por

$$\mathcal{H}_{crist} = \sum_{i=1}^{N} e.V(r_i) \qquad (3)$$

sendo V o potencial dos ligantes.

A atuação de cada termo sobre os níveis de energia do íon resultando nos desdobramentos desses níveis, depende da intensidade do campo cristalino em relação às interações eletrônica e spin-órbita (SO).

A TCL distingue 3 situações que podem ser utilizadas como pontos de partida para decrever quantitativamente as propriedades de um íon situado em um campo cristalino:

1. Campo cristalino fraco: $\mathcal{H}_{crist} < \mathcal{H}_{so}$. A influência da interação SO nos níveis de energia é maior que a dos ligantes,

2. Campo cristalino intermediário: $\sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} > \mathcal{H}_{crist} > \mathcal{H}_{so}$. O potencial dos ligantes é mais forte do que o acoplamento SO e menor que a repulsão intereletrônica,

3. Campo cristalino forte: $\mathcal{H}_{crist} > \sum_{i=1}^{N} \sum_{j>i}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$.

Aos metais de transição em geral aplicam-se as aproximações de campo cristalino intermediário ou forte. O caso de campo fraco aplica-se para os íons de terras-raras devido ao fato de , nesses elementos, a camada incompleta 4f estar blindada pelas camadas preenchidas mais externas 5s e 5p. Tais aplicações estão relacionadas com a simetria do campo cristalino em questão, que agem sobre o íon. Através das simetrias das estruturas da matriz hospedeira, pode-se calcular o efeito da vizinhança sobre os níveis de energia dos íons.

II.1.2- Parâmetros da teoria do campo cristalino e diagrama de Tanabe-Sugano (TS)

Nos íons MT, as interações elétricas entre os elétrons da camada externa d incompleta ($3d^n$) dão origem aos estados eletrônicos dos íons. Para cada número de elétrons na camada 3d, pode-se traçar um diagrama de energia mostrando a variação dos níveis desdobrados sob a ação de um campo cristalino com o parâmetro Δ, relacionado com a intensidade de campo ligante que atua sobre o íon metálico. Em um vidro de óxidos, os vizinhos mais próximos, íons negativamente carregados nas vizinhanças do íon

MT, são os oxigênios, sendo estes, então, os ligantes. Os arranjos mais comuns dos ligantes ao redor do íon MT, obedecendo à condição de minimização de energia eletrônica, são o octaédrico e o tetraédrico.

Os diagramas ExΔ são conhecidos como diagramas de Orgel, que iniciou tal estudo, e foram expandidos por Tanabe e Sugano [1954] em cujos trabalhos mostraram como o campo cristalino separa os estados, predizendo teoricamente os níveis de energia e a variação com a intensidade do campo ligante para íons MT em campos com simetria octaédrica.

A complexidade dos diagramas de energia aumenta com o número de elétrons na camada 3d do íon MT. Em adição, nos vidros de óxidos, a simetria em torno do íon, que tende a ser octaédrica, não é perfeita, ocorrendo distorções de ordem trigonal, tetragonal ou rômbica. Originalmente, Tanabe e Sugano apresentaram os diagramas em termos de E/B para as energias associadas às transições eletrônicas e Dq/B para a intensidade do campo cristalino. B é o parâmetro de Racah que é uma medida da intensidade da repulsão coulombiana entre os elétrons nos orbitais 3d, que resultam nos estados ^{2S+1}L e apresenta valores menores em matrizes vítreas, em relação ao íon livre, ou seja, $B_{\text{íon no vidro}} < B_{\text{íon livre}}$ [Andrews, 1981].

O parâmetro Δ é dado, para arranjo octaédrico, pela relação

$$\Delta = \tfrac{5}{3} eq \frac{r^4}{R^5} \qquad (4)$$

com e sendo a carga do elétron ;

r a distância média entre núcleo e elétron 3d ;

R a distância íon central(MT)-ligante ;

q a carga do ligante .

A intensidade do campo ligante Δ está relacionada com a intensidade do campo cristalino Dq pela relação

$$\Delta = 10\ Dq \qquad (5)$$

a qual pode ser determinada experimentalmente através do espectro de absorção óptica.

Pela expressão (4), pode-se extrair que, como a perturbação dos níveis de energia do íon central cai com a quinta potência da distância entre o íon MT e o ligante, os espectros são determinados quase que completamente pelos íons vizinhos mais próximos, os ligantes, razão pela qual é possível aplicar a teoria do campo cristalino a vidros.

Os espectros de absorção correspondem às transições eletrônicas entre os níveis do estado fundamental e outros estados de maior energia. A coincidência entre os níveis de energia observados na prática e aqueles previstos pelo diagrama de TS é possível através de uma escolha conveniente de Δ/B nesse diagrama, possibilitando o conhecimento da intensidade de campo ligante atuando sobre o íon MT.

II.1.3- O íon Cr^{3+}

O cromo pertence à primeira série dos metais de transição, o grupo do ferro, cujas configurações eletrônicas são do tipo $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^n\ 4s^m$. Sob a forma trivalente, apresenta a estrutura do argônio mais 3 elétrons na camada externa 3d, sendo a configuração eletrônica descrita como $[Ar]^{18}\ 3d^3$.

Estando com a camada externa incompleta, quando o íon se encontra numa matriz hospedeira cristalina ou vítrea, os elétrons nos orbitais 3d são fortemente afetados pelo campo cristalino local que tem origem no campo elétrico dos ânions que passam a circundar o cátion. Esta interação, que provoca o desdobramento dos níveis de energia do íon livre, é tratada em termos da teoria do campo ligante. A figura 3 mostra esquematicamente o efeito do campo cristalino octaédrico sobre os níveis de energia do

íon livre Cr^{3+}. Para os níveis desdobrados do estado fundamental ^4F, aparecem também na figura o efeito da distorção trigonal ou tetragonal do campo.

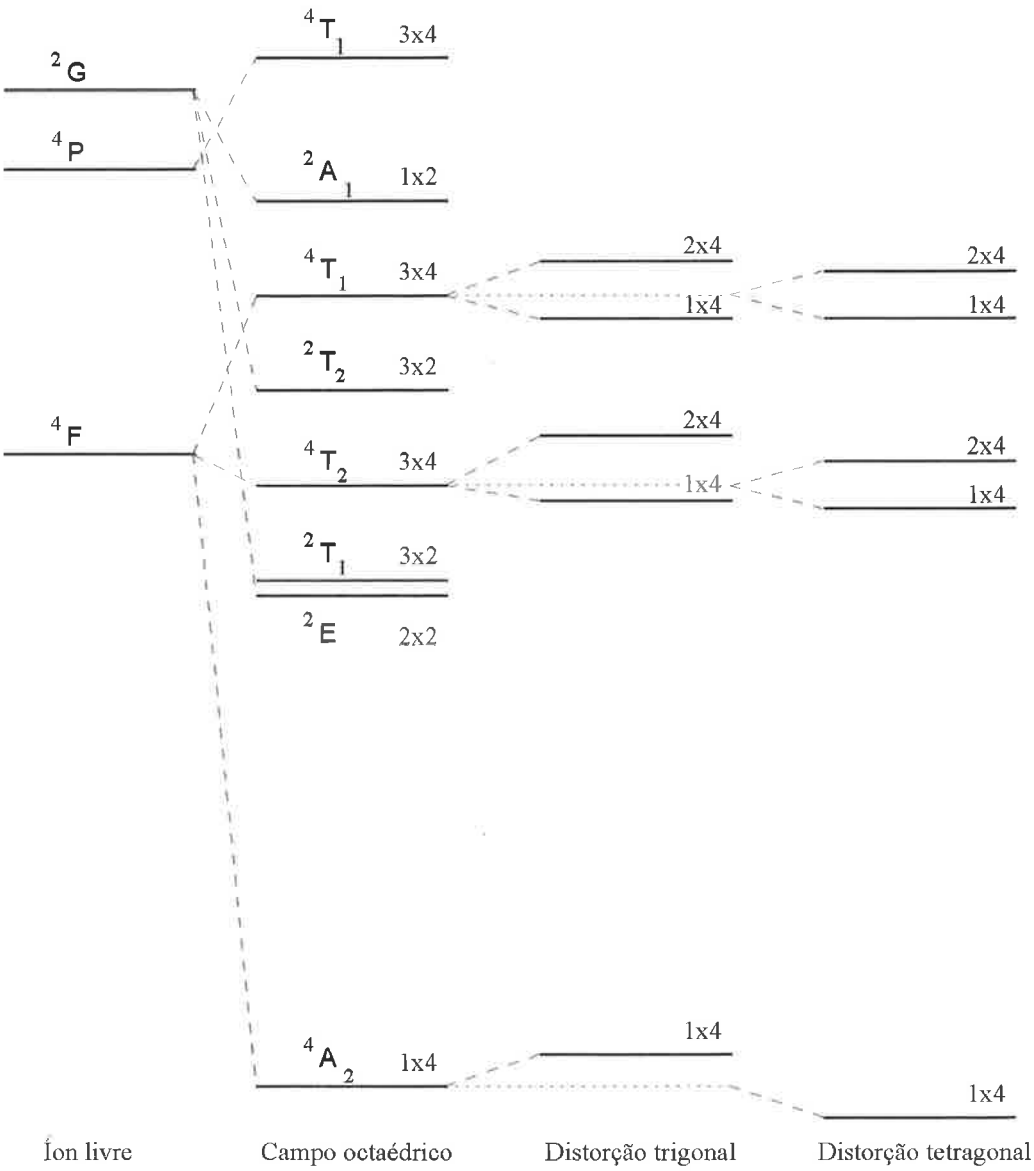


Fig 3 – Níveis de energia do íon Cr^{3+} (configuração $3d^3$) e o desdobramento devido ao campo cristalino octaédrico e distorção trigonal ou tetragonal. São indicadas as degenerescências orbital x spin [Abragam e Bleaney, 1970].

No íon livre, os níveis de energia do Cr^{3+} são conseqüência da interação entre os 3 elétrons nos orbitais 3d. Como se trata de um sistema com a configuração eletrônica d^3 (l = 2), o spin total é S = 3/2. O estado eletrônico do íon é denotado pelo termo espectroscópico $^{2S+1}L_J$. O termo mais baixo pode ser determinado pelas regras de Hund de preenchimento dos elétrons nos orbitais e obedecendo o princípio de Pauli. A máxima multiplicidade de spin 2S+1 consistente com o princípio de Pauli é 4, e o valor do momento angular orbital total L é 3. Como J = L - S, temos que o momento angular total é J = 3/2. Como se atribui a letra F para L = 3, o estado eletrônico total para o nível fundamental do íon Cr^{3+} livre, em notação espectroscópica, resulta em $^4F_{3/2}$. Esse multipleto é um estado com degenerescência orbital (2L + 1) = 7 e degenerescência de spin (2S + 1) = 4.

Quando o íon se encontra em um meio sólido, vimos que a estrutura eletrônica é determinada não só pela simetria do campo cristalino local mas também pela magnitude do campo ligante, somada à estrutura intrínseca do íon. Para íons do grupo do ferro, a aproximação de campo intermediário geralmente é válida. Em termos da magnitude da interação de campo cristalino em relação à interação coulombiana e spin-órbita, $\mathcal{H}_{coul} > \mathcal{H}_{crist} > \mathcal{H}_{so}$ [Griscom, 1980]. O hamiltoniano do íon Cr^{3+} é dado por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_o + \mathcal{H}_{coul} + \mathcal{H}_{crist} + \mathcal{H}_{so} + \mathcal{H}_{dist} \qquad (6)$$

onde $\mathcal{H}_o$ contém a energia cinética dos elétrons e o potencial do núcleo

$\mathcal{H}_{coul}$ representa a interação intereletrônica que ordena os elétrons nos estados ^{2S+1}L

$\mathcal{H}_{crist}$ o potencial devido ao campo octaédrico

$\mathcal{H}_{so}$ a interação spin-órbita

$\mathcal{H}_{dist}$ é a distorção do campo octaédrico .

Em um vidro de óxidos, o sítio do íon Cr^{3+} considerado como sendo circundado por 6 oxigênios formando uma simetria octaédrica aparece com maior freqüência. Em um campo octaédrico, o nível fundamental $^4F_{3/2}$ 7x degenerado desdobra-se em 2

tripletos e um singleto. A figura 4 mostra a separação dos tripletos em um singleto e um dubleto pelo efeito de uma distorção do campo octaédrico de simetria tetragonal. A multiplicidade de spin é mantida nos níveis desdobrados como sendo 4, uma vez que o campo elétrico não atua diretamente sobre o spin do elétron. A remoção da degenerescência de spin é tratada em detalhes no capítulo II.2.

O efeito da interação do íon Cr^{3+} com o campo cristalino é mais pronunciado em metais de transição do que nas terras-raras devido ao efeito de blindagem na camada 4f [Patek, 1970]. Nas terras-raras a correção é da ordem de 100 cm^{-1} apenas, enquanto nos metais de transição a separação dos níveis é da ordem de 10^4 cm^{-1}.

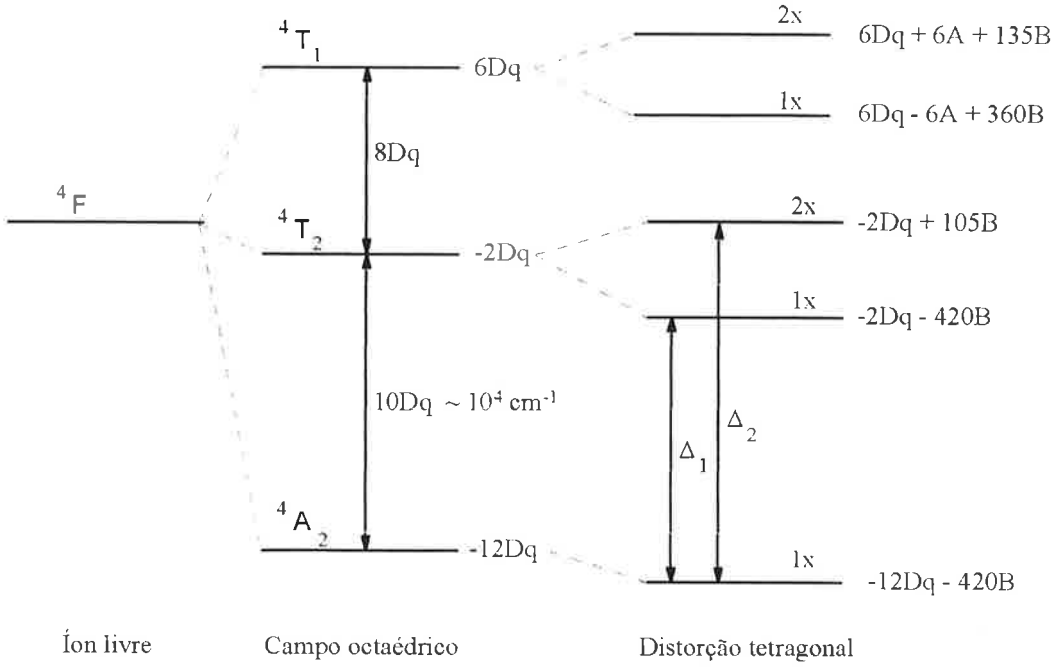


Fig. 4 – Desdobramento dos níveis de energia do estado orbital ^4F do íon Cr^{3+} devido a campos de simetrias octaédrica e tetragonal [Orton, 1968].

Os níveis de energia do íon Cr^{3+} em sítios de simetria octaédrica a uma dada intensidade de campo ligante podem ser obtidos a partir do diagrama de TS, conhecidos os parâmetros Dq e B para o Cr^{3+} na matriz vítrea em questão, determinados a partir da

posição dos máximos das bandas no espectro de absorção. Na figura 5 é apresentado o diagrama dos níveis de energia eletrônicos dos vários estados do íon Cr^{3+} em função da intensidade do campo cristalino octaédrico, calculados por Tanabe e Sugano. O desdobramento dos níveis de energia devido à interação do íon com o campo cristalino resulta em espectros bem diferentes, de acordo com a intensidade do campo elétrico no sítio octaédrico em que se encontra. Pode-se avaliar o grande valor prático do diagrama na interpretação de espectros ópticos do Cr^{3+} obtidos experimentalmente.

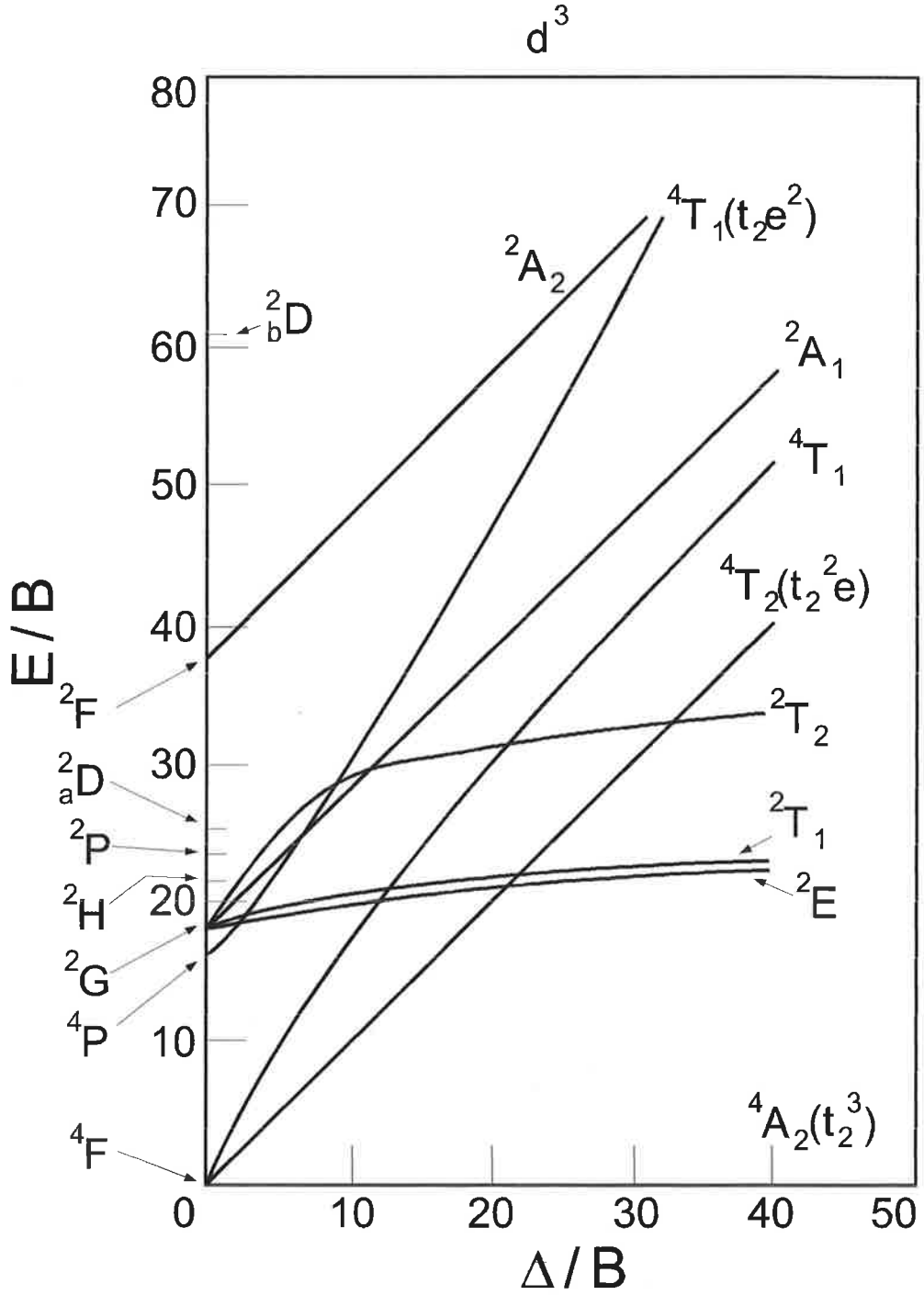


Fig. 5 - Diagrama de energia de Tanabe e Sugano para os níveis do Cr^{3+} (configuração $3d^3$) em campo octaédrico. À esquerda estão os níveis do íon livre e à direita o desdobramento de tais níveis em função da intensidade do campo octaédrico [Wong e Angell, 1980].

II.2 - A origem do paramagnetismo do íon Cr^{3+}

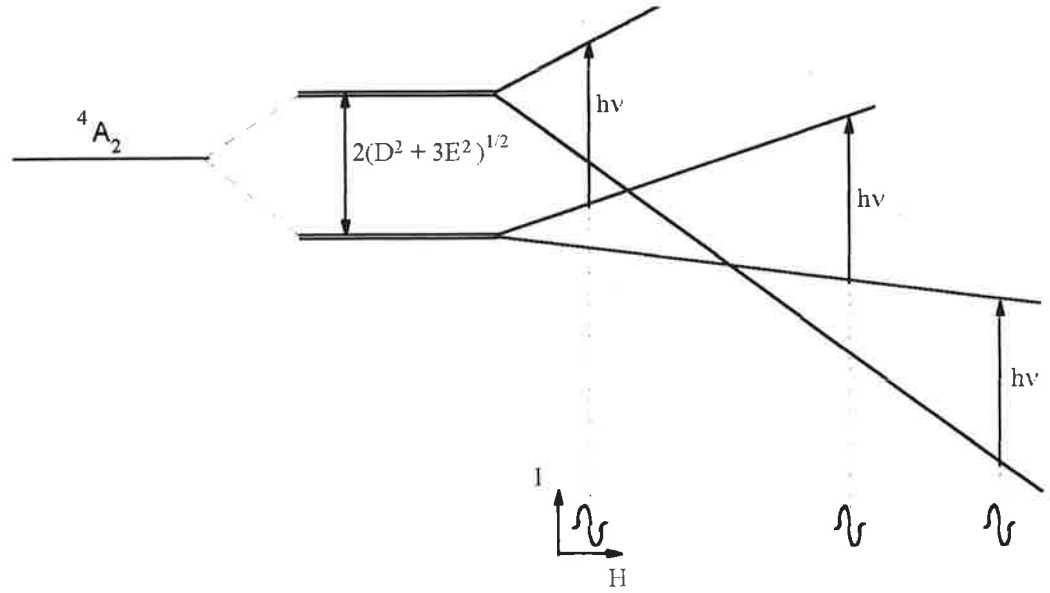
As técnicas de RPE e AO de íons de elementos de transição fornecem importantes informações estruturais locais através da determinação dos parâmetros do campo cristalino. À medida que a AO envolve transições com os estados excitados dos íons sob investigação, a RPE lida apenas com o estado fundamental, onde o desdobramento da degenerescência de spin é sensível aos detalhes de simetria dos respectivos sítios.

O estado fundamental do íon Cr^{3+}, com a configuração eletrônica $3d^3$, possui 3 elétrons desemparelhados, tendo os respectivos spins acoplados segundo as características expressas pelas regras de Hund.

Na presença de um campo magnético externo ocorre a interação Zeeman entre os momentos magnéticos orbital μ_L e de spin μ_s com o campo H. No caso do íon Cr^{3+} sob a influência de um campo cristalino octaédrico, o íon comporta-se como se tivesse apenas o spin eletrônico, ocorrendo um "quenching" do momento angular orbital. Como a intensidade desse campo produz um efeito maior que o acoplamento SO, ou seja, $\mathcal{H}_{crist} > \mathcal{H}_{SO}$, com a energia envolvida sendo da ordem de 10^4 cm^{-1}, no nível fundamental, o singleto orbital $^4A_2$ ($M_L = 0$), a contribuição orbital é muito menor que a componente de spin. Em outras palavras, o movimento orbital é inibido pelo campo cristalino, não sendo capaz de responder a um campo magnético aplicado. Sendo o spin do íon efetivamente o responsável pela geração do paramagnetismo, as propriedades magnéticas do íon Cr^{3+} são decorrentes quase que inteiramente do spin total do íon.

Vimos que o nível fundamental, dada sua multiplicidade de spin, é um estado singleto 4x degenerado. Um campo cristalino com simetria menor que a octaédrica, que atua somente com o acoplamento SO, remove a degenerescência de spin do nível fundamental $^4A_2$ do íon, o qual possui spin total semi-inteiro S = 3/2, desdobrando-o nos

dubletos de Kramers, como mostra a figura 6, onde é mostrado também o efeito do campo magnético sobre esses níveis. A pequena amplitude da separação dos dois dubletos Ms = ±1/2 e ±3/2, da ordem de 0,1 cm^{-1}, deve-se à pequena distorção de simetria trigonal frente à octaédrica.



Campo octaédrico | Distorção axial e rômbica | Efeito Zeeman

Fig.6 – Desdobramento do nível fundamental do íon Cr^{3+} em campo cristalino octaédrico sob o efeito de uma distorção trigonal ou tetragonal e a ação de um campo magnético externo aplicado paralelamente ao eixo de simetria do campo cristalino, sobre os dubletos de Kramers.

No formalismo do hamiltoniano de spin, o modelo para o íon Cr^{3+} em sítio de simetria octaédrica é descrito por [Griscom, 1980]

$$\mathcal{H} = g_0\beta\mathbf{H}.\mathbf{S} + D\left[S_z^2 - \tfrac{1}{3}S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2) \qquad (7)$$

onde

$$g_0 = g_e - \frac{8\alpha\lambda}{\Delta} \quad ,$$

g_e sendo o fator g do elétron livre , λ é a constante de acoplamento SO , e Δ é a separação entre os níveis excitado e fundamental. A constante α ($0 \leq \alpha \leq 0$) é caracterizada pela contribuição iônica da ligação química.

D e E são os parâmetros de termos de campo cristalino associados às distorções axial (trigonal ou tetragonal) e rômbica, respectivamente. Esses termos promovem o desdobramento do nível fundamental, resultando nos dubletos de Kramers.

Os parâmetros g , D e E são determinados a partir dos espectros de RPE obtidos experimentalmente. Essas constantes fornecem informações sobre os centros paramagnéticos e os efeitos dos vizinhos mais próximos sobre o nível de energia desses centros. As posições e formas das linhas podem ser utilizadas para interpretar a coordenação estrutural de íons nos vidros procurando a concordância dos valores experimentais dos parâmetros aos valores calculados dos modelos teóricos [Schreiber, 1980].

Costuma-se definir um fator g experimental medindo-se o campo H e a frequência de uma fonte de microondas υ como sendo $h\upsilon = g\beta H$, que fornece a condição de ressonância. Nessa situação, a amostra absorve a energia de microondas $h\upsilon$, quando ocorrem as transições, que dão origem a linhas nos espectros de RPE (Intensidade da derivada da absorção x Campo magnético), caracterizadas pelo fator g. Por sua vez, o parâmetro g do hamiltoniano de spin, depende da orientação do campo magnético externo com relação aos eixos de simetria do sítios octaédricos, sendo denominado fator de desdobramento espectroscópico e reflete a anisotropia do campo cristalino. O fator g de um íon paramagnético em um sólido difere do valor g_0 para o spin livre, que é 2,0023. Em vidros, os sítios paramagnéticos estão aleatoriamente orientados em relação ao campo externo, não havendo uma direção preferencial.

Diagonalizando o termo de estrutura fina da equação (7), as funções de estado correspondentes aos dubletos de Kramers, em termos das funções de base $\left|\pm\frac{3}{2}\right\rangle$ e $\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle$, são dados por [Griscom, 1980]

$$\psi_1^{\pm} = \frac{1}{(1+\alpha_{\pm}^2)^{1/2}}\left(\alpha_{\pm}\left|\tfrac{3}{2}\right\rangle + \left|-\tfrac{1}{2}\right\rangle\right) \tag{8a}$$

$$\psi_2^{\pm} = \frac{1}{(1+\alpha_{\pm}^2)^{1/2}}\left(\alpha_{\pm}\left|-\tfrac{3}{2}\right\rangle + \left|\tfrac{1}{2}\right\rangle\right) \ , \tag{8b}$$

onde $3^{1/2}\alpha_{\pm} = \xi^{-1} \pm \left(\xi^{-2}+3\right)^{1/2}$, $\xi = |E/D|$ e $\alpha_{\pm}\alpha_{\mp} = 1$.

O sinal positivo está relacionado ao nível de energia correspondente a $M_s = \pm 3/2$ e o negativo ao nível $M_s = \pm 1/2$, denotados respectivamente por

$$E(M_s = \pm 3/2) = +\sqrt{D^2 + 3E^2} \tag{9a}$$

$$E(M_s = \pm 1/2) = -\sqrt{D^2 + 3E^2} \tag{9b}$$

Sob a ação de um campo magnético externo, os dubletos são desdobrados e as transições ressonantes que podem ocorrer entre os níveis, dando origem às linhas de ressonância, resultam em valores de g efetivo como sendo

$$g_z^{\pm} = \frac{2\left|3\alpha_{\pm}^2 - 1\right|}{\alpha_{\pm}^2 + 1} \tag{10a}$$

$$g_x^{\pm} = \frac{4\left|3^{1/2}\alpha_{\pm} + 1\right|}{\alpha_{\pm}^2 + 1} \tag{10b}$$

$$g_y^{\pm} = \frac{4\left|3^{1/2}\alpha_{\pm} - 1\right|}{\alpha_{\pm}^2 + 1} \ . \tag{10c}$$

Quando a simetria do sítio do íon magnético é tetragonal ou trigonal, o fator g não é isotrópico (caso em que $g_x = g_y = g_z$), devendo apresentar simetria axial, ou seja, $g_x = g_y \neq g_z$. A nomenclatura refere-se à direção do eixo trigonal ou tetragonal. No caso rômbico, $g_x \neq g_y \neq g_z$.

II.3- Transferência de carga entre elementos multivalentes

II.3.1- As reações de equilíbrio redox em vidros

Os fatores que influem na proporção com que os estados iônicos de um elemento multivalente comparecem no vidro são controlados principalmente pela composição do vidro base, condições de fusão (temperatura, pressão parcial de oxigênio na atmosfera do forno, etc.), concentração e presença de outras espécies redox [Schreiber, 1980]. Esses parâmetros dizem respeito ao equilíbrio estabelecido entre os diferentes estados de valência. Basicamente, os processos redox são reações envolvendo a transferência de elétrons entre os íons participantes. Uma reação do tipo em que há participação do fundente é uma reação de solvólise.

Para um íon multivalente particular em um fundente vítreo, a reação geral de equilíbrio é dada por [Schreiber, 1985]

$$4M^{n+}_{(melt)} + 2mO^{2-}_{melt} \rightleftarrows 4M^{(n-m)+}_{melt} + mO_{2(gas)} \qquad (11)$$

onde M = representa o elemento multivalente ;

n = carga da espécie oxidada ;

m = número de elétrons envolvidos na mudança de valência do metal M.

Como os íons metálicos existem no fundente na forma de oxo-complexos, ou seja, são espécies tipicamente coordenadas por oxigênios dentro da rede vítrea, o equilíbrio redox pode ser escrito como

$$4MO_x^{(n-2x)-}{}_{(melt)} \rightleftarrows 4M^{(n-m)-}_{melt} + mO_{2(gas)} + 2(2x-m)O^{2-}_{(melt)} \qquad (12)$$

Essas equações mostram os parâmetros envolvidos no controle do estado redox do elemento multivalente no fundente. Por exemplo, a alcalinidade do vidro, a qual se

relaciona com a capacidade dos átomos de oxigênio doar elétrons, determina o equilíbrio no sentido de favorecer estados de menor valência. A atividade do oxigênio dissolvido pode ser substituído, no equilíbrio, pela pressão parcial de oxigênio P_{O2} da atmosfera. A diminuição da pressão parcial também favorecem a redução.

A forma de adição do elemento multivalente não influi no equilíbrio mas afeta no tempo de se atingir o equilíbrio entre o vidro fundido e a atmosfera do forno, na direção e valor da mudança do balanceamento de valência requerida [Bamford, 1977].

Quando introduzimos outro elemento multivalente, o processo redox não é controlado apenas pelas reações de solvólise mas também pelas reações de troca de elétrons entre os elementos multivalentes distintos. O mecanismo de transferência de elétrons entre dois íons dos elementos redox M e R no fundente, é expresso na reação

$$sM^{m+}_{(melt)} + nR^{(r-s)+}_{melt} \rightleftarrows sM^{(m-n)+}_{melt} + nR^{r+}{}_{(melt)} \qquad (13)$$

A natureza da interação é a oxidação de um elemento às custas da redução do outro, sendo então que temos na equação: M^{m+} é reduzido para $M^{(m-n)+}$ enquanto $R^{(r-s)+}$ é oxidado para espécies R^{r+} com a transferência de ns elétrons.

Se os potenciais redox de M e R são diferentes, os pares redox interagem no vidro e a equação 13 mostra o equilíbrio final estabelecido, indicando as quantidades de várias espécies que devem mudar independentemente da atividade do oxigênio. A transferência de elétron estabelecerá um rápido equilíbrio mesmo quando o fundente não se encontra equilibrado com respeito à atmosfera [Schaeffer, 1982].

Essas reações de troca envolvem esferas de coordenação dentro do fundente vítreo. O ligante, que no caso de vidros óxidos é o oxigênio, dentro das esferas de coordenação tem participação ativa nas reações de redox, com um oxigênio agindo como ponte para a transferência de elétron ocorrer. A estabilização de M^{n+} - $M^{(n-m)+}$ nas esferas de solvatação é devido às suas coordenações aos íons oxigênios da rede.

II.3.2- As séries de oxidação

A identificação dos elementos oxidados (ou reduzidos) pela adição de um segundo elemento multivalente pode ser avaliado pelas séries de oxidação estabelecidas através do estudo de equilíbrios individuais.

Estabelecidas para os vidros silicatos, as escalas de oxidação (Tabela 1) podem ser empregadas para predizer as porcentagens de espécies oxidadas e reduzidas de um elemento multivalente durante a produção do vidro. A tabela indica as interações desejáveis e as consequências das combinações de elementos multivalentes. O equilíbrio iônico de um elemento particular da série é deslocado na direção de favorecer os estados de maior valência com a adição de qualquer elemento posicionado acima dele. Ao contrário, para reduzir a valência do íon, adiciona-se o elemento adequado situado abaixo dele. O grau de deslocamento será determinado pelas posições relativas na série.

Tabela 1 : Sequência de íons metálicos em ordem de facilidade de oxidação [Bamford, 1977].

Metal	Par de íons multivalentes	
Cromo	Cr^{3+}	Cr^{6+}
Manganês	Mn^{2+}	Mn^{3+}
Cério	Ce^{3+}	Ce^{4+}
Vanádio	V^{3+}	V^{5+}
Cobre	Cu^{+}	Cu^{2+}
Arsênio	As^{3+}	As^{5+}
Antimônio	Sb^{3+}	Sb^{5+}
Ferro	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Estanho	Sn^{2+}	Sn^{4+}

Uma limitação das séries de oxidação é a possibilidade de terem a posição de dois pares intercambiados se houver mudança pronunciada na composição do vidro, concentração do elemento multivalente ou da temperatura [Schaeffer, 1982]. Observe-se também que essas séries foram confirmadas para os vidros silicatos alcalinos e apesar da ordem de pares redox em uma série ser relativamente independente da composição do vidro-base (bem como da temperatura de fusão), alguns pares redox mostraram-se inapropriados nos vidros boratos alcalinos [Bamford, 1977]. Apesar de tudo, são um bom guia na escolha de possíveis agentes redutores ou oxidantes desejados.

Capítulo III. - MATERIAIS E MÉTODOS

III.1- Preparação das amostras

Na investigação de ocorrência de TE Cr → Nd foram utilizadas amostras de vidro com composição base $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$ (mol%). Como matéria-prima para o boro utilizou-se ácido bórico H_3BO_3 e para o bário, hidróxido de bário $Ba(OH)_2 \bullet 8H_20$. Foram adicionados 0,4 atg% de Cr na forma de óxido de cromo Cr_2O_3 e 1,2 atg% de Nd, como Nd_2O_3.

Após a pesagem das matérias-primas, reservamos os reagentes separadamente, em recipientes tampados e guardados em um dessecador para evitar que umedecessem, até o momento da fusão. Enquanto o forno era aquecido até 1300°C, misturamos os reagentes em um almofariz e trituramos os grãos maiores com um pistilo, procurando tornar a mistura bem homogênea tanto em termos de tamanho de grãos como em relação à mistura em si, dos componentes. O pó homogeneizado foi colocado em um cadinho de alumina e este no forno elétrico à temperatura previamente fixada. A contagem do tempo de fusão era iniciada assim que a temperatura se estabilizasse em 1300°C . Após as primeiras tentativas de fusão dos vidros, o tempo de fusão foi fixado pela limitação da resistência do cadinho nessa temperatura. Após uma hora e meia, o fundo do cadinho era corroído pelo vidro fundido colocando em risco a integridade do forno, chegando a se romper em tempos superiores a 2 horas de fusão. Após um tempo estabelecido de 1 hora, o cadinho foi retirado do forno e, antes que o líquido solidificasse, foi imediatamente vertido sobre uma chapa de ferro, em um molde do mesmo material, de dimensões 10x10x50 mm, pré-aquecidos a 200°C. A retirada do material fundente da atmosfera do forno a uma temperatura de 1300°C para o ambiente da sala (~25°C) fornece o resfriamento brusco necessário para a formação de vidro. Após alguns segundos, necessários apenas para que o líquido se solidificasse no molde, o vidro era colocado rapidamente, antes que começasse a se fragmentar devido às tensões internas, em um forno pré-aquecido a 500°C. O forno era desligado,

deixando-o esfriar naturalmente até a temperatura ambiente. Esse recozimento final com resfriamento lento minimiza as tensões internas, evitando que o vidro se apresente quebradiço.

A tabela 2 relaciona as amostras confeccionadas e as dopagens de cromo e neodímio utilizadas, em peso%. O antimônio foi adicionado à composição para obter amostras com íons de cromo no estado trivalente. Esse procedimento foi necessário para se efetuar as fusões dos vidros com cromo em condições redutoras, relatado no Capítulo III.1.1, a seguir.

Tabela 2 – Dopagem dos vidros aluminoboratos de bário de composição base $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$ (mol%).

Amostras	Cr_2O_3 (peso%)	Nd_2O_3 (peso%)	Sb_2O_3 (peso%)
E12Cr	0,3	—	—
E12Crd	0,02	—	—
E12Nd	—	2,0	—
CrSb	0,3	—	0,6
CrNdSb	0,3	2,0	0,6

Para a caracterização das amostras obtidas empregamos, além da absorção óptica (AO) e fluorescência, a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para o estudo dos centros de impurezas.

Os espectros de AO foram obtidos em um espectrofotômetro *Zeiss* , mod. DMR 21 WZ, com amostras de vidro cortadas em lâminas de 0,5 mm a 2,0 mm de espessura e polidas em ambas as faces. No polimento foram utilizadas lixas de diversas granações e posteriormente, óxidos de cério e de alumínio para completar o polimento. Para as medidas de fluorescência, realizadas com amostras maiores, de aproximadamente 10x10x5 mm, polidas em faces perpendiculares, foi utilizado um espectrofluorímetro do laborátorio de Materiais Opto-Eletrônicos do IPEN, montado utilizando uma fonte de luz branca de Xenônio (300W) para excitar as amostras e uma fotomultiplicadora S-1 ou S-20 para detectar a luz por elas emitida. Para separar os comprimentos de onda de excitação foi utilizado um monocromador de 0,25 m da Jarrel-Ash. O espectro de emissão foi obtido utilizando um monocromador Kratos de 0,25m. O feixe colimado passou por um modulador mecânico (*chopper*) da Stanford (~102 Hz) e o sinal foi amplificado por uma Lock-in Par, que atua na frequência do *chopper*. Para evitar a contribuição da luz de excitação no sinal da fluorescência, a configuração da montagem realizou-se em um ângulo de 90 graus entre a luz incidente na amostra e a luz emitida, em adição a um filtro GG475 disposto antes da fotomultiplicadora para evitar a contribuição de luz espalhada. Os espectros de RPE foram obtidos no espectrômetro EMX da Bruker Instruments, do IFUSP, operando na banda-X, em 9 Ghz, com frequência de modulação do campo magnético de 100 kHz. A amplitude de modulação do campo utilizada foi de 3 G e o ganho do receptor de $4{,}48 \times 10^4$. O sinal passa por dois amplificadores Lock-in. Esse espectrômetro opera com um diodo Gunn em vez do klystron, usualmente utilizado como fonte de microondas, e é alimentado por uma fonte de baixa tensão (~10 V), sendo a refrigeração do ímã feita por um circulador de água. Em nossas medidas selecionamos a potência de microondas de 10mW. As amostras para as medidas de RPE foram cortadas em formato de paralelepípedo com as dimensões aproximadas de 2x2x10 mm, e colocadas em tubos porta-amostras de quartzo para a obtenção dos espectros.

III.1.1 - Condições de fusão para a redução do íon Cr^{6+}

No óxido Cr_2O_3, o cromo encontra-se na forma de íon Cr^{3+}. Quando incorporado num sólido, apresenta-se majoritariamente nos estados Cr^{6+} e Cr^{3+} [Griscom, 1980]. Para superar o problema de oxidação do Cr^{3+} para Cr^{6+}, é necessário realizar as fusões das amostras de vidro contendo cromo em condições redutoras. Tais condições requerem o controle da pressão parcial de oxigênio, temperatura e/ou tempo de fusão bem como da composição da amostra quanto à basicidade do vidro, como mencionado no capítulo II-3.

Testes com amostras preparadas à temperatura de 1400°C e tempos de fusão de 1,5 hora não mostraram diferenças quanto às propriedades ópticas, em relação às amostras obtidas à 1300°C e 1 hora de fusão. O principal parâmetro com que trabalhamos para obter a redução dos íons Cr^{6+} foi a adição de pequenas quantidades de substâncias redutoras. Antes da fusão dos vidros em forno, realizamos ensaios preliminares com pérolas de vidro a fim de reduzir essas espécies, que nortearam a escolha apropriada dos componentes para a produção definitiva dos vidros em forno apropriado. Os testes consistiram em produzir amostras de vidro com cromo sob a forma de pérolas na chama oxidante ou redutora de um maçarico, a fim de verificar o comportamento nessas condições específicas e utilizando diferentes substâncias redutoras.

Consultando a tabela de potencial de oxidação (Tab.1) e tomando-se o cuidado de excluir os íons que tenham bandas na região de absorção do Cr^{3+}, a escolha apropriada dos agentes redutores residia nos elementos arsênio, antimônio, estanho e zinco. Nos ensaios com as pérolas de vidro com cromo, foram utilizados carbono, antimônio (Sb_2O_3) e zinco (ZnO). As pérolas foram monitoradas pela cor e através da técnica de RPE. Conforme o estado de valência do íon do elemento de transição, existe uma cor a ele associada, vista na tabela 3. A intensa cor verde associada aos íons Cr^{3+} em vidros possibilitou o monitoramento das pérolas obtidas na chama do maçarico, em primeira instância, ou seja, visualmente durante a produção, facilitando e agilizando essa etapa de experimentação. Posteriormente, os resultados foram

confirmados pela técnica de RPE. Essas medidas foram realizadas à baixa temperatura para minimizar a contribuição de ruído.

Tabela 3 - Íons de elementos de transição do Grupo 3 incorporados em uma matriz vítrea e as colorações associadas.

Íons	**N° de elétrons *d***	**Est. fundamental do íon**	**Coloração em um vidro silicato**
Ti^{3+}	1	^2D	Violeta
V^{3+}	2	^3F	Verde
Cr^{3+}	3	^4F	Verde
Mn^{3+}	4	^5D	Púrpura
Mn^{2+}	5	^6S	Incolor
Fe^{3+}	5	^6S	Amarelo esverdeado
Fe^{2+}	6	^5D	Azul
Co^{2+}	7	^4F	Azul intenso
Ni^{2+}	8	^3F	Marrom acinzentado
Cu^{2+}	9	^2D	Azul

O espectro de RPE de uma pérola contendo apenas cromo, sem a adição de elementos redutores pode ser vista na figura 7. Na região de alto campo magnético, a linha pronunciada em H ≅ 3400 G, atribuída a íons Cr^{5-}, evidencia a presença de íons de cromo com estados de valência mais alta que o Cr^{3-}.

Foi realizada a fusão de uma pérola em forno com controle de atmosfera na tentativa de verificar a influência da presença de oxigênio na atmosfera de fusão sobre a proporção de íons trivalentes e de valências mais altas. O resultado de um teste com um forno de arco voltaico utilizando atmosfera de argônio é apresentado na figura 8.

A pérola obtida apresentou-se opaca, com uma cor acizentada, inviabilizando esse procedimento.

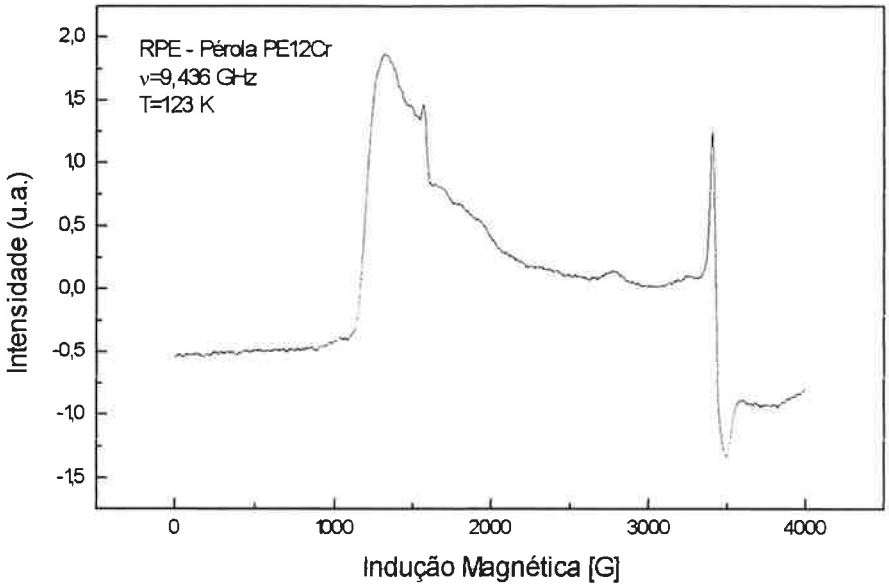


Fig. 7 - RPE de uma pérola de vidro aluminoborato de bário contendo cromo, sem adição de elementos redutores.

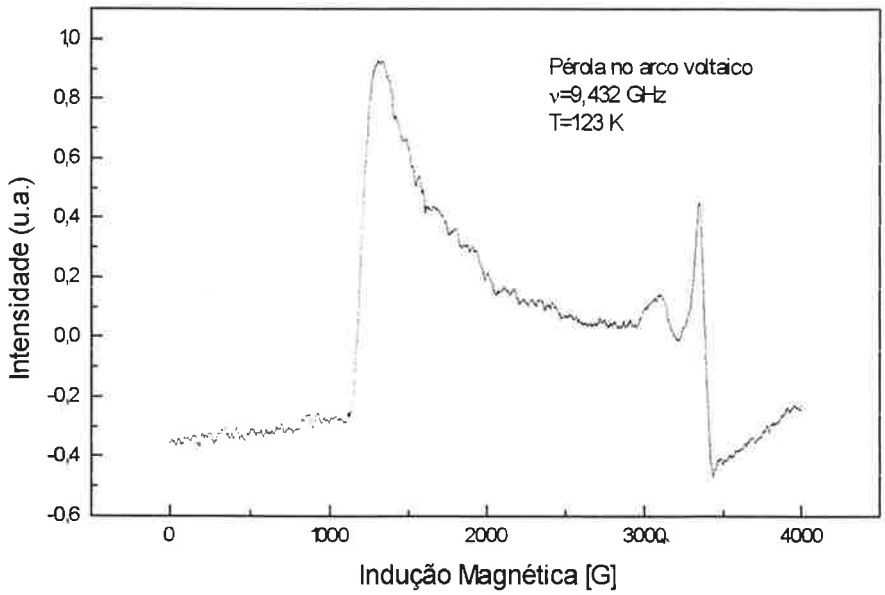


Fig. 8 - RPE de uma pérola de vidro, obtida em forno de arco voltaico em atmosfera de argônio.

Os espectros de RPE das amostras em pérola, resultante da fusão na chama do maçarico, mostraram a presença pronunciada de Cr^{5+} quando foi utilizado zinco como agente redutor (Fig. 9), o que não se verificou para a pérola contendo antimônio (Fig. 10), com a forte diminuição da linha em H ≅ 3400 G. Com isso, escolhendo-se o antimônio como elemento redutor do Cr^{6+}, os vidros definitivos foram confeccionados em forno elétrico.

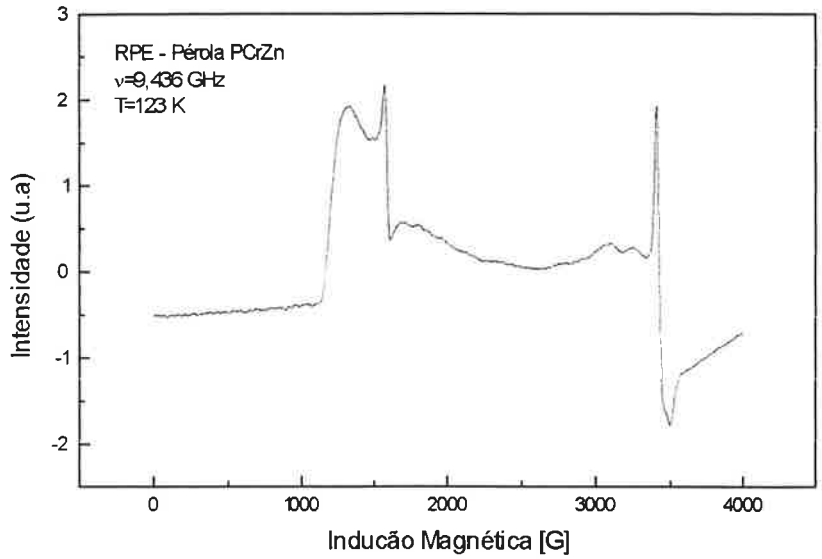


Fig. 9 - Pérola de vidro com cromo, com zinco como agente redutor.

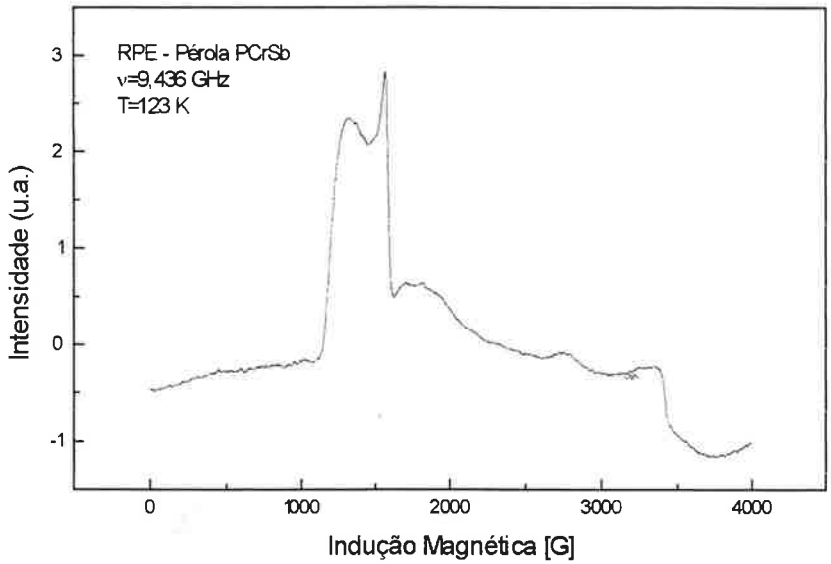


Fig. 10 - Pérola de vidro com cromo, utilizando antimônio como substância redutora.

Reproduzindo as condições encontradas nos testes para a ocorrência efetiva de íons Cr^{3+} nos vidros, fixamos a temperatura de fusão em 1300°C e tempo de fusão de 1 hora. Procurando introduzir a mesma proporção molar de íons de antimônio que os íons de cromo, adicionamos 0,2 mol% de Sb_2O_3 `a mistura dos reagentes colocados em cadinho de alumina. O vidro assim obtido resultou em intensa coloração verde-bandeira.

Capítulo IV. - RESULTADOS

IV.1- Espectroscopia óptica

IV.1.1- Absorção óptica: determinação dos parâmetros de campo cristalino* local nos sítios dos íons Cr^{3+} em vidros aluminoboratos de bário

A intensidade do campo cristalino Dq e os parâmetros de Racah B e C para os íons de Cr^{3+} em sítios com simetria local octaédrica e tetraédrica podem ser obtidos a partir dos máximos das bandas de absorção óptica (AO). Nos vidros aluminoboratos de bário utilizados, o espectro de absorção óptica dos vidros dopados com cromo consiste de duas bandas principais largas e evidentes na região do visível, correspondendo às transições eletrônicas do nível fundamental $^4A_2$ para os níveis excitados $^4T_2$ e $^4T_1$, respectivamente. A figura 11 mostra o espectro do vidro CrSb, em comparação com o vidro E12Cr. Este último foi produzido sob condições oxidantes e para o qual não se observa a banda $^4T_1$. Na região do ultravioleta existe uma banda próxima a 28000 cm^{-1}, possível de ser visualizada nos espectros obtidos com lâminas bem delgadas da amostra E12Crd (Fig.12), obtida sob as mesmas condições que E12Cr, contendo uma concentração de cromo mais baixa. São também visíveis nos espectros das amostras E12Cr e CrSb estruturas superpostas à banda de menor energia, $^4T_2$, e que consistem de um par de antiressonâncias atribuídas aos níveis $^2T_1$ e ^2E [Andrews, 1981]. A figura 13 mostra esses detalhes sobre a banda $^4T_2$. A identificação da natureza e as propriedades dessas transições serão discutidas no Capítulo V.

---

* O uso do termo "campo cristalino" para vidros justifica-se com a ressalva de que se trata de um campo elétrico não-periódico, ou seja, os vidros não possuem ordem de longo alcance, apenas de curto alcance, a nível de ligantes, a quem o termo se refere.

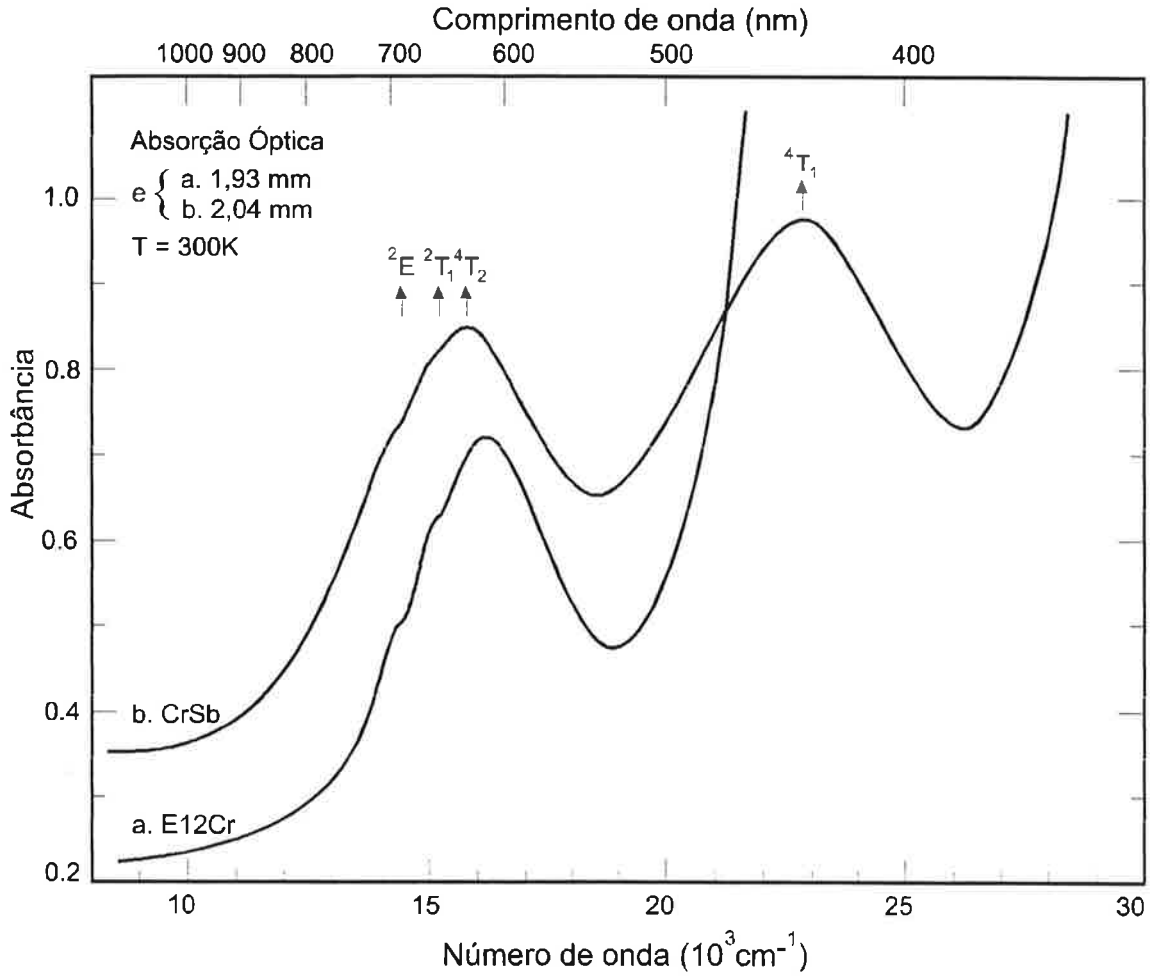


Fig. 11 - Espectro de absorção óptica das amostras E12Cr (0,3%Cr_2O_3) e CrSb (0,3% Cr_2O_3+0,6% Sb_2O_3) (concentração em peso%).

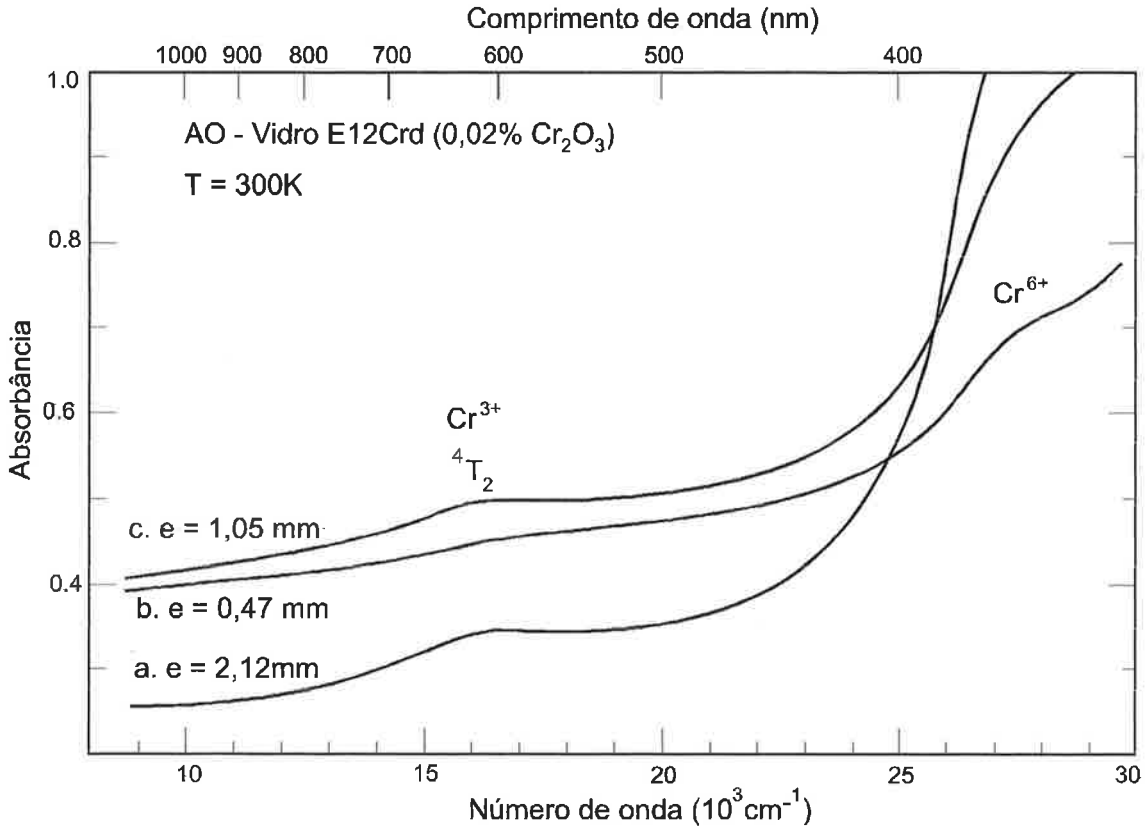


Fig.12 - Espectros de AO de amostras de vidro dopado com baixa concentração de cromo.

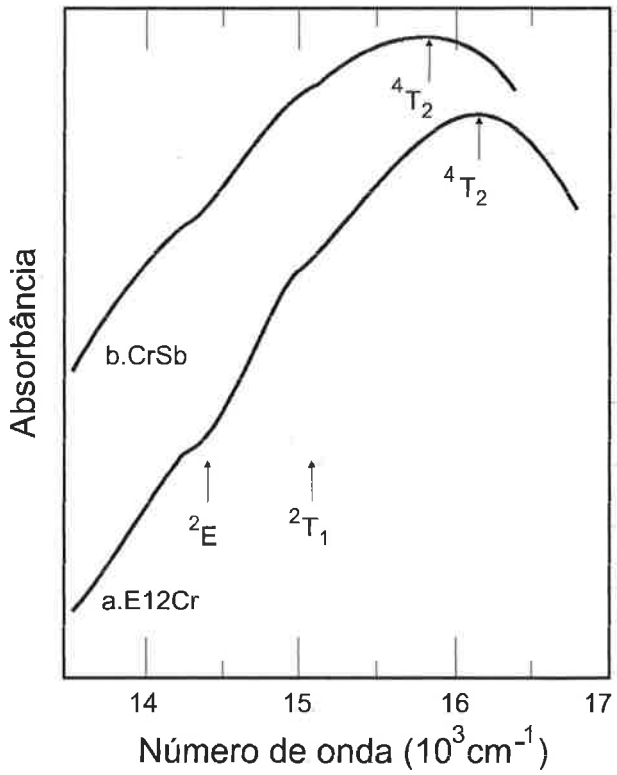


Fig. 13 - Vista em detalhe da região de absorção da banda $^4T_2$ do cromo.

O espectro do vidro aluminoborato de bário contendo cromo e neodímio (amostra CrNsSb) também foi obtido e pode ser visto na figura 14.

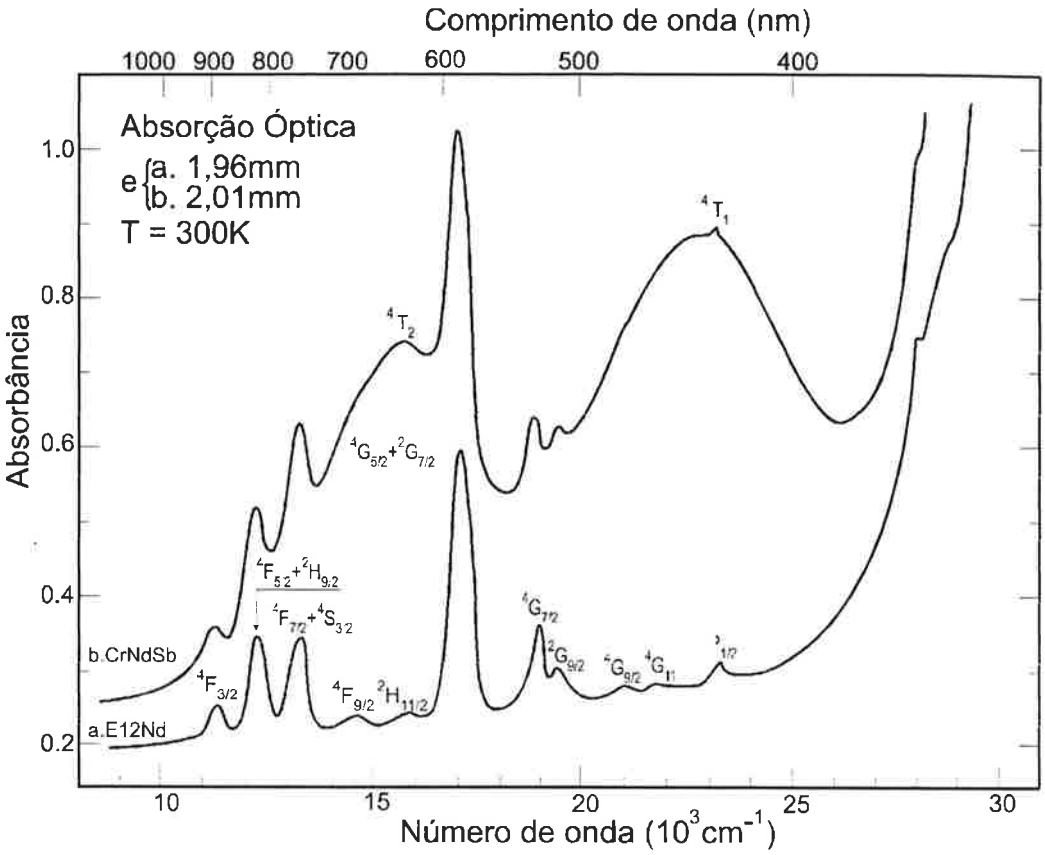


Fig.14 - Espectro do vidro aluminoborato de bário de amostras contendo neodímio (E12Nd) e duplamente dopada com cromo e neodímio (CrNdSb). As transições do nível fundamental $^4A_2$ do cromo e $^4I_{9/2}$ do neodímio para os respectivos estados excitados, associadas às bandas observadas são identificadas por meio do estado final.

Os valores experimentais das energias de transição entre os estados do íon Cr^{3+}, obtidos da leitura dos espectros de AO das amostras de vidro E12Cr, CrSb (Fig.11) e CrNdSb (Fig.14), são apresentados na tabela 3. O valor de energia do nível $^4T_1$ para a amostra E12Cr, cujo espectro encontra-se encoberto por uma forte absorção nessa região, foi extrapolado com base no comportamento desse nível em relação ao nível $^4T_2$ em diferentes intensidades de campo ligante, obtidos do diagrama de Tanabe-Sugano (TS). Conforme observamos na figura 5, o deslocamento da posição de $^4T_1$ com Dq é da ordem do deslocamento do nível $^4T_2$ a partir de uma determinada intensidade de campo ligante.

Tabela 3 - Números de onda das transições entre os níveis de energia do íon Cr^{3+} nos vidros aluminoboratos de bário contendo cromo.

	$^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (cm^{-1})	$^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ (cm^{-1})	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ (cm^{-1})	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (cm^{-1})
E12Cr	14400	15100	16150	~23250
CrSb	14400	15100	15800	23000
CrNdSb	—	—	15800	22950

Uma forma de se determinar os parâmetros Dq e B é escolher no diagrama TS (Fig.5) um valor conveniente de Δ/B cujas posições de níveis de energia correspondam ao espectro experimental. Como a energia da transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ fornece diretamente a intensidade do campo ligante Δ sobre o íon, o qual é igual a 10Dq (equação 5), temos o valor do parâmetro que descreve a intensidade do campo cristalino, Dq. O parâmetro B pode ser obtido dos valores dos níveis de energia E/B lidos no diagrama de TS, resultando em um valor médio de B. Outra forma, aqui utilizada, é obtida através das expressões que relacionam os parâmetros de Racah B e C com a separação de energia δ entre as bandas $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (para B) medida no espectro, e a partir da posição do máximo da banda $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ (para C), dadas abaixo [Rasheed,1991]:

$$B = \frac{1}{3}\frac{(2\nu_1 - \nu_2)\delta}{(9\nu_1 - 5\nu_2)} \tag{14}$$

$$E(^2E)/B = 3.05(C/B) + 7.9 - 1.8(B/D_q) \tag{15}$$

onde

$$h\nu_1 = E(^4T_2)$$
$$h\nu_2 = E(^4T_1)$$
$$\delta = E(^4T_1) - E(^4T_2)$$

Como essas equações não levam em conta as distorções do campo octaédrico, os resultados obtidos são valores médios. De acordo com o trabalho citado, têm uma precisão de 5% para Dq/B e C/B nos intervalos 1,5-3,5 e 3-5, respectivamente.

Para os máximos das bandas encontram-se na tabela 4 os parâmetros de campo cristalino dos sítios do Cr^{3+} calculados, para as amostras E12Cr, CrSb e CrNdSb. Os erros dos valores das energias dos níveis lidos nos espectros foram estimados em ±100 cm^{-1} para os níveis $^4T_1$ e $^4T_2$ e de ±50 cm^{-1} para $^2T_1$ e ^2E.

Tabela 4 - Parâmetros de campo cristalino para ions Cr^{3+} em sítios octaédricos nos vidros aluminoboratos de bário. A indeterminação de C deve-se à não distinção da linha ^2E no espectro da amostra.

	$\Delta(cm^{-1})$	B (10^2 cm^{-1})	C (10^3 cm^{-1})	Dq/B	C/B
E12Cr	16150	7,4 ± 0,2	2,6 ± 0,2	2,2 ± 0,1	3,6 ± 0,2
CrSb	15800	7,6 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,1 ± 0,1	3,3 ± 0,2
CrNdSb	15800	7,6 ± 0,2	—	2,1 ± 0,1	—

A partir da largura à meia altura das bandas no espectro de AO, podemos encontrar uma faixa de Dq/B válida para as amostras em estudo. As intensidades de campo cristalino em termos de Dq/B que atuam sobre os ions Cr^{3+} variam entre 1,78 e 2,38.

IV.1.2- Fluorescência

O espectro de fluorescência dos ions Cr^{3+} da amostra CrSb (Fig.15) mostra uma banda larga na região do infravermelho próximo, com máximo de emissão em 779 nm, referente à transição do estado excitado $^4T_2$ para o estado fundamental $^4A_2$ [Karapetyan,

1965; Andrews, 1981]. Observando a intensidade da fluorescência nesse comprimento de onda fixo, variando a energia da radiação incidente na amostra, obtemos o espectro de excitação do cromo visto na figura 16. Nas regiões do espectro com maior probabilidade de absorção, espera-se uma maior probabilidade de emissão e o resultado é um perfil de emissão fluorescente que retrata as bandas de absorção óptica dos íons Cr^{3+}.

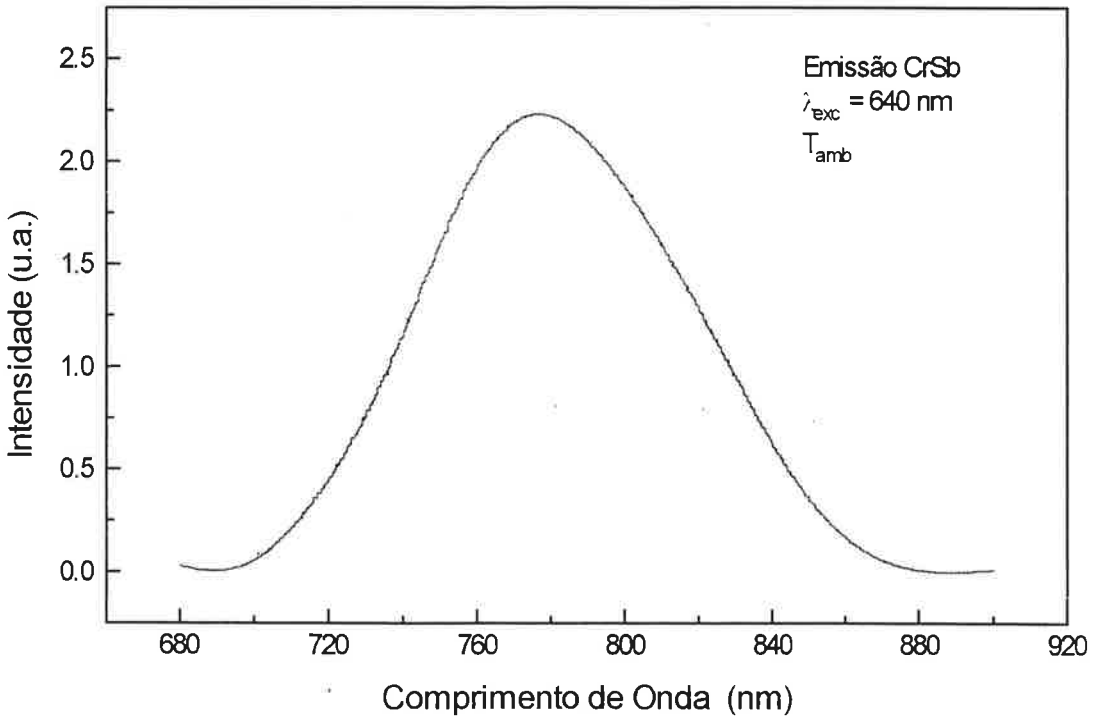


Fig. 15 - Espectro de fluorescência da amostra de vidro CrSb, dopada com 0,3%Cr_2O_3.

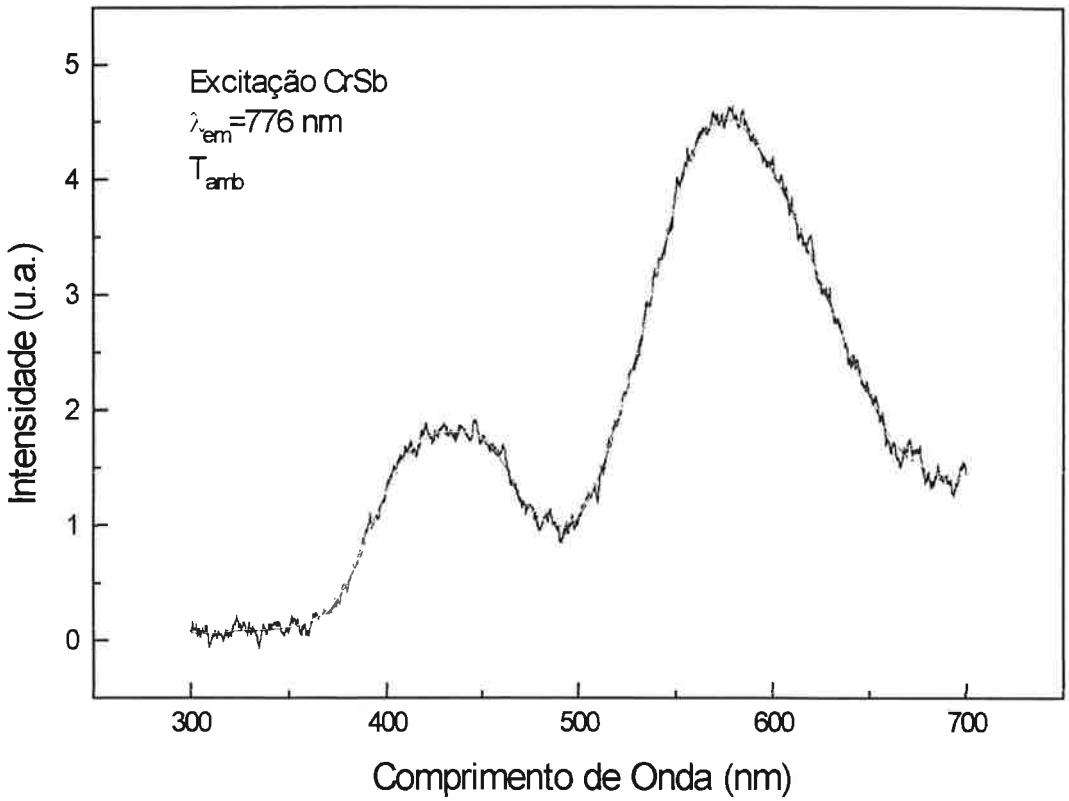


Fig. 16 - Espectro de excitação da amostra CrSb.

Quando a amostra é codopada com neodímio, o perfil de emissão fluorescente do cromo sofre modificações observadas na figura 17 , o mesmo ocorrendo com o espectro de excitação (Fig. 18). Em vista da dificuldade de obter-se o espectro de excitação do vidro contendo íons Cr^{3+} e Nd^{3+} a partir da emissão do cromo, devido à baixa intensidade da luminescência, o procedimento adotado para detectar os fótons de emissão do cromo, quando excitado em diferentes comprimentos de onda, foi o de colocar a borda da amostra o mais próximo possível da abertura da fenda. Assim, os primeiros fótons emitidos puderam ser colhidos no detector sem sofrerem excessiva atenuação em sua passagem pela extensão da amostra. O espectro resultante com excitação entre 300 e 700 nm e emissão observada em 776 nm mostrado na figura 18,

evidencia uma dependência da intensidade da fluorescência em 776 nm com a energia da radiação incidente.

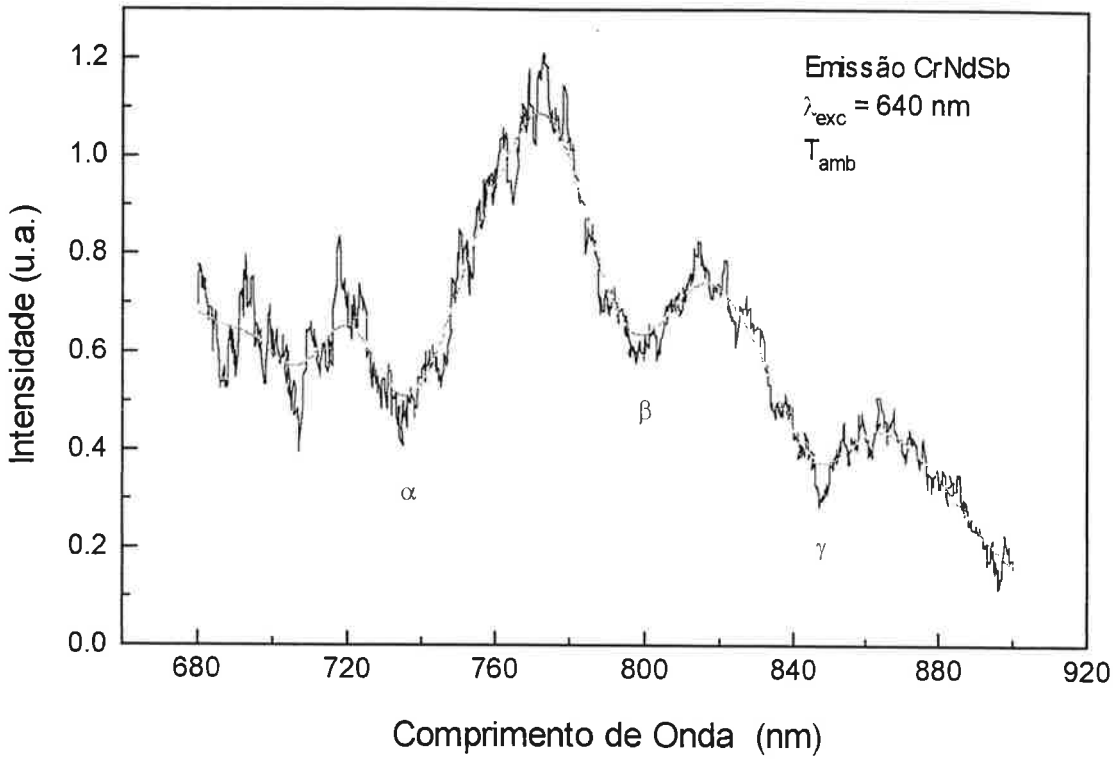


Fig. 17 - Espectro de fluorescência da amostra CrNdSb dopada com 0,3%Cr_2O_3 e 2% de Nd_2O_3 (porcentagem em peso).

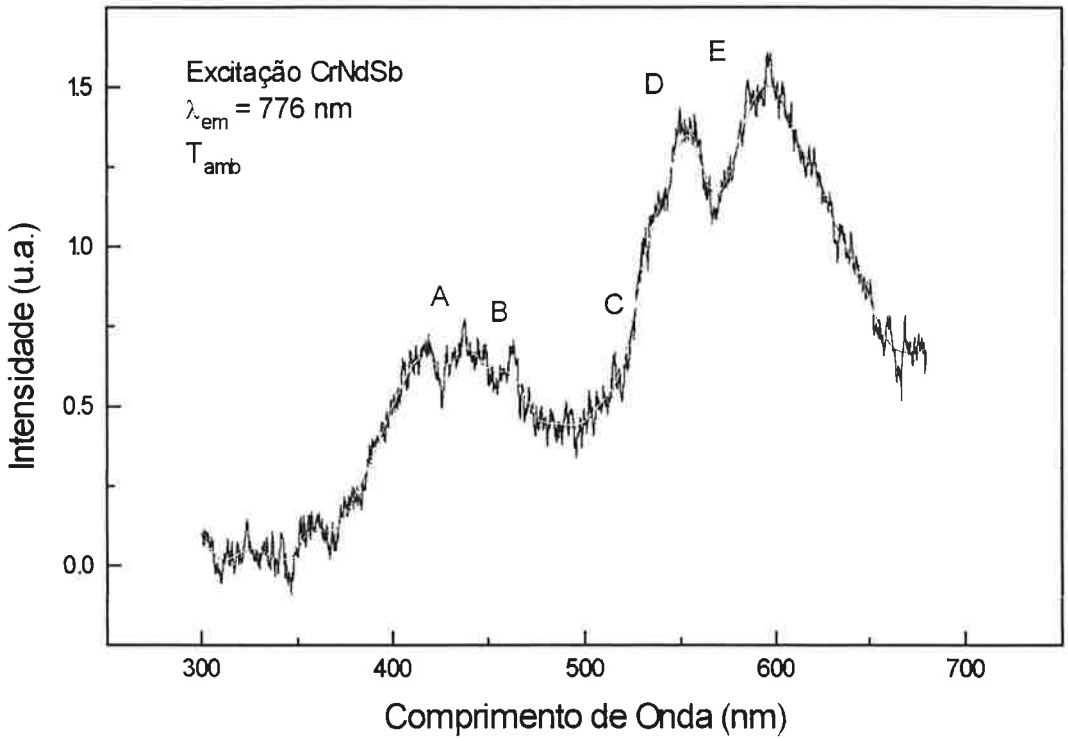


Fig. 18 - Espectro de excitação da amostra CrNdSb, contendo cromo e neodímio.

IV.2 - Medidas de RPE das amostras de vidro aluminoborato de bário dopados com cromo

Cinco ressonâncias foram observadas nos espectros de RPE, medidos à temperatura ambiente utilizando-se a banda-X, dos vidros dopados com cromo produzidos em condições atmosféricas, oxidantes, E12Cr (Fig. 19) e em condições redutoras, CrSb (Fig. 20) localizadas, para ambos os casos, em

$g_1 = 9{,}28$

$g_2 = 5{,}15$

$g_3 = 4{,}26$

$g_4 = 2{,}0$

$g_5 = 1{,}97.$

Os espectros exibem linhas de ressonância estreitas e assimétricas em g_3 e em g_5 e bandas largas em g_1 e g_2 caracterizados como ombros, e as componentes de g_4 caracterizadas como asas, sendo que esta última encontra-se superposta à linha estreita g_5. Veremos posteriormente que as linhas localizadas em g_2,g_4 e g_5 são provenientes de íons de cromo e as linhas em g_1,g_3 e g_4 são ressonâncias da impureza paramagnética não intencional do ferro.

De um modo geral, em todos os espectros, as absorções em g_1 e g_4, são invariavelmente fracas. Nos espectros de RPE das amostras E12Cr e CrSb (Figs. 19 e 20), as demais linhas de ressonância g_2, g_3 e g_5, mostram uma variação de intensidade dependente das condições de fusão das amostras, podendo-se afirmar que a linha estreita em g_5 mostra-se bem menos intensa no vidro CrSb, contendo redutor (espectro da Fig. 20), do que na amostra E12Cr (Fig. 19), onde tal linha predomina, na região de altos campos. O contrário sucede com a linha g_3, que se intensifica com a adição de antimônio. A intensidade da linha g_2 mantém-se praticamente a mesma nas amostras E12Cr e CrSb que contêm a mesma quantidade de Cr_2O_3 adicionada.

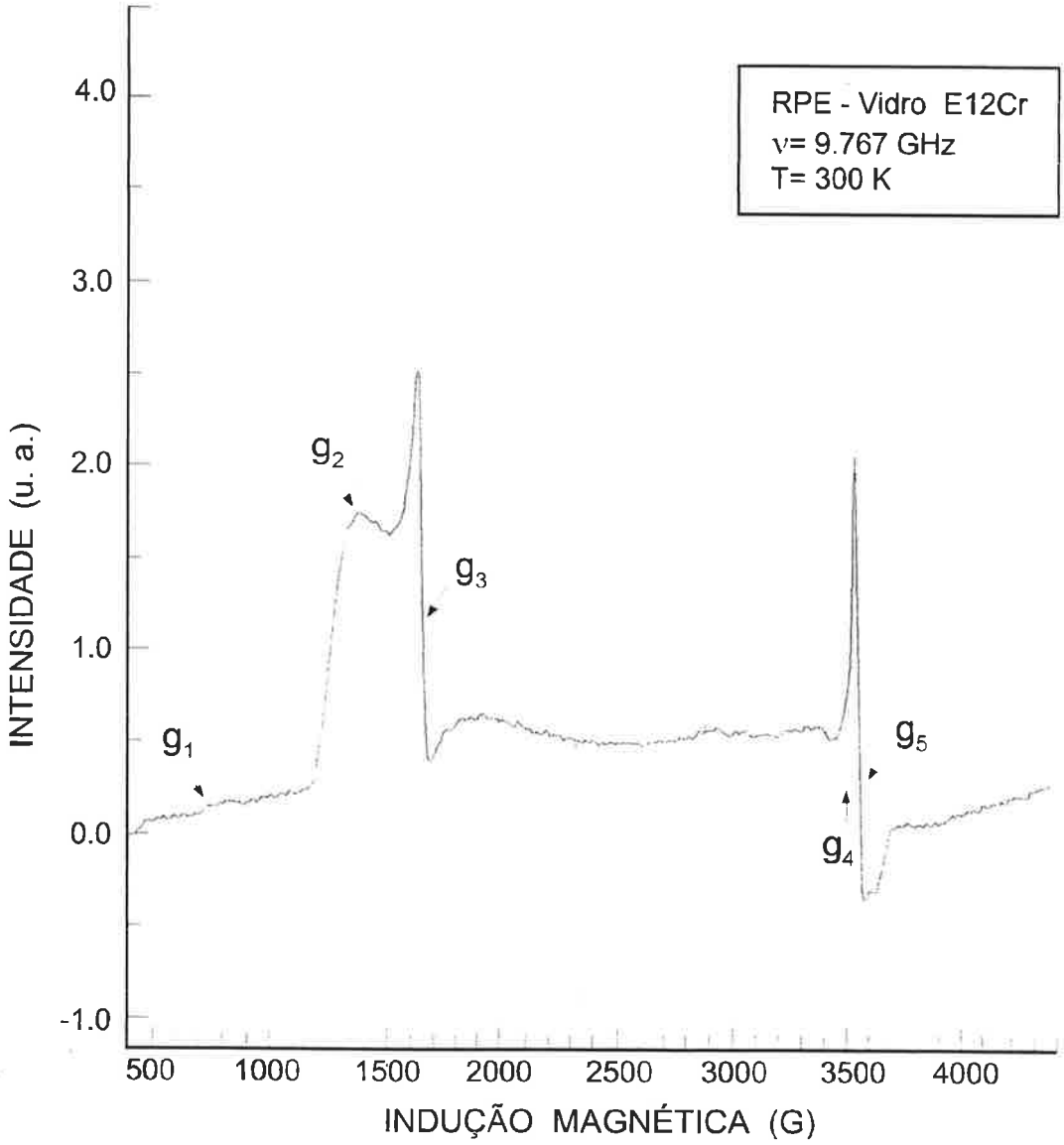


Fig. 19 - Espectro de RPE da amostra E12Cr, dopada com 0,3 % em peso de Cr_2O_3 (T=300K).

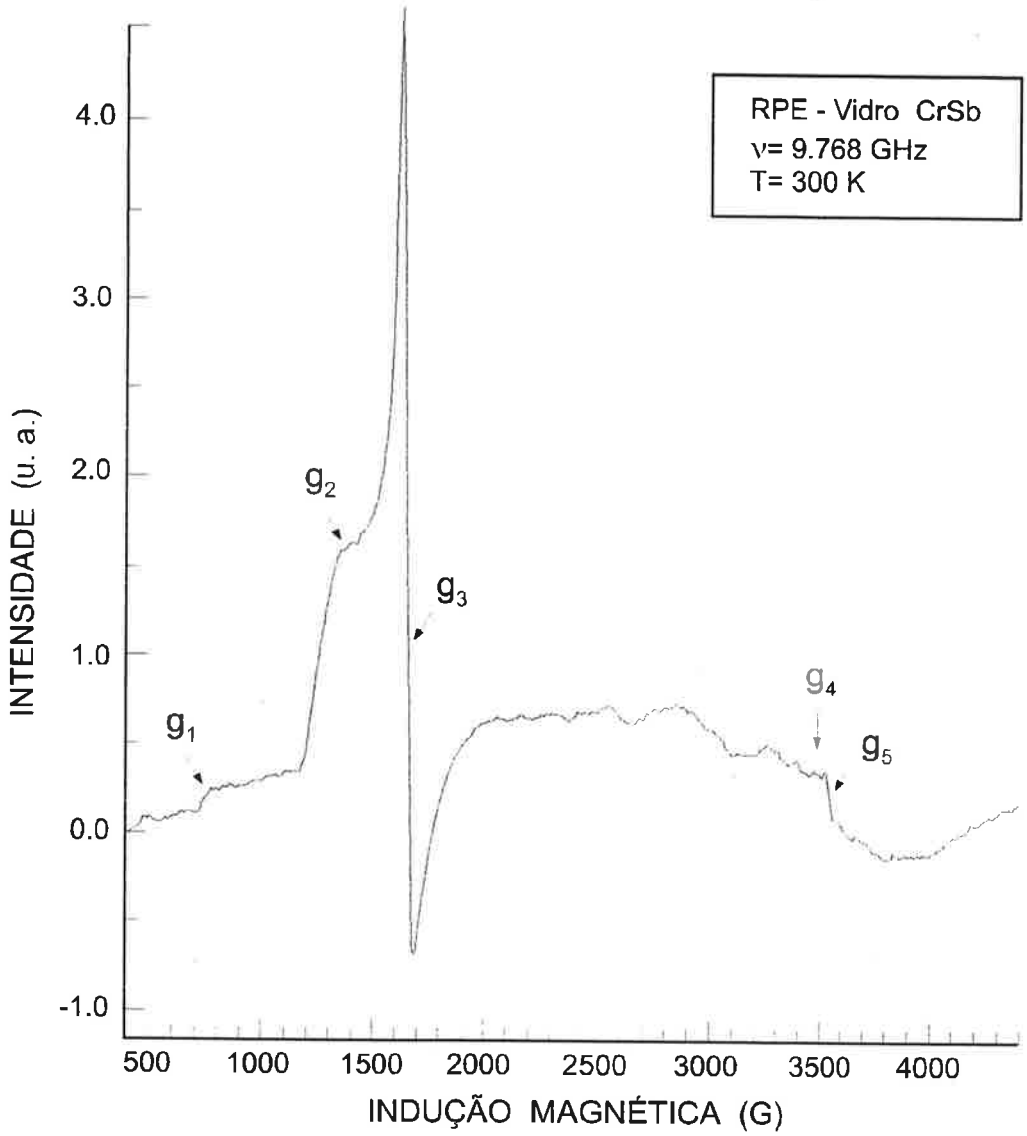


Fig. 20 - Espectro de RPE da amostra CrSb contendo 0,3% Cr_2O_3 + 0,6% Sb_2O_3 (T=300K).

Os sinais em g_1, g_3 e g_4 , atribuídos ao ferro, são também observados no vidro base E12 (Fig. 21).

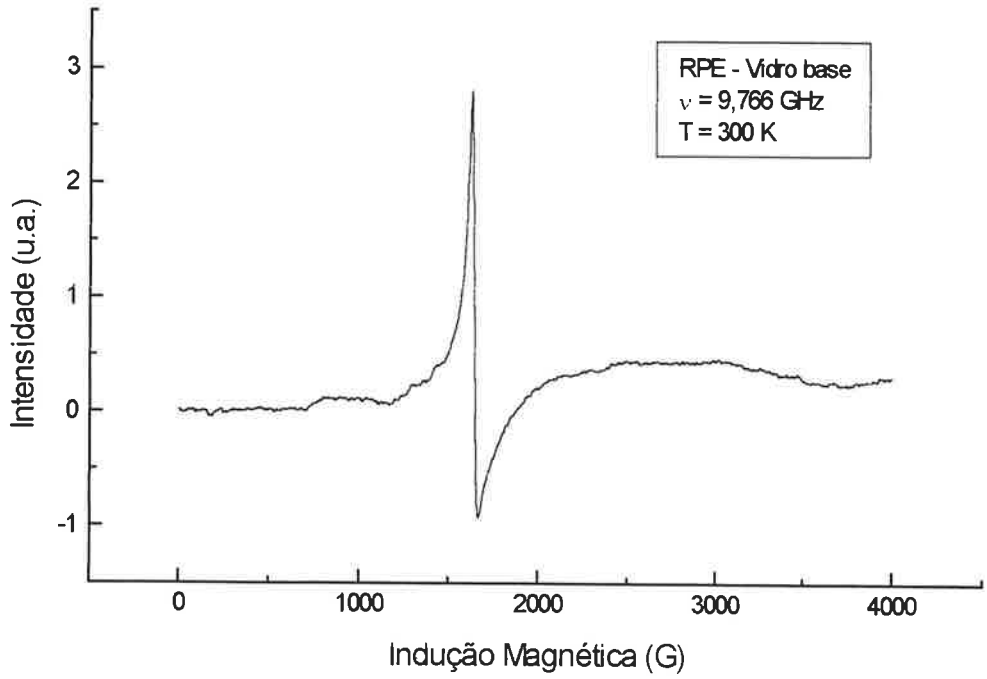


Fig. 21 - Espectro de RPE do vidro base aluminoborato de bário à temperatura ambiente (300 K).

Quando se adiciona neodímio, não se observam mudanças nas linhas do espectro do vidro codopado CrNdSb (Fig. 22), em relação ao vidro CrSb (Fig. 20).

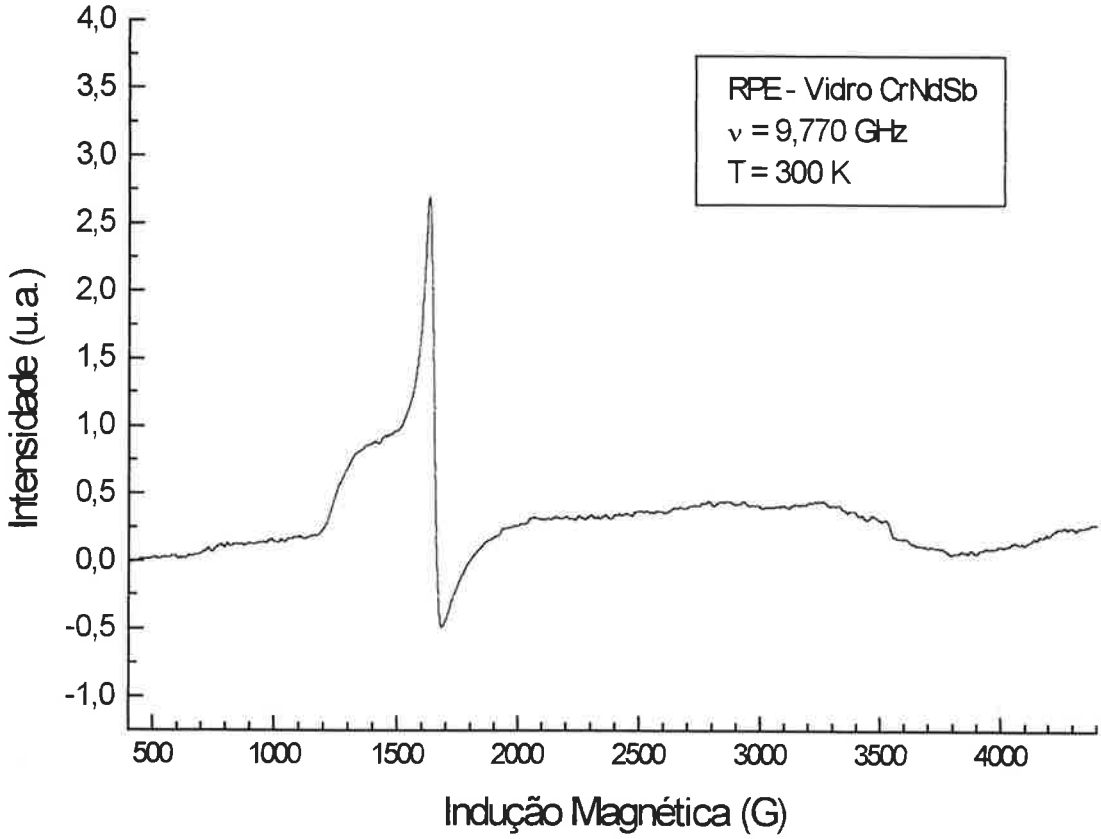


Fig. 22 - RPE do vidro dopado com 0,3% em peso de Cr_2O_3 e 2% em peso de Nd_2O_3.

Capítulo V. - DISCUSSÃO

V.1- O campo cristalino nos sítios de Cr^{3+} e as propriedades ópticas dos vidros dopados com cromo e neodímio.

Os espectros de AO do Cr^{3+} nos vidros aluminoboratos é muito semelhante aos encontrados para outros vidros óxidos [Andrews, 1981]. A diferença básica está no deslocamento em comprimento de onda, como consequência das intensidades do campo cristalino distintas [Tischer, 1968]. Duas bandas intensas e largas aparecem com destaque, associadas à transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, localizadas nas regiões vermelha (640nm) e azul (440nm) do espectro, respectivamente, combinação essa que dá origem à coloração característica verde associada aos íons Cr^{3+}. O espectro é consistente com sítios em que o Cr^{3+} é circundado por um octaedro formado por 6 oxigênios, os íons vizinhos mais próximos [Tischer, 1968; Andrews, 1981; Fuxi, 1986]. O espectro cobre a maior parte da região do visível, sendo a estrutura desordenada característica dos vidros a responsável pela grande variação dos sítios ocupados pelos íons Cr^{3+}, que se reflete na largura das bandas, efeito que se soma ao das vibrações locais da rede, tornando a largura de banda consideravelmente maior do que a dos cristais. Nos vidros, mesmo as linhas do neodímio, cujos orbitais incompletos 4f encontram-se blindados pelo orbitais completos 5s e 5p situados mais externamente, apresentam-se um pouco mais alargadas do que quando incorporado em cristais [Patek, 1970]. O efeito da estrutura desordenada dos vidros no espectro óptico do Nd^{3+}, apesar de ser menos pronunciado do que nos metais de transição, ocorre, sendo que a largura das bandas refletindo a variedade de sítios depende do envolvimento de simetrias mais baixas de campo elétrico e de suas respectivas distorções como mostra a figura 23. A influência dos ligantes sobre os elétrons dos orbitais 4f dos íons Nd^{3+} localizados em sítios com pequenas variações dá-se indiretamente por deformação dos orbitais 5s e 5p [Kisilev e Reisfeld, 1984].

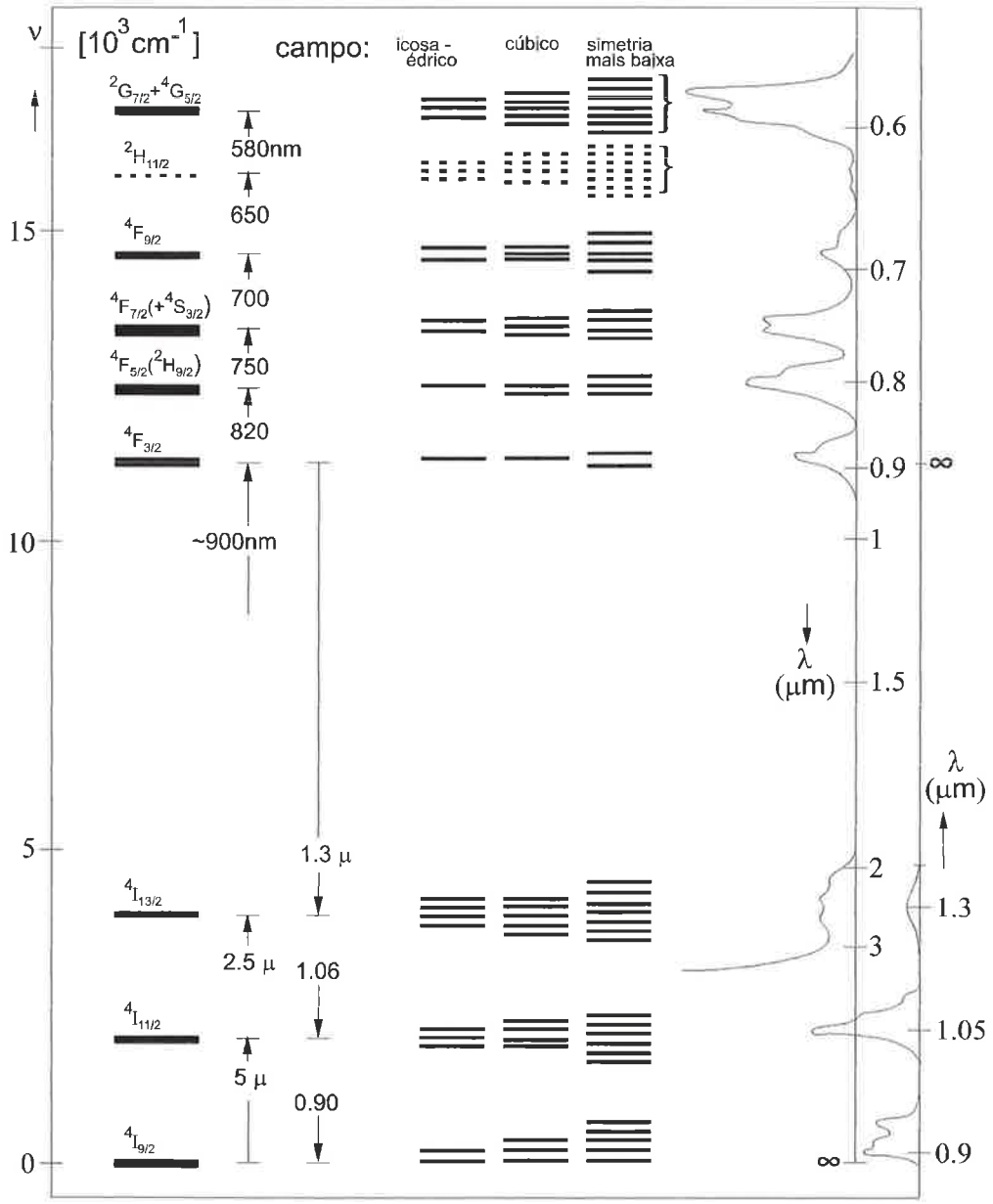


Fig. 23 - Efeito de campos de simetrias diversas sobre os níveis de energia do ion Nd^{3+} [Patek, 1970].

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2932
INSTITUTO DE FÍSICA

Nos espectros ópticos do Cr^{3+} (Fig. 11), sobrepostas à banda $^4T_2$, no lado de menor energia da banda, aparecem duas estruturas mais estreitas e fracas relacionadas aos estados ^2E e $^2T_1$. O fato de serem bandas estreitas, indica a pouca relação com o espectro vibracional, o que se deve às transições serem proibidas por paridade e por spin, ao passo que as transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, mais intensas e mais acopladas ao espectro vibracional, são proibidas por paridade mas permitidas por spin [Rasheed, 1991]. As transições desses níveis estreitos são associadas, nos espectros de AO, aos mínimos e não aos picos das estruturas . Apesar dessa questão ser um pouco controversa, atribuiremos tais absorções às antiressonâncias do tipo Fano [Fano, 1961 e 1965; Sturge, 1970; Lempicki, 1980; Andrews, 1981; Strek, 1983; Vergara, 1992] onde os estados estreitos ^2E e $^2T_1$ interagem com o estado $^4T_2$ alargado vibracionalmente, dando origem às depressões ou vales observadas nos espectros de absorção óptica. Pelo diagrama de TS observa-se que os dois níveis de energia variam muito pouco com a intensidade do campo cristalino. Dentre essas referências citadas, alguns trabalhos – Lempicki, 1980; Strek, 1983; Vergara, 1992 - mostram que, nos espectros de AO, são os vales que se mantêm iso-energéticos com o campo ligante e não os picos.

Nota-se, também, uma inclinação dos espectros de AO, possivelmente devido à longa cauda da absorção do íon Cr^{6-}, que possui uma forte banda no ultravioleta em ~360 nm (Fig. 12) [Tischer, 1968]. Por essa razão, o vidro produzido em ambiente oxidante apresenta uma coloração amarela [Tomozawa e Doremus, 1977]. Trata-se de uma banda de transferência de carga devido à interação na qual a carga eletrônica é transferida dos oxigênios para o íon Cr^{6-} [Kisilev e Reisfeld, 1984] provocada pela radiação na região UV.

Os valores de Dq/B típicos para os vidros boratos estão situados no diagrama de TS na região de campo forte numa faixa onde Δ~15900 cm^{-1} [Fuxi, 1986]. O vidros fosfatos localizam-se em campos menos intensos, com Δ em torno de 15100 cm^{-1}, e os silicatos situam-se numa região intermediária (Δ~15300 cm^{-1}). Para o íon livre, B = 918 cm^{-1} [Tanabe e Sugano, 1954]. Em sólidos, $B < B_{\text{íon livre}}$, e ao contrário de Dq, para os vidros citados, $B_{borato} < B_{silicato} < B_{fosfato}$ [Fuxi, 1986]. Em comparação com

outros vidros boratos, nas amostras aqui estudadas os íons Cr^{3+} estão localizados majoritariamente em sítios octaédricos com distorções em que as intensidades de campo têm valores de Dq/B entre 1,8 e 2,4. As bandas de AO do íon Cr^{3+} nos vidros boratos caracterizam-se por se apresentarem mais largas do que nos vidros silicatos e fosfatos. A largura das transições aumenta ao longo da série fosfato < silicato < borato, implicando em que os íons Cr^{3+} nos boratos ocupam um intervalo maior de sítios [Andrews, 1981]. Na verdade, análises químicas efetuadas indicaram uma contaminação de silício nas amostras, incorporado durante o processo de fusão dos vidros.

A adição de antimônio na composição do vidro-base E12 (amostra CrSb), para fins de redução dos íons de cromo, provoca um deslocamento das bandas de AO da ordem de 250 nm em direção a comprimentos de onda maiores, em relação à amostra E12Cr, observado nos espectros da figura 11. Esse pequeno deslocamento deve-se à abertura da rede vítrea provocada pelo enfraquecimento de ligações devido à presença do íon Sb^{3+} na rede. A introdução de maior desordem na rede deve-se ao seu grande raio iônico (0.90 Å), que distorce os sítios octaédricos, pois a presença de cátions com altos números de coordenação resulta em estruturas vítreas mais abertas [Rasheed, 1991]. Devido ao seu tamanho, ao se acomodar na estrutura, ocupa um grande espaço, distendendo a rede vítrea e resultando em rede mais aberta. Com o afastamento dos ligantes e consequente aumento da distância entre cromo e oxigênio, os íons Cr^{3+} passam a ocupar sítios de intensidade de campo cristalino mais baixa, pois o campo eletrostático sobre o íon diminui. Essa situação reflete-se no espectro de AO com bandas deslocadas em direção à energias menores. Na figura 24, encontram-se indicados no diagrama de TS as intensidades de campo ligante válidas para as amostras E12Cr e CrSb. Pelo diagrama de TS vê-se que níveis de energia mais baixos estão associados a campos cristalinos menos intensos. A série ordenada de intensidade dos campos ligantes $Dq_{fosfato} < Dq_{silicato} < Dq_{borato}$ [Karapetyan, 1963; Andrews, 1981; Fuxi, 1986], produzidos por íons coordenados, refletem o efeito do tamanho do raio iônico ligante [Andrews, 1981]. Nos silicatos as distâncias entre cromo e oxigênio são menores do que nos fosfatos [Kisilev e Reisfeld, 1984]. Podemos, assim, projetar vidros com sítios previamente escolhidos na faixa de intensidades de campo cristalino

desejada selecionando-se elementos químicos adequados, tanto formadores como modificadores, ou seja, podemos mudar propriedades ópticas utilizando-se de propriedades físicas como o tamanho dos íons.

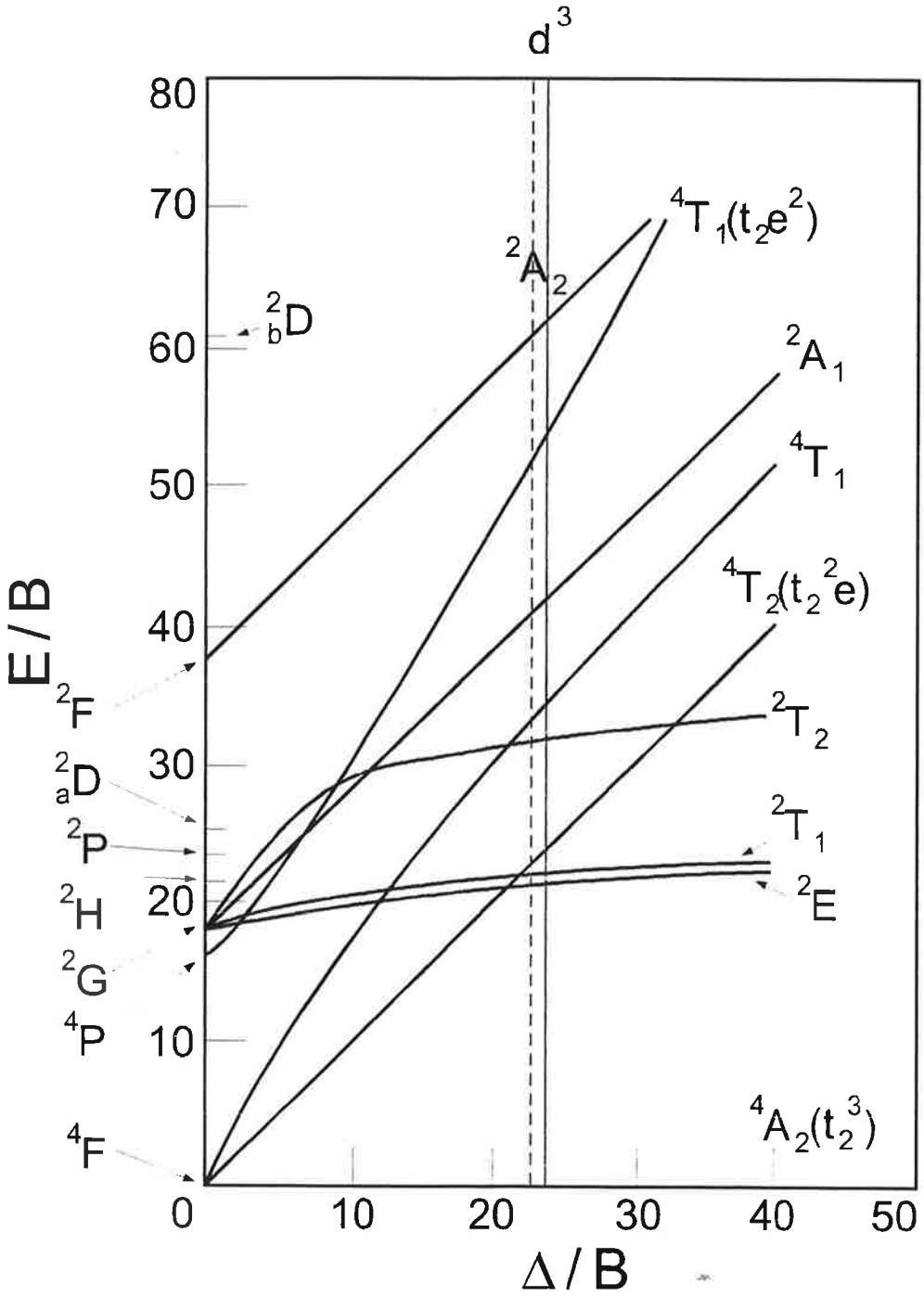


Fig. 24 - Localização no diagrama de TS dos níveis de energia dos íons Cr^{3+} para as amostras de vidro sem redutor, E12Cr (linha tracejada) e com antimônio como substância redutora, CrSb (linha cheia).

No espectro de fluorescência do Cr^{3+} da amostra CrSb (Fig. 15) não se visualiza a linha R, denotada para a transição $^2E \rightarrow {}^4A_2$ [Andrews, 1981], sendo todas as emissões observadas originadas no nível $^4T_2$. A localização da banda de emissão no espectro, em 776 nm, em relação à transição correspondente no espectro de AO, em 633 nm (Fig. 11b), ou seja, $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2 \neq {}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, mostra o efeito do deslocamento de Stokes [Andrews, 1981]. A transição envolvendo ^2E é proibida por spin, dando origem à linha estreita (linha R), enquanto a banda larga de emissão $^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$ é uma transição permitida por spin [Andrews, 1981; Rasheed, 1991]. Os íons Cr^{3+} em nossas amostras ocupam majoritariamente sítios com Dq para as quais o nível ^2E situa-se abaixo do nível $^4T_2$, como pode ser visto na figura 24 e portanto o nível ^2E deveria dar origem à linha-R no espectro de emissão, o que não foi observado. Uma provável explicação estaria no fato de Dq/B para nossas amostras assumirem valores na região do diagrama de TS tais que os níveis ^2E e $^4T_2$ estão muito próximos, ocorrendo uma mistura das funções de onda dos respectivos estados [Yamaga, 1989 e 1990]. Com essa mistura de estados, não observamos a emissão de ^2E. Uma forma de se detectar a linha R, sugerida por Andrews [1981], é excitar a amostra utilizando comprimentos de onda menores, pois assim seria selecionada uma fração maior de íons em sítios de campos mais altos, uma vez que um valor maior de Dq determina uma maior separação das energias dos estados $^4T_2$ e ^2E, como pode ser vista no diagrama à figura 5.

O efeito da mistura de estados levando a uma perda de definição nas linhas, é notado mais claramente no espectro de AO correspondente ao vidro CrSb (Fig. 11b). Além de se observar um alargamento da banda $^4T_2$ em relação ao vidro E12Cr dopado sem a adição de redutores, devido à maior desordem na estrutura provocada pela presença de íons Sb^{3-} em função de seu tamanho, não se discriminam muito claramente as transições relacionadas a ^2E e $^2T_1$. Essa maior indefinição em relação ao E12Cr justifica-se pela maior mistura das funções de onda dos estados ^2E, $^2T_1$ e $^4T_2$ uma vez que a referência no diagrama de TS se desloca, na amostra CrSb, em direção a valores de Dq/B menores, onde as energias dos três estados estão mais próximas do que para o caso da amostra E12Cr para a qual é possível reconhecer as transições estreitas, apesar de muito fracas. O argumento é reforçado pelo fato do nível $^2T_1$ ser menos evidente

ainda do que o nível ^2E no espectro da amostra CrSb, em razão da superposição com o nível $^4T_2$.

No espectro de excitação do cromo no vidro CrSb (Fig. 16) podemos ver que a emissão de $^4T_2$ é mais eficiente se excitarmos a amostra em comprimentos de onda maiores. Como é observado decaimento para o estado fundamental apenas através de $^4T_2$, a desexcitação de $^4T_1$ ocorre por intermédio de $^4T_2$ através de uma relaxação não radiativa, via fônons [Fuxi, 1986] em que os fótons de excitação perdem energia para a rede.

Vemos na figura 14b que o espectro de AO do vidro CrNdSb, contendo ambos os íons de Cr^{3+} e Nd^{3+}, corresponde à soma dos espectros dos vidros CrSb (Fig. 11b) e E12Nd (Fig.14a), contendo os íons isoladamente. Os parâmetros Dq, no vidro dopado com Cr^{3+} e no vidro com Cr^{3+} + Nd^{3+} têm os mesmos valores sugerindo que a adição de Nd^{3+} pouco afeta a intensidade do campo cristalino, significando que a presença desses íons não perturba o sítio onde o íon Cr^{3+} se encontra localizado, apesar de possuir grande raio iônico (1,740 Å). Como se trata de um íon com alta coordenação, não sendo possível encontrá-lo no tetraedro devido ao seu grande raio iônico, fica incorporado no vidro em posições intersticiais.

V.2- Identificação dos sítios presentes nas amostras de vidro aluminoborato de bário, por ressonância paramagnética eletrônica.

O íon Fe^{3+}, extensamente estudado na literatura [Castner, 1960; Loveridge e Parke, 1971], possui linhas de ressonância em g_1, g_3 e na região de g_4, relativas às componentes do íon em diferentes sítios. Desde o trabalho pioneiro de Sands [1955] de RPE em vidros, as linhas têm-se mostrado presentes nos espectros de vidros silicatos, boratos e fosfatos [Loveridge e Parke, 1971], sendo uma presença difícil de ser eliminada nos vidros, em geral. Todas as amostras estudadas mostram espectros dos íons Fe^{3+} introduzidos acidentalmente no processo de obtenção das amostras.

Detectamos a presença, por RPE, de mais de uma espécie paramagnética de íons cromo nos vidros.

Segundo Karapetyan [1963] as linhas de ressonância do íon Cr^{3+} têm valores similares aos do íon Fe^{3+}, o qual possui uma camada $3d^5$ e mostra linhas de ressonância em g_1, g_3 e g_4. Na figura 25 encontram-se ilustrados os espectros típicos de RPE do Fe^{3+} e Cr^{3+}.

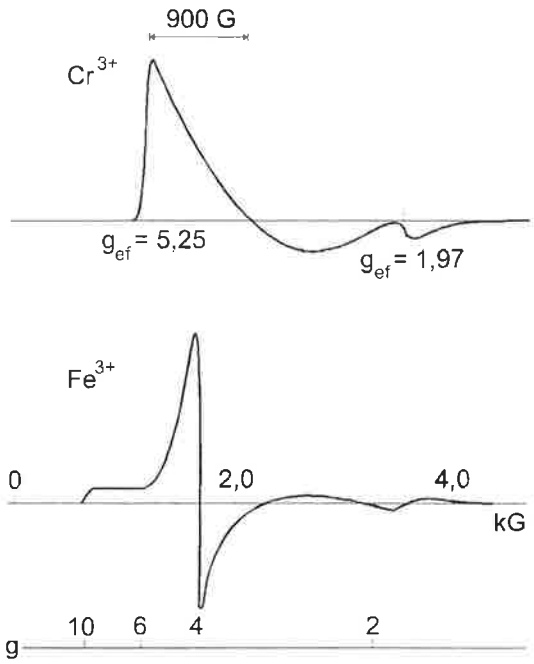


Fig. 25 – Espectros de RPE típicos de íons Cr^{3+} em vidros silicatos [Landry, 1967]e íons Fe^{3+} em vidros silicatos e boratos [Loveridge e Parke, 1971].

Os espectros de RPE das amostras E12Cr (Fig. 19) e CrSb (Fig. 20) mostram nitidamente a presença de um ombro em g_2, relacionado ao Cr^{3+}. Essa linha deve-se à absorção de íons Cr^{3+} isolados, em sítios com uma componente do campo cristalino de simetria rômbica [Landry, 1967; O'Reilly, 1962]. Os dois dubletos de Kramers encontram-se misturados nesse campo [Landry, 1967; Iwamoto e Makino, 1980] e a absorção em g_2 atribuída à mistura dos dubletos pode ser observada devido à

probabilidade de transição para $|\Delta Ms| = 3$ ser diferente de zero [Iwamoto e Makino, 1980].

Os íons Cr^{3+} isolados, em sítios octaédricos distorcidos, originando a linha g_2, pode ser explicada pela localização dos íons em posições intersticiais na estrutura do vidro, compensando a carga nas vizinhanças. Tal localização é análoga à do alumínio Al^{3+} intersticial, que cumpre a mesma função nessa posição. Da mesma forma que o Al^{3+}, e também do íon Fe^{3+}, o íon Cr^{3+} pode alojar-se no tetraedro de BO_4, mas como ocupa principalmente sítios com 6 oxigênios formando coordenação com o íon, a posição assumida reside nas proximidades de estruturas de duplo tetraedro B_2O_7 e um triângulo BO_3 com um oxigênio terminal NBO, como mostra o esquema da figura 26. Em vista da variedade de combinações possíveis de estruturas presentes em vidros, existem várias outras possibilidades de alocação dos íons Cr^{3+} no vidro e que mantêm a simetria octaédrica.

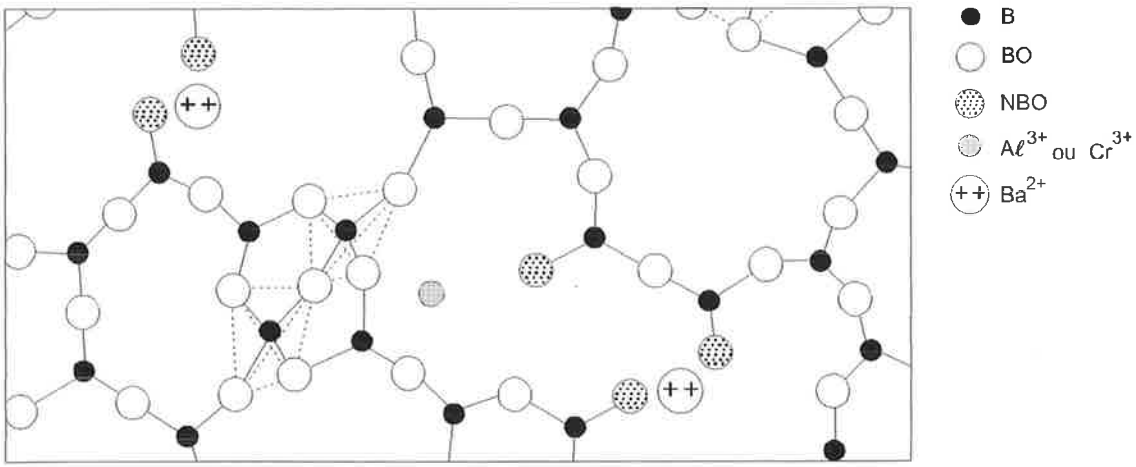


Fig. 26 – Representação esquemática bi-dimensional para a incorporação do íon Cr^{3+} na estrutura do vidro aluminoborato de bário.

O modelo sugerido para a estrutura do vidro aluminoborato de bário nas proximidades do íon Cr^{3+} isolado que origina as linhas nos espectros de RPE é visto em detalhe na figura 27. O íon Cr^{3+} é atraído pela dupla carga negativa proveniente de

cada um dos tetraedros e pela carga do oxigênio NBO no vértice de um triângulo, contribuindo dessa forma para assegurar a neutralidade elétrica local, com sua carga 3+. A simetria octaédrica formada pelos oxigênios não é perfeita, apresentando distorções que variam de sítio para sítio devido à estrutura desordenada do vidro.

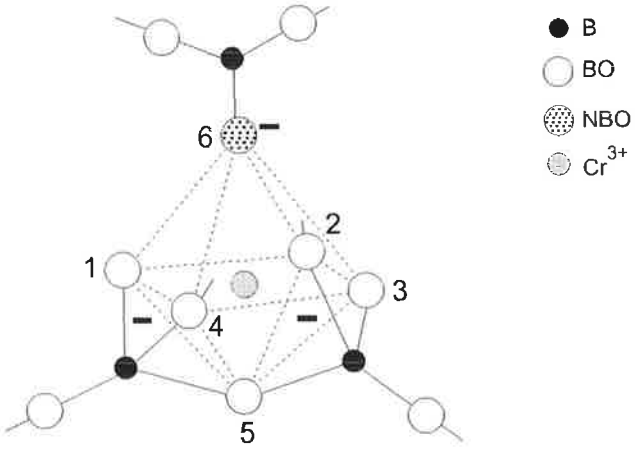


Fig. 27 – Modelo para o sítio octaédrico no vidro aluminoborato de bário para a localização do íon Cr^{3+}, compensando a carga nas vizinhanças de um duplo tetraedro $B_2O_7^{2-}$ e um triângulo BO_3 com um oxigênio NBO^-. Os oxigênios 1, 2, 3 e 4 são os oxigênios equatoriais e 5 e 6, os oxigênios polares do octaedro.

Na região de g_4, coincidindo com a linha de íons dimerizados de Fe^{3+}, a fraca absorção tem sido associada principalmente a pares de íons Cr^{3+}—Cr^{3+} acoplados por interação de troca [Karapetyan, 1963; Landry, 1967]. Nessa interação os pares de spin estão acoplados por forças de troca [Statz, 1961]. Fournier [1971], Fuxi [1982] e Wenbiao [1985] também chegaram a essa conclusão para o cromo estudando a variação das linhas g_2 e g_4 com a quantidade de Cr_2O_3 nas amostras. O'Reilly e McIver [1962] já tinham explicado essa linha em termos de tal interação entre pares, nos espectros obtidos de catalisadores aluminocrômicos.

O espectro atribuído a pares de íons Cr^{3+} pode ser descrito por um hamiltoniano de spin para dois íons Cr^{3+} individuais 1 e 2, incluindo termos de troca de spin, dada por [Landry, 1967; Fournier, 1971]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + J\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + D(\,3S_{1z}S_{2z} - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\,) + E(\,S_{1x}S_{2x} - S_{1y}S_{2y}\,) \qquad (16)$$

O termo $J\mathbf{S}_1.\mathbf{S}_2$ descreve as interações entre os dois íons e é denominado de termo de troca isotrópica. Os termos envolvendo D e E descrevem as contribuições de distorções anisotrópicas axial e rômbica, respectivamente, sendo mais fracas do que a parte isotrópica da interação de troca.

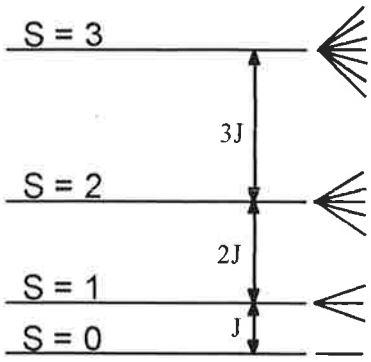
Como o desdobramento Zeeman na ressonância predomina sobre os efeitos de estrutura fina, de acordo com os espectros obtidos, consideramos apenas as interações de Zeeman e de troca isotrópica entre os pares. Com isso, temos

$$\mathcal{H} = J\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + 2\beta\mathbf{H} \cdot (\,\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2\,) \qquad (17)$$

Os autovalores de energia podem ser calculados por [Landry, 1967]

$$E = \frac{1}{2}J\left[S(S+1) - S_1(S_1+1) - S_2(S_2+1)\right] + g_e\beta H M_S. \qquad (18)$$

O termo em J no hamiltoniano de spin que acopla os dois spins 3/2 do cromo para formar estados de spin total S = 3, 2, 1 ou 0 resulta em energias $6J$, $3J$, J e 0, respectivamente. O termo restante, de interação com o campo magnético, separa cada multipleto S em $(2S+1)$ níveis com energia $g\beta HM_s$, onde M_s é a projeção de **S** na direção do campo magnético aplicado [Fournier, 1971]. Se J é positivo (acoplamento antiferromagnético), o estado de menor energia é S = 0, S = 1 é J vezes mais alto em energia, S = 2 é $3J$ mais alto e S = 3 é $4J$ vezes mais [Owen, 1961]. O esquema de níveis de energia resultante é mostrado na figura 28.



$$J\mathbf{S}_1.\mathbf{S}_2 \quad + \quad g\beta\mathbf{H}.\mathbf{S}$$

Fig. 28 - Esquema de níveis de energia para pares de íons Cr^{3+} acoplados por interação de troca [Landry, 1967].

Tomando J muito grande, de tal maneira que, sendo maior que a separação Zeeman, nenhuma transição é induzida entre níveis de S diferentes, as transições permitidas $\Delta Ms = \pm 1$ para cada multipleto S ocorrem todas em g = 2,0 [Landry, 1967]. Assim, o espectro de pares obtido experimentalmente é consistente com uma interação de troca isotrópica entre íons de Cr^{3-}.

Um modelo para a localização estrutural dos pares de íons Cr^{3-} nos vidros aluminoboratos de bário encontra-se representado na figura 29. Localizado em posições intersticiais próximo a dois duplos tetraedros B_2O_7, o par compensa a carga de um duplo tetraedro $B_2O_7^{2-}$ contendo dois oxigênios NBO^-, configurando 4 das cargas negativas necessárias para atrair o par de íons de cromo, com carga total 6+. As duas cargas restantes que faltam para satisfazer a condição de neutralidade de cargas local, provém do tetraedro BO_4^-, pertencente à outra estrutura $B_2O_7^{2-}$, que possui um oxigênio terminal NBO^-.

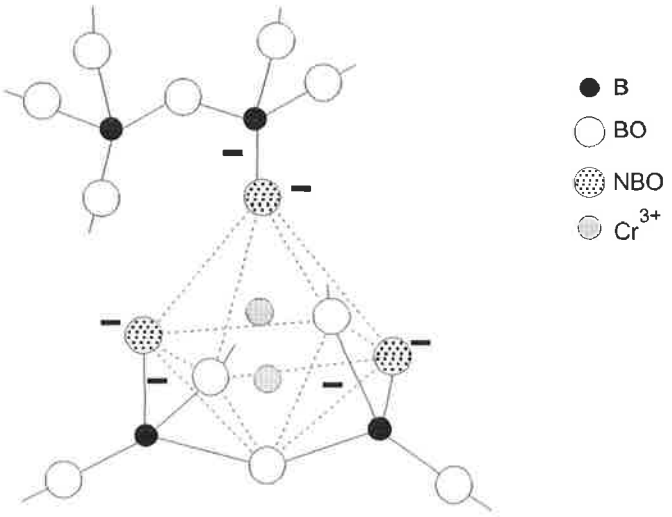


Fig. 29 – Modelo proposto para a estrutura do vidro aluminoborato de bário na vizinhança dos pares de íons Cr^{3+}.

A linha estreita de absorção em g_5 é atribuída a íons Cr^{5+} isolados [Karapetyan, 1963; Landry, 1967; Iwamoto, 1980]. O comportamento dessa linha nos vidros E12Cr e CrSb mostra uma forte dependência da presença dos íons cromo pentavalentes com as condições de fusão das amostras. Notamos que a absorção desses íons é bem menor na amostra CrSb (Fig. 20), contendo adicionalmente uma substância redutora e com a fusão tendo sido efetuada com o cadinho tampado, do que quando obtida sob condições atmosféricas, oxidantes (espectro 19, da amostra E12Cr), sucedendo-se o contrário com a linha do Fe^{3+}, na região de baixo campo magnético, em g_3, o que pode ser uma indicação de uma interação entre os íons de cromo e de ferro. Uma análise nessa direção é feita no Capítulo V.3, a seguir. A assimetria da linha é explicada pela anisotropia do fator g do Cr^{5+} em vidros [Garif'yanov, 1963].

Os níveis de energia para os íons Cr^{5+}, de configuração eletrônica $3d^1$, para os quais o spin total é S = 1/2, são análogos aos do Ti^{3+}, bem conhecidos [Griscom, 1980]. O estado eletrônico $^{2S+1}L_J$ de mais baixa energia do íon livre, determinado a partir da regra de Hund e do Princípio de exclusão de Pauli, tem como valor do

momento angular orbital total L = 2 e do momento angular total J = 3/2. Assim, o nível fundamental do íon Cr^{5+} livre é definido como $^2D_{3/2}$. O campo de simetria octaédrica separa o nível orbital 5 vezes degenerado em um orbital dubleto e um tripleto de menor energia (Fig. 30), separados por uma quantidade Δ. Um campo cristalino adicional de menor simetria remove a degenerescência orbital. Tomando essa contribuição como uma distorção tetragonal, sendo $\mathcal{H}_{octaédrico} >> \mathcal{H}_{tetragonal}$ e $\mathcal{H}_{SO}$, a separação do tripleto em um singleto e um dubleto, desprezando a interação $\mathcal{H}_{SO}$, assume o valor (9A + 60B) [Orton, 1968].

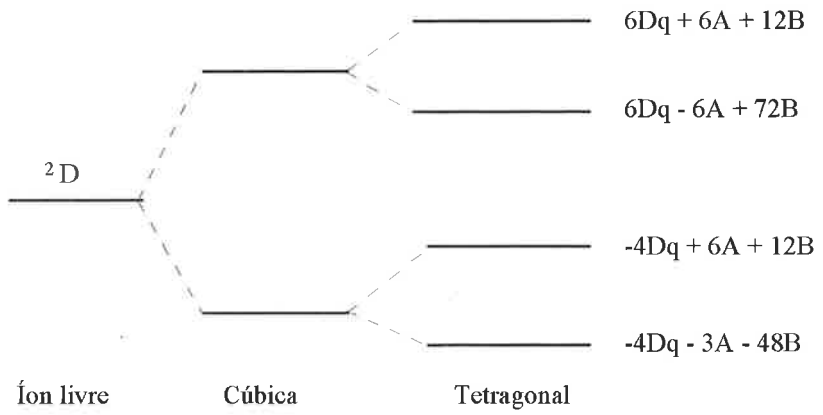


Fig. 29 - Desdobramento dos níveis da configuração $3d^1$ em campos de simetria octaédrica e tetragonal [Orton, 1968].

V.3- Transferência de carga entre íons nos vidros aluminoboratos de bário

Na síntese das amostras a questão principal foi obter a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+}. Como mostra o espectro de AO da Fig. 11a referente à amostra E12Cr, a fusão do vidro em contato com o ar foi realizada em condições oxidantes para os íons Cr^{3+}, adicionados como Cr_2O_3, resultando em vidro com grande quantidade de íons Cr^{6+}, os quais absorvem em ~27900 cm^{-1}, na região UV (Fig. 12). Devido à intensa absorção desses íons, a banda correspondente à transição $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ do íon Cr^{3+} não aparece. Sob condições redutoras, o vidro resultante CrSb mostra no espectro de AO a diminuição dos íons Cr^{6+}, tornando visível a banda $^4T_1$, em 23000 cm^{-1} (Fig. 11b).

Nas medidas de RPE das amostras contendo cromo, E12Cr e CrSb (Figs. 19 e 20), foi detectada a presença de íons Cr^{5+} através da linha denotada por g_5. A presença desses íons nos vidros é favorecida pela influência da impureza de ferro nas amostras. Nos vidros óxidos, os principais estados de valência do cromo são Cr^{3+} e Cr^{6+}, sendo que o estado pentavalente é considerado raro em sólidos [Griscom, 1980] e o tetravalente instável à temperatura ambiente [Iwamoto e Makino, 1980]. No processo de fusão dos vidros em condições oxidantes, os íons Cr^{3+} são promovidos a estados de valência 6+. É esperada uma oxidação marcante dos íons Fe^{2+} pelos íons Cr^{6+}, determinada pela posição dos dois elementos na tabela de potencial de oxidação (Tab. 1), com base em uma regra prática na qual o Fe^{2+} e o Cr^{6+} são incompatíveis no mesmo vidro [Bamford, 1977]. A presença de Cr^{6+} na amostra E12Cr foi constatada por AO (Figs. 11 e 12) e a de Fe^{3+} por RPE (Figs 19 a 22). A ocorrência da oxidação prevista, do Fe^{2+} para Fe^{3+}, por íons de cromo hexavalente com conseqüente redução do Cr^{6+} pelo íon Fe^{2+} resultando em Cr^{5+}, é uma possível explicação para a presença desses íons, observada através da técnica de RPE.

A diminuição da linha g_5 no vidro produzido sob condições redutoras CrSb (Fig. 20) em relação ao vidro E12Cr, obtido nas condições atmosféricas e sem adição de substâncias redutoras (Fig. 19), evidencia a ocorrência de um processo de

transferência de carga, envolvendo, no mínimo, íons de cromo e de antimônio. No entanto, a intensidade da banda de RPE em g_2 dos íons Cr^{3+} nos dois espectros não mostra alteração significativa. Correlacionando as intensidades dessas linhas em g_2, atribuídas a íons Cr^{3+} isolados, dos vidros E12Cr e CrSb, com as dos espectros de AO correspondentes (Fig. 11), observamos que as intensidades das bandas de AO dos íons Cr^{3+} nesses vidros também são equivalentes. Isso indica que a concentração de íons de cromo no estado trivalente mantém-se constante com a adição de um redutor. Na adição do antimônio como uma substância redutora, sabemos pela posição desse elemento na tabela 1 em relação ao cromo, que os íons de cromo são reduzidos pelo antimônio e pode ter ocorrido a redução de íons Cr^{5+} para Cr^{3+} e de Cr^{3+} para Cr^{2+}, mantendo-se desse modo a quantidade de íons Cr^{3+} no vidro. O comportamento da linha g_5, nos espectros de RPE das figuras 19 (amostra sem redutor) e 20 (amostra com redutor) mostra que a possibilidade dos íons Cr^{6+} terem se reduzido para íons Cr^{5+} com a introdução de antimônio é pequena, pois diminuiu substancialmente de intensidade. Por outro lado, a linha g_2 do ferro é bastante intensificada implicando, novamente com base na tabela de oxidação, que o antimônio atua nesse caso como elemento oxidante em relação ao ferro, favorecendo a reação $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Utilizando zinco como agente redutor, observado através da RPE da pérola PCrZn (Fig. 9), vê-se que a redução do Cr^{5+} não é tão efetiva, com a linha g_5 permanecendo intensa mesmo com a adição dessa substância. O antimônio privilegia a redução de íons Cr^{6+} e Cr^{5+} presentes nas amostras. Apesar da redução ter sido apenas parcial, a adição de óxido de antimônio assegura maior proporção de íons Cr^{3+}. No entanto, os caminhos de redução dos íons de cromo envolvem também íons de antimônio e de ferro e a presença dessa multiplicidade de espécies nos vidros determina a complexidade dos mecanismos de transferência de carga envolvidos.

Além da série de oxidação, uma outra orientação para compreensão do envolvimento dos vários elementos multivalentes na redução dos íons cromo, e da maior eficiência de um elemento redutor em relação a outro é fornecida pelo trabalho de Xiang e Cable [1997] que se baseia em uma escala de variação da energia livre de Gibbs associada a cada elemento,

$$\Delta G_{Fe} < \Delta G_{Sb} < \Delta G_{Ce} < \Delta G_{Mn} < \Delta G_{Co} < \Delta G_{Ni}$$

onde cada elemento à esquerda pode reduzir qualquer elemento à direita.

Os processos de redox desempenham papel importante também na obtenção de um vidro homogêneo livre de bolhas [Schreiber, 1986]. Notamos que a adição de Sb_2O_3 e ZnO nas amostras forneceram vidros com menos quantidade de bolhas, em particular na utilização de zinco, que proporcionou além disso um vidro com melhor qualidade óptica. Quando o vidro se encontra sob fusão em atmosfera ambiente, à medida que a massa fundente é aquecida, o antimônio muda do estado Sb^{5+}, forma que prevalece em temperaturas abaixo de 1100°C, para Sb^{3+}, predominante acima de 1300°C [Bamford, 1977]. A eliminação das bolhas está associada a essa mudança, pois no processo, ocorre liberação de gás oxigênio, que arrasta consigo gases dissolvidos na massa fundente. No resfriamento, a mudança do estado Sb^{3+} para Sb^{5+} requer a absorção de oxigênio das bolhas remanescentes, reforçando a diminuição da presença destas no vidro.

V.4- Observação da transferência de energia entre os íons Cr^{3+} e Nd^{3+} em vidros aluminoboratos de bário

A investigação de impurezas sensitizadoras é um problema no estudo dos vidros luminescentes ativados por elementos de terras-raras que vem sendo estudado desde a década de 60, particularmente os vidros de laser de neodímio. A dinâmica do processo de transferência de energia baseia-se em bombear os elétrons do íon sensitizador Cr^{3+} e utilizar a emissão laser do íon ativador Nd^{3+} via processo de transferência da energia de excitação [Karapetyan, 1965; Patek, 1970].

Na introdução de impurezas coativadoras busca-se íons que [Karapetyan, 1965]

1) não absorvam ou impliquem na extinção da luminescência do íon ativador,

2) apresentem bandas de emissão largas e intensas nas janelas de absorção do íon ativador,

3) sejam capazes de transferir efetivamente a energia de excitação para o íon ativador na região de absorção deste.

O desdobramento dos níveis de energia do íon Cr^{3+} pelo campo cristalino, conhecido através dos espectros de AO, é tal que o nível responsável pela emissão fluorescente desse íon, o nível $^4T_2$, se encontra um pouco acima do nível metaestável do Nd^{3+} ($^4F_{3/2}$). A figura 30 ilustra a estrutura dos níveis de energia do íon Cr^{3+} com relação aos níveis do Nd^{3+}, derivados a partir dos espectros de AO das amostras de vidro CrSb e E12Nd, respectivamente. Esta situação é favorável à ocorrência da transferência de energia do cromo para o neodímio.

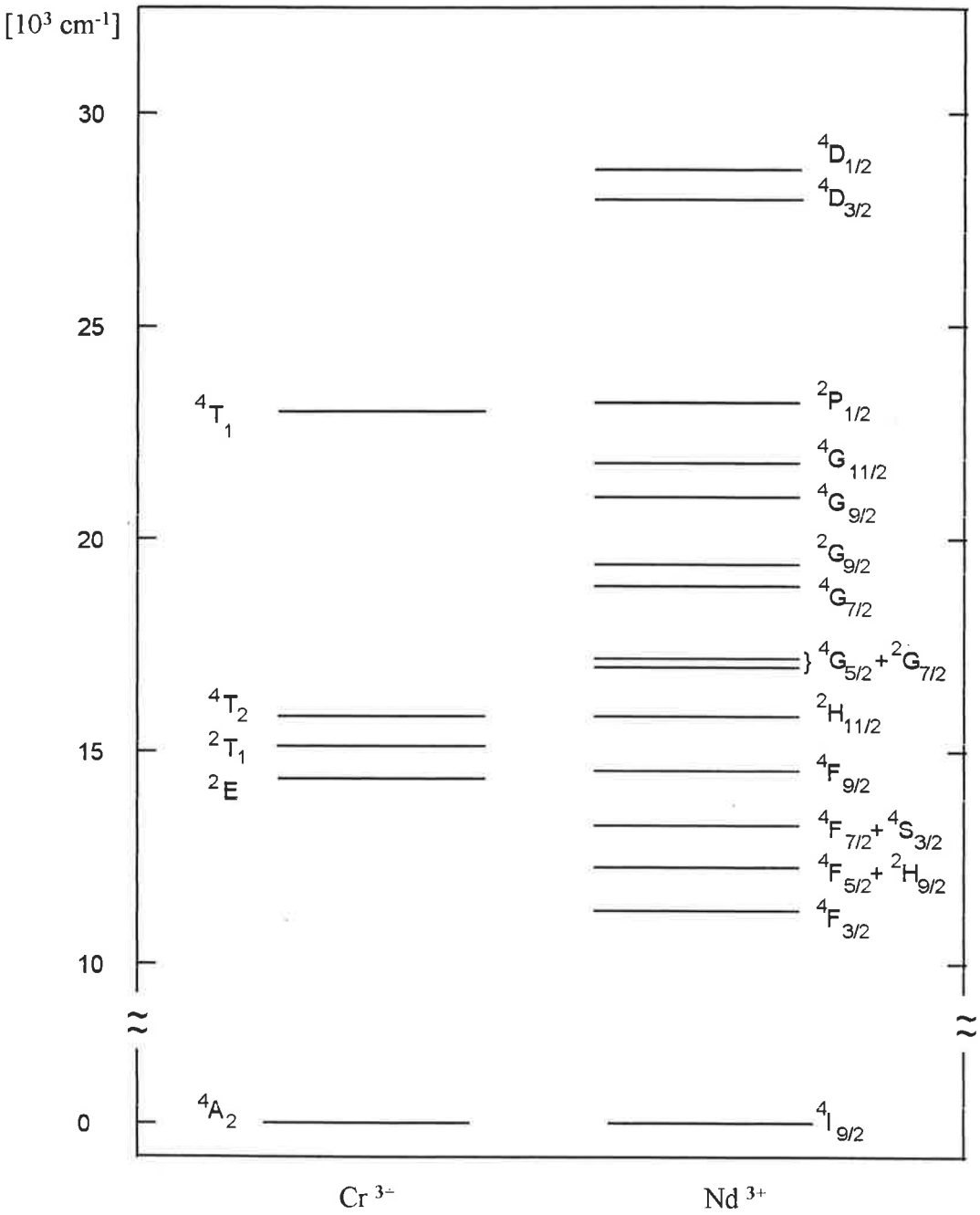


Fig. 30 - Diagrama de níveis de energia do íon Cr^{3+} em relação aos níveis do íon Nd^{3+} em uma matriz de vidro aluminoborato de bário $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$ (mol%).

Comparando as figuras 14a e 15 vemos que há uma superposição da banda larga de emissão do Cr^{3+} centrada em 776 nm com a região das linhas de absorção $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$ do Nd^{3+}, essencial para a ocorrência de TE radiativa ou não-radiativa Cr $\rightarrow$ Nd [Weber, 1971]. A verificação da presença desse tipo de interação entre os íons pode ser feita através da excitação da amostra contendo ambos os íons, na região de absorção do Cr^{3+} onde o íon Nd^{3+} não possui linhas de absorção, enquanto se observa a fluorescência do Nd^{3+}. Entretanto, examinando somente as medidas de espectroscopia dos íons Cr^{3+} nos vidros CrSb e CrNdSb observamos as evidências de TE.

No espectro de emissão da amostra duplamente dopada CrNdSb (Fig. 17), observamos uma interação dessa natureza entre os íons. A amostra foi excitada na banda de absorção do Cr^{3+}, $^4T_2$, na qual os comprimentos de onda de emissão percorridos, de 680 a 900 nm, abrangem essencialmente a região de emissão fluorescente dos íons Cr^{3+}. Houve uma diminuição da fluorescência dos íons Cr^{3+} nas regiões do espectro de emissão em torno de 735, 798 e 848 nm, significando que o número de fótons com esses comprimentos de onda emitidos pelo Cr^{3+} que atingem o detetor diminuiu, com relação à emissão da amostra CrSb (Fig. 15), simplesmente dopada. Comparando a disposição dessas estruturas com o espectro de AO do Nd^{3+} (Fig. 14a), é possível concluir, tomando-se as posições dos vales, que os fótons com essas freqüências determinadas emitidos pelos íons Cr^{3+} foram absorvidos pelos íons Nd^{3+}, uma vez que as freqüências confrontadas são características de transições dos íons Nd^{3+} evidenciando a transferência de energia do cromo para o neodímio [Vergara, 1992]. Além disso, a redução observada na intensidade da banda de emissão do Cr^{3+} quando em presença do Nd^{3+}, em si, é um indicativo de TE [Li, 1993].

Em uma leitura mais detalhada das posições dos vales referidos, relacionadas na tabela 5, denotados por α, β e γ, nota-se que há um deslocamento em relação às posições das bandas correspondentes no espectro de AO. Atribuímos tais desvios ao efeito das antiressonâncias de Fano originadas na interação dos níveis mais estreitos do Nd^{3+} com a larga banda de emissão do Cr^{3+}, tratados por Strek e colaboradores [1983] como análogo ao deslocamento Lamb (Lamb *shift*). A tabela relaciona os deslocamentos de Lamb das linhas de antiressonância do Nd^{3+} no espectro de emissão

do Cr^{3+}. No caso de nossos vidros os deslocamentos de Lamb são todos positivos nessa região, conforme indicado nessa tabela.

Tab. 5 - Posições dos vales de antiressonâncias Fano do Nd^{3+} sobrepostos ao espectro de emissão do cromo na amostra CrNdSb, e os correspondentes deslocamentos de Lamb.

	Vale		Pico (AO)		Deslocamento
	λ (nm)	N.O. (cm^{-1})	λ (nm)	N.O. (cm^{-1})	de Lamb (cm^{-1})
α ($^4F_{3/2}$)	848	11800	891	11220	+580
β ($^5F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$)	798	12500	815	12270	+230
γ ($^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$)	735	13600	755	13250	+350

N.O. – Número de Onda

No espectro de excitação do vidro codopado CrNdSb (Fig. 18) em que se excitou a amostra com energias de comprimento de onda entre 300 e 700 nm, medindo-se a fluorescência na linha de emissão dos íons Cr^{3+}, em 776 nm, observa-se que as bandas de absorção $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ do íon Cr^{3+} também apresentam estruturas cuja disposição se assemelha com as bandas de absorção do íon Nd^{3+} nessa região. Novamente, as posições dos vales não coincidem com as posições das transições correspondentes no espectro de AO (Fig. 14a), devido ao mesmo fenômeno atribuído às estruturas observadas no espectro de emissão dessa amostra. Vemos através dos vales a parte superior do diagrama níveis de energia do neodímio transparecendo no espectro de excitação da amostra CrNdSb, e no espectro de emissão desta, a parte inferior. No espectro de excitação observamos a ocorrência de algumas antiressonâncias com deslocamentos de Lamb negativos. Segundo Strek e colaboradores [1983], existe uma relação entre as áreas dos vales e o fator de *overlap* para a TE Cr → Nd. A tabela 6 mostra os estados do neodímio responsáveis por essa

interação com o estado $^4T_2$ do Cr^{3+}, observadas como vales de antiressonâncias no espectro de excitação, em comparação com as posições das bandas respectivas observadas no espectro de AO, e a grandeza do deslocamento de Lamb. As estruturas visualizadas em comprimentos de onda maiores não foram incluídas por serem muito fracas e de atribuição incerta.

Tab. 6 - Posições dos vales de antiressonâncias Fano do Nd^{3+} no espectro de excitação do cromo no vidro CrNdSb e os deslocamentos de Lamb correspondentes.

	Vales		Picos (AO)		Deslocamento
	λ (nm)	N.O.(cm^{-1})	λ (nm)	N.O. (cm^{-1})	de Lamb (cm^{-1})
A ($^2P_{1/2}$)	426	23474	431	23220	+254
B ($^4G_{11/2}$)	453.6	22046	459	21800	+246
C ($^2G_{9/2}$)	520	19231	515	19400	-169
D ($^4G_{7/2}$)	542	18450	529	18900	-450
E ($^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$)	569.3	17565	588	17000	+565

N.O. – Número de Onda

CONCLUSÕES

Amostras de vidro $20Al_2O_3 \bullet 50B_2O_3 \bullet 30BaO$ dopados com cromo e neodímio foram preparadas sob diferentes condições e estudadas por AO e RPE para caracterizar os íons de cromo apresentando diferentes estados de oxidação. O íon Cr^{6+} exibe apenas uma banda de transferência de carga no espectro de AO, em 27000 cm^{-1} e o Cr^{5+}, manifesta-se através de uma linha no espectro de RPE, em g = 1,97. O íon Cr^{3+} apresenta duas bandas de AO, respectivamente localizadas em 15800 cm^{-1} e 23000 cm^{-1} correspondentes às transições $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ e $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ respectivamente, e linha de RPE em g = 5,15 , enquanto os pares Cr^{3+} - Cr^{3+} contribuem para a linha em g = 2,0. A formação desses íons foi induzida pelo ambiente oxidante de fusão durante a obtenção das amostras. As condições de fusão propícias à obtenção de vidros dopados com cromo, com maior proporção de íons Cr^{3+} ocorreram com a adição de óxido de antimônio à composição, atuando como substância redutora dos íons de maior estado de valência. Houve uma pronunciada diminuição da absorção óptica no ultravioleta e da linha de RPE em g = 1,97 , indicando a diminuição desses íons de maior valência. No entanto, as condições redutoras utilizadas, apesar de privilegiarem a redução dos íons Cr^{5+} e Cr^{6+} não foram suficientes para eliminar a presença desses íons, existindo ainda fatores oxidantes na fusão das amostras.

Há formação de pares de cromo nas amostras, detectados por RPE, apesar da concentração relativamente baixa do dopante. Um tempo maior de fusão provavelmente permitiria maior homogenização do líquido fundente formador do vidro.

O espectro de absorção óptica dos íons Cr^{3+} observado pode ser interpretado assumindo coordenação octaédrica dos oxigênios ligantes . Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano foi determinada, para a amostra contendo apenas cromo, a intensidade de campo ligante 16150 cm^{-1} , que varia com a adição de antimônio na composição, diminuindo até 15800 cm^{-1}, sendo porém independente da presença de neodímio no vidro. O efeito da adição do antimônio sobre o íon Cr^{3+}, manifesta-se em três fatos

observados, em comparação com os resultados obtidos para amostras contendo apenas cromo, sem adição de redutores: alargamento das bandas de absorção óptica $^4T_1$ e $^4T_2$, deslocamento destas para energias menores e maior indefinição dos níveis ^2E e $^2T_1$, resultantes de antiressonâncias de Fano. Elementos de grande raio iônico introduzem maior desordem na estrutura vítrea, caso do antimônio, aumentando a multiplicidade de sítios ocupados pelo íon, causando os efeitos mencionados.

A interpretação para o sinal em g = 5,15 nos espectros de RPE, é a de que o sítio octaédrico em que o Cr^{3+} isolado está incorporado apresenta-se distorcido por um campo cristalino rômbico, e os níveis de Kramers do estado fundamental encontram-se misturados nesse campo.

O íon Cr^{3+} no vidro aluminoborato de bário, com as propriedades mencionadas, emitindo em 776 nm sob excitação de um feixe de luz de comprimento de onda de 640 nm, apresentou evidências de transferência de energia para o íon Nd^{3+}, à temperatura ambiente, podendo ser utilizado na sensitização de materiais luminescentes e vidros de laser de neodímio.

REFERÊNCIAS

- Abragam, A.; Bleaney, B. - *Electron paramagnetic resonance of transition ions* , M. Clarendon Press , Oxford 1970

- Avanesov, A.G. et al - *Nonradiative energy transfer from Cr^{3+} to Nd^{3+} ions in glasses with high neodymium concentrations* , Sov. J. Quantum Electron. **9**, 935-936 (1979)

- Andrews, L.J.; McCollum, B.C.; Lempicki, A. - *Luminescent solar collectors based on fluorescent glasses* , J. Luminescence **24/25**, 877-880 (1981)

- Andrews, L.J.; Lempicki, A.; McCollum, B.C. - *Spectroscopy and photokinetics of chromium (III) in glass* , J.Chem. Phys. **74**(10), 5526-5538 (1981)

- Ballhausen, C.J. - *Introduction to ligand field theory* , McGraw-Hill Co., New York 1962

- Bamford, C.R. - Phys. and Chem. Glasses. **3**, 189 (1962)

- Bamford, C.R. - *Colour generation and control in glass* , Glass Science and Technology. **2** , Elsevier Scientific Publish. 1977

- Bates, T. ; Douglas, R.W. - Soc. Glass Tech. **43**, 289 (1959)

- Bates, T. - *Modern aspects of the vitreous state* **2**, Butterworths, London 1962

- Cabezas, A.Y.; DeShazer, L.G. - *Radiative transfer of energy between rare-earth ions in glass* , Appl. Opt. Lett. **4**(2), 37-39 (1964)

- Castner Jr, T.; Newell, G.S.; Holton, W.C.; Slichter, C.P. - *Note on the paramagnetic resonance of iron in glass* , J. Chem. Phys. **32**(3), 668-677 (1960)

- Del Nery, S.M. - *"Luminescência em vidros aluminoboratos de bário na presença de processos inibidores."* Tese de Doutoramento - IFUSP (1990)

- Edwards, J.G.; Gomulka, S. - *Enhanced performance of Nd laser by double doping with Cr* , J. Phys. D:Appl. Phys. **12**, 187-194 (1979)

- Edwards, J.G.; Sandoe, J.N. - *A theoretical study of the Nd:Yb:Er glass laser* , J. Phys. D:Appl. Phys. **7**, 1078-1095 (1974)

- Fano, U. - *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts* , Phys Rev. **124**(6), 1866-1878 (1961)

- Fano, U.; Cooper, J.W. - *Line profiles in the Far-uv absorption spectra of the rare gases* , Phys Rev. **137**(5A), A1364-A1379 (1965)

- Fournier, J.T., Landry, L.J.; Bartram, R.H. - *ESR of exchange coupled Cr^{3+} ions in phosphate glass* , J. Chem. Phys. **55**(5), 2522-2526 (1971)

- Fuxi,G.; Huimin, L. - *Spectroscopy of transition metal ions in inorganic glasses* , J. Non-cryst. Sol. **80**, 20-33 (1986)

- Fuxi, G.; He, D.; Huiming, L. - *Paramagnetic resonance study on transition metal ions in phosphate, fluorophosphate and fluoride glasses, part I: Cr^{3+} and Mo^{3+}* , J. Non-cryst. Sol. **52**, 135-141 (1982)

- Gandy, H.W.; Ginther, R.J.; Weller, J. - *Energy transfer in silicate glass coactivated with cerium and ytterbium* , Appl. Phys. Lett. **5**(11), 220-223 (1964)

- Garif'yanov, N.S. - *Electron paramagnetic resonance of Cr^{5+} in glasses* , Sov. Phys. Sol. State **4**(9), 1795-1797 (1963)

- Griscom, D.L. - *Electron spin resonance in glasses* , J. Non-crystal. Sol. **40**, 211-272 (1980)

- Härig, T; Huber, G. - *Cr^{3+} sensitized Nd^{3+} : Li-La phosphate glass laser* , J. Appl. Phys **52**(7), 4450-4452 (1981)

- Hattendorff, H-D.; Huber, G.; Danyelmeyer, H.G. - *Efficient cross pumping of Nd^{3+} by Cr^{3+} in $Nd(Al,Cr)_3(BO_3)_4$ lasers* , J. Phys C: Solid State Phys **11,** 2399-2404 (1978)

- Hattendorff, H-D.; Huber, G. ; Lutz, F. - *Cw laser action in $Nd(Al,Cr)_3(BO_3)_4$* , Appl. Phys. Lett **34**(7), 437-439 (1979)

- Iwamoto, N; Makino, Y. - *State of the chromium ion in soda silicate glasses under various oxygen pressures* , J. Non-Cryst. Sol **41**, 257-266 (1980)

- Jezowska-Trzebiatowska, B.; Lukowiak, E.; Strek, W.; Buczkowski, A.; Patela, S.; Radojewski, J.; Sarzynski, J. - *Neodymium-chromium doped phosphate glasses as luminescent solar concentrators* , Solar Energy Materials **13**, 267 (1986)

- Karapetyan, G.O.; Kovalev, V.P.; Lunter, S.G. - *Chromium sensitization of the neodymium luminescence in glass* , Opt Spectroscopy **19**, 529 (1965)

- Karapetyan, G.O.; Lunter, S.G ; Yudin, D.M. - *Luminescence of chromium-activated glasses* , Opt Spectroscopy **14**, 700 (1963)

- Kisilev, A.; Reisfeld, R. - *Spectral characteristics and fluorescence quantum efficiences of Cr(III) in phosphate and silicate glasses with Li and Be modifiers* , Solar Energy **33**(2), 163-169 (1984)

- Kiss, Z.J.; Dunkan, R.C. - Appl. Phys. Lett. **5,** 200 (1964)

- Kovalev, V.P.; Karapetyan, G.O. - *Sensitizing of the luminescence of trivalent ytterbium by neodymium in silicate glasses* , Opt. Spectroscopy. **18,** 102-103 (1965)

- Kumar, S. - Centr. Glass Ceram Res. Inst. Bull. **6** (1959)

- Landry, L. J., Fournier, J.T., Young, C.G. - *Electron spin resonance and optical absortion studies of Cr^{3+} in a phosphate glass* , J. Chem. Phys. **46**, 1285-1290 (1967)

- Lempicki, A.; Andrews, L. ; Nettel, S.J. ; McCollum, B.C. - *Spectroscopy of Cr^{3+} in glasses: Fano antiresonances and vibronic "Lamb shift"* , Phys. Rev. Lett. **44**(18), 1234-1236 (1980)

- Li, J; Li, B; Wen, J.K.;Wang, H.F. - *Sensitization of Nd^{3+} luminescence by Cr^{3+} in Nd:MgO:$LiNbO_3$ crystals* , Opt. Communications **98**, 261-264 (1993)

- Li, J; Zhang, K.X.; Wang, H.F. - *Influence of Cr^{3+} concentration on Cr^{3+} sensitizing Nd^{3+} in Cr,Nd:MgO:$LiNbO_3$* , J. Luminescence **65**, 99-104 (1995)

- Lin, J; Su, Q. - *Luminescence and energy transfer of rare-earth-metal ions in $Mg_2Y_8(SiO_4)_6O_2$* , J. Mater. Chem. **5**(8), 1151-1154 (1995)

- Loveridge, D.; Parke, S. - *Electron spin resonance absorption of Fe^{2+} , Mn^{2+} , and Cr^{3+} in glasses* . Phys .Chem. Glasses **12**(1), 19-27 (1971)

- Maiman, T. H. - *Stimulated optical radiation in ruby masers* , Nature **187**, 493 (1960)

- Malashkevich, G.E.; Ovcharenko, N.V.; Smirnova, T.V.; Zakharova, I.S. - *Optimization of the specific content of Nd^{3+} and Yb^{3+} ions in tellurite glasses for luminescent solar energy collectors* , Opt. Spectrosc. (USSR) **63**, 314 (1987)

- Neuroth, N.; Haspel, R. - *Glasses for luminescent solar concentrators* , Sol. Energy Mater. **16**(1-3), 235-242 (1987)

- O'Reilly, D.E.; McIver, D.S. - *Electron paramagnetic resonance absorption of chromia-alumina catalysts* , J. Phys .Chem. **66**, 276 (1962)

- Orgel, L.E. - *Introdução à química dos metais de transição* , Edgard Blücher Ltda , São Paulo 1970

- Orton, J.W.- *An introduction to transition group ions in cristals* , London Iliffe books Ltd 1968

- Pascoal, H.B. - *"Comportamento dos centros de lacunas em vidros aluminoboratos de bário e cálcio dopados com ferro."* Tese de Doutoramento - IFUSP (1997)

- Pátek, K. - *Glass lasers* , The Universities Press, London 1970

- Parke, S ; Gomolka, S. - *Energy transfer from copper and chromium to erbium in a glass of low silica content* , Phys. Chem. Glasses **12**(3), 88-94 (1982)

- Pontuschka, W.M. - *"Ressonância Paramagnética Eletrônica de Centros de Hidrogênio"* Tese de Doutoramento - IFUSP (1979)

- Prokhorov, A.M. - *A new generation of solid-state lasers* , Sov. Phys. Usp. **29**(1), 3-19 (1986)

- Pruss, G; Huber, G ; Beimowski, A. - *Efficient Cr^{3+} sensitized Nd^{3+} : GdScGa-garnet laser at 1.06 μm* , Appl. Phys B **28**, 355-358 (1982)

- Rasheed, F; O'Donnel, K.P.; Henderson, B.; Hollist, D.B. - *Disorder and the optical spectroscopy of Cr^{3+} -doped glasses: I. Silicate glasses* , J. Phys :Condens. Matter **3**, 1915-1930 (1991)

- Reisfeld, R.; Boehm, L.- *Energy transfer between samarium and europium in phosphate glasses* , Journ. Sol. State Chem. **4**, 417-424 (1972)

- Sands, R.H. - *Paramagnetic resonance absorption in glasses* , Phys Rev. **99**(4), 1222-1226 (1955)

- Schaeffer, H.A.; Frey, T.; Löh,I. - *Oxidation state of equilibrated and non-equilibrated glass melts* , Journ. Non-cristalline Solids **49**, 181-188 (1982)

- Schreiber, H.D. - *Properties of redox ions in glasses: an interdisciplinary perspective* , J. Non-cristalline Solids **42**, 175-184 (1980)

- Schreiber, H.D.; Balazs, G.B. - *An electromotive force series for redox couples in a borosilicate melt: the basis for electron exchange interactions of the redox couples* , J. Non-cristalline Solids **71**, 59-67 (1985)

- Schreiber, H.D. - *Redox processes in glass-forming melts* , Journ. Non-cristalline Solids **84**, 129-141 (1986)

- Sen, M.; Fengmei, D.; Biao, Z. - *Sensitization of Nd^{3+} luminescence by Cr^{3+} in Li-La phosphate glasses* , Chinese Physics-Lasers **13**, 46 (1986)

- Snitzer, E. - Phys. Rev. Letters **7**, 510 (1961)

- Snitzer, E. - *Neodymium glass laser* , Appl. Opt **5**, 999 (1966)

- Statz, H.; Rimai, L.; Weber, J.; deMars, G.A. - *Chromium ion pair in the paramagnetic resonance spectrum of rubi* , J. Appl. Phys **32**(3), 218*S*-220*S* (1961)

- Strek, W.; Lukowiak, E.; Jezowska-Trzebiatowska, B. - *Observation of antiresonances in fluorescence spectra of Cr^{3+} and Nd^{3+} doped* , Z. Naturforsch. **38a,** 587-588 (1983)

- Sturge, M.D.; Guggenheim, H.J. - *Antiresonance in the optical spectra of transition-metal ions in cristals* , Phys. Rev. B **2**(7), 2459-2471 (1970)

- Tanabe, Y. ; Sugano, S. - *On the absortion spectra of complex ions I* , J. Phys. Soc. Japan **9**, 753 (1954)

- Teixeira, M.I. - *"Abafamento da termoluminescência a alta temperatura em vidros aluminoboratos de bário dopados com ferro."* Dissertação de mestrado-IFUSP (1993)

- Tischer, R.E. - *Effect of compression and compositional changes on the nature of chomium sites in simple glasses* , J. Chem. Phys. **48**(9), 4291-4299 (1968)

- Tomozawa, M.; Doremus, B. - *Treatise on materials science and technology : glass I* , Academic Press , New York 1977

- Van Uitert, L.G.; Johnson, L.F.- *Energy Transfer between rare-earth ions* , Journ. Chem. Phys. **44** (9), 3514-3521 (1966)

- Vergara, I. ; Camarillo, E. ; Sanz-Garcia, J.; García Solé, J.; Jaque, F. - *Radiative energy transfer from Cr^{3+} to Nd^{2+} in $LiNbO_3$:Nd,Cr* , Solid State Comm. **82**(9), 733-737 (1992)

- Weber, M. J., Sharp, E. J., Miller, J. E. - *Optical spectra, relaxation, and energy transfer of Eu^{3+} and Cr^{3+} in a europium phosphate glass* , J. Phys. Chem. Solids **32**, 2275-2284 (1971)

- Weber, W.H.;Lambe, J. - *Luminescent greenhouse collector for solar radiation* , Applied Optics **15** (10), 2299 (1976)

- Wenbiao, F.; Xiangshu, Z.; Zhonghong, J. - *Study of EPR of Fe^{3+} and Cr^{3+} ions in aluminium-silicate glasses* , Chin. Phys. **5**(3), 754-764 (1985)

- Wong, J.; Angell, C.A. - *Glass structure by spectroscopy* , M. Dekker , New York 1980

- Xiang, Z.D.; Cable, M. - *Redox interactions between Cu and Ce, Sn, As, Sb in a soda-lime-silica glass* , Phys. Chem. Glasses **38**(4) , 167-172 (1997)

- Young, C.G. - *Glass lasers* , Proc. IEEE **57**(7), 1267 (1969)