UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

***COMPORTAMENTO DOS CENTROS DE
LACUNAS EM VIDROS ALUMINOBORATOS
DE BÁRIO E CÁLCIO DOPADOS COM FERRO***

SBI-IFUSP

305M810T2603

Autor: Hiram Bezerra Pascoal

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Banca Examinadora

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (Presidente)

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa

Profa. Dra. Carmen Sílvia de Moya Partiti

Profa. Dra. Maria Cristina Terrile

Profa. Dra. Maria Tereza Lamy-Freund

Iberê Luiz Caldas
Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo
1997

Walter Maigon Pontuschka

21/03/97

537.5352

P281c

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Pascoal, Hiram Bezerra

**Comportamento dos Centros de Lacunas em Vidros
Aluminoboratos de Cálcio e Bario Dopados com Ferro.
São Paulo, 1997.**

**Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Geral.**

Área de Concentração: Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka

**Unitermos: 1. Vidro; 2. Irradiação; 3. Mossbauer;
4. RPE; 5. Raman.**

USP/IF/SBI - 35/97

Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram para a realização deste trabalho: professores, funcionários, meus colegas etc. É com grande prazer que agradeço a todos eles cujos nomes estão relacionados abaixo. Ao Prof. Dr. Walter M. Pontuschka pela orientação e aos demais professores que colocaram a disposição as facilidades de seus laboratórios, dentre eles o Prof. Dr. Hercílio Rechenberg, Prof. Dr. Shiguelo Watanabe, Prof. Dr. Said Rabbani, Prof. Dr. Walter Sano, Prof. Dr. Amando Ito, Prof. Dr. Massao Matsuoka, Profa. Dra. Márcia Fantini, Prof. Dr. Luiz de Oliveira (UFJF/MG), Prof. Dr. Luiz Barbosa e Prof. Dr. Norberto Aranha (Unicamp), Prof. Dr. Colin Rouse (IPT) e ao Prof. Dr. Otaciro Nascimento (USPScar). Aos meus colegas Joel, João Gil, Leôncio, Urias, Fábio, Marcio. Aos técnicos Sr. Roberto (biofísica) e a Sra. Elizabeth Somessari (IPEN). Agradeço também a CAPES pelo suporte financeiro.

Resumo

O ferro é conhecido como um causador de "quenching" de luminescência em vidros e cristais. Nos vidros boratos irradiados à baixa temperatura ocorre a formação de centros paramagnéticos que são conhecidos como o centro de elétron do boro (BEC) e o centro de lacuna do boro e oxigênio (BOHC), sendo os primeiros os doadores de elétrons e os últimos, centros de luminescência azulada que ocorre a temperaturas entre 77 e 300 K. Estudos recentes usando TL mostraram que a ocorrência de uma luminescência avermelhada em torno de 200 °C é produzida pelas recombinações radiativas de lacunas termicamente liberadas dos BOHCs com íons de Fe^{+2} e que esta luminescência desaparece completamente quando se adiciona à estrutura do vidro concentrações de 0,35 atg% de Fe à composição do vidro.

Investigamos o comportamento do BOHC em vidros de composições $(x)\text{MO} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 + (y)\text{Fe}_2\text{O}_3$, com $20 \leq x \leq 50$ e $0 \leq y \leq 2,5$ mol% para $M = \text{Ba}$ e $10 \leq x \leq 50$ e $0 \leq y \leq 1,75$ mol% para $M = \text{Ca}$, fundidos a 1300 °C durante uma hora em forno elétrico e em atmosfera normal, utilizando RPE e TL e verificamos que a extinção da termoluminescência coincide com a completa extinção térmica do BOHC

O comportamento da valência e da coordenação dos íons de ferro determinado pela composição dos vidros foi efetuado utilizando Espectroscopia Mössbauer e absorção óptica. Observamos que em todas as composições analisadas o íon Fe^{+3} aparece essencialmente na configuração tetraédrica, enquanto que o íon Fe^{+2} apresenta-se tanto em sítios tetraédricos e octaédricos.

A presença de algumas unidades estruturais específicas foi constatada utilizando espectroscopia Raman, verificando-se que para baixas concentrações de MO os vidros são formados principalmente por unidades de anéis boroxol. À medida que a concentração dos óxidos modificadores é aumentada, estas unidades são gradualmente substituídas por diversos tipos de grupos estruturais.

Abstract

The iron is a well known quenching agent of luminescence in glasses and crystals. The irradiation of borate glasses at low temperatures produces paramagnetic centers known as boron electron centers (BEC) and boron-oxygen hole centers (BOHC), the former being electron donors and the latter the recombination centers of the blue luminescence which occurs at temperatures in the range of ~ 77 K. Recent TL studies have show the occurrence of a red luminescence at temperatures about 470 K, produced by the radiative recombinations of holes termally released from the BOHCs and Fe^{+2} ions. This luminescence is completely quenched with the addition of 0.35 atg% of Fe to the glass composition.

We have investigated the BOHC behavior in glasses of composition $(x)\text{MO} \cdot (100-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 + (y)\text{Fe}_2\text{O}_3$, with $20 \leq x \leq 50$ and $0 \leq y \leq 2.5$ mol% para $\text{M}=\text{Ba}$ and $10 \leq x \leq 50$ and $0 \leq y \leq 1.75$ mol% for $\text{M}=\text{Ca}$, melted at the temperature of 1300°C for one hour in electric furnace at normal atmosfere, using electron paramagnetic resonance (EPR) and TL to observe that the TL vanisshees at the same temperature of the complete thermal bleaching of BOHC.

The behavior of the oxidation state and coordination of the iron ions as determined by the glass composition was carried out by means of Mössbauer spectroscopy and optical absorption at the near infrared. We observed that in all the compositions analysed the Fe^{+3} ion appears assentially in tetrahedral configuration whereas the Fe^{+2} are found in both tetrahedral and octahedral sites.

The presence of some specific structural units was detected by means of Raman spectroscopy with the observation that for low concentrations of MO the glasses are mainly formed by boroxol ring units. As the modifier cation concentration is increased, these units are gradually substituted by several types of specific structural units.

Índice

<i>Agradecimentos</i>	<i>i</i>
<i>Resumo</i>	<i>ii</i>
<i>Abstracts</i>	<i>iii</i>

PRIMEIRO CAPÍTULO

<i>Introdução</i>	<i>01</i>
-------------------	-----------

SEGUNDO CAPÍTULO

<i>Propriedades físicas dos vidros</i>	<i>05</i>
2.1 <i>Processos de formação dos vidros</i>	<i>05</i>
2.2 <i>Vidros boratos</i>	<i>07</i>
2.3 <i>Centros de cor</i>	<i>15</i>

TERCEIRO CAPÍTULO

<i>Experimental</i>	<i>17</i>
3.1 <i>Preparação das amostras</i>	<i>17</i>
3.2 <i>Técnicas e medidas experimentais</i>	<i>20</i>
3.2.1 <i>Difração de raio-X</i>	<i>20</i>
3.2.2 <i>Termoluminescência</i>	<i>21</i>
3.2.3 <i>Absorção óptica</i>	<i>23</i>
3.2.4 <i>Espectroscopia Mössbauer</i>	<i>24</i>
3.2.5 <i>Espectroscopia Raman</i>	<i>30</i>
3.2.6 <i>Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica</i>	<i>31</i>

QUARTO CAPÍTULO

Resultados e Análises	34
4.1 Determinação do caráter amorfo das amostras	34
4.2 Investigação da absorção óptica nos vidros	35
4.3 Termoluminescência	41
4.4 Efeito da composição na estrutura vítrea	44
4.5 Comportamento do ferro com a composição do vidro	53
4.6 Influência do ferro e da estrutura vítrea sobre o BOHC	59

QUINTO CAPÍTULO

Discussões	69
5.1 Vidros aluminoboratos de cálcio	69
5.1.1 Fração $[Fe^{+3}/Fe^{+2}]$	69
5.1.2 Comportamento dos sítios do ferro com a composição dos vidros	70
5.1.3 Efeito da composição nos vidros irradiados	78
5.2 Vidros aluminoboratos de bário	82

SEXTO CAPÍTULO

Conclusões gerais	86
Bibliografia	88

PRIMEIRO CAPÍTULO

Introdução

Nos vidros boratos, os centros de defeitos induzidos por radiação foram estudados a partir de 1953 com o trabalho de Yasaitis e Smaller [1] usando ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em amostras de vidros borosilicatos onde quatro linhas foram observadas e atribuídas a interações hiperfinas com o nuclídeo ^{11}B . Posteriormente Lee e Bray [2,3] e Griscom et al. [4] investigando, por RPE, vidros alcalino-boratos irradiados com raios- γ , observaram que o espectro apresentava uma estrutura com cinco linhas e um ombro. Este centro paramagnético é usualmente designado pela sigla BOHC (boron-oxygen hole center) e que consiste de uma lacuna auto-capturada em um oxigênio intermediário entre unidades BO_3 e BO_4 adjacentes. O foto-elétron produzido pela ação da irradiação ionizante, quando capturado num orbital não ligante de um boro no sítio de uma vacância de oxigênio, constitui um outro defeito: o centro de elétron do boro ou BEC (boron electron center) [5]. Griscom [5] informou também que este centro é exatamente análogo ao centro E' presente em vidros silicatos submetidos à irradiação [6-9] e cujo modelo mais aceito foi proposto por Feigl et al. [10,11] que consiste de um elétron aprisionado na vacância de um oxigênio.

Nos vidros aluminoboratos de bário irradiados, diversos autores usando termoluminescência (TL) [12-14] mostraram que ocorrem emissões no intervalo entre 130-290 K e entre 360 - 700 K. As emissões entre 130 e 290 K foram atribuídas às recombinações dos elétrons dos BECs com as lacunas dos BOHCs, enquanto as emissões entre 360 e 700 K foram atribuídas às recombinações entre as lacunas dos BOHCs com íons Fe^{+2} ou de outros centros desconhecidos. Nestes trabalhos [13,14] observou-se que a introdução de quantidades crescentes de Fe_2O_3 acarreta a diminuição da TL até a sua completa extinção. Este fenômeno foi atribuído a recombinações não radiativas, com a intermediação de fônons, ou a emissões de fótons com comprimentos de ondas maiores provocados por um estado antiligante e deslocalizado de um Fe^{+3} ou Fe^{+2} criando as condições para ocorrer o processo "bypassing" (fig. 1.1).

Figura 1.1 - Processo "bypassing" que ocorre em vidros aluminoboratos de bário causando o aniquilamento da termoluminescência [14].

Impurezas de ferro atuam causando atenuação da luminescência em vários compostos. Em vidros calcogenetos [15] observou-se a diminuição da intensidade de luminescência com o aumento da concentração de ferro e que foi atribuído a centros de recombinações não radiativas. Nos semicondutores ZnS:Cu,Al [16] a criação de um nível profundo e a transferência de energia ressonante para o ferro com a posterior emissão de fônons foram as causas encontradas para explicar a diminuição da luminescência neste composto. Entretanto, os íons de Fe^{+2} e Fe^{+3} podem tanto capturar elétrons quanto lacunas durante a irradiação [17]. Portanto, a extinção da termoluminescência que ocorre entre 360 - 700 K observada em vidros irradiados de aluminoboratos de bário [12,13] pode também ser atribuída a processos competitivos, durante a irradiação, de captura de lacunas pelos íons de Fe^{+2} além de recombinações não radiativas intermediadas pelo ferro.

Na literatura, não observamos trabalhos em vidros aluminoboratos de bário ou cálcio que investigassem o comportamento dos sítios do ferro variando a concentração de cátions modificadores. Este estudo torna-se importante para verificar em que circunstâncias o ferro afeta a

termoluminescência emitida pelos BOHCs. Para conhecer as vizinhanças dos íons de ferro é necessário obter informações da matriz vítrea quanto aos grupos estruturais presentes nas diversas composições. Alguns trabalhos usando ressonância magnética nuclear (RMN) [23,36] obtiveram o comportamento dos boros tetraedrais e triangulares com as composições dos vidros. No entanto, não foram capazes de identificar em que tipo de grupos estruturais estas unidades de boros participam.

Os objetivos deste trabalho consistem em:

- a) esclarecer quais os mecanismos (com a participação do ferro) que levam à extinção da termoluminescência observada em alta temperatura (250 °C) nestes vidros;
- b) investigar que estado de valência e coordenação do ferro são responsáveis por este efeito;
- c) estudar a influência da composição sobre o comportamento do ferro;
- d) analisar a estrutura destes vidros;
- e) observar o comportamento do BOHC com a composição destes vidros comparando com resultados obtidos em vidros boratos alcalinos.

Além das técnicas de RPE e da TL, a absorção óptica (AO) mostrou ser muito indicada para observar se a concentração das armadilhas de lacunas (responsáveis pela formação dos BOHC's) varia com a quantidade de ferro incorporado, tendo por base as bandas de absorção óptica na região do visível e ultravioleta observadas anteriormente em vidros boratos previamente irradiados [18-20]. O comportamento dos íons de ferro foi analisado utilizando as técnicas de Espectroscopia Mössbauer e infravermelho próximo.

Neste trabalho, a estrutura da matriz vítrea dos compostos foi investigada usando a Espectroscopia Raman. Desde os trabalhos de Krogh-Moe [21] e Konijnendijk [22], esta técnica tem se tornado eficiente na resolução das estruturas locais em vidros. As bandas observadas nos materiais vítreos foram caracterizadas com base em linhas semelhantes encontradas em outros compostos vítreos e em investigações feitas anteriormente, baseadas em RMN [23].

Esta tese está subdividida em seis capítulos. No segundo capítulo serão abordadas as propriedades físicas dos vidros. Também será exposto um resumo sobre a formação de vidros, a interação da radiação com vidros envolvendo a produção de centros de cor, as propriedades de vidros boratos e os principais grupos estruturais presentes nestes vidros. No terceiro serão apresentados os princípios fundamentais das técnicas experimentais usadas neste trabalho bem como a parte experimental da tese. No quarto capítulo

haverá a exposição dos resultados obtidos nesta tese. As discussões dos resultados estão no quinto capítulo e as conclusões gerais no sexto capítulo.

SEGUNDO CAPÍTULO

Propriedades físicas dos vidros

Neste capítulo serão apresentadas as propriedades físicas dos vidros, particularmente dos vidros boratos. A influência da radiação bem como algumas características dos defeitos por ela causados e o comportamento do vidro ante a introdução intencional de impurezas de ferro também serão abordados.

2.1 - Processos de formação de vidros

Existem muitas definições para os vidros, dentre elas a de Morey em 1954 [116] que consiste de um sólido amorfo obtido da solidificação de um líquido e a de Johari [117] que apresentou uma definição fenomenológica onde o vidro é definido como uma forma de matéria que mantém a energia, o volume e a estrutura de um líquido, mas para a qual as variações de energia e volume com a temperatura e pressão são semelhantes em magnitude com as do sólido cristalino correspondente. O modo clássico para produzir vidros consiste em resfriar um líquido com rapidez suficiente para evitar a cristalização congelando, portanto, a estrutura deste líquido.

Inicialmente, quando o líquido está à alta temperatura, o resfriamento provoca contração contínua em seu volume específico até atingir o ponto de solidificação (representado na figura 2.1 como T_f). Nesta temperatura podem ocorrer dois fenômenos: a) o líquido cristaliza-se ocorrendo uma brusca contração em seu volume específico (representado na figura 2.1 como ΔV_f) ou b) o líquido passa para o estado superesfriado (sr) não apresentando descontinuidade no volume específico, e quando atinge a temperatura de transição vítrea (T_g) ocorre a vitrificação. T_g é a menor temperatura onde pode haver movimento molecular. A partir da temperatura T_g , quando a viscosidade do líquido atinge 10^{14} dPa s, o volume específico passa a ter uma diminuição mais suave. O líquido no ponto de fusão deve ter uma viscosidade da ordem de 10^5 a 10^7 dPa s. Quando a viscosidade é pequena existe uma forte tendência de cristalização, mesmo que a razão de resfriamento seja alta [128].

Figura 2.1 - Variação do volume específico de um líquido com a temperatura através da região de solidificação. A definição das letras é a seguinte: l representa líquido; sr - superesfriado; v - vidro; c - cristal; T_g - temperatura de transição vítrea; T_f - temperatura de fusão.

Alguns elementos sozinhos podem formar vidros. Entretanto, os vidros mais comuns e também os mais estudados são os obtidos através de misturas proporcionais de várias substâncias, tais como os óxidos e os demais calcogenetos, os halogenetos e os metais, entre outros.

Segundo o modelo de Zachariasen [24], os óxidos são classificados em três categorias: a) quando os cátions participam diretamente da cadeia formada por ligações covalentes são conhecidos como formadores. Estes cátions ligam-se covalentemente com os oxigênios; b) os cátions que não participam diretamente da formação da cadeia formadora são conhecidos como modificadores. Neste caso o cátion tende a ocupar os interstícios da rede impedindo que algumas das ligações covalentes entre os oxigênios e os outros cátions se completem, ligando-se ionicamente às unidades estruturais carregadas negativamente e c) os cátions anfóteros, tais como o Al^{+3} , tanto podem ocupar os interstícios quanto os sítios substitucionais da cadeia formadora. A tabela 2.1 apresenta a classificação dos óxidos segundo as regras de Zachariasen [24].

Tabela 2.1 - Classificação dos óxidos segundo Zachariasen.

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
B ₂ O ₃	K ₂ O	ZnO
P ₂ O ₃	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂
As ₂ O ₅		
V ₂ O ₅		

A presença dos íons modificadores acarreta a redução de ligações covalentes entre os oxigênios e os cátions formadores ocorrendo o aparecimento de oxigênios terminais NBO (*"non-bridging oxygen"*). De acordo com estudos de RPE [25] os elétrons de valência dos NBOs estão em níveis energéticos superiores quando comparados com os níveis de energia dos elétrons de valência dos oxigênios intermediários.

2.2 - Vidros Boratos

Os vidros boratos são bastante fáceis de serem obtidos, a temperatura de fusão não é elevada e normalmente são estáveis. Os vidros aluminoboratos são importantes como seladores e separadores em baterias e outros sistemas que necessitem resistência aos ataques químicos [26]. Os vidros aluminoboratos com elementos alcalinos terrosos, devido à sua baixa condutividade iônica, são excelentes isolantes elétricos [27].

Estudos envolvendo espectroscopia Raman [28-34], RMN [23,35-38], RMN com rotação em ângulo mágico [39-41] (RMN-MAS), Mössbauer [42-45], ressonância de quadrupolo nuclear [46], transmitância no infravermelho [47,48] e RPE [49-51] entre outras técnicas, têm sido efetuados com o objetivo de elucidar a estrutura dos vidros boratos.

O primeiro modelo para a estrutura dos vidros boratos foi proposto por Zachariasen [52] em 1932 que consistia de triângulos de BO₃, formados pelos oxigênios nos vértices e o boro ocupando o centro e no mesmo plano, interligados entre si e distribuídos aleatoriamente na matriz vítrea. Jan Krogh-Moe [47,53] aperfeiçoou o modelo para a estrutura destes vidros pela qual as unidades de BO₃ e BO₄ formam grupos estruturais bem definidos,

semelhantes aos agrupamentos estruturais encontrados em compostos cristalinos. De acordo com Krogh-Moe analisando vidros boratos de sódio [53] contendo quantidades abaixo de 20 mol% de óxido de sódio, são predominantes os anéis boroxois e grupos tetraboratos, enquanto para concentrações entre 20 mol% e 30 mol% prevalecem os grupos diboratos e tetraboratos. Nos vidros boratos puros Krogh-Moe concluiu que os anéis de boroxois são as principais unidades estruturais presentes [21,53]. Konijnendijk e Stevels [28] fizeram um extenso estudo usando espectroscopia Raman em vidros boratos com elementos alcalinos, alcalino-terrosos e alumínio, mostrando que outras estruturas cristalográficas, além das apresentadas no modelo de Krogh-Moe, também fazem parte da constituição desses vidros. Segundo os autores [28], os espectros Raman dos vidros boratos com elementos alcalino-terrosos são similares aos dos vidros boratos alcalinos correspondentes. Algumas destas estruturas, encontradas no trabalho de Konijnendijk e Stevels [28] em vidros boratos, estão representadas na figura 2.2.

De acordo com a espectroscopia Raman, a adição de íons modificadores na composição vítrea resulta na formação de grupos estruturais contendo BO_4 em adição às unidades contendo BO_3 . A fração desses BO_4 foi estimada em vários trabalhos experimentais usando RMN [23, 54-57] e um teórico [58], com a constatação de que a produção de BO_4 ocorre com o aumento da concentração de óxidos modificadores alcalinos ou alcalinos-terrosos até ~ 40 mol%. A partir dessa concentração os boros tetracoordenados começam a diminuir. Esse comportamento foi atribuído a dois processos competitivos existentes nos vidros: a) formação de boros de simetria tetraédrica onde um elétron do íon modificador é usado pelo boro para formar a quarta ligação B-O estando o íon modificador nas adjacências fornecendo neutralidade local de cargas e b) formação de NBO com o íon modificador também nas adjacências para compensar as cargas localmente. O primeiro processo é predominante na região abaixo de 40 mol% do íon modificador.

Figura 2.2 - Alguns agrupamentos estruturais de boro e oxigênios presentes em vidros (a) anel boroxol, (b) tetraboratos, (c) ortoborato, (d) pentaborato, (e) triborato, (f) anel metaborato, (g) cadeia de metaborato, (h) piroborato, (i) diborato. Oxigênios cortados com uma linha são os NBO [28].

Acima dessa concentração o segundo processo predomina. Na figura 2.3 é apresentado o comportamento da fração de BO_4 em função da concentração de Li_2O em vidro borato de lítio e na figura 2.4 é apresentado o comportamento do BO_4 com a concentração de óxidos de elementos alcalino-terrosos em vidros aluminoboratos de bário e aluminoboratos de cálcio medidos por ressonância magnética nuclear.

Figura 2.3 - Comportamento da concentração de boros tetracoordenados em função da concentração de Li_2O nos vidros boratos de lítio medidos por RMN [57].

Figura 2.4 - Comportamento da concentração de boros tetracoordenados com a concentração de óxidos de elementos alcalino-terrosos (MO) nos vidros aluminoboratos de bário e aluminoboratos de cálcio, medidos por RMN [23,36] com a concentração de Al_2O_3 constante em 10 mol%.

A formação de NBO em vidros boratos com elementos alcalinos foi observada ocorrer para concentrações de óxidos alcalinos acima de 20 mol% em diversos estudos utilizando RPE [59] e Espectroscopia Mössbauer [60-63]. Nos experimentos usando o efeito Mössbauer no ^{57}Fe em vidros boratos de potássio, a diminuição do desdobramento quadrupolar e do deslocamento isomérico foram atribuídos à formação de NBO. Como foi mencionado anteriormente, os elétrons de valência dos NBO's estão em um estado energeticamente mais elevado que os elétrons dos oxigênios intermediários [25] e, portanto, menos presos ao núcleo. Por isso, com o aumento da concentração de NBO, os íons de ferro próximos poderão atrair os elétrons do orbital 2p do NBO aumentando a densidade eletrônica no orbital 4s do íon de ferro. Na figura 2.5 é apresentado o comportamento do deslocamento isomérico do Fe^{+3} em função da concentração de óxido de potássio.

Figura 2.5 - Diminuição do deslocamento isomérico em função da concentração de óxido de potássio em vidros boratos de potássio [60].

A ligação química entre o boro e o NBO é menos rígida em comparação com a ligação entre o boro e um oxigênio intermediário, de modo que a produção de NBO causa maior simetria em torno do sítio do Fe^{+3}

diminuindo a interação quadrupolar. Na figura 2.6 é mostrado o comportamento do desdobramento quadrupolar com a adição de óxido de potássio em vidros boratos [60].

Figura 2.6 - Diminuição do desdobramento quadrupolar em função da concentração de óxido de potássio em vidros boratos de potássio [60].

O alumínio, segundo a classificação de Zachariasen, é um cátion intermediário, podendo tanto fazer parte da cadeia formadora quanto aparecer nos interstícios. Nos primeiros trabalhos usando RMN, no ^{27}Al , em vidros aluminoboratos, observou-se que este íon estava presente nas configurações tetra-coordenadas (Al_4) e hexa-coordenadas (Al_6) [36]. Investigações mais recentes utilizando RMN-MAS em ^{27}Al mostraram que este íon está presente também em sítios penta-coordenados (Al_5) [23,64,65]. Estes sítios de alumínio são bastante influenciados pela concentração de modificadores. Na figura 2.7 é apresentado o comportamento dos sítios dos alúminios Al_4 , Al_5 e Al_6 em função da concentração de BaO em vidros aluminoboratos de bário, com a concentração de Al_2O_3 mantida constante.

Figura 2.7 - Variação da concentração de Al_4 , Al_5 e Al_6 com a concentração de BaO em vidros aluminoboratos de bário medido por RMN [23] com a concentração de Al_2O_3 constante em 10 mol%.

Diversos estudos em vidros mostraram que o sítio e a valência do ferro são muito influenciados pela composição [66-70], atmosfera [71], temperatura, [72], tempo de fusão [73] e irradiação [17,61]. A vizinhança do íon paramagnético Fe^{+3} tem sido muito investigada por RPE desde o trabalho de Sands em 1955 [74]. Castner et al. [75] observaram ressonâncias do Fe^{+3} em $g = 2, 6, 10$ e uma intensa linha em $g = 4,3$ para a qual deram a primeira explicação com base na Hamiltoniana de spin

$$H = \beta \mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)] + E(S_x^2 - S_y^2),$$

onde D e E são as constantes de desdobramento da estrutura fina do campo cristalino, S_x , S_y e S_z são as componentes de spin ao longo dos três eixos cristalinos perpendiculares x, y, e z, g é o tensor giromagnético, H é o campo estático e S é o spin total. A degenerescência do orbital d do elétron é removida, apresentando cinco subníveis de energias diferentes, sob a influência de um campo com distorção rômica. Castner et al. [75] atribuíram a linha em $g = 4,3$ a distorções ortorrômicas no sítio do Fe^{+3} nos

vidros silicatos com sódio e cálcio. Loveridge e Parke [49] investigando vidros boratos de lítio por RPE, informaram que as linhas que aparecem em $g = 2$, 4,3 e 6 têm por origem contribuições do íon Fe^{+3} em vários sítios diferentes. Yahiaoui et al. [76] investigando vidros boratos, concluíram que grande parte do Fe^{+3} que gera a linha em $g = 4,3$ é proveniente de sítios sujeitos a distorções ortorrômbicas C_{2v} (caracterizadas por $E = D/3$ na Hamiltoniana), assim como de sítos sujeitos a distorções axiais ou levemente rômbricas. Na figura 2.8 são apresentadas as possíveis estruturas para as linhas de ressonância em $g = 2$, 6 e 4,3 segundo o trabalho de Loveridge e Parke [49].

Figura 2.8 - Alguns sítios relacionados com as ressonâncias em $g = 2$, 6, e 4,3. O círculo central representa o íon Fe^{+3} e as letras A e B representam íons diferentes [49].

2.3 - Centros de Cor

A interação da radiação (γ ou X) com sólidos pode causar ionização (ou excitação) de elétrons de orbitais eletrônicos produzindo defeitos, tais como vacâncias que podem funcionar como armadilhas para a captura de elétrons ou lacunas. Estas armadilhas, já contendo os respectivos portadores de carga capturados, passam a atuar como centros de cor, pois absorvem luz em certos comprimentos de onda. Entre os centros de cor também podem figurar as impurezas multivalentes e oxigênios terminais (NBO).

O primeiro estudo de defeitos produzidos por irradiação em vidros foi informado por Yasaitis e Smaller [1] que observaram para as amostras de vidros borosilicatos um espectro de RPE na banda X, consistindo de uma estrutura com quatro linhas e que foi atribuída a interações hiperfinas com núcleos de B^{11} . Em seguida Nakai [77] investigou vidros boratos alcalinos e Karapetyan e Yudin [78], investigando vidros borosilicatos por RPE, observaram a existência de uma estrutura com cinco linhas. Lee e Bray [2,3,79,80], através de uma série de experimentos em vidros boratos alcalinos irradiados com raios γ , observaram que a localização dos picos da estrutura são independentes do tipo de óxido alcalino incorporado no vidro e que a intensidade dessas cinco linhas aumenta com a concentração do óxido alcalino. Observaram ainda que fazendo tratamento térmico nas temperaturas de 100 °C, 150 °C e 200 °C, respectivamente, durante até uma hora esta estrutura não desaparecia completamente. Somente o recozimento a 250 °C por 15 minutos era suficiente para extinguir estas linhas. Eles observaram ainda que a troca do isótopo de B^{11} para B^{10} a estrutura com cinco linhas desaparecia e em seu lugar surgia uma outra estrutura com 7 linhas o que levaram a atribuir que a estrutura com cinco linhas era devido à interação hiperfina com o isótopo do B^{11} . Constataram, também, que o valor do tensor g era maior do que o de um elétron livre sugerindo que o spin desemparelhado com o núcleo do boro poderia ser uma lacuna. Desta forma, eles chegaram à conclusão de que a estrutura possuía um único centro paramagnético devido a uma interação hiperfina axialmente simétrica entre uma lacuna auto-capturada no sítio de um átomo de oxigênio entre um BO_3 e um BO_4 , com o nuclídeo B^{11} centrado em um tetraedro. Quando o B_2O_3 puro foi irradiado com $10^8 R$, cinco linhas apareceram mas com intensidade vinte vezes menor que nos vidros contendo óxidos alcalinos.

Para concentrações de óxidos alcalinos acima de 40 mol%, a estrutura da linha de RPE é composta por quatro linhas [3]. Aumentando esta concentração até em torno de 60 mol%, as quatro linhas desaparecem

completamente. Segundo os autores [3], isso reforça o fato de que a lacuna auto-capturada no oxigênio está contida no sítio do BO_4 e não no BO_3 , visto que a intensidade do sinal de RPE tem comportamento semelhante à da concentração de BO_4 que diminui a partir de 40 mol% de óxidos modificadores, conforme estudos feitos por Bray e O'Keefe [81].

Em 1968 uma nova interpretação [4] surgiu para estes centros. O modelo proposto em estudos de boratos de lítio irradiados a 77 K, foi de uma lacuna ocupando um orbital π do oxigênio entre um BO_3 e um BO_4 interagindo com um boro triangular. O fato de atribuir a interação a um BO_3 e não a um BO_4 foi porque somente em uma estrutura de ligação trigonal é possível a ocorrência de um orbital $\pi(2p_z)$.

Bishay [19], investigando vidros boratos de potássio com concentrações de até 20 mol% de K_2O , verificou que o íon Ce^{+3} é um eficiente supressor de centros de buracos. Pontuschka et al. [82], encontrou que além do Ce^{+3} , o íon Ag^+ também é um eficiente supressor destes defeitos.

TERCEIRO CAPÍTULO

Experimental

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas e a parte experimental da tese: a preparação das amostras e o procedimento usado para fazer as medidas. As amostras usadas foram subdivididas em três séries e em todas elas a concentração de óxido de alumínio permaneceu inalterada em 20 mol%.

Na primeira série de amostras estão os vidros aluminoboratos de bário nos quais foi investigada a influência do ferro sobre o defeito BOHC. Nestas amostras a composição do vidro base é $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) onde é adicionada concentrações a mais de ferro. Nesta série também estão incluídas duas amostras com altas concentrações de óxido de ferro, uma com óxido de cobre no lugar do ferro e três cuja razão $[\text{BaO}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ foi modificada e não dopadas intencionalmente com ferro. Estes vidros estão representados na tabela 3.1.

Na segunda série constam os vidros aluminoboratos de cálcio nos quais houve mudança na razão entre as concentrações dos óxidos de cálcio e de boro. Algumas destas amostras foram dopadas com óxido de ferro. Estes vidros estão representados na tabela 3.2.

A terceira série é semelhante à segunda, exceto que as amostras foram fortemente dopadas com óxido de ferro (tabela 3.3).

A localização dos vidros deste trabalho no diagrama de fase ternário de Hirayama [83] está representada na figura 3.1.

3.1 - Preparação das Amostras

A preparação dos vidros aluminoboratos de bário (série 1) fez-se com misturas adequadamente pesadas dos compostos, procedentes da Merck, de Al_2O_3 e H_3BO_3 , ambos com pureza de 99,8% e $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com 99% de pureza para se conseguir a composição $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO}$ (mol%). A concentração de Fe_2O_3 nestas amostras variou entre zero e 2,5 mol%. As misturas foram fundidas em forno elétrico, em atmosfera normal, a 1350°C durante 1 hora em cadinhos de alumina de alta pureza. Após a fusão o fundido foi vazado em um molde de cobre e posteriormente levado a um forno elétrico pre-aquecido a 400°C por um período de duas horas. Esse recozimento foi necessário para eliminar as tensões internas criadas no

Figura 3.1 - Diagrama de fase do vidro (a) aluminoborato de cálcio e (b) aluminoborato de bário . Os pontos em círculo indicam as composições de vidros estudadas.

vidro durante o resfriamento. As amostras apresentaram-se transparentes para baixas concentrações de ferro, adquirindo uma coloração marron à medida que o ferro foi adicionado. Para altas concentrações de ferro as amostras apresentaram cor marron avermelhada.

Na segunda e na terceira série, as amostras foram preparadas com o vidro aluminoborato de cálcio conforme ilustrado nas tabelas 3.2 e 3.3. Na segunda série foram adicionadas pequenas quantidades crescentes de ferro para estudar o desaparecimento do defeito BOHC e fazer medidas de Raman. Na terceira série as amostras foram fortemente dopadas com ferro para fazer medidas de Espectroscopia Mössbauer. A matéria prima usada foi idêntica à usada na fusão dos vidros de aluminoboratos de bário exceto a substituição do hidróxido de bário pelo carbonato de cálcio (CaCO_3 da CAAL com 99% de pureza). As fusões e o tratamento térmico desses vidros foram semelhantes às usadas nos vidros de aluminoboratos de bário.

Tabela 3.1 - Composição dos vidros da primeira série de amostras.

Amostra	Al ₂ O ₃ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	BaO (mol%)	Fe ₂ O ₃ (mol%)
01B	20	50	30	-
02B	20	50	30	0.005
03B	20	50	30	0.01
04B	20	50	30	0.02
05B	20	50	30	0.05
06B	20	50	30	0.175
07B	20	50	30	0.25
08B	20	50	30	0.4
09B	20	50	30	1
10B	20	50	30	2.5
11B	20	70	10	-
12B	20	60	20	-
13B	20	30	50	-
14B	20	30	50	0,05 CuO

Com exceção da amostra 10CaO•20Al₂O₃•70B₂O₃ que apresentou regiões esbranquiçadas em seu interior, todas as demais apresentaram-se transparentes. As medidas realizadas nestes vidros foram efetuadas antes e após os mesmos serem irradiados.

As amostras foram irradiadas com uma fonte panorâmica de ⁶⁰Co e com atividade de 1,289 kG/h, localizadas a uma distância de 5 cm da fonte. A dose total recebida por cada amostra foi de 10⁷ R.

Tabela 3.2 - Composição dos vidros da segunda série de amostras.

Amostra	Al ₂ O ₃ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	CaO (mol%)	Fe ₂ O ₃ (mol%)
10R	20	70	10	-
10R1	20	70	10	0.05
20R	20	60	20	-
30R	20	50	30	-
30R1	20	50	30	0.05
30R5	20	50	30	0.25
50R	20	30	50	-
50R1	20	30	50	0.05

Tabela 3.3 - Composição dos vidros da terceira série de amostras.

Amostra	Al ₂ O ₃ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	CaO (mol%)	Fe ₂ O ₃ (mol%)
#10	20	70	10	1,75
#20	20	60	20	1,75
#30	20	50	30	1,75
#35	20	45	35	1,75
#40	20	40	40	1,00
#50	20	30	50	1,75

3.2 - Técnicas e Medidas Experimentais

3.2.1 - Difração de Raio-X

Foram efetuadas medidas de difração de raio-X usando um Universal X-Ray Diffractometer modelo URD6 para verificar a natureza vítrea das amostras onde o ângulo de difração variou entre 10° e 60° em intervalos de 0,05 graus. O critério dessas medidas foi por amostragem de composições localizadas nas extremidades e no centro do diagrama de fases.

3.2.2 - Termoluminescência

A termoluminescência ocorre quando um sólido, previamente irradiado (com raio-X, raios- γ , luz ultravioleta, ou algum outro tipo de radiação) é aquecido a uma temperatura superior à que foi irradiado liberando parte da energia absorvida em forma de luz devido a processos de recombinações radiativas. Este processo está representado esquematicamente na figura 3.2. Muitos elétrons retornam para a banda de valência depois de um tempo muito curto (10^{-8} seg.), produzindo uma luminescência que pode ser detectada durante a irradiação. Outros elétrons são capturados em armadilhas, passando a ocupar níveis na banda proibida (associados com defeitos da rede). Estes elétrons deixam na banda de valência lacunas que também são aprisionadas em sítios de mínima energia. Uma transição direta de um elétron aprisionado para a banda de valência é difícil de ocorrer visto que a banda de valência está preenchida. Entretanto, este elétron pode ser termicamente promovido para a banda de condução onde adquire mobilidade, podendo então encontrar e se recombinar com a lacuna aprisionada. Na temperatura em que os portadores são termicamente liberados de suas armadilhas com posterior recombinação, desde que a transição seja radiativa, é observada a *termoluminescência* (TL).

Dentre os modelos para explicar a TL, o mais simples é o de dois níveis (fig.3.2). Neste modelo a TL é causada pela recombinação do elétron que foi liberado de sua armadilha por aquecimento e que imediatamente após foi eliminado pelo centro de recombinação correspondente. Neste caso o elétron não é recapturado pela sua armadilha. A probabilidade de um elétron escapar, por segundo, de uma armadilha é dada por $s \cdot \exp(-E/kT)$ onde s é o fator de frequência, k é a constante de Boltzmann, E é a energia de ativação e T a temperatura absoluta. Assim, quando a temperatura da amostra é aumentada, as recombinações de elétrons e lacunas aumenta até o máximo de emissão de elétrons de suas armadilhas e depois volta a diminuir à medida que estes centros vão se esvaziando. Neste caso, a forma de linha da curva TL possui um único pico.

Na presença de vários tipos de armadilhas com diferentes energias de ativação, a curva TL apresenta-se com vários picos. Com a taxa de aquecimento muito alta, estes picos poderão estar superpostos. Entretanto, quando é usada uma taxa de aquecimento baixa, a forma da linha TL pode conter picos bem mais resolvidos.

Figura 3.2 - Modelo simples de dois níveis para a termoluminescência. Transições (1) - ionização, (2) e (5) - captura em armadilha, (3) - promoção térmica para a banda de condução, (4) recombinações radiativas com emissão de luz.

O primeiro tratamento teórico para a curva TL de um único pico foi desenvolvido por Randall e Wilkins em 1945 [84] (cinética de primeira ordem). Eles assumiram que a intensidade de TL é proporcional à taxa com que os portadores de carga capturados em armadilhas são emitidos termicamente. Segundo esse modelo, essa taxa é proporcional à população instantânea dos portadores que permanecem aprisionados e a recaptura é considerada desprezível. Este processo, conhecido como cinética de primeira ordem é expresso pela equação

$$I = -C(dn/dt) = Csn \cdot \exp(-E/kT),$$

onde I é a intensidade de TL, C é um fator de proporcionalidade, n é a concentração de elétrons nas armadilhas, T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann, E é a profundidade da armadilha (energia de ativação) e s é o fator de frequência de escape que é considerado ser

independente da temperatura. A solução desta equação, considerando a taxa de aquecimento constante, é dada por

$$I(T) = n_0 s \cdot \exp(-E/kT) \exp[-(s/\beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT'],$$

sendo T_0 e n_0 a temperatura e concentração iniciais dos portadores nas armadilhas, respectivamente.

O modelo de Garlick e Gibson [85], conhecido como cinética de segunda ordem, já assume que a recaptura não é desprezível. Neste modelo, a intensidade do sinal de TL é dada por

$$I(T) = -dn/dt = s' n^2 \exp(-E/kT),$$

onde o fator s' é uma constante. A solução desta equação para uma razão de aquecimento (β) constante é dada por

$$I(T) = n_0^2 s' \exp(-E/kT) [1 + (n_0 s' / \beta) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT']^{-2}$$

Halperin e Braner [86] desenvolveram um modelo mais geral para processos TL de única recombinação com armadilha única. Entretanto não existe um modelo geral que abranje todos os tipos de recombinações de centros TL.

As medidas de termoluminescência foram obtidas usando um detector TL HARSHAW modelo 2000A da Nuclear Systems, no intervalo de temperatura entre 50 °C - 400 °C e com taxa de aquecimento de 6 °C/s. Para estas medidas as amostras tiveram que ser previamente irradiadas. A quantidade de vidro dentro do porta-amostra foi de 10 mg. Para cada amostra foi efetuada uma série de quatro medidas com o objetivo de evitar falsos resultados devido a possíveis instabilidades do equipamento. Quanto mais ferro estava contido nas amostras menor foi o sinal recebido. As curvas obtidas foram ajustadas com gaussianas usando um programa comercial.

3.2.3 - Absorção Óptica

A espectroscopia óptica é uma técnica utilizada na investigação de transições induzidas opticamente, fornecendo informações acerca da estrutura das bandas de energia tanto em materiais cristalinos quanto em amorfos. Quanto ao comprimento de onda absorvida, os espectros de

absorção óptica são divididos em três regiões: a) região do infravermelho - nesta região os comprimentos de ondas são longos, entre 900 nm e 50000 nm, os espectros fornecem informações a respeito das vibrações atômicas; b) região do visível - esta região compreende entre 400 nm até 820 nm e o espectro fornece informações acerca dos estados eletrônicos do átomo e c) região do ultravioleta - o comprimento de onda varia entre 190 nm a 400 nm. Na região do ultravioleta os espectros também informam sobre os estados eletrônicos dos átomos.

Quando um feixe de luz atravessa um material haverá uma diminuição da sua intensidade a qual é captada pelo detector. Esse decréscimo é descrito pela lei de Beer conforme a equação

$$I = I_0 \exp(-\alpha x),$$

onde x é a espessura da amostra e α é o coeficiente de absorção óptica que depende do material. A unidade de α é $1/[\text{unidade de comprimento}]$.

A absorbância (A) é definida pela lei de Lambert-Beer como $\log_{10}(I_0/I)$, portanto, o coeficiente de absorção óptica pode ser expresso por

$$\alpha = 2,303A/x.$$

Os espectros de absorção óptica no visível e ultra-violeta foram obtidos em um espectrofotômetro de marca Hewlett Packard modelo HP8452A com luz de xenônio para excitação, com as amostras cortadas em retângulos de espessuras entre 1 e 2 mm e adequadamente polidas. As medidas foram feitas no intervalo compreendido entre 190 e 820 nm, com o tempo de integração de 1 segundo. De cada amostra foi tirado um espectro da amostra não irradiada e outro com a mesma amostra irradiada com 10^7 R. Nas medidas de absorção óptica na região do infravermelho próximo o intervalo analisado foi entre 720 e 2500 nm e usou-se um espectrofotômetro Carl-Zeiss modelo DMR 21 excitando as amostras com luz incandescente de filamento de tungstênio. Estas medidas foram feitas apenas com as amostras da terceira série.

3.2.4 - Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer [87] é uma técnica ressonante tendo muitas características semelhantes à ressonância magnética nuclear (RMN) e a ressonância de quadrupolo nuclear (NQR). Todas essas técnicas são

limitadas ao tipo de núcleo que pode ser empregado e as informações obtidas são com respeito à estrutura local em torno do isótopo usado como sonda. Uma das principais características desta técnica é a emissão livre de recuo e absorção ressonante de raios- γ por um núcleo ligado a um sólido. Tanto o átomo fonte (que emite os raios gama) quanto o átomo alvo devem ser idênticos, visto que as energias de transição entre os níveis devem ser iguais. Para o ^{57}Fe é usado o ^{57}Co como o nuclídeo fonte, visto que se transforma em Fe^{57} pela captura de um elétron, conforme ilustrado na figura 3.3. A transição do primeiro estado excitado para o fundamental (fig. 3.3) é a transição de interesse. Na emissão, assim como na absorção da radiação gama, ocorre o recuo do íon emissor e do absorvedor, por isso é necessário fornecer à fonte um movimento de translação com uma velocidade controlada para compensar essa energia de recuo, criando condições para a ressonância.

A probabilidade de ocorrer uma transição sem recuo é dada pelo fator f , conhecido como o *fator de Lamb-Mössbauer*. Usando o modelo de Debye, essa probabilidade é dada por

$$-\ln f = (3E^2/k\Theta_D Mc^2) \left\{ (1/4) + (T/\Theta_D)^2 \int_0^{\Theta_D/T} [x/(e^x - 1)] dx \right\}$$

onde E é a energia do raio γ ; M é a massa do nuclídeo, c é a velocidade da luz; k é a constante de Boltzmann; Θ é a temperatura de Debye e T é a temperatura absoluta. Na região de altas temperaturas ($T \geq \Theta_D$) esta equação resulta em

$$-(d \ln f / dT) = 3E^2 / (kc^2 \Theta_D^2 M).$$

Em uma situação hipotética, se o íon fonte e o íon absorvedor estão imersos dentro da mesma matriz sólida à mesma temperatura, as energias de transição serão idênticas e a absorção ocorrerá quando ambos, a fonte e o absorvedor estiverem estacionários. Entretanto, se as duas matrizes não forem idênticas, devemos esperar uma leve diferença nas energias de transição (fig. 3.4) [88]. Essa diferença de energia é conhecida como deslocamento isomérico, ou deslocamento químico [89]. O *deslocamento isomérico* δ é um importante parâmetro, visto que está intimamente

Figura 3.3 - Esquema dos níveis de energia do decaimento $^{57}\text{Co} \rightarrow ^{57}\text{Fe}$.

relacionado com a valência e o número de coordenação. O deslocamento da posição do pico é observado como resultado da interação eletrostática entre o núcleo e os elétrons. Os níveis de energia do ^{57}Fe estão ilustrados na figura 3.4 e correspondem ao estado excitado $I = 3/2$ e o estado fundamental $I = 1/2$. Neste caso, não existe gradiente de campo elétrico e o espectro Mössbauer consiste de uma única linha (singleto). O deslocamento isomérico é dado pela expressão

$$\delta = (2\pi Ze^2/5)(R_{\text{ex}}^2 - R_{\text{gr}}^2) [|\psi(0)_a|^2 - |\psi(0)_s|^2],$$

onde Ze é a carga do núcleo e $|\psi(0)_a|^2$ e $|\psi(0)_s|^2$ são as densidades eletrônicas das camadas s no sítio nuclear do absorvedor e da fonte, enquanto R_{ex} e R_{gr} são os raios nucleares dos estados excitado e fundamental, respectivamente. Como pode ser observado da equação acima, o deslocamento isomérico é função da diferença das densidades eletrônicas das camadas s do absorvedor e da fonte. Como $|\psi(0)_s|^2$ é normalmente constante para um experimento comum, δ torna-se função apenas de $|\psi(0)_a|^2$. O sinal de $R_{\text{ex}} - R_{\text{gr}}$ é negativo no caso do ^{57}Fe , de modo que um

aumento da densidade de elétrons s no absorvedor é observado como uma diminuição em δ .

Figura 3.4 - Níveis de energia do ^{57}Fe devido à interação eletrostática entre o núcleo e as cargas eletrônicas da sua vizinhança e o espectro Mössbauer resultante mostrando um singlete. A parte superior da figura representa a origem do deslocamento isomérico. V_{zz} é a componente do gradiente de campo elétrico na direção Z .

Na presença de um gradiente de campo elétrico, ocorre a interação deste com o momento de quadrupolo nuclear do orbital $3/2$, separando este nível em dois subníveis degenerados $\pm 3/2$ (fig. 3.5). A separação entre estes dois subníveis do estado excitado é conhecido como *desdobramento quadrupolar* Δ . Embora o estado fundamental do ^{57}Fe tenha um spin $1/2$, de modo que não possui momento de quadrupolo nuclear, o estado excitado tem spin $\pm 3/2$ podendo, portanto, exibir separação quadrupolar. Assim, Δ_Q é expresso na forma

$$\Delta_Q = [e^2 q Q / 4 I(2I-1)] [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2},$$

onde m_I é o número quântico magnético e η é o parâmetro de assimetria dado por

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$$

onde V_{XX} , V_{YY} e V_{ZZ} são os gradientes de campo elétrico nas direções dos eixos X, Y e Z, onde Z é o eixo principal.

Figura 3.5 - Níveis de energia do ^{57}Fe e o espectro Mössbauer resultante mostrando esquematicamente um dubleto com desdobramento quadrupolar Δ .

O gradiente de campo elétrico no sítio do núcleo pode ser ocasionado por cargas vizinhas e/ou camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Para o orbital ($3d^5$, $^6S_{5/2}$) do íon Fe^{+3} , os elétrons estão esfericamente simétricos e não contribuem para o gradiente de campo elétrico. Portanto o desdobramento quadrupolar deste íon, observado nos espectros Mössbauer, deve-se às cargas que compõem o seu sítio. Se este sítio for um tetraedro ou um octaedro, também não será observado desdobramento quadrupolar. Assim, a observação da separação quadrupolar no íon Fe^{+3} é uma indicação de desvios da simetria cúbica. Entretanto, para o íon Fe^{+2} que possui o orbital ($3d^6$, 5D_4) com um elétron fora da camada esférica semi-preenchida, o gradiente de campo elétrico no núcleo q é uma combinação das contribuições da rede e dos elétrons de valência [90] e pode ser expresso como

$$q = (1-R)q_{\text{val}} + (1-\gamma_{\infty})q_{\text{rede}},$$

onde R e γ_{∞} são os fatores de blindagem e anti-blindagem de Sternheimer [91].

A presença de um campo magnético externo ou interno remove completamente a degenerescência ($2I + 1$) do estado fundamental e estados excitados produzindo seis subníveis [92]. No espectro Mössbauer, para o caso do ferro como absorvedor e ^{57}Co como fonte, um efeito Zeeman puro nuclear é observado produzindo uma estrutura hiperfina composta de seis linhas.

Para efetuar as medidas de efeito Mössbauer, usou-se um equipamento comercial que consiste de um transdutor Wissel modelo MA260, um gerador de funções Wissel modelo DFG1200, um pre-amplificador Camberra 806, um amplificador Camberra 816, um analisador monocanal Hamner modelo NC-41, uma placa multicanal ACE-MCS EG&G Ortec e um PC IBM. O método utilizado para fazer as medidas foi o da aceleração constante com a fonte de ^{60}Co em uma matriz de Rh. Durante a execução das medidas a atividade da fonte estava em torno de 15 mC. A calibração da velocidade do espectrômetro assim como a referência para o deslocamento isomérico foi feita com o ^{57}Fe . A concentração do ferro no porta-amostra foi de 4 mg/cm². O tempo de aquisição de dados foi 7 dias para a amostra de aluminoborato de bário (com 5 atg% de Fe) e 48 horas para as amostras de aluminoborato de cálcio. Com a amostra de aluminoborato de bário contendo 1 mol% de Fe_2O_3 , não foi possível obter espectro. Para fazer estas medidas as amostras tiveram que ser moídas. Os dados obtidos das medidas foram arquivados em linguagem Fortran onde usou-se um programa para fazer os ajustes e obter os valores dos parâmetros: desdobramento quadrupolar, deslocamento isomérico, largura da linha e concentração relativa dos íons férricos e ferrosos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

As medidas de efeito Mössbauer nas amostras contendo bário tiveram uma pobre relação sinal ruído apesar do longo tempo de aquisição dos dados. Isso é ocasionado pela alta densidade do íon de bário deixando o vidro pouco transparente a irradiação γ . Uma solução seria aumentar a concentração de ferro nestas amostras o que modificaria a vizinhança em torno deste íon, criando aglomerados de ferro [93] ou microcristais de Fe_2O_3 [94-96]. Por isso, a alternativa encontrada foi substituir o bário por outro elemento alcalino terroso, porém, mais leve como o cálcio.

3.2.5 - Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman, a exemplo da espectroscopia do infravermelho, é um importante recurso para a obtenção das frequências de vibrações moleculares. Entretanto, algumas frequências presentes em infravermelho podem estar ausentes em Raman e vice versa. Quando a luz passa através de um meio transparente, a distribuição local das cargas eletrônicas oscila em resposta ao vetor campo elétrico da luz. As oscilações desses elétrons atuam como dipolos emissores espalhando a luz que pode incluir radiações com $\nu_i = \nu \pm \nu_R$, onde ν_i é a frequência de uma vibração molecular ativa, ν é a frequência da luz incidente e ν_R é a frequência de espalhamento ou radiação Raman. O espalhamento também pode incluir luz com frequência igual à frequência da luz incidente ν conhecido como espalhamento de Rayleigh. As linhas Raman são divididas em dois tipos: as de frequências menores que a da luz incidente e as de frequências superiores. As primeiras são conhecidas como linhas Stokes, enquanto as do segundo tipo são as linhas anti-Stokes.

Supondo um caso simples de uma molécula esférica ou um átomo sujeito a um campo elétrico, o momento elétrico é dado por

$$M = \alpha E,$$

onde α é a polarizabilidade. Como a onda de luz é variável, $E = E_0 \cos 2\pi \nu t$, resultará em momento elétrico variável. A polarizabilidade, devido às mudanças moleculares (rotação, vibração...), também é variável $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi \nu_0 t$. Então, o módulo do momento elétrico pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} M &= E_0(\alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi \nu_0 t) \cos 2\pi \nu t \\ &= E_0 \alpha_0 \cos 2\pi \nu t + (E_0 \alpha_1) [\cos 2\pi(\nu + \nu_0)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_0)t] / 2. \end{aligned}$$

Esta expressão mostra ambos os espalhamentos Rayleigh (primeiro termo) e Raman (segundo termo), ou seja, a ação da polarizabilidade sobre a onda de luz dá o espalhamento Rayleigh, enquanto a variação dessa polarizabilidade resulta no efeito Raman. A intensidade da linha Rayleigh é proporcional a α_0^2 enquanto a das linhas Raman é proporcional a $\alpha_1^2/4$.

Nos experimentos de espalhamento Raman utilizou-se um equipamento ISA Jobin YVON U1000 com um laser de Ar para excitação no comprimento de onda em 514,5 nm a uma potência de 500 mW. A luz

espalhada foi medida em um ângulo de 90° do feixe do laser incidente. Todas estas medidas foram realizadas em amostras sem adição intencional de ferro, uma vez que não obtivemos sinal quando usamos as amostras dopadas. As amostras foram polidas e os espectros realizados à temperatura ambiente no intervalo entre 300 e 1600 cm^{-1} .

3.2.6 - Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O momento magnético do elétron está relacionado com seu spin pela expressão

$$\mu = -g_e \beta S$$

onde g_e é o valor da razão giromagnética (para o elétron livre $g_e = 2,0023$) S é o spin do elétron e β é o magnetron de Bohr.

Quando um campo magnético externo H é aplicado, os dipolos magnéticos são orientados na direção do campo e adquirem energia

$$E_H = E_0 - \mu_e \cdot H,$$

onde E_0 é a energia do sistema quando nenhum campo externo é aplicado. Para um caso particular de um elétron desemparelhado com spin igual a $1/2$, haverá o desdobramento em dois níveis de energia (fig. 3.6) com a componente do momento magnético na direção paralela ou anti-paralela ao campo externo, de modo que

$$E_H = E_0 \pm \mu_H \cdot H$$

onde $\mu_H = \mu_s \cos \theta = -g_e \beta m_s$. Com m_s sendo o número quântico magnético. Portanto para $M_s = \pm 1/2$, os estados de energia serão

$$E_{H^+} = E_0 + g_e \beta H/2,$$

quando $M_s = 1/2$ e

$$E_{H^-} = E_0 - g_e \beta H/2,$$

quando $M_s = -1/2$.

Figura 3.6 - (a) Representação de uma transição de RPE e (b); linha de absorção correspondente.

Transições entre dois subníveis Zeeman podem ser estimuladas por uma radiação de microondas, se esta possuir uma frequência ν_0 característica entre os dois subníveis, ou seja,

$$E_{H'} - E_{H''} = h\nu_0$$

ou

$$h\nu_0 = g_s \beta H,$$

onde $g_s \beta H$ é diferença de energia entre os dois níveis de energia. Nestas equações foi considerada apenas a interação do spin eletrônico com um campo magnético externo. Quando existe interação do spin eletrônico e um campo magnético interno (devido ao magnetismo do núcleo da mesma molécula) é conhecido como *interação hiperfina*. O espectro RPE consiste de uma estrutura formada por várias linhas e este arranjo de linhas é chamado de *estrutura hiperfina*.

A importância da ressonância paramagnética eletrônica está no fato de suas medidas refletirem a interação de elétrons desemparelhados com

suas vizinhanças. A Hamiltoniana das interações que ocorrem com os defeitos paramagnéticos pode ser expressa pela equação

$$H = H_{\text{Zeeman eletrônico}} + H_{\text{Zeeman nuclear}} + H_{\text{hiperfina}} + \text{outras interações}$$

onde $H_{\text{Zeeman eletrônico}}$ representa a interação entre o campo externo aplicado com o momento de spin do elétron, $H_{\text{Zeeman nuclear}}$ é a interação entre o campo externo com o spin do núcleo e $H_{\text{hiperfina}}$ é a hamiltoniana das interações hiperfinas.

Com um espectrômetro de marca Bruker modelo EMX 10/12, existente no DFG do IFUSP adquirido recentemente, foram realizadas as medidas de RPE. Este equipamento operou na banda-X e todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente com as amostras cortadas em prisma ou reduzidas a pó e colocadas em um porta amostra de quartz. Nas medidas com as amostras sob forma de pó, o peso utilizado foi de 200 mg. A varredura do campo externo foi de 5000 G com centro em 2600 G e amplitude de modulação de 8 G, para visualizar as linhas do ferro e do BOHC. De cada medida também foi feito um detalhe da linha correspondente ao BOHC onde a varredura do campo foi de 250 G centralizado em 3500 G e com amplitude de modulação de 3 G. A frequência de modulação foi de 100 kHz para todas as medidas, o tempo de varredura de 41 seg. e a potência de microondas de 3,19 mW.

Para verificar se a linha do BOHC correspondia a algumas das bandas obtidas através de TL, fizemos tratamento térmico nas amostras em três temperaturas diferentes durante 20 minutos. Após cada tratamento térmico foram realizadas medidas de RPE nas mesmas condições das medidas feitas anteriormente.

QUARTO CAPÍTULO

Resultados e Análises

4.1 - Determinação do caráter amorfo das amostras

Nas figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os espectros de algumas amostras dos vidros aluminoboratos de cálcio.

*Figura 4.1 - Espectro de difração de raio-X do vidro
 $10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3 + 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%).*

O vidro com 10 mol% de CaO apresentou a formação de dois picos centrados em 25 e 29°, não existentes nas outras amostras, sugerindo formações de regiões cristalinas neste vidro. Uma inspeção visual neste vidro apresentou regiões de cor branca em seu interior. Esta composição está fora da região do diagrama de fase (fig. 3.1) em que ocorre a vitrificação. Nos outros vidros, o espectro de DRX apresentou, na região

compresendida entre 20 e 30°, uma banda mais larga indicando maior amorfização com relação ao vidro com 10 mol% de CaO.

Figura 4.2 - Espectro de difração de raio-X do vidro $50\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 + 1,75\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%).

4.2 - Investigação da absorção óptica nos vidros

Todos os espectros das amostras não irradiadas dos vidros analisados não apresentaram bandas de absorção óptica na região do visível (400 - 820nm), com exceção da amostra do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 0,05\text{CuO}$ (mol%) que apresentou uma banda de absorção muito larga estendendo-se por toda a região do visível e infravermelho próximo e com centro em torno de 820 nm.

Tanto as amostras de vidros aluminoboratos de bário quanto as de cálcio apresentaram duas bandas de absorção no infravermelho próximo correspondentes ao íon Fe^{+2} em ambas as configurações: tetraédrica com banda centrada em torno de 5500 cm^{-1} (1600 nm) [97] e octaédrica com banda centrada em 10000 cm^{-1} (1000 nm) [19,97] (fig. 4.3). Estas medidas são dadas em número de ondas pelo fato de terem sido realizadas em outro equipamento. A concentração relativa entre os dois sítios ($[\text{Fe}^{+2}_{\text{Td}}/\text{Fe}^{+2}_{\text{Oh}}]$)

diminuiu com o aumento da quantidade de óxido de cálcio incorporado nas amostras. A concentração relativa da banda em 5500 cm^{-1} (1600 nm) diminui de 12% na amostra com 10 mol% de CaO para 10% na amostra com 20 mol% de CaO, 7% na amostra com 30 mol% de CaO e 4% na amostra com 50 mol% de CaO.

Figura 4.3 - Influência da concentração de CaO nos sítios dos íons ferrosos nos vidros aluminoboratos de cálcio com 1,75 mol% de Fe_2O_3 .

Quando os vidros da série 1 e 2 foram irradiados, observou-se um aumento de absorção em toda a região do visível, sendo mais pronunciado nas amostras com pouca concentração de óxido de ferro (fig.4.4). À medida que a concentração de ferro aumentou, a absorção óptica na região do visível diminuiu tornando-se igual a da amostra não irradiada quando a concentração de Fe_2O_3 atingiu 0,4 mol% (figs. 4.5 e 4.6). Na região do ultravioleta houve uma saturação do espectro, por isso essa região foi omitida nas figuras.

Figura 4.4 - Espectro de absorção óptica do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ antes e após a irradiação com 10^7 R.

Figura 4.5 - Absorção óptica do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%) antes e após a irradiação com 10^7 R.

Figura 4.6 - Absorção óptica do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 0,4\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%).

Na série de vidros aluminoboratos de cálcio também foi observado um aumento da absorção quando as amostras foram irradiadas. Observamos que no vidro com 10 mol% de CaO a introdução de 0,05 mol% de Fe_2O_3 diminui mais acentuadamente a absorção óptica na região do visível do que a introdução da mesma quantidade de ferro no vidro com 50 mol% de CaO, sugerindo que para maiores concentrações de CaO a presença do ferro torna mais eficiente a diminuição dessa banda. Nas figuras 4.7 e 4.8 é feita uma comparação do espectro de absorção óptica da amostra não irradiada (curva de baixo) com o espectro da mesma amostra irradiada com 10^7 R (curva de cima).

Figura 4.7 - Espectro de absorção óptica dos vidros aluminoboratos de cálcio com 10 mol% de CaO antes (curvas inferiores) e após irradiação com 10^7 R (a) sem adição intencional de óxido férrico e (b) com adição de 0,05 mol% de óxido férrico.

Figura 4.8 - Espectro de absorção óptica de vidros aluminoboratos de cálcio com 50 mol% de CaO antes (curvas inferiores) e após irradiação com 10^7 R (a) sem adição intencional de óxido férrico e (b) com adição de 0,05 mol% de óxido férrico.

4.3 - Termoluminescência

As medidas de Termoluminescência das amostras da série de vidros aluminoborato de bário com $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + (x)\text{Fe}_2\text{O}_3$, onde x varia entre 0 e 0,4 mol% foram ajustadas com três gaussianas com linhas centradas em 193, 259 e 334 °C. Na figura 4.9 é apresentado o espectro TL da amostra sem a adição intensional de ferro. A intensidade do sinal de TL diminuiu com a introdução do óxido férrico mas a forma da curva

Figura 4.9 - Curva TL do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) com ajuste de gaussianas.

não variou. O comportamento da amplitude do sinal de TL em função da concentração de ferro apresentou uma forte diminuição até quando a concentração de Fe_2O_3 atingiu 0,05 mol%, tendo a partir daí uma

diminuição mais suave, extinguindo-se quando a quantidade de Fe_2O_3 atingiu 0,4 mol%. Este comportamento é mostrado na figura 4.10.

Figura 4.10 - Intensidade dos espectros TL em função da quantidade de ferro incorporado nas amostras dos vidros $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + (x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 0,4$).

Nas amostras dos vidros aluminoboratos de cálcio, a forma da curva e a intensidade do sinal TL variaram com a composição do vidro. Todos os picos mostraram-se sensíveis ao ferro, entretanto suas respostas à ação do ferro são diferentes (fig. 4.11).

O sinal de TL aumenta significativamente no vidro com 20 mol% de CaO. Nesta composição ($20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{CaO} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$) a intensidade do sinal é máxima indicando que este vidro é favorável para a criação de defeitos causados pela irradiação. No vidro com 30 mol% de CaO o sinal de TL volta a diminuir e quando a composição do vidro é $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{CaO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$, o sinal TL tem a menor intensidade cuja amplitude é cerca de 10% da amplitude do sinal TL do vidro com 20 mol% de CaO. Na figura 4.11 são apresentadas as curvas de TL nos vidros sem adição intencional de ferro.

Figura 4.11 - Curvas TL das amostras de vidros aluminoboratos de cálcio com diferentes concentrações de CaO e B₂O₃. As linhas foram traçadas apenas para melhorar a visualização.

Na figura 4.12 são mostradas as curvas de TL dos vidros de aluminoboratos de cálcio com adição intencional de ferro. Podemos observar que com a introdução de Fe₂O₃ não apenas a intensidade diminui como também as formas das curvas variam. Comparando as curvas de termoluminescência dos vidros sem adição de ferro com as curvas dos vidros de mesma composição mas com adição de 0,05 mol% de Fe₂O₃, observamos que a intensidade do sinal de TL diminui 90% no vidro com 10 mol% de CaO, 87% no vidro com 30 mol% de CaO e 80% no vidro com 50 mol% de CaO. Estes resultados estão de acordo com as medidas de absorção óptica que indicaram uma diminuição mais acentuada da absorção (com a introdução do ferro) no vidro com mais baixa concentração de CaO (10 mol%).

Figura 4.12 - Curvas TL das amostras de aluminoboratos de cálcio dopadas com ferro. As linhas foram traçadas apenas para melhorar a visualização.

4.4 - Efeito da composição na estrutura vítrea

Os espectros Raman dos vidros aluminoborato de cálcio, mostraram que para baixas concentrações de CaO, uma linha centrada em 806 cm⁻¹ sobressai-se das demais. Esta linha é atribuída a vibrações simétricas de anéis boroxol e que é o principal grupo estrutural em vidros B₂O₃ [98,99] e sempre presentes em vidros boratos com baixas concentrações de modificadores [28-30,32,33,98-101] (fig. 4.13). Observações experimentais de trocas de isótopos e análises vibracionais do anel boroxol sugerem que este intenso e estreito pico em 806 cm⁻¹ é devido a vibrações de átomos de oxigênios no anel boroxol, envolvendo muito pouco o movimento de átomos de boro [99,118,124]

Uma banda larga que aparece na região de altas frequências (entre 1450 e 1450 cm⁻¹ nos vidros de aluminoboratos de cálcio e entre 1380 e 1430 cm⁻¹ nos vidros de aluminoboratos de bário) é encontrada em um grande número de vidros boratos. Esta banda é uma característica comum

em boratos cristalinos que são conhecidos conter grandes grupos boratos oscilantes $B-O^{-1}$ (com NBO) [22]. Em vidros esta banda também é atribuída a grandes cadeias de boratos conectados com NBO [31].

Figura 4.13 - Espectro Raman do vidro $10CaO \cdot 20Al_2O_3 \cdot 70B_2O_3$.

Quanto mais CaO é adicionado à composição do vidro, a linha correspondente ao anel boroxol diminui. Uma observação no espectro Raman no vidro com 20 mol% de CaO mostra o surgimento de uma banda em torno de 780 cm^{-1} . Comparando este pico com linhas semelhantes encontradas em outros trabalhos para a mesma concentração de óxido modificador [22], concluímos tratar-se de um grupo tetraborato. Na figura 4.14 é mostrado o espectro Raman correspondente a esta amostra.

Para o vidro aluminoborato de bário com a mesma composição, aparecem cinco bandas. Também percebe-se a existência de uma transformação dos anéis boroxol em grupos tetraboratos com a banda situada em 780 cm^{-1} . A banda que aparece na região de 646 cm^{-1} é consistente ser devido a um anel metaborato [28] indicando que para baixas concentrações de CaO já existe a formação de pequenos grupos contendo NBO (fig.4.15). Esta linha (correspondente ao anel metaborato) também deve estar presente no vidro de aluminoborato de cálcio de mesma composição, entretanto não foi possível sua observação provavelmente

devido à baixa resolução do espectro que apresentou picos pouco definidos nesta região.

Figura 4.14- Espectro Raman do vidro 20CaO•20Al₂O₃•60B₂O₃.

Figura 4.15 - Espectro Raman do vidro 20BaO•20Al₂O₃•60B₂O₃.

Quando a concentração de CaO aumenta para 30 mol%, a banda correspondente ao anel boroxol desaparece. Normalmente estes grupos desaparecem quando a concentração do óxido modificador atinge 25 mol% conforme as medidas apresentadas por Konijnendijk e Stevels [28] em vidros boratos de alcalinos. A banda situada em 780 cm^{-1} observada no vidro com 20 mol% de CaO diminui e desloca-se em direção a frequências mais baixas (770 cm^{-1}). Neste espectro também aparece uma banda em 664 cm^{-1} , outra em 920 cm^{-1} e na região de baixas frequências surge uma banda em torno de 500 cm^{-1} .

Os grupos triboratos apresentam uma banda em 770 cm^{-1} e uma banda fraca em 930 cm^{-1} [28], enquanto os grupos de pentaboratos são caracterizados pela ocorrência simultânea de bandas em torno de 930, 770, 666 e uma banda na região de baixa frequência em torno de 500 cm^{-1} . Portanto, de acordo com os resultados obtidos neste trabalho podemos atribuir que a banda correspondente ao grupo tetraborato dissocia-se em um grupo pentaborato e outro triborato. Boros tetraédricos soltos assim como grupos diboratos soltos também apresentam uma banda em 500 cm^{-1} em altas concentrações de óxidos alcalinos [22]. Esquematicamente a transformação do grupo tetraborato pode ser representada da seguinte forma

Nesta composição também começa a surgir uma banda em torno de 1020 cm^{-1} . Na região entre 620 e 780 cm^{-1} existe uma banda muito larga, de modo

que outros grupos podem estar presentes. O espectro deste vidro está representado na figura 4.16.

Figura 4.16 - Espectro Raman do vidro $30\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$.

Na amostra do vidro ($30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$) a linha em 780 cm^{-1} deslocou-se para uma frequência menor, assim como no vidro com o cálcio. Na região entre 800 e 1100 cm^{-1} surgem vários picos difusos sendo perceptível a formação de um em torno de 930 cm^{-1} e outro em torno de 1020 cm^{-1} . Na região de baixas frequências existe uma banda em 484 cm^{-1} . Apesar do espectro desse vidro ser diferente do espectro do vidro com o cálcio, existem algumas semelhanças de modo que a dissociação do grupo de tetraborato em grupos de pentaboratos e triboratos pode também ser sugerida ocorrer neste vidro. A banda em 775 cm^{-1} é assimétrica no lado de baixas frequências indicando a existência de outros picos nessa região. A figura 4.17 representa este espectro.

Figura 4.17 - Espectro Raman do vidro 30BaO·20Al₂O₃·50B₂O₃.

Para concentrações de CaO de 50 mol%, surge uma banda larga e intensa em 1000 cm^{-1} provavelmente devido a grupos com triângulos de BO_3 , visto que a partir de 40 mol% de CaO começa a haver uma reversão de BO_4 em BO_3 [23,36] e esta banda aparece muito intensa em 50 mol% de CaO. Percebe-se que a banda larga na região de altas frequências diminui com a introdução de CaO. Essa diminuição de intensidade não implica em uma redução global da concentração de oxigênios terminais e sim que as ligações B-O⁻ de grandes cadeias de boratos interconectadas são quebradas resultando em unidades estruturais menores contendo NBOs. Por isso, a banda em torno de 1000 cm^{-1} deve ser de um grupo ortoborato. Uma linha na região entre 1051 e 1060 cm^{-1} , está presente em todos os espectros e segundo Kamitsos e Karakassides [102] pode ser atribuída a vibrações de grupos de CO_3^{2-} que não foram decompostos durante a fusão, o que é coerente com este trabalho visto que foi utilizado carbonato de cálcio como um dos precursores. A banda larga que aparece na região entre 620 e 780 cm^{-1} diminui, mas a banda em 500 cm^{-1} continua intensa. Os picos nesta região continuam sem boa definição de modo que não é possível afirmar se as bandas em 770 e 666 cm^{-1} desapareceram ou apenas diminuíram, ou seja, se os grupos de pentaboratos e triboratos continuam nesta composição de

vidros ou não. A banda em 500 cm^{-1} continua intensa indicando que os grupos pentaboratos e triboratos transformam-se em unidades soltas de BO_4 ou diboratos, visto que em composições com altas concentrações de óxidos modificadores esta banda é atribuída a estes grupos [28]. É provável que haja uma banda em torno de 730 cm^{-1} correspondente a uma cadeia de metaborato. Uma banda pouco nítida surge na região de 1285 cm^{-1} podendo ser identificada com grupos de piroboratos [103]. Este espectro está representado na figura 4.18.

Figura 4.18 - Espectro Raman do vidro $50\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$

No espectro do vidro aluminoborato de bário com 50 mol% de BaO, é visível um pico fraco em 760 cm^{-1} . Esta banda pode ser devida à formação de um BO_4 a partir de um BO_3 em um grupo de triborato ocasionada pela adição de BaO produzindo um grupo de di-triborato deslocando o pico para frequências menores [118].

Outra banda em 640 cm^{-1} foi identificada como oriunda de anéis de metaboratos. Entre 800 e 1050 cm^{-1} existe uma banda de forma assimétrica cujo pico mais alto está centrado em 980 cm^{-1} . Assim como no vidro de aluminoborato de cálcio, esta banda é consistente ser de um grupo de ortoborato. Na figura 4.19 é apresentado o espectro referente a este vidro.

Figura 4.19 - Espectro Raman do vidro $50\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$

Medidas de Raman feitas por McMillan et al. [104] em vidros $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ exibiram linhas em 560 e 780 cm^{-1} e que foram associadas com

tetraedros de AlO_4 (pico em 560 cm^{-1}) e tetraedros de AlO_4 ligados com NBO (pico em 780 cm^{-1}). No vidro com 30 mol% de CaO observamos um pico em 561 cm^{-1} e no vidro com 50 mol% de CaO observamos um pico em 564 cm^{-1} podendo ser atribuídos a tetraedros de AlO_4 . Para concentrações abaixo de 30 mol% de CaO não observamos esta linha, o que pode ser atribuída a concentrações menores de alumínio em sítios tetraédros conforme medidas de RMN [23] (fig. 2.7). A linha em 780 cm^{-1} presente no vidro com 20 mol% de CaO não pode ser identificada como alumínio em sítio tetraédrico ligado a NBOs visto que esta banda desaparece com o aumento da concentração de CaO, devendo ocorrer o contrário, pois com o aumento da concentração de CaO as medidas de RMN (fig. 2.7) indicaram um aumento da AlO_4 e pelas medidas de Raman feitas neste trabalho observou-se o aumento de grupos contendo NBO.

4.5 - Comportamento do ferro com a composição do vidro

O espectro do efeito Mössbauer do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentou uma estrutura composta por três linhas (fig. 4.20) que correspondem aos íons férricos e ferrosos nas configurações tetraédricas e octaédricas, respectivamente.

*Figura 4.20 - Espectro de Mössbauer do vidro
 $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3$.*

Os parâmetros obtidos são apresentados na tabela 4.1.

*Tabela 4.1 - Parâmetros da medida de efeito Mössbauer do vidro
 $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 2,5\text{Fe}_2\text{O}_3$*

Íon de ferro	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)	Desvio Isomérico (mm/s)	Área de Absorção (%)	Largura de Linha (mm/s)
Fe^{+3}	1,11	0,32	88	0,80
Fe^{+2}	2,23	1,04	12	0,51

As amostras de vidros aluminoboratos de cálcio apresentaram em todos os espectros o aparecimento de três linhas correspondentes a dois

dubletos quadrupolares, um correspondente ao íon férrico e o outro ao íon ferroso. As figuras abaixo apresentam alguns destes espectros.

*Figura 4.21 - Espectro Mössbauer do vidro
(a) $10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3 + 1,75\text{Fe}_2\text{O}_3$ e (b)
 $20\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3 + 1,75\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%).*

Na figura 4.22 (a) e (b) são apresentados os espectros da amostra com 30 mol% de CaO antes e após ser submetida a irradiação com 10^7 R. Percebe-se que não houve alteração quanto as concentrações de Fe^{+3} e Fe^{+2} .

Figura 4.22 - Espectro Mössbauer do vidro $30\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 1,75\text{Fe}_2\text{O}_3$ (a) não irradiado e (b) irradiado.

Figura 4.23 - Espectro Mössbauer do vidro
 $50\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 + 1,75\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%).

Tabela 4.2 - Largura de linha (mm/s) dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} dos vidros de aluminoboratos de cálcio.

	10 Ca	20 Ca	30 Ca	30 Ca irradiado com 10^7 R	40 Ca	50 Ca
Fe^{+3}	0,78	0,91	1,00	0,97	0,92	0,83
Fe^{+2}	0,74	0,77	0,80	0,77	0,65	0,78

Conforme podemos observar, os valores encontrados para áreas relativas dos dois íons indicam que com o aumento da concentração de CaO existe um aumento dos íons férricos em relação aos íons ferrosos (fig. 4.24).

Figura 4.24 - Variação da concentração relativa entre Fe^{+3} e Fe^{+2} .

Os cátions ferrosos são caracterizados por um desdobramento quadrupolar e um deslocamento isomérico maior que os cátions férricos. Como o Fe^{+2} tem um elétron no orbital d a mais que o Fe^{+3} , seus elétrons na camada s são mais protegidos do núcleo do que os elétrons da camada s do Fe^{+3} resultando, portanto, uma baixa densidade de elétrons no núcleo e um maior valor do deslocamento isomérico. O desdobramento quadrupolar apresentou comportamentos diferentes para os dois íons de ferro. Para o Fe^{+3} o desdobramento quadrupolar aumenta até a concentração de CaO atingir 30 mol% e depois diminui, passando por um mínimo em 40 mol% de CaO e em seguida voltando a aumentar (fig.4.25a). No íon ferroso o desdobramento quadrupolar diminui até a concentração de CaO é de 40 mol% e depois tem um aumento acentuado (fig. 4.25b).

Figura 4.25 - Comportamento do desdobramento quadrupolar nos íons (a) Fe^{+3} e (b) Fe^{+2} em função da concentração de CaO.

O deslocamento isomérico também apresenta tendências diferentes nos dois íons do ferro. No Fe^{+3} ele diminui até quando CaO atinge 40 mol% e depois volta a aumentar, enquanto no Fe^{+2} ele diminui em todo o intervalo analisado e a partir de 40 mol% de CaO ocorre uma diminuição brusca (figs. 4.26 (a) e (b)).

Figura 4.26 - Variação do deslocamento isomérico dos íons (a) Fe^{+3} e (b) Fe^{+2} com a concentração de CaO.

4.6 - Influência do ferro e da estrutura vítrea sobre o BOHC

Na série dos vidros aluminoboratos de bário, irradiados com raios- γ à temperatura ambiente, todos os espectros apresentaram duas linhas, uma referente ao Fe^{+3} com g em torno de 4,22 com um ombro em $g = 10$ e a

outra, correspondente ao BOHC, é constituída por uma estrutura hiperfina de cinco linhas sendo aproximadamente espaçadas de 11,8 G, com g central em torno de 2,01 (fig. 4.27 (a) e 4.27 (b)).

Figura 4.27 - (a) Espectro contendo o ferro e o BOHC do vidro $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 + 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3$ e (b) detalhe da estrutura BOHC

A intensidade da linha correspondente ao BOHC diminui com a introdução de Fe_2O_3 até sua completa extinção quando a concentração de Fe_2O_3 atinge 0,4 mol%, conforme apresentado na figura 4.28. Este resultado está em acordo com os resultados obtidos por absorção óptica e termoluminescência. As cinco linhas que compõem a estrutura do BOHC diminuem simultaneamente até quando a concentração do Fe_2O_3 atinge 0,05 mol% e para concentrações maiores as cinco linhas desaparecem surgindo uma linha sem estrutura.

Figura 4.28 - Decaimento do sinal da estrutura do BOHC com a concentração de óxido de ferro medido por RPE em vidros aluminoboratos de bário.

Quando se variou a razão $\text{B}_2\text{O}_3/\text{BaO}$ (mantendo a concentração de Al_2O_3 fixa em 20 mol%) a amplitude do sinal de RPE foi máxima em 20 mol% de BaO e diminuiu até quando a concentração de BaO atingiu 50 mol%. Estes valores estão apresentados na tabela 4.3 e os espectros estão representados nas figuras 4.29 e 4.30. Para vidros contendo 50 mol% de BaO a estrutura apresentou quatro linhas de acordo com os resultados obtidos por Lee e Bray [3] para vidros boratos com altas concentrações de

alcalinos. Os valores de g medidos no centro das estruturas são 2,009, 2,010 e 2,011 para as amostras contendo 20, 30 e 50 mol% respectivamente.

Tabela 4.3 - Amplitude normalizada do sinal de RPE medido das amostras dos vidros aluminoboratos de bário.

Amostra	Amplitude do sinal de RPE do BOHC normalizada com relação a amostra 20B
20B (20 mol% BaO)	1
30B (30 mol% BaO)	0,67
50B (50 mol% BaO)	0,27

Figura 4.29- Detalhe da estrutura do sinal de RPE do BOHC no vidro 20BaO•20Al₂O₃•60B₂O₃ irradiado com 10⁷ R.

*Figura 4.30 - Detalhe da estrutura do sinal de RPE do BOHC no vidro
vidro $50\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$ irradiado com 10^7 R.*

Nos vidros de aluminoboratos de cálcio irradiados com raios- γ , os espectros de RPE apresentaram para concentrações de 10 mol% de CaO, cinco linhas cujo valor de g medido no centro foi de 2,007. Aumentando a concentração de CaO para 20 mol%, a estrutura começa a se distorcer passando a apresentar seis linhas e o valor do g medido no centro foi de 2,007. Na composição com 30 mol% de CaO, a estrutura voltou a apresentar-se com cinco linhas e com o valor de g medido no centro da estrutura de 2,009, enquanto que para a amostra com concentração de CaO de 50 mol%, a estrutura compõe-se de apenas quatro linhas, assim como no vidro de aluminoborato de bário, com o valor central de $g = 2,009$. Nas figuras 4.31 a 4.34 são mostradas as estruturas das linhas do BOHC. Analogamente ao que ocorreu com os vidros de aluminoboratos de bário, a amplitude do sinal da estrutura tem intensidade máxima quando a concentração de CaO é de 20 mol% e depois volta a diminuir quando a concentração de CaO aumenta. Para a mesma concentração de óxido de ferro, a amplitude da estrutura é menor para pequenas concentrações de CaO. Os valores normalizados da amplitude da estrutura estão representados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores das amplitude do sinal do BOHC das amostras de vidros aluminoboratos de cálcio em função da concentração de CaO.

Amostra	Amplitude do Sinal RPE do BOHC (U.A.)
10C (10 mol% CaO)	25,4
101C (10 mol% CaO)	7,4
20C (20 mol% CaO)	32,3
30C (30 mol% CaO)	27,9
301C (30 mol% CaO)	12,9
305C (30 mol% CaO)	0,7
50C (50 mol% CaO)	25,9
501C (50 mol% CaO)	15,6

Com base nos dados da tabela 4.4 observa-se que a diminuição do sinal do BOHC com a introdução de 0,05 mol% de Fe_2O_3 foi de 70% na amostra com 10 mol% de CaO, 55% na amostra com 30 mol% de CaO e 40% na amostra com 50 mol% de CaO.

Figura 4.31 - Detalhe da estrutura do sinal de RPE do BOHC no vidro $10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ irradiado com 10^7 R.

Figura 4.32- Detalhe da estrutura do sinal de RPE do BOHC no vidro $20\text{CaO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$ irradiado com 10^7 R.

Figura 4.33 - Detalhe da estrutura do sinal de RPE do BOHC no vidro $30\text{CaO}\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ irradiado com 10^7 R.

Figura 4.34 - Detalhe da estrutura do sinal de RPE do BOHC no vidro $50\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$ irradiado com 10^7 R.

Os resultados do tratamento térmico das amostras durante um período de 20 minutos mostraram que a intensidade das linhas da estrutura diminuem simultaneamente. Para as temperaturas de recozimento de 170°C e 230°C , respectivamente, as linhas da estrutura diminuíram mas não foram totalmente extintas. Somente para o recozimento a 300°C é que a extinção foi completa. Na tabela 4.5 são apresentados os valores da amplitude do sinal para as diversas temperaturas de recozimento.

Tabela 4.5 - Valores medidos das amplitudes pico a pico do sinal de RPE do BOHC depois dos recozimentos. Para temperaturas a partir de 300°C houve a extinção completa da linha.

	Temperatura $^\circ\text{C}$	170	230	275
Amplitude do sinal (pico-pico)				
10C		70%	2,19%	1%
30C		80%	1,24%	1,02%
50C		50%	0,78%	0

Nas amostras da série de vidros aluminoboratos de cálcio fortemente dopados com ferro, os espectros mostraram a existência de uma linha em $g = 2,00$ outra em $g = 4,22$ e um ombro em $g = 10$. A linha correspondente ao $g = 4,22$ tem um grande aumento no intervalo de 10 até 35 mol% de CaO. A partir dessa composição de vidro, essa linha tende a estabilizar-se conforme mostra a figura 4.35. Rao et al. [114] analisando vidros

Figura 4.35 - Gráfico da intensidade do sinal de RPE correspondente a $g = 4,22$ em função da concentração de CaO em vidros aluminoboratos de cálcio.

borosilicatos de observaram que esta linha varia com a concentração de Fe_2O_3 e atribuíram a formação de agregados de ferro que são ou antiferromagnéticos ou fracamente ferromagnéticos e, portanto, não contribuem para a linha de ressonância em $g = 4,22$. No presente trabalho se houvesse a formação desses agregados (ferromagnéticos ou antiferromagnéticos) com o aumento da concentração relativa de Fe^{+3} (conforme mostram as áreas relativas pelos Espectros Mössbauer), as linhas dos Espectros Mössbauer apresentariam estrutura hiperfina (sexteto), que não foi observado.

Os valores da razão giromagnética em função da composição dos vidros são apresentados na figura 4.36. O comportamento de g com a introdução de CaO indica que a vizinhança deste íon modifica-se e, portanto, apresentando ressonâncias em outras frequências.

Figura 4.36 - Valor de g em função da concentração de CaO .

QUINTO CAPÍTULO

Discussões

Neste capítulo, tendo por base os resultados obtidos, analisaremos a influência da composição dos vidros sobre a valência e a configuração dos íons de ferro além do comportamento do BOHC com a introdução do ferro nas diversas composições de vidros estudadas.

5.1 - Vidros aluminoboratos de cálcio

O vidro $10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3 + 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3$ apresentou, no espectro de DRX, alguns picos em torno de 28° , 30° , 46° e 50° (fig. 4.1). De acordo com o diagrama de fase de Hirayama [83] (fig. 3.1), nesta região, os compostos são imissíveis, de modo que estas bandas podem estar associadas a microcristais de compostos precursores. A região do espectro em que estes picos aparecem não são compatíveis com o espectro de DRX do Fe_2O_3 [60], o qual apresenta linhas em 24° , 34° , 36° , 41° , 50° , 55° e 58° . Nishida e Takashima [60] investigando, por DRX, vidros boratos com baixa concentração de potássio e sem adição intencional de ferro, observaram linhas entre 14° - 16° e 25° - $32,5^\circ$. Eles atribuíram estes picos a partículas cristalinas de KBO_2 . Bishay e Maghrabi [105] estudando vidros $(x)\text{Bi}_2\text{O}_3(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ observaram que em amostras sem Bi_2O_3 , o espectro de DRX apresentava linhas entre 15° - 30° e com a adição de Bi_2O_3 surgiram duas bandas largas com centros em 30° e 48° . No presente trabalho, também podemos conjecturar que as linhas na região de 28° e 30° podem estar associadas a formações de regiões cristalinas de B_3O_6 , conforme apresentou o Espectro Raman deste vidro com uma intensa linha em 806 cm^{-1} (fig.4.13), além de formações cristalinas de CaB_2O_4 e CaAl_2O_4 de acordo com o modelo estrutural para vidros aluminoboratos de cálcio de Bunker et al. [106].

5.1.1 - Fração $[\text{Fe}^{+3}]/[\text{Fe}^{+2}]$

O estado de valência do ferro é muito afetado pelas condições de preparação dos vidros. No presente trabalho, a concentração de Fe_2O_3 , a atmosfera, a temperatura e o tempo de fusão foram constantes para todas as

amostras, de modo que o aumento da razão entre $[Fe^{+3}]/[Fe^{+2}]$, observado por Mössbauer (fig. 4.24) deve ser atribuído ao aumento da concentração de CaO. Nishida et al. [107] investigando vidros fosfatos de potássio observaram que com o aumento da concentração de potássio, ocorria um aumento de íons Fe^{+2} . Eles concluíram que formações de NBOs, induzidas pelo potássio quebrando ligações entre B-O, vizinhos a Fe^{+3} transfere elétrons para este íon transformando-o em Fe^{+2} . Este argumento não pode ser utilizado no presente trabalho visto que a concentração do íon Fe^{+2} diminui com o aumento da concentração do íon modificador Ca^{+2} . Quanto menos CaO estiver presente na composição mais ácido será o vidro havendo, portanto, mais elétrons disponíveis que poderão ser capturados pelo Fe^{+3} . Deste modo, a introdução de CaO acarreta a diminuição de $[Fe^{+2}]$. Usando esse raciocínio, a diminuição da fração $Fe^{+2}(Td)/Fe^{+2}(Oh)$ observada nas medidas de absorção óptica (fig. 4.3) indica que nos sítios tetraédricos existe maior disponibilidade de elétrons que nos sítios octaédricos. Outra explicação para a diminuição dos íons de Fe^{+2} é que os cátions alcalinos e alcalino-terrosos tendem a ocupar sítios octaédricos (nos interstícios da matriz vítrea) e como o Fe^{+2} também tem essa tendência o aumento da concentração destes cátions na matriz vítrea acarreta a menor disponibilidade de espaços nestes sítios [72]. Em alguns trabalhos [71,104], a formação de Fe^{+2} foi explicada em termos da diferença dos coeficientes de atividade do $\gamma-Fe_2O_3$ e do $\gamma-FeO$ durante a fusão. Para menores concentrações de CaO, na fusão, o $\gamma-FeO$ estará mais presente que o $\gamma-Fe_2O_3$. Yunfei et al. [109], estudando vidros fosfatos com óxidos de sódio e ferro, também observaram a diminuição de Fe^{+2} com o aumento da concentração de Na_2O_3 e atribuíram a oxidação do Fe^{+2} para o Fe^{+3} durante a fusão.

5.1.2 - Comportamento dos sítios de ferro com a composição dos vidros

O deslocamento isomérico e a separação quadrupolar tem comportamentos diferentes nos dois sítios do ferro. A variação do deslocamento isomérico está associada a variações na densidade eletrônica do orbital 4s do ferro podendo ser ocasionada pela mudança de coordenação do ferro [42], à formação de NBO [60] que por possuírem os elétrons em níveis energéticos superiores aos dos oxigênios não NBO [25] têm uma ligação química mais fraca com o átomo de boro possibilitando, assim, uma transferência de elétrons para um ferro vizinho com um aumento

da densidade eletrônica do orbital 4s do ferro e também devido à variação da coordenação do alumínio e do boro. Conforme o comportamento observado pelas linhas do espectro de Raman, existe um aumento da concentração de BO_4 devido à formação de grupos tetraboratos, pentaboratos, triboratos, diboratos soltos e BO_4 soltos na matriz vítrea. O comprimento médio da ligação entre o boro e o oxigênio em um BO_4 é de 1,475 Å e no BO_3 é de 1,365 Å [111] o que resulta em uma menor força de atração entre os dois íons no BO_4 . Desta forma um íon Fe^{+3} vizinho tende a atrair mais a nuvem eletrônica do orbital 4p de um oxigênio ligado a um BO_4 que de um oxigênio ligado a um BO_3 . A formação de grupos contendo NBO a partir de 30 mol% de CaO também deve contribuir para a diminuição do deslocamento isomérico. Estas são as possíveis explicações para a diminuição do deslocamento isomérico na região entre 10 e 40 mol% de CaO. O aparecimento de uma banda no espectro Raman em torno de 990 cm^{-1} correspondente a um grupo ortoborato (que consiste de triângulos de boro) deve provocar o aumento do deslocamento isomérico no vidro com 50 mol% de CaO. A concentração de boros tetra-coordenados, observada por NMR [23,36], no vidro de composição $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{CaO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$ é comparável à concentração de BO_4 no vidro de composição $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{CaO} \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$. Entretanto, o valor do deslocamento isomérico no vidro com 50 mol% de CaO é menor que no vidro com 20 mol% de CaO. Isso pode ser explicado devido à formação de NBO nas unidades de ortoboratos permitindo uma maior aproximação do Fe^{+3} ao oxigênio e, portanto, aumentando a densidade eletrônica da camada s do Fe^{+3} .

O alumínio é conhecido como um cátion anfótero e como vimos anteriormente, pode ser encontrado em uma vizinhança com quatro, cinco ou com seis oxigênios. Quando sua coordenação é octaédrica, ele ocupa uma posição na cadeia modificadora e quando sua coordenação é tetraédrica ele ocupa uma posição na cadeia formadora do vidro. A intensidade do campo eletrostático gerado pelo Al^{+3} nas configurações tetraédricas e octaédricas são diferentes conforme mostrou Dietzel [110]. A distância média $\text{Al}^{+3}-\text{O}^{2-}$ é 1,76 Å no sítio tetraédrico e 1,89 Å no sítio octaédrico e, portanto, a intensidade de campo eletrostático (Z/r^2) no sítio do oxigênio é maior na configuração tetraédrica que na configuração octaédrica. Assim, o cátion Al^{+3} , no sítio octaédrico, exerce uma força de atração menor nos elétrons de valência do oxigênio de forma que estes são mais atraídos para a proximidade do núcleo do íon de um ferro vizinho aumentando a densidade de elétrons da camada s do ferro e causando a diminuição do deslocamento isomérico. Entretanto, de acordo com medidas feitas em Al^{+3} usando RMN-

MAS nestes vidros [23], com o aumento da concentração do CaO, o alumínio passa da coordenação octaédrica para a tetraédrica e, portanto, dificultando a aproximação de elétrons do oxigênio no núcleo do ferro. Como no presente trabalho ocorre uma diminuição do deslocamento isomérico com a adição de CaO, podemos deduzir que o alumínio não tem influência sobre o sítio do ferro, ou seja, que os cátions Fe^{+2} e Fe^{+3} não são vizinhos dos cátions Al^{+3} .

A separação quadrupolar teve um comportamento semelhante ao observado em vidros boratos alcalinos e alcalino-terrosos [112,115]. Observamos nas medidas de Raman que a adição de CaO na amostra $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{CaO} \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ entre 10 e 30 mol% converte primeiramente unidades estruturais de BO_3 em unidades contendo BO_4 (isto pode ser observado pela diminuição da banda em 806 cm^{-1} no espectro Raman, correspondente ao anel boroxol, com o surgimento de grupos de tetraboratos, pentaboratos e triboratos). Como os íons de Fe^{+3} fazem parte da cadeia formadora do vidro, nessa transformação ocorre um aumento da assimetria global em torno do íon do Fe^{+3} resultando num aumento da separação quadrupolar (Fig. 5.1).

Figura 5.1 - Comportamento dos sítios do Fe^{+3} na matriz vítrea com a adição de CaO entre 10 e 30 mol%.

Na região entre 30 e 40 mol%, a separação quadrupolar diminui indicando que o sítio do Fe^{+3} torna-se mais simétrico. Essa maior simetria pode ser causada pela formação de triângulos de boro com um oxigênio terminal (BO^-). Sabemos que a ligação química entre um boro e um NBO é menos rígida que entre um boro e um oxigênio intermediário (BO), porque os níveis de energia dos elétrons dos NBOs são conhecidos serem mais elevados que dos elétrons dos BOs [25]. Portanto, a atração eletrostática entre um ferro e um NBO é comparativamente mais forte que entre um ferro e um BO resultando na diminuição do comprimento da ligação entre o Fe-O e tornando o sítio na vizinhança do ferro mais simétrico. A grande concentração de BO_4 observado por NMR [23,36] quando a concentração de CaO atinge 40 mol% também deve contribuir para tornar o sítio do Fe^{+3} mais simétrico. Isto resulta na diminuição da separação quadrupolar.

Não observamos nos espectros de Raman qualquer banda correspondente a triângulos de boro com um ou dois NBOs e cuja intensidade aumentasse com a concentração de CaO. Portanto, a banda que surge em torno de 1020 cm^{-1} no vidro $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{CaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ deve ser composta por unidades de triângulos de boro com um NBO e que com o aumento da quantidade de CaO incorporada ao vidro, aumenta também o número de NBO nos triângulos $(\text{BO}_3)^{-2}$ até transformar-se em unidades de ortoboratos $(\text{BO}_3)^{-3}$ para altas concentrações de óxido de cálcio. As unidades de ortoboratos não fazem parte da cadeia formadora do vidro pois como todos os oxigênios são NBO, eles não formam ligações covalentes com os outros cátions da cadeia formadora e tendem a compensar suas cargas localmente com algum íon intersticial Ca^{+2} ou Fe^{+2} . Assim, a partir do vidro de composição $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{CaO} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3$ a separação quadrupolar começa a aumentar devido à transformação $(\text{BO}_3)^- \rightarrow (\text{BO}_3)^{-2}$ resultando em uma desordem em torno do sítio do Fe^{+3} (Fig. 5.2).

Figura 5.2 - Comportamento dos sítios do Fe^{+3} na matriz vítrea com a adição de CaO entre 40 e 50 mol%.

As medidas de RPE revelaram um grande aumento da intensidade da linha em $g = 4,22$ quando a concentração de CaO variou entre 10 e 30 mol% (fig.4.35). Esta linha de acordo com Loveridge e Parke [49] corresponde ao Fe^{+3} com distorção rômbrica (fig. 2.8) cujos vizinhos não podem ser NBOs, visto que se um Fe^{+3} estiver em um tetraedro serão necessários dois NBOs para tornar o sítio com simetria C_{2v} (com ressonância em $g = 4,22$), enquanto será necessário apenas um NBO para deixar o sítio com simetria C_{3v} e com ressonância em $g = 6$. Como um tetraedro com apenas um NBO é mais fácil de ocorrer do que um tetraedro com dois, deveria haver uma linha de ressonância em $g = 6$ e cuja intensidade aumentasse com a concentração de CaO , o que não foi observado nestes vidros. A partir do vidro de composição $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{CaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$, a intensidade dessa linha aumenta de forma mais suave tendendo a um valor constante. Como a concentração de Fe^{+3} aumenta com a concentração de CaO (em todo o intervalo analisado), conforme mostraram as medidas de Mössbauer (fig. 4.24), devem aparecer NBOs nos sítios do Fe^{+3} a partir de 30 mol% de CaO , transformando a sua vizinhança. Isto reforça o fato de que a diminuição da separação

quadrupolar do Fe^{+3} a partir de 30 mol% de CaO também resulta da formação de NBO vizinho a este íon.

No íon Fe^{+2} a separação quadrupolar diminui de 2.53 mm/s no vidro com 10 mol% de CaO para 1.98 para o vidro com 40 mol% de CaO. Segundo Ingals et al. [125] a diminuição da separação quadrupolar do Fe^{+2} no sítio octaédrico está associada ao aumento da distorção deste sítio. Na composição com 10 mol% de CaO o sítio do Fe^{+2} é formado principalmente por anéis boroxois que transformam-se em outros agrupamentos estruturais, com a introdução de CaO, distorcendo o sítio. Para concentrações maiores (entre 40 e 50 mol%) a separação quadrupolar tem um grande aumento significando que para altas concentrações de CaO o sítio em torno do Fe^{+2} tende a ficar mais simétrico. Este aumento da simetria é ocasionado pelo grande aumento da concentração de NBO presentes nas unidades de ortoboratos e que são atraídos para mais próximo do íon de Fe^{+2} . O deslocamento isomérico tem uma forte diminuição nesta região indicando um aumento da concentração de elétrons na camada 4s do ferro ocasionada pela aproximação dos NBOs pertencentes as unidades de ortoboratos com este íon (Fig. 5.3).

Figura 5.3 - Comportamento dos sítios do Fe^{+3} na matriz vítrea com a adição de CaO.

Através dos resultados de absorção óptica observamos que o Fe^{+2} está presente nas configurações octaédrica e tetraédrica, conforme a observação de duas bandas na região entre 4000 e 12000 cm^{-1} (fig. 4.3) correspondentes a transições de spin $d \rightarrow d$ neste íon (${}^5\Gamma_5(\text{D}) \rightarrow {}^5\Gamma_3(\text{D})$ na configuração octaédrica e ${}^5\Gamma_3(\text{D}) \rightarrow {}^5\Gamma_5(\text{D})$ na configuração tetraédrica) [127]. Pelos parâmetros obtidos usando Espectroscopia Mössbauer (separação quadrupolar e deslocamento isomérico), o Fe^{+2} foi encontrado apenas no sítio octaédrico. Quanto ao Fe^{+3} , devido à saturação da absorção na região do ultravioleta, foi possível observar apenas uma banda larga e fraca situada em torno de 450 nm (fig. 5.4). Esta banda, assim como outras bandas observadas em 380 e 420 nm tem sido atribuídas, baseadas na teoria do campo ligante, ao íon Fe^{+3} na coordenação tetraédrica [19-22]. Usando o

Figura 5.4 - Banda de campo ligante no vidro
 $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{CaO} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 + 1,75\text{Fe}_2\text{O}_3$ (mol%).

diagrama de Tanabe-Sugano [126 (a) e (a)] a banda observada neste trabalho em 450 nm corresponde a uma transição ${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_2$ ou ${}^6\Gamma_1 \rightarrow {}^4\Gamma_1$. Esta banda apareceu mais nítida nos vidros com 30 e 50 mol% de CaO, sendo pouco perceptível no vidro com 10 mol% de CaO podendo ser devido

ao deslocamento do limiar de absorção UV para comprimentos de ondas maiores ofuscando, assim, esta banda. As outras bandas situadas em 380 e 425 nm não foram observadas devido à saturação da absorção na região do UV. Não foi possível comparar esta linha (450 nm) com as linhas obtidas por RPE embora Douglas e Zaman [122] investigando a banda em 425 nm concluiu que ela é da mesma origem da linha de ressonância em $g = 6$. Bandas de absorção em regiões de menores comprimentos de onda correspondentes a este íon na configuração octaédrica em torno de 217-220 nm [18, 123], não foram observadas. Em vidros borosulfatos alcalinos de zinco, o espectro de absorção óptica apresentou bandas em cinco regiões compreendidas em torno de 305, 368, 405, 558 e 800 nm [114] e que foram atribuídas ao Fe^{+3} na configuração octaédrica. No presente trabalho não observamos linhas próximas a estas bandas de modo que a existência de bandas de absorção óptica devido ao Fe^{+3} na configuração octaédrica (que deve haver pelo fato da largura de linha observada por Mössbauer ser grande) deve ocorrer na região do ultravioleta.

O critério utilizado para identificar a configuração dos íons de ferro através das medidas de espectroscopia Mössbauer foi o mesmo utilizado em um grande número de trabalhos que adotam os seguintes limites: valores do deslocamento isomérico (com relação ao ferro) entre 0,2 e 0,4 mm/s e a separação quadrupolar acima de 0,8 mm/s são atribuídos ao íon Fe^{+3} tetraédrico, enquanto o deslocamento isomérico entre 0,4 e 0,6 mm/s e a separação quadrupolar abaixo de 0,7 mm/s são atribuídas ao Fe^{+3} octaédrico. Quanto ao íon Fe^{+2} , os limites são os seguintes: deslocamento isomérico entre 0,6 e 0,9 mm/s com separação quadrupolar entre 1 e 2 mm/s (configuração tetraédrica) e deslocamento isomérico entre 1 e 1,4 mm/s com separação quadrupolar maior que 2 mm/s (configuração octaédrica). Utilizando este critério, os resultados de Mössbauer indicaram que o Fe^{+3} está presente em sítio tetraédrico, enquanto o íon Fe^{+2} aparece em sítio octaédrico. O Fe^{+2} está presente nestes vidros em ambas as configurações, mas com relação ao íon Fe^{+3} não existem indícios fortes da sua presença em sítio octaédrico. Entretanto, devido a magnitude da largura de linha obtida nestes vidros ser muito grande (normalmente a largura de linha em um vidro é de 0,45 mm/s), podemos conjecturar que o Fe^{+3} também pode ocorrer na configuração octaédrica.

5.1.3 - Efeito da composição nos vidros irradiados

Em todos os espectros de RPE do BOHC dos vidros irradiados houve o aparecimento de uma estrutura composta de cinco linhas para concentrações de 10 mol% de CaO e que foram se distorcendo com o aumento (Lafont) da concentração do CaO. A intensidade do sinal aumenta na região entre 10 e 20 mol% de CaO onde atinge o valor máximo, e depois diminui para concentrações superiores de CaO. Estes resultados são diferentes dos obtidos em vidros boratos alcalinos [2,3], onde a intensidade do BOHC aumenta com a concentração de BO_4 . No presente trabalho a intensidade máxima do sinal de RPE correspondente ao BOHC foi obtida quando a concentração de CaO atingiu 20 mol% (o que não corresponde à concentração máxima de BO_4 segundo Bishop e Bray [36] e Bunker et al [23] que foi obtida quando a concentração de CaO atingiu 40 mol% (fig. 2.4)). De acordo com a estrutura do BOHC, é necessário que existam boros triangulares e tetraedrais. Na concentração de 10 mol% de CaO, a principal linha corresponde ao grupo do anel boroxol (que contém apenas boros triangulares) e a outra banda em 1460 cm^{-1} é atribuída às vibrações (Raman) de grandes cadeias na matriz vítrea contendo NBO. Por isso, os boros tetraédricos, para esta concentração, devem estar soltos na matriz vítrea sem uma estrutura específica (o fato de unidades de BO_4 estarem soltas não implica em quebra de homogeneidade da rede contínua aleatória). Estes BO_4 devem estar presentes nas bandas centradas em torno de 900 cm^{-1} e na região de baixa frequência, não sendo possível associá-las com estruturas cristalográficas conhecidas. No vidro $20\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$ a medida de espectroscopia Raman indicou a existência de anéis boroxol (806 cm^{-1}) juntamente com grupos tetraboratos (770 cm^{-1}), o que implica haver nesta composição uma concentração máxima de grupos tetraedrais e triangulares de boro com BOs ocorrendo simultaneamente, contribuindo assim para o aparecimento do BOHC. Nesta composição, a lacuna pode estar capturada num oxigênio dividido entre um boro tetraédrico e um boro triangular em uma unidade de tetraborato. Nestas unidades existem seis situações possíveis nas quais um oxigênio situa-se entre um BO_3 e um BO_4 , podendo ser uma das causas da alta concentração de BOHCs nesta composição, embora também possa ocorrer que o oxigênio esteja situado entre um BO_4 em um grupo e um BO_3 em outro. Quando a concentração atinge 30 mol% de CaO, o sinal do BOHC medido por RPE volta a diminuir. Para esta composição não existe a linha correspondente ao anel boroxol e a intensidade da linha correspondente ao grupo de tetraborato diminui com o

aparecimento de grupos de pentaboratos e triboratos. Portanto, a lacuna pode estar capturada em um oxigênio entre um BO_3 e um BO_4 de um grupo pentaborato, triborato ou tetraborato.

Para concentrações maiores de CaO (50 mol%), a estrutura apresentou quatro linhas no espectro de RPE. Griscom et al. [4] atribuiu a estrutura hiperfina com quatro linhas para altas concentrações de modificadores tendo uma lacuna aprisionada no sítio de um oxigênio entre um BO_3 e um BO_4 em algum anel em uma unidade estrutural desconhecida. Neste vidro, o espectro de Raman apresentou uma intensa banda em 500 cm^{-1} (quando aparece sozinha é atribuída a grupos de diboratos soltos ou BO_4 soltos), entretanto, não foi observada qualquer banda contendo BO_3 , de modo que estas unidades devem estar soltas na matriz vítrea sem formar alguma estrutura específica. As unidades estruturais de ortoboratos não contribuem para a formação de BOHC visto que estas estruturas são compostas por três NBOs.

Os ajustes das curvas de TL efetuados por meio de gaussianas e os tratamentos térmicos feitos nestas amostras seguidos de medidas de RPE mostraram que a curva correspondente ao BOHC está centrada no intervalo entre 160°C a 220°C . Entretanto, é muito difícil precisar a forma real da curva, visto que o sinal obtido por TL é uma convolução de vários picos correspondentes a diversos defeitos criados durante o processo de irradiação. Nas figuras 5.5 (a, b, c e d) estão apresentados os ajustes que mais se aproximaram das medidas de TL feitas depois do tratamento térmico nas amostras.

Os espectros de absorção óptica corroboram com a afirmação de que a irradiação produz muitos defeitos além do BOHC (figs. 4.4 - 4.8), cuja absorção foi observada em 530 nm [19], pois na região do ultravioleta próximo até o visível houve um aumento da absorção.

O ferro mostrou ser um eficiente bloqueador na formação não apenas do BOHC, mas também de outros defeitos produzidos pela irradiação nestes vidros conforme observamos pelo comportamento da intensidade dos sinais RPE (tabela 4.4), TL e absorção óptica. A diminuição do sinal do BOHC foi mais acentuada no vidro de composição $10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$ que contém 65% de Fe^{+2} e menor para o vidro $50\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$ com 15% de Fe^{+2} (ver tabela 4.4). Estes resultados indicam que o íon Fe^{+2} é o responsável pela supressão do BOHC, pois quanto maior é a concentração deste íon, maior também é a diminuição do BOHC.

Pelas medidas de absorção óptica no infravermelho próximo (figura 4.3), constatamos que a banda correspondente ao íon Fe^{+2} na configuração

octaédrica manteve-se constante (dentro do erro experimental) no intervalo entre 10 e 30 mol% de CaO, enquanto a banda correspondente à configuração tetraédrica diminui quase linearmente apresentando uma concentração relativa de 12% na amostra com 10 mol% de CaO, 7% na amostra com 30 mol% e 4% na amostra com 50 mol%. Estes resultados sugerem que o Fe^{+2} no sítio tetraédrico deve contribuir mais para a supressão do BOHC, ou seja,

A explicação para a supressão da produção de BOHCs pode ser dada de uma forma bastante simples: quando a amostra é irradiada, um elétron é arrancado de um oxigênio e posteriormente, a lacuna deixada em seu lugar é capturada no sítio entre um BO_4 e um BO_3 formando o BOHC. Um Fe^{+2} vizinho poderá competir pela captura desta lacuna e transformar-se em um Fe^{+3} , de forma que o BOHC poderá não se formar. Os íons de Fe^{+2} tetraédricos tem mais chances de capturar esta lacuna devido a sua localização na cadeia formadora do vidro, entretanto, não está descartada a possibilidade do íon $\text{Fe}^{+2} (\text{Oh})$ também participar do aniquilamento do BOHC. Em vidros fosfatos de potássio observou-se também que existe uma transferência de elétrons do Fe^{+2} octaédrico para um oxigênio vizinho quando estes vidros foram irradiados com raios γ [114]. Eventualmente estas lacunas podem ser capturadas também por oxigênios terminais em alguma unidade estrutural próxima. Isto pode ser uma causa porque com o aumento da concentração de CaO o sinal RPE correspondente ao BOHC diminui, visto que para grandes concentrações de CaO as concentrações de grupos estruturais contendo NBO são maiores (como os ortoboratos e piroboratos).

O espectro Mössbauer no vidro $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{CaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ irradiado com 10^7 R não apresentou variações nas concentrações relativas de Fe^{+2} e Fe^{+3} com relação ao vidro não irradiado. Neste vidro as concentrações de Fe^{+2} e de Fe^{+3} são 40 e 60%, respectivamente. Supondo que para cada elétron liberado pela irradiação existe a criação de uma lacuna, o Fe^{+3} , devido à sua maior concentração, tem maior probabilidade de capturar um elétron e transformar-se em um Fe^{+2} , do que um Fe^{+2} capturar uma lacuna resultando em um Fe^{+3} e, portanto, com a radiação a concentração de Fe^{+2} deveria aumentar. Como as concentrações de ambos os íons permanecem inalteradas, um Fe^{+3} captura um elétron transformando-se em um Fe^{+2} , este em seguida captura uma lacuna transformando-se novamente em um Fe^{+3} ,

ou seja, ocorre o processo de captura e recaptura. O mesmo mecanismo deve ocorrer com o Fe^{+2} . Desta forma a concentração dos dois íons permanece inalterada com a radiação neste vidro (figs. 4.22 (a) e (b)). Podemos conjecturar que este mecanismo também ocorra nas outras composições de vidros.

Figura 5.5 - Ajustes com gaussianas da curva de TL dos vidros (a) $10\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{B}_2\text{O}_3$, (b) $20\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$, (c) $30\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ e (d) $50\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3$.

5.2 - Vidros aluminoboratos de bário

De acordo com as medidas de RPE, os resultados obtidos dos vidros de aluminoboratos de bário irradiados de composição $30\text{BaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ apresentaram uma linha com estrutura de cinco linhas. A linha central tem um valor de $g = 2,002$ (fig. 4.27). Esta estrutura mostrou-se sensível à incorporação de óxido férrico aos vidros, chegando a extinguir-se para concentrações de 0,4 mol% de Fe_2O_3 (figs. 4.28). Nas medidas de TL também ocorreu a diminuição da intensidade do sinal com o desaparecimento completo para a mesma concentração de Fe_2O_3 (0,4 mol%). As medidas de absorção óptica mostraram que o aumento da absorção, em toda a região do visível, extinguiu-se também para este valor da concentração de ferro. A diminuição da intensidade do sinal TL já foi informada anteriormente [14,113] e que foi atribuída a recombinações não radiativas intermediadas pelo ferro, onde os autores encontraram que a extinção da termoluminescência deu-se para concentrações bem menores (0,35 atg% de ferro). No presente trabalho encontramos que da mesma forma que ocorre com os vidros de aluminoboratos de cálcio, a diminuição do sinal da TL nestes vidros é causada pela extinção do BOHC durante o processo de irradiação pelo mesmo mecanismo citado para os vidros de aluminoboratos de cálcio. Eventualmente algum íon de ferro próximo a um BOHC remanescente poderá inibir a termoluminescência através dos mecanismos citados por Pontuschka e Oliveira (fig. 1.1) [14,113].

O espectro Mössbauer deste vidro mostrou que o ferro está presente nas valências +3 e +2 ocupando sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Apesar desta medida não informar a existência de Fe^{+2} na posição tetraédrica, a medida de absorção óptica no infravermelho próximo mostrou uma banda de absorção em torno de 1600 nm que é consistente com o íon ferroso na configuração tetraédrica [97]. O não aparecimento desta linha no espectro Mössbauer pode ser devido à pobre relação sinal ruído ocasionada pela grande concentração de bário e também pela pequena concentração de ferro neste sítio.

A concentração relativa de Fe^{+2} , obtida pelo espectro Mössbauer, igual a 12% no vidro $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$ foi bem inferior à concentração correspondente no vidro $20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{CaO} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3$, igual a 40%. Isto pode ser atribuído à diferença entre os raios atômicos do Ba^{+2} (1,98 Å) e Ca^{+2} (1,74 Å), onde o Ba^{+2} ocupa mais espaço nos interstícios da matriz vítrea. Como os íons ferrosos também têm a tendência de ocupar os

sítios octaédricos, a troca de Ca^{+2} por Ba^{+2} diminui os sítios disponíveis "buracos nos interstícios" para a ocupação dos cátions Fe^{+2} .

Os espectros de Raman dos vidros de aluminoboratos de bário apresentaram uma tendência parecida aos dos vidros aluminoboratos de cálcio. Para concentração de 20 mol% de BaO também ocorre a coexistência de grupos boroxóis com tetraboratos. O sinal de RPE do BOHC teve a maior intensidade neste vidro, igualmente como ocorreu no vidro aluminoborato de cálcio. Nesta composição, uma banda presente em 646 cm^{-1} é atribuída ao anel de metaborato consistindo de três oxigênios terminais, o que não contribui para a formação do BOHC. Assim como nos vidros aluminoboratos de cálcio, o BOHC deve ser, nesse caso, originado principalmente por uma lacuna capturada em um oxigênio dividido entre um BO_3 e um BO_4 em grupo de tetraborato. Para 30 mol% de BaO, a intensidade do sinal de RPE do BOHC diminui, da mesma forma como ocorreu com o vidro de cálcio. A intensidade do sinal diminuiu 33% em relação ao sinal do vidro com 20 mol% de BaO. Como os espectros Raman indicaram uma transformação de grupos de tetraboratos em grupos de pentaboratos e triboratos, o BOHC deve estar presente nestas estruturas. Quando a concentração de BaO aumenta para 50 mol%, a intensidade do sinal de RPE diminui em 73% com relação à amostra contendo 20 mol% de BaO. Examinando o espectro de Raman na região entre 800 e 1000 cm^{-1} nota-se o aparecimento de uma banda de forma complicada cujo pico em 980 cm^{-1} deve ser oriundo de unidades de ortoboratos; aparece também uma banda em 1170 cm^{-1} provavelmente de um grupo diborato, visto que estes grupos apresentam linhas entre 1050 e 1150 cm^{-1} . Não existe um modelo claro para a estrutura que apresenta estas quatro linhas, Griscom et al. [4] atribuiu esta estrutura a uma lacuna em um oxigênio entre BO_3 e BO_4 presentes em alguma estrutura contendo anel. A única estrutura identificada neste vidro contendo anel é o grupo de di-triborato, cuja banda aparece muito fraca.

A estrutura do BOHC mostrou ser independente da espécie de óxido alcalino terroso incorporado ao vidro. Este resultado está de acordo com o trabalho de Lee e Bray [2,3] realizados em vidros boratos alcalinos.

Tabelas de alguns resultados obtidos das experiências.

Presença dos grupos boratos e aluminatos nos vidros aluminoboratos de cálcio e bário

	10%	20%	30%	50%
Cálcio	Anel boroxol GCNBO*	Anel boroxol Tetraboratos GCNBO*	Triboratos Pentaboratos BO ₄ soltos Diboratos soltos AlO ₄ GCNBO*	Ortoboratos Cadeia de metaborato Piroborato BO ₄ soltos Diboratos soltos AlO ₄ GCNBO*
Bário		Anel boroxol Tetraboratos Anel metaborato GCNBO*	Triboratos Pentaboratos BO ₄ soltos Diboratos soltos GCNBO*	Di-triboratos Anel metaborato Boroxol GCNBO*

* GCNBO - Grandes cadeias contendo oxigênios terminais

Parâmetros de Espectroscopia Mössbauer dos vidros:

a) aluminoboratos de cálcio

Fe ⁺³	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)	Desvio Isomérico (mm/s)	Área Relativa (%)	Largura de Linha (mm/s)
Concentração de CaO				
10	1.16	0.40	35.7	0.78
20	1.18	0.35	47.2	0.91
30	1.18	0.34	58.8	1.00
40	1.12	0.30	67.7	0.92
50	1.14	0.33	86.6	0.83

Fe^{+2}	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)	Desvio Isomérico (mm/s)	Área Relativa (%)	Largura de Linha (mm/s)
Concentração de CaO				
10	2.53	1.15	64.3	0.74
20	2.37	1.12	52.8	0.77
30	2.25	1.08	41.2	0.80
40	1.98	1.04	32.3	0.65
50	2.66	0.73	13.4	0.78

b) aluminoboratos de bário

Íon de ferro	Desdobramento Quadrupolar (mm/s)	Desvio Isomérico (mm/s)	Área Relativa (%)	Largura de Linha (mm/s)
Fe^{+3}	1,11	0,32	88	0,80
Fe^{+2}	2.23	1,04	12	0,51

SEXTO CAPÍTULO

Conclusões Gerais

Neste trabalho constatou-se que o ferro está presente nos vidros aluminoboratos de cálcio e de bário como Fe^{+3} na configuração tetraédrica e o Fe^{+2} nas configurações tetraédricas e octaédricas e cujos oxigênios destes sítios não são vizinhos do cátion Al^{+3} .

Nos vidros aluminoboratos de cálcio, o aumento da concentração de CaO provocou a diminuição do íon ferroso. Este comportamento foi atribuído ao grau de alcalinidade do meio vítreo.

O anel boroxol é o principal agrupamento estrutural presente nos vidros para pequenas concentrações de óxidos modificadores (10 mol%), transformando-se em agrupamentos estruturais com boros tetraédricos quando a concentração dos modificadores CaO e BaO é aumentada. Para concentrações maiores os agrupamentos de tetraboratos transformam-se em grupos de triboratos e pentaboratos. Para altas concentrações de óxidos modificadores ocorre o surgimento de unidades de ortoboratos. Agrupamentos contendo oxigênios terminais foram observados para todas as concentrações dos vidros na região de alta frequência dos espectros Raman.

A transformação de BO_3 em BO_4 para concentrações entre 10 e 40 mol% de CaO e de BO_4 em BO_3 para maiores concentrações de CaO influenciaram a simetria em torno dos íons do ferro que tiveram comportamentos diferentes nas duas valências, conforme mostraram os espectros Mössbauer. A produção de NBO foi observada influenciar os sítios dos íons de ferro a partir de 30 mol% de CaO .

Nos espectros de RPE, em todos os vidros irradiados apareceu uma estrutura com cinco linhas para concentrações de 10 mol% de CaO sendo distorcida com a adição de CaO e passando para uma estrutura com quatro linhas quando a concentração de CaO ou BaO atingiu 50 mol%. O comportamento da intensidade do sinal de RPE do BOHC com a concentração de CaO foi semelhante ao da intensidade de TL.

No vidro de composição $20\text{CaO} \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{B}_2\text{O}_3$ foi observada a máxima concentração de BOHC, atribuída à máxima concentração de BO_3 e BO_4 ocorrendo simultaneamente, devido à presença dos agrupamentos estruturais de anéis boroxóis e tetraboratos. Aumentando a concentração de CaO , observou-se a diminuição do sinal de RPE correspondente ao BOHC.

Resultados semelhantes foram obtidos com os vidros aluminoboratos de bário. Com o tratamento térmico, o BOHC extinguiu-se para temperaturas em torno de 300 °C durante 20 minutos.

O aumento da concentração do ferro induziu uma diminuição da concentração do BOHC sendo o defeito completamente extinto quando a concentração de Fe_2O_3 atingiu 0,4 mol% no vidro aluminoborato de bário conforme as medidas de RPE e TL.

Os estudos mostraram que o íon Fe^{+2} é o principal responsável pela supressão do BOHC, visto que para a mesma concentração de Fe_2O_3 incorporada ao vidro houve uma diminuição mais acentuada do sinal no vidro com 10 mol% de CaO (com quantidade relativa de Fe^{+2} de 65%) do que no vidro com 50 mol% de CaO (com 10% de Fe^{+2}).

As medidas Raman nos vidros aluminoboratos de bário mostraram um comportamento semelhante ao observado nos vidros aluminoboratos de cálcio. A transformação de anéis boroxóis em agrupamentos tetraboratos (em 20 mol% de óxidos alcalino-terrosos) e com o aumento da concentração de BaO houve a transformação destes grupos (anéis boroxóis e tetraboratos) em triboratos e pentaboratos. Também houve o aparecimento de unidades de ortoboratos em altas concentrações de CaO. A formação de grupos de di-triborato através da captura de um oxigênio por um BO_3 em um grupo triborato, foi observada neste vidro.

De acordo com os resultados obtidos da influência do ferro sobre o BOHC, conclui-se que estes centros, criados por irradiação, são muito afetados pelos íons de Fe^{+2} . Podemos, portanto, afirmar que este íon é eficiente na extinção destes centros. É provável a coexistência de outros processos de aniquilamento da luminescência deste defeito conforme anunciado anteriormente em trabalhos com estes vidros [8,109]. Entretanto, são necessárias mais investigações que determinem quantitativamente os BOHCs por RPE e por técnicas de luminescência.

Analogamente, à extinção da TL observado em vidros aluminoboratos de bário irradiados à baixa temperatura, também pode ser devido a supressão do BEC através da captura de elétrons pelo Fe^{+3} (transformando-se em Fe^{+2}) durante a irradiação, entretanto para confirmar esta hipótese devem ser feitas medidas de RPE com vidros irradiados a baixa temperatura com quantidades crescentes de ferro.

Bibliografia

- [1] E. L. Yasaitis e B. Smaler, *Phys. Rev.*, **92**, 1068 (1953)
- [2] S. Lee e P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2863 (1963)
- [3] S. Lee e P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2982 (1964)
- [4] D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware e P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **48**, 5158 (1968)
- [5] D. L. Griscom, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1113 (1971)
- [6] R. A. Weeks, *J. Appl. Phys.* **27**, 1376 (1956)
- [7] R. A. Weeks e C. M. Nelson, *J. Appl. Phys.* **31**, 1555 (1960)
- [8] R. H. Silsbee, *J. Appl. Phys.*, **32**, 1459 (1961)
- [9] F. J. Feigl, *J. Chem. Pyhs. Solids*, **31**, 575 (1975)
- [10] F. J. Feigl, W. B. Fowler e K. L. Yip, *Sol. State Commun.*, **14**, 225 (1974)
- [11] K. L. Yip e W. B. Fowler, *Phys. Rev.*, **B11**, 2327 (1975)
- [12] W. M. Pontuschka, S. Isotani e A. Piccini, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 59 (1987)
- [13] S. M. Del Nery, W. M. Pontuschka, S. Isotani e C. G. Rouse, *Phys. Rev.*, **B49**, 3760 (1994)
- [14] W. M. Pontuschka, M. I. T. Oliveira e S. M. Del Nery, *Publicações IFUSP*, **P-1222**, Universidade de São Paulo, (1996)
- [15] S. G. Bishop e P. C. Taylor, *Phil. Mag.* , **40**, 483 (1979)
- [16] M. Tabei, S. Shionoya e H. Ohmatsu, *Japan. J. Appl. Phys.*, **14**, 240 (1975)
- [17] T. Nishida, T. Shiotsuki e Y. Takashima, *J. Non-cryst. Solids*, **43**, 123 (1981)
- [18] A. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.*, **44**, 541 (1966)
- [19] A. Bishay, *J. Non-cryst. Solids*, **3**, 54 (1970)
- [20] R. Yokota, *Phys. Rev.* **95**, 1145 (1954)
- [21] J. Krogh-Moe, *J. Non-Cryst. Solids*, **1**, 129 (1969)
- [22] W. L. Konijnendijk, *Philips Res. Rep. Suppl.* N° 1 275 (1975)
- [23] B. C. Bunker, R. J. Kirkpatrick, R. K. Brow, G. L. Turner e C. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1430 (1991)
- [24] B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* **13**, 602 (1942)
- [25] D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids*, **13**, 251 (1972/74)
- [26] R. D. Watkins, *Rept. N° SAND87-0393*, Sandia National Laboratories, Albuquerque, June 1987.
- [27] A. E. Owen, *Phys. Chem. Glasses*, **2**, 87 (1961)

- [28] W. L. Konijnendijk e J. M. Stevels, *J. Non-Cryst. Solids*, **18**, 307 (1975)
- [29] K. Fukumi, K. Ogawa e J. Hayakawa, *J. Non-Cryst. Solids* **151**, 217 (1992)
- [30] B. N. Meera, A. N. Sood, N. Chandrabhos e J. Ramakrishna, *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 224 (1990)
- [31] G. D. Chrysskos, E. I. Kamitsos e W. M. Risen Jr, *J. Non-Cryst. Solids*, **93**, 155 (1987)
- [32] V. G. Chekhovskii, E. V. Kolobkova, Y. Y. Keishs e A. V. Fokin, *Sov. J. Glass Phys. Chem.* **18**, 174 (1992)
- [33] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides e G. D. Chryssikos, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 229 (1989)
- [34] J. Fukunaga e R. Ota, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, 271 (1987)
- [35] H. H. Silver e P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, **29**, 984 (1958)
- [36] S. G. Byshop e P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 73 (1966)
- [37] M. J. Park e P. J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 50 (1972)
- [38] P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **75**, 29 (1985)
- [39] R. Dupree, D. Holland e D. S. Willians, *Phys. Chem. Glasses*, **26**, 50 (1985)
- [40] S. Prabakar, K. J. Rao e C. N. R. Rao, *Proc. R. Soc. Lond.* **A429**, 1 (1990)
- [41] G. Kunath-Fandrei, D. Ehrt e C. Jager, *Z. Naturforsch.* **50a**, 413 (1994)
- [42] T. Raman, G. N. Rao e D. Chakravart, *J. Non-Cryst. solids*, **29**, 85 (1978)
- [43] Y. Syano, A. Ito e O. Horie, *J. Phys. Soc. Japan.*, **46**, 793 (1979)
- [44] S. S. Sekhon, R. Kamal, *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 157 (1988)
- [45] T. Nishida, *Hyperfine Interactions*, **95**, 23 (1995)
- [46] P. J. Bray, D. Lee, G. L. Petersen, S. A. Feller, D. A. Feil, P. Pandikuthira e S. Nishawon, *Z. Naturforsch.*, **47a**, 30 (1991)
- [47] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 46 (1965)
- [48] N. Kishore, K. Aggarwal, R. Kamal e R. G. Mendirata, *Phys. Chem. Glasses*, **23**, 202 (1982)
- [49] D. Loveridge e S. Park, *Phys. Chem. Phys. Chem. Glasses*, **12**, 19 (1971)
- [50] R. C. Nickin, H. A. Farach e C. P. Poole Jr., *J. Chem. Phys.* **65**, 2998 (1976)
- [51] J. M. Dance, J. P. Darnaudery, H. Baudry e M. Monneraye, *Sol. State Commun.* **39**, 199 (1981)
- [52] W. H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841 (1932)

- [53] J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 101 (1962)
- [54] T. Yongxing, J. Z. Honghong e S. Xiuiu, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 131 (1989)
- [55] Y. H. Yun e P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 363 (1978)
- [56] P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, 45 (1987)
- [57] J. Zhong e P. J. Bray, *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 67 (1989)
- [58] R. J. Araujo, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 209 (1980)
- [59] F. Assabghy, S. Arafa, E. Boulos, A. Bishay e N. J. Kreidl, *J. Non-Cryst. solids*, **23**, 81 (1977)
- [60] T. Nishida e Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 37 (1980)
- [61] T. Nishida, T. Shiotsuki e Y. Takasima, *J. Non-Cryst. solids*, **41**, 161 (1980)
- [62] T. Nishida, T. Irai e T. Takashima, *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 94 (1981)
- [63] K. Kishore, T. K. Bansal, R. Karnal e R. G. Mendirata, *J. Non-Cryst. Solids*, **69**, 213 (1985)
- [64] P. F. McMillan, W. T. Petuskey, B. Coté, D. Massiot, C. Landron, J. P. Coutures, *J. Non-Cryst. Solids*, **195**, 261 (1996)
- [65] W. A. Buckermann, W. Müller-Warmuth e C. Mundus, *J. Non-Cryst. solids*, **208**, 217 (1996)
- [66] I. Ardelean, E. burzo e I. Pop, *Sol. State Commun.*, **23**, 211 (1977)
- [67] W. Iwamoto, Y. Tsunawaki, H. Nakagawa, M. Miyago, T. Yashimura e N. Wakabayashi, *J. de Physique Colloque C2*, **40**, 151 (1979)
- [68] E. Burzo e I. Ardelean, *Sol. state Commun.* **31**, 75 (1979)
- [69] E. Burzo e I. Ardelean, *Phys. Chem. Glasses*, **20**, 15 (1979)
- [70] A. Bonnenfant, J. M. Friel, M. Maurer & P. J. Sanchez, *J. Physique*, **43**, 1475(1982)
- [71] J. S. Brooks, G. L. William, D. W. Allen & E. de Grave, *Phys. Chem. Glasses*, **33**, 167(1992)
- [72] R. A. Levy, C. H. P. Lupis & P. A. Flinn, *Phys. Chem. Glasses* **17**, 94(1976)
- [73] C. G. Rouse & J. Willianson, *six Symposium on Special Ceramics Proceedings of Stoke-on-Trent*, 91-125 (1974)
- [74] R. H. Sands, *Phys. Rev.* **99**, 1222 (1955)
- [75] T. Castner Jr, G. S. Newwell, W. C. Holton & P. C. Slichter, *J. Chem. Phys.*, **32**, 668 (1960)
- [76] E. M. Yahiaoui, R. Berger, Y. Servant, J. Kliava, L. Cugunov e A Mendnis, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **6**, 9415 (1994)
- [77] N. Nakai, *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 1626 (1961)
- [78] G. O. Karapetyan e D. M. Yudin, *Sov. Phys. Sol. State*, **4**, 1943 (1963)
- [79] S. Lee e P. J. Bray, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **6**, 246 (1961)

- [80] S. Lee e P. J. Bray, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **7**, 306 (1962)
- [81] P. J. Bray e J. G. O'Keefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37 (1963)
- [82] W. M. Pontuschka, S. Isotani e A. Piccini, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 59 (1987)
- [83] C. Hirayama, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 602 (1961)
- [84] J. T. Randall e M. H. F. Wilkins, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A184**, 366 (1945), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A184**, 390 (1945)
- [85] G. F. J. Garlick e A. F. Gibbison, *Proc. Phys. Soc.* **60**, 574 (1948)
- [86] A. Halperin e A. A. Braner, *Phys. Rev.* **117**, 408 (1960)
- [87] R. L. Mössbauer, *Z. Physik* **151**, 124 (1958); *Z. Naturforsch.* **14a**, 211 (1959)
- [88] O. C. Kistner e A. W. Sunyar, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 412 (1960)
- [89] L. R. Walker, C. K. Wertheim e V. Jaccarino, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 98 (1961)
- [90] R. Ingalls, *Phys. Rev.* **133**, 787 (1968)
- [91] R. M. Sternheimer e D. Tycko, *Phys. Rev.* **93**, 734 (1954)
- [92] R. S. Preston, S. S. Hanna e J. Heberle, *Phys. Rev.* **128**, 2207 (1962)
- [93] D. W. Moon, J. M. Aitken, R. K. MacCrone & G. C. Cieloszy, *Phys. Chem. Glasses* **16**, 91 (1975)
- [94] R. R. Bukrey, P. F. Kenealy, G. B. Beard & H. O. Hooper, *J. Appl. Phys.* **40**, 4289 (1969)
- [95] R. R. Bukrey, P. F. Kenealy, G. B. Beard & H. O. Hooper, *Phys. Rev.* **B9**, 1052 (1974)
- [96] S. S. Sekon e R. Kamal, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3444 (1978)
- [97] A. Bishay e A. Kinawi, in: *Proc. Inter. Conf. on the Physics of Non-Crystalline Solids*, Delft, 1964 Ed. J. A. Prins (North-Holland, Amsterdam 1965) p.589
- [98] R. L. Mozzi e B. E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 251 (1970)
- [99] C. F. Windisch Jr e W. M. Risen Jr, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 307 (1982)
- [100] J. P. Bronswijk e E. Strijks, *J. Non-Cryst. Solids*, **24**, 145 (1977)
- [101] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides e G. D. Chryssikos, *Phys. Chem. Glasses*, **28**, 203 (1987)
- [102] E. I. Kamitsos e M. A. Karakassides, *Phys. Chem. Glasses*, **30**, 235 (1989)
- [103] E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides e G. D. Chryssikos, *J. Phys. Chem.* **91**, 1073 (1987)
- [104] P. McMillan e B. Piriou, *J. Non-Cryst. Solids*, **55**, 221 (1983)
- [105] A. Bishay e C. Maghrabi, *Phys. Chem. Glasses*, **10**, 1 (1969)

- [106] B. C. Bunker, R. J. Kirkpatrick e R. K. Brow, *J. A. Ceram. Soc.*, **74**, 1425 (1991)
- [107] T. Nishida, T. Shiotsuki e Y. Takashima, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 115 (1981)
- [108] A. Paul, *Amorphous Magnetism II*, (Ed. R. A. Levy e R. Hasegawa), p.597. Plenum Press, NY 1978)
- [109] L. Yunfei, Z. Yon, H. Weiwei, L. Kunquan e Z. Yaqin, *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 136 (1989)
- [110] A. Dietzel, *Z. Electrochem.*, **48**, 9 (1942)
- [111] W. H. Zachariasen, *Acta Cryst.* **16**, 385 (1963)
- [112] S. S. Sekhon e R. Kamal, *J. Non-Cryst. Solids*, **33**, 169 (1979)
- [113] M. I. T. de Oliveira, *Disertação de Mestrado - IFUSP*, 1993.
- [114] L. L. Rao, A. Murali e E. D. Rao, *J. Non-Cryst. Solids*, **202**, 215 (1996)
- [115] R. Kamal, S. S. Sekhon, N. Kishore e R. G. Mendiratta, *J. Non-Cryst. Solids*, **53**, 227 (1982)
- [116] G. W. Morey, *The properties of glasses*, 2^o edição p.28. Reinhold Publ. Co. New York, (1954)
- [117] G. P. Johari, *J. Chem. Education*, **51**, 23 (1874)
- [118] T. W. Bril, *Philips. Res. Rep. Suppl. N. 2*, 111 (1976)
- [119] P. S. Danielson e J. W. H. Schreurs, *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**, 177 (1980)
- [120] C. R. Kurkjian e E. A. Sigety, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 73 (1068)
- [121] F. N. Steele e R. W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **7**, 246 (1965)
- [122] R. W. Douglas e M. S. Zaman, *Phys. Chem. Glasses*, **10**, 125 (1969)
- [123] A. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2623 (1965)
- [124] L. A. Kristiansen e J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 96 (1968)
- [125] R. Ingalls, F. Van der Woude and G. A. Sawatzky, Mössbauer Isomer Shifts (Ed. by G. K. Shenoy and F. E. Wagner), p. 361. North-Holland, Amsterdam (1978).
- [126] (a) T. Tanabe e S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753 (1954), (b) T. Tanabe e S. Sugano, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 766 (1954).
- [127] C. Ades, T. Taganides e J. Travarso, *J. Non-Cryst. Solids*, **125**, 272 (1990)
- [128] H. Rayson, *Properties and Applications of Glasses* Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.