UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

SANDRA TESSUTTI DIAS

"Efeitos Fotoinduzidos em Vidros e Filmes de Fosfato de Antimônio Dopado com Chumbo e Fosfato de Antimônio Dopado com Cromo"

São Carlos

2010

SANDRA TESSUTTI DIAS

“Efeitos Fotoinduzidos em Vidros e Filmes de Fosfato de Antimônio Dopado com Chumbo e Fosfato de Antimônio Dopado com Cromo”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.
Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

São Carlos

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Tessutti, Sandra Dias.
Efeitos fotoinduzidosem vidros efilmes de fosfatode antimônio dopadocomchumboefosfatode antimôniodopadocomcromo. / Sandra Dias Tessutti; orientador Máximo Siu Li.-- São Carlos, 2010.
84 p.
Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração:Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos,Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Luminescência. 2. Fotoexpansão. 3.Fotoclareamento. 4. Vidros fosfato de antimônio. 5. Filmesfinos. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Sandra Tessutti Dias

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.
Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 24/02/2010

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Máximo Siu Li

Instituição: IFSC/USP Assinatura_____

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta

Instituição: IFSC/USP Assinatura_____

Prof. Dr. Younes Messaddeq

Instituição:UNESP Assinatura_____

Verso FOLHA DE APROVAÇÃO!

Aos meus pais, vovó Ziza e irmã Gabriela.
Obrigada por todo amor e apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li, pela orientação, apoio, amizade, ensinamentos. Agradeço pela paciência em me ajudar, principalmente nos momentos que estava perdida e também pelo incentivo.

Ao Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta, pela colaboração, amizade e ajuda.

Ao Prof. Dr. Zílio, por permitir o uso de equipamentos do laboratório.

Ao Prof. Dr. Cleber e Lino.

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria e técnicos de nível superior Felipe Pavinatto e Débora Teresia Balogh do grupo de Polímeros, por permitirem o uso do perfilômetro para medidas.

Ao técnico de nível superior José Fernando de Lima por fazer as medidas de EPR.

Ao secretário do grupo de Fotônica Daniel Foschini Ferreira.

À antiga secretária do grupo Mariana Rodrigues pela amizade e ajuda.

Ao técnico do grupo de Fotônica André Romero, pela amizade, ajuda e apoio, gosto muito de você.

Ao Fábio Simões de Vicente e Bruno Simões por fornecer as amostras para o trabalho.

Aos funcionários da biblioteca do IFSC, em especial à Maria Neusa de Aguiar Azevedo e Betânia Ortin de Almeida, pela ajuda e simpatia.

Aos funcionários da Pós-Graduação: Victor Luiz Barioto, Silvio César Athayde, e Gracielli Pepe.

À colega de laboratório, Alessandra Carla Mendes, uma ótima pessoa e competente.

Aos colegas do grupo de Fotônica.

Aos colegas do grupo de Filmes Finos.

Aos amigos do IFSC em especial: Alexandre, Mike, Washington e Dirceu. Vocês me proporcionaram momentos alegres e divertidos, além de ajuda.

Ao grande amigo e especial Tiago Faria Rocha.

À um super, melhor amigo, José Ricardo Melges Bortolin, o Zééé, pela amizade, companheirismo. Adoro você Zé!

À uma pessoa maravilhosa e muito especial, grande amigo para sempre, Daniel Tagliaferro. Obrigada por todo apoio e carinho.

A um grande companheiro, iluminado, amigo: Paulo Henrique, o “P”. Obrigada por estar ao meu lado, pela ajuda, compreensão, por aguentar meu gênio ruim, pelos dias e noites que ficou ao meu lado enquanto eu escrevia este trabalho. Você marcou minha vida para sempre. Jamais te esquecerei! Amo você!

As minhas amigas queridas muito especiais, Tharcila, Carol e Sheilinha. Agradeço por todo carinho e anos (mais de uma década) de amizade. Mesmo longe, vocês moram no meu coração. Amo vocês.

A uma pessoa incrível, amiga, carinhosa, sincera, fiel, iluminada, e mais diversos adjetivos: Leiliane. Você me ajudou muito na vida como ser mais flexível e amorosa. Obrigada pela amizade, companheirismo, compreensão e muito mais. Perto ou longe, sempre vou estar disponível para você. Amo você muito, minha irmã postiça!

A minha mãe, pai, vózinha e Gabi, a melhor família do mundo! Obrigada pelo apoio, suporte, dedicação, educação, ensinamentos e muito carinho que me proporcionaram, além de muitas outras coisas. Sem vocês nunca chegaria aonde eu cheguei. Devo tudo a vocês. Mamãe, sempre zelosa, amiga e maravilhosa, além de melhor mãe do mundo e amorosa. Papai compreensivo e adorável. Irmã Gabi, a melhor do mundo, minha melhor amiga, melhor pessoa que conheci na minha vida, super inteligente, competente, linda e muito amável. Vovó Ziza, a melhor vó que existe no universo, muito carinhosa e amorosa, perfeita, melhor cozinheira do planeta, ótima jogadora de buraco e pessoa incrivelmente humana e boa! Amo a todos vocês!

À Deus, por absolutamente tudo!

“DAS UTOPIAS

Se as coisas são inatingíveis... ora!

Não é motivo para não querê-las...

Que tristes os caminhos, se não fora

A presença distante das estrelas!”

Mário Quintana

RESUMO

TESSUTTI, S. D. **Efeitos fotoinduzidos em vidros e filmes de fosfato de antimônio dopado com chumbo e fosfato de antimônio dopado com cromo.** 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O presente trabalho tem como objetivo estudar propriedades ópticas e estruturais de vidros e filmes de fosfato de antimônio dopados.

Os vidros foram produzidos pela fusão a 900 °C, em cadinhos de carbono vítreo, dos precursores $[Sb(PO_3)_3]_n$ + Sb_2O_3 utilizando como dopantes o PbO e Cr_2O_3, sendo em seguida vertidos e resfriados rapidamente em moldes de aço inox. As composições vítreas em questão são: 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 80% Sb_2O_3 – 3%PbO, 20 %$[Sb(PO_3)_3]_n$ –80% Sb_2O_3 – 3%Cr_2O_3 e 20 %$[Sb(PO_3)_3]_n$ –80% Sb_2O_3 – 6%Cr_2O_3 (mol%).

A caracterização das amostras teve início com medidas de EDX para a micro - análise composicional. Em seguida para os vidros na forma de bulk foram medidos os espectros de absorção e luminescência. A importância do estudo da luminescência é fundamental, pois nosso cotidiano está cercado de dispositivos e equipamentos eletrônicos que utilizam materiais luminescentes, como lâmpadas, televisores, displays, leds entre outros. As medidas de luminescência foram realizadas utilizando-se o laser de Kr^+ nas linhas MLUV (350 nm) e MLVI (41 5nm).

Pelo fato de algumas amostras terem sido dopadas com cromo trivalente, medidas de EPR foram feitas para caracterização estrutural devido ao fato do íon Cr^{3+} possuir elétrons desemparelhados, condição necessária para o ensaio.

Os filmes finos foram depositados em substratos de soda lime pela técnica de evaporação de feixe de elétrons. A partir do espectro de absorção, o valor do bandgap (por volta de 3 eV) foi calculado, verificando que a melhor fonte para irradiação das amostras era o laser de Kr^+ em MLUV. Apenas filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Pb^{2+} apresentaram efeito fotoestrutural. Com isso um estudo variando parâmetros, como tempo de irradiação, densidade de potência e espessura dos filmes, foi realizado a fim de observar a otimização do efeito. As variações fotoestruturais foram medidas utilizando um perfilômetro, e as amostras apresentaram efeito de fotoexpansão variando de 20 a 150 nm da espessura inicial. Acompanhado das variações fotoestruturais, ocorreram variações fotocrômicas, no caso fotoclareamento, as quais se caracterizaram por um deslocamento da borda de absorção para maiores energias, observado nos espectros de absorção das áreas irradiadas. Filmes que depois de irradiados fotoexpandem ou fotocontraem

em sua espessura, associados a um fotoclareamento ou fotoescurescimento, podem ser utilizados para produzir filtros, guias de onda, películas absorvedoras e filmes sensíveis à luz para diferentes comprimentos de onda como os utilizados em CDs e DVDs.
Com os resultados observados do estudo e caracterização das amostras, algumas aplicações tecnológicas foram discutidas, como no caso dos efeitos observados nos filmes que podem ser utilizados para gravação de redes de difração.

Palavras-chave: Luminescência, fotoexpansão, fotoclareamento, vidros fosfato de antimônio, filmes finos.

ABSTRACT

TESSUTTI, S. D. **Photoinduced effects in glasses and films of lead doped antimony phosphate and chromium doped antimony phosphate.** 2010. 84 p. Dissertation (Master) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

The present work is about the study of the optical and structure properties of doped antimony phosphate glasses and thin films.

The glasses were produced by the melting of precursors $[Sb(PO_3)_3]_n$ + Sb_2O_3 using PbO and Cr_2O_3 as dopant at 900 °C in vitreous carbon crucibles, then poured and quickly cooled into steel molds. The vitreous composition are: 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 80% Sb_2O_3 – 3%PbO, 20 %$[Sb(PO_3)_3]_n$ –80% Sb_2O_3 – 3%Cr_2O_3 e 20 %$[Sb(PO_3)_3]_n$ –80% Sb_2O_3 – 6%Cr_2O_3 (mol%).

The samples characterization started with EDX measurements for compositional micro-analysis. Then for the glasses in bulk's form the absorption and luminescence spectra were measured. The importance of luminescence study is fundamental, because daily is surrounded by electronic equipments using luminescent materials, like lamps, TVs, displays, leds and others. The luminescence measurements were done using MLUV (350 nm) and MLVI (415 nm) of a Kr^+ laser.

Since some of the samples are Cr^{3+} doped, EPR measurements were taken for structural characterization since Cr^{3+} ions presented unpaired electrons, a necessary condition to use the technique.

The thin films were deposited on soda lime substrates by the electron beam evaporation technique. From absorption spectra, the bandgap value around 3 eV was evaluated, noting that the best irradiation source of the samples was using a MLUV of a Kr^+ laser. Only $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Pb^{2+} films presented photostructural effects. Therefore a systematic study varying several parameters, like irradiation time, power density and film thickness was conducted to observe the effect optimization. The photostructural variations were measured with a profilemeter, and the samples presented photoexpansion effect ranging from 20 to 150 nm of the initial thickness. Following the photostructural variation, occurred photocchromic effects, in this case, photobleaching effects, which were characterized by a displacement of absorption edge to lower energies, observed in the absorption spectra of the irradiated areas. Films that after being irradiated photoexpands or photocontracts, associated with photobleaching or photodarkening, can be used to produce filters, wave guides, absorption films and light sensitive films for different wavelengths like those used in CDs and DVDs.

With the observed results from the study and characterization of the samples, some technologies applications were discussed, like in the case of the observed films effects that can be used for recording diffraction gratings.

Keywords: Luminescence, photoexpansion, photobleaching, antimony phosphate glasses, thin films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - *Representação bidimensional, onde as esferas em cinza representam átomos de Al, e as esferas em azul, átomos de O: a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3; b) rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.* 23

Figura 2 - *Representação de um tetraedro PO_4, onde O_L são oxigênios ligantes, O_{NL} são oxigênios não-ligantes, e O_T oxigênio terminal.* 25

Figura 3 - *Exemplo de uma cadeia de polifosfato.* 26

Figura 4 - *a) Representação de cadeias Fosfatos Lineares. b) Representação de cadeias de metafosfatos (ciclofosfatos). c) Representação de uma cadeia em 3D com composição de ultrafosfato amorfo. Cada tetraedro represente um grupo PO_4.* 27

Figura 5 - *Vidro fosfato com íon metálico incorporado (azul = fósforo, vermelho = oxigênio, verde = sódio).* 28

Figura 6 - *Exemplos de aplicações de vidros fosfatos modificados por metais pesados (ex. Pb, In, Sc, Fe).* 29

Figura 7 - *Representação estrutural do Sb_2O_3.* 29

Figura 8 – *Representação das bandas de um semicondutor. E_g é a energia do bandgap.* 30

Figura 9 - *Representação dos processos de excitação e emissão.* 39

Figura 10 - *Espectro de excitação e emissão para um material* 40

Figura 11 - *Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de luminescência dos filmes.* 41

Figura 12 – *Níveis de energia do spin do elétron num campo magnético* 42

Figura 13 – *Diagrama de Tanabe Sugano para íons d^3 em simetria octaédrica.* 44

Figura 14 - *Representação da máscara de cobre utilizada para irradiação dos filmes com furos de 1,5 mm de diâmetro.* 45

Figura 15 – *Modelo estrutural proposto para os vidros* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: PbO. As esferas em vermelho, preto e azul representam respectivamente os íons* P^{5+}*,* Pb^{2+} *e* O^{2-} 49

Figura 16 - *Espectro de EPR para os vidros: a)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: 3%* Cr_2O_3 *e b)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: 6%* Cr_2O_3*.* 50

Figura 17 – *Modelo estrutural proposto para os vidros fosfatos de antimônio dopados com* Cr^{3+} *em suas duas formas existentes: a) íons* Cr^{3+} *octaédricos isolados . b) Pares de* Cr^{3+} *antiferromagnéticos.* 52

Figura 18 – *Espectros de FTIR, sendo o inset dos gráficos, um aumento da região de 1200 a 500* cm^{-1} *dos vidros: a) Puro. b)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: PbO. c)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*:* Cr_2O_3 *e d) Comparação dos vidros puro e dopados.* 54

Figura 19 – *Espectro de absorção óptica UV-Vis em: a) Vidro puro (fosfato de antimônio). b) Vidro* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: PbO.* 55

Figura 20 – *Espectro de absorção óptica em: a)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: 3%* Cr_2O_3 *e b)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: 6%* Cr_2O_3*.* 56

Figura 21 – *a) Imagem dos vidros puro,* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: PbO,* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: 3%* Cr_2O_3 *e* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: 6%* Cr_2O_3 *respectivamente. b) Comparação dos espectros de absorção óptica das amostras presentes, onde o inset representa uma ampliação da região de alta absorção. O inset representa uma ampliação da borda de absorção dos vidros.* 59

Figura 22 – *Energia do bandgap para o vidro puro (Fosfato de Antiônio).* E_g *representa a energia do bandgap, avaliada em (2,88 ± 0,02) eV.* 59

Figura 23 – *Espectros de Luminescência em MLUV para: a) vidro puro. b)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*: PbO. c)* $[Sb(PO_3)_3]_n$*:* Cr_2O_3 *e d) Comparação dos espectros de luminescência.* 61

Figura 24 – *Representação de um íon sensibilizador transferindo energia de excitação para um íon ativador. H – matriz hospedeira, A – ativador e S – sensibilizador.* 62

Figura 25 – *Espectros de Luminescência em MLVI em: a) Vidro Puro, b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e c) comparação dos espectros.* 63

Figura 26 – *Espectros de luminescência em MLVI para: a) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3.* 64

Figura 27 – *Valor da energia do bandgap estimado para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de epessura.* 65

Figura 28 – *Filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO: a) Efeito de Fotoexpansão. b) Efeito de fotoclareamento.* 66

Figura 29 – *Curva de calibração relacionando a densidade de potência (W/cm^2) do laser de Kr^+ (MLUV).* 67

Figura 30 – *Efeito de fotoexpansão em função da densidade de potência.* 67

Figura 31 – *Efeito de fotoexpansão em função do tempo de exposição.* 68

Figura 32 - *Efeito de fotoexpansão em função da espessura do filme.* 69

Figura 33 – *Deslocamento da borda de absorção, a qual caracteriza o efeito de Fotoclareamento para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de espessura.* 72

Figura 34 – *Energia do bandgap para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de espessura.* 73

Figura 35 – *Deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda, caracterizando o efeito de fotoclareamento em função do tempo de exposição.* 73

Figura 36 – *Fotoclareamento em função da densidade de potência.* 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – *Comparação composicional nominal e medida por EDX para 15 keV - 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ –77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)* 47

Tabela 2 - *Comparação composicional nominal e medida por EDX para 25 keV - 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)* 48

Tabela 3 – *Valores de g_{ef} para alguns sistemas de vidro fosfato* 51

Tabela 4 – *Desdobramento dos níveis de energia para íons d^3 em simetria octaédrica.* 56

Tabela 5 – *Transições eletrônicas observadas no espectro de absorção óptica do $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3.* 57

Tabela 6 – *Energia do bandgap para os vidros puro, $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3* 60

Tabela 7 – *Medidas EDX para 15 keV – filmes de 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)com ≈ 3,5μm de espessura.* 70

Tabela 8 – *Medidas EDX para 15 keV – filmes de 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%) de ≈ 3,5 μm de espessura irradiados com densidade de potência de 13,42 W/cm^2* 70

SUMÁRIO

Capítulo 1 *Introdução* **23**

1.1 Vidros – Como São Definidos 23

1.2 Vidros Fosfatos 24

1.2.1 Classificação dos Fosfatos 25

1.2.2 Formação dos Vidros Fosfatos 27

1.3 Vidros a base de Antimônio 29

1.4 Estrutura de Bandas em Semicondutores 30

1.5 Estrutura Eletrônica dos Vidros Fosfatos 31

1.6 Efeitos Fotoinduzidos em Vidros e Filmes 31

1.6.1 Mudanças Fotoestruturais em Vidros a base de Antimônio 32

1.7 Motivação, Objetivos e Desenvolvimento do trabalho 32

Capítulo 2 *Metodologia Experimental* **35**

2.1 Preparação dos Vidros e Filmes 35

2.3 Espectroscopia de dispersão de Raios-X (EDX/EDS) 35

2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis 36

2.4 Energia do Bandgap 37

2.5 Espectroscopia de Luminescência 38

2.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) 41

2.7 Espectroscopia de Absorção no infravermelho (FTIR) 43

2.8 - Diagrama de Tanabe - Sugano 44

2.9 Caracterização Óptica e Estrutural dos filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO 45

2.10 Perfilometria 45

Capítulo 3 ***Caracterização Estrutural dos vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3*** **..... 47**

3.1 Micro-Análise Composicional por EDX para o vidro $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO 47

3.2 Análises de EPR para vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3 49

3.3 Absorção Óptica no Infravermelho (FTIR) 53

Capítulo 4 Caracterização Óptica dos vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3 **..... 55**

4.1 Absorção Óptica no UV-Vis e Energia do Bandgap 55

4.2 Luminescência em MLUV 60

4.3 Luminescência em MLVI 62

Capítulo 5 ***Efeitos Fotoestruturais e Fotocrômicos em vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*** **..... 65**

5.1 Considerações Gerais 65

5.2 Fotoexpansão em função da densidade de potência 67

5.3 Fotoexpansão em função do tempo e espessura 68

5.4 Micro-Análise Composicional por EDX para filmes $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO 70

5.5 Modelo Proposto para Explicar a Fotoexpansão dos filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO 71

5.6 Efeito de Fotoclareamento para filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO 72

Capítulo 6 ***Conclusões e Perspectivas*** **..... 75**

REFERÊNCIAS 79

Capítulo 1 *Introdução*

1.1 *Vidros – Como São Definidos*

Os materiais vítreos são muito comuns em nosso cotidiano. Podem ser utilizados em diferentes contextos (janelas, copos, etc.), sendo assim amplamente estudado. Para a ciência o vidro é um material sólido que possui um arranjo atômico irregular, ou seja, uma estrutura interna amorfa (não cristalina).

Teoricamente qualquer composição química fundida pode formar um vidro desde que a mistura fundida possa ser resfriada suficientemente rápido para impedir que os átomos tenham tempo de se organizar, formando uma estrutura simétrica e periódico padrão, ou seja, cristais. A Figura 1-a) representa uma rede bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3 em comparação com a Figura 1-b) que representa a rede do vidro para o mesmo composto, onde fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.[1]

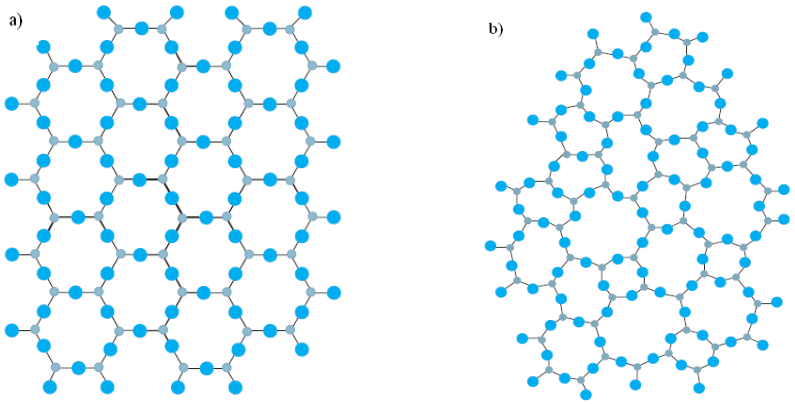


Figura 1 - *Representação bidimensional, onde as esferas em cinza representam átomos de Al, e as esferas em azul, átomos de O: a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição Al_2O_3; b) rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.*

1.2 *Vidros Fosfatos*

Os vidros fosfatos possuem diversas aplicações. Vidros fosfatos que possuem índice de refração relativamente alto (comparado com vidros ópticos silicatos) e baixa dispersão óptica foram desenvolvidos para elementos ópticos acromáticos há aproximadamente 100 anos por Schott e co-autores. Após 1950, os fosfatos alcalinos amorfos passaram a ser usados em uma variedade de aplicações industriais, incluindo como agentes sequestrantes para tratamento de água e dispersantes para processamento de argila e manufatura de pigmentos.[2]

Incorporando o metal pesado Ga_2O_3 à matriz do vidro fosfato, são esperadas alterações nas propriedades físicas como índice de refração, coeficiente de expansão térmica, resistência química, temperatura de transição, transmitância no infra-vermelho entre outras, o que torna esses vidros adequados para janelas de infra-vermelho, interruptores ópticos ultra-rápidos, isolantes ópticos e dispositivos fotônicos para comunicação e aplicações de informática. [3]

Composições dopadas com íons terra raras têm seção de choque de emissão estimulada além de baixo coeficiente termo-óptico, sendo materiais adequados particularmente para aplicações em lasers de alta potência, tais como vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} .[4]

Composições de aluminofosfatos alcalinos são utilizadas para selagem hermética devido a possuírem temperatura de transição vítrea abaixo de 400 °C e coeficiente de expansão térmica maior que $1{,}50 \times 10^{-7}$ °C^{-1}. A durabilidade química e baixa temperatura de processamento de vidros a base de fosfato de ferro levam a utilização destes como matrizes para rejeito nuclear.[5]

Diversas aplicações podem ser atribuídas aos vidros fosfatos, e estão diretamente relacionadas com suas estruturas em nível molecular. As classificações dos fosfatos são relacionadas de acordo com o arranjo molecular. No tópico abaixo são explicitadas suas classificações.

1.2.1 Classificação dos Fosfatos

Os fosfatos são caracterizados por ligações P – O, isto é, ligações entre átomos de oxigênios (O) e fósforo (P), no qual o átomo de fósforo é tetraedricamente coordenado por quatro oxigênios, o que quer dizer que as unidades básicas formadoras dos fosfatos são os tetraedros PO_4. Estes são resultantes da formação de orbitais híbridos sp^3 através de quatro dos cinco elétrons externos do átomo de fósforo ($3s^2 3p^3$), e o quinto elétron externo de fósforo é promovido a um orbital 3d onde é formada uma ligação π (P ═ O) com elétrons 2p de um oxigênio terminal (O_T). Ligações covalentes entre oxigênio e fósforo, conectam entre si os tetraedros PO_4, formando ânions fosfatos. Um tetraedro PO_4 é conectado ao restante da estrutura por compartilhamento de no máximo três de seus vértices. Os oxigênios de um grupo PO_4 são definidos como *Oxigênios Terminais* (O_T) quando fazem ligação π ou P ═ O, *Oxigênios Ligantes* (O_L) quando fazem ponte P – O – P conectando os tetraedros e *Oxigênios Não-Ligantes* (O_{NL}) quando fazem ligação O – M^+ com qualquer cátion que não o fósforo como mostra a Figura 2.[6-8]

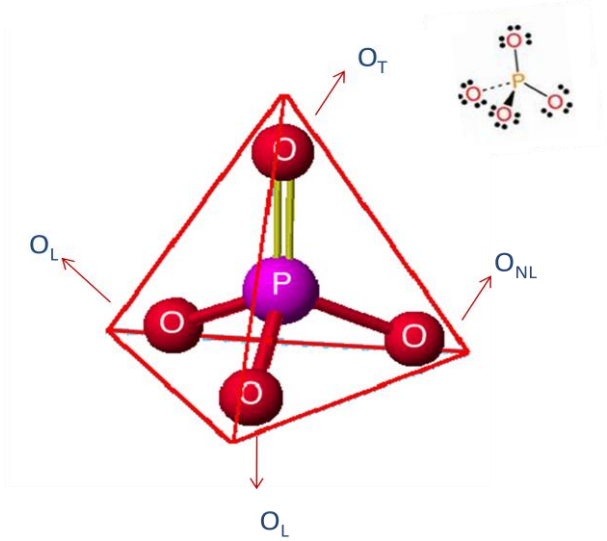


Figura 2 - *Representação de um tetraedro PO_4, onde O_L são oxigênios ligantes, O_{NL} são oxigênios não-ligantes, e O_T oxigênio terminal.*

Para o P_2O_5 foi reportado o comprimento da ligação P – O como 1,62 Å, e ângulos das ligações O – P – O como 102° e P – O – P como 130°.

Os fosfatos são classificados em três tipos: ortofosfatos, pirofosfatos e metafosfatos.[9]

Ortofosfatos são compostos contendo íons PO_4^{-3}. Os pirofosfatos e metafosfatos são conhecidos como fosfatos condensados, formados pela condensação repetida (polimerização) de unidades tetraédricas [PO_4], resultando em cadeias tridimensionais de tetraedros PO_4, sendo que cada tetraedro faz ligação com o próximo, compartilhando o átomo de oxigênio de um ou dois vértices. O termo metafosfato se refere a ânions com estrutura cíclica que possuem a composição exata $(PO_3)_n^{-n}$. A Figura 3 mostra um exemplo de um fragmento da cadeia de polifosfato e a ligação entre grupos PO_4 pelo compartilhamento do átomo de oxigênio de um dos vértices do tetraedro.

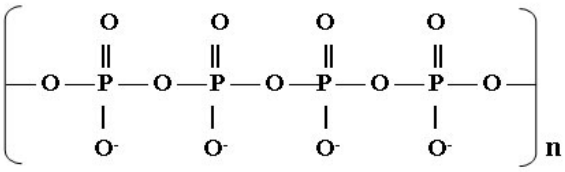


Figura 3 - *Exemplo de uma cadeia de polifosfato.*

Os fosfatos condensados podem ser divididos em três categorias: polifosfatos lineares cuja unidade de formação é o íon ortofosfato PO_4^{-3} e as cadeias possuem composição $[(PO_3)_{n-1}PO_4]^{-(n+2)}$, metafosfatos (ciclofosfatos) os quais são compostos com cadeias na forma de anéis e cada ânion em forma de anel tem composição exata $(PO_3)_n^{-n}$, e ultrafosfatos (estruturas em 3D) que são cadeias que conectam entre si através do compartilhamento de até três oxigênios de vértices de um único tetraedro (PO_4) formando estruturas em 3D sem nenhuma simetria linear ou cíclica como foi citado anteriormente no caso de polisfosfatos e metafosfatos. A Figura 4, mostra representações dos fosfatos condensados.[8, 10]

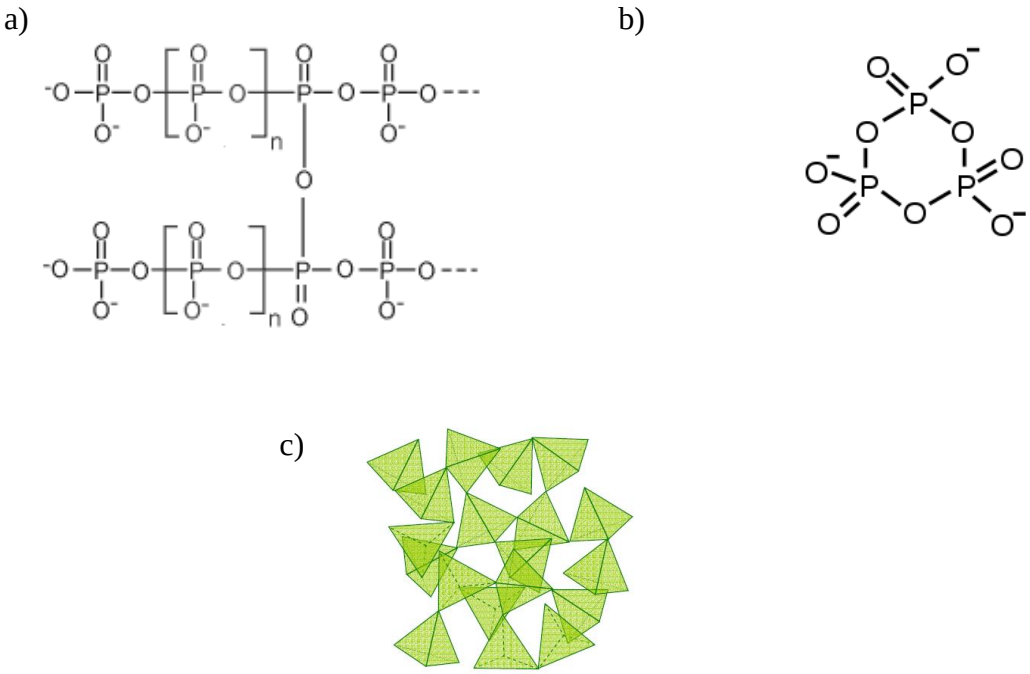


Figura 4 - *a) Representação de cadeias Fosfatos Lineares. b) Representação de cadeias de metafosfatos (ciclofosfatos). c) Representação de uma cadeia em 3D com composição de ultrafosfato amorfo. Cada tetraedro represente um grupo PO_4.*

A estrutura dos vidros fosfatos pode ser classificada pela razão oxigênio/ fósforo estrutural, que relaciona o número de ligações através de oxigênios que compartilham vértices entre tetraedros PO_4. Nesse caso os ultrafosfatos (O/P < 3) têm sua estrutura conectada por tetraedros que compartilham até três oxigênios com outros tetraedros vizinhos (ex.: P_2O_5). À medida que o comprimento das cadeias de um composto fosfato diminui a razão O/P aumenta, como é o caso dos metafosfatos (O/P = 3) e polifosfatos (O/P > 3).[10]

Aos grupos fosfatos é designada a terminologia Q^i para definir a configuração do tetraedro PO_4 na estrutura. Q^3 corresponde ao grupo fosfato com três oxigênios ligantes e Q^0 representa o grupo fosfato isolado.[11]

1.2.2 Formação dos Vidros Fosfatos

Os fosfatos puros possuem grande capacidade de formação vítrea, devido à estrutura randômica distorcida formada pelos tetraedros de fósforo conectados entre si. O P_2O_5 pode ser

obtido pela decomposição do $NH_4H_2PO_4$ (fosfato de amônia diabásico) por fusão a 500 °C, onde a amônia e a água são liberadas, e o fundido restante depois de vertido num molde frio produz um vidro fosfato transparente. Quando o vidro fundido é resfriado, os átomos de fósforo e oxigênio se arranjam em tetraedros PO_4, e sua estrutura polimérica depende da composição, ou seja, a razão O/P.[10, 12]

Os vidros fosfatos puros apresentam baixa estabilidade química, pois são higroscópicos. Portanto, para se produzir vidros fosfatos mais estáveis, o P_2O_5 anidro é fundido geralmente com metais e óxidos metálicos acima de 1000 °C. Estes se conectam ao vidro através de ligações covalentes como mostra a Figura 5.[13]

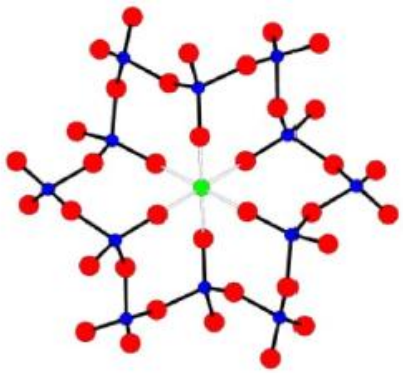


Figura 5 - *Vidro fosfato com íon metálico incorporado (azul = fósforo, vermelho = oxigênio, verde = sódio).*

Os óxidos metálicos conferem aos vidros fosfatos diferentes propriedades estruturais e ópticas. Eles despolimerizam a estrutura, quebrando as ligações entre os tetraedros PO_4 e conectando-se entre eles, afetando muitos parâmetros como a solubilidade do vidro, temperatura de transição vítrea, nucleação de grãos cristalinos, luminescência entre outros. Com isso, vidros fosfatos modificados por óxidos metálicos possuem grande variedade de aplicações, como materiais bioativos, sensores, vidros selantes para metais, dispositivos opto-eletrônicos, matrizes laser e condutores iônicos de estado sólido. A

Figura 6 ilustra alguns exemplos práticos de aplicações de vidros fosfatos.[6, 14]

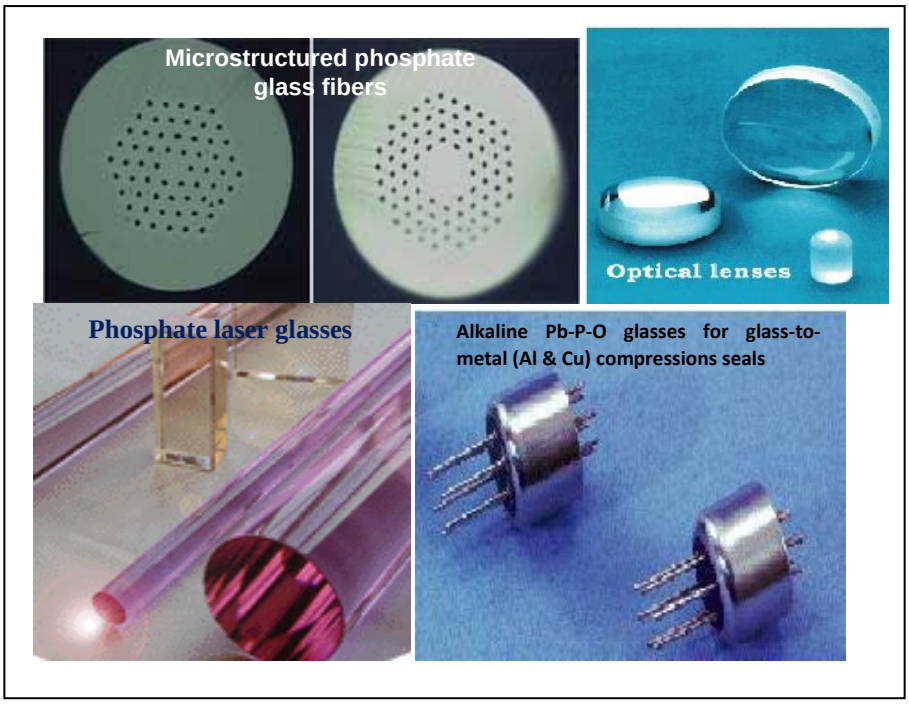


Figura 6 - *Exemplos de aplicações de vidros fosfatos modificados por metais pesados (ex. Pb, In, Sc, Fe).*

1.3 *Vidros a base de Antimônio*

O óxido de antimônio (Sb_2O_3) é um fraco formador vítreo, mas quando incorporado ao formador P_2O_5 em concentrações menores que 5 moles %, o fundido resulta em vidros muito estáveis. [15, 16]

A Figura 7 mostra uma forma bem comum de óxido de antimônio, o Sb_2O_3.

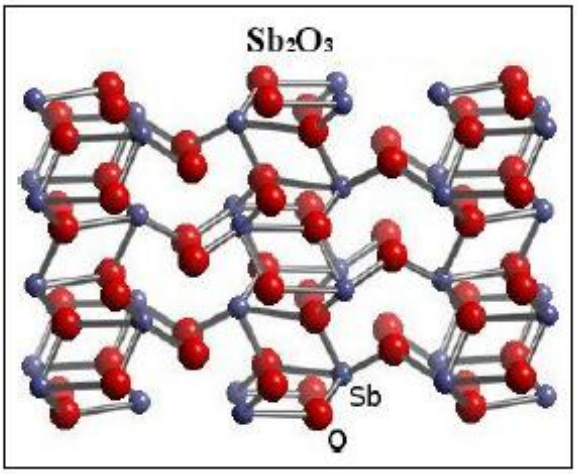


Figura 7 - *Representação estrutural do Sb_2O_3.*

O antimônio apresenta um comportamento estrutural imprevisível devido à presença de um par de elétrons livres polarizáveis quimicamente ativos, e apesar de ser incorporado a rede na forma de Sb(III), ele apresenta dois estados de oxidação com propriedades distintas. Quando o antimônio está no estado trivalente de oxidação ele atua como um modificador de rede, ou seja, não possui propriedades de formação vítrea, e quando está no estado de oxidação pentavalente atua como formador de macro-rede atômica. [17]

Vidros a base de antimônio apresentam propriedade ópticas não-lineares, fotoestruturais, magnéticas e de condutividade elétricas, sendo, portanto de grande interesse científico e tecnológico. Vidros silicatos de antimônio, por exemplo, são usados para produzir fibras ópticas de baixa perda com alta qualidade, as quais podem acomodar altos níveis de terras raras para espectroscopia no infravermelho. [18]

1.4 *Estrutura de Bandas em Semicondutores*

Os vidros fosfatos a base de antimônio dopados podem ser considerados semicondutores. Semicondutores são sólidos amorfos ou cristalinos que possem condutividade elétrica intermediária entre condutores e isolantes.

Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência e uma banda de condução, separada por um gap de energia (ou bandgap). A Figura 8 mostra um esquema das bandas de um semicondutor. [19]

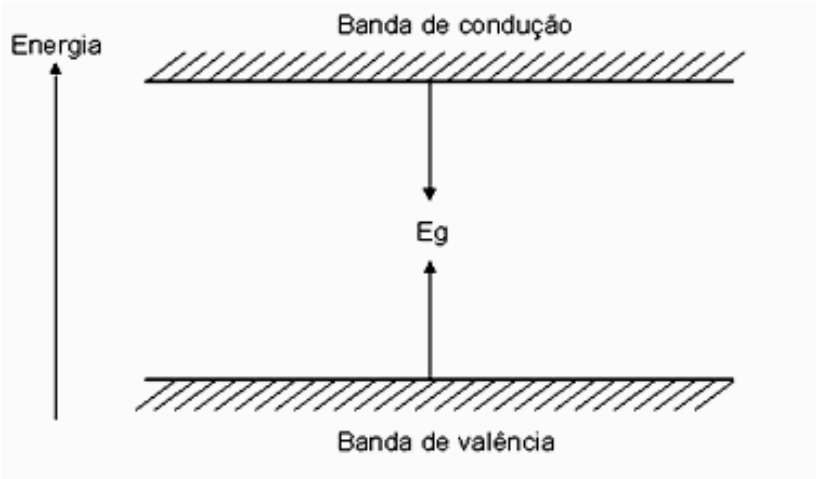


Figura 8 – *Representação das bandas de um semicondutor. E_g é a energia do bandgap.*

1.5 *Estrutura Eletrônica dos Vidros Fosfatos*

Como mencionado no item anterior, os vidros fosfatos são constituídos de uma banda de valência e uma banda de condução. Na banda de valência estão localizados os orbitais moleculares (MO) 2s e 2p do oxigênio. Na banda de condução encontra-se os MOs 3s, 3p e 3d do fósforo. O valor do bandgap é dado pela separação energética do mais alto MO da banda de valência (O - 2p) e o mais baixo MO da banda de condução (P – 3s). Esse valor diminui com o aumento da polimerização dos tetraedros PO_4.* Ao incorporar óxidos metálicos à matriz de fosfato, estados localizados, pertencentes ao óxido metálico, são criados perto da banda de condução, os quais interagem com esta, diminuindo a separação energética da banda de valência e condução diminuindo assim o bandgap. Quando os átomos interagem na formação da ligação, a superposição de orbitais (estados atômicos) dá origem a dois outros orbitais (estados moleculares): um orbital ligante e um orbital antiligante. O orbital ligante é a combinação construtiva dos orbitais iniciais (função de onda dos elétrons em fase) ao contrário do orbital antiligante (funções de ondas dos elétrons em fases diferentes) onde a combinação dos orbitais atômicos apresenta um nó no ponto médio do eixo da ligação. Portanto a banda de valência é formada por orbitais ligantes e a banda de condução por orbitais antiligantes. No topo da banda de condução formam-se orbitais não-ligantes com a incorporação de óxidos metálicos, no caso o Sb_2O_3 que se constitui de par de elétrons livres (L-P-lone pair).[20]

1.6 *Efeitos Fotoinduzidos em Vidros e Filmes*

A utilização de dispositivos micro-eletrônicos necessita do estudo e manipulação de materiais na forma de filmes finos. Os fenômenos fotoinduzidos em filmes finos possuem diversas aplicações, como filtros, guias de onda, filmes sensíveis à luz para diferentes comprimentos de onda como os utilizados em CDs e DVDs entre outras.[21]

Uma variedade de fenômenos é induzida com a exposição à luz com energia próxima ao bandgap do material, como mudanças ópticas (fotoescurescimento e fotoclareamento), mudanças estruturais (variações na densidade, fotoexpansão, fotocontração), mecânicas (propriedades reológicas), ou químicas (fotodissolução), etc.

Os vidros apresentam capacidade de mudanças de propriedades físico-químicas devido a fatores externos, especificamente pela absorção da luz, sendo então propícios a efeitos fotoinduzidos, refletindo assim, alterações em suas propriedades ópticas.[22, 23]

Os fenômenos fotoinduzidos podem ser classificados como *reversíveis* (retornam ao estado inicial depois de irradiados) e *irreversíveis* (permanentes). Um modelo de fenômenos fotoinduzidos irreversíveis proposto por Harada et al. para estrutura de um vidro, leva em conta a formação de pares elétrons-buraco após a absorção da luz, e posterior quebra e formação de novas ligações estáveis gerando mudanças irreversíveis.[24]

1.6.1 Mudanças Fotoestruturais em Vidros a base de Antimônio

O Sb^{3+} possui um par de elétrons livres (L-P-lone pair) fortemente polarizável, com caráter *p* não ligado na parte superior da banda de valência, fazendo ligações de dois tipos: uma ligação forte covalente intramolecular (ligação primária) e uma ligação fraca intermolecular do tipo Van der Waals (ligação secundária). Mudanças fotoestruturais em vidros a base de antimônio podem ser relacionadas com esse par de elétrons livres e suas ligações. Para tentar explicar as variações fotoinduzidas, S.R. Eliot propôs um modelo, no qual se assume que as interações fracas intermoleculares atrativas seriam parcialmente vulneráveis a excitação óptica. Portanto, seja pela criação de um buraco no orbital *p*-π do par de elétrons livres em um átomo de Sb^{3+} através da excitação eletrônica seguida da absorção de um fóton, ou a promoção de um elétron por absorção de um fóton dentro de um estado não ligado associados a um átomo vizinho, ambos os casos criando a possibilidade de quebra e/ou surgimento de novas ligações.[25, 26]

1.7 *Motivação, Objetivos e Desenvolvimento do trabalho*

Vidros fosfatos vêm sendo muito estudados nas últimas décadas, devido a apresentarem uma grande variedade de propriedades ópticas e de condutividade elétrica que

proporcionam diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, materiais fotônicos. Em trabalhos anteriores, vidros fosfatos a base de antimônio foram caracterizados, apresentando propriedades fotoestruturais aliadas a propriedades fotocrômicas, além de luminescência. O objetivo deste trabalho é agregar mais conhecimento a esse material, estudando o efeito de dopantes (metal pesado e metal de transição) na matriz a fim de observar mudanças ópticas e estruturais, associando-as em aplicações tecnológicas.

O desenvolvimento do trabalho foi dividido em três etapas descritas a seguir:

1. Preparação dos vidros e filmes: os vidros em forma de bulk foram produzidos pelo método de fusão na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, no departamento de física, já os filmes foram feitos pela técnica de evaporação por canhão de elétrons (EB- PVD) em nosso laboratório.
2. Caracterização óptica e estrutural dos vidros em forma de bulk: medidas de EDX para análise composicional, espectros de absorção, emissão, determinação de constantes ópticas e energia do bandgap foram realizados. Para os vidros dopados com Cr^{3+} medidas de EPR confirmaram a valência e simetria do cromo na matriz.
3. Estudo e caracterização dos efeitos fotoestruturais em filmes finos: os filmes foram irradiados variando parâmetros como tempo de irradiação, densidade de potência e espessura dos filmes, apresentando apenas os filmes dopados com Pb^{2+}+,efeito de fotoexpansão, o qual foi caracterizado por medidas de perfilometria e efeito de fotoclareamento, no qual na região irradiada foi medido o espectro de absorção para a verificação da ocorrência de deslocamentos da borda de absorção e variações no bandgap.

Mais detalhes sobre a produção das amostras e caracterização são especificados nos capítulos seguintes.

Capítulo 2 *Metodologia Experimental*

2.1 *Preparação dos Vidros e Filmes*

Os vidros foram fundidos em cadinhos de carbono vítreo, a partir dos precursores 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ + 80%Sb_2O_3 e dopados com 3%PbO e n%Cr_2O_3 (onde n = 3 e 6 mol%), a 900°C e depois vertidos em um molde de aço inox. Foi feito um tratamento térmico por 8 horas em 250°C. As amostras em forma massiva foram produzidas na Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, pelo Pós-Doutor Fábio Simões de Vicente e seu aluno Bruno Simões. Já os filmes tiveram sua produção pela técnica de evaporação térmica dos vidros através de canhão de elétrons. A técnica de evaporação por canhão de elétrons trata-se de um processo físico de deposição (*Physical Vapour Deposition* – PVD) sendo muito versátil, pois permite a evaporação de materiais com diferentes temperaturas de fusão. Nesta técnica, os elétrons são emitidos por um filamento aquecido e acelerado por uma diferença de potencial entre o filamento e o alvo. O direcionamento e a focalização do feixe de elétrons sobre o material a ser evaporado (o alvo) dependem da aplicação de um campo magnético que faz com que o feixe de elétrons emitido pelo filamento percorra uma trajetória circular convergente (270 °) atingindo o material alvo, o qual aquece e sofre vaporização. Durante a formação do filme processos de difusão dos átomos ou moléculas na superfície do substrato, nucleação, crescimento de núcleos formando ilhas, coalescência de ilhas e crescimento contínuo do filme, acontecem.[27]

A produção dos filmes foi feita na evaporadora que possui um canhão de elétrons em nosso laboratório.

2.3 *Espectroscopia de dispersão de Raios-X (EDX/EDS)*

O EDX é uma das mais importantes técnicas para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos Ela permite obter informações composicionais e quantitativas sobre

materiais. É baseada na coleta dos raios-X emitidos por um determinado material pelo bombardeamento dos átomos deste por um feixe de elétrons de alta energia (~20 KeV), isto porque, um material quando exposto a radiação de alta energia, seus átomos ionizam-se e emitem raios –X característicos. O equipamento utilizado para o EDX segue a mesma descrição do equipamento utilizado para o MEV. A diferença está apenas no detector acoplado na de amostras do MEV. O detector de energia dispersiva geralmente é um dispositivo de estado sólido, sendo mais comum o detector de Si(Li), usado para detectar os raios X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal e que quando processadas identificam a energia dos raios X e consequentemente seus elementos, formando um histograma de energia de Raios-X. Um espectro de Raios-X é representado por uma série de picos que são característicos e quantitativos de um determinado elemento do material. As emissões de Raios-X mais utilizadas são as linhas K_α, K_β, L_α, L_β devido às transições eletrônicas nas camadas K e L.[19]

Para o ensaio de EDX nos vidros e filmes do presente trabalho, foi utilizado o microscópio da Philips TMP XL30, usando o filamento de Tungstênio, do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia dos Materiais-UFSCar.

2.3 *Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Vis*

Quando um feixe de luz atravessa um material de determinada espessura, parte deste é absorvido, provocando efeitos de transição eletrônica e vibração dos átomos que compõem o material, isto é, os átomos absorvem parte da luz ficando excitados, o que significa que os elétrons passam de um nível (eletrônico e/ou vibracional) de menor energia para um de maior energia. Posteriormente esses elétrons decaem para um nível de menor energia (mais estável) emitindo, em geral, radiação de menor energia que a radiação incidente, ou gerando vibrações na estrutura dos materiais (fônons).

A lei Lambert-Beer descreve o fenômeno de absorção óptica. Também chamada lei de Beer-Lambert-Bouguer, trata-se de uma relação empírica que associa a absorção de luz com propriedades do material atravessado pela radiação. Sendo I_0, a intensidade de luz inicial incidente sobre a amostra, I, a intensidade transmitida e x a espessura da amostra:[28]

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1)$$

A absorção óptica é descrita como:

$$A = \log (I_0/I) \quad (2)$$

A transmitância é descrita como:

$$T = I/I_0 \quad (3)$$

Logo a absorbância pode ser escrita como:

$$A = - \log T \quad (4)$$

Para as medidas dos espectros de absorção e transmissão em bulks e filmes dos vidros em questão, utilizou-se o espectrofotômetro de duplo feixe Cary 17 da Varian que opera na faixa de 185 a 2500 nm. Este equipamento possui duas fontes e dois tipos de detector para cobrir toda a região de 185 a 2500 nm. Uma lâmpada de tungstênio é utilizada para a região do visível e infravermelho (VIS-IR) e uma lâmpada de Deutério para a região do ultravioleta (UV). Os detectores são uma fotomultiplicadora com resposta na faixa do UV-VIS e um detector de PbS com resposta na região do IR.

2.4 *Energia do Bandgap*

Através do estudo do espectro de absorção óptica podemos determinar a energia do bandgap para semicondutores amorfos baseado no método de Tauc.

O coeficiente de absorção é definido como:

$$\alpha(\nu) = [\log(I_0/I)/0{,}43x] \text{ ou}$$

$$\alpha(\nu) = [A/0{,}43x] \quad (5)$$

onde $\alpha(\nu)$ é a absorção e x é a espessura do material.

As transições entre a banda de valência e de condução estão associadas à região de alta absorção. Com isso, o coeficiente de absorção é dado pela expressão (6),

$$(\alpha(\nu)\ E)^{1/2} = B^{1/2}\,(E - E_g) \qquad (6)$$

onde $B^{1/2}$ é uma constante, E_g é o bandgap óptico, $\alpha(\upsilon)$ é o coeficiente de absorção na frequência υ e E é a energia da luz incidente ($E = h\upsilon$, sendo h a constante de Planck).

Para materiais amorfos o bandgap representa transições que conserva o momento e a energia. O valor de E_g é obtido pela representação gráfica de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E através da extrapolação da região linear de alta absorção até o ponto que corta o eixo das abscissas, quando $\alpha E = 0$. [29, 30]

2.5 *Espectroscopia de Luminescência*

A luminescência é uma importante propriedade óptica de algumas classes de materiais, pois o cotidiano abrange diversos materiais que utilizam esse efeito, para facilitar e dinamizar as relações rotineiras. Aparelhos de televisores, lâmpadas fluorescentes, displays, telecomunicações entre outros, são exemplos de aplicações que utilizam materiais luminescentes.

Quando um material absorve fótons ou partículas carregadas, um número de processos de conversão de energia é possível. Nós podemos definir luminescência como a capacidade que alguns materiais apresentam de absorverem energia (fótons ou partículas carregadas) em condições específicas, convertendo e emitindo-a em radiação luminosa.

Os processos de excitação e emissão estão ilustrados na Figura 9. Os átomos do material são excitados por absorção da energia (fótons), fazendo com que os elétrons sofram uma transição do estado de energia mais baixa para um estado excitado (energia mais alta). Devido às curvas de potencial dos dois estados não serem simétricas, os elétrons podem migrar para um nível vibracional elevado dentro de um estado eletrônico excitado. Com isso uma parte da energia é perdida como energia vibracional (fônons) quando os elétrons decaem

de um nível vibracional mais alto para um nível vibracional mais baixo. Quando os elétrons decaem para um estado eletrônico de energia mais baixa (mais estável), liberam a diferença de energia como um *quantum* (pacote) de emissão luminescente. Observe que a energia necessária para excitar o sistema (comprimento da flecha pra cima) é maior que a energia emitida (comprimento da flecha para baixo).[31]

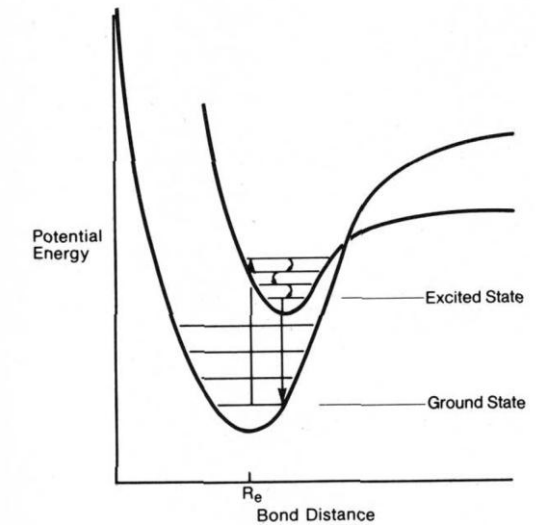


Figura 9 - *Representação dos processos de excitação e emissão.*

A Figura 10 mostra o espectro de excitação e emissão para um material e também ilustra duas outras importantes características de emissão luminescente:

a) A radiação emitida por luminescência tem um comprimento de onda maior do que a radiação de excitação - o que faz considerar um corpo luminescente como um transformador abaixador de freqüência Este fenômeno é denominado como Lei de Stokes e é mais comumente descrito por dizer que a energia de um fóton emitido é geralmente menor do que o do fóton que excitou a luminescência ($hv_{excitação} > hv_{emissão}$). Também pode ocorrer da energia do fóton emitido ser de maior energia que o incidente. Este efeito é denominado desvio anti-Stokes.

b) Os picos no espectro de excitação não são de igual intensidade. Isso ocorre porque a eficiência da conversão de energia de excitação em energia de emissão não é a mesma para os três processos de absorção que dá origem aos três picos no espectro de excitação. A eficiência da conversão de um material luminescente é uma importante consideração na aplicação comercial. Essa eficiência pode ser

determinada e é geralmente expressa como uma eficiência da conversão de energia $\rho_E = E_{emited}/ E_{incident}$ ou eficiência de conversão quântica (ou apenas eficiência quântica) $\rho_Q = Q_{emited}/ Q_{incident}$. Isto significa que um material que possui uma boa eficiência de conversão é aquele que é um bom emissor, sem precisar de uma grande excitação, ou seja, seu ρ_E ou ρ_Q não possuem valores muito baixos.

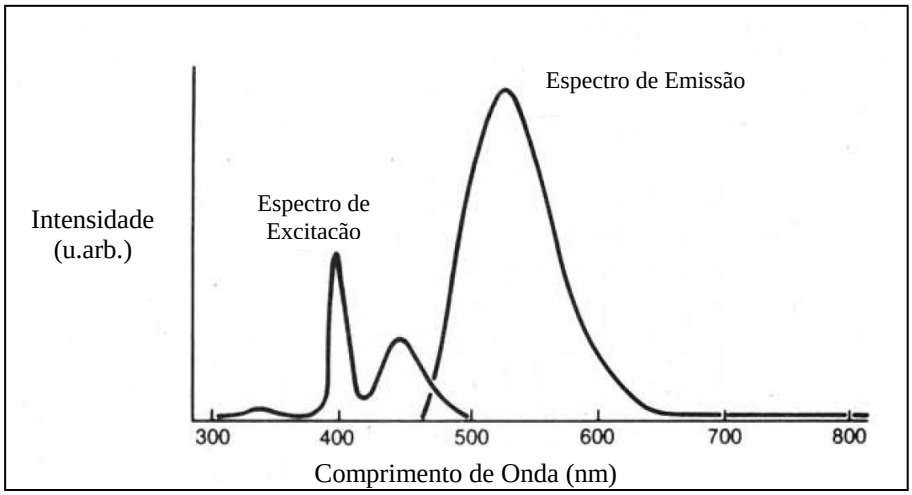


Figura 10 - *Espectro de excitação e emissão para um material*

Os espectros de luminescência das amostras foram obtidos através da excitação com Laser de Kr^+ em MLUV (Multi-linhas UV) e MLVI (Multi-linhas Violeta). Os dados foram coletados por uma montagem que consiste de um monocromador, uma foto multiplicadora Hamamatsu R955, um lock-in modelo SR530 Stanford Research System e um modulador eletro-mecânico (chopper) New Focus 3501, conectado a um microcomputador através de interface serial operando com um programa de aquisição de dados que controla o monocromador e lock-in. Para otimizar a captura do sinal de luminescência das amostras, utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 de 0,27m de foco para a montagem do sistema. A excitação pelo Laser é rasante a borda dos bulks, produzindo na superfície frontal uma emissão que é captada por uma lente focalizada sobre a fenda do monocromador. A Figura 11 mostra um esquema da montagem utilizada para a medição dos espectros de luminescência.

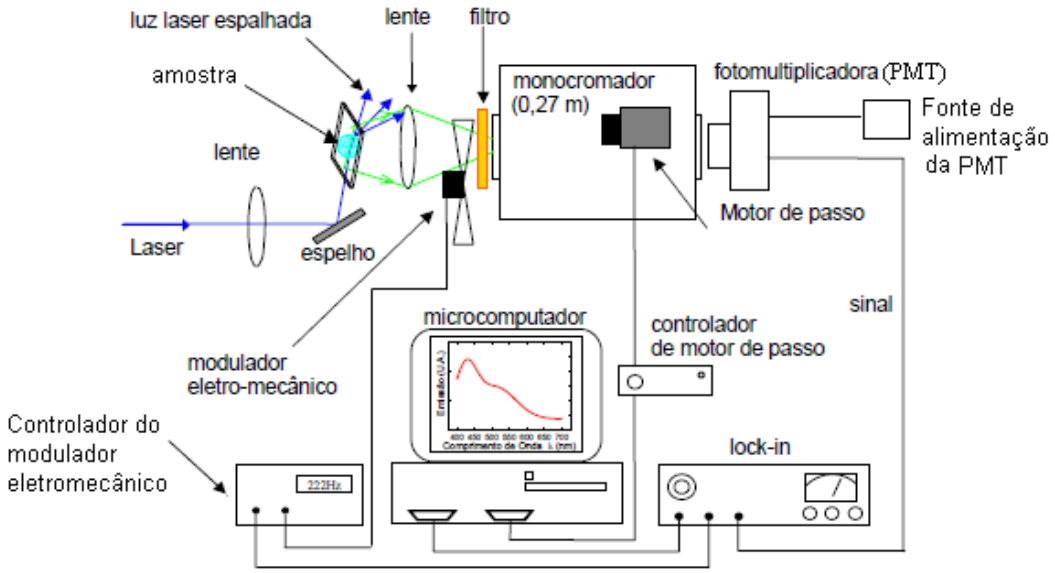


Figura 11 - *Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de luminescência dos filmes.*

2.6 *Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)*

O experimento de ressonância paramagnética eletrônica é descrito pela absorção ressonante de radiação pelos núcleos ou elétrons desemparelhados expostos a um campo magnético. Elétrons desemparelhados possuem spin eletrônico S > 0. Um grande número de materiais contém espécies paramagnéticas, que podem ser íons metais de transição, impurezas em semicondutores, radicais, ou até elétrons aprisionados em defeitos estruturais gerados por radiação.

A técnica de RPE consiste em identificar e definir estruturalmente espécies químicas, e no caso onde mais de uma espécie paramagnéica coexistam, as linhas espectrais de cada espécie podem ser separadamente observadas. O material é imerso a um campo magnético B de até 10^4 Gauss (1 Tesla). Pela aplicação do campo, o momento individual de elétrons desemparelhados que surge via spin eletrônico pode ser orientado paralelo e antiparalelo ao campo aplicado, como mostrado na Figura 12. Com isto níveis distintos de energia para os elétrons desemparelhados, são criados, e ao aplicar uma radiação de energia correspondente à diferença desses níveis de energia criados (ΔE), no caso radiação de microondas, ocorre a absorção desta. Quando o campo magnético aplicado e a freqüência de microondas

coincidem, ocorre uma ressonância, gerando um sinal. A condição de ressonância é representada pela equação abaixo:

$$\Delta E = h\upsilon = g_e \mu_B B_0, \qquad (7)$$

onde h é a constante de Planck, υ é a freqüência de microondas, μ_B é o magneton de Bohr, B é o campo aplicado e g_e é o fator g do elétron que se origina de efeitos relativísticos e das interações do elétron com as flutuações eletromagnéticas no vácuo ao redor do elétron.[19]

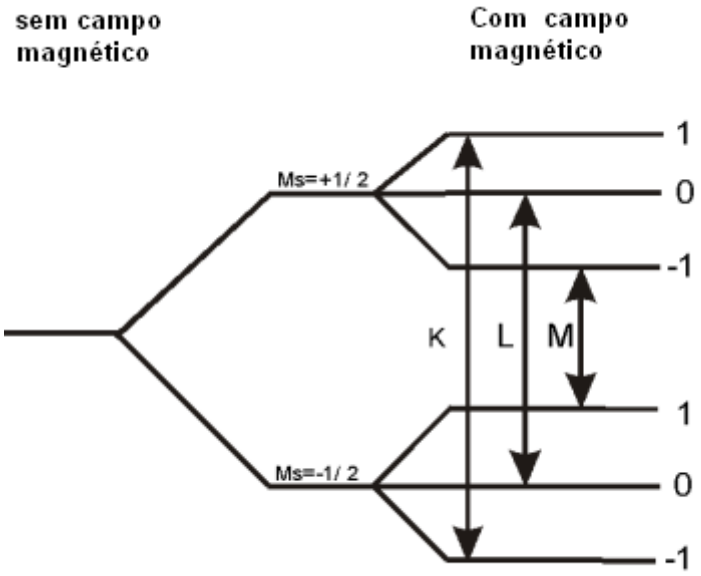


Figura 12 – *Níveis de energia do spin do elétron num campo magnético*

Os espectros de RPE obtidos são representados na forma da primeira derivada da absorção de microondas em função do campo aplicado.

As medidas de EPR foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Biofísica, utilizando um espctrômetro Bruker Elexsys E-580 FT/CW X- band equipado com controlador de temperatura Oxford para a faixa de temperatura de 4-300 K. As amostras foram moídas em forma de pó e as medidas foram feitas sob as condições de: 30 K e 9,48 GHz.

2.7 *Espectroscopia de Absorção no infravermelho (FTIR)*

Os princípios físicos da espectroscopia no infravermelho têm sido aplicados por mais de um século. É uma das poucas técnicas que fornece informação a respeito de ligações químicas em um material, e é particularmente usada para a análise não-destrutiva de sólidos e filmes finos.

A absorção no infravermelho promove oscilações por certos modos vibracionais da matéria, os quais fornecem informações a respeito das ligações químicas do material. O objetivo principal deste tipo de experimento é determinar mudanças na intensidade de um feixe de radiação infravermelha em função do comprimento de onda ou da freqüência (2,5 – 50 µm ou 4000 – 200 cm^{-1}, respectivamente) após a interação com a amostra. A razão da intensidade antes e após a luz interagir com o material é determinada, de forma que a representação gráfica desta razão versus a freqüência é chamada de espectro no infravermelho. A peça central que permite a obtenção deste tipo de espectro é o espectrofotômetro no infravermelho, cuja função é dispersar a luz com uma larga banda espectral e medir sua intensidade em cada freqüência. Com o progresso da tecnologia, estes espectrofotômetros passaram por estágios de desenvolvimento, até que em 1970, foi desenvolvido um espectrofotômetro, no qual um interferômetro de Michelson foi incorporado como elemento dispersivo, de forma que todas as freqüências emitidas pelo interferômetro seguem o mesmo caminho óptico, mas diferem no tempo a cada vez que são emitidas. Os dados de saída precisam ser submetidos a uma transformada de Fourier para a conversão em unidades familiares do espectro. A inserção de um interferômetro permitiu melhorar a resolução, aumentar a razão entre sinal – ruído e diminuir o tempo de aquisição de dados.

Os espectros IR obtidos experimentalmente foram medidos no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP) sob coordenação do Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta, utilizando um sistema FT-IR da *Smiths Detection* no modo de reflexão interna (ATR) que permite obter espectros na faixa de 4000-500 cm^{-1} com resolução de 10 cm^{-1}. [19]

2.8 - *Diagrama de Tanabe - Sugano*

O diagrama de Tanabe Sugano é uma ferramenta utilizada para íons d^n (n=1 até 8) em simetria octaédrica, que permite observar o desdobramento dos estados eletrônicos , prever absorções no UV- Vis e estimar a força do campo cristalino do material. Consiste de uma representação gráfica que correlaciona os parâmetros de Racah (B, C - parâmetros de repulsão intereletrônica) com o parâmetro do campo cristalino (Dq/B – que quantifica a força do campo cristalino). Campos cristalinos altos possuem emissão com bandas estreitas e campos cristalinos baixos possuem emissão com bandas largas, características de materiais amorfos. A Figura 13 representa o diagrama de Tanabe Sugano para íons d^3 em simetria octaédrica.[32]

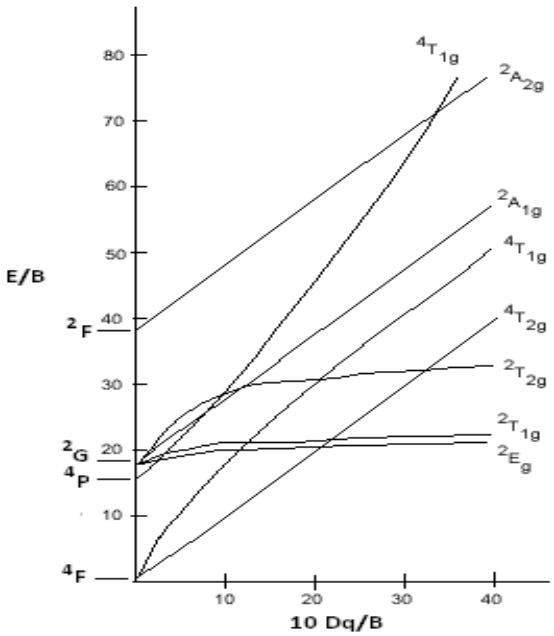


Figura 13 – *Diagrama de Tanabe Sugano para íons d^3 em simetria octaédrica.*

2.9 *Caracterização Óptica e Estrutural dos filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*

Os filmes foram irradiados com Laser de Kr^+ variando os parâmetros: tempo de exposição (de 30 a 120 minutos), densidade de potência (8,06 a 29,53 W/cm^2) e por fim espessura dos filmes em determinadas regiões da superfície, a fim de verificar otimizações e saturação do efeito, utilizando-se uma máscara de cobre com furos, conforme mostra a Figura 14.

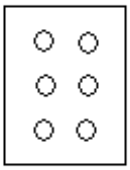


Figura 14 - *Representação da máscara de cobre utilizada para irradiação dos filmes com furos de 1,5 mm de diâmetro.*

2.10 *Perfilometria*

O perfilômetro mede a variação de relevo linear (espessura) de uma amostra através do movimento mecânico de uma ponta de diamante. A ponta de diamante se desloca sob a amostra, onde é possível controlar o nivelamento e a velocidade de deslocamento da ponta, devido a uma mecânica de precisão, durante a medida.

Não é necessária preparação prévia da amostra. As medidas são registradas pelo equipamento em forma gráfica.

Para as medidas de perfilometria foi utilizado o perfilômetro modelo Dektak 150 da Veeco, que possui 1 nm de resolução, do Grupo de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos – USP.

Capítulo 3 *Caracterização Estrutural dos vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3*

3.1 *Micro-Análise Composicional por EDX para o vidro $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*

Utilizando a espectroscopia dispersiva de raios-X ou EDX, foi possível obter uma análise quantitativa composicional dos elementos presentes no vidro $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, fazendo uma comparação com a composição nominal. A análise foi realizada em duas intensidades do feixe de elétrons: 15 keV e 25 keV. Em 15 keV o volume de interação do feixe de elétrons com o material restringe-se nas camadas mais superficiais do vidro, enquanto que em 25 keV, camadas mais internas no volume do material são observadas.

A composição nominal e a obtida por EDX para o vidro $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO em at.% estão listadas nas Tabela 1 e Tabela 2.

Tabela 1 – *Comparação composicional nominal e medida por EDX para 15 keV - 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ –77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)*

15 keV - 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)	Composição nominal (at.%)	Composição por EDX (at.%)
O	63	66,36
P	9	12,70
Sb	27	19,94
Pb	1	0,99

Tabela 2 - *Comparação composicional nominal e medida por EDX para 25 keV - 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)*

25 keV - 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)	Composição nominal (at.%)	Composição por EDX (at.%)
O	63	72,99
P	9	11,87
Sb	27	14,28
Pb	1	0,86

A precisão do equipamento na determinação das at.% de cada elemento é de 10%. A presença do dopante PbO foi confirmada. Observa-se que as composições nominais e medidas são consistentes, dentro do erro dado pela precisão do equipamento. Variações das medidas em 15 keV e 25 keV são muito pequenas e encontram-se dentro do limite de precisão. Os resultados obtidos em 15 keV possuem uma dispersão menor em relação às composições nominais, podendo então sugerir melhor precisão.

Resultados obtidos da literatura inferem que aumentando a quantidade do polifosfato, aumenta a quantidade de oxigênio e fósforo, diminuindo o índice de refração do vidro, por serem elementos leves. Porém, a adição de dopante PbO contorna esse resultado, pois o Pb é um elemento pesado, proporcionado alto índice de refração para o material (~1,8).[33]

A estrutura dos vidros fosfatos, como mencionado anteriormente, é formada por tetraedros PO_4, onde o óxido metálico Sb_2O_3 (óxido de antimônio), entra como um modificador de rede, o qual despolimeriza a estrutura, quebrando as ligações entre tetraedros PO_4, conectando-se entre eles em posições octaédricas. Ao dopar os vidros com PbO, um modelo para especificar a estrutura do vidro dopado é proposto, onde os íons Pb^{2+} entram no lugar do antimônio, substituindo-os. O raio iônico do O^{2-} é de 1,40 Å, e assumindo que todos os íons oxigênios que formam o octaédro estão em contato, o interstício formado por eles possui 1,16 Å, que possibilita locar o Pb^{2+} que tem raio iônico, de 1,19 Å substituindo o Sb^{3+} com raio iônico de 0,76 Å, porém gerando uma pequena deformação na rede, por possuir raio iônico ligeiramente maior que o tamanho do interstício.[34] Ao substituir o Sb^{3+}, defeitos na rede são provocados, pois o íon Pb é bivalente, resultando em um excesso de carga positiva (1+). Vacâncias de O^{2-} (V_O) são resultantes a fim de retornar a eletroneutralidade do material (estado mais estável). Para cada dois íons Sb^{3+} substituídos por Pb^{2+}, uma V_O deve ser

formada para compensação. A Figura 15 é uma representação do modelo sugerido para os vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO.

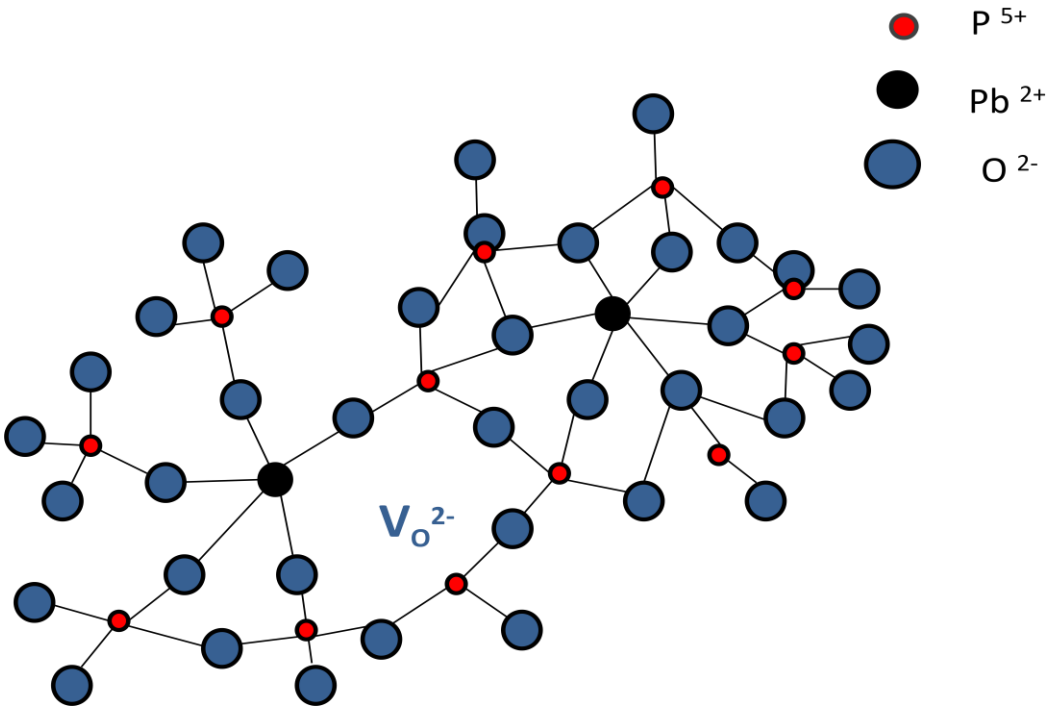
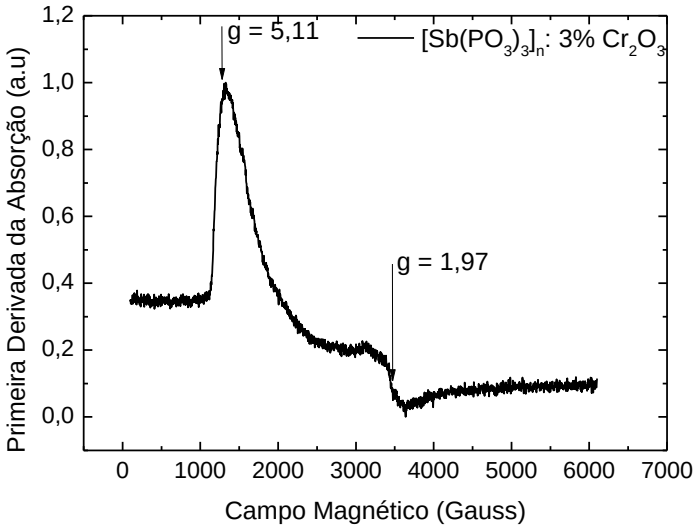


Figura 15 – *Modelo estrutural proposto para os vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO. As esferas em vermelho, preto e azul representam respectivamente os íons P^{5+}, Pb^{2+} e O^{2-}*

3.2 *Análises de EPR para vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3*

Análises de EPR para os vidros fosfato de antimônio dopados com Cr_2O_3 nas concentrações 3 e 6 mol% foram realizadas, pois o Cr^{3+} possui os requisitos fundamentais para essa técnica, ou seja, possui elétrons desemparelhados, o que torna possível a observação de linhas ressonantes no espectro, o qual é representado na Figura 16.

a)



b)

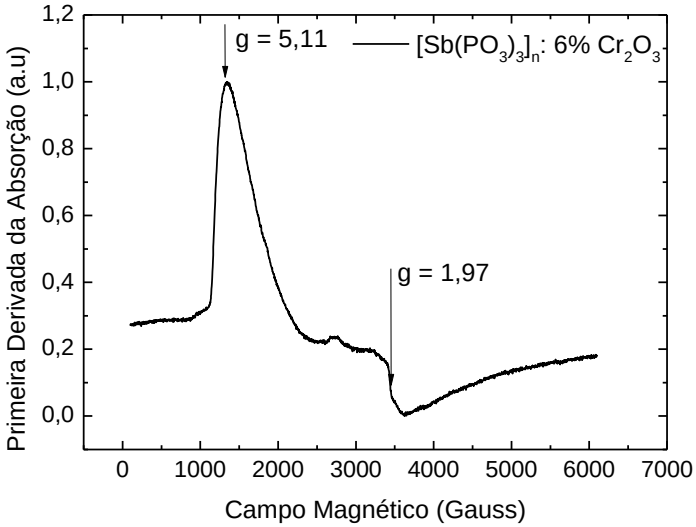


Figura 16 - *Espectro de EPR para os vidros: a) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3.*

Mediante os gráficos obtidos, apresentados na Figura 16, dois principais aspectos do espectro podem ser observados: o primeiro corresponde a uma banda larga, assimétrica, na região de baixo campo magnético, com o valor de g estimado em ≈ 5,11. O segundo caracteriza-se por uma linha larga e assimétrica na região de alto campo magnético com valor de g ≈ 1,97. Os valores dos g_{ef} calculados estão em acordo com estudos de EPR do íon Cr^{3+} em outros vidros fosfatos, os quais estão representados na Tabela 3.[35, 36]

Tabela 3 – *Valores de g_{ef} para alguns sistemas de vidro fosfato*

Vidros Fosfatos	Valores dos g_{ef}	
Cd	4,82	1,96
Ba	4,92	1,97
BaK	5,12	1,99
Sb (trabalho atual)	5,11	1,97

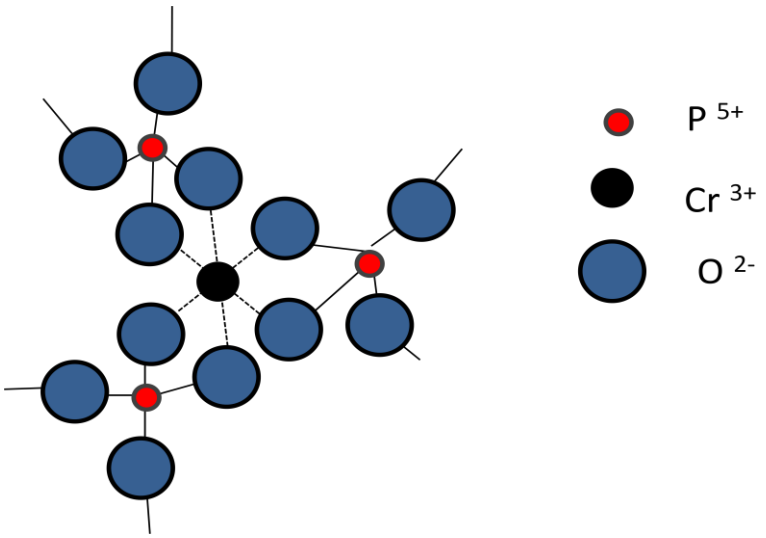
Os espectros de EPR indicam que os íons Cr^{3+} ocupam sítios octaédricos distorcidos e confirma sua trivalência, os quais podem ser associados às bandas largas do espectro, típicas de materiais amorfos. Em cristais, o espectro de EPR apresenta bandas estreitas, ou linhas, que representam os íons Cr^{3+} em sítios octaédricos perfeitos. Essa coordenação octaédrica pode ser explicada em termos de dois parâmetros: raio iônico e a energia de extraestabilização. O Cr^{3+} possui raio iônico de 0, 615 Ǻ sendo classificado com um cátion de raio iônico grande, ou "cátion grande". "Cátions grandes" entram preferencialmente em sítios octaédricos, pois no caso de uma rede de oxigênio que possui empacotamento denso, o raio de cátions octaédricamente coordenados varia de 0,5 a 1 Ǻ. A energia de extraestabilização para o Cr^{3+}em simetria octaédrica é 6/5 Dq, onde Dq é o gap de energia entre os estados eletrônicos $^4A_{2g}(F)$ e $^4T_{2g}(F)$ denotado como parâmetro de campo ligante, sendo três vezes maior para simetria tetraédrica (16/45Dq).[37]

De acordo com Laundry et al. o valor de g efetivo na região de baixo campo magnético do espectro (g = 5,11) é atribuído à íons Cr^{3+} isolados em simetria octaédrica. O valor efetivo de g na região de alto campo magnético (g = 1,97) deve-se a troca de pares acoplados de íons Cr^{3+} (Cr^{3+}— Cr^{3+} antiferromagnético) os quais são individualmente hexacoordenados e resultam de altas concentrações de dopante Cr^{3+}. Por tanto, o espectro de EPR é formado por duas espécies paramagnéticas, isto é, uma combinção de Cr^{3+} em sítios ocatédricos isolados e acoplamento de pares antiferromagnéticos de Cr^{3+}. [38, 39]

Ao dopar os vidros com Cr_2O_3, os íons Cr^{3+} entram no lugar do antimônio, substituindo-os. Novamente, assumindo que todos os íons oxigênios que formam o octaédro do vidro fosfato de antimônio estão em contato, os interstícios formados por eles de 1,16 Ǻ é apropriado para locar o Cr^{3+} que tem raio iônico, já citado, de 0, 615 Ǻ substituindo o Sb^{3+} com raio iônico de 0,76 Ǻ. Para o Cr^{3+} isolado em sítios octaédricos, um possível modelo pode ser descrito por um arranjo de três tetraedros PO_4 onde dois átomos de oxigênio não ligantes O_{NL} vindos de cada tetraedro, estão ligados ao átomo de cromo, sendo a configuração

portanto representada por íons trivalentes de cromo octaédricamente ligados aos O^{2-}. Seis oxigênios ligantes que não estão ligados ao Cr^{3+} dão segmento à matriz (P – O – P) e três oxigênios terminais O_T fazem ligações π com o P (O ═ P). Para pares acoplados de Cr^{3+} um modelo proposto pode ser elaborado onde cada íon Cr^{3+} situa-se em interstícios adjacentes, sendo octaédricamente coordenado por íons O^{2-}. A representação do modelo estrutural para Cr^{3+} isolado e pares de Cr^{3+} é mostrada na Figura 17.[34]

a)



b)

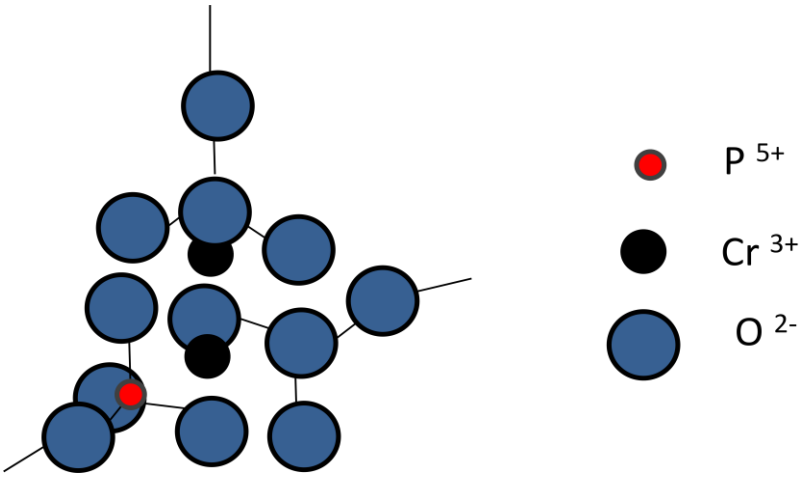


Figura 17 – *Modelo estrutural proposto para os vidros fosfatos de antimônio dopados com Cr^{3+} em suas duas formas existentes: a) íons Cr^{3+} octaédricos isolados . b) Pares de Cr^{3+} antiferromagnéticos.*

3.3 *Absorção Óptica no Infravermelho (FTIR)*

A análise de FTIR foi realizada com o intuito de observar as ligações químicas das amostras em questão, para posteriormente fazer conclusões com resultados futuros.

A Figura 18 mostra os espectros obtidos para os vidros puros, $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3.

Numa primeira análise, observa-se que na faixa de 1060 a 982 cm^{-1}, apenas os vidros dopados apresentaram um declive, que corresponde a bandas de absorção no IR, indicando que nesta região encontram-se as ligações da matriz com os dopantes (P – O –Pb e P –O – Cr). As bandas acima de 1300 cm^{-1} são relativas a vapor de água ou CO_2 atmosférico, e apresentam-se menos acentuadas (intensas) para o vidro puro. Da literatura, as bandas abaixo de 700 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento das ligações Sb – O, porém estas não estão bem definidas no espectro. Na região de 750 a 1300 cm^{-1}, estão presentes as ligações que ocorrem para a matriz. Entre 1240 a 1260 cm^{-1} estão as ligações de estiramento assimétrico do O – P – O. Em aproximadamente 1260 cm^{-1} encontra-se a ligação P ═ O. Observa-se em aproximadamente 1093 cm^{-1} a ligação P – O^- e em aproximadamente 938 cm^{-1} estiramento assimétrico da ligação P – O – P. [40, 41]

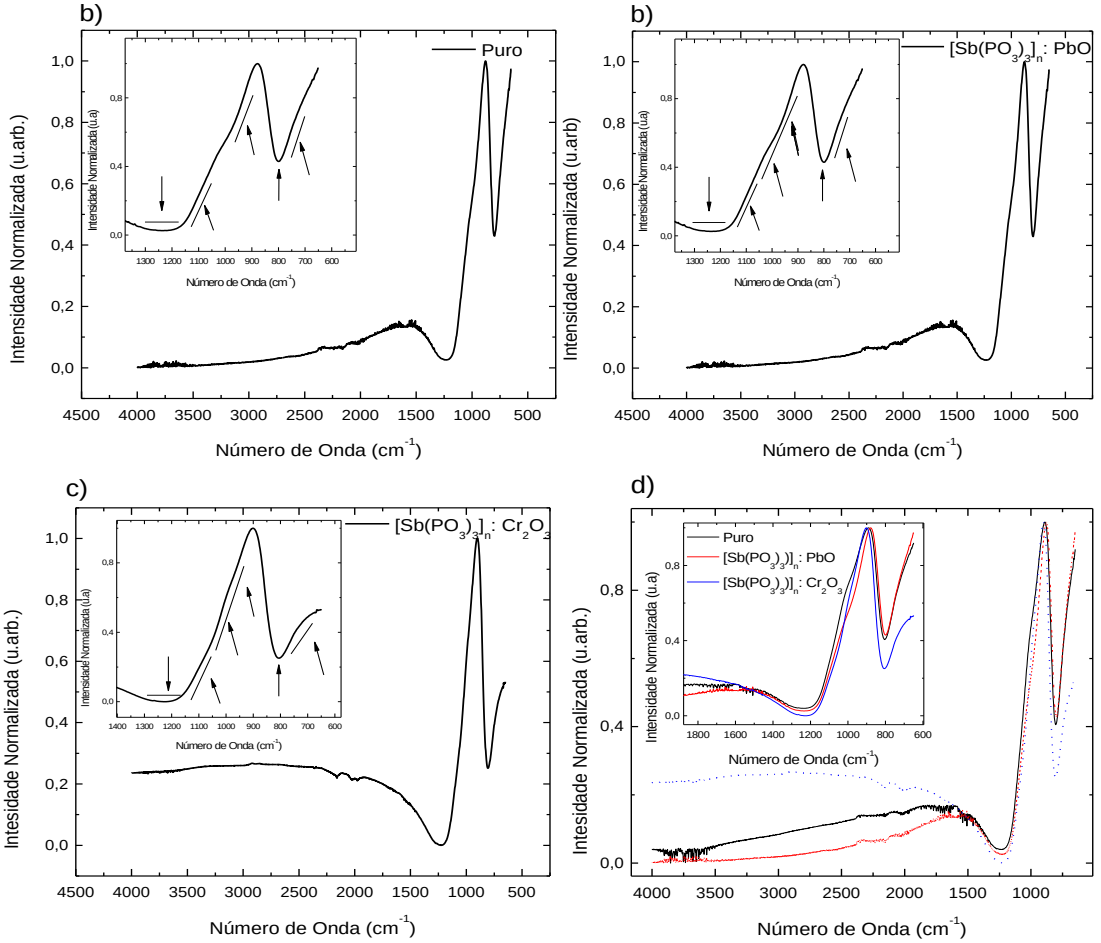


Figura 18 – *Espectros de FTIR, sendo o inset dos gráficos, um aumento da região de 1200 a 500 cm^{-1} dos vidros: a) Puro. b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO. c) $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3 e d) Comparação dos vidros puro e dopados.*

Capítulo 4 *Caracterização Óptica dos vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3*

4.1 *Absorção Óptica no UV-Vis e Energia do Bandgap*

Com o intuito de estudar as propriedades e diferenças ópticas dos vidros, os espectros de absorção óptica foram medidos. Na Figura 19 os espectros do vidro puro e dopado com chumbo bivalente são apresentados.

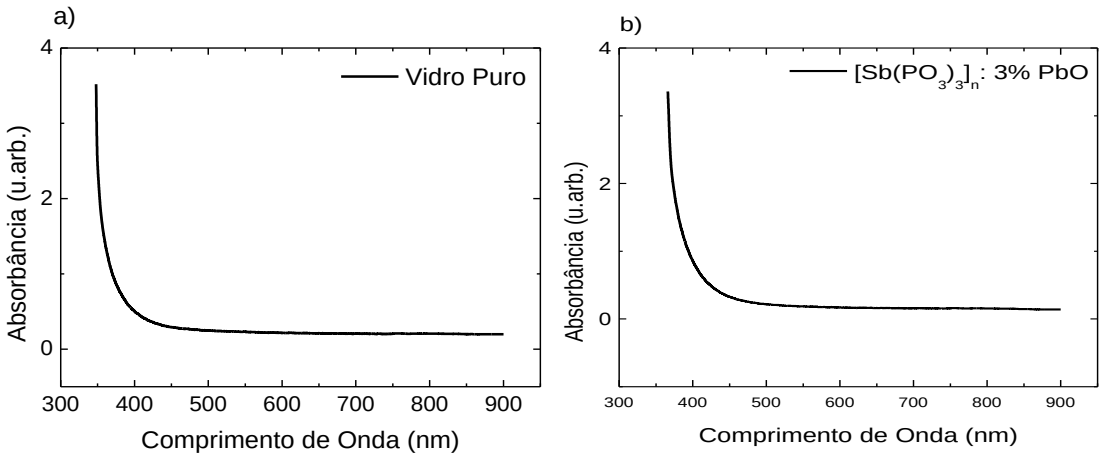


Figura 19 – *Espectro de absorção óptica UV-Vis em: a) Vidro puro (fosfato de antimônio). b) Vidro $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO.*

Os vidros puro e dopado com chumbo bivalente apresentaram apenas absorção no UV, chamada janela de transmitância, característico de materiais vítreos. A absorção no UV de íons s^2, no caso das amostras do presente trabalho, íons Sb^{3+} da matriz e dopante Pb^{2+}, deve-se a transição eletrônica dos estados $^1S_0 \rightarrow {}^3P_{0,1}$ referente a transição permitida pela paridade $s^2 \rightarrow sp$, isto é, entre os orbitais $6s^2 \rightarrow 6sp$.[42-44]

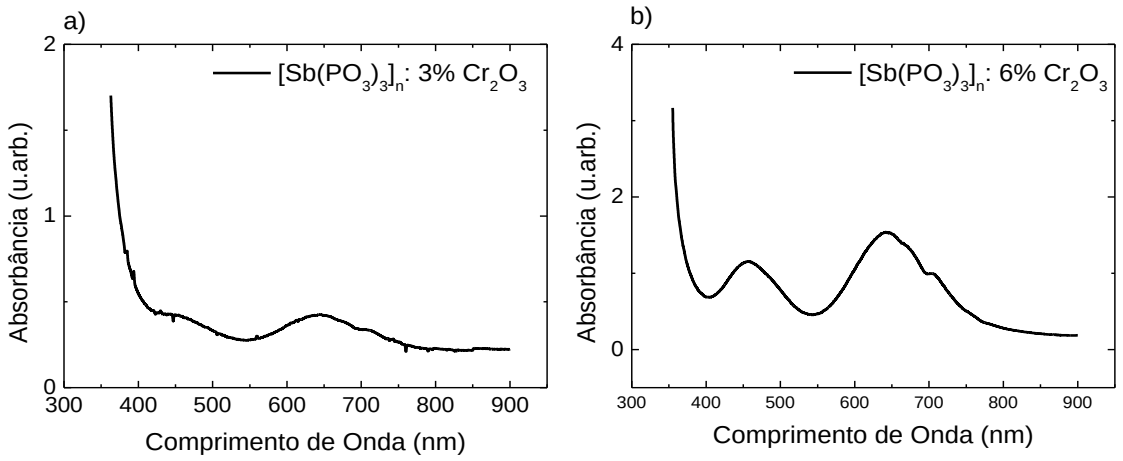


Figura 20 – *Espectro de absorção óptica em: a) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3.*

Os vidros dopados com cromo trivalente apresentaram bandas de absorção peculiares em simetria octaédrica. A

Figura **20** apresenta os respectivos espectros para as amostras de $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3 (mol %).[36]

Observa-se que com o aumento da concentração molar do Cr^{3+}, ocorre um aumento na intensidade das bandas de absorção. Utilizando o diagrama de Tanabe-Sugano, representado na Figura 13, pode-se constatar o desdobramento dos níveis de energia para íons d^3 em simetria octaédrica, listados na Tabela 4.

Tabela 4 – *Desdobramento dos níveis de energia para íons d^3 em simetria octaédrica.*

Níveis de Energia	Desdobramento dos Níveis de Energia
^4F	$^4A_{2g}$, $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$
^4P	$^4T_{1g}$
^2G	^2E_g, $^2T_{1g}$, $^2A_{1g}$, $^2T_{2g}$
^2F	$^2A_{2g}$

Com o conhecimento dos desdobramentos dos níveis de energia, definem-se as transições eletrônicas permitidas por spin ($\Delta S = 0$), as quais são: $^4A_{2g}$ (F) → $^4T_{2g}$(F), $^4A_{2g}$(F) → $^4T_{1g}$(F), $^4A_{2g}$(F) → $^4T_{1g}$(P). As transições observadas no espectro de absorção da

Figura **20** estão listadas na Tabela 5.

Tabela 5 – *Transições eletrônicas observadas no espectro de absorção óptica do $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3.*

Bandas (nm)	Número de Onda (cm^{-1})	Transições Eletrônicas
454	22027	$^4A_{2g}$(F) → $^4T_{1g}$(P)
612	16340	$^4A_{2g}$(F) → $^2T_{1g}$(G)
650	15385	$^4A_{2g}$(F) → $^4T_{2g}$(F)
701	14265	$^4A_{2g}$(F) → ^2E_g(G)

O espectro de absorção observado mostrou estruturas bem definidas na vizinhança de $^4A_{2g}$(F) → $^4T_{2g}$(F) (650 nm - 15385 cm^{-1}), as quais são ombros em 612 e 701 nm. Segundo a interpretação de anti-ressonância Fano, estas estruturas são devidas a transições proibidas por spin: $^4A_{2g}$(F) → $^2T_{1g}$(G) e $^4A_{2g}$(F) → ^2E_g(G). Estas transições são possíveis pois os estados ^2E_g e $^2T_{1g}$ adquirem caráter permitido por spin via interação spin-órbita com a banda $^4A_{2g}$(F) → $^4T_2$g(F).

Por meio das bandas de absorção, os parâmetros de Racah e Dq/B (força do campo cristalino) podem ser determinados. A transição $^4A_2$g(F) → $^4T_{2g}$(F) atribuída a banda 15385 cm^{-1} (ν_1) representa o valor de10 Dq. O parâmetro B pode ser calculado utilizando a equação $B = (2\,\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\,\nu_1\,\nu_2) / (15\,\nu_2 - 27\,\nu_1)$, onde ν_2 é dada pela transição $^4A_{2g}$(F) → $^4T_{1g}$(P) correspondente à banda em 22027 cm^{-1}. Os valores de Dq e B para os vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3 do presente trabalho foram estimados em 1538,5 e 683,3 cm^{-1} respectivamente. Da literatura, os vidros fosfato de cádmio possuem valor de B igual a 700 cm^{-1}. Este valor, maior para fosfato de cádmio em relação ao para fosfato de antimônio, sugere que a componente covalente da ligação química é maior para vidros fosfato de antimônio. Estes resultados são consistentes, pois o antimônio é mais eletronegativo que o cádmio.[35]

Com os valores de Dq e B dos vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3, a força do campo cristalino Dq/B foi estimada em cerca de 2,3. Valores de Dq/B < 2,3 representam uma força de campo cristalino baixa e o primeiro estado excitado corresponde ao $^4T_{2g}$. Valores de Dq/B > 2,3

representam uma força de campo cristalino alta e o primeiro estado excitado é o ^2E_g. Dq/B = 2,3 representa a região próxima a intersecção entre os níveis ^2E_g e ^4T2_g, sendo chamado de campo cristalino intermediário. Portanto, para o valor de Dq/B = 2,3, a relaxação ocorre dos estados ^2E_g e/ou $^4T_{2g}$.[45]

Utilizando os dados obtidos pela técnica EPR e o espectro de absorção óptica, pode-se calcular o parâmetro de ligação química α, dado pela equação (8):[35, 38]

$$g = g_e - 8\alpha\lambda/10Dq, \qquad (8)$$

onde g_e é o fator g do elétron livre (cujo o valor é 2,0023) e λ é a constante de acoplamento spin-órbita, dada por 91 cm^{-1}. Os valores experimentais obtidos para g e 10Dq são 1,97 e 15385 cm^{-1}, respectivamente. Portanto, o valor do parâmetro de ligação química α encontrado é de 0,70. A contribuição iônica da ligação química entre o íon de Cr^{3+} e os ligantes está entre $0 \leq \alpha \leq 1$, logo o valor α igual a 0,70 para $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3 indica uma forte contribuição iônica para a ligação, representando uma forte natureza iônica do cromo trivalente na matriz vítrea.

A coloração dos vidros está intimamente ligada com a região de alta absorção dos espectros. Quanto mais claro e transparente o vidro, a região de alta absorção óptica desloca-se para menores comprimentos de onda, ou maior energia. A Figura 21 mostra uma imagem das amostras de vidro puro, dopado com Pb^{2+} e dopados com xCr^{3+} (x = 3 e 6 mol %) respectivamente, além de uma comparação de seus espectros de absorção.

Observa-se que apesar dos vidros dopados com Cr^{3+} apresentarem coloração mais escura, seus espectros possuem regiões de alta absorção deslocadas para menores comprimentos de onda do que para os vidros dopados com Pb^{2+}. Isso ocorre provavelmente devido a diferenças no ponto de fusão que as amostras foram submetidas, e presença de micro-bolhas que afetam essa região da absorção. Maiores temperaturas de fusão propiciam um deslocamento da borda de absorção para menores energias.

a)

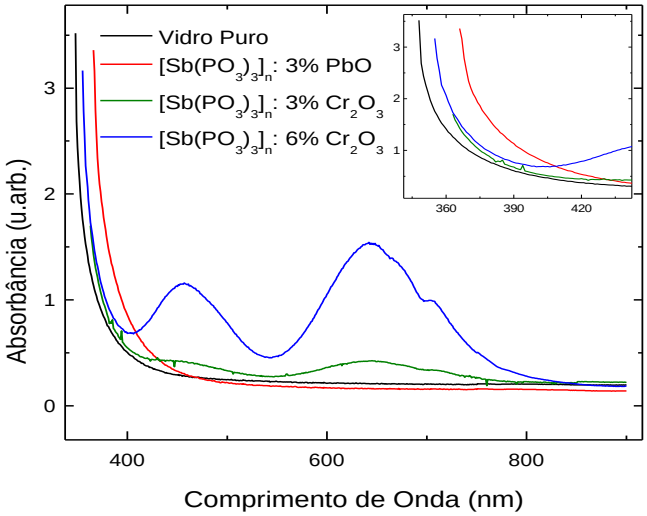


Figura 21 – *a) Imagem dos vidros puro, $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3 respectivamente. b) Comparação dos espectros de absorção óptica das amostras presentes, onde o inset representa uma ampliação da região de alta absorção. O inset representa uma ampliação da borda de absorção dos vidros.*

A energia do bandgap foi estimada para as amostras do presente trabalho. A Figura 22 compreende uma representação do cálculo do bandgap, já explicado no item 2.4, para o vidro puro. A corresponde as energias dos bandgaps calculados para os vidros puro, $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% PbO, $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3.[46]

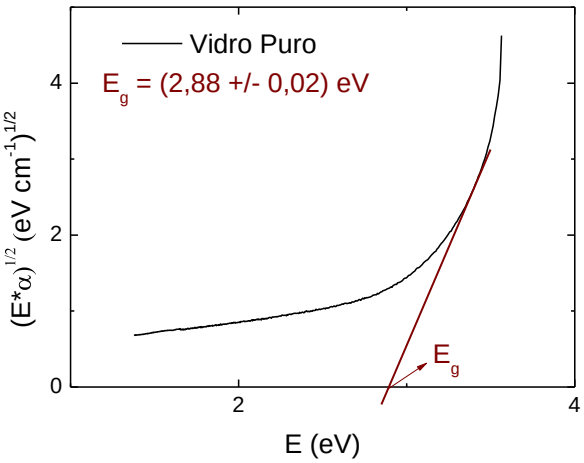


Figura 22 – *Energia do bandgap para o vidro puro (Fosfato de Antiônio). E_g representa a energia do bandgap, avaliada em (2,88 ± 0,02) eV.*

Tabela 6 – *Energia do bandgap para os vidros puro, $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3*

Vidro	Energia do Bandgap (E_g) eV
Puro	2,88
$[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% PbO	2,54
$[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3	2,74
$[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3	2,68

A energia do bandgap é menor para os vidros dopados em relação ao vidro puro. Este efeito ocorre porque a dopagem cria estados localizados próximo à banda de condução do vidro fosfato de antimônio. Ambos, banda de condução e estados localizados, interagem entre si, provocando uma subdivisão da banda de condução, diminuindo o bandgap. Novamente, os valores de bandgap para os vidros dopados com Cr^{3+} maiores do que aquele dopado com Pb^{2+}, podem ser explicados pelas diferenças do ponto de fusão e formação de micro-bolhas que alteram a estrutura do bandgap. Verifica-se também, que para o vidro dopado com 3 mol%, o bandgap é maior em comparação com o vidro dopado com 6 mol%. O efeito de aumento da concentração cria mais estados localizados próximo da banda de condução, diminuindo o bandgap.[47]

4.2 *Luminescência em MLUV*

As observações dos espectros de absorção e emissão estão intimamente ligadas, e permitem tirar mais conclusões a respeito das composições, estruturas eletrônicas, propriedades ópticas, objetivando averiguar aplicações tecnológicas para os materiais.

Propriedades luminescentes do antimônio e chumbo podem ser utilizadas respectivamente, por exemplo, em diodos orgânicos eletroluminescentes emissores de luz e cintiladores para aplicações de raios-X. A discussão de aplicações da luminescência do cromo será discutida no item a seguir. Os espectros de luminescência sobre excitação com MLUV para os vidros puro, $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% PbO, $[Sb(PO_3)_3]_n$: x Cr_2O_3, além de uma comparação entre eles, estão representados na Figura 23.[48]

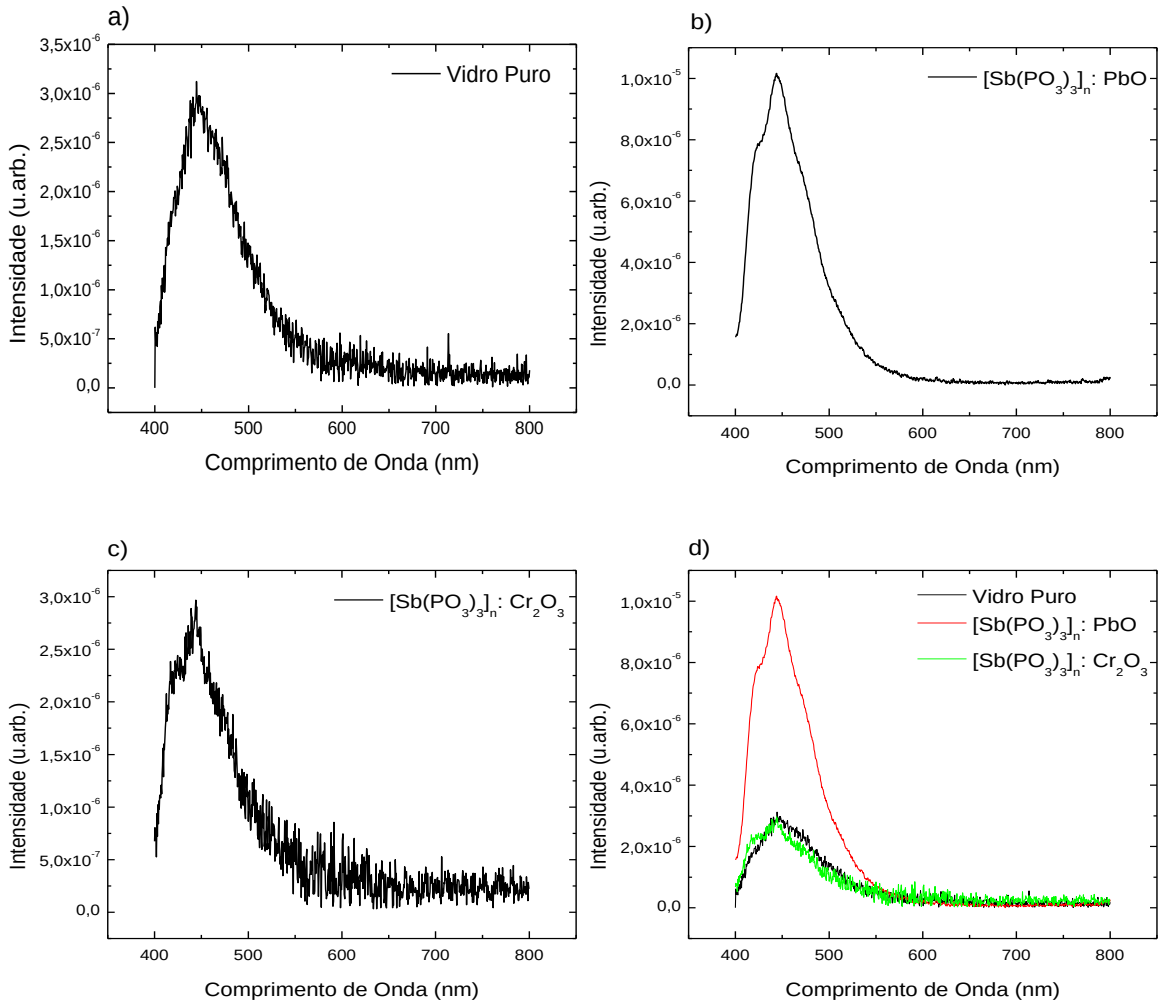


Figura 23 – *Espectros de Luminescência em MLUV para: a) vidro puro. b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO. c) $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3 e d) Comparação dos espectros de luminescência.*

Analisando os espectros acima, dois aspectos importantes podem ser observados. O primeiro refere-se às bandas de emissão para os vidros puro e dopado com cromo trivalente, que apresentaram intensidades mais baixas do que aquelas para o vidro dopado com chumbo bivalente. O segundo está no formato e posição das bandas que foram iguais para todos os vidros. Os picos de emissão obtidos por deconvolução do espectro foram: 419, 441 e 463 nm. Os espectros também apresentaram uma banda no vermelho menos intensa (imperceptível para o vidro dopado com Pb), atribuída na literatura a defeitos estruturais da matriz e/ou efeito de impurezas durante a preparação dos vidros.

Algumas conclusões podem ser sugeridas a partir dos espectros de luminescência das amostras. Primeiramente, o fato de as posições e formatos das bandas na região azul do espectro serem iguais para todos os vidros indica que a luminescência observada é decorrente

da matriz vítrea, características do íon ativador Sb^{3+}. Para o caso do $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, a maior intensidade de luminescência pode ser explicada pelo fato de tanto o Sb^{3+} e Pb^{2+} possuírem bandas de emissão na mesma região, ocorrendo um efeito acumulativo, onde estes dois íons atuam como ativadores. Íons s^2 (Sb^{3+} e Pb^{2+}) apresentam emissão no azul devido à transição eletrônica $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ em temperatura ambiente, e em altas temperaturas à transição proibida $^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$. O estado excitado desses íons pode sofrer dois tipos de interação: spin-órbita e efeito Jahn-Teller. A força dessa interação aumenta com o número atômico, dos íons $4s^2$ aos $6s^2$ (Sn^{2+} à Pb^{2+}), e com a carga (Sn^{2+} à Sb^{3+}). O efeito Jahn-Teller também gera um desdobramento do estado excitado ^3P devido ao acoplamento com os modos vibracionais, resultando em um aumento de bandas de emissão.[42, 43, 48-53]

Para o caso do vidro $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3, o íon Cr^{3+} atua como um sensibilizador, transferindo a energia de excitação para o Sb^{3+}, o qual sofre relaxação, originando as bandas de emissão. A Figura 24 representa um esquema do íon sensibilizador transferindo energia para o ativador.

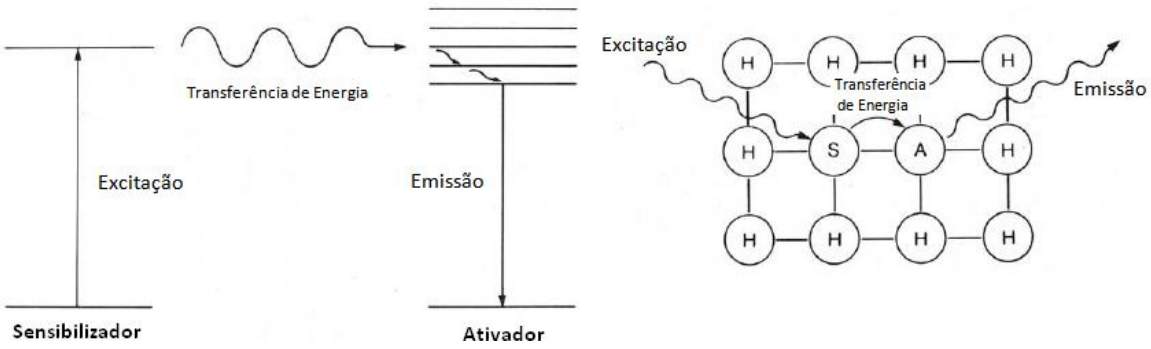


Figura 24 – *Representação de um íon sensibilizador transferindo energia de excitação para um íon ativador. H – matriz hospedeira, A – ativador e S – sensibilizador.*

4.3 *Luminescência em MLVI*

Os espectros de emissão para os vidros puro e $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO estão apresentados na Figura 25.

A luminescência em MLVI do vidro puro e dopado com chumbo bivalente apresentou bandas de emissão na região vermelho do espectro. Em particular, o vidro puro apresentou um pico intenso em aproximadamente 600 nm. Ao fazer uma analogia com a banda de emissão

no vermelho obtida no espectro de luminescência em MLUV, nota-se uma similaridade. Essa analogia pode ser tomada, pois pela literatura, o Sb^{3+} e Pb^{2+} para vidros fosfatos não apresentam excitação em 415 nm.[43] Ao assumir que essa banda de emissão é a mesma para os espectros em MLUV e MLVI, pode-se concluir que a excitação em MLVI favorece a transição que origina a emissão no vermelho, atribuída a defeitos da matriz e/ou impurezas durante a preparação dos vidros, como citado anteriormente. A emissão na região entre 700 e 850 nm do vidro puro em MLVI, seguindo o raciocínio, não foi observada em MLUV, por possuir menor intensidade, sendo apenas bem definida em MLVI.

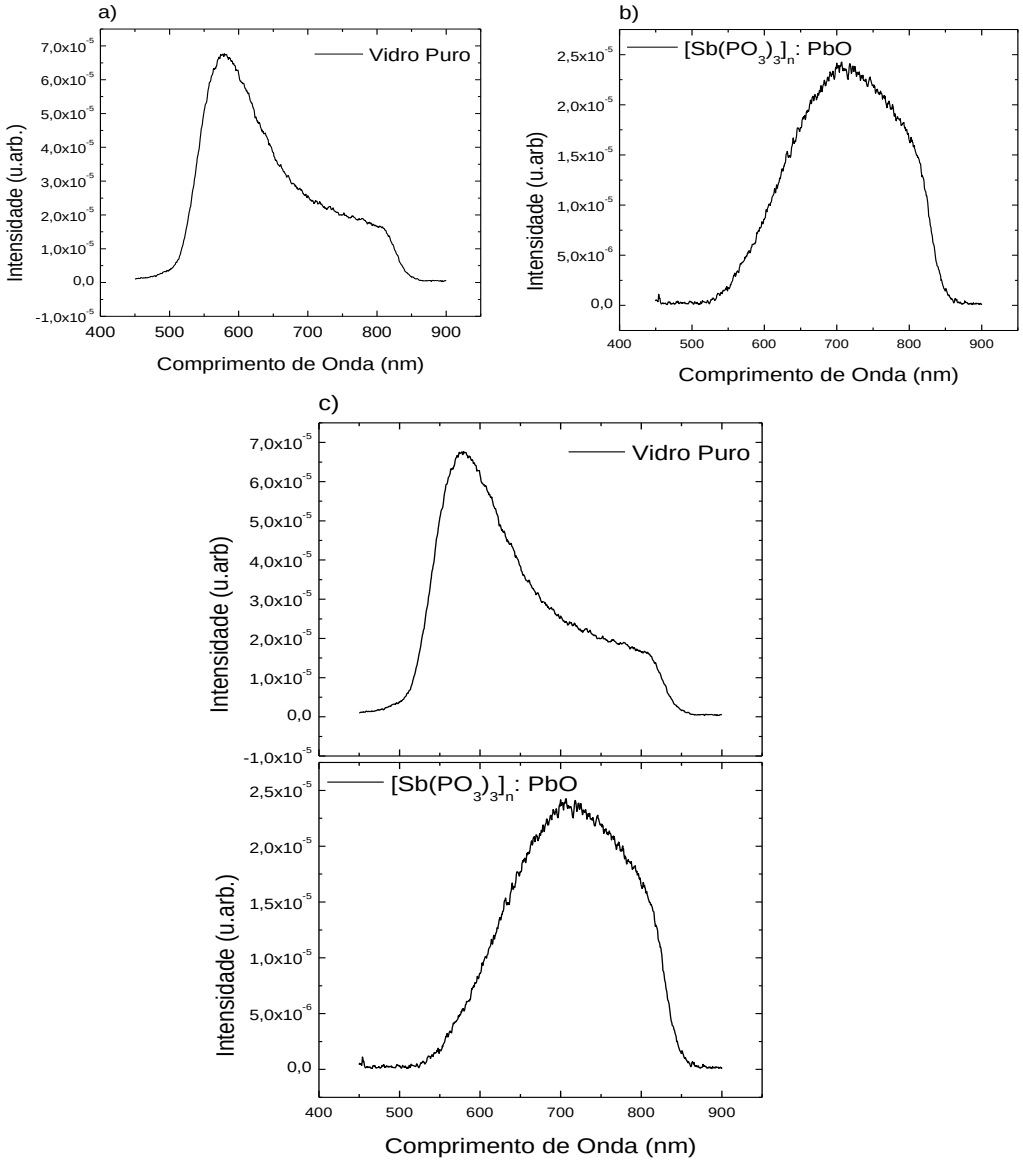


Figura 25 – *Espectros de Luminescência em MLVI em: a) Vidro Puro, b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO e c) comparação dos espectros.*

Ao comparar os espectros do vidro puro e $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, nota-se que a luminescência de ambos está na região de aproximadamente 520 a 870 nm. Um modelo proposto para explicar essa emissão, sugere que a mesma deve-se à matriz, isto é, defeitos na estrutura ou impurezas durante a preparação dos vidros. A diferença no formato das bandas ocorre provavelmente devido ao efeito do íon dopante Pb^{2+} que cria defeitos na matriz, como já explicado no item 3.1, diminuindo a intensidade da banda centrada em aproximadamente 600 nm (que resulta em sua não observação nos espectros MLUV) e aumentando a intensidade da região de 700 a 850 nm.[49]

A Figura 26 apresenta os espectros de luminescência para os vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3 (mol%).

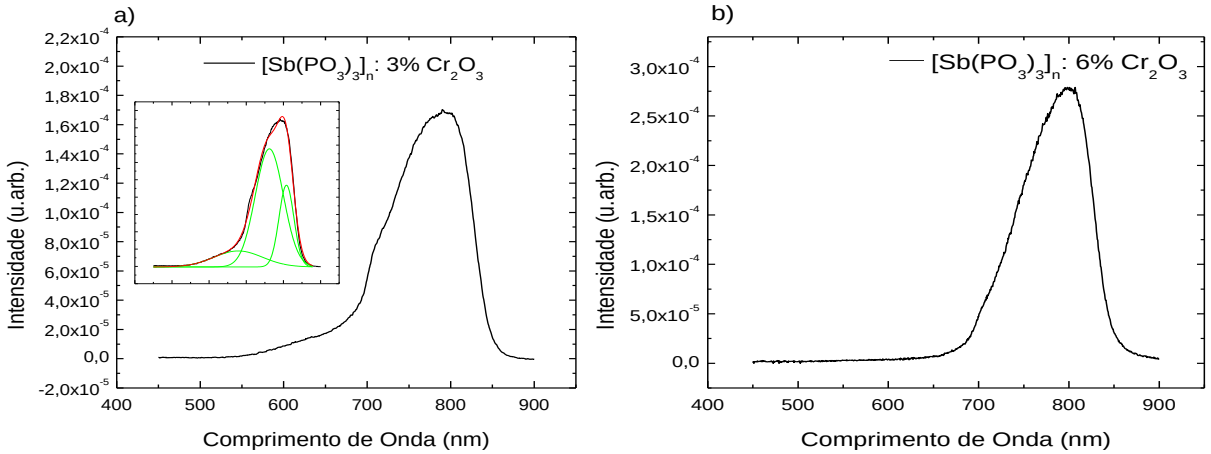


Figura 26 – *Espectros de luminescência em MLVI para: a) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 3% Cr_2O_3 e b) $[Sb(PO_3)_3]_n$: 6% Cr_2O_3.*

Os espectros de luminescência para os vidros dopados com Cr^{3+} apresentaram bandas que correspondem a emissão do dopante e não da matriz, devido às transições $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (679 nm) e $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (762 and 808 nm). Como já mencionado no item 4.1, o $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3, possui força de campo cristalino intermediário (Dq/B = 2,3), podendo relaxar por dois estados excitados. Os sítios de Cr^{3+} com campo cristalino baixo sofrem relaxação a partir do estado $^4T_{2g}$, e sítios de Cr^{3+} com campo cristalino alto, sofrem relaxação a partir do estado ^2E_g.. A emissão correspondente à transição $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ revela uma banda assimétrica ajustada por duas gaussianas, o que é coerente visto que o estado $^4T_{2g}$ é fortemente acoplado a vibrações da rede. Com o aumento da concentração de Cr^{3+}, a banda em 679 nm diminui e a banda assimétrica (762 e 808 nm) aumenta em intensidade. [54]

Capítulo 5 *Efeitos Fotoestruturais e Fotocrômicos em vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*

Nesta seção será apresentada uma caracterização das propriedades fotoestruturais e fotocrômicas dos filmes $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, após irradiação com energia próxima ao bandgap. Este estudo não se aplica ao filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3, pois estes não apresentam propriedades fotoinduzidas estruturas e crômicas. A excitação como já citada, foi com o laser de Kr^+ em MLUV (350 nm – 3,5 eV).

5.1 *Considerações Gerais*

Os filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO, quando irradiados com luz próxima do bandgap, cujo valor estima-se em aproximadamente 3 eV, como pode ser verificado na Figura 27, apresentaram efeito de fotoexpansão e fotoclareamento, representados na Figura 28.

.

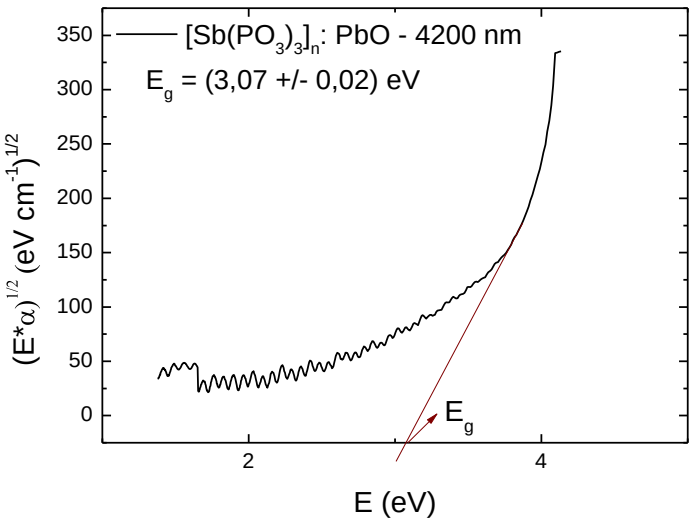


Figura 27 – *Valor da energia do bandgap estimado para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de epessura.*

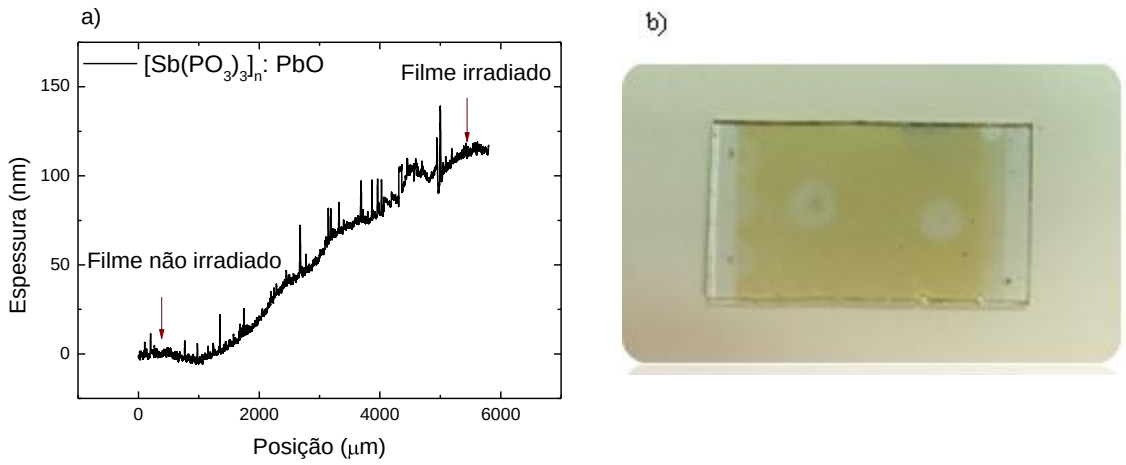


Figura 28 – *Filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO: a) Efeito de Fotoexpansão. b) Efeito de fotoclareamento.*

Os efeitos fotoinduzidos foram estudados variando diversos parâmetros, como tempo de irradiação, densidade de potência do laser e espessura dos filmes. Antes de apresentar os resultados obtidos, é importante determinar o diâmetro do feixe do laser, para assim quantificar a densidade de potência utilizada para as irradiações. A determinação do diâmetro do feixe foi realizada mediante um aparato onde um detector de Silício S1336 da Hamamatsu anexado a um micrômetro e coberto por uma fenda de 1 mm, varreu todo feixe do laser para diversas potências de saída. Em um padrão gaussiano encontrado por meio da representação gráfica da potência em função da distância percorrida, a largura a meia altura corresponde ao diâmetro do spot, estimado em 1,55 mm. Mediante este procedimento, uma curva de calibração que correlaciona cada potência de saída do laser com sua correspondente densidade de potência foi obtida, a qual pode ser vista na Figura 29. A equação que descreve este comportamento está relacionada abaixo:

$$y = 53{,}68 + 0{,}006\ x, \qquad (9)$$

onde x e y são os eixos do gráfico da Figura 29.

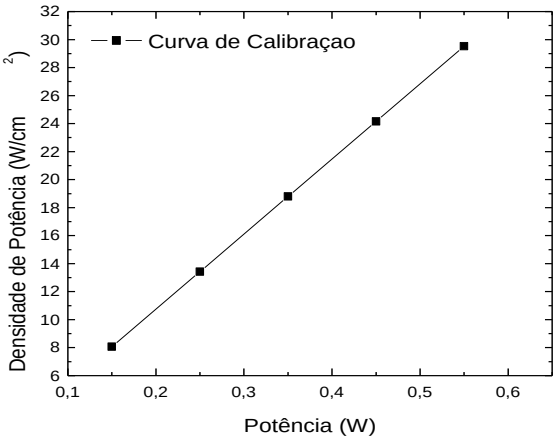


Figura 29 – *Curva de calibração relacionando a densidade de potência (W/cm^2) do laser de Kr$^+$ (MLUV).*

5.2 *Fotoexpansão em função da densidade de potência*

Os filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO foram irradiados, utilizando máscaras mostradas no item 2.9, variando a densidade de potência, representado na Figura 30.

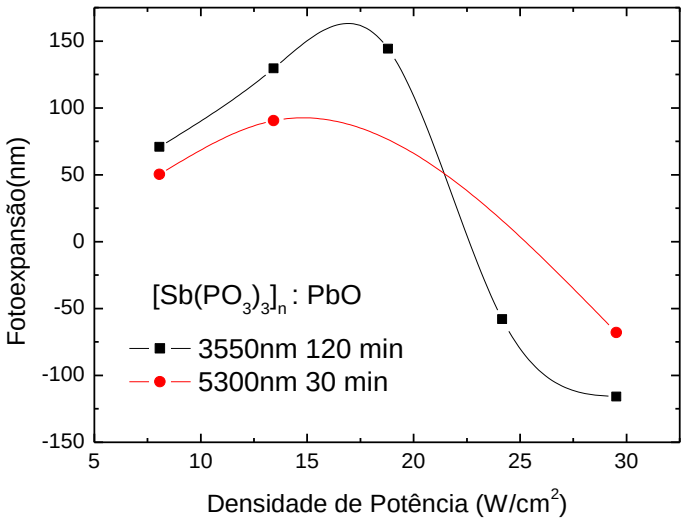


Figura 30 – *Efeito de fotoexpansão em função da densidade de potência.*

A análise da Figura 30 indica que a fotoexpansão apresenta forte dependência com a densidade de potência, além de evoluir não linearmente com esta. A irradiação com 8,06 W/cm^2 produz um efeito comparativamente menor em relação às densidades de potência de 13,42 e 18,8 W/cm^2. A otimização do efeito de fotoexpansão ocorre em 18,8 W/cm^2, onde a variação de espessura foi de 4,06% (144,17 nm) para filmes de 3550 nm. Observa-se uma relação do efeito de fotoexpansão em função da espessura do filme, que será explicado no item posterior. Para as densidades de potência de 24,16 e 29,53 W/cm^2, nota-se uma fotoexpansão negativa, ou fotocontração, sugerindo que este efeito pode ter sido provocado pela componente térmica da radiação.

5.3 *Fotoexpansão em função do tempo e espessura*

A Figura 31 apresenta a fotoexpansão em função do tempo de irradiação. A escolha de 13,42 W/cm^2 deve-se ao fato de que nessa densidade de potência, o efeito é relativamente alto, e a presença de bolhas (provocadas pela irradiação) é menos evidenciada.

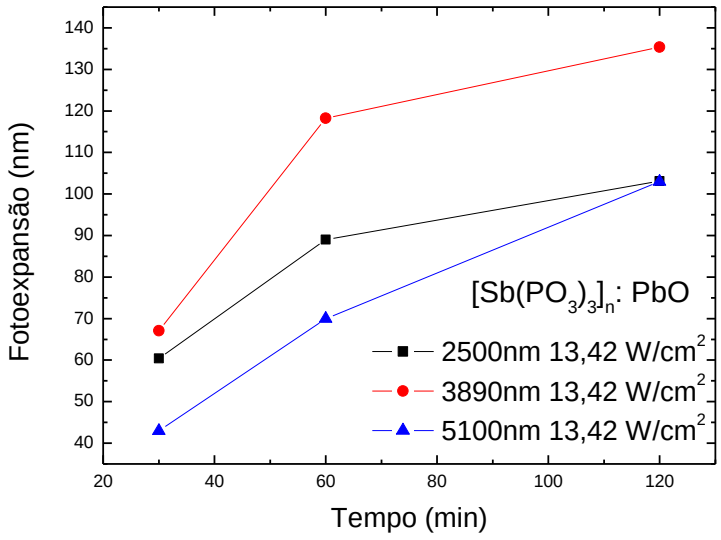


Figura 31 – *Efeito de fotoexpansão em função do tempo de exposição.*

Observa-se que a fotoexpansão é sensível ao tempo de irradiação. Com 30 minutos de exposição nota-se que o efeito é menor quando comparado com os outros tempos. Em 120

minutos, a fotoexpansão tem seu maior valor, com variação de espessura de aproximadamente 135,4 nm. A inclinação da reta formada pelos dois últimos pontos indica que em 120 minutos começa a ocorrer uma saturação do efeito. Nota-se também uma dependência da fotoexpansão com a espessura dos filmes.

A Figura 32 representa o efeito de fotoexpansão versus espessura dos filmes.

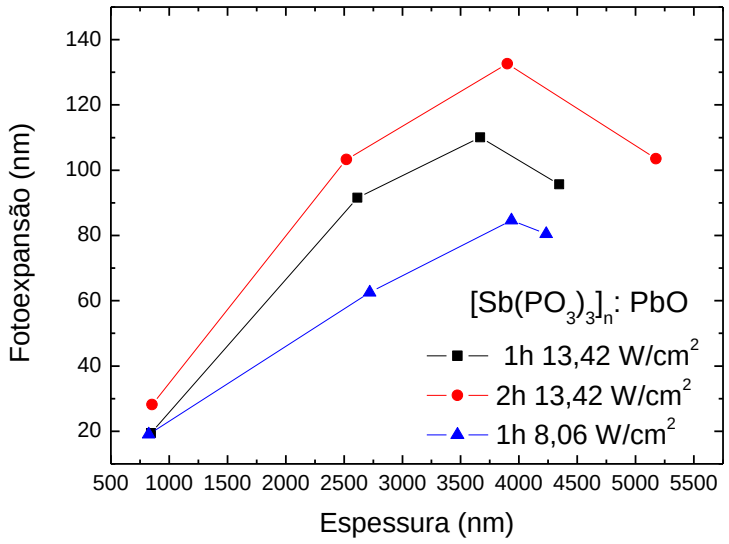


Figura 32 - *Efeito de fotoexpansão em função da espessura do filme.*

Analisando a Figura 32 nota-se semelhanças no formato das curvas independente do tempo de irradiação e densidade de potência, para diversas espessuras. A menor intensidade do efeito de fotoexpansão ocorre para filmes mais finos, variando a espessura em aproximadamente 19,42, 28,18 e 19,08 nm para filmes de 844,43 nm, 854 nm e 832,72 nm respectivamente. A otimização do efeito ocorre para espessuras de aproximadamente 3600 nm, sendo a maior fotoexapansão observada de 133 nm para 2 horas de irradiação com 13,42 W/cm^2 de densidade de potência. Filmes mais espessos apresentaram um declínio da fotoexpansão, o que explica o fato desse efeito não ter sido observado para o bulk.

5.4 *Micro-Análise Composicional por EDX para filmes $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*

A análise de EDX para os filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO foi realizada em 15 eV. A Tabela 7 lista as composições obtidas para um filme ≈ 3,5 µm.

Tabela 7 – *Medidas EDX para 15 keV – filmes de 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)com ≈ 3,5µm de espessura.*

15 keV – 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)	Composição por EDX (at.%)
O	66
P	12
Sb	21
Pb	0,50

Nota-se que as composições dos filmes obtidas na Tabela 7 assemelham-se com as composições para o bulk obtidas na Tabela 1, apresentando apenas uma pequena diferença na at.% para o Pb.

A Tabela 8 lista as composições para os filmes irradiados com densidade de potência de 13,42 W/cm^2.

Tabela 8 – *Medidas EDX para 15 keV – filmes de 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%) de ≈ 3,5 µm de espessura irradiados com densidade de potência de 13,42 W/cm^2*

15 keV – 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ – 77% Sb_2O_3 – 3%Pb_2O (mol%)	Composição por EDX (at.%) – 13,42 W/cm^2
O	39
P	17
Sb	44
Pb	0,7

Os filmes irradiados apresentaram uma perda de oxigênio, aumento da quantidade de fósforo e antimônio em relação ao filme não irradiado. Pela literatura, filmes de fosfato de antimônio puro irradiados, fotocontraem. Estes apresentaram resultados contrários dos obtidos para os filmes dopados, com um ganho de oxigênio, perda de fósforo e antimônio. Portanto o efeito de fotoexpansão possui propriedades químicas inversas para o efeito de fotocontração nos vidros fosfatos.[46]

5.5 *Modelo Proposto para Explicar a Fotoexpansão dos filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*

Ainda são muito especulativos os mecanismos que explicam a ocorrência de fotoexpansão e modelos têm sido sugeridos como, por exemplo, o modelo proposto por Tanaka para vidros calcogenetos a base de As_2O_3. Neste, a fotoexpansão observada para o Se é decorrente da excitação de um par de elétrons livres por um fóton que provoca uma deformação atômica seguida de uma relaxação intermolecular.

Um modelo proposto para explicar a fotoexpansão dos filmes $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO baseado nas medidas experimentais realizadas neste trabalho está baseado na influência da irradiação com luz próxima ao bandgap nas ligações químicas.

Das medidas de FTIR, podem-se observar as presentes ligações químicas: P – O – Pb, O – P – O, P ═ O, P – O^-, P – O – P e Sb – O. Nos resultados obtidos do EDX ocorre um decréscimo na at.% do O, e aumento na at.% do Sb e Pb. O Sb, como já mencionado, possui elétrons livres (LP- lone pair), e suas ligações podem ser forte covalente intramolecular e fraca do tipo Van der Walls intermolecular. A eletronegatividade do Pb é menor que a do P, resultando em uma alta densidade eletrônica de P — O —Pb no oxigênio do aquele para o P – O – P, sendo assim, a energia de ligação do oxigênio é menor para a primeira em relação a última. Portanto, pode-se concluir que com a irradiação, o oxigênio absorve o UV tornando-se excitado, consequentemente promovendo quebras das ligações fracas com o Sb e Pb, o que pode ser evidenciado com o aumento desses dois elementos no EDX. Então ligações Sb – O e P – O – Pb são quebradas, e o oxigênio escapa da rede, provocando um estado instável de equilíbrio energético, isto é, estado de maior energia. Com isso, a rede precisa promover pequenas mudanças em sua coordenação, ou seja, um reordenamento estrutural, a fim de obter

um novo estado metaestável de menor energia, resultando na fotoexpansão das áreas irradiadas.[40, 55-57]

5.6 *Efeito de Fotoclareamento para filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO*

Acompanhando a fotoexpansão, o outro efeito induzido pela irradiação com energia próxima ao bandgap é o fotoclareamento. Ele se caracteriza por um deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda, isto é, maiores energias, o que pode ser apreciado para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de espessura na Figura 33.

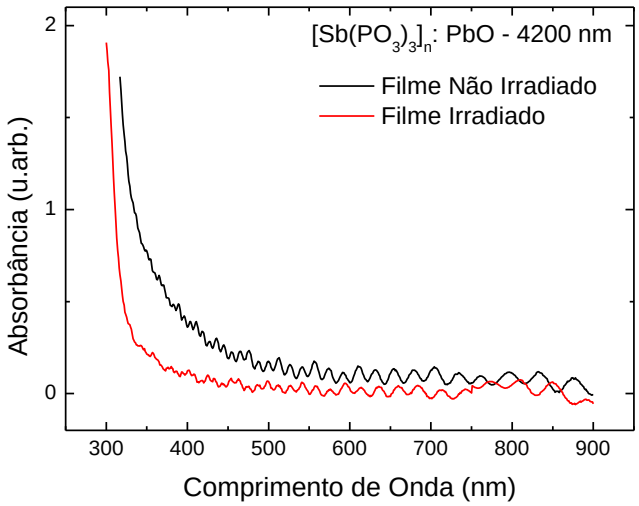


Figura 33 – *Deslocamento da borda de absorção, a qual caracteriza o efeito de Fotoclareamento para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de espessura.*

O deslocamento da borda de absorção para maiores energias resulta em um aumento da energia do bandgap para as regiões irradiadas, o que pode ser verificado na Figura 34, onde o cálculo se baseou para o filme de 4200 nm mencionado no item 5.1, o qual apresentou valor do bandgap de aproximadamente 3 eV. Para o filme irradiado com 13,42 W/cm^2 e 120 minutos, o bandgap foi estimado em 3,37 eV.

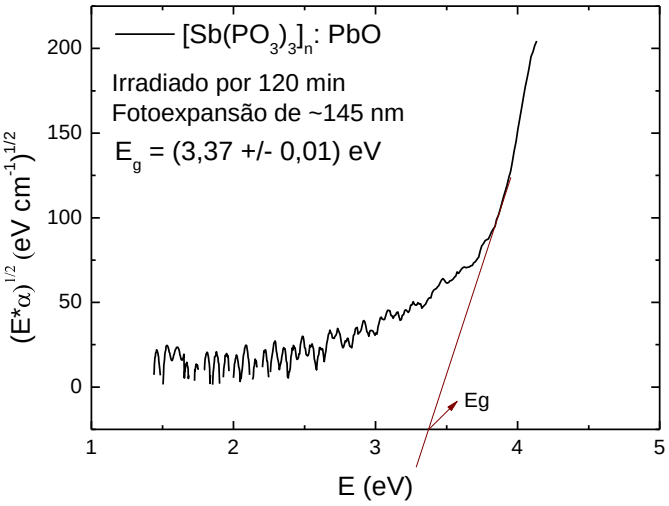


Figura 34 – *Energia do bandgap para o filme de $[Sb(PO_3)_3]_n$: PbO de 4200 nm de espessura.*

Um estudo do fotoclareamento variando parâmetros como tempo de exposição e densidade de potência, foi realizado e afim de uma melhor caracterização deste efeito.

A Figura 35 representa o efeito de fotoexpansão em função do tempo de exposição. Nota-se que o fotoclareamento foi mais intenso para maiores tempos de exposição. A presença de bolhas observada em 60 e 120 minutos de exposição provoca uma dispersão da luz, resultando em um menor deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda.

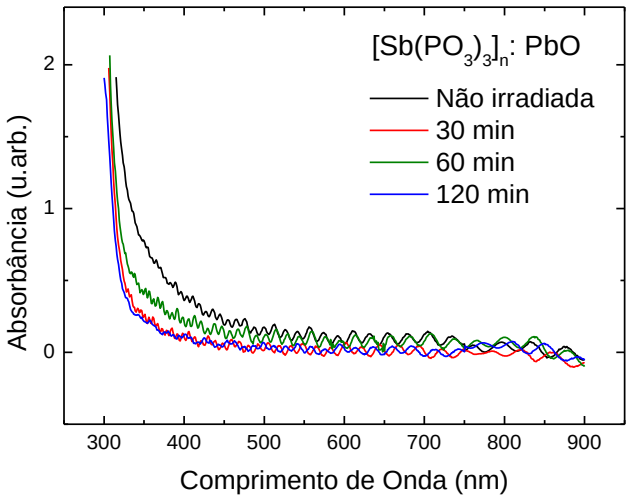


Figura 35 – *Deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda, caracterizando o efeito de fotoclareamento em função do tempo de exposição.*

O efeito de fotoclareamento em função da densidade de potência também foi estudado e representado na Figura 36. A dependência com a densidade de potência não está bem definida devida a presença de bolhas com o aumento da potência de saída do laser, a qual dispersa a luz. Porém vale ressaltar que se essas bolhas não tivessem presentes na região irradiada, o comportamento previsto seria o maior deslocamento da borda de absorção para maiores energias.

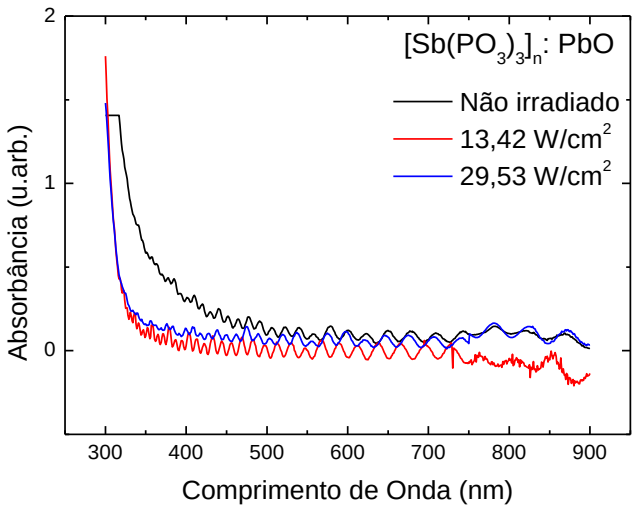


Figura 36 – *Fotoclareamento em função da densidade de potência.*

Um modelo a ser proposto para explicar a fotoexpansão também se baseia nas medidas de EDX e FTIR dos itens 2.2 e 2.7. Como foi observada anteriormente, a irradiação dos filmes com UV provocou uma diminuição da at.% de O devido a quebras das ligações P – O – Pb e Sb – O. Do item 1.5, sabe-se que na banda de valência estão localizados os orbitais moleculares (MO) 2s e 2p do oxigênio. Portanto, a quebra de ligações com oxigênio devido à irradiação com UV faz com que este escape da rede, provocando uma diminuição da banda de valência e consequente aumento do valor da energia do bandgap, isto é, deslocamento da borda de absorção para maiores energias, o qual ocorre devido ao fotoclareamento.[25]

Capítulo 6 *Conclusões e Perspectivas*

Neste trabalho foram caracterizados os efeitos fotoinduzidos nos vidros e filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$:PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3. A caracterização das amostras foi realizada mediante diversas técnicas, como EDX, EPR e FTIR, espectroscopia de absorção óptica, espectroscopia de luminescência e perfilometria. O trabalho foi dividido em duas fases, onde uma trata estudar as propriedades ópticas das amostras em forma de bulk, e a outra relaciona os efeitos fotoestruturais e fotocrômicos observados. Os resultados obtidos e conclusões dos fenômenos observados estão listados a seguir.

- As medidas de EDX para o vidro dopado com chumbo apresentou concentrações at% correspondentes com as nominais. Visto que o Pb^{2+} substitui o Sb^{3+}, sendo que um modelo estrutural foi proposto, onde a dopagem com Pb^{2+} resulta defeitos na rede, no caso, vacância de oxigênio, para o vidro retornar a eletroneutralidade. Utilizando a técnica de EPR foi comprovada a presença do Cr^{3+}, sua trivalência e coordenação octaédrica, além da presença de pares de Cr^{3+} antiferromagnético. Medidas de FTIR para os vidros $[Sb(PO_3)_3]_n$:PbO e $[Sb(PO_3)_3]_n$: Cr_2O_3determinaram as ligações químicas ocorrentes.
- Espectroscopia de absorção para os vidros puro e dopado com Pb, apresentaram apenas absorção no UV, chamada de janela de transmitância. A absorção em UV para íons s^2 ocorrem devido as transições eletrônicas $^1S_0 \rightarrow {}^3P_{0,1}$. Para os vidros dopados com Cr^{3+}, bandas características desse íon em simetria octaédrica foram observadas, devido às transições $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ – 454 nm, $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2T_{1g}(G)$ – 612 nm, $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ – 650 nm e $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g(G)$ – 701 nm. Pelo diagrama do Tanabe Sugano, a força do campo cristalino e o parâmetro de Racah B foram estimados em 2,3 e 683,3 cm^{-1}. O valor de Dq/B de 2,3 indica que a força do campo cristalino é intermediária, podendo o íon relaxar pelos estados ^2E_g e ^4T2_g. Por meio do EPR e espectro de absorção o parâmetro de ligação química α foi avaliado em 0,70, indicando uma forte natureza iônica do cromo trivalente na matriz vítrea.

- Os espectros de absorção dos bulks dos vidros puro e dopados foram comparados, notando-se um deslocamento da borda de absorção dos vidros dopados para maiores comprimentos de onda, isto é, menores energias. Consequentemente o valor de seus bandgaps apresentaram menor valor. Esse efeito ocorre devido a dopagem criar estados localizados na banda de condução do material, diminuindo o bandgap.
- A fim de observar mais propriedades ópticas e eletrônicas das amostras, os espectros de luminescência foram medidos em MLUV e MLVI do laser de Kr^+. Em MLUV a luminescência observada para as amostras apresentaram mesmas bandas de emissão na região do azul, indicando que essa emissão observada é devido à matriz, mais propriamente do Sb^{3+}. Para o Pb^{2+}, a intensidade das bandas foi mais alta, o que pode significar que tanto o Sb^{3+} como o Pb^{2+} estão atuando como ativadores. Pelo fato da luminescência desses dois íons serem na mesma região, a maior intensidade das bandas de emissão, se deve a um efeito acumulativo. Também foi constatada uma banda no vermelho no espectro, que ficou melhor evidenciada com a excitação em MLVI. A relaxação para o Pb^{2+} e Sb^{3+} ocorre entre os estados $^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$. A luminescência observada para os vidros dopados com Cr^{3+} apresentaram bandas características, na região do vermelho, devido as transições $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ (679 nm) e $^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ (762 and 808 nm). Os sítios de Cr^{3+} com campo cristalino baixo sofrem relaxação a partir do estado $^4T_{2g}$, e sítios de Cr^{3+} com campo cristalino alto, sofrem relaxação a partir do estado ^2E_g..
- Os vidros fosfatos têm sido muito estudados nos últimos tempos, devido apresentar efeitos fotoestruturais. Baseado nessa propriedade, os vidros foram evaporados na forma de filmes, e suas propriedades fotoinduzidas foram estudadas. Apenas os filmes de $[Sb(PO_3)_3]_n$:PbO apresentaram efeitos fotoestruturais e fotocrômicos após irradiação com o laser de Kr^+ em 350 nm (3,5 eV). Foi observado efeito de fotoexpansão e fotoclareamento para as amostras. Esses parâmetros foram avaliados em função de alguns parâmetros como densidade de potência, tempo de exposição e espessura dos filmes. A fotoexpansão tem seu efeito otimizado para densidade de potência de 18,8 W/cm^2, 120 minutos de exposição e para filmes de aproximadamente 3 µm. O fotoclareamento apresentou um deslocamento da borda de absorção para maiores energias, e, portanto, aumento do valor do bandgap. Por meio das

medidas de EDX e FTIR, foi possível concluir que estes efeitos estão relacionados com a quebra de ligações químicas P – O – Pb e Sb – O. A quebra dessas ligações faz com que a rede do vidro se reordene estruturalmente para um novo estado metaestável de energia, provocando a fotoexpansão. Também, com o escape do oxigênio, a banda de valência diminui, aumentando o valor do bandgap, resultando no fotoclareamento.

Propostas para complementação do trabalho podem ser feitas. Para os vidros em forma de bulk, medidas de luminescência utilizando outros comprimentos de onda como fonte de excitação oferecem uma melhor discriminação do efeito dos dopantes, impurezas e defeitos da rede. Efeitos de quenching da luminescência e diminuição do bandgap também podem ser observados, ao variar as concentrações dos dopantes. Medidas de difração de raios-X, densidade e índice de refração reforçam o estudo estrutural das amostras. Para os vidros na forma de filmes, um estudo dos efeitos fotoestruturais e fotocrômicos em função da composição em at.%, diretamente ligada com a espessura destes, deve ser realizado, além da gravação de redes holográficas, as quais caracterizam uma aplicação tecnológica desses materiais.

REFERÊNCIAS

1 ALVEZ, L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova**, 2001. Disponivel em: < http://lqes.iqm.unicamp.br/images/pontos_vista_artigo_divulgacao_vidros.pdf>. Acesso em: novembro de 2009.

2 SUDARSAN, V.; KULSHRESHTHA, S. K. Study of structural aspects of Pbo-P_2O_5-Sb_2O_3 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 286, n. 1-2, p. 99-107, 2001.

3 FLOWER, G. L.; REDDY, M. S.; BASKARAN, G. S.; VEERAIAH, N. The structural influence of chromium ions in lead gallium phosphate glasses by means of spectroscopic studies. **Optical Materials**, v. 30, n. 3, p. 357-363, 2007.

4 WEBER, M. J. Science and technology of laser glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 123, n. 1-3, p. 208-222, 1990.

5 DAY, D. E.; WU, Z.; RAY, C. S.; HRMA, P. Chemically durable iron phosphate glass wasteforms. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 241, n. 1, p. 1-12, 1998.

6 MARTIN, R. A.; SALMON, P. S.; CARROLL, D. L.; SMITH, M. E.; HANNON, A. C. Structure and thermal properties of yttrium alumino-phosphate glasses. **Journal of Physics-**condensed matter, v. 20, n. 11, p. 13, 2008.

7 UCHINO, T.; OGATA, Y. Ab initio molecular orbital calculations on the electronic structure of phosphate glasses. sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 181, n. 1-2, p. 175-188, 1995.

8 PARKS, J. R.; VAN WAZER, J. R. Structure and properties of the condensed phosphates. Xii. reorganization theory and some applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 18, p. 4890-4897, 2002.

9 CORBRIDGE, D. E. C. **Phosphorus:** an outline of its chemistry, biochemistry, and technology**.** Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1990.

10 BROW, R. K.; CLICK, C. A.; ALAM, T. M. Modifier coordination and phosphate glass networks. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 274, n. 1-3, p. 9-16, 2000.

11 CLICK, C. A.; BROW, R. K.; ALAM, T. M. Properties and structure of cesium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 311, n. 3, p. 294-303, 2002.

12 GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1-2, p. 158-164, 1996.

13 MUSINU, A.; PICCALUGA, G.; PINNA, G.; NARDUCCI, D.; PIZZINI, S. Short-range order of zn and cu in metaphosphate glasses by x-ray diffraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 111, n. 2-3, p. 221-227, 1989.

14 PISSADAKIS, S.; IKIADES, A.; HUA, P.; SHERIDAN, A.; WILKINSON, J. Photosensitivity of ion-exchanged Er-doped phosphate glass using 248nm excimer laser radiation. **Optics Express**, v. 12, n. 14, p. 3131-3136, 2004.

15 HASEGAWA, H.; SONE, M.; IMAOKA, M. X-ray-diffraction study of structure of vitreous antimony oxide. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 19, n. 2, p. 28-33, 1978.

16 ELLISON, A. J. G.; SEN, S. Role of Sb^{3+} as a network-forming cation in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 67, n. 5, p. 052203.1-052203.4, 2003.

17 HAIDUC, I.; SOWERBY, D. B. Stereochemical aspects of phosphor-1,1-dithiolato metal complexes: coordination patterns, molecular structures and supramolecular associations in dithiophosphinates and related compounds. **Polyhedron**, v. 15, n. 15, p. 2469-2521, 1996.

18 MINELLY, J.; ELLISON, A. Applications of antimony-silicate glasses for fiber optic amplifiers. **Optical Fiber Technology**, v. 8, n. 2, p. 123-138, 2002.

19 ATKINS, P.; PAULA, J. D. **Físico-química.** 7a ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2002. v. 2

20 KOWADA, Y.; ADACHI, H.; MINAMI, T. Electronic states and chemical bonding in phosphate-glasses. **Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 35, p. 8989-8992, 1993.

21 SCHWARTZ, K. **The physics of optical recording.** Berlin: Springer 1994.

22 TERAO, M.; SHIGEMATSU, K.; OJIMA, M.; TANIGUCHI, Y.; HORIGOME, S.; YONEZAWA, S. Chalcogenide thin-films for laser-beam recordings by thermal creation of holes. **Journal of Applied Physics**, v. 50, n. 11, p. 6881-6886, 1979.

23 SINGH, B.; RAJAGOPALAN, S.; BHAT, P. K.; PANDYA, D. K.; CHOPRA, K. L. Photo-contraction effect in amorphous se1-xgex films. **Solid State Communications**, v. 29, n. 3, p. 167-169, 1979.

24 HARADA, H.; TANAKA, K. Photoluminescence from Pr^{3+}-doped chalcogenide glasses excited by bandgap light. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 246, n. 3, p. 189-196, 1999.

25 SHIMAKAWA, K.; KOLOBOV, A.; ELLIOTT, S. R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. **Advances in Physics**, v. 44, n. 6, p. 475 - 588, 1995.

26 ELLIOTT, S. R. A unified model for reversible photostructural effects in chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 81, n. 1-2, p. 71-98, 1986.

27 DE VICENTE, F. S.; SIU LI, M.; MESSADDEQ, Y. Holographic recording in $[Sb(PO_3)_3]_n$-Sb_2O_3 glassy films by photoinduced volume and refraction index changes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 245-249, 2004.

28 INGLE, J. D. J.; CROUCH, S. R. **Spectrochemical analysis.** New Jersey: Prentice Hall, 1988.

29 BACCARO, S.; MONIKA; SHARMA, G.; THIND, K. S.; SINGH, D. P. Variation of optical band gap with radiation dose in PbO-B_2O_3 glasses. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B:** beam Interactions with Materials and Atoms, v. 266, n. 4, p. 594-598, 2008.

30 TAUC, J. **Amorphous in liquid semiconductors.** London: Plenum, 1974.

31 DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.

32 TANABE, Y.; SUGANO, S. On the absorption spectra of complex ions, .3. the calculation of the crystalline field strength. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 11, n. 8, p. 864-877, 1956.

33 SIDEK, H. A. A.; HAMEZAN, M.; ZAIDAN, A. W.; TALIB, Z. A.; KAIDA, K. Optical characterization of lead-bismuth phosphate glasses. **American Journal of Applied Sciences**, v. 2, n. 8, p. 1270-1273, 2005.

34 LANDRY, R. J.; FOURNIER, J. T.; YOUNG, C. G. Electron spin resonance and optical absorption studies of Cr^{3+} in a phosphate glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 46, n. 4, p. 1285-&, 1967.

35 RAVIKUMAR, R. V. S. S. N.; KOMATSU, R.; IKEDA, K.; CHANDRASEKHAR, A. V.; REDDY, B. J.; REDDY, Y. P.; RAO, P. S. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Cr^{3+} ions in cadmium phosphate glass. **Solid State Communications**, v. 126, n. 5, p. 251-253, 2003.

36 HAOUARI, M.; BENOUADA, H.; MAAREF, H.; HOMMEL, H.; LEGRAND, A. P. Optical absorption and electron paramagnetic resonance study of Cr^{3+}-doped phosphate glasses. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 9, n. 31, p. 6711-6718, 1997.

37 SVIRIDOV, D. T.; SVIRIDOVA, R .K. Optical spectra of Cr^{3+} ions in tetrahedral coordination in an inverted spinel liga5o8. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 34, n. 4, p. 431-433, 1981.

38 SRINIVASA RAO, A.; LAKSHMANA RAO, J.; RAMAKRISHNA REDDY, R.; RAMAKRISHNA RAO, T. V. Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Cr(III) ions in alkali cadmium borosulphate glasses. **Optical Materials**, v. 4, n. 6, p. 717-721, 1995.

39 FOURNIER, J. T.; LANDRY, R. J.; BARTRAM, R. H. Esr of exchange coupled Cr^{3+} ions in phosphate glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 55, n. 5, p. 2522-&, 1971.

40 LIU, H. S.; CHIN, T.S.; YUNG, S.W. Ftir and xps studies of low-melting PbP-ZnP-P_2O_5 glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v. 50, n. 1, p. 1-10, 1997.

41 SHIH, P. Y. Properties and ftir spectra of lead phosphate glasses for nuclear waste immobilization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 1, p. 299-304, 2003.

42 PARKE, S.; WEBB, R. S. Optical properties of Sn^{2+} and Sb^{3+} in calcium metaphosphate glass. **Journal of Physics D**-applied physics, v. 4, n. 6, p. 825-&, 1971.

43 EHRT, D. Photoluminescence in the uv-vis region of polyvalent ions in glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 22-29, 2004.

44 EL-DEEN, L. M. S.; AL SALHI, M. S.; ELKHOLY, M. M. Spectral properties of PbO-P_2O_5 glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 31, p. 3762-3766, 2008.

45 SOSMAN, L. P.; DA FONSECA, R. J. M.; TAVARES, A. D.; BARTHEM, R. B.; ABRITTA, T. New spectroscopic results of trivalent chromium in magnesium gallate. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 68, n. 1, p. 22-25, 2007.

46 VICENTE, F. S. D. **Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidro a base de polifosfato de antimônio**. 2004. 181 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos; Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

47 FERREIRA, J. M. **Fotoluminescência dos tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$**. 2008. 137 p. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

48 ELISA, M.; SAVA, B.; DIACONU, A.; URSU, D.; PATRASCU, R. Fluorescence of copper, manganese and antimony ions in phosphate glass host. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 37-42, p. 1877-1879, 2009.

49 CHEN, Y. H.; SHI, C. S.; HU, G. Q. Influence of sb doping on the luminescent properties of pbwo4 single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 3, p. 1503-1506, 2000.

50 PEKGOZLU, I.; TASCIOGLU, S.; MENGER, A. Luminescence of Pb^{2+} in $MAl_2B_2O_7$ (m = Ca, Sr). **Inorganic Materials**, v. 44, n. 10, p. 1151-1154, 2008.

51 PEKGOZLU, I.; SEYYIDOGLU, S.; TASCIOGLU, S. A novel blue-emitting phosphor: $BaAl_2B_2O_7 : Pb^{2+}$. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 9, p. 1541-1543, 2008.

52 PEKGOZLU, I.; KARABULUT, H. Synthesis and photoluminescence of Pb^{2+} doped SrB_2O_4. **Inorganic Materials**, v. 45, n. 3, p. 340-340, 2009.

53 VANSTEENSEL, L. I.; BLASSE, G. The luminescence of Sb^{3+} in LaOCl. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 232, n. 1-2, p. 60-62, 1996.

54 RODRIGUEZ-MENDOZA, U. R.; SPEGHINI, A.; JAQUE, D.; ZAMBELLI, M.; BETTINELLI, M. Optical properties of single doped Cr^{3+} and co-doped Cr^{3+}-Nd^{3+} aluminum tantalum tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 380, n. 1-2, p. 163-166, 2004.

55 SRAMEK, R.; SMEKTALA, F.; XIE, W. X.; DOUAY, M.; NIAY, P. Photoinduced surface expansion of fluorozirconate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 277, n. 1, p. 39-44, 2000.

56 FAVRE, A.; LEE, E.; APOSTOLOPOULOS, V.; GAWITH, C. B. E.; TAI, C. Y.; TAYLOR, E.; KONDO, Y.; KOIZUMI, F. Fabrication and characterization of UV-written channel waveguides in Bi_2O_3-based glass. **Optical Materials**, v. 27, n. 1, p. 7-13, 2004.

57 CONTARDI, C.; TAYLOR, E. R.; FU, A. Study of uv-written channels in lead silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 291, n. 1-2, p. 113-120, 2001.