



**Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco**

Tese de Doutorado

**Espectroscopia e Transferência de Energia
em Vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$**

Wallace Duarte Fragoso

Orientadores: Prof. Celso de Mello Donegá

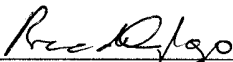
Prof. Ricardo Luiz Longo

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Ciências.

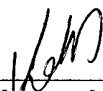
Recife, outubro de 2003

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:



Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(orientador)



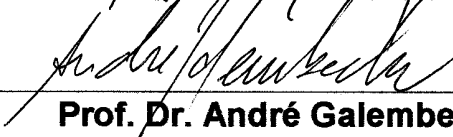
Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro
Instituto de Química da UNESP



Profa. Dra. Fabiana Roberta Gonçalves e Silva
Departamento de Química da UFRN



Prof. Dr. William Ricardo Rocha
Departamento de Química Fundamental da UFPE



Prof. Dr. André Galembeck
Departamento de Química Fundamental da UFPE

“Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ”

por

WALLACE DUARTE FRAGOSO

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
28 de Outubro de 2003

Agradecimentos

O presente trabalho é o resultado final do esforço que empreendi ao longo de meu doutorado. Uma tese é uma obra impar, complexa, e como tal, seus créditos estendem-se muito além do seu autor. É para fazer justiça, e não por praxe, que são escritos os agradecimentos em trabalhos dessa natureza.

O grande problema que enfrentamos nesse momento, e que em meu caso específico parece insolúvel, é como citar a todos que em algum momento deram uma contribuição a essa tese e a minha formação. Se eu realmente perseguisse esse objetivo esse texto acabaria por se tornar demasiado longo. Começo então pedindo perdão a todos que eu não citar nominalmente, mas estejam tranquilos, estão todos em minha lembrança e em meu coração.

Nesse momento preciso pedir licença aos meus orientadores, para iniciar esses agradecimentos citando uma outra pessoa que não eles. Tenho certeza que compreenderão. Naquela idade em que já não somos mais crianças, mas que ainda não somos adultos, no tempo tão curto quanto leva uma carona da Cidade Universitária à Olinda, o Professor Alfredo Arnóbio de Souza da Gama plantou as definitivas sementes do meu futuro profissional, abrindo meus olhos para o fascinante mundo da ciência. Embora as sementes plantadas pelo professor Arnóbio fossem fortes ele ainda assim não deixou de cuidar delas, cultivando-as: foi um amigo desde antes de minha graduação, meu tutor no PET (programa especial de treinamento - CAPES), conselheiro durante minha pós-graduação e, assim espero, parceiro no futuro. Depois de meus pais, de quem eu falarei mais adiante, o professor Arnóbio é sem dúvida a maior referência da minha vida, caráter e formação profissional e humana. É

para ele os primeiros e mais longos agradecimentos que deixo registrado nesse trabalho.

Ao professor Celso de Mello Donegá, meu primeiro orientador, agradeço pelo interessante problema que me apresentou, e cuja busca da solução me conduziu por caminhos tão diversos e que por fim, resultou na tese que agora apresento.

Ao professor Ricardo Luiz Longo agradeço a amizade, o aprendizado, a confiança, a dedicação, o companheirismo e a sua valorosa orientação.

Ao professor Walter Mendes de Azevedo, por ter me cedido as instalações de seu laboratório e pela paciente orientação dada no uso dos equipamentos do laboratório de espectroscopia, além da disposição sempre presente em me esclarecer qualquer dúvida que eu lhe apresentava.

Aos professores do Departamento de Química Fundamental (DQF) pela formação acadêmica que me proporcionaram. Na representação de todos, eu gostaria de citar os professores: Alfredo Mayall Simas, Alfredo Arnobio de Souza da Gama, Benício de Barros Neto, Dmitri Petrov, Oscar Manuel de Loureiro Malta e Rajendra Mohan Srivastava, por suas aulas inesquecíveis.

Aos colegas e amigos do DQF agradeço o companheirismo e os agradáveis momentos que passamos juntos. Pelas valorosas contribuições a essa tese, muitas vezes vindo na forma de “conversas de corredor”, não poderia deixar de citar Mozart, Antenor, Silmar, Sidney, Hércio, Beate, Wagner e Expedito.

Ao que sou hoje e ao futuro que poderei vir a ter agradeço a minha família. Meus pais Sergio e Cândida pelo ambiente de amor, respeito e

dignidade em que vivi. Aos meus irmãos Weverton e Glauce por tudo que compartilhamos.

A minha esposa Lucimary agradeço por estar sempre ao meu lado e por sempre ter acreditado em mim, mesmo quando eu próprio ameaçava vacilar; por seu amor incondicional que foi um de meus maiores estímulos e especialmente por toda ajuda que me prestou na composição dessa tese, desenhando figuras a partir de meus esboços, digitando texto e fazendo a encadernação.

Agradeço meu grande amigo Jayme pela ajuda prestada na diagramação, montagem e encadernação da tese e a meu cunhado Luciano por ter confeccionado o instrumento que permitiu a costura dessas páginas e a meu amigo Silvio por me emprestar sua impressora.

Pelas bolsas de estudo concedidas, e sem as quais não poderia ter realizado esse trabalho, agradeço ao CNPq e a FACEPE. Pelos recursos que compraram os reagentes, fornos e computadores utilizados nesse trabalho, agradeço ao PADCT III QEQ.

Por fim agradeço a Deus com a resoluta convicção de quem reconhece que nunca enfrentou uma única dificuldade sem sentir o amparo e a proteção divina, e que mesmo essas dificuldades em curto prazo se revelaram geradoras de oportunidades.

Deus permita que eu possa um dia retribuir a todos.

Resumo

Vidros são materiais amorfos cuja estrutura, em geral, pode ser descrita pelo modelo da rede aperiódica aleatória. Embora para a maioria dos sistemas vítreos, sobretudo os vidros silicatos, esse modelo seja adequado, alguns sistemas apresentam uma certa ordem à curta e média distância (1ª e 2ª esferas de coordenação) e por isso precisam de modelos mais sofisticados para descrever sua estrutura.

A luminescência de grupos niobato está bem caracterizada para sistemas cristalinos e é fortemente dependente da estrutura dos cristais. Sendo assim, a presença da luminescência de niobatos na matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ implica num grau de ordenamento estrutural considerável.

A partir de estudos espectroscópicos de vidros niobato e transferência de energia em amostras dopadas com íons lantanídeos, e da comparação com a luminescência de sistemas modelo cristalinos buscamos obter um modelo estrutural para vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ que explicasse a luminescência das amostras vítreas e a sua dependência com a composição das amostras.

Realizamos também cálculos teóricos de estados eletrônicos para entender como a estrutura cristalina atua na luminescência de niobatos e qual a dependência da luminescência com distorções estruturais (geométricas).

Concluimos que a luminescência de niobatos deve-se a um estado de transferência de carga localizado na ligação Nb–O e que segue o modelo da partícula na caixa quando há distorções nessa ligação. Arranjos estruturais onde são formadas cadeias de NbO_6 compartilhando vértices apresentam condições para a deslocalização eletrônica e tem espectros deslocados para menores energias. Já NbO_6 que compartilham aresta ou grupos niobil,

caracterizados por uma ligação Nb–O mais curta, apresentam condições para a localização do estado excitado e fornecem espectros em maiores energias e com maior eficiência quântica.

Mesmo em amostras com baixas concentrações de nióbio, a 20 mol% de La_2O_3 , pares de NbO_6 compartilhando arestas são formados e a luminescência é típica dessas estruturas. De modo geral o aumento da concentração de La_2O_3 até 25 mol% parece romper as cadeias de niobatos que compartilham arestas, resultando em grupos NbO_6 compartilhando vértices, mas com o Nb fora de centro, (grupos niobil), levando a mudanças estruturais que se refletem no comportamento luminescente. Em concentrações superiores a 25 mol% parte do lantânio parece segregar em um domínio distinto, embora isso não seja percebido como uma separação de fases visível na amostra. Essa separação de fases leva a uma diminuição efetiva da concentração de La em torno dos niobatos, o que por sua vez volta a favorecer a formação de pares compartilhando arestas caracterizados na luminescência.

Abstract

Glasses are amorphous materials with structures that can, in general, be described by a random non-periodic network model. Although for many glasses, mainly silicates, this model is appropriate, there are systems that present short and medium-range order (first and second coordination spheres) for which more sophisticated models are needed to describe their structure.

The luminescence of niobate groups is well characterized for crystalline systems and it is strongly dependent upon the crystal structure. As a result, the presence of niobate luminescence in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glass suggests a considerable degree of structural order.

Based upon spectroscopy studies in niobate glasses and energy transfer doped samples with lanthanide ions, and of the comparison with the luminescence of crystalline models, we have proposed a structural model for $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses that explains their luminescence properties, particularly, with respect to the chemical composition.

We have also performed theoretical calculations of the electronic states for the crystalline structure K_2NbOF_5 in order to establish the dependence of the niobate luminescence structural distortions.

We have concluded that the luminescence of niobate can be attributed to the charge transfer state localized in the Nb–O bond, and the transition energies follow the particle in a box model for the distortions of the Nb–O bond. The formation of chains of corner-sharing NbO_6 groups leads to electronic delocalization and causes a red shift in the spectra (towards smaller energies transitions). On other hand, edge-sharing NbO_6 group or niobil groups (one shorter Nb–O bond), leads to excited state localization (self-

trapped excitons) and have spectra shifted towards higher energies (blue shift) and larger quantum efficiencies.

Even in samples with small concentrations of niobium, at 20 mol% of La_2O_3 , pairs of edge-sharing NbO_6 groups occur and the luminescence is typical for this structure. The increase of La_2O_3 concentrations at 25 mol% seems to disrupt these chains of niobate edge-sharing into corner-sharing off-center chains. This leads to structural changes that are reflected into the luminescence properties. At concentrations larger than 25 mol% it appears that part of lanthanum segregate in a different dominium, although this has not been perceived as a phase separation in the sample. This segregation leads to an effective decrease of the La concentration around the niobate group that favors the formation of edge-sharing pairs, which are characterized in the luminescence spectra.

Sumário

1 Fundamentos	1
1.1 O estado vítreo	3
1.2 O vidro binário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$	8
1.3 Vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	11
1.4 Luminescência dos grupos niobatos e de outros metalatos	17
1.5 Luminescência de íons lantanídeos	19
1.6 Transferência de energia	22
1.7 Transferência de energia entre grupos niobato e íons Ln^{3+}	23
1.8 Métodos teóricos para cálculos de estado eletrônico	25
1.8.1 Otimização de geometria	31
1.8.2 Cálculo de espectros vibracionais	33
1.8.3 Cálculos de estrutura eletrônica de sistemas estendidos.	35
2 Motivações e Objetivos	
2.1 – A matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$: um breve histórico	29
2.2 – A busca de um novo modelo estrutural para vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	32
2.3 – Objetivos	33
2.3.1 – Objetivo geral	33
2.3.2 – Metas	34
3 Métodos, Técnicas e Equipamentos	
3.1 – Preparação das amostras	37
3.2 – Espectroscopia eletrônica de luminescência	37
3.3 – Espectroscopia vibracional no infravermelho	39

3.4 – Espectroscopia Raman	40
3.5 - Medidas de tempo de vida do estado excitado	41
3.6 – Métodos teóricos para cálculos de estado eletrônicos	43
3.6.1 – Otimização de geometria	50
3.6.2 – Cálculo de espectros vibracionais	51
3.6.3 – Cálculo de espectros eletrônicos	53
3.7 – Simulação computacional de dinâmica molecular	55
4 Resultados e Discussões	
4.1 – A Matriz vítrea e sua reprodutibilidade	63
4.2 – Luminescência e transferência de energia em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	67
4.3 – Os sistemas $\text{LaNbO}_4\text{:Ln}^{3+}$ como modelo para transferência de energia	76
4.4 – Espectroscopia vibracional dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	80
4.5 – Estudos dos sistemas modelo: Luminescência de niobatos cristalinos	91
4.6 – Estudo da estrutura dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ por simulação de dinâmica molecular	109
5 Construção do modelo estrutural para os vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	
Conclusões e Perspectivas	
5.1 – Um modelo estrutural para os vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	117
5.2 - Conclusões	121
5.3 – Perspectivas	122
5.3.1 – O comportamento termoanalítico dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ e de outras matrizes vítreas baseadas em borato de lantânio	122
5.3.2 – Estudos dos estados eletrônicos em outros grupos niobato	123
5.3.3 – Estudo de dinâmica molecular	125

Lista de Figuras

Figura 1.1: (a) Representação esquemática de estrutura e (b) funções de distribuição radial típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino	4
Figura 1.2: Forma geral de uma curva Transformação-Temperatura-Tempo (curva TTT)	5
Figura 1.3: (a) anel boroxol, (b) grupo pentaborato, (c) grupo triborato, (d) grupo diborato	7
Figura 1.4: Representação bidimensional de um vidro óxido modificado de acordo com o modelo da rede aperiódica modificada. Em destaque os canais de percolação formados pelos modificadores	8
Figura 1.5: Representação esquemática de cadeia do metaborato de lantânio	10
Figura 1.6: Espectros de luminescência de vidros $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{M}_2\text{O}_5\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3$ a 300 K, com excitação em 260 nm para $M = \text{Ta}$ (linha tracejada) e Nb (linha contínua). As intensidades foram normalizadas	15
Figura 1.7: Espectros de liminiscência de uma amostra do vidro $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3$ a várias temperaturas, sob excitação em 260 nm,	18
Figura 1.8: Representação das cadeias de niobato condensado pelos vértices	18
Figura 1.9: Representação das cadeias de niobato condensados pelas arestas	19
Figura 1.10: Diagrama de Carnall. Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes	21
Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.	31
Figura 4.1: Posicionamento das nove amostras iniciais no diagrama de fases da matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.	66
Figura 4.2: Espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm) e excitação ($\lambda_{\text{em}} = 500$ nm) dos vidros $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3$ (linha tracejada) e $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$ (linha contínua) a 4,2 K. As intensidades foram normalizadas.	69
Figura 4.3: Espectros de emissão para a amostra vítrea de composição $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3$ a 4,2 K, sob excitação em 260 nm (x2), 300 nm e 340 nm (x8)	71
Figura 4.4: Espectro de luminescência do Eu^{3+} no vidro $24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}18\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}57\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Eu}_2\text{O}$ (linha contínua) e do Dy^{3+} no vidro $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (linha tracejada) sob excitação em 290 nm.	72
Figura 4.5: Espectro de excitação do íon Eu^{3+} na amostra vítrea de composição $4\text{CaO}\text{-}2\text{Na}_2\text{O}\text{-}16\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{:}3\text{Eu}_2\text{O}_3$ monitorando a emissão em 614 nm (a); e espectros de excitação do íon Eu^{3+} monitorando a emissão em 613 nm (b) e dos grupos niobato monitorando emissão em 500 nm (c) numa amostra vítrea de	73

composição 24La₂O₃-10Nb₂O₅-65B₂O₃:1Eu₂O₃

Figura 4.6: Espectros de excitação obtidos a 4,2 K da emissão ⁴F_{9/2} do Dy³⁺ em vidros (a) 19La₂O₃-20Nb₂O₅-60B₂O₃:1Dy₂O₃ e (b) 4CaO-2Na₂O-18La₂O₃-75B₂O₃:1Dy₂O₃. 74

Figura 4.7: Espectro vibracional das amostras com 20 mol% de La₂O₃. 82

Figura 4.8: Espectro vibracional das amostras com 24 mol% de La₂O₃. 83

Figura 4.9: Espectro vibracional das amostras com 28 mol% de La₂O₃ 84

Figura 4.10: Estruturas moleculares dos agregados utilizados nos cálculos das frequências vibracionais. 87

Figura 4.11: Espectros Raman obtidos com excitação laser (Ar) em 488 nm de amostras vítreas da matriz La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃ 90

Figura 4.12: Cella unitária do K₂NbOF₅ (a esquerda) e agregado NbOF₅²⁻ (a direita) 91

Figura 4.13: Espectros calculados com o método CIS variando as funções de base para os átomos de oxigênio e flúor: (a) 6-31G, (b) 6-31+G, (b) 6-31G(d) e (d) 6-31+G(d). A base para o nóbio é SBK com ECP 93

Figura 4.14: Arranjo de celas unitárias representados por pontos de cargas nas posições cristalográficas. 94

Figura 4.15: Disposição dos níveis de energia do NbOF₅²⁻ obtidos em cálculos CIS variando-se o número de cargas pontuais. Os números 2, 4,12, 24 e 36 correspondem ao número de celas unitárias representadas por acréscimo das carga 95

Figura 4.16: Espectros calculados com o método CIS no estudo da evolução do modelo: (a) o agregado de NbOF₅²⁻, (b) o agregado e ECP's para K⁺ na primeira vizinhança, (c) o agregado e um conjunto de cargas pontuais representando 36 celas unitárias e (d) o agregado, ECP's na primeira vizinhança e o conjunto de cargas pontuais. 97

Figura 4.17: Espectros calculados com o método CIS com distorção na ligação Nb—O: (a) 1,60 Å, (b) 1,65 Å, (c) 1,68 Å e (d) 1,83 Å. 99

Figura 4.18: Espectros calculados com o método TD-HF. Distorção da ligação Nb—O: (a) 1,60 Å, (b) 1,65 Å, (c) 1,68 Å e (d) 1,83 Å. 101

Figura 4.19: Espectros calculados com o método CIS. Distorção da ligação Nb—F axial.: (a) 1,86 Å, (b) 2,06 Å e (c) 2,27 Å 102

Figura 4.20: Curvas de energia potencial para o estado fundamental e primeiro estado excitado singleto, obtidas com o método CASSCF e os comprimentos de onda de absorção e emissão e do deslocamento Stokes (Δ_{ST}) 105

Figura 4.21: Espectros calculados com o método semi-empírico INDO-S/CI implementado no programa ZINDO. 106

Figura 4.22: Curvas de potenciais para alguns dos pares de íons i-j usados nos cálculos de simulação de dinâmica computacional.	109
Figura 4.23: Funções de distribuição radial, $g(r)$, e sua integral, $n(r)$, obtidas por simulação de dinâmica molecular para a composição vítrea $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$.	110
Figura 4.24: Fragmento da caixa de simulação equilibrada para a composição $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$. Em destaque um grupo borato trigonal (BO_3).	112
Figura 5.1: Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio, ponto de partida para construção da cadeia de vidro $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$	117
Figura 5.2: Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio com um grupo BO_4 substituído por um grupo NbO_6	118
Figura 5.3: Representação esquemática da cadeia do vidro $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ a 19-20 mol% de La_2O_3 . Cadeias de niobato são formadas e pares de NbO_6 conectados pela aresta ocorrem	119
Figura 5.4: Representação esquemática da cadeia de vidro $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ a 24-25 mol% de La_2O_3 . Cadeias de niobato conectados pelos vértices com nióbio fora do centro, levando aproximadamente a grupos nióbil isolados.	120
Figura 5.5: Curva DTA de um fragmento de uma amostra vítrea da $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}81\text{B}_2\text{O}_3$	123

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Taxa de resfriamento crítico, R_c , e espessura crítica, y_c para formação de vidros	6
Tabela 3.1: parâmetros para potenciais de pares ij , usados na simulação de dinâmica computacional de vidros da matriz $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$	59
Tabela 4.1: composição (em mol%) nominal das amostras vítreas na matriz $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$ e sua aparência após a preparação	65
Tabela 4.2: Composição (em mol%) das misturas de óxido após a adição de excesso de H_3BO_3 e da amostra final após a preparação para as amostras da tabela 4.1	65
Tabela 4.3: Espectroscopia e propriedades estruturais de niobatos cristalinos e vidros. Máximo de absorção, $\lambda_{abs(max)}$, emissão, $\lambda_{em(max)}$, e excitação, $\lambda_{exc(max)}$, comprimentos de onda (nm) e deslocamento de Stokes, $\Delta_{ST}(cm^{-1})$	69
Tabela 4.4: Tempos de decaimento para as emissões dos íons Eu^{3+} (5D_0) e Dy^{3+} ($^4F_{9/2}$) a temperatura ambiente	75
Tabela 4.4: Tempos de decaimento (τ) do estado excitado do niobato e taxa de transferência de energia niobato $\rightarrow Ln^{3+}$ (A_{TE}) em cristais de $LaNbO_4$ dopado com Eu^{3+} e Dy^{3+}	77
Tabela 4.6: Distância crítica para a transferência de energia Niobato $\rightarrow Ln^{3+}$	80
Tabela 4.7: Relação de intensidade entre as transições em torno de 1020 cm^{-1} e as transições em torno de 680 cm^{-1} para as amostras a 20 mol% de La_2O_3 (R^{20}), 24 mol% de La_2O_3 (R^{24}) mol% de La_2O_3 (R^{28})	86
Tabela 4.8: Assinalamento dos espectros vibracionais dos vidros da matriz $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$	89
Tabela 4.9: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f. o.) calculados com o método CIS variando-se a função da base sobre os átomos de oxigênio e flúor. A base do nióbio é a ECP-SBK	93
Tabela 4.10: Potenciais eletrostáticos (e/Å) devido a um conjunto de cargas pontuais sobre pontos ao longo da ligação Nb-O. A posição 0,0 é sobre o nióbio e a posição 1,6 sobre o oxigênio	95
Tabela 4.11: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f. o.) calculados com o método CIS variando-se o modelo que representa o cristal K_2NbOF_5 . A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados pelo SBK-ECP	97
Tabela 4.12: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f. o.) calculados com o método CIS variando-se o comprimento da ligação NbO. A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para o oxigênio e flúor. Os potássios foram representados por SBK-ECP	99

- Tabela 4.13:** Comprimentos de onda (λ) e forças de oscilador (f. o.) calculados com o método TDHF variando-se o comprimento da ligação NbO. A base usada é a SNK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados por SBK-ECP 101
- Tabela 4.14:** Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f. o.) calculados com o método DIS variando-se o comprimento da ligação NbF. A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados por ECP-SBK 103
- Tabela 4.15:** Algumas transições calculadas pelo método INDO-S/CI: MO=orbital molecular 108
- Tabela 4.16:** Números de coordenação médio (CN) mais provável e distância, \bar{d} entre os pares de íons obtidos por simulação de dinâmica computacional nas composições não dopadas 111

1

Fundamentos

1.1 - O estado vítreo

Em geral, sólidos são associados a cristais, ou seja, corpos rígidos que apresentam um padrão ordenado na distribuição espacial de seus átomos ou íons. Mesmo distante das vizinhanças estudadas assume-se que esse padrão não muda e que a distribuição dos íons é essencialmente a mesma. Dizemos então que há ordem a longas distâncias. Essa característica, por outro lado, não é observada nos líquidos, cuja distribuição no espaço é aleatória, de modo que a ordem a longa, e mesmo média distância, que compreende estruturas menores, na ordem de algumas moléculas, são perdidas. A conversão de um líquido em um sólido, portanto, pode ser vista como uma reordenação dos íons, no sentido de se obter uma estrutura mais organizada e com menor energia livre, à medida que diminuimos a temperatura. Ao resfriarmos um líquido favorecemos a formação de núcleos de cristalização e, enquanto as partículas perdem mobilidade, a ordenação cristalina cresce ao redor desses núcleos. Esse processo demanda um certo tempo e, para que ocorra, é preciso que o resfriamento aconteça numa taxa adequada, de modo que a nucleação e o crescimento possam acontecer antes da perda da mobilidade iônica. Caso contrário, os íons não tem tempo de atingir uma configuração espacial de menor energia e ficam presos em um mínimo local que corresponde a uma estrutura amorfa onde apenas a ordem de curta distância é mantida, e que, embora apresente propriedades características de sólidos, assemelha-se aos líquidos do ponto de vista estrutural. Esse é o estado vítreo^{1,2}.

As representações esquemáticas do arranjo dos átomos apresentadas na figura 1.1a mostra a semelhança estrutural que os vidros têm com os líquidos. As funções de distribuição radiais típicas apresentadas na

¹ P. W. McMillan. *Glass-Ceramics*: Academic Press, Londres, 1979

² H. Rawson em: *Materials Science e Technology* – Vol. Ed. J. Zarzycki, Vol. 9, VHC, New York, 1991.

figura 1.1b, que mostram picos bem definidos para um cristal e bandas largas para um líquido, confirmam o caráter amorfo dos vidros.

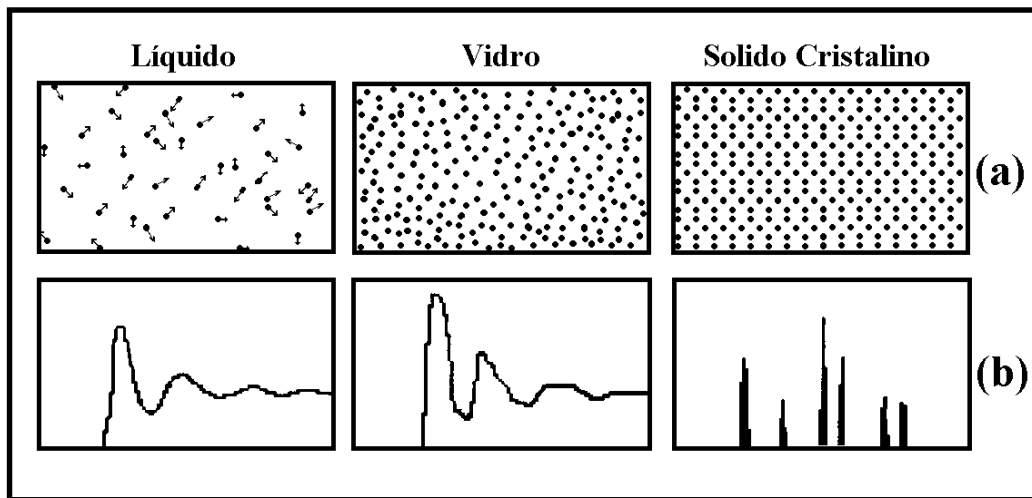


Figura 1.1: (a) Representação esquemática da estrutura e (b) funções de distribuição radial típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino

A taxa com que um líquido transforma-se num cristal pode ser expressa como:¹

$$X_t = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} U^3 I t^4\right) \quad (1.1)$$

sendo X_t a fração do volume cristalizada no tempo t , U a taxa de crescimento e I a taxa de nucleação. Já a probabilidade de ocorrer a formação de vidro a partir de uma determinada substância, considerando-se fatores cinéticos, é facilmente avaliada através do estudo das curvas de Transformação-Temperatura-Tempo, ou curvas TTT, ilustrada na figura 1.2, onde o tempo para cristalizar uma fração de volume é registrado em função da variação da temperatura de resfriamento.

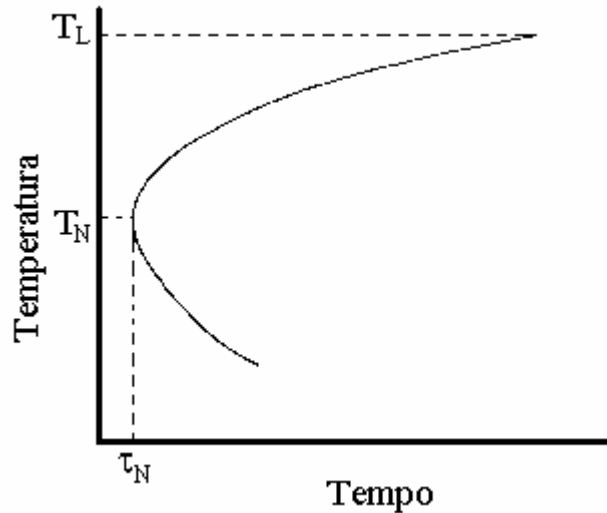


Figura 1.2: Forma geral de uma curva Transformação-Temperatura-Tempo (curva TTT)¹

Nota-se que para uma temperatura T_N a cristalização ocorre em um tempo τ_N mínimo, sendo essa temperatura um valor crítico a ser considerado na obtenção de um vidro. Há duas variáveis que são importantes para se obter um vidro: a taxa de resfriamento crítico, R_c ,¹

$$R_c \approx \frac{T_L - T_N}{\tau_N} \quad (1.2)$$

e a espessura crítica, y_c , com a qual o material pode ser resfriado sem que a cristalização ocorra,¹

$$y_c = (D\tau_N)^{1/2} \quad (1.3)$$

sendo D o coeficiente de difusão iônica, que é inversamente proporcional à viscosidade. Juntas, essas variáveis determinam as condições em que um material poderá ser obtido como vidro. Em tese qualquer substância pode ser obtida no estado vítreo, mas nem todas as substâncias são consideradas formadoras de vidro, como por exemplo, a água e a prata. Formadores

eficientes, como a sílica e o B_2O_3 , que têm a propriedade de formar cadeias, são a base de várias matrizes vítreas com diversas propriedades e aplicações desde a indústria pesada até sofisticados dispositivos optoeletrônicos. A tabela 1.1 apresenta os valores de R_c e y_c para algumas substâncias.

Tabela 1.1: Taxa de resfriamento crítico, R_c , e espessura crítica, y_c para formação de vidros¹.

SUBSTÂNCIA	R_c ($K s^{-1}$)	y_c (cm)
Sílica	2×10^{-4}	400
Dióxido de Germânio	7×10^{-2}	7
Água	10^7	10^{-4}
Prata	10^{10}	10^{-5}

Modificadores da rede vítrea são substâncias que, embora não sejam formadores, podem ser incorporadas aos vidros, uma vez que rompem as cadeias de formadores e acomodam-se nos interstícios originados desse rompimento. É através da introdução de modificadores que as propriedades de um vidro são modificadas e orientadas para uma dada aplicação.

O modelo mais geralmente aceito para vidros é o Modelo da Rede Aperiódica Aleatória². Trata-se do modelo clássico para vidros óxidos proposto por Zachariasen em 1932. Segundo esse modelo os vidros óxidos são compostos por um arranjo aleatório dos formadores do sistema ligados em cadeias pelos vértices de unidades geométricas distintas como tetraedros (SiO_4), triângulos (BO_3), octaedros (AlO_6), etc. Contudo existem inúmeros exemplos em que alguma ordem de média distância é observada. Portanto, modelos estruturais mais elaborados para vidros são necessários para a compreensão de alguns sistemas, por exemplo,

- Modelo de Krogh-Moe para vidros borato^{2,3}: segundo esse modelo, baseado em critérios termodinâmicos e em resultados de espectroscopia vibracional e em ressonância magnética nuclear, as cadeias de vidros borato são formados por grupos estáveis bem definidos, como os apresentados na figura 1.3, e não em arranjos meramente aleatórios de grupos BO_3 e BO_4 .

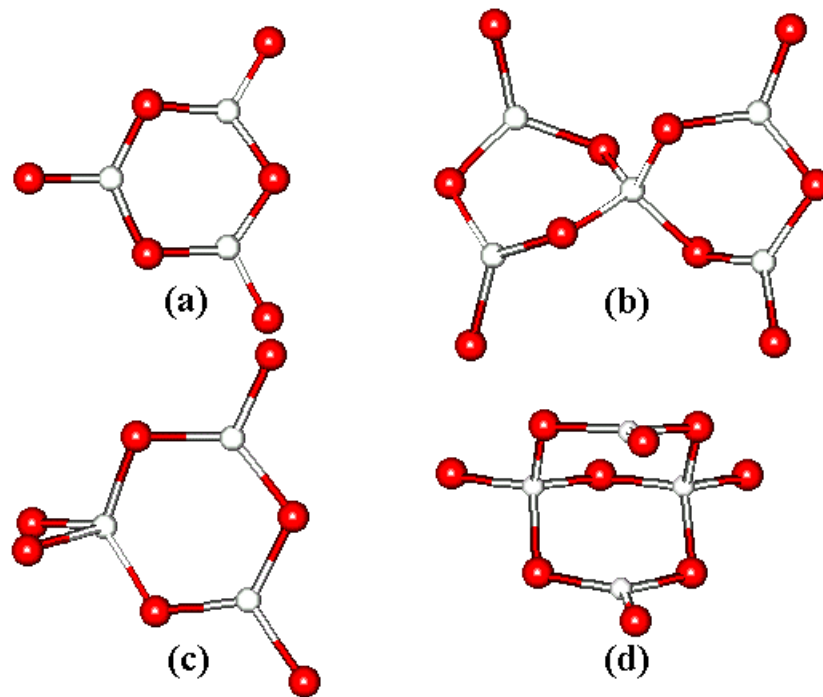


Figura 1.3: (a) anel boroxol, (b) grupo pentaborato, (c) grupo triborato, (d) grupo diborato

- Modelo da rede aperiódica modificada⁴: De acordo com esse modelo os modificadores não se distribuem estatisticamente pela rede vítrea, mas formam regiões mais ricas em cátions modificadores que outras, como ilustrado na figura 1.4.

³ D. L. Griscom, em: *Materials Science Research*, Vol. Ed. L. D. Pye, V. D. Fréchette, N. J. Kreidl, Vol. 12, 1978, Plenum Press, New York.

⁴ G. N. Greaves, *J. Non-Cryst. Solids*, **71** (1985) 203

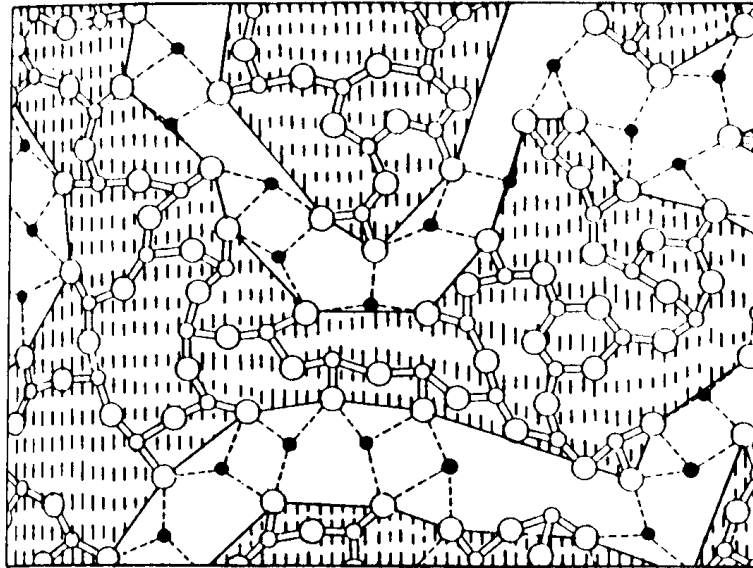


Figura 1.4: Representação bidimensional de um vidro óxido modificado de acordo com o modelo da rede aperiódica modificada. Em destaque os canais de percolação formados pelos modificadores⁴.

1.2 - O vidro binário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ são conhecidos desde 1962, mas deve-se a Chakraborty *et al.*⁵ em 1984 a proposição de um modelo estrutural para esses vidros. Seus experimentos incluíram medidas de viscosidade, densidade, permeabilidade a hélio, espectroscopia vibracional no IV e Raman, entre outros. Amostras vítreas homogêneas transparentes e incolores foram obtidas na faixa de 20 a 28 mol% de La_2O_3 . Abaixo de 20 mol% de La_2O_3 ocorre uma separação de fases estável no fundido que resulta num material vítreo branco, leitoso e opaco junto com a fase vítrea transparente. Acima de 28 mol% o fundido cristaliza completamente.

A temperatura de transição vítrea, assim como a viscosidade, está bem acima do que se tem observado para outros vidros borato, e esse fato, somado à excelente durabilidade química desses vidros, sugere que a rede

⁵ I. N. Chakraborty, J. E. Shelby e R. A. Condrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984)782

vítrea é bastante reticulada, com poucos átomos de oxigênios terminais ou outras interrupções. A permeabilidade ao hélio é muito baixa, cerca de quatro ordens de magnitude menor que a do B_2O_3 vítreo, levando à conclusão que o vidro binário $La_2O_3-B_2O_3$ é muito denso, ou em outras palavras, o volume livre do vidro é pequeno quando comparado com o B_2O_3 vítreo⁵. A 25°C a densidade⁶ do B_2O_3 vítreo é 1,8453 g/cm³ e a do vidro binário $La_2O_3-B_2O_3$ com 20 mol% de La_2O_3 é de 4,0 g/cm³.

Os espectros vibracionais IV e Raman das amostras, quando comparados aos espectros de LaB_3O_6 cristalino são muito semelhantes. Guardadas as diferenças devido ao alargamento das bandas no vidro, pode-se dizer que os máximos das bandas estão essencialmente nas mesmas posições que as observadas no espectro da fase cristalina, que é obtida por desvitrificação das amostras. Aparecem nos espectros as vibrações associadas aos grupos BO_3 e BO_4 . O pico em 808 cm⁻¹ no Raman, associado ao anel boroxol, presente nos espectros de vidros borato binários, não é observado no espectro do vidro $La_2O_3-B_2O_3$, exceto aqueles com baixa quantidade de La_2O_3 (amostras leitosas com menos de 20 mol% de La_2O_3)⁵.

Em função desses resultados foi proposto para esses vidros um modelo estrutural diferente do tradicionalmente assumido para um sistema vítreo. Esse modelo propõe que os vidros $La_2O_3-B_2O_3$ têm uma estrutura próxima à dos metaboratos cristalinos, sendo formadas por cadeias constituídas por dois BO_4 tetraédricos e quatro BO_3 triangulares ligados pelos vértices, ilustrado na figura 1.5, e com os íons La^{3+} deca-coordenados a oxigênios entre as cadeias. A diferença entre o vidro e essa estrutura cristalina seria apenas o maior grau de distorção a média e longa distância⁵.

⁶ Handbook of glass data, Part B: *Single-component and binary non-silicate oxides glasses*, Amsterdam, **1985**, ELSEVIER.

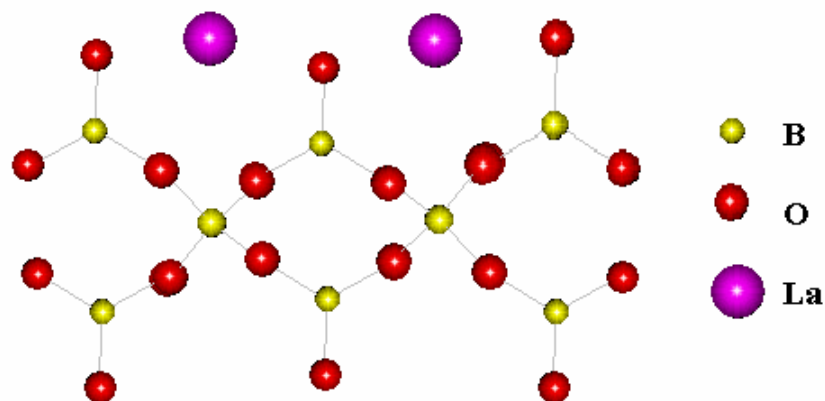


Figura 1.5: Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio.

O vidro binário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ também foi estudado por nosso grupo. Os resultados da análise térmica diferencial (ATD) mostram que vidros borato de lantânio têm estabilidade térmica razoável (a diferença $T_x - T_g$ está por volta de 100°C), podendo ser submetido à cristalização controlada, originando uma única fase cristalina, já que se observa um único pico de cristalização.

Este sistema também foi estudado dopado com európio. A composição nominal da amostra foi de $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-1Eu}_2\text{O}_3\text{-80B}_2\text{O}_3$. As análises térmicas de amostras com diferentes granulometrias mostraram um deslocamento de T_x e T_c para temperaturas mais altas com o aumento do tamanho do grão, indicando que a nucleação dos cristais é superficial, pois há uma dependência entre a temperatura de cristalização e a área superficial da amostra. A comparação entre os difratogramas de Raios-X da amostra vítrea $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-1Eu}_2\text{O}_3\text{-80B}_2\text{O}_3$ após sucessivos tratamentos térmicos e de LaB_3O_6 cristalino mostra que a cristalização do vidro $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-1Eu}_2\text{O}_3\text{-80B}_2\text{O}_3$ leva a formação de LaB_3O_6 como única fase cristalina⁷.

⁷ A. C. Vaz de Araújo, I. T. Weber, B. S. Santos, B. J. P. da Silva, R. P. de Mello Jr., S. Alves Junior, G. F. de Sá e C. de Mello Donegá, *J. Non-Cryst. Solids*, **219** (1997) 160.

Foram feitos ainda estudos espectroscópicos usando o európio como sonda estrutural para o lantânio. No espectro de emissão do Eu^{3+} , medido em vários estágios do processo de cristalização, a ocorrência de mais de uma linha relativa a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ evidencia que o íon Eu^{3+} encontra-se em mais de um sítio distinto, já que os estados ${}^5\text{D}_0$ e ${}^7\text{F}_0$ não são degenerados e portanto não podem ser desdobrados pelo campo cristalino. Quando a amostra é totalmente cristalizada, uma única linha referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é observada indicando que uma única fase cristalina foi formada, o LaB_3O_6 . A heterogeneidade inicial da cristalização é consistente com o fato desta se iniciar na superfície⁷.

Para se obter mais informações sobre os diferentes sítios de Eu^{3+} , foram feitas medidas usando a técnica de espectroscopia de estreitamento de linha de fluorescência. A excitação foi feita em três comprimentos de onda: 576,8; 577,8 e 578,8 nm obtendo-se espectros semelhantes aos do íon Eu^{3+} em LaB_3O_6 cristalino e sem as componentes do espectro obtido sob excitação não-seletiva. Isso mostra que os íons Eu^{3+} excitados seletivamente nos comprimentos de onda escolhidos estão sujeitos a um campo ligante similar ao campo ligante que o íon Ln^{3+} está sujeito no LaB_3O_6 cristalino. No entanto, não foi possível definir se esse campo ligante se deve simplesmente aos sítios de simetria adequada distribuídos estatisticamente na matriz, ou se trata realmente de micro, ou nanocristais embebidos na fase vítrea, antes mesmo de qualquer tratamento térmico de cristalização⁷.

1.3 - Vidros La_2O_3 - Nb_2O_5 - B_2O_3

Num papel intermediário entre formadores de vidro como o B_2O_3 , e modificadores como o Na_2O ou La_2O_3 , encontramos algumas substâncias que embora não possam formar vidros sozinhas, quando introduzidas em

um vidro, incorporam-se a rede passando a fazer parte desta junto com o formador. Desses intermediários um dos que tem despertado interesse é o Nb_2O_5 .

Vidros contendo nióbio foram obtidos com uma grande variedade de formadores como: SiO_2 ⁸, B_2O_3 ⁹, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ¹⁰, TeO_2 ¹¹, Ga_2O_3 ¹² e P_2O_5 ^{13,14}. Comercialmente, a companhia japonesa Hoya, produz vidros ópticos especiais $\text{ZnO-(La, Y, Gd)}_2\text{O}_3\text{-(Nb, Ta)}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ e, embora a sua composição exata não seja divulgada, sabe-se que o Ln_2O_3 não ultrapassa 9 mol% e $(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_5$ entra em concentrações abaixo de 5 mol%.

De maneira geral, a introdução de Nb_2O_5 em vidros óxidos aumenta os coeficientes ópticos não lineares, o índice de refração e as resistências química e mecânica do vidro⁸⁻¹⁴. Entretanto, o papel estrutural do Nb_2O_5 , os mecanismos de interação com outros componentes e a maneira como ela afeta as propriedades do vidro ainda não são bem compreendidas. De nosso conhecimento, não há dados na literatura a respeito de vidros com tântalo.

A matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ (M = Nb ou Ta) foi desenvolvida e estudada em nossos laboratórios¹⁵. Esse estudo inicialmente limitou-se à caracterização básica do sistema: espectroscopia vibracional na região do infravermelho, índice de refração, densidade, análise térmica diferencial e espectroscopia eletrônica de transmissão (200-1800 nm), sendo os dois

⁸ G. A. C. M. Spierings, *J. Non-Cryst. Solids*, **47** (1982) 421

⁹ K. Tanaka, K. Kashima, K. Hiara, N. Sogo, A. Miti, H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, **185** (1995) 123

¹⁰ Z. Wang, B. Sui, S. Wang, H. Liu, *J. Non-Cryst. Solids*, **80** (1986) 160

¹¹ K. Fukumi, S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, **110** (1989) 61

¹² G. E. Rachkovskaya e N. M. Bobkova, *J. Non-Cryst. Solids*, **90** (1987) 617

¹³ K. Fukumi, S. Sakka, T. Kokubo, *J. Non-Cryst. Solids*, **93** (1987) 190

¹⁴ C. J. Oliveira, J. A. C. Paiva, P. C. Barbosa, J. M. Filho, J. C. P. Oliveira, A. S. B. Sombra, N. Aranha, L. C. Barbosa, O. L. Alves, *Mat. Science*, **28** (1993) 4305

últimos só para os vidros com nióbio. Os resultados mostram que essa matriz apresenta potencial aplicação em ótica e fotônica com a introdução de íons lantanídeos devido ao seu elevado índice de refração, excelente resistência química, estabilidade térmica razoável e alta transparência no Vis-IV próximo. Pode-se afirmar também, embora não tenham sido feitas medidas quantitativas, que a dureza superficial e a resistência mecânica são elevadas, em comparação ao vidro binário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e particularmente em relação à vários boro-silicatos comerciais¹⁵.

Nos espectros de absorção na região UV-Visível percebeu-se o aparecimento de uma banda, que não estava presente no vidro binário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, que se desloca para energias mais baixas com o aumento da concentração de Nb(V). Por outro lado a introdução de Nb(V) aumenta a transmitância na região do infravermelho (até 1800 nm)¹⁵.

A temperatura de transição vítrea do vidro, bem como sua estabilidade térmica, são diminuídas com o aumento da concentração de Nb(V), e a cristalização torna-se bem mais complexa. Isto indica que a introdução de Nb(V) diminui o grau de ligações cruzadas de cadeia vítrea. Além disso, o índice de refração linear aumentou nas amostras com o aumento da concentração do Nb(V), chegando a 1,935 em amostras com 20% em mol de Nb_2O_5 ¹⁵.

Observou-se também que, com o aumento da concentração de Nb(V), as bandas associadas aos grupos BO_3 nos espectros vibracionais sofrem um deslocamento para frequências menores, o que sugere um enfraquecimento das ligações B-O. A diminuição da intensidade dos picos referentes aos grupos BO_4 também foi observada, assim como o surgimento de novas

¹⁵ A. C. V. de Araújo, I. T. Weber, W. D. Frago e C. de Mello Donegá, *J. Alloys Comp.*, 275-277 (1998) 738

bandas, atribuídas às vibrações das ligações Nb-O de grupos NbO₆ distorcidos¹⁵.

Esses resultados sugerem que o Nb(V) é incorporado à rede vítrea como grupos NbO₆ distorcidos, substituindo os grupos BO₄ na cadeia. Isso poderia levar ao surgimento de oxigênios não compartilhados, já que os grupos NbO₆ são octaédricos e os grupos BO₄ que eles substituem são tetraédricos. Isto está de acordo com os dados obtidos da análise térmica diferencial, já que a diminuição da temperatura de transição vítrea é consistente com a diminuição do grau de reticulação da rede vítrea¹⁵.

As amostras vítreas foram também estudadas utilizando-se a técnica de espectroscopia de luminescência. Como resultado desses estudos verificou-se que os vidros borato de lantânio contendo nióbio e tântalo apresentam luminescência sob excitação na região UV. Por exemplo, para 1% Nb o vidro apresenta o máximo de emissão ($\lambda_{em(max)}$) em 490 nm, o máximo de excitação ($\lambda_{exc(max)}$) em 280 nm e deslocamento Stokes (Δ_{ST}) de 15300 cm⁻¹, e para 1% de Ta $\lambda_{em(max)} = 420$ nm, $\lambda_{exc(max)} = 250$ nm e $\Delta_{ST} = 16200$ cm⁻¹. Os espectros de luminescência estão ilustrados na figura 1.6. Essas emissões são atribuídas aos grupos NbO₆ e TaO₆¹⁵. Embora a luminescência dos grupos niobato e tantalato tenha sido verificada em materiais cristalinos^{16,17}, essa é a primeira vez que foi observada a emissão desses grupos em vidro¹⁵.

¹⁶ G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.

¹⁷ G. Blasse, *J. Solid State Chemi*, **72** (1988) 72

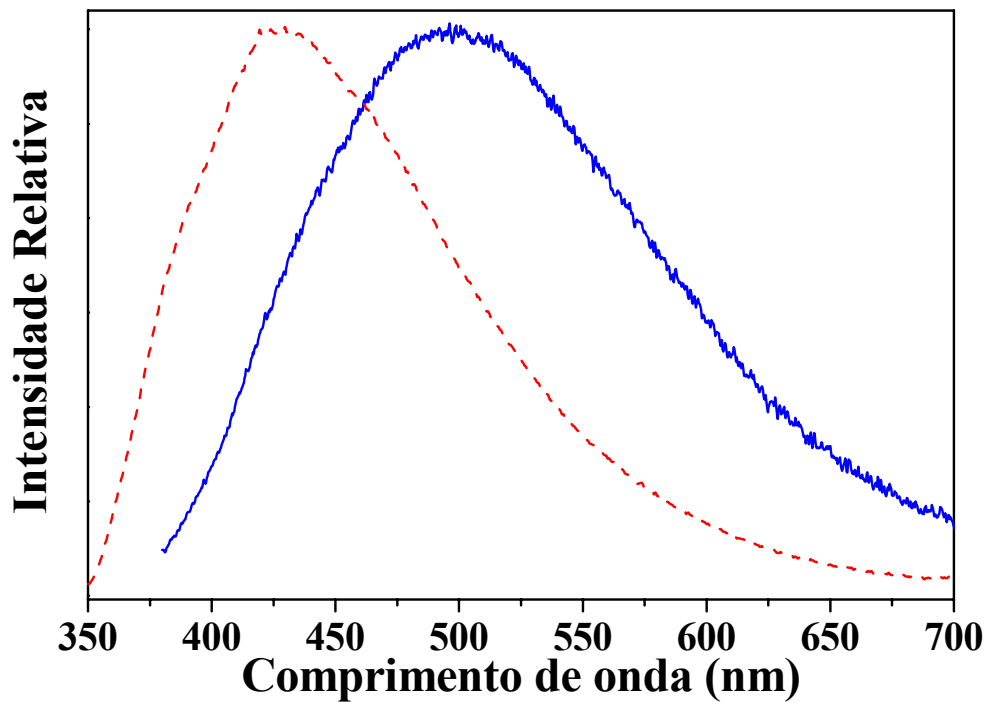


Figura 1.6: Espectros de luminescência de vidros $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{M}_2\text{O}_5\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3$ a 300 K, com excitação em 260 nm para $M = \text{Ta}$ (linha tracejada) e Nb (linha contínua). As intensidades foram normalizadas¹⁵.

A emissão do Ta(V) nos vidros apresenta uma pequena dependência térmica, isto é, ocorre um aumento de 70% na intensidade da emissão quando a temperatura varia de 300 a 4,2 K. Já a emissão do Nb(V) nos vidros é significativamente suprimida com o aumento da temperatura, conforme ilustrado na figura 1.7¹⁵.

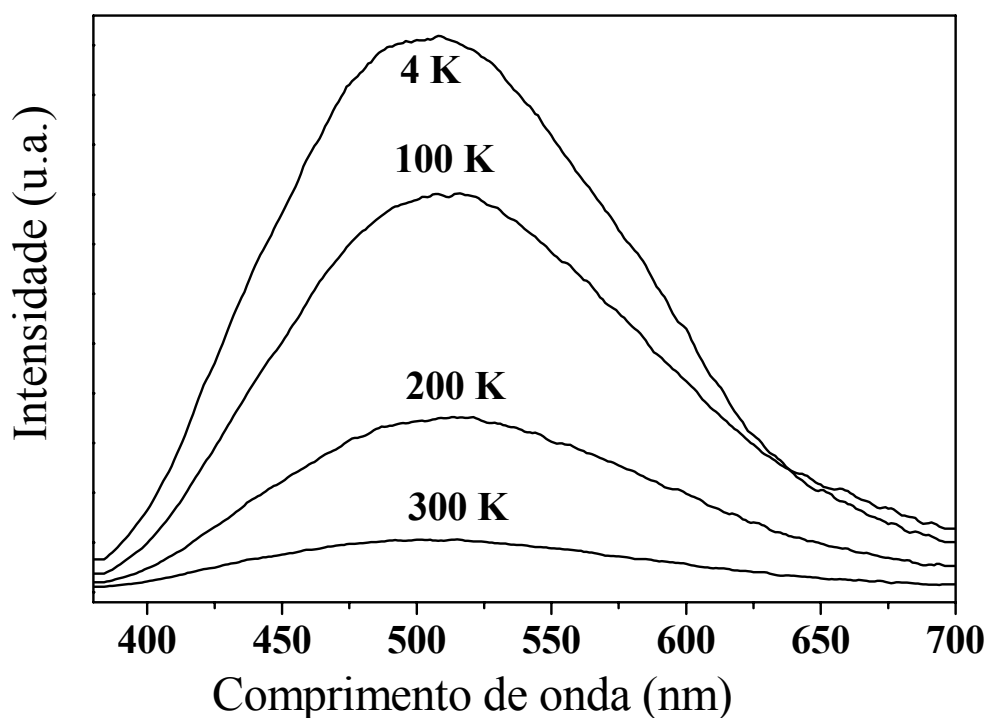


Figura 1.7: Espectros de luminescência de uma amostra do vidro $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3$ a várias temperaturas, sob excitação em 260 nm^{15} .

As bandas de excitação e emissão deslocam-se para comprimentos de onda mais longos com o aumento da concentração de Nb(V). Para 20% de nióbio, por exemplo, temos $\lambda_{\text{em}(\text{max})} = 570\text{ nm}$, $\lambda_{\text{exc}(\text{max})} = 340\text{ nm}$ e $\Delta_{\text{ST}} = 11800\text{ cm}^{-1}$. Isto é atribuído ao aumento da migração de energia entre os grupos MO_6 , e conseqüentemente supressão da luminescência. Esse deslocamento das bandas para energias mais baixas com o aumento de concentração de Nb(V) também foi observada nos espectros de absorção¹⁵.

Foram estudadas amostras do vidro $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ contendo íons lantanídeos opticamente ativos como dopantes. Os íons lantanídeos Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} mostraram luminescência quando dopados no vidro $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}61\text{B}_2\text{O}_3$, sendo identificadas as emissões: vermelha do Eu^{3+} (transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, $J = 0\text{-}4$); branco-amarelado do

Dy³⁺ (transições ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_J$, $J = 15/2-11/2$); verde do Tb³⁺ (transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$, $J = 0-6$), e azul do Tm³⁺ (transições 1D_2 , ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_J$, 3F_J , $J = 6-4$, $4-2$ respectivamente)¹⁵.

1.4 - Luminescência dos grupos niobato e de outros metalatos

Há muitos estudos a respeito da luminescência dos grupos metalatos MO_n^{q-} ($M = Ti^{4+}$, V^{5+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} , W^{5+} ; todos com configurações de camada fechada [nd^0]) em materiais cristalinos e tem-se verificado que há uma forte dependência da luminescência com a estrutura¹⁶. De fato, a estrutura cristalina exerce forte influência sobre as propriedades luminescentes através da simetria e da força do campo ligante, que altera os valores do tempo de decaimento radiativo e da absorção de energia, além de permitir ou não a sua deslocalização, o que por sua vez afeta o rendimento quântico, a temperatura de supressão, o deslocamento Stokes e também o tempo de decaimento. No caso dos grupos MO_n^{q-} este efeito é bastante pronunciado devido ao forte acoplamento elétron-retículo¹⁶.

Além disso, disposições que favoreçam a formação de orbitais moleculares do tipo π ou δ , podendo estender-se ao longo de toda a cadeia, criam condições propícias para a deslocalização eletrônica pela estrutura, ou mesmo a formação de bandas¹⁸. Esse modelo é sustentado por vários resultados experimentais que são apresentados a seguir.

Estruturas com grupos NbO_6 condensados via compartilhamento de vértice, como as perovskitas, ilustradas na figura 1.8, têm níveis eletrônicos com menores energias que grupos NbO_6 isolados. Portanto, o limiar de absorção e as bandas de excitação e emissão ocorrem em comprimentos de onda maiores, temperaturas de supressão (T_q) mais baixas, menores

¹⁸ C. de Mello Donegá. Dissertação de Mestrado, Unesp-SP, 1990.

deslocamentos Stokes, Δ_{ST} , menores rendimentos quânticos, deslocalização de estados excitados e migração de energia¹⁷. No limite de cadeia infinita ocorre a formação de bandas e o aparecimento de emissão de exciton livre¹⁷.

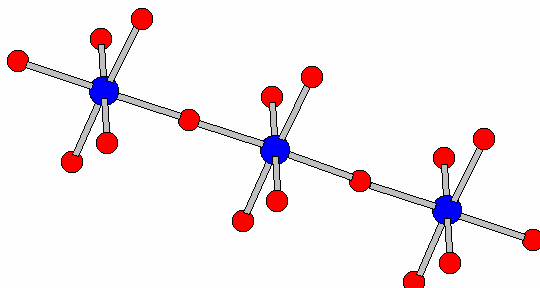


Figura 1.8: Representação das cadeias de niobato condensado pelos vértices.

Já estruturas com grupos NbO_6 condensados via compartilhamento de face ou aresta, como a columbita e wolframita, ilustradas na figura 1.9, têm níveis eletrônicos em maiores energias e portanto, o limiar de absorção e as bandas de excitação e emissão ocorrem em comprimentos de onda menores, T_q mais altas, maiores Δ_{ST} , maiores rendimentos quânticos, estados excitados localizados, e emissão de exciton auto-aprisionado¹⁷. Além disso, nota-se que o grupo niobil, apresenta alta eficiência quântica de luminescência¹⁹.

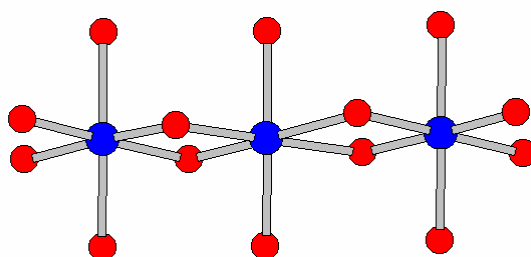


Figura 1.9: Representação das cadeias de niobato condensados pelas arestas

¹⁹ M. F. Hazenkamp, A. W. P. M. Strijbosch e G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, **97** (1992) 115

A desordem catiônica (como no caso de ScNbO_4) diminui significativamente o rendimento quântico, mas não causa dependência térmica. Por outro lado, a alta concentração de defeitos (como em MgNb_2O_6) também diminui o rendimento quântico, mas introduz uma dependência térmica pronunciada²⁰.

Quanto maior o comprimento de onda do limiar de absorção óptica, ou seja, menor energia de estado excitados, tanto menor será a temperatura de supressão de luminescência¹⁷. Como exemplo, foi observado que grupos NbO_6^{7-} octaédricos estruturalmente isolados, como em perovskitas ordenadas $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$, não apresentam luminescência mesmo a 4,2 K²¹.

Como o quinto potencial de ionização do Ta é menor que o do Nb, 45 eV vs. 52 eV, respectivamente, as transições dos grupos tantalatos devem ocorrer em energias maiores que as dos grupos niobatos correspondentes, uma vez que se tratam de transições do tipo transferência de carga¹⁶.

1.5 Luminescência de íons lantanídeos

Os lantanídeos são os elementos químicos que possuem a camada 4f como camada parcialmente preenchida. Os elétrons 4f são blindados pelos elétrons 5s e 5p, que são espacialmente mais externos fazendo com que a influência do campo ligante sobre as transições eletrônicas seja pequena, embora não seja desprezível. A blindagem faz com que as linhas de absorção e emissão dos íons lantanídeos sejam estreitas e bem definidas¹⁶. Nos vidros as linhas observadas são largas devido à desordem característica destes materiais, que faz com que ocorram pequenas variações de um sítio para outro.

²⁰ G. Blasse, G. J. Dirksen e L. H. Brixner, *Mat. Chem. Phys.*, **14** (1986) 485

²¹ G. Blasse e G. J. Dirksen, *Inorg. Chim. Acta*, **157** (1989) 141

As transições f–f são proibidas por dipolo elétrico por não haver mudança na paridade (regra de Laporte), mas a influência do campo ligante é suficiente para promover uma pequena mistura de paridade nos estados, relaxando a regra de Laporte e permitindo assim que as transições f–f ocorram pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, embora com intensidade fraca¹⁶. Transições f–f podem também ocorrer pelo mecanismo de dipolo magnético (DM), mas a intensidade nestes casos é ainda menor do que para o mecanismo de dipolo elétrico forçado. Algumas regras de seleção são apresentadas abaixo, onde S é o momento angular de spin total, l é o momento angular orbital, L é o momento angular orbital total e J é o momento angular total.

- Dipolo Elétrico: $\Delta S = 0$; $\Delta l = \pm 1$; $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 6$ para $J_{\text{inicial}} \neq 0$ ou $J_{\text{final}} \neq 0$ ou $|\Delta J| = 2, 4, 6$ para $J_{\text{inicial}} = 0$ ou $J_{\text{final}} = 0$, (exceto para a transição $0 \leftrightarrow 0$)
- Quadrupolo Elétrico: $\Delta S = 0$; $\Delta l = 0$; $|\Delta L|, |\Delta J| \leq 2$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$ e $0 \leftrightarrow 1$). Intensidades muito fracas, raramente observadas.
- Dipolo Magnético: $\Delta S = \Delta l = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$ (exceto para $0 \leftrightarrow 0$)

O diagrama de Carnall²² ilustrado na figura 1.10 fornece os níveis de energia para todos os íons lantanídeos trivalentes e é uma ferramenta importante para se fazer as atribuições das transições entre os níveis 4f em um espectro de um composto contendo esses íons.

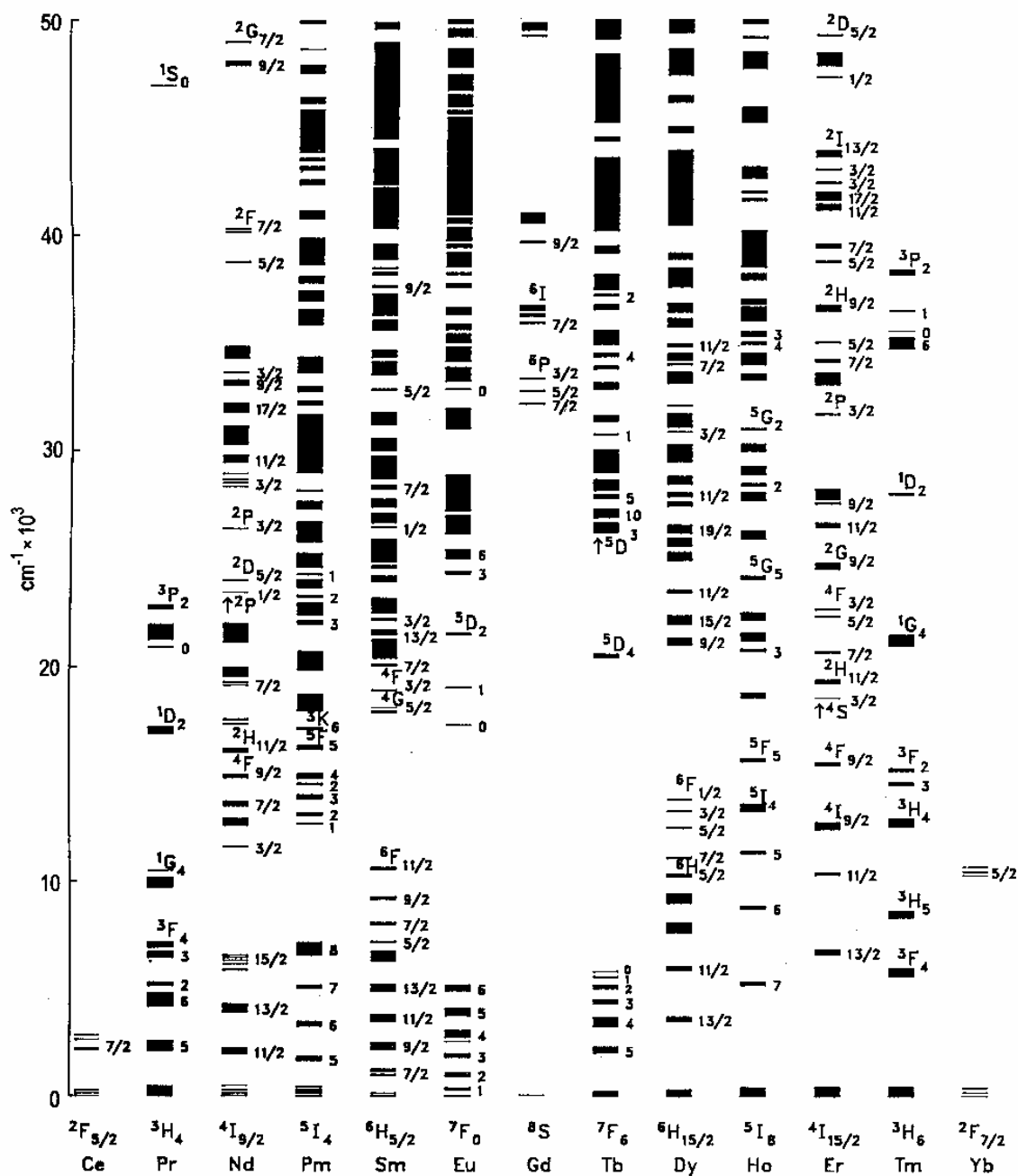


Figura 1.10: Diagrama de Carnall. Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalente²².

²² W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak e R. S. Rana, *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 3443

1.6 Transferência de energia

Além dos decaimentos radiativos e não-radiativos, temos ainda a transferência de energia como uma possibilidade do sistema retornar ao estado fundamental. Por esse mecanismo um centro excitado S^* do sistema relaxa ao transferir sua energia de excitação a um centro A , conforme a equação $S^* + A \rightarrow S + A^*$. Quando a transferência de energia é seguida da emissão de A dizemos que S é um sensibilizador de A . Caso não ocorra emissão de A dizemos que A é um supressor da emissão se S^{16} .

Para que ocorra a transferência de energia é preciso que certas condições sejam satisfeitas, principalmente ressonância, ou seja, que a energia do estado doador seja (quase-)igual à energia do estado aceitador. Além disso, é necessário também que certas interações entre os centros, que são as responsáveis pela maneira como ocorrerá a transferência, estejam atuando. Essas interações podem ser dos tipos multipolo-multipolo ou de troca. No caso das interações multipolo-multipolo a força de oscilador das transições observadas no espectro determina a força da interação multipolar elétrica. Transferências de energia via interação dipolo elétrico-dipolo elétrico exibem taxas de transferência de energia maiores que outras interações multipolares para mesmas distâncias. Já a transferência de energia via interação de troca depende do recobrimento das funções de onda, e da ressonância entre os níveis envolvidos, mas não da força do oscilador das transições envolvidas¹⁶.

Uma questão a ser considerada é até qual distância os centros doador e aceitador podem estar separados para que a transferência de energia ainda seja observada. A distância crítica para a transferência de energia (R_C) é definida como a distância para a qual a taxa do decaimento radiativo do nível doador e a taxa de transferência de energia entre o nível doador e o

aceitador são iguais. Sendo assim, para distâncias maiores que a distância crítica o decaimento radiativo prevalece, já para distâncias menores que a distância crítica é a transferência de energia que domina.

Assumindo que a transferência de energia ocorra por dipolo elétrico a distância crítica pode ser estimada pela expressão $R_C^6 = 3 \times 10^{12} f_A E^{-4} SO$, onde f_A é a força de oscilador da transição do nível aceitador, E é a energia de superposição espectral máxima e SO é a superposição espectral¹⁶.

Para transições proibidas por dipolo elétrico, o mecanismo de transferência de energia por interação de troca tem uma maior participação e a dependência da transferência de energia com a distância é exponencial, já que a interação de troca requer o recobrimento da função de onda¹⁶.

As distâncias críticas para a transferência de energia por interação de troca são aproximadamente dez vezes menores que as por dipolo elétrico para as mesmas condições¹⁶.

1.7 Transferência de energia entre grupos niobato e íons Ln³⁺

A transferência de energia entre grupos niobato e íons lantanídeos foi observada em diversos niobatos cristalinos, embora o foco dos estudos fosse a transferência entre os íons lantanídeos. O grupo niobato era visto apenas como componente da matriz e sensibilizador da luminescência do íon Ln³⁺.

A transferência de energia niobato \rightarrow Eu³⁺ foi observada²³ em YNbO₄:Eu³⁺. Acima de 10 mol% de Eu³⁺ a emissão dos grupos niobato é

²³ A. H. Buth e G. Blasse, *Phys. Stat. Sol. (A)*, **64** (1981) 669

totalmente suprimida. A transferência de energia é assistida por fonons, pois há forte dependência térmica²³.

Em GdNbO_4 nominalmente puro²⁴, a emissão do niobato já é suprimida em cerca de 95%, mesmo a baixas temperaturas, devido a transferência de energia niobato $\rightarrow \text{Gd}^{3+}$. Quando dopado com Eu^{3+} observa-se eficiente transferência de energia para esses íons. As taxas de transferência de energia $\text{Eu} \rightarrow \text{Eu}$ foram estimadas para esse sistema²⁴.

No caso de $\text{LaNb}_3\text{O}_9:\text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Tm}$)²⁵ foram estudadas as fases alfa e beta. Na fase beta não ocorre transferência para os íons lantanídeos. Na fase alfa ocorre transferência com diferentes eficiências dependendo do íon Ln^{3+} , variando de 40% para térbio até a ausência de transferência para o túlio²⁵.

Em $\text{LaNbO}_7:\text{Eu}^{3+}$ ocorre transferência pouco efetiva²⁶, devido à desordem e a alta concentração de defeitos.

Em $\text{CdNb}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$ ou Dy^{3+} ocorre migração de energia de excitação e eficiente transferência de energia²⁷ para os íons Ln^{3+} , tornando-o uma melhor matriz para esses íons, uma vez que a transferência de energia se verifica até para pequenas quantidades de Ln^{3+} , pois mesmo que os íons lantanídeos fiquem distantes dos centros doadores, e migração de energia possibilita a transferência. No análogo com Ca^{2+} também ocorre transferência de energia mais não há migração, exigindo maiores concentrações de dopante, para garantir estatisticamente a proximidade entre os centros doador e aceitador.

²⁴J. P. M. van Vilet, G. Blasse e D. van der Voort, *J. Lumin.*, **42** (1989)305

²⁵H. C. G. Verhaar, H. Donker, G. J. Dirksen, M. J.J. Lammers, G. Blasse, C. C. Torardi e L. H. Brixner, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985)20

²⁶Z. Pei, G.J. Dirksen e G. Blasse, *Mater. Chem. Phys.*, **37** (1994)389

²⁷G. Blasse e M. G. J. van Leur, *Mater. Res. Bull.*, **20** (1985)1037

1.8 Métodos teóricos para cálculos de estados eletrônicos.

Apenas para átomos hidrogenóides a equação de Schrödinger não relativística independente do tempo, $H\Psi = E\Psi$, onde H é o operador Hamiltoniano, Ψ a função de onda e E a energia total do sistema; pode ser resolvida exatamente. Para sistemas com mais de duas partículas, como o átomo de hélio, já se faz necessário o uso de aproximações. Essas aproximações são mais facilmente compreendidas quando estudadas em sistemas simples como o átomo de hélio, mas podem ser generalizadas para sistemas mais complexos como átomos multieletrônicos e moléculas.

Uma possível aproximação seria a desconsideração da repulsão eletrônica. Com essa aproximação o operador Hamiltoniano do sistema torna-se bastante simplificado, podendo ser escrito como uma soma de Hamiltonianos hidrogenóides.

Essa não é uma boa aproximação, pois a interação intereletrônica é da mesma grandeza que as outras contribuições (energia cinética, atração elétron-núcleo, repulsão nuclear) para a energia total do sistema. Logo, a interação intereletrônica deve ser levada em consideração, e uma das maneiras consiste em considerar a interação de um dado elétron com a densidade eletrônica média do restante. Isto leva a aproximação orbital ou de partículas independentes, onde a função de onda pode ser expressa por produtos de funções de um elétron (produto de Hartree).

Um ponto importante que precisa ser contemplado na construção da função de onda eletrônica Ψ ou do Hamiltoniano (2ª quantização) é que os elétrons são partículas idênticas indistinguíveis. Por exemplo, no átomo de hélio, a probabilidade de encontrarmos o elétron 1 na localidade 1 e o elétron 2 na localidade 2 tem de ser igual a probabilidade de encontrarmos

o elétron 1 na localidade 2 e o elétron 2 na localidade 1. Qualquer diferença entre essas duas probabilidades daria a falsa impressão que os elétrons são distinguíveis.

A densidade de probabilidade deverá permanecer inalterada se a localização das partículas idênticas for trocada. Dizemos que a densidade de probabilidade $\Psi^*\Psi$ deve ser simétrica ou antissimétrica com respeito a troca de posição das partículas, isto é

$$\Psi(1,2) = \Psi(2,1) \quad (1.4) \text{ ou}$$

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1) \quad (1.5)$$

O primeiro caso (Ψ simétrico) caracteriza as partículas chamadas *bósons*, o segundo (Ψ antissimétrica) as *férmions*. Sabemos que os elétrons são *férmions*, logo a função de onda eletrônica Ψ deve ser antissimétrica. Uma maneira simples de obter Ψ antissimétrica é adicionar um segundo termo que é o negativo do primeiro termo com os elétrons nos orbitais trocados.

$$\Psi(1,2) = C[\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_2(1)\psi_1(2)], \quad (1.6)$$

onde C é uma constante que normaliza a função de onda, obtida por integração da densidade de probabilidade sobre todos os valores das coordenadas e ajustando o resultado para igual a unidade, que para este caso é $C = \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Nota-se que a esta forma para $\Psi(1,2)$, pode ser rescrita na forma de um determinante:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) \end{vmatrix} \quad (1.7)$$

denominado de **determinante de Slater**, que generalizado para muitos elétrons torna-se,

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

onde $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização da função de onda assumindo a ortonormalização. Perceba que a antissimetização é incluída escrevendo o determinante de Slater como uma linha para cada elétron.

Apesar da aproximação orbital, a resolução da equação de Schrödinger continua sendo difícil e de alta demanda computacional, pois envolve muitas integrações numéricas. Uma maneira conveniente de transformar esse problema íntegro-diferencial em matricial consiste na construção dos orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos (**LCAO-MO**) ou de funções de bases. Se esses orbitais atômicos formarem um conjunto completo essa proposição é exata e é expressa matematicamente por

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M C_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (1.9)$$

onde $C_{i\mu}$ é um conjunto de coeficientes dos orbitais moleculares, e ϕ_{μ} é o conjunto de funções de onda dos orbitais atômicos. O conjunto de funções ϕ_{μ} é chamado de conjunto de funções de base, as quais devem apresentar as mesmas condições de contorno que Ψ_i . Na prática, conjuntos completos de orbitais atômicos não são usados, pois são infinitos. Por isso são usados conjuntos de base truncados. Para cálculos moleculares os conjuntos de funções de base mais utilizados são as funções gaussianas, isto é,

$$\varphi_{\mu} = N_{\mu} x^{n_x} y^{n_y} z^{n_z} e^{-\alpha_{\mu} r^2} \quad (1.10)$$

em coordenadas cartesianas.

A aplicação do princípio variacional permite a obtenção de equações que fornecerão os conjuntos $C_{i\mu}$ e das energias dos orbitais ε_i . Esta é a equação de Hartree-Fock:

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (1.11)$$

que na forma matricial torna-se $\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$, onde \mathbf{F} é a matriz de Fock, \mathbf{S} é a matriz de recobrimento entre as funções de base, \mathbf{E} é a matriz das energias dos orbitais (autovalores) e \mathbf{C} é a matriz dos coeficientes dos orbitais moleculares (autovetores). Fazendo $\tilde{\mathbf{F}} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{F} \mathbf{S}^{-1/2}$ e $\tilde{\mathbf{C}} = \mathbf{C} \mathbf{S}^{1/2}$ podemos reescrever a equação 3.9 na forma $\tilde{\mathbf{F}}\tilde{\mathbf{C}} = \tilde{\mathbf{C}}\mathbf{E}$ que pode ser resolvida por diagonalização da matriz $\tilde{\mathbf{F}}$.

A matriz de densidade $P_{\lambda\sigma}$ depende da matriz dos coeficientes dos orbitais moleculares \mathbf{C} , $P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{ocup.} c_{\lambda i} c_{\sigma i}$ e entra na definição da matriz de Fock \mathbf{F} , isto é,

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)], \quad (1.12)$$

onde $h_{\mu\nu}$ é o Hamiltoniano do caroço (1-elétron) e $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ são integrais de repulsão intereletrônicas. Logo, a equação de Hartree-Fock é não-linear e deve ser resolvida iterativamente, isto é, são escolhidos inicialmente valores de $\mathbf{C}^{(0)}$ e a nova matriz $\mathbf{C}^{(n)}$ que é obtida após a diagonalização de \mathbf{F} é utilizada na iteração seguinte. As iterações continuam sucessivamente até que os coeficientes não sofram mais alterações significativas, ou seja, a diferença entre os coeficientes atuais e o da iteração anterior deve ser

menor que uma certa tolerância definida. O mesmo se aplica para a convergência na energia.

Os efeitos de correlação eletrônica estão relacionados à descrição das interações entre os elétrons, no método de Hartree-Fock, por um potencial médio. Portanto, os efeitos das interações instantâneas são desprezados. Logo, define-se como energia de correlação a diferença entre a energia exata (E_{exata}) e a energia de Hartree-Fock (E_{HF}): $E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}$. Embora a energia de correlação seja uma parcela pequena da energia total, é nela que se encontra grande parte da química e por isso tornou-se importante o desenvolvimento de métodos que recuperem o máximo possível da correlação eletrônica.

Uma das maneiras conceitualmente (mas não computacionalmente) mais simples de se incluir os efeitos de correlação eletrônica é através da interação de configurações. A ideia básica é diagonalizar o Hamiltoniano de N elétrons em uma base de funções de N elétrons (determinantes de Slater), ou seja, representar a função de onda exata como uma combinação linear de funções tentativa de N elétrons. Se esta base for completa (CI completo ou *full*-CI), podemos obter a energia exata do estado fundamental, e também dos demais estados excitados. Na prática, temos que realizar truncagens desta base e a escolha das configurações a serem utilizadas torna-se fundamental para a obtenção de resultados precisos, mas computacionalmente factíveis.

A função de onda tentativa é obtida a partir da excitação dos elétrons nos orbitais moleculares de Hartree-Fock. A função de onda CI é:

$$\Psi_{CI} = C_0 \psi_0 + \sum c_i^a \psi_{i \rightarrow a} + \sum c_{ij}^{ab} \psi_{i \rightarrow a, j \rightarrow b} + \dots \quad (1.13)$$

que pode ser reescrita, para simplificar a notação, como sendo $\Psi_{CI} = c_0|\psi_0\rangle + c_S|S\rangle + c_D|D\rangle + \dots$, onde $|S\rangle$ representa os termos envolvidos nas excitações simples e $|D\rangle$ representa os termos envolvidos nas excitações duplas. Usando essa notação, a matriz do CI completo seria:

$$\mathbf{H}_{CI} = \begin{array}{c} \langle \psi_0 | \\ \langle S | \\ \langle D | \\ \vdots \end{array} \begin{array}{c} | \psi_0 \rangle \\ | S \rangle \\ | D \rangle \\ \dots \end{array} \begin{bmatrix} \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle & 0 & \langle \psi_0 | H | D \rangle & \dots \\ \langle S | H | \psi_0 \rangle & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \dots \\ \langle D | H | \psi_0 \rangle & \langle D | H | S \rangle & \langle D | H | D \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (1.14)$$

Utilizando-se o princípio variacional, resolve-se a equação $\mathbf{HC} = \mathbf{EC}$ onde \mathbf{H} é a matriz CI. Dentre os autovalores obtidos com a diagonalização de \mathbf{H} , aquele de menor valor, corresponde à energia do estado fundamental. Os demais autovalores correspondem às energias dos estados excitados.

Um CI completo é exato, mas não é viável computacionalmente. Na prática são feitas truncagens na função de onda que definem os métodos CIS (CI com excitações simples), CISD (CI com excitações simples e duplas), CISDT (CI com excitações simples, duplas e triplas) e assim por diante. À medida que excitações de ordem maior são adicionadas, mais correlação é recuperada e melhor é a descrição, sobretudo nos estados excitados, mas o custo computacional do cálculo aumenta significativamente.

A correlação incluída no CI é denominada de correlação dinâmica. Existe um outro tipo de correlação, a não-dinâmica, que está relacionada com aspectos qualitativos da função de onda, e é importante sempre que mais de um termo domina na expansão CI, ou seja, sempre que duas ou mais configurações apresentem coeficientes grande o suficiente para serem importantes sozinhas, e não apenas coletivamente.

O método MCSCF (*Multiconfiguration Self-Consistent Field*) recupera essa correlação não dinâmica tomando uma função de onda multiconfiguracional e otimizando variacionalmente os orbitais e os coeficientes das configurações simultaneamente. Em uma função de onda do tipo CASSCF (*Complete Active Space Self-Consistent Field*) os orbitais são divididos em dois grupos: o conjunto do espaço inativo, de camada fechada, e o conjunto de orbitais ativos. Todos os orbitais inativos são duplamente ocupados e permanecem fixos durante a otimização, mas os orbitais ativos têm variações em sua ocupação, e todos os determinantes de Slater possíveis de serem construídos são levados em conta. Na prática, o CASSCF corresponde a um CI completo no espaço ativo.

Os métodos que partem dos primeiros princípios da mecânica quântica são denominados métodos *ab initio*. São métodos teoricamente bem fundamentados e fornecem resultados confiáveis, mas têm alto custo computacional, sobretudo no estudo de sistemas com muitos átomos. Os métodos semiempíricos são aqueles desenvolvidos a partir da introdução de parâmetros experimentais que diminuem muito a demanda computacional dos cálculos, mas muitas vezes precisam ser cuidadosamente validados, principalmente quando são aplicados no estudo de sistemas muito distintos daqueles usados na sua parametrização.

1.8.1 Otimização de geometria.

Numa perspectiva clássica a estrutura de uma molécula pode ser vista como um arranjo espacial dos átomos que minimiza a energia potencial. Os parâmetros geométricos que caracterizam esse ponto especial

da superfície de potencial consistem na geometria de equilíbrio ou otimizada²⁸.

No mundo real as moléculas encontram-se sempre em algum tipo de movimento vibracional, com os átomos oscilando em torno da posição de equilíbrio. Dessa forma a geometria determinada experimentalmente corresponde a uma média das posições ocupadas pelos átomos devido a essas oscilações e é na essência diferente da geometria otimizada obtida em um cálculo teórico. No entanto, a diferença entre a média das posições determinada experimentalmente e a geometria de equilíbrio obtida teoricamente não é muito grande ($\leq 0,01 \text{ \AA}$ para comprimentos de ligação e $\leq 0,5^\circ$ para ângulos), o que torna possível uma análise comparativa entre elas.

A obtenção da geometria otimizada consiste na determinação de um ponto de mínimo na superfície de potencial. Nesse ponto todas as derivadas da energia com respeito ao deslocamento nuclear (forças atuando sobre os átomos) são nulas e a matriz das segundas derivadas (a Hessiana) não apresenta autovalores negativos. Apenas para moléculas diatômicas e triatômicas, onde as superfícies de potencial são suficientemente pequenas, é possível localizar pontos de mínimo sem maiores dificuldades. Em moléculas maiores a superfície de potencial torna-se muito complexa e o número de cálculos necessários para a determinação do ponto mínimo da superfície de potencial é praticamente proibitivo, a menos que métodos de gradiente sejam usados na busca de mínimos locais.

²⁸ R. J. Bartlett e J. F. Stanton, *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. Ed. K. B. Lipkowitz e D. B. Boyd, Vol. 5, Cap. 2, VHC, New York, **1994**

Além disso, aproximações para atualização da matriz são utilizadas, e obtém-se convergência quadrática próxima aos mínimos da superfície de energia potencial.

Os critérios para a convergência (otimização) da geometria consistem no fato das forças serem nulas nos pontos extremos. Numericamente são estabelecidos limites máximos para o desvio quadrático médio (RMS) e máximo desvio médio, bem como para RMS dos deslocamentos e deslocamento máximo.

1.8.2 Cálculo de espectros vibracionais.

Os espectros vibracionais de moléculas podem ser calculados resolvendo-se (numericamente) a equação de Schrödinger para os átomos na superfície de energia de potencial. Além da solução desta equação apresentar alta demanda computacional, é necessário um conhecimento detalhado da $(3n-6)$ -superfície de energia potencial (n = número de átomos), o que torna esse procedimento inviável para moléculas que tenham mais de três átomos.

Uma alternativa consiste em realizar uma expansão de Taylor da energia potencial $E(\bar{x})$ ao redor da geometria de equilíbrio (\bar{x}_0) :

$$E(\bar{x}) = E_0 + \sum_i^{3n-6} \left. \frac{\partial E}{\partial \bar{x}_i} \right|_{\bar{x}_i = \bar{x}_0} (\bar{x} - \bar{x}_i) + \sum_i \sum_j^{3n-6} \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{x}_i \partial \bar{x}_j} \right|_{\bar{x}_i, \bar{x}_j = \bar{x}_0} (\bar{x} - \bar{x}_i)(\bar{x} - \bar{x}_j) + \dots \quad (1.15)$$

Truncando-se no termo quadrático e utilizando o fato de ser um mínimo local (forças nulas), o potencial torna-se harmônico. Além disso, fazendo-se a transformação para coordenadas normais (\bar{Q}_i) , os acoplamentos entre os osciladores anulam-se e o potencial torna-se:

$$E(\bar{Q}) = \sum_{\alpha=1}^{3n-6} \frac{k_{\alpha}}{2} (\bar{Q} - \bar{Q}_{\alpha})^2 \quad (1.16)$$

harmônico, com frequência vibracional dada por $\nu_{\alpha} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{\alpha}}{\mu_{\alpha}}}$, onde μ_{α} é a massa reduzida associada ao modo normal α . Logo, na aproximação harmônica, o espectro vibracional pode ser calculado através da constante de força, $k_{\alpha} = \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \bar{Q}_{\alpha}^2} \right|_{\bar{Q}_{\alpha} = \bar{Q}_{\alpha}^0}$ e da derivada do dipolo elétrico com relação aos modos normais, isto é, $I_{\alpha} \propto \left. \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial \bar{Q}_{\alpha}} \right|_{\bar{Q}_{\alpha} = \bar{Q}_{\alpha}^0}^2$, a intensidade da transição α é proporcional ao quadrado da derivada do momento de dipolo elétrico com relação ao modo normal.

Na prática, a matriz hessiana $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial x_i \partial x_j} \right)$ é calculada em coordenadas cartesianas, e após a sua diagonalização fornece as constantes de força (autovalores) e os modos vibracionais (autovetores). Para as funções de onda HF e MP2 e para o método B3LYP, boa parte dos programas computacionais têm implementados derivadas segundas analíticas, e o custo computacional é reduzido, tornando viável os cálculos para moléculas com algumas dezenas de átomos.

Os resultados dos cálculos de frequência não são exatos, logo não podemos esperar uma concordância quantitativa perfeita com os espectros vibracionais experimentais. Os efeitos de correlação eletrônicos e a aproximação harmônica são as principais causas dessa diferença. Usando bases duplo-zeta, cálculos a nível Hartree-Fock apresentam erros de cerca de +10% nas frequências harmônicas de estiramento. Algum nível de correlação eletrônica (CISD, MP2, DFT) reduz esse erro para cerca de

+5%. Os modos vibracionais associados às frequências baixas são mais sensíveis ao erro devido à aproximação harmônica, que pode variar de +5 a +10%, sistematicamente.

1.8.3 Cálculos de estrutura eletrônica de sistemas estendidos

O cálculo dos espectros eletrônicos é uma das aplicações da química quântica, sendo que muitos métodos, sobretudo aqueles que recuperam os efeitos de correlação, são adequados para esse fim. No entanto, a grande maioria dos modelos utilizados nos cálculos da química quântica é para a fase gasosa, isto é, para moléculas isoladas, simplificando enormemente os sistemas estudados por dispensar interações intermoleculares.

Para estudar sistemas estendidos (cristalinos ou amorfos), se faz necessário à utilização de modelos diferentes dos usuais, que sejam capazes de reproduzir adequadamente as interações de longo alcance presentes nesses sistemas.

Nesse âmbito, dois modelos têm sido empregados: o método que utiliza condições periódicas translacionais^{29, 30, 31, 32, 33, 34} e o modelo de agregados (*cluster*) em ambiente de cargas pontuais^{35, 36, 37}.

O método periódico tem duas vertentes: i) dinâmica molecular de Car-Parinello, baseado na teoria do funcional da densidade, ondas planas como função de base e pseudopotenciais²⁹⁻³¹; ii) o método de Hatree-Fock

²⁹ F. Gygi, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 11692

³⁰ M. Boero, A. Pasquarello, J. Sarnthein e R. Car, *Phys.Rev. Lett.*, **78** (1997) 887

³¹ D. R. Hamann, *Phys.Rev. Lett.*, **81** (1998) 3447

³² C. Pisani, R. Dovesi e C. Roetti: *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline System*, Springer-Verlag, Berlim, **1988**

³³ K. N. Kudin e G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Let.* **283** (1998) 61

³⁴ K. N. Kudin e G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Let.* **289** (1998) 611

³⁵ N. Lopez, F. Illas e G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 5471

³⁶ C. Sousa, C. de Graaf e F. Illas, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 10013

³⁷ C. Sousa e F. Illas, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001) 1435

periódico com funções de base gaussianas³²⁻³⁴. As desvantagens desses métodos estão associadas à limitação para aplicações para sistemas periódicos (cristais perfeitos) e à alta demanda computacional necessária para o tratamento de sistemas contendo, por exemplo, metais de transição.

O modelo de agregados, por sua vez, consiste em tratar explicitamente uma parte do sistema que seja grande o suficiente para descrever as propriedades de interesse (o agregado) e fazer uma distribuição de cargas pontuais ou átomos efetivos em torno desse agregado buscando convergir o potencial de Madelung para esses sistemas. Além disso, potenciais efetivos representando os cátions são preferíveis às cargas pontuais nas regiões próximas ao agregado por não provocarem distorções excessivas da nuvem eletrônica do agregado^{38,39}. Este modelo é apropriado para a descrição de sistemas iônicos.

Uma dificuldade inerente ao modelo de agregados advém do fato que a rede cristalina deve ser truncada em alguns pontos, onde o agregado é separado da parte a ser representada por cargas pontuais. Essa truncagem gera problemas que afetam tanto a geometria quanto os estados eletrônicos e a multiplicidade de spin, além de impor cargas irrealistas ao sistema. Uma maneira que vem sendo bastante usada para corrigir em parte esses efeitos é a saturação das ligações quebradas com átomos e hidrogênio³⁵. O modelo de agregados tem fornecido resultados para propriedades estruturais, espectroscópicas e energéticas concordantes com os resultados obtidos por dinâmica molecular com o uso de ondas planas e com dados experimentais³⁵.

³⁸S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Bareiarian e M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 2132

³⁹V. Luana, J. M. Recio, A. Martín Pendas, M. A. Blanco e L. Pueyo, *Phys. Rev. B*, **64** (2001) 104102

1.9 Simulação computacional de dinâmica molecular

O método de dinâmica molecular (MD) consiste em resolver numericamente as equações de movimento clássicas (Newton) para os átomos/íons do sistema sujeitos a um dado potencial de interação ($V(\vec{r})$). O resultado são trajetórias que contém como as posições e velocidades das partículas variam em função do tempo.

Dessa forma, a especificação dos potenciais interatômicos é de importância central em estudos de simulação computacional. O potencial utilizado para descrever a interação de um dado par de íons separados por uma distância r é:

$$V(r) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.17)$$

onde os índices i e j referem-se aos íons interagentes, q_i e q_j são suas cargas e A_{ij} , ρ_{ij} e C_{ij} são parâmetros ajustáveis específicos para um dado par de íons⁴⁰.

Dentre os resultados que podem ser obtidos pela simulação de dinâmica molecular podemos citar funções termodinâmicas, função de distribuição radial, funções de autocorrelação de diversas grandezas físicas, e deslocamentos médios quadráticos.

O sistema em estudo consiste em uma caixa cúbica de dimensões ajustadas para o número de átomos e densidade. Um problema enfrentado é a descrição adequada de átomos que ocupam posições na superfície da caixa, já que essa região, por ser a fronteira, apresenta um ambiente distinto do encontrado no interior. A utilização de condições periódicas de contorno, que consiste em replicar a caixa em um retículo infinito em

⁴⁰ A. R. Leach. *Molecular Modelling, Principles and Applications*, Addison Wesley Longman Limited, Inglaterra, 1996.

torno da caixa original, e manter atualizadas posições e velocidades dos átomos da réplica a medida que a dinâmica evolui, é uma abordagem que resolve esse problema, uma vez que a caixa original deixa de ter superfície, por estar imersa no retículo^{40,41}.

Uma discussão relevante é se a rede infinita de um sistema microscópico é uma representação adequada do sistema macroscópico real que desejamos simular. Desde que um dado átomo não perceba a condição periódica da rede ao interagir com os outros, podemos assumir que essa representação é adequada. Quando as interações são de longas distâncias, como é o caso das interações coulômbicas, que é uma soma sobre todas as cargas da rede infinita precisamos usar algoritmos apropriados, como o somatório de Ewald⁴⁰.

O método de Ewald consiste em envolver cada carga por uma distribuição gaussiana de cargas de mesma magnitude e sinal oposto. A soma passa a ser realizada nas interações entre as cargas e as distribuições, e converge muito mais rapidamente que a soma apenas sobre as cargas. Uma nova distribuição com o mesmo sinal das cargas originais e a mesma forma da primeira distribuição também é adicionada. Isso cancela as distribuições reduzindo o somatório ao mesmo potencial devido ao conjunto de cargas originais. Essa soma é realizada no espaço recíproco, o da transformada de Fourier, e a transformada total é então retornada ao espaço real^{40,41}.

As funções de distribuição radial (RDF) são utilizadas para descrever a estrutura de um sistema, especialmente em fase líquida ou amorfa. Essas funções fornecem a probabilidade de encontrarmos um par de átomos

⁴¹ M. P. Allen e D. J. Tildesley em: *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford, 1987

separados por uma distância r , relativa à probabilidade esperada para uma distribuição completamente randômica de mesma densidade⁴⁰.

Uma função de autocorrelação, $C(t)$, descreve a correlação entre os valores de uma dada variável dependente do tempo nos instantes de tempo “0” e “ t ”. Em geral, as funções de autocorrelação são normalizadas, $C(t = 0) = 1$, e tendem a zero para tempos longos. O tempo necessário para uma função de autocorrelação torna-se desprezível é denominado tempo de correlação ou tempo de relaxação. Quantidades que apresentam um tempo de relaxação pequeno podem ser determinadas com grande precisão estatística. Já se o tempo de relaxação for grande, longos tempos de simulação serão necessários para se alcançar resultados razoáveis. As transformadas de Fourier das funções de autocorrelação também podem ser obtidas. Por exemplo, a transformada da função de autocorrelação da velocidade está relacionada à densidade de estados de fônons. Já a integral da função de autocorrelação de velocidade fornece o coeficiente de difusão da partícula^{40,41}.

O deslocamento médio quadrático fornece informações sobre a estabilidade do retículo ou do fundido. Para líquidos o deslocamento médio quadrático aumenta gradualmente com o tempo, refletindo a mobilidade natural dos átomos ou moléculas constituintes do sistema. Em sólidos, tende a oscilar em torno de um valor médio. A partir dos deslocamentos médios quadráticos podemos obter os coeficientes de difusão das partículas pela relação de Einstein^{40,41}.

2

Motivações e Objetivos

2.1 – A matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$: Um breve histórico.

A matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ foi desenvolvida em nossos laboratórios e desde o início mostrou-se bastante interessante.

Ana Claudia Vaz Araújo, em sua monografia de graduação intitulada “Preparação e propriedades de vidros contendo nióbio, tântalo e metais pesados”, defendida em 1996, iniciou o estudo dessa matriz sob a orientação do professor Celso de Mello Donegá e realizou sua caracterização preliminar, fazendo medidas de espectroscopia vibracional IV, índice de refração, densidade, análise térmica diferencial e espectroscopia eletrônica de transmissão. Nesse trabalho propôs-se que os grupos niobato, NbO_6 , substituíam os grupos borato, BO_4 , sugerindo a formação de oxigênios terminais, uma vez que um grupo octaédrico substituiria um grupo tetraédrico. Concluiu-se também que uma vez que as amostras foram obtidas com até 25 mol% de La_2O_3 , tratava-se de uma matriz promissora para a introdução de íons terra raras opticamente ativos.

A partir desse ponto fizemos estudos com a matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Nb}$ ou Ta) dopada com íons terra raras, tendo sido usados como dopantes Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . Todos esses íons apresentaram sua luminescência característica nos vidros, mas o mais interessante nesse estudo foi verificarmos nas amostras, sem e com dopante, a luminescência característica dos niobatos e dos tantalatos nas amostras da matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$. Do nosso conhecimento essa foi a primeira vez que a luminescência de metalatos foi verificada em materiais amorfos e continua sendo a única ocorrência até o presente¹.

¹ Pesquisa realizada no banco de dados Web of Science em 09/2003 com as seguintes palavras chave: niobate, glass, luminescence.

Esses resultados foram publicados em um artigo intitulada “Luminescence and properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Ln}$ ($\text{M} = \text{Nb(V)}$ or Ta(V)) and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-PbO/Bi}_2\text{O}_3$ glasses” no *Journal of Alloys Compounds* em 1998, que é o ponto de partida do presente trabalho.

Uma observação bastante relevante nesse estudo é que os espectros de emissão do európio na matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ é idêntico ao espectro de emissão desse íon observado para amostras da matriz vítrea binária $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, sugerindo que a introdução do nióbio não altera a simetria em torno dos átomos de lantânio, mantendo-se a algumas ordens de ligação desse íon.

Em janeiro de 2001, Marina Soares Leite, defendeu sua monografia de graduação, orientada pelos professores Celso de Mello Donegá e André Galembeck, intitulada “Estudo termoanalítico e da cristalização de vidros $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ”, onde o diagrama de fases dessa matriz vítrea foi completado e está ilustrado na figura 2.1.

Observando o aspecto das amostras podemos identificar três situações. Na primeira o vidro se forma como única fase macroscopicamente perceptível. Na segunda o vidro se forma recoberto por uma fina casca branca leitosa, que facilmente desprende-se da amostra. Por ser muito fina, e uma vez que o volume superficial é muito menor que o volume da amostra consideramos que a formação da casca praticamente não altera a composição da amostra. Na terceira situação o vidro não é formado.

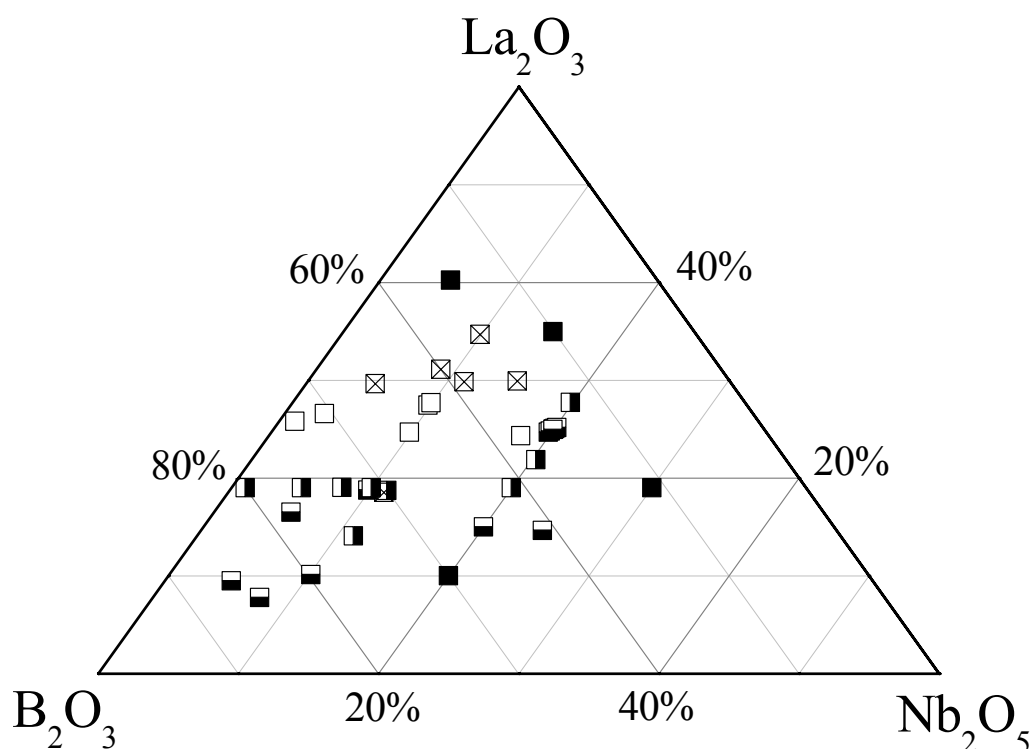


Figura 2.1: Diagrama de fases do sistema ternário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ². Amostras vítreas: □; vítreas, mas foscas na superfície: ⊠; vítreas, mas com casca branca superficial: ◻; com separação de fases no fundido: ◼, e cristalizadas: ◼.

Os limites da composição onde ocorre formação de vidros transparentes estão em torno de 0 a 20 mol% para o Nb_2O_5 e de 19 a 28 mol% para o La_2O_3 .

A região onde ocorre separação de fases, originando a casca branca leitosa pode ainda ser dividida em duas: uma em que a separação de fases já é observada no fundido e outra onde a separação de fases parece ocorrer durante o resfriamento da amostra (figura 2.1). Há também amostras que embora não cheguem a ter uma casca são foscas na superfície, o que pode estar relacionado com o início da cristalização a partir na superfície.

² M. S. Leite, Monografia de Graduação, DQF-UFPE, 2001

A composição da casca branca formada em algumas amostras é majoritariamente óxido de boro (~80%) com alguma ocorrência de óxido de nióbio.

Uma outra observação relevante feita nesse estudo é que o vidro submetido a tratamento térmico à 780°C e 850°C por 4 horas levou a formação de um material cristalizado que por difratometria de Raios-X foi identificado como LaB_3O_6 , ou seja, sem a presença de nióbio. A explicação para isso pode ser dada por uma de duas hipóteses; ou a fase contendo nióbio continua amorfa, ou os cristais formados são de dimensão nanométricas, não podendo ser distinguidos na difratometria por ter os sinais com intensidades comparáveis a do ruído do equipamento. Em qualquer dos casos é evidente que o tratamento térmico não originou uma fase única.

2.2 – A busca de um novo modelo estrutural para vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

Vários dos resultados apresentados até o momento sugerem que a distribuição dos grupos niobato na matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ não ocorre de maneira aleatória, contrariando o modelo da rede aperiódica aleatória que é o mais comumente aceito para sistemas vítreos.

De fato, estes resultados nos levam a considerar que os átomos de nióbio ocupam sítios distintos daqueles ocupados pelos átomos de lantânio, e mais, que os grupos niobatos formam uma sub-rede a qual apresenta um certo grau de ordem de curta e média distância.

A presença da luminescência do niobato nas amostras vítreas, que como discutimos anteriormente é dependente da estrutura cristalina, vem reforçar essa hipótese.

O modelo que faz a relação entre a luminescência e a estrutura cristalina nos niobatos (e nos demais metalatos), no entanto, é meramente empírico sendo necessário um estudo mais formal para uma melhor compreensão dessa relação. Supondo esse modelo correto, a presença da luminescência do niobato nos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ e a maneira como ela varia com a composição das amostras poderia fornecer informações de como os grupos niobato estão dispostos na cadeia vítrea, contribuindo para a elaboração de um modelo estrutural para essa matriz vítrea.

Uma vez que vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ mostram-se adequados para a introdução de íons terras raras opticamente ativos, o estudo da transferência de energia dos niobatos para íons lantanídeos em amostras dopadas também se mostra conveniente. Do ponto de vista da obtenção do modelo estrutural, considerando que os dopantes substituem o íon lantânio na cadeia, e que as taxas de transferência de energia são dependentes das distâncias entre os centros doador (grupos niobato) e aceitador (íon lantanídeo opticamente ativo) esse estudo pode ajudar na estimativa da distância que separa esses grupos.

Dessa forma estamos diante de um sistema que apresenta propriedades espectroscópicas peculiares, e oferece a oportunidade de uma investigação estrutural a partir dessas propriedades, através da comparação com sistemas modelos cristalinos e estudos de estrutura eletrônica e transferência de energia.

2.3 – Objetivos

2.3.1 – Objetivo geral

Propor um modelo estrutural para os vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, que explique suas propriedades espectroscópicas, a partir de estudos de luminescência e transferência de energia e comparação com sistemas modelo cristalinos, espectroscopia Raman e análise térmica, além de simulação computacional e cálculos de propriedades espectroscópicas.

2.3.2 – Metas

1. Fazer um estudo sistemático da variação da luminescência de niobatos nas amostras vítreas com a variação da composição.

2. Estudar a transferência de energia niobato \rightarrow íon lantanídeo em amostras dopadas com Eu e Dy.

3. Realizar cálculos de estrutura eletrônica em sistemas modelo cristalinos, buscando uma melhor compreensão do modelo que relaciona luminescência com estrutura cristalina e avaliar seus limites de validade e aplicação.

4. Fazer cálculos de dinâmica molecular buscando simular a rede vítrea e identificar a estrutura e possíveis grupos luminescente.

5. Propor um modelo estrutural para os vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

3

Métodos, Técnicas e Equipamentos.

3.1 - Preparação das amostras

As amostras vítreas foram preparadas misturando-se as quantidades estequiométricas, totalizando 5,0000 g, fundindo-as a 1180°C por uma hora em cadinho de platina e vertendo o fundido sobre uma placa de platina a temperatura ambiente para resfriamento súbito. O cadinho e a placa onde o fundido foi virado são pesados para que depois, por diferença de massa, seja determinada a composição real da amostra obtida, considerando que somente B₂O₃ é perdido por evaporação. Foram usados La₂O₃ Aldrich 99,99% seco e livre de CO₂ (isto é, calcinado a 900°C), Nb₂O₅ CBMM, grau óptico, AD/1205, >99,85% (0,12%Ta) e H₃BO₃ Merck Suprapuro como reagente de partida para o B₂O₃.

Amostras vítreas da matriz CaO-Na₂O-La₂O₃-B₂O₃ dopadas com íons terra raras (európio e disprósio) foram preparadas seguindo a mesma metodologia descrita acima para ser usadas em estudos comparativos de luminescência como sistema sem a presença de niobatos. Essa matriz foi preferida ao vidro binário La₂O₃-B₂O₃ por ser qualitativamente mais próxima do La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃ em diversas propriedades.

Amostras de LaNbO₄:Ln³⁺ policristalino foram preparadas a partir da calcinação a 1180°C por 10 horas de uma mistura equimolar homogeneizada de La₂O₃ e Nb₂O₅, com o dopante substituindo o La₂O₃, totalizando uma massa de 3,0000 g de amostra, seguida de nova homogenização e calcinação nas mesmas condições. A obtenção da fase cristalina esperada, o LaNbO₄ M-fergusonita, foi verificada através da técnica de difração de raios-X de pó. Foram usados La₂O₃ Alfa 99,999%, Nb₂O₅ Alfa 99,9985% e para os dopantes Eu³⁺ e Dy³⁺ os óxidos correspondentes Aldrich 99,99%.

3.2 - Espectroscopia eletrônica de luminescência

Ao irradiarmos um material, parte da energia pode ser absorvida para promover os elétrons do material a um estado eletrônico de mais alta energia. Essa excitação ocorre se houver fótons cuja energia associada a ele seja igual a diferença de energia entre os dois níveis (inicial e final) envolvidos na transição. Essa condição é imprescindível para que ocorra a excitação, no entanto não é única. É preciso que certas características dos níveis envolvidos (simetria, multiplicidade de spin, momento angular orbital, acoplamento spin-orbita,...) estejam de acordo com as chamadas regras de seleção, do qual dependem as intensidades das transições. Se as regras de seleção não são respeitadas a força de oscilador é pequena e a transição terá intensidade muito pequena ou não ocorre¹.

Uma vez excitada, a molécula tende naturalmente a retornar ao estado fundamental. Esse processo se dá simultaneamente de duas maneiras: através de decaimentos não-radiativos e decaimentos radiativos. Esses processos podem ser estudados com o uso da espectroscopia de luminescência¹. Um espectro de luminescência, ou espectro de emissão, é obtido excitando-se a amostra em um comprimento de onda fixo e registrando-se a intensidade da emissão para cada comprimento de onda emitido. Através desse espectro podemos estudar o decaimento radiativo do sistema e obter informações como simetria pontual, força do oscilador e o tipo da transição².

Já um espectro de excitação é obtido monitorando-se a intensidade de emissão de uma dada transição à medida que variamos o comprimento de onda de excitação. O resultado é um espectro que traz informações sobre a

¹ G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.

energia absorvida que é efetivamente observada na luminescência da transição monitorada. A diferença entre o espectro de absorção e o espectro de excitação, corresponde à parte da energia absorvida que foi dissipada por processos não radiativos, não tendo assim contribuído para a luminescência. Um espectro de excitação pode trazer evidências de transferência de energia entre diferentes centros ativos em um sistema².

Em nosso trabalho a espectroscopia de luminescência foi estudada utilizando-se os equipamentos: Espectrofluorímetro SPEX DM3000F, e lâmpada de xenônio de 450 W, acoplado a um criostato de hélio líquido Oxford LF205 da Universidade de Utrecht, Holanda (sendo que as medidas com esse equipamento foram feitas pelo Professor Celso Donegá); e o equipamento Jobin-Yvon Ramanor U-1000, com lâmpada de xenônio de 150W do laboratório BSTR da UFPE, sendo usado como detector uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por um sistema peltier. O registro e o processamento do sinal foi feito com uma interface Spectralink ligada a um microcomputador.

3.3 - Espectroscopia vibracional no infravermelho

A região do infravermelho estende-se desde 12800 a 10 cm^{-1} , sendo que a faixa espectral mais comumente usada para a espectroscopia de absorção no infravermelho é de 4000 a 400 cm^{-1} , na região do infravermelho médio³.

A ocorrência de absorção de radiação nessa região depende da variação do momento de dipolo da molécula em consequência do movimento

² D. A. Skoog, F. J. Holler e F. J. II. Nieman: *Princípios de Análise Instrumental*, 5ªed., Bookman, Porto Alegre, 2002, Cap. 15, pgs. 322-341

³ D. A. Skoog, F. J. Holler e F. J. II. Nieman: *Princípios de Análise Instrumental*, 5ªed., Bookman, Porto Alegre, 2002, Cap. 16, pgs. 342-362

vibracional ou rotacional. De fato, uma molécula polar apresenta um momento de dipolo que é devido à magnitude da diferença de carga e a distância entre os centros de carga. Quando a molécula vibra ocorre uma variação regular no momento de dipolo, que gera um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir com a frequência da vibração da molécula, a energia é absorvida e ocorre a transição para um outro estado vibracional (o que corresponde a uma mudança na amplitude da vibração molecular)³.

Para se obter um espectro de absorção no infravermelho usa-se um espectrômetro apropriado que tem um filamento aquecido como fonte de radiação e uma rede de difração para selecionar o comprimento de onda. O feixe é dividido, sendo que um passa pela amostra e o outro por uma referência. No detector os feixes são comparados e a redução da intensidade do feixe que atravessa a amostra com relação à referência gera um espectro onde ocorrem vales nas regiões onde a radiação é absorvida³.

Os espectros foram feitos com as amostras pulverizadas em pastilhas de KBr, utilizando-se um espectrofotômetro Bruker IF566, com transformada de Fourier, na central analítica do Departamento de Química Fundamental/CCEN-UFPE.

3.4 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que assim como a espectroscopia vibracional no infravermelho permite estudar transições vibracionais características, que podem ajudar na elucidação estrutural do sistema em estudo.

No entanto, as transições ativas no Raman são regidas por regras de seleção diferentes das transições ativas no infravermelho, o que faz com que essas técnicas sejam mais complementares que competitivas, já que pode haver modos vibracionais que aparecem em uma e não na outra.

A medida é realizada utilizando-se uma fonte monocromática na região do UV-Visível de alta intensidade, normalmente um laser, que incide sobre a amostra. A luz espalhada é monitorada e feixes com frequências ligeiramente maiores e menores que a radiação original são detectados. Ocorre que moléculas que se encontram vibracionalmente excitadas podem retornar ao estado fundamental adicionando energia ao feixe e diminuindo seu comprimento de onda, enquanto moléculas no estado fundamental podem retirar energia do feixe, aumentando seu comprimento de onda. As intensidades dessas linhas são muito baixas, na ordem de 0,001% da intensidade do feixe original⁴.

As medidas foram realizadas usando-se um Jobin-Yvon Ramanor U-1000 do laboratório BSTR da UFPE, uma fotomultiplicadora RCA C31034RF refrigerada por um sistema peltier e um laser de argônio no comprimento de onda de 4880 Å.

3.5 - Medidas de tempo de vida do estado excitado

Medidas de tempo de vida são importantes por fornecer a taxa total de decaimento a partir do nível emissor. Para realizarmos o experimento é necessário fazer a excitação da amostra com um laser pulsado e iniciar a detecção no exato momento em que a amostra é excitada. Assim podemos acompanhar a diminuição da intensidade da emissão (devido a diminuição da

⁴ J. M. Stencel em: *Raman Spectroscopy for Catalysis*, VNR, New York, 1990

população do estado excitado) com o tempo, antes que o sistema seja novamente excitado (O intervalo entre os pulsos do laser deve ser maior que o tempo necessário para a relaxação completa do estado excitado).

Assumindo uma cinética de 1ª ordem para o processo de emissão temos:

$$A^* \rightarrow A \text{ onde } -d[A^*]/dt = k[A^*]. \therefore$$

$$\therefore I_{em} \propto [A^*] \Rightarrow dI/dt = -kI \Rightarrow I = I_0 e^{-kt}. \quad (3.1)$$

Essa função descreve uma curva de decaimento em um sistema com cinética de 1ª ordem. A constante da transformação de A^* em A , ou seja, a constante de decaimento k é a taxa de decaimento total (A_{tot}) que mencionamos acima, t é o tempo e I e I_0 são as intensidades em dado tempo t e em $t = 0$ (excitação), respectivamente. O tempo de vida (médio) do estado excitado τ é definido como o tempo para $I(t = \tau) = I_0/e$, onde “ e ” é a base do logaritmo natural ou neperiano ($e = 2,71828\dots$). Logo, pode-se obter facilmente o valor de k a partir do valor de τ da curva experimental, supondo-se decaimento de 1ª ordem, fazendo $k = 1/\tau$.

A taxa de transferência de energia pode ser estimada experimentalmente a partir do estudo dos tempos de decaimento do estado excitado das amostras. Podemos afirmar que A_{tot} efetiva é a soma das taxas de todos os processos que contribuem para a depopulação do estado excitado, ou seja: $A_{tot} = A_R + A_{NR}^{(mf)}$ para as amostras não dopadas, onde A_R é a taxa de decaimento radiativo efetiva e $A_{NR}^{(mf)}$ é a taxa de decaimento não radiativo efetiva via multifônon; e $A_{tot} = A_R + A_{NR}^{(mf)} + A_{NR}^{(te)}$, para os vidros dopados, onde acrescenta-se o termo $A_{NR}^{(te)}$ referente ao processo de transferência de energia do niobato para o íon lantanídeo opticamente ativo.

É importante notar que A_R e $A_{NR}^{(mf)}$ não dependem da concentração do íon ativo enquanto $A_{NR}^{(te)}$, que depende da distância entre os íons deve

aumentar com o aumento da concentração do dopante. Logo, ao realizarmos experimentos de medida de tempo de vida do estado excitado, amostras com maior concentração de dopante, apresentarão menores tempos de vida (τ) uma vez que terão uma maior taxa de transferência de energia. Finalmente, para obtermos o valor da taxa $A_{NR}^{(te)}$ para cada amostra dopada, basta subtrairmos o valor da taxa total de decaimento da amostra dopada do valor da taxa de decaimento da amostra não dopada, uma vez que A_R e $A_{NR}^{(mf)}$ não devem sofrer variação significativa.

Utilizou-se para as medidas de tempo de vida o 4º harmônico de um *laser* Nd:YAG modelo GCR-170 da Spectra-Physics para a excitação das amostras em 266 nm. A monitoração do sinal foi feita com uma fotomultiplicadora e um osciloscópio Tektronix TDS220. As amostras analisadas estavam pulverizadas e contidas em tubos de quartzo, imersas em nitrogênio líquido, o que garante a temperatura de 77 K.

3.6 - Cálculos de estados eletrônicos.

3.6.1 - Otimização de geometria e cálculos de frequência.

Cálculos de otimização de geometria e de frequência foram realizados para os agregados da figura 3.1. Esses agregados representam (I) boratos trigonais ligados a um borato trigonal central, (II) boratos trigonais ligados a um borato tetraédrico central, (III) boratos trigonais ligados a um niobato octaedro substituindo o borato tetraédrico, (IV) par de octaedros conectados pela aresta, (V) par de octaedros conectados pela aresta com niobil e (VI) par de octaedros conectados pelo vértice.

O programa utilizado foi o Gaussian 98. O método B3LYP foi usado e as funções de base LANL2DZ com ECP para o nióbio, 6-31+G para o

oxigênio e 6-31G para o boro foram utilizadas. As valências dos átomos de oxigênios foram saturadas com átomos de hidrogênio descritos por uma base 6-31G. Os modos vibracionais foram visualizados no programa Hyperchem 7.0 a partir de arquivos de entrada gerados pela ferramenta Freqchk do Gaussian 98.

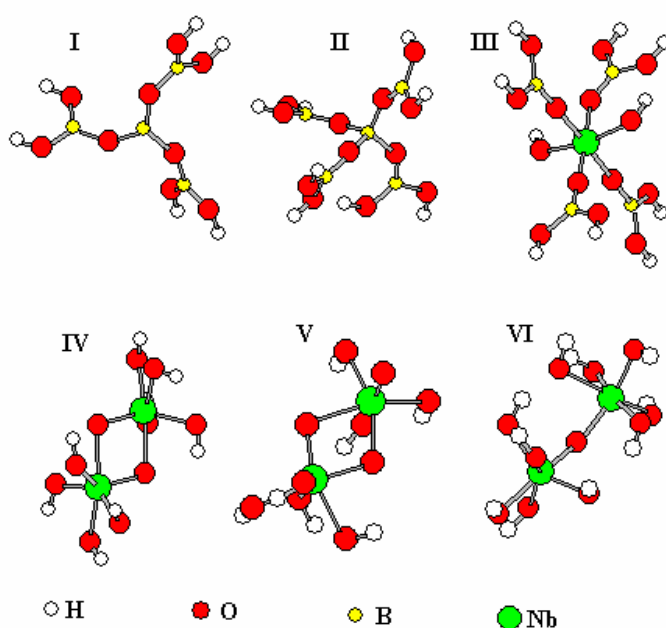


Figura 3.1: Agregados utilizados nos cálculos de frequência.

3.6.2 - Cálculo de espectros eletrônicos

Cálculos de espectros eletrônicos foram realizados para o sistema cristalino K_2NbOF_5 . Escolhemos o cristal K_2NbOF_5 como sistema a ser estudado por se tratar de um caso extremo de luminescência de niobatos, onde a ligação Nb—O está isolada. Sendo assim, as propriedades luminescentes podem ser calculadas com um único *cluster* (agregado). O sistema cristalino é tetragonal, com constantes de cela unitária $a = 6,12 \text{ \AA}$ e

$c = 8,98 \text{ \AA}$, simetria espacial P4/nmm e número de fórmulas unitárias por cela unitária $Z = 2^5$.

As funções de base utilizadas foram 6-31+G(d) para O e F e SBK-ECP para Nb. O potencial efetivo do caroço (ECP) foi usado para simular os elétrons internos do nióbio, diminuindo significativamente o número de elétrons e a demanda computacional. Os cálculos foram feitos com as geometrias experimentais obtidas a partir de difração de raios-X e disponíveis na literatura⁵. O modelo usado foi o de agregado em um ambiente de cargas pontuais. Isto é, o octaedro distorcido NbOF_5^{2-} foi tratado explicitamente e o resto do cristal foi simulado por cargas pontuais ($\text{K} = +1$, $\text{Nb} = +5$, $\text{O} = -2$, $\text{F} = -1$) correspondentes às posições dos íons na rede cristalina. Aos íons na fronteira do conjunto de carga pontuais foram atribuídas cargas fracionárias correspondentes às cargas formais divididas pelo seus números de ocupação.

Para aprimorar o modelo a primeira vizinhança em torno do agregado, formada por 10 íons potássio, foi representada por ECP's ao invés de cargas pontuais, pois as cargas não contêm a repulsão eletrônica ou de Pauli, e por isso causam distorções indevidas na densidade eletrônica do NbOF_5^{2-} . Para isso partimos do átomo de Ar e incluímos uma carga +1 em seu núcleo obtendo assim o K^+ (sem elétron na camada de valência), que foi descrito pelo ECP do potássio sem nenhuma função de base.

O programa Gaussian 98 foi usado para os cálculos *ab initio*: CIS, TDHF, e CASSCF, e o modelo descrito acima foi usado em todos esses cálculos.

O programa ADF 2000 foi utilizado para os cálculos TD-DFT. O programa ZINDO foi usado para cálculos semi-empíricos: INDO/S-CI e de localização de estados.

⁵ G.Z. Pinsker; *Sov. Phys. Crystallogr.* 11(1967)634

Os espectros experimentais foram simulados por uma função lorentziana⁶ com larguras de banda iguais a 50 nm (baixa resolução) e 10 nm (alta resolução).

3.6.2.1 Os cálculos CASSCF

Cálculos CASSCF foram realizados para o estado fundamental e o primeiro estado excitado singlete do K_2NbOF_5 . Os espaços ativos inicialmente avaliados foram: Cas(4,4), Cas(6,5) e Cas(6,6) onde Cas(m,n) “ m ” é o número de elétrons e “ n ” o número de orbitais no espaço ativo.

A distância de ligação Nb–O foi variada de 1,40 a 1,90 Å em intervalos de 0,05 Å. A distância de 1,68 Å foi incluída por se tratar da distância experimental obtida na literatura⁵.

Quando necessário, o espaço ativo foi alterado para conter orbitais com peso maior dos átomos de oxigênio e nióbio, uma vez que pretendemos estudar uma transição de transferência de carga entre esses dois átomos.

3.7 Simulação computacional de dinâmica molecular

Os cálculos de dinâmica molecular foram realizados utilizando o programa Shell Dynamo 2.1 para três composições da matriz vítrea $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$ para as quais tínhamos densidades experimentais determinadas em trabalhos anteriores⁷: $19La_2O_3-10Nb_2O_5-71B_2O_3$, $19La_2O_3-20Nb_2O_5-61B_2O_3$ e $25La_2O_3-10Nb_2O_5-75B_2O_3$. O número de átomos usados na simulação foi de duas vezes o número de átomos representado nas fórmulas mínimas acima, respeitando a estequiometria. As posições e

⁶ A. V. M. de Andrade, R. L. Longo, A. M. Simas e G. F. de Sá, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.*, **92** (1996) 1835.

⁷ A. C. V. de Araújo, Monografia da Graduação, DQF-UFPE, 1996

velocidades iniciais foram escolhidas aleatoriamente, mas compatíveis com a temperatura de 3.000 K. O seguinte protocolo foi usado para a simulação:

Temperatura inicial: 3.000 K	Resfriamento:
Pressão: 0,1 MPa	De 3.000 K a 2.000 K
Passo de tempo: 0,001 ps	Em 2 etapas de 500 em 500 K
Forma da caixa: cúbica	De 2.000 K a 1.000 K
Parâmetros de precisão do Ewald	Em 5 etapas de 200 em 200 K
Soma no espaço real: 10	De 1.000 K a 300 K
Soma no espaço recíproco: 12	Em 7 etapas de 100 em 100 K
Termostatos:	Propriedades:
Equilibração: NPT com janela	RDF
de temperatura de 20 K.	Limite inferior de r : 0,1 nm
Resfriamento: NPT com janela	Limite superior de r : 1,0 nm
de temperatura de 20 K.	Intervalo de r : 0,005 nm
Propriedades: NVE	Intervalo: 250 passos
Número de passos:	ACF e MSD
Equilibração: 10.000	Intervalo: 250 passos
Resfriamento: 3.000 por etapa	número de pontos: 40
Propriedades: 10.000	

Uma busca na literatura foi realizada para obter os potenciais de interação entre pares para a simulação dos vidros do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$. Encontramos parâmetros para os pares La-O^8 , Nb-O^9 , O-O^9 , e B-O^{10} .

⁸ B. Park, H. Li e L. R. Corrales, *J. Non-Cryst. Solids*, 297 (2002) 220

⁹ H. Donnerberg e M. Exner, *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 3746

¹⁰ T. F. Soules, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4032

Para os demais pares o parâmetro A_{ij} foi determinado a partir da expressão empírica:

$$A_{ij} = 0,338 \times 10^{-12} \text{ erg} \cdot (1 + z_i/n_i + z_j/n_j) \cdot \exp[(r_i + r_j)/0,29]^{10,11} \quad (3.16)$$

onde z_i e z_j são as cargas dos íons i e j , n_i e n_j são os números de elétrons na camada de valência, r_i e r_j são os raios iônicos e 0,29 é o valor assumido para o parâmetro ρ_{ij} . O parâmetro C está relacionado a polarizabilidade do íon e portanto, foi considerado somente para o par O–O (ânions). A tabela 3.1 contém os valores dos parâmetros para os potenciais de pares.

Tabela 3.1: Parâmetros para os potenciais de pares ij , usados na simulação de dinâmica computacional de vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

Par de íons		A/ eV	$\rho/\text{Å}$	C/ eVÅ ⁶
i	j			
La	O	2133,2436	0,3590	0,0
Nb	O	1333,44	0,36404	0,0
B	O	814,9552	0,29	0,0
O	O	22746,30	0,149	27,88
La	La	1263,2889	0,29	0,0
Nb	Nb	39,198965	0,29	0,0
B	B	138,88825	0,29	0,0
La	Nb	224,2891958	0,29	0,0
Nb	B	76,8597241	0,29	0,0
B	La	455,1692611	0,29	0,0

¹¹ K. Hirao e N. Soga, *J. Am. Ceramic Soc.*, **68** (1985) 515

4

Resultados e Discussões

4.1 A Matriz vítrea e sua reprodutibilidade

O primeiro conjunto de amostras preparado nesse trabalho tinha por objetivo identificar os limites da formação de vidro na matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, fazer observações iniciais a respeito da estabilidade dos vidros e avaliar a sua reprodutibilidade, além de validar a metodologia de preparação.

Dos reagentes de partida dois deles apresentam ponto de fusão acima da temperatura na qual foi fundida a mistura de componentes do vidro, o óxido de lantânio, com ponto de fusão de 2320°C^1 e o óxido de nióbio, com ponto de fusão de 1512°C^1 . O óxido de boro (obtido pela decomposição do ácido bórico a altas temperaturas) por sua vez funde a temperatura bem mais baixa, a 450°C^1 , atuando como fundente dos outros óxidos e viabilizando a completa fusão da mistura a 1180°C .

Ocorre que além da perda de massa devido à decomposição do ácido bórico em óxido bórico e água (que imediatamente evapora e sai do sistema) também acontece a evaporação e conseqüente perda do próprio óxido bórico, ocasionando significativa alteração na composição originalmente planejada.

A composição do vidro é determinada assumindo que toda a perda de massa ocorrida na síntese do vidro pode ser atribuída à perda de H_2O e B_2O_3 provenientes do H_3BO_3 . Como o cadinho e a placa de platina usados na preparação são previamente pesados, podemos, por diferença, calcular essa perda de massa, e em seguida, calcular a nova composição do vidro em mol% considerando o novo valor para a massa do B_2O_3 .

¹ N. A. Lange: *Lange's Handbook of Chemistry*, 3ª edição, McGraw-Hill, New York, 1972

Testes realizados com fusão de ácido bórico a 1180°C mostraram que em uma hora (tempo em que a mistura de óxidos era mantida no forno de fusão) cerca de 12% (em massa) do óxido de boro era perdido. Não há alterações significativas desse número com a variação da massa na faixa estudada (de quatro a seis gramas), nem com o diâmetro do cadinho. Assim, para se obter um vidro com uma determinada composição nominal é preciso adicionar um excesso de 12% (em massa) do ácido bórico além da quantidade do óxido estequiometricamente calculada.

Dessa forma calculamos a composição para a mistura de óxidos após a adição do excesso de ácido bórico para uma série de nove amostras. A composição nominal dessas amostras está apresentada na tabela 4.1. A composição das misturas de óxidos e a composição das amostras determinadas após a preparação por perda de massa de B_2O_3 estão apresentadas na tabela 4.2.

Tomamos como exemplo a amostra 1 da tabela 4.1. A composição nominal planejada para a amostra foi $25La_2O_3-10Nb_2O_5-65B_2O_3$. Após a adição de excesso de 12% de H_3BO_3 a composição da mistura de óxidos ficou em $23,2La_2O_3-9,3Nb_2O_5-67,5(2xH_3BO_3)$. A composição da amostra final, recalculada com base no B_2O_3 restante, é de $24,6La_2O_3-9,9Nb_2O_5-65,5B_2O_3$. Em mais duas repetições dessa mesma amostra, obtivemos resultados muito próximos desse primeiro, praticamente iguais se considerarmos possíveis perdas de massa na transferência dos óxidos do almofariz para o cadinho após a homogeneização. Todas as outras amostras apresentaram uma variação de sua composição final com relação a composição nominal de no máximo 0,5% em mol, conforme se verifica nas tabelas 1 e 2, e repetições de uma mesma composição nominal apontam para uma reprodutibilidade da composição final com uma variação nunca superior a 0,04 mol%.

Tabela 4.1: Composição (em mol%) nominal das amostras vítreas na matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ e sua aparência após a preparação.

Amostra	La_2O_3	Nb_2O_5	B_2O_3	Descrição da aparência da amostra
1	25	10	65	Amostra vítrea, incolor e transparente.
2	27	3	70	Amostra vítrea, incolor e transparente.
3	22	20	58	Amostra vítrea recoberta por um filme branco.
4	14	11	75	Amostra vítrea recoberta por um filme branco.
5	31	9	60	Amostra vítrea, incolor e transparente.
6	16	7	77	Amostra vítrea recoberta por um filme branco.
7	31	11	58	Amostra cristalizada.
8	30	11	59	Amostra vítrea, incolor e transparente.
9	27	19	54	Amostra cristalizada.

Três situações são observadas quanto ao aspecto das amostras finais, conforme descrito na tabela 4.1. São elas: a formação do vidro como única fase macroscopicamente perceptível; a formação do vidro recoberto por uma casca branca que se desprende facilmente da amostra, e a formação de um material cristalizado, ou seja, a não obtenção da fase vítrea.

Tabela 4.2: Composições (em mol%) das misturas de óxidos após a adição de excesso de H_3BO_3 e da amostra final após a preparação para as amostras da tabela 4.1.

Amostra	Composição da mistura dos óxidos ^{a)}			Composição final		
	La_2O_3	Nb_2O_5	$(2 \times \text{H}_3\text{BO}_3)$	La_2O_3	Nb_2O_5	B_2O_3
1	23,2	9,3	67,5	24,6	9,9	65,5
2	24,9	2,8	72,3	26,6	2,8	70,6
3	20,6	18,7	60,7	21,9	20,3	57,8
4	12,8	10,1	77,1	14,1	11,2	74,7
5	28,9	8,4	62,7	31,1	8,9	60
6	14,6	6,4	78,9	16,2	6,7	77,1
7	29,0	10,3	60,7	30,8	11,5	57,7
8	28,0	10,3	61,7	29,8	11,2	59
9	25,4	17,8	56,8	27,1	18,8	54,1

As composições listadas acima foram selecionadas de maneira a ajudar a definir os limites do diagrama de fases dos vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$. Sendo assim a amostra 1 foi escolhida com base na nossa experiência com esses vidros, por aparentar ser estável, uma vez que é completamente homogênea e transparente, fácil de se obter e não precisa

passar por recozimento para diminuir as tensões da rede mesmo quando se destina a ser cortada e polida. Algumas amostras, se não forem recozidas, fragmentam-se ao esfriar, ou ao sofrer qualquer tipo de tensão.

Em torno dessa amostra foram escolhidas mais seis composições (amostras 2 a 7) como pode ser observado na figura 4.1. Embora as amostras 5 e 7 estejam bem próximas uma do outra com relação às suas composições, são completamente diferentes quanto a morfologia final. Enquanto a amostra 5 é pertencente a fase vítrea a amostra 7 cristalizou completamente. Isso indica que as composições dessas amostras estão muito perto da fronteira do diagrama de fases. A amostra 8 foi escolhida com uma composição nominal muito próxima às das amostras 5 e 7, e também é vítrea. Também usamos essas amostras para verificar se após a fusão, e após calcularmos a composição real, elas seriam distinguíveis, como de fato são.

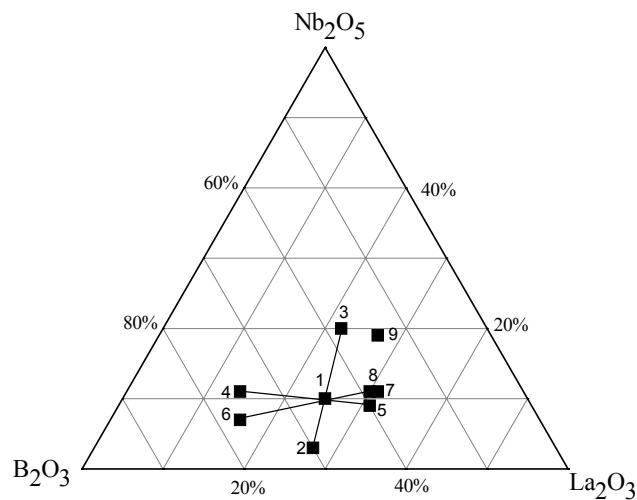


Figura 4.1: Posicionamento das nove amostras iniciais no diagrama de fases da matriz vítrea La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃.

A amostra 9 foi preparada para verificar se a região onde ela se encontra já está fora da faixa de formação de vidro, uma vez que nesse estudo

conseguimos obter amostras vítreas com concentrações elevadas de La_2O_3 (amostras 5 e 8), acima daquelas onde não mais são obtidos vidros para a matriz binária borato de lantânio (entre 20 e 28 mol% de La_2O_3). A amostra não é vítrea, sugerindo que embora a adição de niobato estabilize a matriz e permita aumentar a faixa da concentração do La_2O_3 , para algo em torno de 19 a 30 mol% de La_2O_3 quando de 1 a 11 mol% de Nb_2O_5 estão presentes, em quantidades maiores que 11 mol% passam a ter um efeito de diminuir a quantidade de La_2O_3 que pode ser adicionado ao vidro.

A partir desse estudo e com mais algumas amostras de sua autoria, a aluna de iniciação científica Marina Soares Leite completou o diagrama de fases dessa matriz vítrea, confirmando em seus estudos a ocorrência de três diferentes regiões para a formação das amostras (conforme apresentamos no tópico 2.1).

4.2 Luminescência e transferência de energia em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

A luminescência dos vidros $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(}75-x\text{)B}_2\text{O}_3$ é muito similar a dos vidros $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(}81-x\text{)B}_2\text{O}_3$ ² em todos os aspectos, excetuando-se as bandas de excitação. Como um exemplo representativo, a figura 4.2 mostra os espectros de emissão e excitação da amostra $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3$ a 4,2 K. O máximo de emissão ocorre por volta da mesma posição que na amostra $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$ (próximo a 510 nm), e que o máximo de excitação é deslocado para menores comprimentos de onda (265 nm), isso aumenta o deslocamento de stokes Δ_{ST} para 18000 cm^{-1} .

² A. C. V. de Araújo, I. T. Weber, W. D. Fragozo, e C. de Mello Donegá, *J. Alloys Comp.*, **275-277** (1998) 738.

Outra diferença é a presença na banda de emissão de um ombro em 570 nm, cuja intensidade aumenta sob excitação em maiores comprimentos de onda.

A observação da luminescência do niobato implica em um considerável grau de ordenação a curta e média distância nessa matriz vítrea. Considerando os espectros de absorção e luminescência², e os dados na literatura para niobatos cristalinos³ apresentados na tabela 4.3, sugerimos que para 1 mol% de Nb₂O₅ os grupos NbO₆ podem ser condensados como cadeias simples de octaedros compartilhados pelos vértices com o átomo de nióbio fora de centro com relação aos oxigênios axiais. Assim, denominando os oxigênios axiais como O₁ e O₂ temos que o comprimento de ligação Nb–O₁ diferente do comprimento de ligação O₂–Nb (0.177 vs. 0.210 nm) levando a aproximadamente unidades NbO₅ isoladas³. À medida que a concentração de Nb(V) aumenta essas cadeias simples e/ou unidades NbO₅ podem condensar em cadeias duplas de NbO₆ octaedros compartilhados pelos vértices conectados em pares que compartilham arestas³.

³ H. C. G. Verhaar, H. Donker, G. J. Dirksen, M. J. J. Lammers, G. Blasse, C. C. Torardi e L. H. Brixner, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 20.

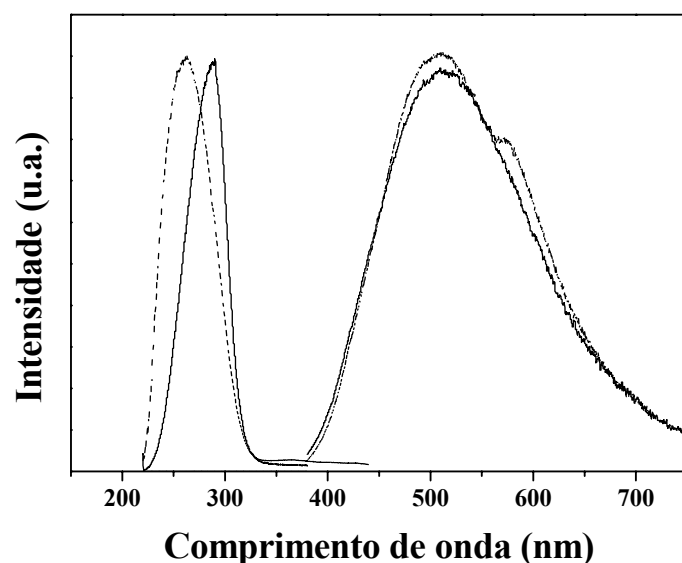


Figura 4.2: Espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 260$ nm) e excitação ($\lambda_{em} = 500$ nm) dos vidros $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3$ (linha tracejada) e $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$ (linha contínua) a 4,2 K. As intensidades foram normalizadas.

Tabela 4.3. Espectroscopia e propriedades estruturais de niobatos cristalinos e vidros. Máximo de absorção, $\lambda_{abs(max)}$, emissão, $\lambda_{em(max)}$, e excitação, $\lambda_{exc(max)}$, comprimentos de onda (nm) e deslocamento de Stokes, Δ_{ST} (cm^{-1})

Estrutura	$\lambda_{abs(max)}$	$\lambda_{em(max)}$	$\lambda_{exc(max)}$	Δ_{ST}
$\alpha\text{-LaNb}_3\text{O}_9$ – cadeias duplas de octaedros NbO_6 compartilhando vértices conectados em pares compartilhando arestas com $\text{Nb-O-Nb} = 130\text{-}150^\circ$.	320	535	310	14000
$\alpha\text{-NbPO}_5$ - NbO_6 octaédricos compartilhando vértices com $\text{Nb-O} = 0,177$ nm (niobil) e $\text{O-Nb} = 0,210$ nm levando a aproximadamente NbO_5 isolados ³ .	--	490	260	18000
$19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3$	282	490	280	15300
$19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$	--	510	290	14800
$19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}61\text{B}_2\text{O}_3$	330	570	340	11800
$25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3$	--	510	265	18100

Esse aumento nas cadeias causa um deslocamento da absorção para menores energias e um aumento na migração de energia, consistente com os valores observados para os comprimentos de onda de emissão e excitação para as amostras $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}80\text{B}_2\text{O}_3$, $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$ e $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}61\text{B}_2\text{O}_3$ (tabela 4.3). A luminescência pode ser atribuída ao aprisionamento da migração de energia por alguns grupos NbO_6 dentro da sub-rede de niobato, embora a maioria dos grupos decaia não radiativamente. A emissão em comprimentos de onda mais longos pode ser atribuída a grupos extrínsecos⁴ (grupos niobato faltando um oxigênio ou em sítios cercados por grupos borato). Devido aos vidros apresentarem desordem a longas distâncias existem muitas cadeias segmentadas e grupos extrínsecos com geometrias ligeiramente diferentes, dando origem a uma dependência da emissão com o comprimento de onda de excitação como ilustrado na figura 4.3. No que diz respeito à luminescência, o aumento da concentração de La^{3+} parece conduzir ao rompimento das cadeias duplas em cadeias simples condensadas pelos vértices, originando alguns grupos niobil e grupos NbO_6 com íons Nb(V) fora do centro, o que é consistente com os resultados da luminescência para as amostras $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$ e $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3$ (tabela 4.3).

⁴ G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 72.

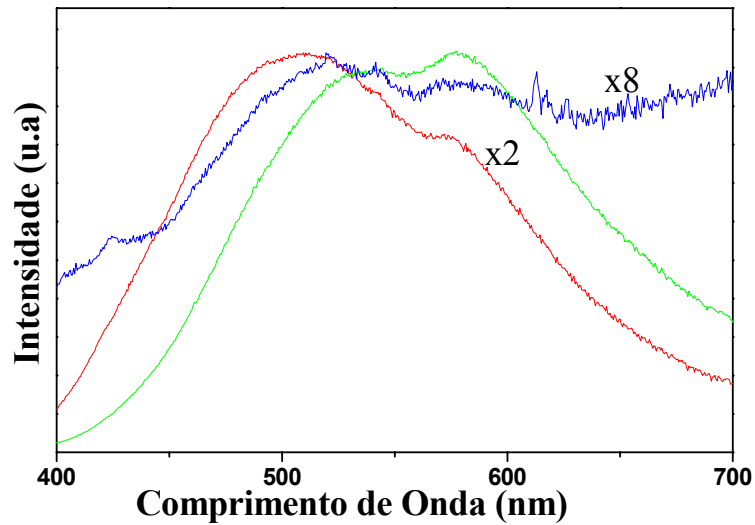


Figura 4.3: Espectros de emissão para a amostra vítrea de composição $25\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5-65\text{B}_2\text{O}_3$ a 4,2 K, sob excitação em 260 nm (x2), 300 nm e 340 nm (x8).

As amostras vítreas $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ dopadas com íons lantanídeos opticamente ativos apresentam a luminescência característica desses íons, nominalmente, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, $J = 0-4$ para o íon európio, Eu^{3+} , e as transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$, $J = 15/2-11/2$ para o disprósio, Dy^{3+} , sob excitação no UV, além da emissão do niobato. Resultados representativos para esses espectros de emissão são apresentados na figura 4.4 com as respectivas atribuições das transições.

Amostras de vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Ln}^{3+}$ e $\text{CaO-Na}_2\text{O-L}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Ln}^{3+}$ também foram investigadas para comparação. Os espectros de emissão dos íons Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Dy) são essencialmente idênticos para todas essas matrizes vítreas.

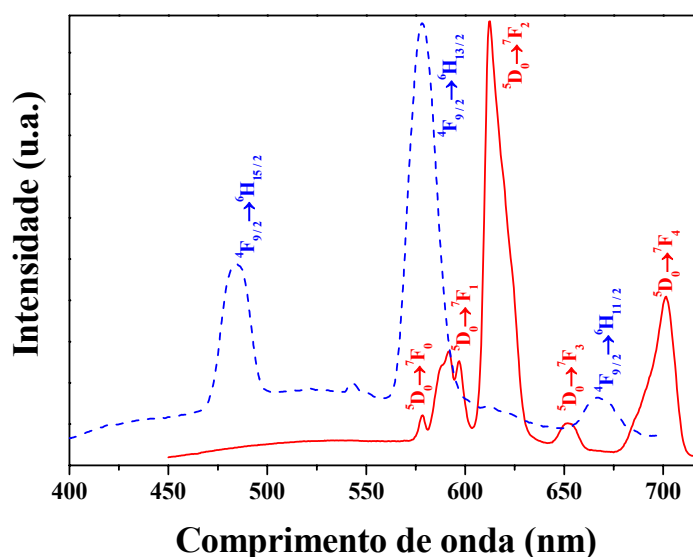


Figura 4.4: Espectro de luminescência do Eu^{3+} no vidro $24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}18\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}57\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Eu}_2\text{O}$ (linha contínua) e do Dy^{3+} no vidro $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (linha tracejada) sob excitação em 290 nm.

Os espectros de excitação da emissão do Eu^{3+} nas amostras vítreas $24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Eu}^{3+}$ e $4\text{CaO}\text{-}2\text{Na}_2\text{O}\text{-}16\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{:}3\text{Eu}^{3+}$ são mostrados na Figura 4.5, e consistem nas várias linhas $f\text{-}f$ e em uma banda larga na região do UV. Para o Eu^{3+} em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}\text{-}\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\text{B}_2\text{O}_3$, figura 4.5a, essa banda larga é atribuída a transição de transferência de carga, que tem sido mostrado como um estado supressor da luminescência⁵. Para o Eu^{3+} em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-}\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}\text{B}_2\text{O}_3$, figura 4.5b, contudo, essa banda larga não pode ser atribuída somente como a transição de transferência de carga do Eu^{3+} . A comparação com o espectro de excitação da emissão do niobato na mesma amostra vítrea, figura 4.5c, mostra que a banda larga observada no espectro de excitação da emissão do Eu^{3+} na amostra vítrea

⁵ J. W. M. Verwey e G. Blasse, *Mat. Chem. Phys.*, **25** (1990) 91.

$24\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5-65\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}^{3+}$ parece muito com a banda de excitação dos grupos niobato. Isso indica que existe um processo de transferência de energia entre os grupos niobato e os íons Eu^{3+} em vidros $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$, contudo o processo não parece ser muito eficiente, uma vez que a banda é apenas ligeiramente mais intensa que as linhas $f-f$.

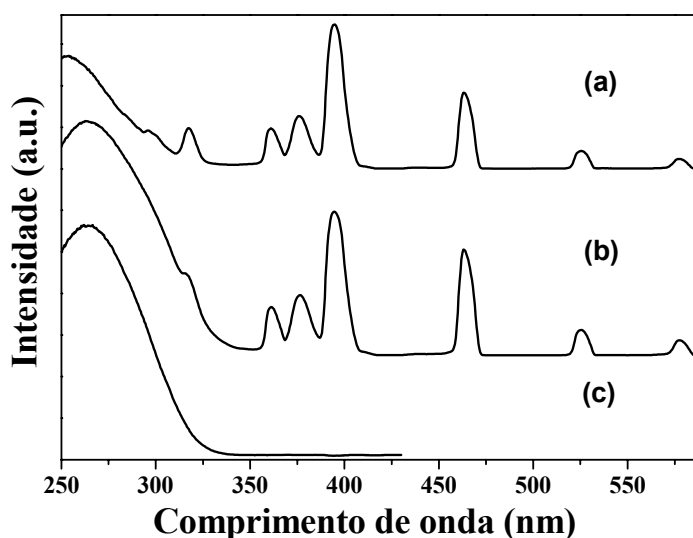


Figura 4.5: Espectro de excitação do íon Eu^{3+} na amostra vítrea de composição $4\text{CaO}-2\text{Na}_2\text{O}-16\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3:3\text{Eu}_2\text{O}_3$ monitorando a emissão em 614 nm (a); e espectros de excitação do íon Eu^{3+} monitorando a emissão em 613 nm (b) e dos grupos niobato monitorando emissão em 500 nm (c) numa amostra vítrea de composição $24\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5-65\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$

Por outro lado, o espectro de excitação da emissão do íon Dy^{3+} , mostrado na Figura 4.6, consiste somente das linhas $4f$, e são idênticos para os vidros $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Esses resultados sugerem a inexistência de transferência de energia dos grupos niobato para os íons Dy^{3+} .

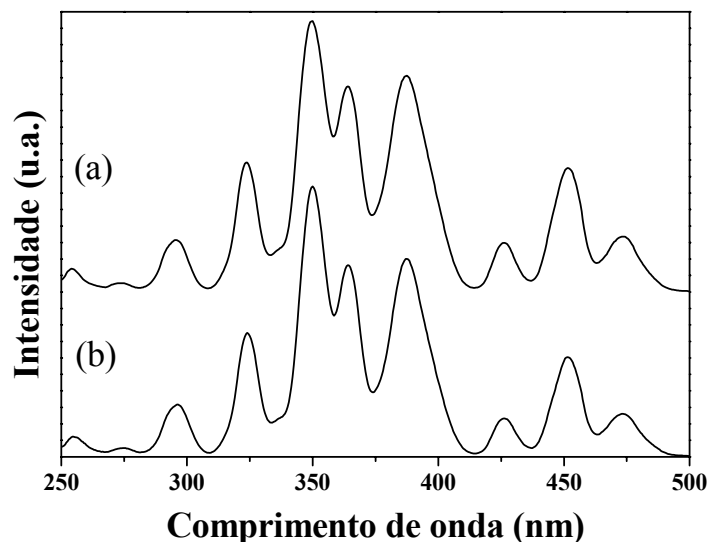


Figura 4.6: Espectros de excitação obtidos a 4,2 K da emissão ${}^4F_{9/2}$ do Dy^{3+} em vidros (a) $19La_2O_3-20Nb_2O_5-60B_2O_3:1Dy_2O_3$ e (b) $4CaO-2Na_2O-18La_2O_3-75B_2O_3:1Dy_2O_3$.

A diferença no comportamento dos íons Eu^{3+} e Dy^{3+} pode ser explicada pela presença do estado de transferência de carga para o Eu^{3+} nessa região do espectro. Assumindo que a transferência de energia dos estados excitados dos niobatos para os íons Ln^{3+} ocorrem por interação de dipolo elétrico, ela seria ativa a distâncias muito maiores (até 3 nm) para o íon Eu^{3+} se estados de transferência de carga forem envolvidos⁶. Por outro lado, se os estados aceitadores forem estados $4f$, então a transferência de energia só poderia ser ativa até cerca de 0,5-0,8 nm⁶.

Os tempos de decaimento a temperatura ambiente da emissão dos estados excitados dos íons Eu^{3+} (5D_0) e Dy^{3+} (${}^4F_{9/2}$) para algumas amostras vítreas selecionadas são apresentadas na Tabela 4.4. Para a emissão do Eu^{3+} em vidros $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$ os tempos de decaimento são independentes da

⁶ G. Blasse e B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1994, pg. 93

concentração do lantanídeo (até 3 mol%). Isso implica que processos de transferência de energia inter-Eu³⁺ são desprezíveis nas amostras investigadas, como era esperado devido à concentração relativamente baixa de Eu³⁺ e a defasagem entre os níveis de energia imposta pela desordem dos vidros⁶.

Por outro lado, o tempo de decaimento para a emissão do íon Dy³⁺ em vidros La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃ são fortemente dependentes da concentração dos lantanídeos, diminuindo quando essa concentração aumenta. Esse efeito é atribuído à relaxação cruzada entre pares de Dy³⁺, como por exemplo, o processo (⁶H_{15/2}, ⁴F_{9/2}) → (⁶H_{9/2}, ⁶F_{1/2})⁶ e também é observado para vidros CaO-Na₂O-La₂O₃-B₂O₃. Esses processos de relaxação cruzada são observados especialmente a baixas concentrações, por exemplo, 18,5La₂O₃-1Nb₂O₅-80B₂O₃:0,5Dy³⁺, sugerindo que os íons Dy³⁺ tem uma tendência em formar pares ou existem domínios ricos em Ln³⁺ nesses vidros.

Tabela 4.4: Tempos de decaimento para as emissões dos íons Eu³⁺ (⁵D₀) e Dy³⁺ (⁴F_{9/2}) a temperatura ambiente.

Amostra	[Ln ³⁺] (mol%)	τ (ms)
La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ :Dy ³⁺	0,1	0,420
	0,5	0,330
	3	0,160
	5	0,100
La ₂ O ₃ -CaO-Na ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ :Dy ³⁺	0,1	0,690
La ₂ O ₃ -Nb ₂ O ₅ -B ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0,1	1,20
	1	1,15
	3	1,20
La ₂ O ₃ -CaO-Na ₂ O-B ₂ O ₃ :Eu ³⁺	0,1	1,50

4.3 Os sistemas $\text{LaNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ como modelo para transferência de energia

Com o objetivo de melhor compreender os mecanismos de transferência de energia nos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ resolvemos estudar um sistema modelo cristalino e compará-lo com os vidros. O $\text{LaNbO}_4:\text{Ln}^{3+}$ foi escolhido para esse estudo por apresentar luminescência eficiente para niobato mesmo a temperatura ambiente, o que facilita a medida. Os tempos de decaimento do estado excitado e as taxas de transferência de energia niobato \rightarrow Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Dy) foram obtidos assumindo dependência exponencial, e estão apresentados na tabela 4.5.

A partir das medidas do tempo de vida τ , podemos obter a taxa de decaimento total efetiva, A_{tot} . Assumindo que A_{tot} é a soma das taxas de todos os processos que contribuem para a depopulação do estado excitado, ou seja: $A_{\text{tot}} = A_{\text{R}} + A_{\text{NR}}$ para as amostras não dopadas, onde A_{R} é a taxa de decaimento radiativo efetiva e A_{NR} é a taxa de decaimento não radiativo total efetiva; e $A_{\text{tot}} = A_{\text{R}} + A_{\text{NR}} + A_{\text{TE}}$, para os vidros dopados, podemos determinar o termo A_{TE} referente ao processo de transferência de energia do niobato para o íon lantanídeo opticamente ativo.

É importante percebermos que A_{R} e A_{NR} não dependem da concentração do íon ativo enquanto A_{TE} , que depende da distância entre os íons, vai aumentar com o aumento da concentração do dopante. Logo, ao realizarmos experimentos de medida de tempo de vida do estado excitado, amostras com maior concentração de dopante apresentarão menor tempo de vida (τ), uma vez que terão uma maior taxa de transferência de energia.

Tabela 4.5: Tempos de decaimento (τ) do estado excitado do niobato e taxas de transferência de energia niobato \rightarrow Ln³⁺ (A_{TE}) em cristalitos de LaNbO₄ dopado com Eu³⁺ e Dy³⁺. Excitação a 266 nm.

[Eu ³⁺] (mol%)	τ (μ s)	A_{TOT} (s ⁻¹)	A_{TE} (s ⁻¹)	[Dy ³⁺] (mol%)	τ (μ s)	A_{TOT} (s ⁻¹)	A_{TE} (s ⁻¹)
0	450	2,22x10 ³	--	0	440	2,27x10 ³	--
1	335	2,98x10 ³	760	1	345	2,90 x10 ³	630
2	265	3,77x10 ³	1550	2	300	3,33 x10 ³	1060
5	325	3,08x10 ³	860	5	290	3,45 x10 ³	1180
10	226	4,42x10 ³	2200	10	270	3,70 x10 ³	1430
15	160	6,25x10 ³	4030	15	280	3,57 x10 ³	1300

O processo de transferência de energia acentua-se muito mais rapidamente para as amostras dopadas com Eu³⁺ do que para as amostras dopadas com Dy³⁺.

A determinação da distância crítica para a transferência de energia pode ser feita para processos que obedecem a uma cinética de primeira ordem a partir do ajuste da equação de Inokuti-Hirayama^{7,8,9} à curva experimental do decaimento do estado excitado. Essa equação é válida para processos de transferência de energia onde ocorra uma distribuição aleatória de doadores e aceitadores em um retículo isotrópico e descreve a dependência temporal da intensidade de emissão do doador na presença do aceitador como sendo:

$$I(t) = I_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{N_a}{N_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{3/s} \right] \quad (4.1)$$

⁷ M. Inokuti e F. Hirayama, *J. Chem. Phys.*, **43** (1965) 1978

⁸ H. Dornauf e J. Heber, *J. Lumi.*, **22** (1980) 1

⁹ W. van Schaik e G. Blasse, *J. Lumi.*, **62** (1994) 203

onde $s = 6, 8, 10, \dots$ dependendo do tipo de interação multipolar, τ_0 é o tempo de decaimento radiativo, N_a é o número de íons aceitadores por unidade de volume e N_0 é o número crítico de íons aceitadores dado por:

$$(N_0)^{-1} = \frac{4}{3} \pi R_c^3 \quad (4.2)$$

onde R_c é a distância crítica para a transferência de energia.

O ajuste da equação de Inokuti-Hirayama⁷⁻⁹ nas curvas de decaimento das amostras $\text{LaNbO}_4:1\text{Eu}^{3+}$ e $\text{LaNbO}_4:1\text{Dy}^{3+}$ foi realizado utilizando-se o programa Origin 5.0. Para que as distâncias críticas da transferência de energia pudessem ser estimadas, assumimos que o mecanismo de transferência de energia se dá por interação dipolo-dipolo ($s = 6$) e rescrevemos a equação 4.1 como sendo

$$I(t) = I_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_0} - Nt^{1/2}\right] \quad (4.3)$$

$$\text{onde } N = \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \frac{N_a}{N_0 \tau_0^{1/2}}. \quad (4.4)$$

O número de íons aceitadores por unidade de volume (N_a) foi obtido a partir do produto do número de íons La^{3+} por unidade de volume no LaNbO_4 ($1,2 \times 10^{22}$ íons/cm³) pela concentração do dopante (1%); τ_0 é obtido do próprio ajuste, no primeiro termo da equação 4.3, e $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi} \cong 1,77245$.

Como a baixas concentrações de dopantes o decaimento não-radiativo pode ser desprezado, podemos aproximar τ para a amostra não dopada como sendo o valor experimental de τ_0 . Assim sendo, uma boa evidência de que o ajuste funciona é que o valor previsto para τ_0 para as amostras com 1% de dopante, mostrados na Tabela 4.6, é muito próximo aos valores experimentais de τ para as amostras não dopadas na tabela 4.5 (450 e 440 μs para medidas

realizadas com o mesmo alinhamento ótico usado nas amostras das séries dopadas com Eu^{3+} e Dy^{3+} , respectivamente).

Tabela 4.6: Distância crítica para a transferência de energia Niobato \rightarrow Ln $^{3+}$

Amostra	$\tau_{\text{RAD}}(\mu\text{s})$	N_a (íons/cm 3)	R_c (Å)
LaNbO $_4$:1Eu $^{3+}$	460	$1,2 \times 10^{20}$	8,0
LaNbO $_4$:1Dy $^{3+}$	420	$1,2 \times 10^{20}$	6,6

Nota-se que a distância crítica para a transferência de energia niobato \rightarrow Ln $^{3+}$ é maior para o Eu^{3+} que para o Dy^{3+} . Assim, supondo que para as amostras vítreas da matriz La $_2$ O $_3$ -Nb $_2$ O $_5$ -B $_2$ O $_3$ exista uma ordem de curta distância similar ao cristal LaNbO $_4$, nas amostras dopadas com Eu^{3+} a transferência de energia poderia ser ativa em distâncias Nb-Ln $^{3+}$ de até 8,0 Å enquanto para Dy^{3+} a distância Nb-Ln $^{3+}$ não poderia ser superior a 6,6 Å. Se o íon dopante se situar numa distância do nióbio entre 6,6 e 8,0 Å observaríamos a transferência de energia apenas para o íon Eu^{3+} , como de fato observamos.

4.4 Espectroscopia vibracional dos vidros La $_2$ O $_3$ -Nb $_2$ O $_5$ -B $_2$ O $_3$

A espectroscopia no infravermelho (IV) foi realizada para ajudar na identificação da estrutura da matriz vítrea La $_2$ O $_3$ -Nb $_2$ O $_5$ -B $_2$ O $_3$. A figura 4.7 apresenta os espectros IV das amostras com 1, 5, 10, 15 e 20 mol% de Nb $_2$ O $_5$ a 20 mol% de La $_2$ O $_3$. As figuras 4.8 e 4.9 trazem os espectros das amostras com as mesmas concentrações de Nb $_2$ O $_5$ a 24 e 28 mol% de La $_2$ O $_3$, respectivamente.

À primeira vista todos esses espectros parecem ser compostos de três bandas largas na região de 400 a 1700 cm^{-1} . Uma observação mais detalhada revela a presença de várias estruturas que se sobrepõem compondo essas bandas, como pode ser observado nos detalhes das figuras 4.7 e 4.8. Nem todas essas estruturas são atribuídas a modos vibracionais distintos. Algumas delas têm origem na falta de homogeneidade na cadeia do vidro, gerando grupos levemente diferentes e por isso com a mesma transição vibracional ocorrendo em posições um pouco deslocadas.

As atribuições foram feitas com base em dados da literatura, comparação da intensidade relativa dos picos ao longo das séries de amostras e pela previsão obtida por cálculos teóricos de frequências vibracionais de agregados com estruturas similares as esperadas nos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$. A tabela 4.7 apresenta essas atribuições.

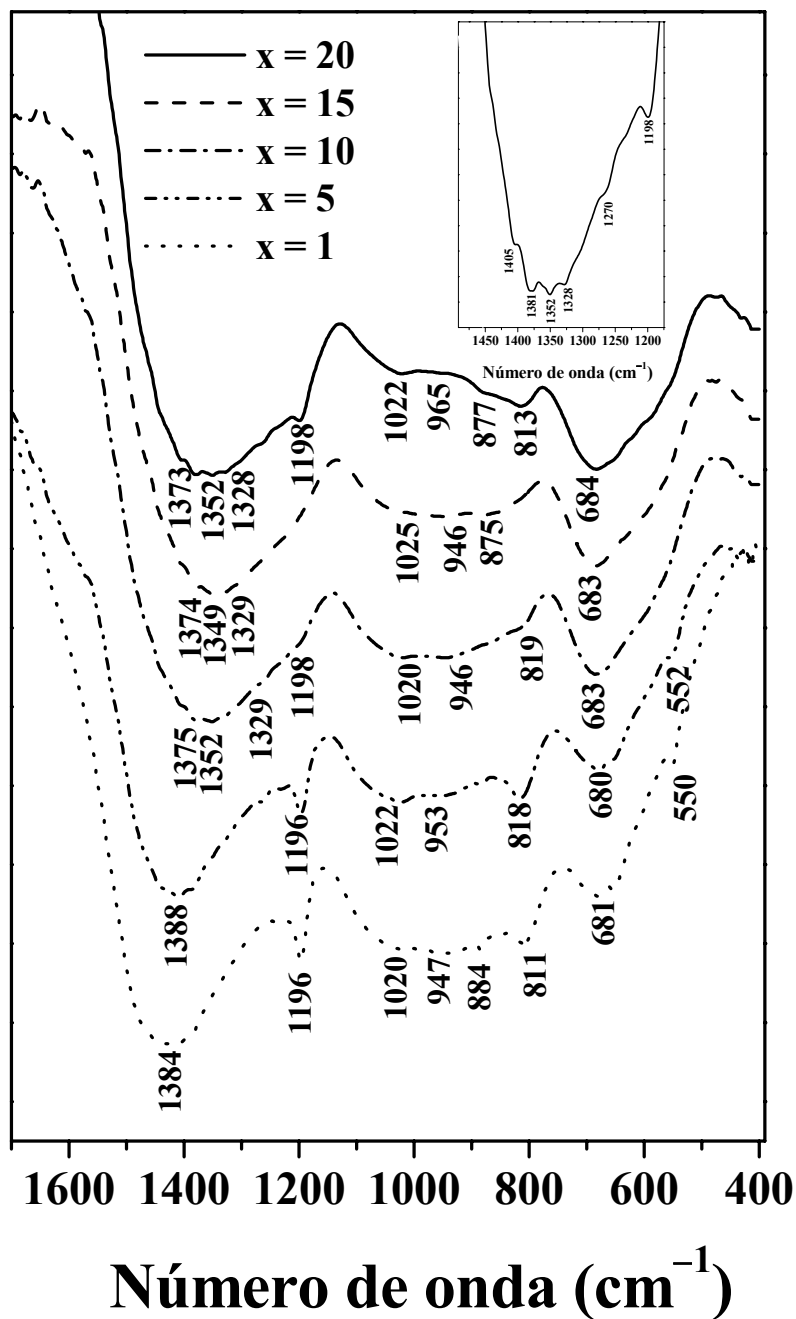
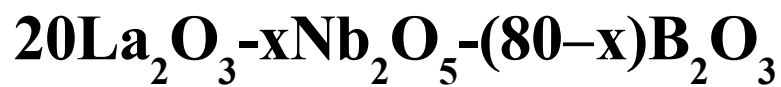


Figura 4.7: Espectro vibracional das amostras com 20 mol% de La₂O₃.

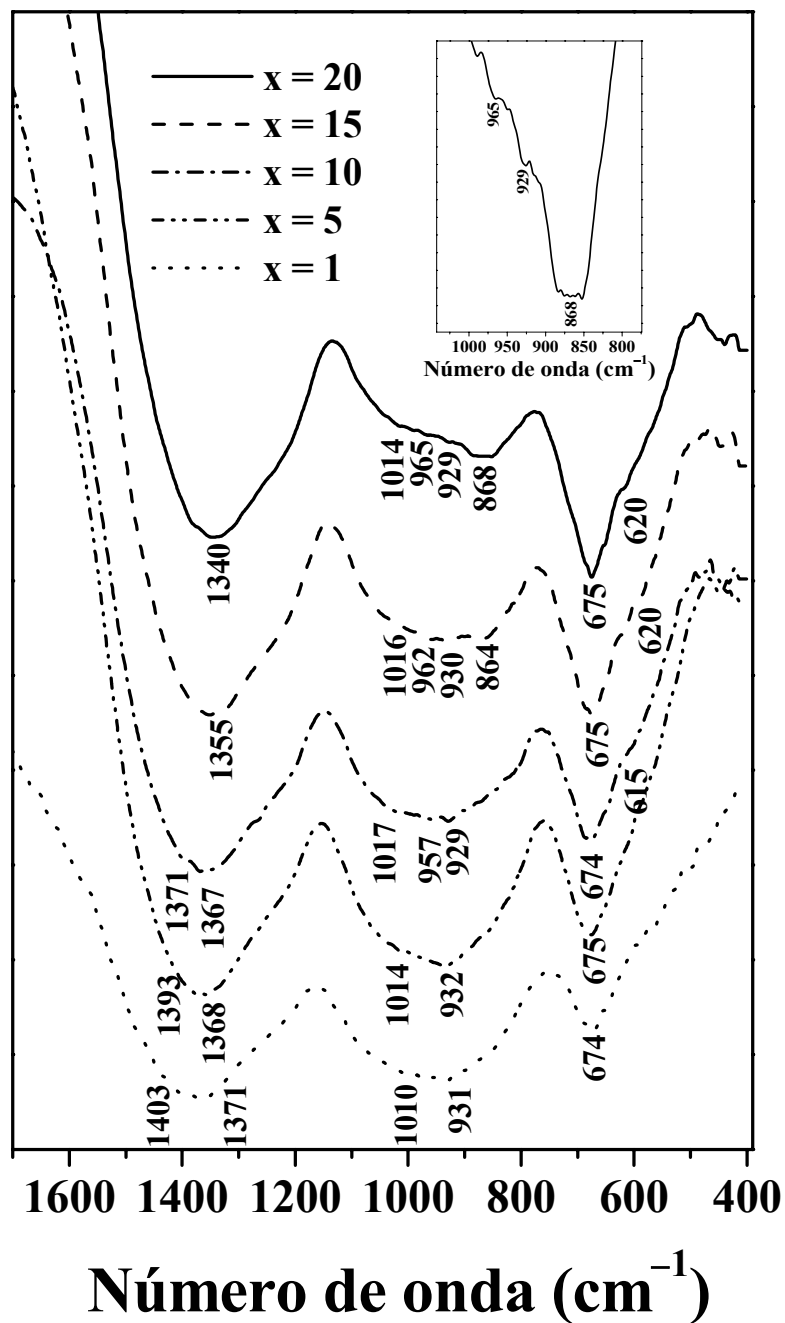
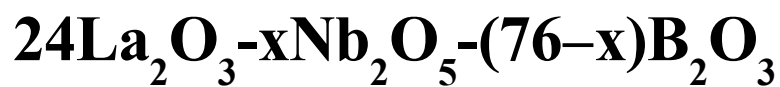


Figura 4.8: Espectro vibracional das amostras com 24 mol% de La₂O₃.

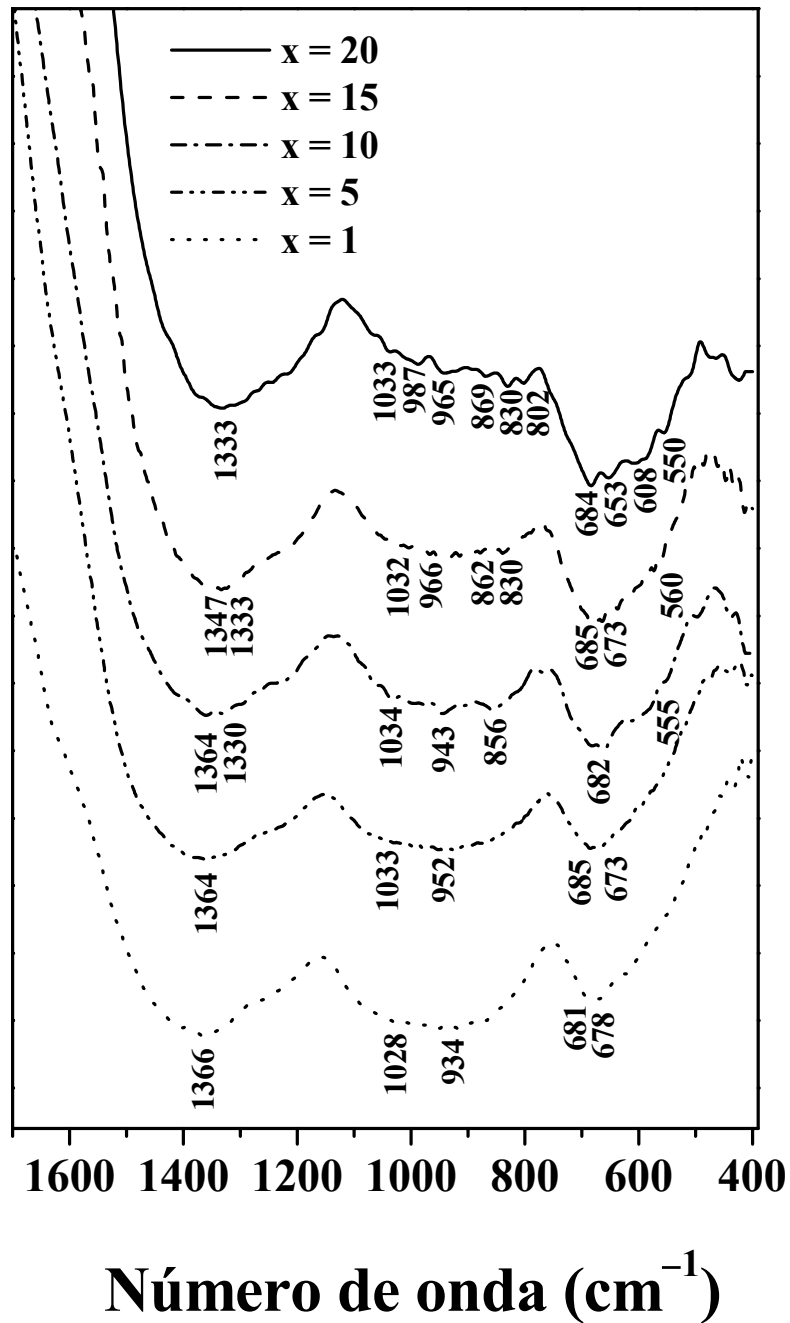
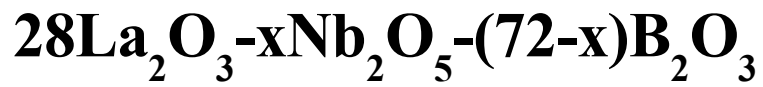


Figura 4.9: Espectro vibracional das amostras com 28 mol% de La_2O_3 .

Tabela 4.7: Assinalamento dos espectros vibracionais dos vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

Atribuição	Posição do pico (cm^{-1})	Na literatura (cm^{-1})	Calculado (cm^{-1})
Estiramentos B–O em grupos BO_3	1.330-1.400	1.220, 1.330 e 1.440 ¹¹	1490-1320
Estiramentos B–O em grupos BO_4	960-1030	900-1.040 ^{10,11}	1138, 1101 e 965
Pares de grupos niobato conectados pela aresta.	800-860	850 ^{10,11}	800
	550-560	500 ^{10,11}	530
Estiramento Nb–O nos oxigênios terminais de grupos NbO_6 ligados a quatro grupos BO_3 .	670-685	—	682
Cadeias de grupos niobato conectados pelo vértice	608-620	700 e 620 ^{10,11}	660

A tabela 4.8 apresenta as relações de intensidades \mathbf{R}^{20} , \mathbf{R}^{24} e \mathbf{R}^{28} entre as vibrações em ~ 1020 (atribuída a estiramentos B-O em BO_4) e $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ (atribuída a estiramentos NbO_6), para as amostras com 20, 24 e 28 mol% de La_2O_3 , respectivamente. Podemos perceber um aumento na intensidade das bandas em $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ com relação a intensidade do sinal em $\sim 1020 \text{ cm}^{-1}$ a medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta no vidro (figura 4.7-4.9), o que leva a um aumento no valor das relações de intensidade (tabela 4.8). Esse comportamento é consistente com a proposição de que os grupos NbO_6 estão substituindo os grupos BO_4 nas cadeias.

¹⁰ M. Tatsumisago, A. Hamada, T. Minami e M. Tanaka, *J. Non-Cryst. Solids*, **56** (1983) 423

¹¹ Wang Z., Sui B., Wang S. e Liu H., *J. Non-Cryst. Solids*, **80** (1986) 160

Tabela 4.8: Relação de intensidades entre as transições em torno de 1020 cm^{-1} e as transições em torno de 680 cm^{-1} para as amostras a 20 mol% de La_2O_3 (R^{20}), 24 mol% de La_2O_3 (R^{24}), e 28 mol% de La_2O_3 (R^{28}).

	R^{20}	R^{24}	R^{28}
1	0,87	0,96	0,94
5	0,95	0,98	1,05
10	1,02	1,02	1,15
15	1,08	1,10	1,16
20	1,15	1,15	2,08

A substituição dos grupos BO_4 , que são tetraédricos, por grupos NbO_6 , octaédricos, deve levar a formação de oxigênios não compartilhados¹², o que estaria de acordo com a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) para amostras com maior quantidades de Nb_2O_5 , conforme observado em outros trabalhos de nosso grupo¹³. Essa diminuição da T_g ocorreria em função da diminuição do grau de reticulação da rede vítrea devido à presença desses oxigênios terminais.

A banda que aparece na região de 1330 a 1400 cm^{-1} (atribuída aos estiramentos B–O de grupos BO_3) deslocamento-se sistematicamente para menores energias com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , indicando que a força da ligação B–O nesses grupos diminui a medida que mais grupos NbO_6 são introduzidos na rede.

A técnica de espectroscopia Raman também foi utilizada para investigar a estrutura das amostras vítreas através de seus modos vibracionais. Observou-se a sobreposição dos espectros Raman e de emissão (luminescência) das amostras. Como o equipamento Raman não dispunha de fonte de excitação (laser) em outra região espectral não foi possível contornar esse problema.

¹² A. C. V. de Araújo, Monografia de Graduação, DQF-UFPE, 1996

¹³ M. S. Leite, Monografia de Graduação, DQF-UFPE, 2001

A figura 4.10 mostra um conjunto de espectros Raman para amostras com 20 e 24 mol% de La_2O_3 . Os picos em torno de 380 e 850 cm^{-1} são atribuídos a linhas Raman uma vez que não ocorrem no espectro de emissão das amostras obtido com fonte de menor intensidade (figura 4.2).

A estrutura em 363 e 387 cm^{-1} pode ser atribuída a estiramentos Nb–O em NbO_6 octaédricos, uma vez que um pico em 340 cm^{-1} é observado¹⁴ em espectros Raman do Nb_2O_5 . Já a estrutura entre 830 e 868 cm^{-1} não pode ser atribuída com segurança. Um pico na região de 820 a 880 cm^{-1} é observado em espectros Raman de vidros borato de lantânio¹¹, sendo atribuídas a estiramentos B–O (oxigênios ponte) em piroboratos. Por outro lado, esse sinal ocorre na mesma faixa em que verificamos o sinal de octaedros conectados pela aresta, que pode ser ativo no Raman.

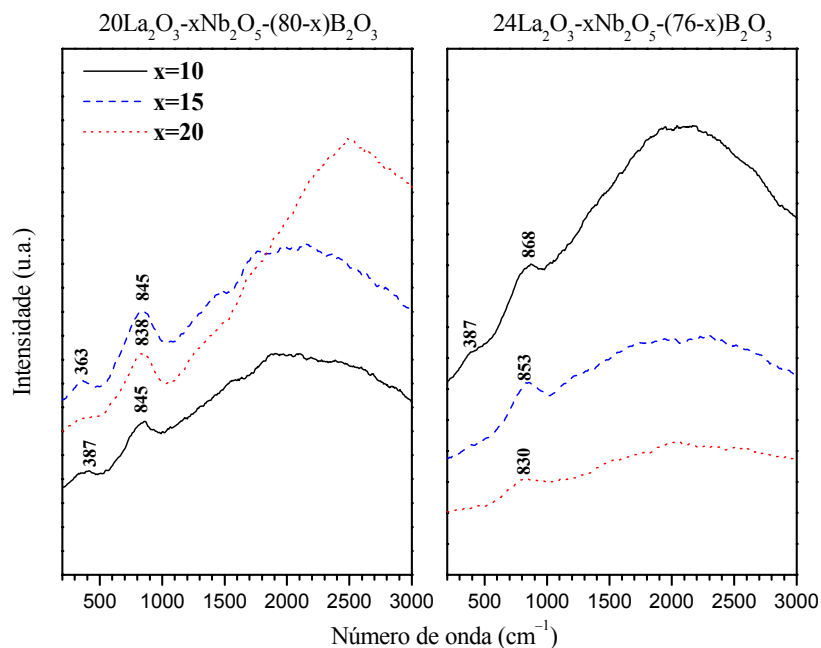


Figura 4.10: Espectros Raman obtidos com excitação laser (Ar) em 488 nm de amostras vítreas da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

¹⁴ Z. Wang, B. Sui, S. Wang, H. Liu, *J. Non-Cryst. Solids*, **80** (1986) 160

4.5 Estudo dos sistemas modelo: Luminescência de niobatos cristalinos

Realizamos cálculos *ab initio*, usando o programa Gaussian 98, em um agregado do cristal K_2NbOF_5 , conforme descrito no tópico 3.6.3. O grupo de interesse, $NbOF_5^{2-}$, não aparece completo na cela unitária, sendo gerado apenas devido à junção de duas celas¹, uma vez que partes de seus átomos estão localizadas sobre a face conforme mostrado na figura 4.11.

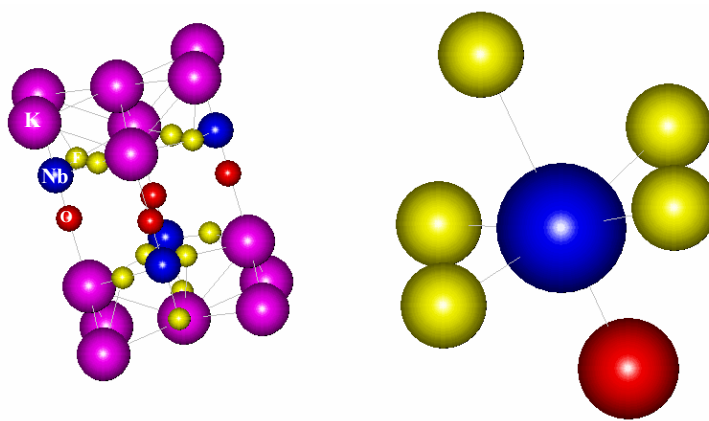


Figura 4.11: Cella unitária do K_2NbOF_5 (a esquerda) e agregado $NbOF_5^{2-}$ (a direita)

Os espectros são calculados utilizando-se o método CIS que não recupera a correlação eletrônica. Por essa razão os espectros obtidos são fortemente deslocados para menores comprimentos de onda e os resultados não são quantitativamente adequados. Ainda assim uma análise qualitativa desses resultados pode ser realizada.

O efeito da utilização de funções de bases difusas e polarizadas no cálculo dos espectros foi avaliado. Foram feitos cálculos utilizando-se bases 6-31G, 6-31+G (com inclusão de funções difusas), 6-31G(d) (inclusão de funções polarizadas) e 6-31+G(d) (com funções difusas e polarizadas) para os átomos de oxigênio e flúor.

¹ G.Z. Pinsker; *Sov. Phys. Crystallogr.* 11(1967)634

Como podemos observar na figura 4.12, o aspecto geral do espectro não apresenta uma grande variação com a mudança das funções de base usadas para descrever os átomos de oxigênio e flúor. Porém, se observarmos os estados obtidos no cálculo, apresentados na tabela 4.9, e reconstruirmos os espectros com uma largura de linha mais estreita, a fim de separar as linhas que compõem as bandas (figura 4.12), podemos observar algumas variações.

A adição de funções difusas praticamente não faz diferença para as posições das linhas no espectro, uma vez que o comprimento de onda calculado para os estados não difere por mais de dois nanômetros (tabela 4.9). Já a força do oscilador é aumentada em algumas transições pela adição de funções de base difusas, levando a obtenção de um espectro com estruturas mais bem definidas quando comparado ao espectro obtido com bases 6-31G (figura.4.12 (a) e (b)).

Já a adição das funções polarizadas desloca o espectro para valores menores de comprimento de onda nos primeiros nove estados. Nos demais, embora essa tendência ainda se verifique, as alterações já não são tão significativas (tabela 4.9). Assim como no caso das funções difusas, algumas transições são mais sensíveis à inclusão de funções polarizadas que outras, no tocante a variações na força do oscilador. Como resultado obtemos um espectro mais bem definido que o obtido com bases 6-31G e ligeiramente deslocado para maiores energias.

Esses efeitos são observados de maneira aditiva quando o conjunto de funções de bases que inclui tanto funções difusas quanto polarizadas são utilizados (figura 4.12 (d)) (tabela 4.9).

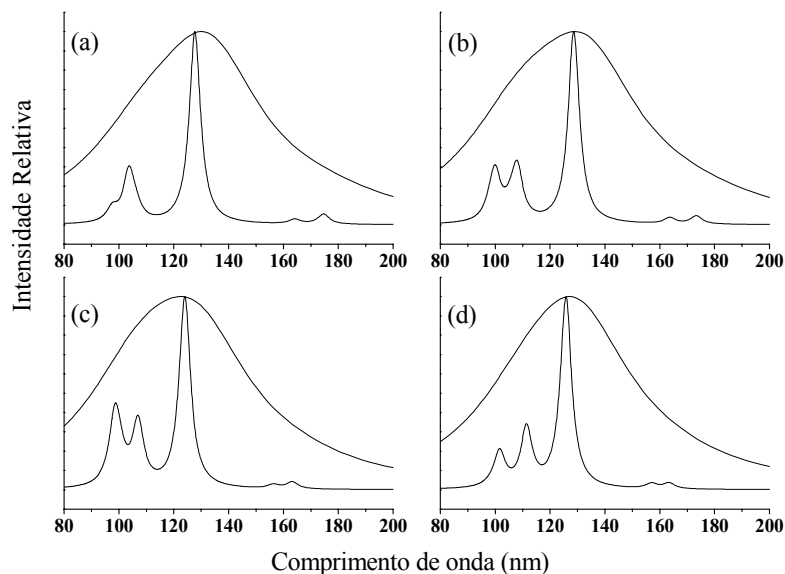


Figura 4.12: Espectros calculados com o método CIS variando as funções de base para os átomos de oxigênio e flúor: (a) 6-31G, (b) 6-31+G, (c) 6-31G(d) e (d) 6-31+G(d). A base para o níbio é SBK com ECP.

Tabela 4.9: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f.o.) calculados com o método CIS variando-se a função de base sobre os átomos de oxigênio e flúor. A base do níbio é a ECP-SBK.

Estado Eletrônico	6-31G		6-31+G		6-31G(d)		6-31+G(d)	
	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.
1	192,59	0,0000	191,58	0,0000	179,64	0,0000	180,40	0,0000
2	183,84	0,0000	183,13	0,0000	173,00	0,0000	173,84	0,0000
3	183,63	0,0000	182,96	0,0000	172,84	0,0000	173,70	0,0000
4	174,63	0,0022	173,32	0,0022	163,16	0,0018	163,37	0,0019
5	174,58	0,0022	173,27	0,0022	163,12	0,0018	163,33	0,0019
6	164,08	0,0011	163,60	0,0018	156,33	0,0011	157,00	0,0018
7	164,07	0,0011	163,58	0,0018	156,32	0,0011	156,98	0,0018
8	149,96	0,0000	149,49	0,0000	143,32	0,0000	143,71	0,0000
9	127,67	0,1575	128,62	0,1888	123,98	0,1738	125,74	0,2132
10	106,16	0,0054	107,92	0,0364	106,92	0,0383	111,38	0,0414
11	106,05	0,0054	107,91	0,0365	106,91	0,0385	111,37	0,0415
12	103,70	0,0261	105,66	0,0061	101,47	0,0033	101,65	0,0459
13	103,69	0,0264	105,55	0,0061	101,39	0,0031	101,57	0,0025
14	103,30	0,0051	103,50	0,0015	100,23	0,0062	101,52	0,0021
15	103,29	0,0052	103,50	0,0015	100,22	0,0064	100,85	0,0052
16	102,11	0,0000	102,02	0,0000	98,54	0,1020	100,80	0,0058
17	101,09	0,0000	100,36	0,0001	98,22	0,0000	98,57	0,0000
18	98,10	0,0000	99,85	0,0780	97,01	0,0000	97,94	0,0010

Para estudar o efeito das cargas pontuais que simulam a rede cristalina propomos diferentes conjuntos de cargas perfazendo duas, quatro, seis, doze, dezoito, vinte e quatro e trinta e seis celas unitárias, dispostas segundo o esquema da figura 4.13.

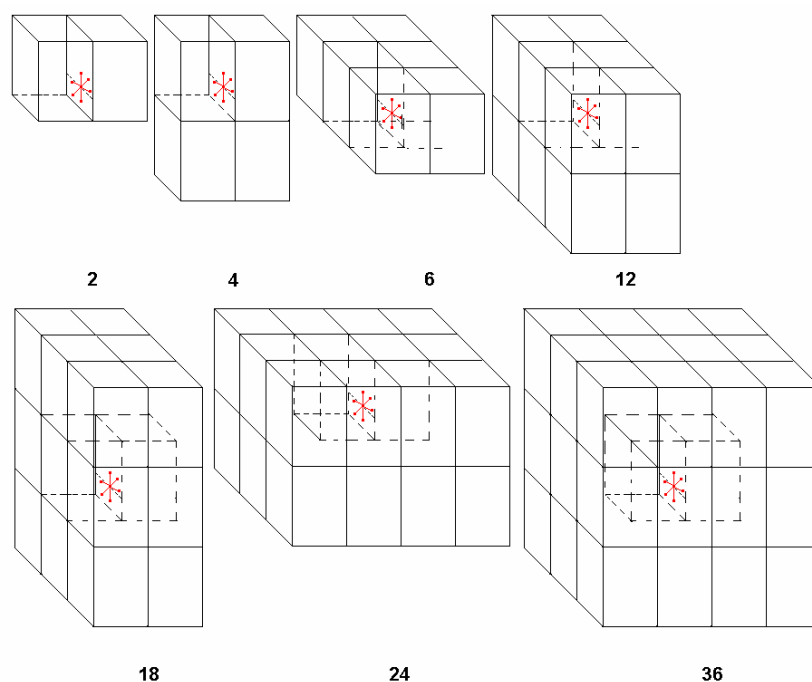


Figura 4.13: Arranjo de celas unitárias representados por pontos de cargas nas posições cristalográficas.

Calculamos então o potencial eletrostático gerado por esses conjuntos de carga em vários pontos ao longo da ligação Nb–O. A tabela 4.10 apresenta o resultado desses cálculos. O potencial eletrostático mostrou-se bastante positivo sobre o nióbio e negativo sobre o oxigênio, convergindo para os maiores conjuntos de cargas pontuais (reapresentando dezoito, vinte e quatro e trinta e seis cargas pontuais) em todos os pontos onde foi calculado.

Tabela 4.10: Potenciais eletrostáticos (e/Å) devido a um conjunto de cargas pontuais sobre pontos ao longo da ligação Nb–O. A posição 0,0 é sobre o nióbio e posição 1,6 sobre o oxigênio.

Posição sobre a ligação Nb–O (Å)	Número de celas unitárias						
	2	4	12	24	36	6	18
0,0	146,81	147,96	149,15	150,25	151,45	148,81	150,28
0,2	21,02	22,15	23,33	24,44	25,64	23,01	24,46
0,4	11,03	12,14	13,32	14,43	15,64	13,01	14,46
0,6	7,18	8,28	9,45	10,56	11,78	9,16	10,60
0,8	4,94	6,02	7,19	8,31	9,52	6,91	8,34
1,0	3,16	4,22	5,38	6,51	7,73	5,12	6,55
1,2	1,10	2,16	3,31	4,45	5,66	3,07	4,48
1,4	-2,95	-1,91	-0,76	0,38	1,60	-0,99	0,42
1,6	-36,87	-35,84	-34,70	-33,55	-32,33	-34,92	-33,51

$$1 \text{ e/Å} = 8,9875 \times 10^{19} \text{ eV}$$

Realizamos também uma série de cálculos CIS, assumindo o modelo de um agregado embebido em um ambiente de cargas pontuais e variando o número de cargas conforme os esquemas apresentados na figura 4.13. A figura 4.14 mostra a posição dos níveis de energia do NbOF_5^{2-} a medida que mais cargas pontuais vão sendo acrescentadas. À medida que o modelo vai sendo refinado, ocorre uma convergência dos níveis de energia.

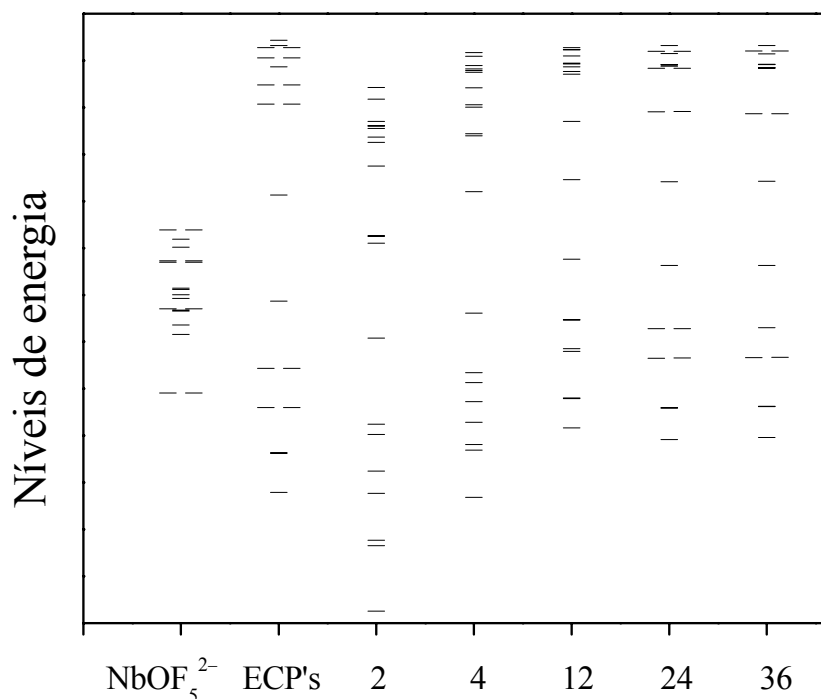


Figura 4.14: Disposição dos níveis de energia do NbOF_5^{2-} obtidos em cálculos CIS variando-se o número de cargas pontuais. Os números 2, 4, 12, 24 e 36 correspondem ao número de celas unitárias representadas por carga pontuais.

O modelo foi então avaliado com uma seqüência de cálculos CIS que se iniciou com o agregado de NbOF_5^{2-} e progrediu com a adição dos ECP's representando os átomos de potássio na primeira vizinhança, a utilização de pontos de cargas perfazendo 36 celas unitárias sem o uso de ECP's e a utilização de ECP's na primeira vizinhança e pontos de cargas simultaneamente.

A utilização de ECP's na primeira vizinhança do NbOF_5^{2-} altera significativamente a posição e a força do oscilador dos estados calculados, como pode ser verificado na tabela 4.11. O espectro obtido com o uso dos ECP's aparece deslocado para maiores energias quando comparado ao espectro obtido apenas com agregado (figura 4.15 (a) e (b)). Esse efeito deve-se ao fato da presença dos ECP's provocar um aumento das forças do oscilador dos estados a maiores energias em detrimento dos estados a menores energias, e não a variação das posições dos estados, que tenderia a dar ao espectro um comportamento contrário.

Nota-se que a inclusão das cargas pontuais provoca um grande deslocamento dos estados para maiores comprimentos de onda (tabela 4.11, figura 4.15(c)). Essa estabilização, no entanto, é excessiva, e deve-se a presença de cargas pontuais positivas, na posição cristalográfica dos átomos de potássio, próximas ao motivo quântico.

O uso simultâneo dos ECP's na primeira vizinhança e do conjunto de cargas pontuais resulta em um novo deslocamento do espectro para comprimentos de onda menores que o observado apenas com a utilização das cargas, mas ainda maiores que os obtidos com o uso apenas do agregado NbOF_5^{2-} (figura 4.15(d)).

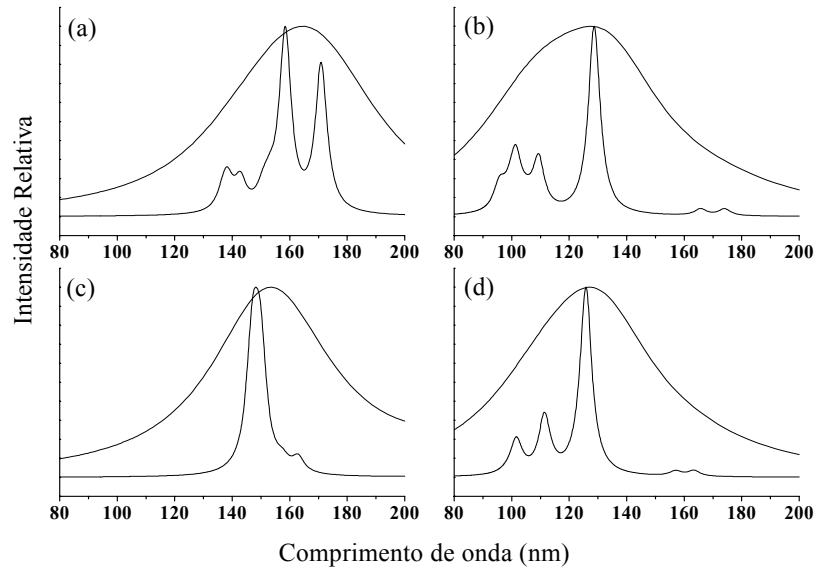


Figura 4.15: Espectros calculados com o método CIS no estudo da evolução do modelo: (a) o agregado de NbOF_5^{2-} , (b) o agregado e ECP's para K^+ na primeira vizinhança, (c) o agregado e um conjunto de cargas pontuais representando 36 células unitárias e (d) o agregado, ECP's na primeira vizinhança e o conjunto de cargas pontuais.

Tabela 4.11: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f.o.) calculados com o método CIS variando-se o modelo que representa o cristal K_2NbOF_5 . A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados pelo SBK-ECP.

Estado Eletrônico	agregado		ECP		cargas		ECP + cargas	
	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.
1	170,91	0,0214	192,12	0,0000	253,54	0,0016	180,40	0,0000
2	170,91	0,0214	183,82	0,0000	253,48	0,0016	173,84	0,0000
3	158,38	0,0607	183,57	0,0000	215,06	0,0053	173,70	0,0000
4	156,39	0,0000	173,99	0,0016	181,75	0,0000	163,37	0,0019
5	153,44	0,0000	173,99	0,0016	175,01	0,0000	163,33	0,0019
6	153,24	0,0000	165,65	0,0017	174,94	0,0000	157,00	0,0018
7	152,93	0,0033	165,65	0,0017	162,92	0,0027	156,98	0,0018
8	152,93	0,0033	151,33	0,0000	162,87	0,0027	143,71	0,0000
9	150,72	0,0058	128,66	0,1645	157,47	0,0018	125,74	0,2132
10	149,94	0,0000	109,28	0,0312	157,46	0,0018	111,38	0,0414
11	148,84	0,0000	109,28	0,0312	152,74	0,0000	111,37	0,0415
12	148,54	0,0000	105,22	0,0047	150,86	0,0005	101,65	0,0459
13	143,03	0,0008	105,22	0,0047	149,75	0,0480	101,57	0,0025
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
26	116,74	0,0000	92,93	0,0026	134,15	0,2926	94,38	0,0006
27	116,40	0,0150	92,13	0,0000	131,75	0,0004	93,84	0,0074

Uma vez estabelecido o modelo e o conjunto de funções de base (6-31+G(d)), passamos a estudar o efeito de distorções nas ligações do NbOF_5^{2-} nos espectros. Para isso foram feitos cálculos onde a ligação Nb—O foi encurtada e alongada, alterando-se a posição do átomo de nióbio, sendo mantidos fixos os outros átomos. Escolhemos essa metodologia devido à imprecisão na determinação experimental da posição do nióbio comparada com a determinação da posição dos átomos de oxigênio e de flúor axial¹.

Nos espectros calculados, com o aumento do comprimento da ligação Nb—O observa-se um deslocamento de todo o espectro para menores energias, enquanto que com a diminuição do comprimento dessa ligação, o deslocamento do espectro é na direção de energias maiores, conforme podemos verificar na tabela 4.12 e na figura 4.16.

Esse comportamento é consistente com o modelo da partícula na caixa, que é utilizado para racionalizar o comportamento espectral do niobil (Nb=O) como sendo devida a localização do estado excitado na ligação NbO. Segundo este modelo, na espectroscopia do grupo niobil (Nb=O) ocorre uma transição de transferência de carga do oxigênio para o nióbio, dando origem a um exciton auto-aprisionado, com comportamento descrito como uma partícula numa caixa unidimensional cujo tamanho é proporcional ao comprimento de ligação Nb—O, e cuja energia é inversamente proporcional ao tamanho.

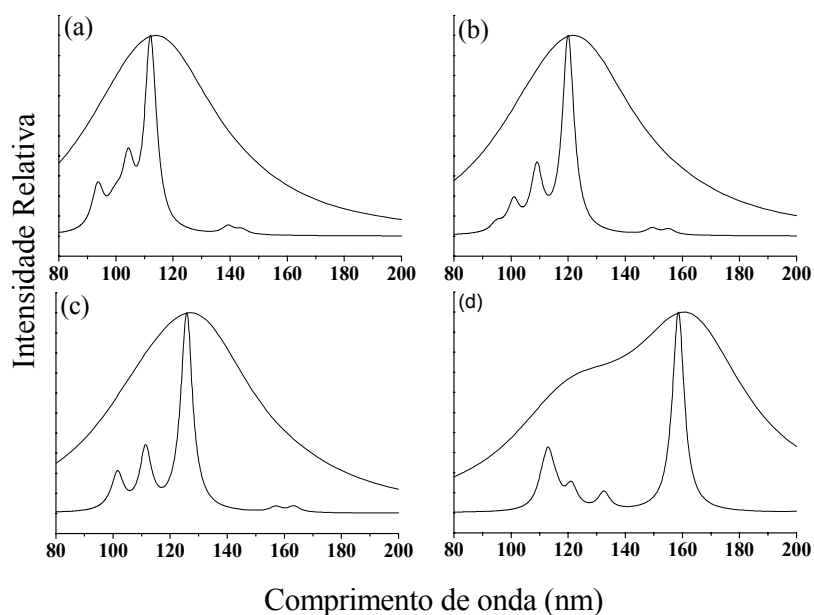


Figura 4.16: Espectros calculados com o método CIS com distorção na ligação Nb—O: (a) 1,60 Å, (b) 1,65 Å, (c) 1,68 Å e (d) 1,83 Å.

Tabela 4.12: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f.o.) calculados com o método CIS variando-se o comprimento da ligação NbO. A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados por SBK- ECP.

Estado eletrônico	Nb-O = 1,60 Å		Nb-O = 1,65 Å		Nb-O = 1,68 Å		Nb-O = 1,83 Å	
	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.
1	147,70	0,0000	166,20	0,0000	180,40	0,0000	274,05	0,0000
2	144,40	0,0000	160,90	0,0000	173,84	0,0000	257,76	0,0000
3	144,10	0,0013	160,65	0,0000	173,70	0,0000	257,70	0,0000
4	144,07	0,0013	155,20	0,0017	163,37	0,0019	212,46	0,0023
5	143,52	0,0000	155,16	0,0017	163,33	0,0019	212,36	0,0023
6	139,26	0,0023	149,35	0,0020	157,00	0,0018	204,38	0,0010
7	139,25	0,0023	149,33	0,0020	156,98	0,0018	204,35	0,0010
8	135,58	0,0000	140,26	0,0000	143,71	0,0000	167,12	0,0000
9	112,11	0,1718	119,97	0,2007	125,74	0,2132	158,54	0,2356
10	104,29	0,0317	108,95	0,0380	111,38	0,0414	132,48	0,0149
11	104,28	0,0317	108,94	0,0381	111,37	0,0415	132,47	0,0150
12	100,50	0,0086	100,99	0,0074	101,65	0,0459	121,13	0,0230
13	100,40	0,0087	100,90	0,0075	101,57	0,0025	121,12	0,0229
14	98,61	0,0131	100,79	0,0274	101,52	0,0021	115,71	0,0121
15	98,28	0,0000	98,37	0,0000	100,85	0,0052	115,70	0,0122

Dados experimentais estão disponíveis na literatura para a espectroscopia do $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ². O máximo da banda de emissão desse sistema aparece a 450 nm a 4,2 K. Os espectros calculados com o método CIS estão muito deslocados com relação a esses valores experimentais. Uma das razões para isso, que já discutimos anteriormente, é que os cálculos CIS não recuperam correlação e não apresentam uma descrição quantitativa adequada dos estados excitados.

Esse mesmo estudo foi refeito sendo agora utilizado o método computacional TD-HF (Hartree-Fock dependente do tempo) ao invés do CIS (Interação de Configurações com excitações Simples). Usamos o TD-HF na expectativa de obter uma descrição melhor para as forças de oscilador, além de confirmar por outro método os resultados obtidos com relação ao deslocamento do espectro em função da distância Nb–O. O modelo da partícula na caixa também é consistente com os espectros calculados com o método TD-HF, como podemos verificar na figura 4.17 e na tabela 4.13.

² M. F. Hazenkamp, A. W. P. M. Strijbosch e G. Blasse, *J. Solid State Chem.* **97** (1992) 115

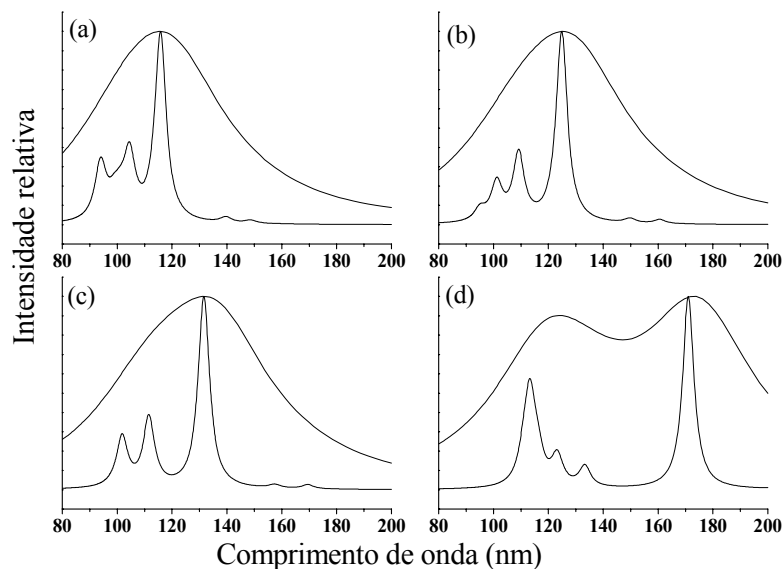


Figura 4.17: Espectros calculados com o método TD-HF. Distorção da ligação Nb—O: (a) 1,60 Å, (b) 1,65 Å, (c) 1,68 Å e (d) 1,83 Å.

Tabela 4.13: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f.o.) calculados com o método TDHF variando-se o comprimento da ligação NbO. A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados por SBK-ECP.

Estado eletrônico	Nb-O = 1,60 Å		Nb-O = 1,65 Å		Nb-O = 1,68 Å		Nb-O = 1,83 Å	
	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.
1	153,19	0,0000	174,00	0,0000	190,43	0,0000	311,65	0,0000
2	148,58	0,0003	165,28	0,0000	179,38	0,0000	276,47	0,0000
3	148,54	0,0003	165,16	0,0000	179,37	0,0000	276,01	0,0000
4	147,42	0,0000	160,57	0,0013	169,49	0,0015	224,37	0,0018
5	146,78	0,0000	160,53	0,0013	169,43	0,0015	224,25	0,0018
6	139,63	0,0006	149,72	0,0015	157,38	0,0013	204,95	0,0008
7	139,61	0,0006	149,71	0,0015	157,37	0,0013	204,93	0,0008
8	135,97	0,0000	140,50	0,0000	143,94	0,0000	170,98	0,1823
9	115,72	0,0604	124,81	0,1720	131,56	0,1796	167,39	0,0000
10	104,46	0,0123	109,10	0,0344	111,52	0,0376	133,25	0,0119
11	104,45	0,0123	109,10	0,0345	111,51	0,0378	133,24	0,0120
12	101,07	0,0035	101,58	0,0067	102,83	0,0004	123,18	0,0187
13	100,97	0,0035	101,49	0,0068	102,82	0,0004	123,17	0,0186
14	98,79	0,0071	100,91	0,0290	101,78	0,0066	116,12	0,0151
15	98,78	0,0000	98,86	0,0000	101,74	0,0468	116,12	0,0152

Esses resultados se mantiveram mesmo quando grandes distorções foram feitas nos ângulos F—Nb—F dos átomos do plano equatorial do agregado. Foram feitos cálculos onde a ligação Nb—F axial foi distorcida (encurtada e alongada) sem que fosse alterada a ligação Nb—O. Nesse caso os espectros não variaram conforme o modelo da partícula na caixa, como pode-se verificar na figura 4.18 e na tabela 4.14. Em geral, a distorção da ligação Nb—F, não traz mudanças significativas na posição dos estados calculados, atuando apenas nas forças do oscilador (tabela 4.14).

Esse resultado também é consistente com o modelo empírico para a luminescência do niobil (Nb=O), pois mostra que a variação do comprimento de ligação Nb—F não traz grandes mudanças ao espectro, o que é de se esperar quando admitimos que este é devido a transições entre estados localizados na ligação Nb—O.

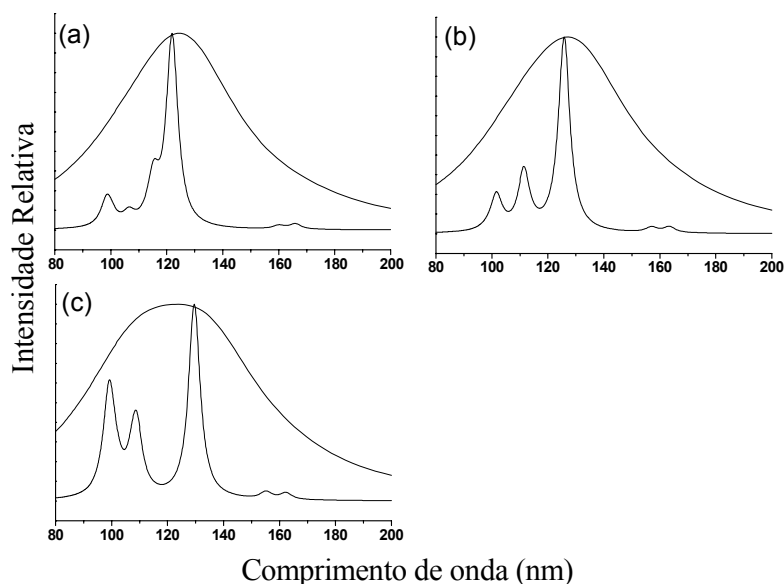


Figura 4.18: Espectros calculados com o método CIS. Distorção da ligação Nb—F axial.: (a) 1,86 Å, (b) 2,06 Å e (c) 2,27 Å

Tabela 4.14: Comprimentos de onda (λ) e forças do oscilador (f.o.) calculados com o método CIS variando-se o comprimento da ligação NbF. A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados por ECP-SBK.

Estado Eletrônico	Nb-F = 1,86 Å		Nb-F = 2,06 Å		Nb-F = 2,27 Å	
	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.	λ (nm)	f.o.
1	180,07	0,0000	180,40	0,0000	180,45	0,0000
2	173,52	0,0000	173,84	0,0000	173,94	0,0000
3	173,29	0,0000	173,70	0,0000	173,84	0,0000
4	165,91	0,0025	163,37	0,0019	162,26	0,0014
5	165,86	0,0025	163,33	0,0019	162,21	0,0014
6	159,98	0,0018	157,00	0,0018	155,16	0,0017
7	159,96	0,0018	156,98	0,0018	155,15	0,0017
8	147,95	0,0000	143,71	0,0000	141,74	0,0000
9	121,88	0,3319	125,74	0,2132	129,51	0,1324
10	115,18	0,0439	111,38	0,0414	108,96	0,0269
11	115,18	0,0440	111,37	0,0415	108,96	0,0271
12	106,41	0,0264	101,65	0,0459	107,68	0,0136
13	102,75	0,0001	101,57	0,0025	107,67	0,0136
14	102,74	0,0001	101,52	0,0021	101,84	0,0080
15	100,46	0,0069	100,85	0,0052	101,74	0,0080

Foram realizados cálculos usando a metodologia do funcional da densidade dependente do tempo (TD-DFT ou TD-B3LYP), implementada nos programas Gaussian98 e ADF. O resultado desses cálculos, no entanto, não foram adequados, pois o método B3LYP apresenta elétrons não ligados (com energia positiva), mostrando que o método não é adequado para o tratamento desse sistema.

O método CASSCF, implementado no programa Gaussian 98 também foi empregado em nossos estudos. Utilizamos inicialmente dois espaços ativos, um com dois orbitais ocupados e dois virtuais (cas(4,4)) e outro com três orbitais ocupados e três virtuais (cas(6,6)). O cas(4,4) não apresentou um bom resultado, devido ao tamanho do espaço ativo ser muito pequeno. Já o cas(6,6) não se mostrou viável por apresentar uma grande demanda computacional e ter dificuldades de convergência para algumas geometrias no estado excitado. O espaço ativo com três orbitais ocupados e dois desocupados (cas(6,5)) foi então utilizado, sendo que o

orbital lumo+1 foi trocado pelo orbital lumo+2 que apresentava uma maior contribuição dos orbitais do nióbio. O modelo completo para a descrição do cristal K_2NbOF_5 (pontos de cargas e ECP's representando os potássios nas vizinhanças do agregado) foi considerado. O cálculo foi realizado para comprimentos da ligação nióbio-oxigênio desde 1,40 Å a 1,90 Å variando-se de 0,05 Å. A distância de 1,68 Å foi incluída no intervalo por ser a distância experimental¹ usada nos cálculos CIS.

A partir do resultado desses cálculos obtivemos as curvas de energia potencial dos estados e pudemos calcular os máximos de emissão e excitação e o deslocamento Stokes do K_2NbOF_5 , conforme ilustrado na figura 4.19. Um detalhe importante é a forma da curva de energia potencial do estado fundamental, na qual há uma pequena variação na energia para variações significativas (1,55 a 1,75 Å) da posição do átomo de nióbio. Isto faz com que os átomos de Nb tenham a posição cristalográfica pouco definida, em concordância com a observação experimental¹ de difração de Raios-X.

Os comprimentos de onda de excitação calculados foram de 218 nm para a distância Nb–O = 1,65 (distância de equilíbrio segundo os cálculos) e 236 nm para a distância Nb–O = 1,68 (distância experimental¹), e o comprimento de onda de emissão foi 343 nm (transição partindo do ponto mais baixo da curva de potencial do estado excitado). Com isso obtivemos deslocamentos Stokes de 16700 cm^{-1} e 13000 cm^{-1} , respectivamente. Valores experimentais estão disponíveis na literatura apenas para cristais de $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$, que ao contrário do nosso sistema modelo apresenta água de hidratação que modifica a estrutura do cristal (que ainda não está bem determinada). No entanto o grupo emissor é o mesmo (o niobil, Nb=O), e como a transição se deve a um estado localizado, embora a diferença das estruturas cristalina tenha importância na posição dos estados, a comparação ainda é válida do ponto de vista da região onde está o espectro.

Para esse cristal o máximo de excitação experimental² é de 250 nm, o de emissão é de 450 nm e o deslocamento Stokes é 18000 cm⁻¹ a 4,2 K.

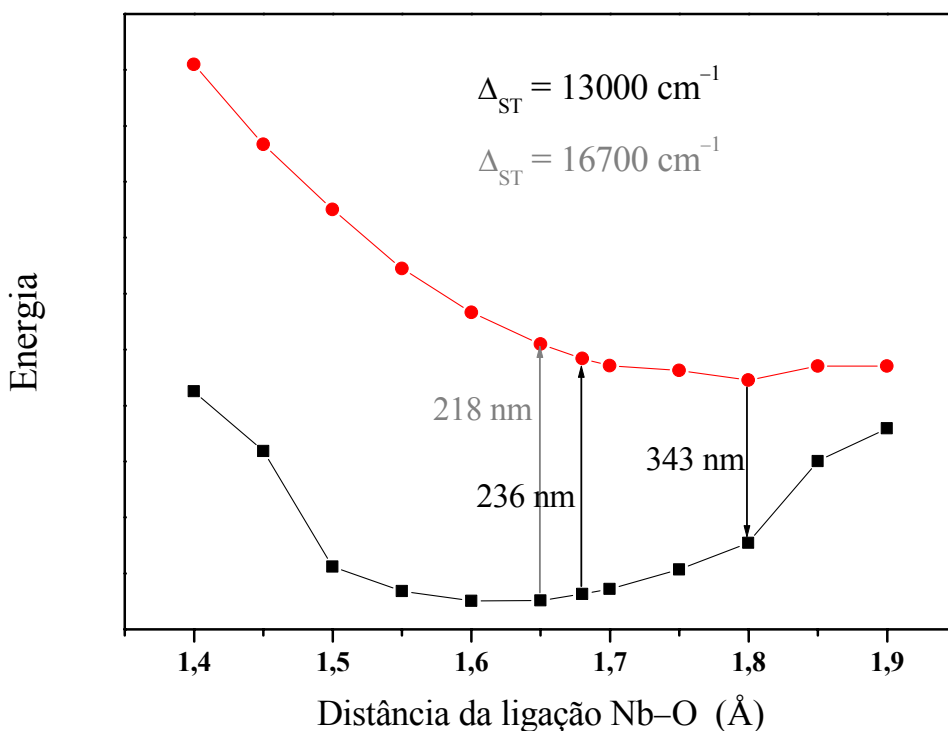


Figura 4.19: Curvas de energia potencial para o estado fundamental e primeiro estado excitado singlete, obtidas com o método CASSCF e os comprimentos de onda de absorção e emissão e do deslocamento Stokes (Δ_{ST}).

Também foram realizados cálculos com o método quântico semiempírico INDO/S-CI implementado no programa ZINDO. Os cálculos semiempíricos requerem menores recursos computacionais e são muito mais rápidos que os cálculos *ab initio*, sendo indicados para cálculos com um grande número de átomos. Contudo, os métodos semiempíricos podem fornecer resultados menos confiáveis que os métodos *ab initio*, principalmente para sistemas para os quais não há uma parametrização específica. Por isso há uma necessidade de se validar os métodos

semiempíricos, tendo sido escolhido o sistema modelo NbOF_5^{2-} usado nos cálculos *ab initio*.

Foram estudadas as distorções na ligação Nb—O, para o agregado de NbOF_5^{2-} nos seguintes ambientes: i) cargas pontuais, ii) pseudo-átomos (cargas pontuais com volume) na primeira vizinhança e o restante são cargas pontuais, iii) átomos explícitos na primeira vizinhança e o restante são cargas pontuais. De maneira geral, os cálculos semiempíricos fornecem energias de transição maiores que os obtidos com os métodos *ab initio*, mas qualitativamente demonstraram um comportamento semelhante, como se pode observar na figura 4.20.

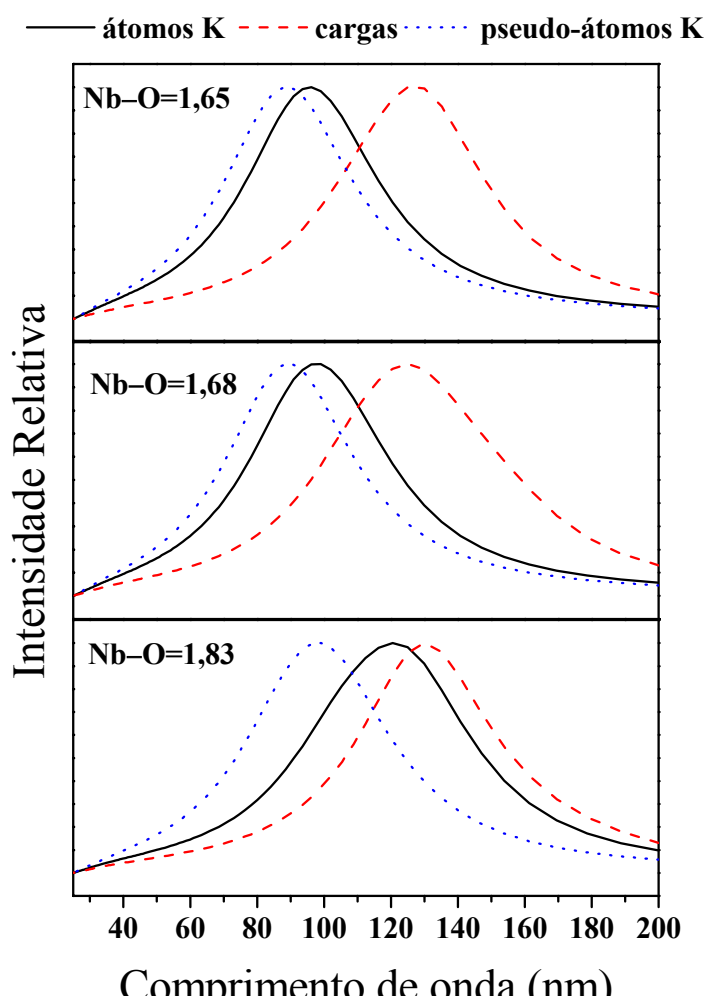


Figura 4.20: Espectros calculados com o método semi-empírico INDO-S/CI implementado no programa ZINDO.

Os melhores resultados são obtidos usando apenas pontos de carga, uma vez que para os pseudo-átomos e mesmo para os átomos explícitos na primeira vizinhança do agregado, os espectros obtidos estão deslocados para energias muito altas. Observou-se que independente do modelo usado os espectros obtidos com o método semiempírico apresentam o mesmo comportamento com relação a variação da distância do comprimento de ligação Nb–O, ou seja, variam conforme o modelo da partícula na caixa (figura 4.20).

Fizemos uma análise das transições calculadas com o método INDO-S/CI para verificar se ocorre localização de orbitais concordante com o modelo para luminescência de niobatos cristalino. Analisamos as quatro primeiras transições por se tratarem de transições mais fundamentais e que ocorrem em um valor razoável de energia. Depois observamos como os orbitais atômicos entram na composição dos estados finais das transições, sendo que foram considerados apenas os orbitais atômicos que apresentassem uma contribuição superior a 0,25 (em módulo). Esse valor foi escolhido porque a contribuição dos orbitais atômicos para a função de onda depende do quadrado do coeficiente, logo coeficientes menores que isso implicariam numa contribuição pequena, menor que 5%.

Os resultados dessa análise estão apresentados na tabela 4.15 e concordam com a hipótese de que a excitação do grupo niobil (Nb=O) seja devido às transições de transferência de carga do átomo de oxigênio para o de nióbio. As duas primeiras transições apresentam contribuição dos orbitais atômicos de dois átomos de flúor equatoriais não adjacentes no estado inicial, mas as contribuições dos orbitais atômicos do oxigênio são dominantes. Já no estado final da transição temos essencialmente contribuições dos orbitais do átomo de nióbio, com contribuições desprezíveis dos orbitais atômicos dos átomos de flúor.

A terceira transição apresenta uma pequena contribuição do flúor em axial no estado inicial, mas também é claramente interpretada como uma transição de transferência de carga do oxigênio para o nióbio. Na quarta transição (a última descrita na tabela 4.15) voltamos a ter uma contribuições dos átomos de flúor equatoriais no estado inicial semelhante à observada nas duas primeiras, e temos também uma pequena participação dos orbitais 2p(x) e 2p(y) do oxigênio no estado final da transição.

Tabela 4.15: Algumas transições calculadas pelo método INDO-S/CI: MO≡orbital molecular

Transição	Energia (cm ⁻¹)	Coeficiente das configurações (MO _i →MO _f)	Contribuições para os orbitais moleculares dominantes na transição					
			Estado inicial			Estado final		
1 → 2	67043	-0,99955 (24→25)	O 2	2p (y)	-0,608	Nb 1	4d(x ² -y ²)	-0,693
			F 7	2p (z)	-0,475	Nb 1	4d(xy)	-0,539
			F 5	2p (z)	0,475			
			O 2	2p (x)	-0,298			
1 → 3	67091	-0,99963 (23→25)	O 2	2p (x)	-0,609	Nb 1	4d(x ² -y ²)	-0,693
			F 6	2p (z)	0,475	Nb 1	4d(xy)	-0,539
			F 4	2p (z)	-0,475			
			O 2	2p (y)	0,298			
1 → 4	72416	-0,99942 (22→25)	O 2	2p (z)	0,827	Nb 1	4d(x ² -y ²)	-0,693
			F 3	2p (z)	0,341	Nb 1	4d(xy)	-0,539
1 → 5	80200	-0,55232 (23→28)	O 2	2p (x)	-0,609	Nb 1	4d(xz)	0,700
			F 6	2p (z)	0,475	O 2	2p(x)	-0,397
			F 4	2p (z)	-0,475	Nb 1	4d(yz)	-0,342
			O 2	2p (y)	0,298	Nb 1	5p(x)	-0,277
		0,76430 (24→27)	O 2	2p (y)	-0,608	Nb 1	4d(yz)	0,700
			F 7	2p (z)	-0,475	O 2	2p(y)	-0,397
			F 5	2p (z)	0,475	Nb 1	4d(xz)	0,342
			O 2	2p (x)	-0,298	Nb 1	5p(y)	-0,277

4.6 Estudo da estrutura dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ por simulação de dinâmica molecular

Os estudos de simulação de dinâmica molecular foram realizados com três composições vítreas: $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$, $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}61\text{B}_2\text{O}_3$ e $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}55\text{B}_2\text{O}_3$. A figura 4.21 apresenta alguns dos potenciais interatômicos utilizados nesse estudo, que foram apresentados na tabela 3.1.

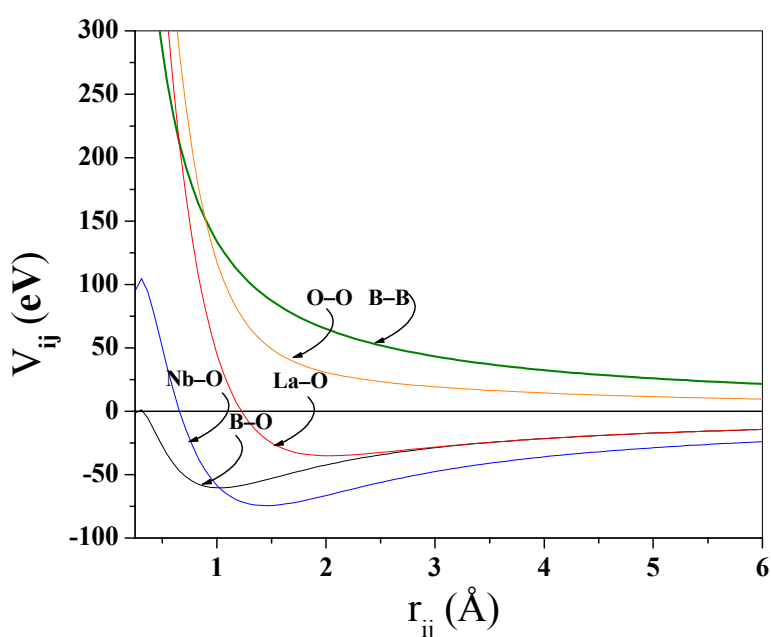


Figura 4.21: Curvas de potenciais para alguns dos pares de íons i - j usados nos cálculos de simulação de dinâmica computacional.

A figura 4.23 apresenta as funções de distribuição radial, RDF ou $g(r)$, dos pares O–O, B–O, Nb–O e La–O, e a integral de $g(r)$, $n(r)$, para os pares, B–O e Nb–O. A presença de um pico bem definido para os pares B–O e Nb–O indica que essas estruturas fazem parte da cadeia vítrea, o que é consistente com as classificações em óxidos formador e intermediário do B_2O_3 e Nb_2O_5 , respectivamente. Por outro lado, para o par La–O, o pequeno valor máximo de $g(r)$ e a conseqüente dificuldade em distinguir

um pico na RDF, indica que o La_2O_3 não entra na constituição da cadeia, como é esperado para um óxido modificador.

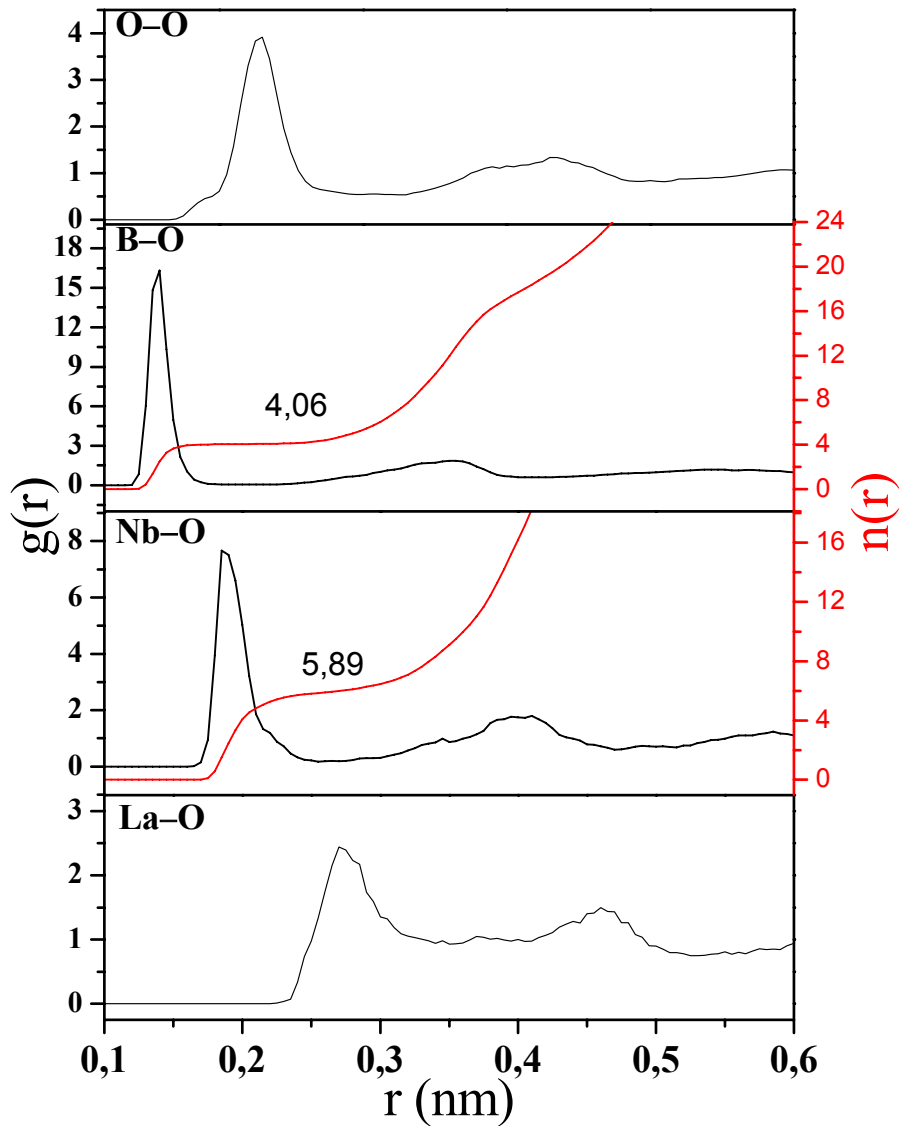


Figura 4.22: Funções de distribuição radial, $g(r)$, e sua integral, $n(r)$, obtidas por simulação de dinâmica molecular para a composição vítrea $19\text{La}_2\text{O}_3$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $71\text{B}_2\text{O}_3$.

O valor da integral da RDF, $n(r)$, para um par de íons, está relacionado com o número médio de íons de uma espécie do par a uma dada distância do íon da outra espécie. O valor da integral até o primeiro mínimo da RDF pode ser interpretado como o número de coordenação médio (CN). A presença de patamares largos de $n(r)$ no gráfico da figura 4.23 indica a existência de um número de coordenação médio persistente, e preferencial, na estrutura vítrea.

A tabela 4.16 mostra os valores de CN limitado por um raio de corte após o primeiro pico das RDF's e a distância mais provável (correspondente ao maior valor de RDF) entre os pares, para cada uma das amostras não dopadas.

Tabela 4.16: Números de coordenação médio (CN) mais provável e distâncias, \bar{d} entre os pares de íons obtidos por simulação de dinâmica computacional nas composições não dopadas.

Amostra ^{a)}			19-10-71		19-20-61		25-20-55	
Par iônico I j	raio de corte (Å)	CN	\bar{d} (Å)	CN	\bar{d} (Å)	CN	\bar{d} (Å)	
								Nb
La	O	3,40	8,86	2,70	9,62	2,70	9,12	2,70
B	O	1,75	4,02	1,40	4,05	1,40	4,00	1,40
O	O	2,95	6,65	2,30	6,79	2,25	6,12	2,25
B	B	3,00	4,04	2,60	3,42	2,60	2,81	2,60
Nb	B	3,60	5,54	3,15	4,83	3,15	4,11	3,15
La	Nb	4,80	1,69	4,05	3,45	3,95	3,02	3,85
Nb	Nb	4,20	1,27	3,65	2,20	3,70	2,31	3,60
La	B	4,15	9,22	3,35	7,82	3,40	6,74	3,40
La	La	5,15	3,45	4,10/4,55	3,63	4,00	4,65	4,25

a) $a\text{La}_2\text{O}_3$ - $b\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $c\text{B}_2\text{O}_3$

Quando a concentração de Nb_2O_5 é aumentada de 10 para 20 mol%, o número de coordenação médio do lantânio, isto é, CN para La–O, aumenta de 8,86 para 9,62. Isso pode ser associado ao aumento do número

de oxigênios terminais devido à substituição de grupos BO_4 por grupos NbO_6 .

Uma observação importante é que os resultados da dinâmica apontam para um número de coordenação médio para o borato igual a quatro. O esperado seria um número entre três e quatro, mais próximo de três, já que grupos boratos trigonais (BO_3) foram identificados pela espectroscopia de infravermelho e são parte integrante das cadeias de diversos vidros borato de lantânio³ da qual nossa matriz deriva. Uma observação cuidadosa na estrutura gerada pela simulação, cuja uma parte está ilustrada na figura 4.24, revela que os grupos BO_3 estão presentes.

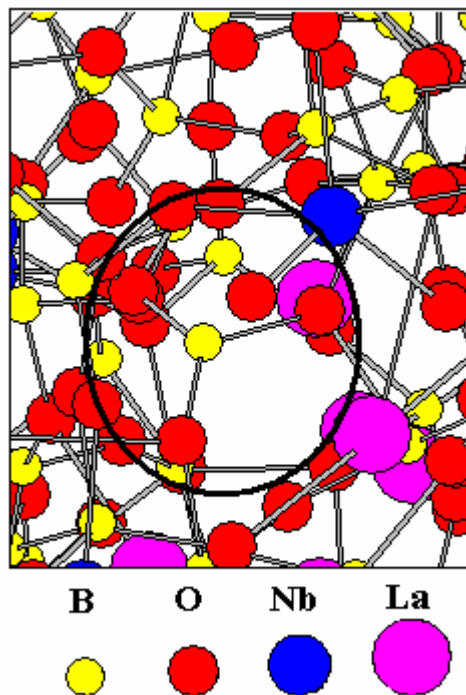


Figura 4.23: Fragmento da caixa de simulação equilibrada para a composição $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$. Em destaque um grupo borato trigonal (BO_3).

Percebemos que o aumento da concentração de Nb_2O_5 de 10 para 20 mol% provoca uma diminuição no valor do número de coordenação do par Nb–B de 5,54 para 4,83, o que é consistente com a diminuição do

³ I. N. Chakraborty, J. E. Shelby e R. A. Condrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** (1984)782

número de segmentos Nb–O–B na cadeia (note que a distância mais provável para o par Nb–B é compatível com a formação desses segmentos). Paralelamente ocorre um aumento no valor de CN para o par Nb–Nb que passa de 1,27 para 2,20. Esse comportamento pode ser tomado como mais um indicativo de que a formação de cadeias de grupos niobato é favorecida pelo aumento da concentração de Nb₂O₅ na amostra.

O aumento da concentração de Nb₂O₅ de 10 para 20 mol%, causa um aumento do valor de CN para os pares La–Nb e La–La. Quando a concentração de La₂O₃ é aumentada para 25 mol% o CN aumenta significativamente para o par La–La, mas diminui para o par La–Nb (em comparação com a composição de mesma concentração de Nb₂O₅). Essa observação é consistente com a segregação de parte do La₂O₃ em um outro domínio, distante dos grupos NbO₆.

Análises das funções de autocorrelação de velocidade e dos deslocamentos médios quadráticos forneceram estimativas dos coeficientes de difusão a 300 K dos íons constituintes da matriz vítrea. Nos dois métodos, para as três composições e para todos os íons o coeficiente de difusão obtido foi da ordem de 10⁻⁹m²/s. Esse resultado implica na estabilidade da estrutura do vidro com o tempo, ou seja, na rigidez da matriz vítrea. Isso é consistente com o fato da temperatura de transição vítrea das amostras da matriz La₂O₃-Nb₂O₅-B₂O₃ ser elevada, nunca abaixo de 700°C.

5

Construção do modelo estrutural para os

vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

Conclusões e Perspectivas

5.1 Um modelo estrutural para os vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

Com base nos resultados obtidos podemos propor um modelo estrutural para os vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

Embora os resultados da simulação da dinâmica molecular indiquem a predominância de boratos tetraédricos, os resultados da espectroscopia vibracional apontam para uma contribuição significativa dos grupos boratos trigonais. Além disso, esses grupos são identificados em cadeias de vidros do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ¹ e, portanto devem ser encontrados nos vidros do sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, ao menos em baixas concentrações de nióbio.

Segundo Chakraborty e colaboradores¹, os vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ têm uma estrutura próxima à dos metaboratos cristalinos, caracterizada por cadeias constituídas por dois grupos BO_4 tetraédricos e quatro grupos BO_3 triangulares ligados pelos vértices, com os átomos de lantânio se colocando entre as cadeias, ilustrado na figura 5.1.

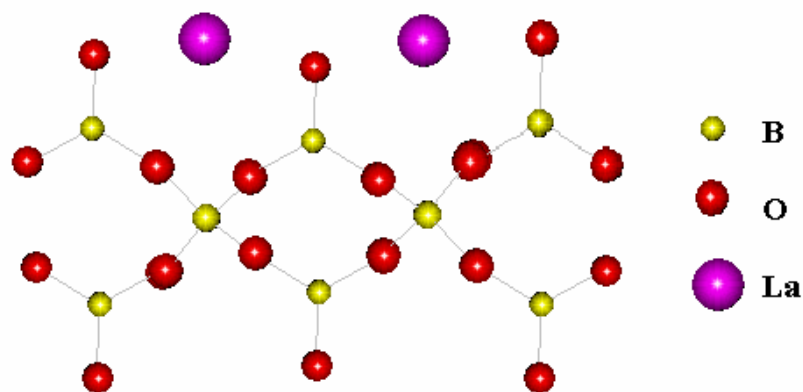


Figura 5.1: Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio, ponto de partida para construção da cadeia do vidro $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.

¹ I. N. Chakraborty, J. E. Shelby e R. A. Condrate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (1984)782

Nós propomos que nos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, os grupos niobato (NbO_6 octaédricos distorcidos) substituem os boratos tetraédricos (BO_4), levando à ocorrência de oxigênios terminais, o que aumenta o número de coordenação dos átomos de lantânio, ilustrado na figura 5.2.

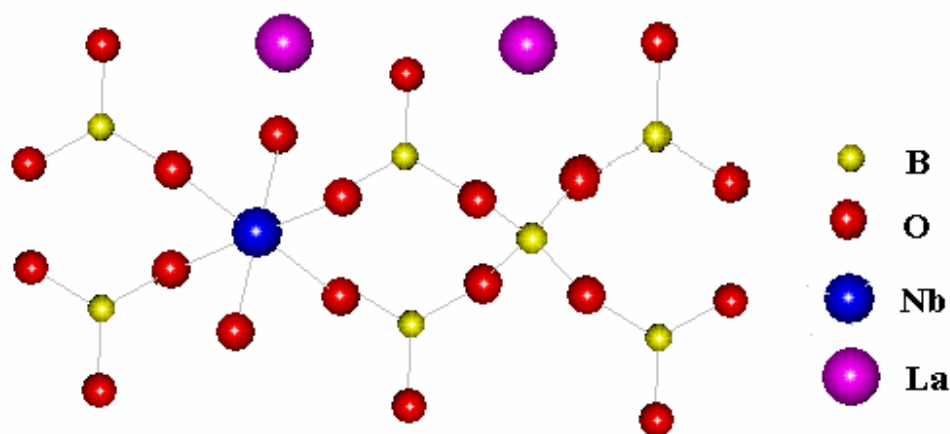


Figura 5.2: Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio com um grupo BO_4 substituído por um grupo NbO_6 .

Mesmo em concentrações tão pequenas quanto 1 mol% de Nb_2O_5 , a 19-20 mol% de La_2O_3 já são observados grupos NbO_6 conectados pelas arestas, de acordo com bandas observados nos espectros de infravermelho na faixa de 810 a 820 cm^{-1} e 550 cm^{-1} , que seriam também os responsáveis pela luminescência das amostras vítreas. À medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta de 1 até 20 mol%, conforme vimos no tópico 4.2: “Luminescência e transferência de energia em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ”; as cadeias de grupos niobato e os íons lantânio, intercalados nas cadeias de borato, organizam-se de forma similar às cadeias do $\alpha\text{-LaNb}_3\text{O}_9$, ou seja, cadeias duplas de niobatos octaédricos distorcidos conectadas pelos vértices em pares conectadas pelas

arestas², ilustrado na figura 5.3. A luminescência do vidro é então muito parecida com a luminescência do cristal α - LaNb_3O_9 , atingindo a maior concordância com esse sistema na composição $19\text{La}_2\text{O}_3$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $71\text{B}_2\text{O}_3$ (tabela 4.3):

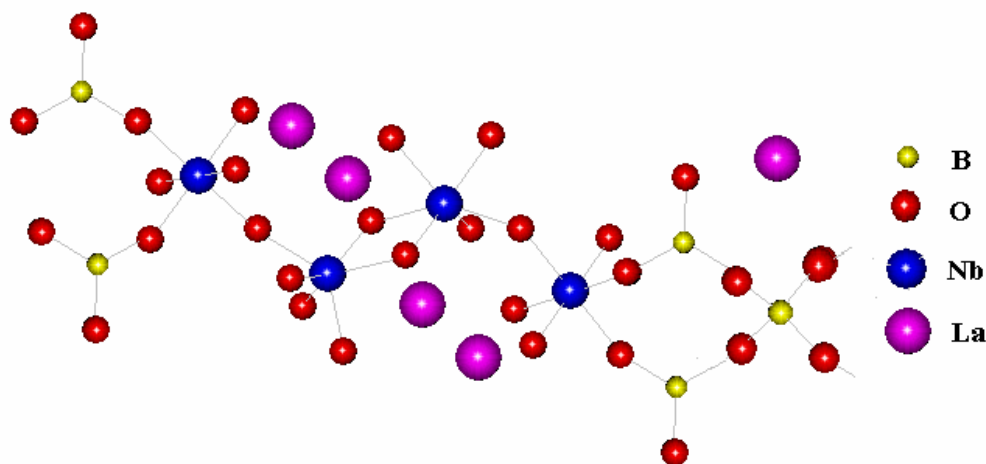


Figura 5.3: Representação esquemática da cadeia do vidro La_2O_3 - Nb_2O_5 - B_2O_3 a 19-20 mol% de La_2O_3 . Cadeias de niobato são formadas e pares de NbO_6 conectados pela aresta ocorrem.

Logo, o aumento da concentração de La_2O_3 para 25 mol% leva à quebra das cadeias de niobato de forma a não mais ocorrerem grupos NbO_6 conectados pelas arestas, resultando em um arranjo similar ao encontrado em niobatos cristalinos como α - NbPO_5 . Essa estrutura corresponde às cadeias de octaedros distorcidos conectados pelos vértices onde o íon Nb^{5+} não se encontra perfeitamente centrado entre dois oxigênios, levando a aproximadamente grupos niobil isolados, ilustrado na figura 5.4. Concordante com essa proposta está o fato dos picos relativos aos grupos niobato conectados pela aresta não aparecerem nos espectros de infravermelho das

² H. C. G. Verhaar, H. Donker, G. J. Dirksen, M. J. J. Lammers, G. Blasse, C. C. Torardi e L. H. Brixner, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 20.

amostras a 24 mol%, enquanto os picos a 620 cm^{-1} , característicos das cadeias de niobato conectadas pelos vértices são mais intensos.

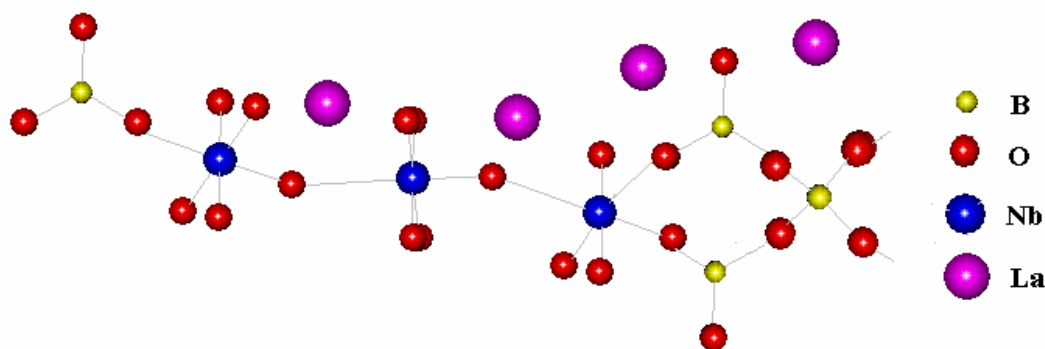


Figura 5.4: Representação esquemática da cadeia do vidro $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ a 24-25 mol% de La_2O_3 . Cadeias de niobato conectados pelos vértices com nióbio fora do centro, levando aproximadamente a grupos niobil isolados.

Com o aumento da concentração do La_2O_3 para 28 mol% a segregação do La_2O_3 em um domínio distinto se intensifica. Todo o excesso de íons La^{3+} é provavelmente segregado em um domínio estruturalmente semelhante ao vidro binário $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, enquanto que as cadeias de niobato voltam ao mesmo arranjo estrutural em que se encontravam nas amostras com cerca de 20 mol% de La_2O_3 . Dando suporte a esse modelo temos os resultados da dinâmica molecular, que aponta para a segregação em domínios distintos, e os resultados da espectroscopia de infravermelho para a série de vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ à 28 mol% de La_2O_3 . Nesses espectros, em concentrações superiores a 10 mol% de Nb_2O_5 , reaparecem os sinais em 830 e 550 nm, referentes a grupos NbO_6 conectados aos pares pelas arestas, e a na região de 680 nm é muito mais alargada que nos espectros para as demais composições, podendo significar que o pico a 640 nm, que é observada em vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, passa a participar fortemente da composição da banda que aparece no espectro. Para algumas composições uma fase muito rica em B_2O_3

também poderia segregar, dando origem ao filme branco que ocorre na superfície de algumas amostras.

Uma perspectiva imediata desse trabalho é a realização dos espectros de luminescência de amostras a 28 mol% de La_2O_3 . Se nosso modelo estiver correto, seu comportamento luminescente deve ser equivalente ao das amostras a 20 mol% de La_2O_3 .

5.2 Conclusões

- A curta e mesmo média distância há ordem estrutural nos vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$.
- A luminescência dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ deve-se a presença de grupos niobato luminescentes nas cadeias e é fortemente dependente da composição das amostras.
- Íons lantanídeos opticamente ativos apresentam luminescência quando introduzidos na matriz. A transferência de energia do niobato para os íons lantanídeos (Eu^{3+} e Dy^{3+}) se verifica para o íon Eu^{3+} e não para o Dy^{3+} . A banda de transferência de carga do európio é ressonante com a banda de excitação do niobato, e é através dela que a transferência de energia ocorre.
- No grupo niobil, as propriedades luminescentes devem-se a um estado de transferência de carga localizado na ligação Nb–O, obedecendo ao modelo da partícula em uma caixa unidimensional quando há distorções nessa ligação.
- Com base nos resultados, e especialmente as espectroscopias de luminescência e infravermelho, um modelo estrutural para a matriz vítrea $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ foi obtido.

5.3 Perspectivas

Embora muito tenha sido esclarecido a respeito da estrutura dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ e dos possíveis mecanismos que levam a sua luminescência, ainda há algumas questões em aberto e várias derivações que podem ser desenvolvidas a partir desse trabalho. Nos tópicos abaixo descrevemos nossas principais perspectivas. Algumas dessas perspectivas representam estudos novos ou mais aprofundados, enquanto outras são estudos já em andamento, em colaboração com outros pesquisadores.

5.3.1 O comportamento termoanalítico dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ e de outras matrizes vítreas baseadas em borato de lantânio.

Realizado em colaboração com a Doutora Beate S. Santos, esse estudo visa aprimorar o modelo estrutural dos vidros borato de lantânio de maneira a explicar a curva obtida por Análise Térmica Diferencial (ATD) para amostras desses sistemas.

Ao realizarmos ATD de amostras vítreas da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ para obter as temperaturas características (temperaturas de transição vítrea, T_g ; de início de cristalização, T_x ; de cristalização, T_c ; de fusão, T_f , e de líquidus, T_l), observamos um comportamento interessante: ocorrem dois eventos térmicos semelhantes a uma transição vítrea, que por enquanto denominados T1 e T2 (Figura 5.5). Esses eventos, conforme pudemos verificar observando outros trabalhos do nosso grupo, aparecem frequentemente em vidros baseados em borato de lantânio, tais como: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO/Bi}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ e $\text{MO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (M = Ca ou Cd). Logo, determinar a natureza destes eventos é

importante para o entendimento dos vidros borato de lantânio e para definirmos parâmetros de estabilidade baseado nas temperaturas características que possam ser usados em estudos posteriores desses sistemas.

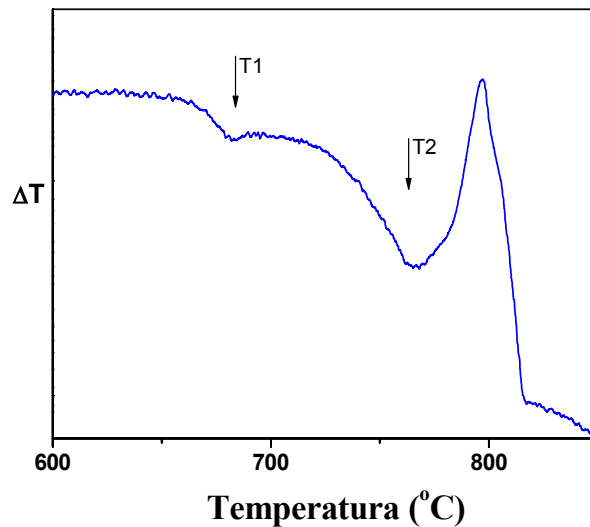


Figura 5.5: Curva DTA de um fragmento de uma amostra vítrea da $19\text{L}_2\text{O}_3\text{-}81\text{B}_2\text{O}_3$.

A natureza desses eventos está sendo estudada a partir de uma série de experimentos que incluem: a realização de análises térmicas diferenciais em amostras obtidas em condições distintas de preparação (temperatura, tempo de fusão, etc.), realizadas em pó ou fragmento, e submetidas ou não a tratamentos térmicos prévios, além de estudos por microscopia eletrônica de varredura, para verificar a hipótese de separação de fases.

5.3.2 Estudo dos estados eletrônicos em outros grupos niobato.

Embora tenhamos realizado um estudo teórico do NbOF_5^{2-} , que se mostrou de acordo com o modelo empírico de luminescência para o grupo niobil, e contribuiu para o entendimento, num aspecto mais fundamental, desse modelo, muitos sistemas interessantes ainda devem ser estudados.

Alguns estudos visando à reprodução de espectros de grupos niobato que formam cadeias de octaedros compartilhados pelos vértices e compartilhados pelas arestas foram iniciados utilizando-se a metodologia INDO-S/CI. No entanto, não foram obtidos resultados quantitativamente adequados, uma vez que esse método apresenta erros sistemáticos grandes no tratamento de sistemas contendo nióbio³.

Apenas muito recentemente programas adequados para o cálculo de espectros que incluem efeitos de correlação eletrônica como o ADF e o Dalton estão se tornando disponíveis e metodologias para o tratamento adequado de sistemas periódicos começam a aparecer, tornando possível uma revisão desses estudos, mesmo *ab initio*, de maneira a obtermos espectros quantitativamente corretos.

Alguns sistemas de interesse que podem ser estudados a partir do desenvolvimento dessas metodologias são: $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$, grupos NbO_6 isolados que não emitem mesmo a 4,2 K⁴; KNb_3O_8 , grupos NbO_6 conectados pelas arestas com uma ligação mais curta (grupo niobil?)⁵; MgNb_2O_6 , cadeias de NbO_6 condensadas via aresta e face⁶; YNbO_4 , grupos tetraédricos distorcidos isolados com número de coordenação 4+2⁷; e LiNbO_3 e KNbO_3 , grupos NbO_6 conectados pelos vértices com ângulo Nb-O-Nb de 130° e 180°, respectivamente⁸.

³ T. A. O'Brien, Tese de Doutorado, Universidade da Flórida, 2000.

⁴ G. Blasse, M. J. J. Lammers, H. C. G. Verhaar, L. H. Brixner e C. C. Torardi, *J. Solid State Chem.*, **60** (1985) 258.

⁵ G. Blasse e F. van Tol, *Solid State Commun.*, **95** (1995) 465.

⁶ G. Blasse, G. J. Dirksen e L. H. Brixner, *Mat. Chem. Phys.*, **14** (1986) 485.

⁷ A. H. Buth e G. Blasse, *Phys. Stat. Sol. A*, **64** (1981) 669.

⁸ M. Wiegel, M. H. J. Emond, E. R. Stobbe e G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **55** (1994) 773.

5.3.3 Estudo de dinâmica molecular.

O estudo de simulação de dinâmica molecular realizado nessa tese, embora tenha dado contribuições importantes para o modelo estrutural, ainda está numa fase inicial e pode evoluir de maneira a fornecer novas evidências e informações.

Como discutimos anteriormente não obtivemos uma boa descrição a partir da dinâmica molecular para as cadeias de borato, uma vez que nossos resultados em outros estudos e também dados da literatura sugerem que grupos BO_3 estão presentes, e em maior concentração que grupos BO_4 . Alguma inadequação nos potenciais de pares podem ser responsáveis por esse efeito. O desenvolvimento de um conjunto de potenciais mais específicos para esse estudo e o acompanhamento dos resultados teóricos por comparação com resultados experimentais oriundos da difração de raios-X podem ser uma interessante maneira de abordar esse problema.

Além disso, limitações do programa Shell Dynamo 2.1, utilizado nos cálculos de dinâmica molecular, impediram a realização com de simulações com um número maior de átomos, que possibilitaria a realização de uma estatística mais precisa e também a introdução de dopantes como os óxidos de európio e disprósio na composição estudada. Com a modificação do código fonte do programa ou com o uso de outro programa de simulação de dinâmica computacional esse problema poderá ser facilmente contornado.

Também poderia ser interessante a obtenção de funções de distribuições angulares, que forneceriam uma descrição da estrutura mais precisa que aquela fornecida pelas funções de distribuição radial.

Anexo 1

**Artigo publicado no Journal of Alloys of
Compounds em 1998, onde pela primeira
vez se verifica a luminescência de niobato
em um sistema vítreo.**

Luminescence and properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{:Ln}$ ($\text{M}=\text{Nb(V)}$ or Ta(V)) and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-PbO/Bi}_2\text{O}_3$ glasses

A.C.V. de Araújo, I.T. Weber, W.D. Fragoso, C. de Mello Donegá*

Departamento de Química Fundamental—UFPE, 50670-901 Recife-PE, Brazil

Abstract

New glasses of $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{-(81-x)}\text{B}_2\text{O}_3\text{-xM}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ or Ta ; $\text{Ln}=\text{lanthanide ion}$) and $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-(61-z)}\text{B}_2\text{O}_3\text{-20Nb}_2\text{O}_5\text{-zPbO/Bi}_2\text{O}_3$ composition have been prepared and characterized. Homogeneous transparent glasses are obtained with concentrations up to 20 mol% Nb_2O_5 , 10 mol% Ta_2O_5 , PbO or Bi_2O_3 and 3 mol% Ln^{3+} . These glasses have large chemical resistance and surface hardness, high refractive indices, excellent transparency in the visible IR region (400–1800 nm), and intense UV absorption. The luminescence of niobate and tantalate MO_6 groups is reported for the first time in glasses. Intense luminescence is observed for Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , or Tm^{3+} in $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-61B}_2\text{O}_3\text{-20Nb}_2\text{O}_5$ glasses upon UV excitation into the MO_6 groups, showing that these materials are interesting hosts for optically active Ln ions. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Glasses; Non-linear optical properties; Niobate luminescence; Lanthanide luminescence

1. Introduction

Non-linear optical materials have become an important scientific and technological frontier due to their potential application in photonics. Inorganic homogeneous glasses with large refractive indices seem to be very promising in this respect, having a long interaction length, high transparency, high chemical and thermal durability, high damage thresholds and relatively high hardness and rigidity [1]. In this work we have developed new glasses of composition $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{-(81-x)}\text{B}_2\text{O}_3\text{-xM}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ or Ta ; $\text{Ln}=\text{lanthanide}$) and $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-(61-z)}\text{B}_2\text{O}_3\text{-20Nb}_2\text{O}_5\text{-zPbO}$ or Bi_2O_3 . Although heavy metal oxide and sulfide glasses present the largest known non-linear refractive indices [1,2], they have a very poor chemical resistance. The introduction of Nb(V) in glasses, besides contributing to a large refractive index, has been shown to lead to non-linear optical properties and to increase chemical resistance and hardness [3–6]. Furthermore, since these new glasses contain a large amount of La(III) they may turn out to be interesting hosts for optically active lanthanide ions.

2. Experimental details

Glass samples of $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{-(81-x)}\text{B}_2\text{O}_3\text{-xM}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ or Ta ; $\text{Ln}=\text{Eu}$, Dy , Tb , Tm) and $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-(61-z)}\text{B}_2\text{O}_3\text{-20Nb}_2\text{O}_5\text{-zPbO}$ or Bi_2O_3 composition have been prepared by melting at 1200°C in Pt–5%Au crucibles, followed by quenching and subsequent annealing at temperatures near the glass transition. The samples were cut and polished into plates about 2 mm thick. Homogeneous transparent glasses have been obtained with concentrations up to 20 mol% Nb_2O_5 and 10 mol% Ta_2O_5 , PbO or Bi_2O_3 . The concentration of Eu^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} were varied up to 3 mol% and that of Tm^{3+} up to 1 mol%.

The samples were characterized by differential thermal analysis (Nb glasses only), IR vibrational spectroscopy, UV-Visible–IR absorption spectroscopy (200–1800 nm), luminescence spectroscopy, density and refractive index determination (Brewster angle technique, using a polarized He–Ne laser). The UV-Visible–IR absorption spectra were recorded with a Beckman DU-7500 spectrophotometer (200–800 nm) and an Ando (400–1800 nm). The IR vibrational absorption spectra were measured on a Bruker IF566 FTIR spectrophotometer, using KBr pellet techniques. The luminescence spectra were obtained by using a SPEX Fluorolog DM3000F Spectrofluorometer with double-grating 0.22m SPEX 1680 monochromators, and a 450-W Xe lamp as the excitation source. This set-up is

*Corresponding author. Tel.: +55 81 2718440; fax: +55 81 2718442; e-mail: donega@npd.ufpe.br

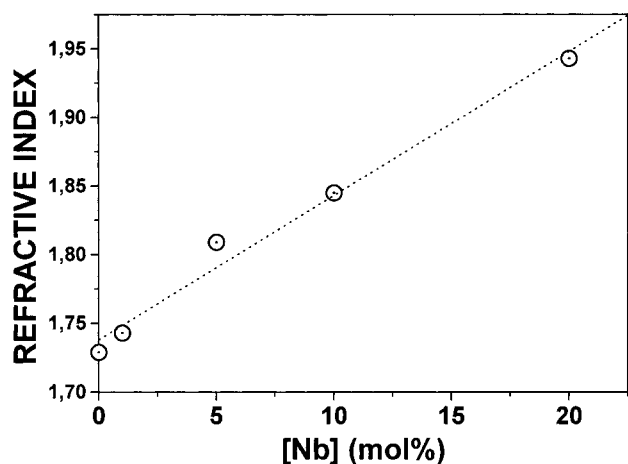


Fig. 1. The dependence of the linear refractive indices of $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass samples on the nominal niobium concentration ($x=0, 1, 5, 10, 20$).

equipped with an Oxford LF205 liquid helium flow cryostat, allowing for measurements down to 4.2 K. The spectra are corrected for the instrumental response.

3. Results and discussion

The glasses have good chemical resistance (no detectable attack after 3 h in 1 M aqueous solutions of HNO_3 or NaOH at 70°C). The surface hardness of the Ta(V)-containing glasses is larger than that for the Nb(V) glasses. The density ρ and the linear refractive index n_0 increase with the Nb(V), Ta(V), Pb^{2+} or Bi^{3+} concentrations: 4.42 g cm^{-3} and 1.784 for 10 mol% Ta_2O_5 ; 4.50 g cm^{-3} and 1.935 for 20 mol% Nb_2O_5 ; 5.05 g cm^{-3} and 2.000 for 10 mol% Bi_2O_3 ; 5.27 g cm^{-3} and 2.015 for 10 mol% PbO (ρ and n_0 values, respectively). As shown in Fig. 1 for Nb glasses, the increase of n_0 with the concentration is almost linear. Preliminary four-wave mixing experiments have shown that the 10-mol% PbO sample is the most promising concerning non-linear optical properties. However, further experiments are needed to provide accurate estimates of n_2 .

Table 1 shows the differential thermal analytical data

Table 1
Differential thermal analytical data for $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass samples

Sample	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_x ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)
BLA19	684	786	805	1130
BLANB1	660	726	753	1104
BLANB20	636	702	750,768	1020

BLA19, $x=0$; BLANB1, $x=1$; BLANB20, $x=20$; heating rate, 20 K min^{-1} ; grain size, 200 mesh; T_g , glass transition temperature; T_x , crystallization onset; T_c , crystallization maximum; T_m , melting temperature.

for niobium containing glasses in comparison with a binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glass sample. It can be concluded that the increase of the Nb(V) concentration reduces the glass transition temperature T_g and its stability. This indicates that the incorporation of Nb(V) into the glass diminishes the degree of cross-linking between adjacent network chains.

The IR vibrational spectra (Fig. 2) show that the characteristic BO_3 stretching vibration (1386 cm^{-1} [7]) shifts to lower frequencies as the Nb(V) concentration increases, which is ascribed to a weakening of the B–O bond. Simultaneously, the intensity of the BO_4 stretching vibration (1080 cm^{-1} [7]) decreases, and new peaks, characteristic of Nb–O vibrations [8], appear at 1033, 868, 562 and $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$. These observations suggest that the Nb(V) ions are incorporated into the glass network as distorted NbO_6 octahedra, substituting BO_4 groups and giving rise to non-bridging oxygens. The Ta(V) samples behave in a similar way. The IR vibrational spectra of the Pb^{2+} - or Bi^{3+} -containing samples do not show any observable differences relative to the spectra of the glasses without Pb^{2+} or Bi^{3+} .

The introduction of Nb(V) in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses enhances the transmittance in the infrared region to about

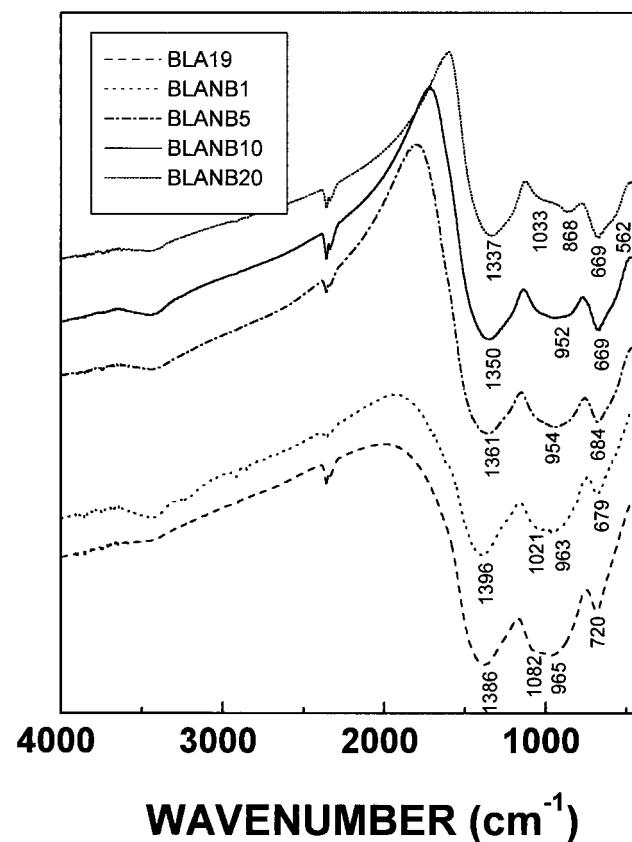


Fig. 2. The infrared vibrational absorption spectra of $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass samples ($x=0, 1, 5, 10, 20$ for samples BLA19, and BLANB1 to BLANB20, respectively). The peak absorption maxima are indicated in the spectra.

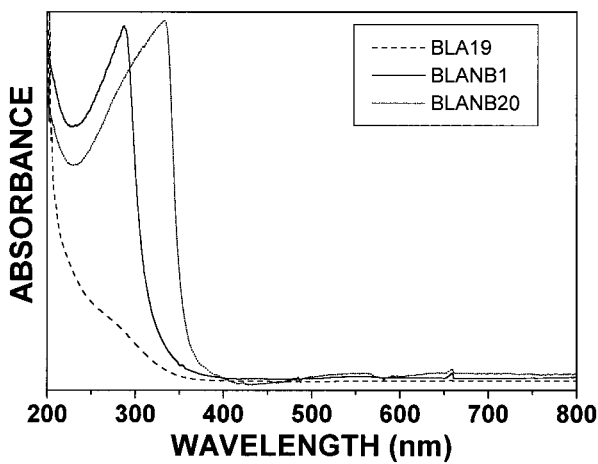


Fig. 3. The UV-Visible absorption spectra for $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass samples ($x=0, 1$ and 20 for BLA19, BLANB1 and BLANB20, respectively).

97% from 700 to 1700 nm for a sample with 20 mol% Nb(V), and gives rise to a new absorption band in the UV (Fig. 3), which shifts to longer wavelengths as the Nb(V) concentration increases. This band is ascribed to an oxygen \rightarrow Nb(V) charge transfer transition [9].

The Nb(V)- and Ta(V)-containing glasses show luminescence upon UV excitation (Fig. 4, for 1% Nb: $\lambda_{\text{em}(\text{max})}=490$ nm, $\lambda_{\text{exc}(\text{max})}=280$ nm, and a $15\,300\text{ cm}^{-1}$ Stokes shift, Δ_{ST} ; and for 1% Ta: $\lambda_{\text{em}(\text{max})}=420$ nm, $\lambda_{\text{exc}(\text{max})}=250$ nm, and $\Delta_{\text{ST}}=16\,200\text{ cm}^{-1}$). These emissions are ascribed to NbO_6 and TaO_6 groups [9,10]. Excitation at longer wavelengths gives rise to a weaker emission band shifted to lower energies, which can be ascribed to oxygen-deficient defect groups [10]. Whereas the emission of the Ta(V)-containing glasses shows a small thermal dependence (the emission intensity increases only 70% from 300 to 4.2 K), that of Nb(V)-containing glasses has a very pronounced thermal quenching (Fig. 5).

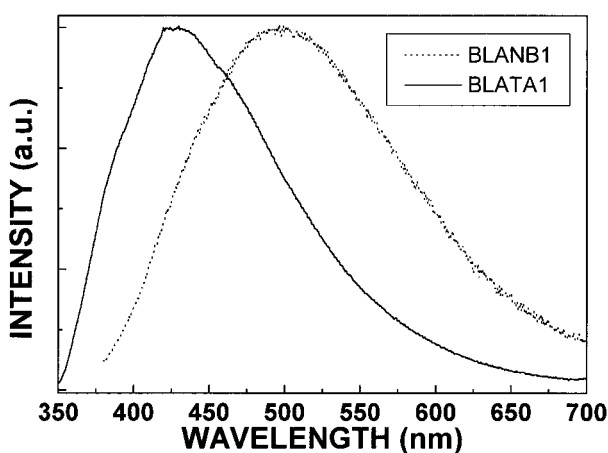


Fig. 4. The luminescence spectra of $19\text{La}_2\text{O}_3-80\text{B}_2\text{O}_3-1\text{M}_2\text{O}_5$ glasses at 300 K, upon UV excitation (260 nm) for $\text{M}=\text{Ta}$ (BLATA1) and Nb (BLANB1). The intensities have been normalized.

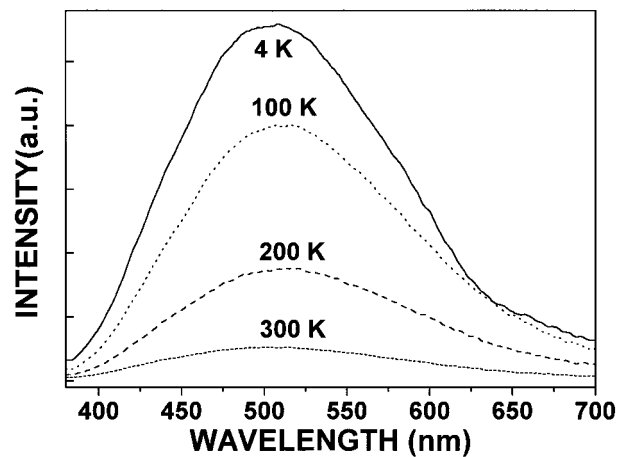


Fig. 5. The luminescence spectra of a $19\text{La}_2\text{O}_3-80\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass sample at several temperatures, upon UV excitation (260 nm).

The emission and excitation bands shift to longer wavelengths with increasing Nb(V) or Ta(V) concentration (Fig. 6, $\lambda_{\text{em}(\text{max})}=570$ nm, $\lambda_{\text{exc}(\text{max})}=340$ nm, $\Delta_{\text{ST}}=11\,800\text{ cm}^{-1}$ for 20 mol% Nb(V)), giving rise to energy migration among the MO_6^{-7} groups, and consequent quenching of the luminescence. We note that this shift to lower energies with increasing Nb(V) concentration is also observed in the absorption spectra above (Fig. 3).

Although niobate or tantalate luminescence has never been observed in glasses before, it has been extensively investigated in crystalline materials [9,10], and is known to be strongly dependent on the crystal structure. Isolated and edge- or face-shared MO_6 octahedral groups show efficient luminescence with a large Stokes shift due to a self-trapped exciton state, while corner-sharing of MO_6 groups leads to exciton delocalization, smaller Stokes shift, lower

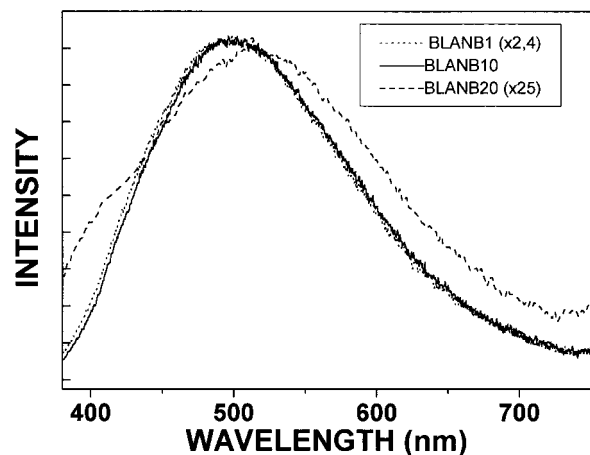


Fig. 6. The luminescence spectra of $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass samples ($x=1, 10$ and 20 for BLANB1, BLANB10 and BLANB20, respectively), upon UV excitation (260 nm). The intensities have been normalized to the intensity of the 10 mol% sample.

energy bands, energy migration and consequent luminescence quenching. Therefore we can conclude that the Nb(V) or Ta(V) ions are incorporated into the glass network as distorted MO_6 octahedra, substituting BO_4 groups and giving rise to non-bridging oxygens. As the M(V) concentration increases, the MO_6 groups condense via corner sharing, giving rise to energy migration and luminescence quenching.

The lanthanide ions Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} and Tm^{3+} showed luminescence in the $19\text{La}_2\text{O}_3-61\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5$ glass host (emission colors: Eu^{3+} , red, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ transitions, $J=0-4$; Dy^{3+} , whitish-yellow, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ transitions, $J=15/2-11/2$; Tb^{3+} , green, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ transitions, $J=0-6$; and Tm^{3+} , blue, ${}^1\text{D}_2, {}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_J, {}^3\text{F}_J$ transitions, $J=6-4, 4-2$, respectively). A detailed investigation of the luminescence characteristics of optically active lanthanide ions in these new glass hosts is under way, and will be presented in a forthcoming paper.

The introduction of Bi^{3+} in $19\text{La}_2\text{O}_3-61\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5$ gives rise to a new emission, consisting of a broad band with a maximum at 570 nm, upon UV excitation ($\lambda_{\text{exc(max)}}=340$ nm). This emission can be ascribed to the so-called D-level [9], based on the strong temperature dependence of the decay times (15 μs at 6 K and 0.6 μs at 300 K), and on the absence of such emission in $\text{La}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3:\text{Bi}^{3+}$ glasses. Although the luminescence of Bi^{3+} has been widely investigated and is applied in luminescent materials, especially scintillators, the D-level is not completely understood, and is thought to be a charge-transfer state [9]. In the present case the D-level is likely to be a $\text{NbO}_6 \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ charge transfer state. A more detailed discussion of this point lies beyond the scope of this paper and will be presented elsewhere.

4. Conclusions

The luminescence and properties of new glasses of $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{M}_2\text{O}_5:y\text{Ln}^{3+}$ (M=Nb or Ta; Ln=Eu, Tb, Dy, Tm) and $19\text{La}_2\text{O}_3-(61-z)\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-z\text{PbO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composition are reported. Undoped glasses with low M(V) concentration show efficient broad band luminescence upon UV excitation, which is ascribed to MO_6 octahedral groups. The emission and excitation bands shift to longer wavelengths with increasing Nb(V) or Ta(V) concentration, giving rise to energy

migration among the MO_6 groups, making it possible to excite Ln ions via the strong absorption of the MO_6 groups. The lanthanide ions Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} , or Tm^{3+} show intense luminescence in $19\text{La}_2\text{O}_3-61\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5$ glasses upon UV excitation in the absorption region of the MO_6 groups. This indicates that these materials are promising hosts for optically active Ln ions. The vibrational, luminescence, absorption and thermal analytical data are consistent with each other and show that Nb(V) and Ta(V) are incorporated into the glass network as distorted MO_6 octahedra, and condense into metalate subnetworks as the MO_6 concentration increases.

Acknowledgements

Financial support from CNPq, PADCT, FACEPE, CAPES and FINEP (Brazilian Agencies) is gratefully acknowledged. We are indebted to Prof. A. Meijerink (Universiteit Utrecht, The Netherlands) for insightful discussions and for kindly allowing the use of his laboratory facilities, to Mr. B.J.P da Silva (DF-UFPE-Brazil) for cutting and polishing the glass samples and to Mr. R.P. de Melo Jr. (DF-UFPE- Brazil) for performing some of the refractive index measurements.

References

- [1] H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 178 (1994) 23.
- [2] I. Kang, T. D. Krauss, F. W. Wise, B. G. Aitken and N. F. Borrelli, *J. Optical Soc. Am. B.*, 12 (1995) 2053.
- [3] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 597.
- [4] E.M. Vogel, S.G. Kosinski, D.M. Krol, J.L. Jackel, S.R. Friberg, M.K. Oliver, J.D. Powers, *J. Non-Cryst. Solids* 107 (1989) 244.
- [5] B. Samuneva, St. Kralchev, V. Dimitrov, *J. Non-Cryst. Solids* 129 (1991) 54.
- [6] G.A.C. Spierings, *J. Non-Cryst. Solids* 47 (1982) 421.
- [7] Z. Wang, B. Sui, S. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* 80 (1986) 160.
- [8] A.A. Kharlamov, R.M. Almeida, J. Heo, *J. Non-Cryst. Solids* 202 (1996) 233.
- [9] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1994.
- [10] G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 72.

Anexo 2

**Artigo publicado no Journal of
Luminescence em 2003.**



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Luminescence 105 (2003) 97–103

JOURNAL OF
LUMINESCENCEwww.elsevier.com/locate/jlumin

Luminescence and energy transfer in $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3\text{:M}^{3+}$ (M = Bi, Eu, Dy) glasses

Wallace D. Fragoso^a, Celso de Mello Donegá^b, Ricardo L. Longo^{a,*}^a Departamento de Química Fundamental—Universidade Federal de Pernambuco 50740-540, Recife, PE, Brazil^b Debye Institute, Department of Physics and Chemistry of Condensed Matter, Utrecht University, PO Box 80000, 3508 TA Utrecht, The Netherlands

Received 26 February 2003; received in revised form 2 June 2003; accepted 2 June 2003

Abstract

The luminescence and energy transfer processes in $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3\text{:M}^{3+}$ (M = Bi, Eu, Dy) glasses were investigated using luminescence spectroscopy (excitation and emission, down to 4.2 K) and decay time measurements at room temperature. The observation of niobate luminescence implies a considerable degree of short- and intermediate-range order in these glasses. Energy transfer from the niobate groups to the lanthanide ions was observed for Eu^{3+} , but not for Dy^{3+} , suggesting that the energy transfer process occurs to the charge-transfer state of the Eu^{3+} ion, rather than to its f-levels. Inter- Eu^{3+} energy transfer was negligible in the concentration range investigated (up to 3 mol%). In contrast, cross-relaxation processes between Dy^{3+} ions were active at concentrations as low as 0.5 mol%. In the Bi^{3+} doped glasses the energy transfer was observed from the Bi^{3+} excited levels to the oxygen deficient niobate groups.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.-m; 81.05.Kf; 78.66.Jg; 82.20.Rp

Keywords: Glasses; Niobate luminescence; Lanthanide luminescence; Energy transfer; Nb; La

1. Introduction

Niobium containing glasses have several interesting properties, such as large non-linear optical susceptibilities [1–3]. Nevertheless, the structural role of the Nb(V) cation is still not fully understood. Recently, we have developed new glasses of composition $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_2\text{O}_5\text{--}(81-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (M = Nb or Ta; $x = 0\text{--}20$) [4]. These glasses have showed high chemical resistance, surface hardness

and refractive indices (up to 1.935 for $x = 20$), excellent transparency in the visible-IR region and intense UV absorption [4]. Their most striking property, however, is the occurrence of niobate and tantalate luminescence upon UV excitation [4], and as far we know, this is still the first and only observation of niobate and tantalate luminescence in glasses. The vibrational, luminescence, absorption and thermal analytical data are consistent with each other, and indicate that the Nb(V) and Ta(V) ions are incorporated into the glass network as MO_6 octahedra, condensing into subnetworks as the M(V) concentration increases [4].

*Corresponding author. Tel.: +55-81-3271-8440; fax: +55-81-3271-8442.

E-mail address: longo@ufpe.br (R.L. Longo).

In this work, we have investigated the possibility of energy transfer between the niobate groups and optically active ions, namely, Bi^{3+} , Dy^{3+} , and Eu^{3+} . The lanthanide ions Dy^{3+} ($4f^9$) and Eu^{3+} ($4f^6$) were chosen because both present efficient luminescence in the visible region and have similar ionic radius, but differ with respect to the excited states resonant with the niobate states. For instance, the Dy^{3+} ion has only 4f states, whereas the Eu^{3+} ion has charge-transfer states in addition to the 4f states [5]. The Bi^{3+} ion was chosen for its closed-shell $6s^2$ configuration, which is known to strongly influence the luminescence of d^0 -complexes, such as the niobate group [5]. Furthermore, the effects of the composition on the niobate luminescence were investigated in order to yield quantitative information on the energy transfer processes.

2. Experimental

Glasses with the following designation and composition (i) $[\text{xBLANBy:zLn}]$: $(x-z)\text{La}_2\text{O}_3-y\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x-y)\text{B}_2\text{O}_3:z\text{Ln}$ ($x = 19$ or 25 ; $y = 1-20$; $z = 0-5$; $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ or Dy^{3+}); (ii) $[\text{BLANBw:Bi}]$: $24.5\text{La}_2\text{O}_3-w\text{Nb}_2\text{O}_5-(75-w)\text{B}_2\text{O}_3:0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($w = 10-20$); (iii) $[\text{BLA}]$: $(20-a)\text{La}_2\text{O}_3-80\text{B}_2\text{O}_3:a\text{Ln}$; and (iv) $[\text{BLACN}]$: $4\text{CaO}-2\text{Na}_2\text{O}-(19-a)\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3:a\text{Ln}$ ($a = 0-5$) were prepared from La_2O_3 (Alfa, 99.999%), Ln_2O_3 (Aldrich, 99.99%), Bi_2O_3 (Riedel, 99.99%), B_2O_3 (Alfa, 99.999%) or H_3BO_3 (Merck Suprapur), CaCO_3 (Alfa, 99.95%), Na_2CO_3 (Alfa, 99.95%) and Nb_2O_5 (Alfa, 99.9985%) by melting 5 g batches in uncovered Pt crucibles at 1200°C for 1 h, and subsequently quenching by pouring onto Pt plates at room temperature. An excess of 12 wt% of B_2O_3 was added to compensate for evaporation losses. In this way the glasses are within $\pm 1\%$ of the nominal composition.

The luminescence spectra were obtained by using a SPEX DM3000F Spectrofluorometer with double-grating 0.22 m SPEX 1680 monochromators and a 450 W Xe Lamp. This setup was equipped with an Oxford LF205 liquid Helium flow cryostat. The spectra were corrected for the instrumental response. Excited state decay-time

measurements were performed at 298 K using the third harmonic of a Nd-YAG laser (10 Hz) as the excitation source. The emission was detected with a modified 1P28 photomultiplier tube, after dispersion through a 0.25 m monochromator. The signal was then analyzed on a boxcar. The temporal resolution of the overall system is ca. 50 ns.

3. Results and discussion

The luminescence of 19BLANB glasses have already been reported [4] and consist of broad band emission upon UV excitation. The emission and excitation bands shifted to longer wavelengths with increasing Nb(V) concentration, for instance, the maxima of the emission ($\lambda_{\text{em(max)}}$) and excitation ($\lambda_{\text{exc(max)}}$) were 490 and 280 nm, respectively, for 1 mol% Nb_2O_5 , and 570 and 340 nm for 20 mol% Nb_2O_5 [4]. Furthermore, the energy difference between the emission and excitation maxima, the so-called Stokes shift (Δ_{ST}), decreased from 15,300 to 11,800 cm^{-1} when the Nb(V) concentration increased from 1 to 20 mol%. The emission intensity decreased by ca. ten times from when the Nb(V) concentration increased from 1 to 20 mol% Nb_2O_5 . Excitation at longer wavelengths resulted in a shift of the emission band to lower energies. This shift was more pronounced for higher concentrations. The luminescence intensity decreased 10–100 times when the temperature increased from 4.2 to 300 K [4].

The luminescence of 25BLANB glasses was very similar to that of 19BLANB glasses [4] in all aspects except for the excitation bands. As a representative example, Fig. 1 shows the excitation and emission spectra of the 25BLANB10 and 19BLANB10 samples at 4.2 K. Although the emission maximum occurred at about the same position (viz. 510 nm), the excitation maximum of 25BLANB10 is shifted to much shorter wavelengths (265 nm) compared to 19BLANB10, and thus leading to a large Δ_{ST} (18,000 cm^{-1}). Another difference is the presence in the emission band for 25BLANB10 of a shoulder at 570 nm, whose intensity increases upon excitation at longer wavelengths.

The niobate luminescence has been extensively investigated in crystalline materials [5–9], and is strongly dependent upon the crystal structure. The most efficient luminescence occurs in niobyl groups [7], i.e., an Nb–O group with a short bond distance, approximately 0.17 nm. Structurally isolated NbO₆ octahedra, such as in ordered perovskites and in MgNb₂(P₂O₇)₃, are not efficient luminescent centers [10], whereas isolated distorted niobate groups, such as in LaNbO₄, where the Nb(V) has a 4+2 coordination, provide very efficient centers [6]. Edge- or face-shared NbO₆ octahedral groups show efficient luminescence with a large Δ_{ST} , while corner-sharing of NbO₆ groups leads to shift of the optical absorption to

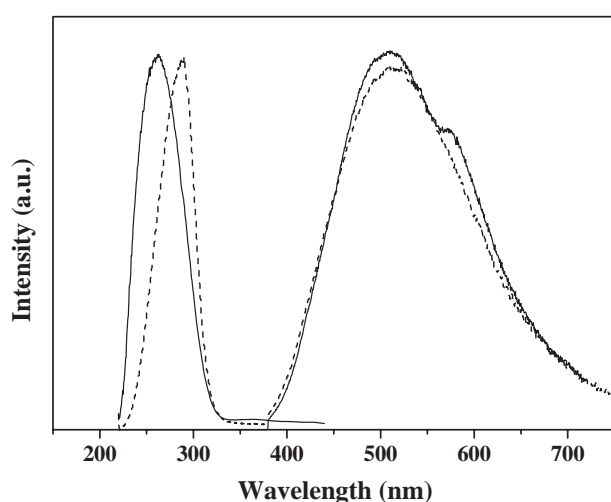


Fig. 1. Emission ($\lambda_{exc} = 260$ nm) and excitation ($\lambda_{em} = 500$ nm) spectra of 25La₂O₃–10Nb₂O₅–65B₂O₃ (solid line) and 19La₂O₃–10Nb₂O₅–71B₂O₃ (dashed line) glasses at 4.2 K. The intensities have been normalized.

lower energies, exciton delocalization, smaller Δ_{ST} , lower quenching temperatures, energy migration and consequently luminescence quenching [6]. The closer the Nb–O–Nb angles are to 180° the more pronounced the effects of the NbO₆ condensation become [6]. Furthermore, cation disorder, such as in ScNbO₄ and MgNb₂O₆, drastically decreases the luminescence quantum yields and increases the concentration of extrinsic niobate groups, i.e., groups with oxygen deficiency or excess positive charge [6]. These extrinsic groups have been observed in several niobates and present emission and excitation spectra at much longer wavelengths than the intrinsic groups. Some selected spectroscopic properties and their dependence upon the structure are presented in Table 1.

The observation of niobate luminescence thus implies a considerable degree of short- and intermediate-range order in BLANB glasses. Considering the absorption and luminescence spectra [4], and the literature data for crystalline niobates [9] presented in Table 1, it is suggested that at 1 mol% Nb₂O₅ the NbO₆ groups might be condensed into single chains of corner-sharing octahedra with uneven Nb–O bond lengths (0.177 vs. 0.210 nm) leading to approximately isolated NbO₅ units [9]. As the Nb(V) concentration increases these single chains and/or the NbO₅ units can condensed into double chains of corner-sharing octahedra NbO₆ connected in pairs by edge-sharing [9]. This increase in the chains causes a shift of the absorption to lower energies and an increase in energy migration, consistent with the observed values for the emission and excitation wavelengths for the 19BLAN1, 19BLAN10 and

Table 1
Spectroscopic and structural properties of niobate crystals and glasses

Structure	$\lambda_{abs(max)}$	$\lambda_{em(max)}$	$\lambda_{exc(max)}$	Δ_{ST}
α -LaNb ₃ O ₉ -double chains of corner-sharing octahedra NbO ₆ connected in pairs by edge-sharing with Nb–O–Nb = 130–150° [9].	320	535	310	14,000
α -NbPO ₅ -corner-sharing octahedra NbO ₆ with Nb–O = 0.177 nm (niobyl) and O–Nb = 0.210 nm leading to approximately isolated NbO ₅ [9].	—	490	260	18,000
19BLANB1 [4]	282	490	280	15,300
19BLANB10 [4]	—	510	290	14,800
19BLANB20 [4]	330	570	340	11,800
25BLANB10 [this work]	—	510	265	18,100

Maxima absorption, $\lambda_{abs(max)}$, emission, $\lambda_{em(max)}$, and excitation, $\lambda_{exc(max)}$, wavelengths (nm) and Stokes shift, Δ_{ST} (cm^{−1}).

19BLAN20 samples (Table 1). The luminescence can be attributed to the trapping of the migrating energy by some NbO_6 groups within the niobate subnetwork, although most of the groups will decay non-radiatively. The emission at longer wavelengths can be ascribed to extrinsic groups [6] (niobate groups lacking oxygen or at sites surrounded by borate groups). Due to the glass long-range disorder there will be many chain segments and extrinsic groups with slightly different geometries, giving rise to a dependence of the emission on the excitation wavelengths. As far as the luminescence is concerned, the increase in the La^{3+} concentration seems to partially disrupt the double chains into single corner-sharing chains, giving rise to some niobyl groups and NbO_6 groups with off-center Nb(V) ions, which is partially consistent with the luminescence results for the 19BLAN10 and 25BLAN10 samples (Table 1).

The Ln^{3+} doped BLANB samples presented the characteristic Ln^{3+} luminescence, namely, the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions, $J = 0-14$ for Eu^{3+} and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ transitions, $J = 15/2-11/2$ for Dy^{3+} upon UV excitation, in addition to the niobate emission. Representative results for these emission spectra are illustrated in Fig. 2 with the respective transition assignments. Samples of $\text{BLA}:\text{Ln}^{3+}$ and $\text{BLACN}:\text{Ln}^{3+}$ glasses were also investigated for comparison. The emission spectra of the Ln^{3+} ions are essentially identical in BLA, BLACN and BLANB glasses.

The excitation spectra of the Eu^{3+} emission in BLACN and 25BLANB10 glasses are shown in Fig. 3, and consist of several f-f lines and a broad band in the UV region. The spectral resolution of these spectra and those of Fig. 4 was limited by the nature of the samples (glasses), since the inhomogeneous broadening is very large for transitions of optically active ions, such as Eu^{3+} and Dy^{3+} , in glasses. For Eu^{3+} in BLA and BLACN glasses, Fig. 3a, the observed broad band is ascribed to a charge-transfer transition, which has been shown to play the role of a quenching state [10]. For Eu^{3+} in BLANB glasses, Fig. 3b, however, the broad band cannot be assigned only to the charge-transfer transition of Eu^{3+} . A comparison with the excitation spectrum of the niobate emission in

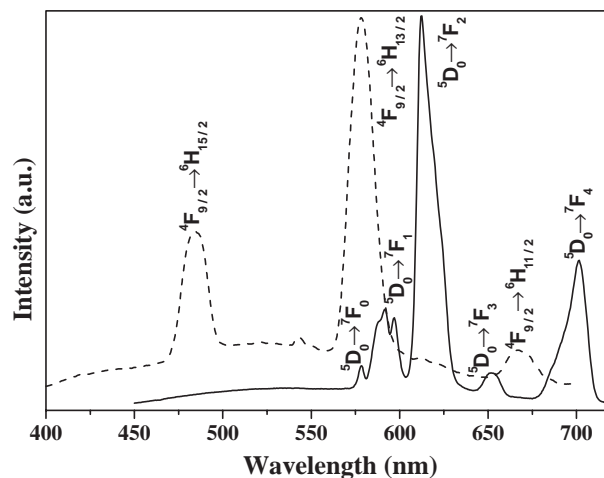


Fig. 2. Luminescence spectra at 4.2 K of Eu^{3+} in $24\text{La}_2\text{O}_3-18\text{Nb}_2\text{O}_5-57\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (solid line) and of Dy^{3+} in $19\text{La}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Dy}_2\text{O}_3$ (dashed line) upon excitation at 290 nm.

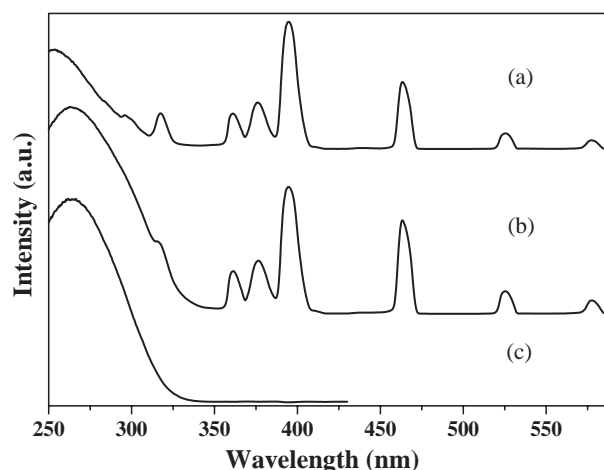


Fig. 3. Excitation spectra at 4.2 K of the: (a) $^5\text{D}_0$ emission ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) of Eu^{3+} in $4\text{CaO}-2\text{Na}_2\text{O}-18\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$ glass; (b) $^5\text{D}_0$ emission ($\lambda_{\text{em}} = 615$ nm) of Eu^{3+} in $24\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5-65\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$ glass; and (c) niobate emission ($\lambda_{\text{em}} = 500$ nm) in $24\text{La}_2\text{O}_3-10\text{Nb}_2\text{O}_5-65\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$ glass.

the same glass sample, Fig. 3c, shows that the broad band observed in the excitation spectrum of the Eu^{3+} emission in 25BLANB10 glass closely resembles the excitation band of the niobate groups. This clearly indicates that there is energy transfer between the niobate groups and the Eu^{3+} ions in BLANB glasses, although the process does

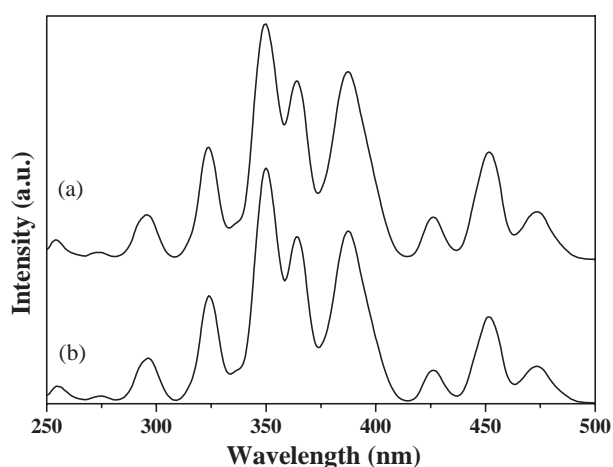


Fig. 4. Excitation spectra at 4.2 K of the ${}^4F_{9/2}$ emission ($\lambda_{em} = 570$ nm) of Dy^{3+} in (a) $19La_2O_3-20Nb_2O_5-60B_2O_3:1Dy_2O_3$ and (b) $4CaO-2Na_2O-18La_2O_3-75B_2O_3:1Dy_2O_3$ glasses.

not seem to be very efficient, since the band is only slightly more intense than the f–f lines.

In contrast, the excitation spectra of the Dy^{3+} emission, presented in Fig. 4, consist of only 4f lines, and are identical in BLACN and BLANB glasses. It should also be noted that the excitation spectrum of the niobate emission in $19La_2O_3-20Nb_2O_5-60B_2O_3:1Dy_2O_3$ glass is, as expected, identical to that of Fig. 3c ($24La_2O_3-10Nb_2O_5-65B_2O_3:1Eu_2O_3$ glass). These results rule out the possibility of energy transfer from the niobate groups to the Dy^{3+} ion.

The differences in the behavior of the Eu^{3+} and Dy^{3+} ions can be assigned to the presence of a charge-transfer state for the Eu^{3+} in this region of the spectrum. Assuming that the energy transfer from the niobate excited states to the Ln^{3+} ions occurred by electric dipole interaction, it would be active over much longer distances (up to ca. 3 nm) for the Eu^{3+} ion if charge-transfer states were involved [5]. In contrast, if the accepting states were 4f states, then the energy transfer would be active only up to ca. 0.5–0.7 nm [5].

The room temperature decay times for the emissions of the excited Eu^{3+} (5D_0) and Dy^{3+} (${}^4F_{9/2}$) ions in some selected glass samples are presented in Table 2. For the Eu^{3+} emission in BLANB glasses the decay times are independent of the lanthanide concentration (up to 3 mol%). This

Table 2

Decay times for the Eu^{3+} (5D_0) and Dy^{3+} (${}^4F_{9/2}$) emissions at room temperature

Sample	Decay time (ms)
25BLANB1:0.1–3Eu	1.20
25BLACN:0.1Eu	1.50
25BLANB:0.1Dy	0.42
19BLANB:0.5Dy	0.33
25BLANB:5Dy	0.10
25BLACN:0.1Dy	0.69

implies that inter- Eu^{3+} energy transfer processes are negligible in the samples investigated, as expected due to the low concentrations and the energy mismatch imposed by the glass disorder [5].

In contrast, the decay times for the emission of the Dy^{3+} ion in BLANB glasses are strongly dependent upon the lanthanide concentration, decreasing as the concentration increases. This effect is ascribed to cross-relaxation between Dy^{3+} pairs, for instance, the (${}^6H_{15/2}$, ${}^4F_{9/2}$) \rightarrow (${}^6H_{9/2}$, ${}^6F_{1/2}$) process [5] and is also observed for Dy^{3+} in BLACN glasses. These cross-relaxation processes are already noticed at rather low concentrations, for instance, 19BLANB:0.5Dy, suggesting that either the Dy^{3+} ions have a tendency to pair or there are Ln^{3+} -rich domains in these glasses.

The decay times of Eu^{3+} and Dy^{3+} in BLACN glasses are longer than those observed in BLANB glasses, indicating that the niobate groups increased the covalent contribution to the ligand-field at the Ln^{3+} sites. This can be ascribed to larger average oxygen polarizabilities, consistent with the higher refractive indices of BLANB glasses in comparison with BLA and BLACN glasses [4].

We have reported before [4] that the introduction of Bi^{3+} in 19BLANB20 glasses gives rise to a broad band emission ($\lambda_{em(max)} = 570$ nm, $\lambda_{exc(max)} = 340$ nm). Based on the strong temperature dependence of the decay times [4] and on the absence of such an emission in BLACN: Bi^{3+} glasses, this band was tentatively assigned to the so-called “D-level”, that is, a $Bi^{3+} \rightarrow Nb(V)$ charge-transfer state [4,5]. However, this assignment is not consistent with the emission of Bi^{3+} in $LaNbO_4$ ($\lambda_{em(max)} = 450$ nm), although an

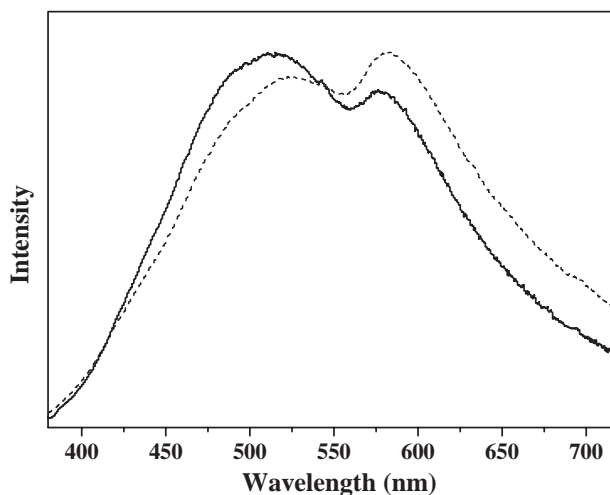


Fig. 5. Emission spectra at 4.2 K of BLANB10:Bi³⁺ upon excitation at 300 nm (dashed line) and 260 nm (solid line).

absorption maximum at 340 nm is in fact observed and ascribed to Bi–O groups [11]. Therefore, in order to achieve a better understanding of the Bi³⁺ emission in BLANB glasses we have investigated samples with lower Nb(V) concentrations.

The emission spectra of BLANB10:Bi³⁺ and BLANB18:Bi³⁺ upon UV excitation are presented in Fig. 5. They are very similar and can be described as two overlapping broad bands with maxima at 520 and 580 nm, with maxima at 580 nm being more intense for the BLANB18:Bi³⁺ sample.

The excitation spectra of BLANB10:Bi³⁺ and BLANB18:Bi³⁺ for the emissions at 520 nm are presented in Fig. 6. They can be characterized as two overlapping bands with maxima at 270 and 300 nm for BLANB10:Bi³⁺ and an even broader band for BLANB18:Bi³⁺, with an intense tail extending up to 360 nm.

Excitation at wavelengths longer than 300 nm enhances the 580 nm emission band, whereas excitation at wavelengths shorter than 270 nm enhances the 520 nm emission. The emission band at 300 nm for BLANB10:Bi³⁺ is similar to the excitation of Bi³⁺ observed [10] in BLACN glasses ($\lambda_{\text{em(max)}} = 420$ nm, $\lambda_{\text{exc(max)}} = 300$ nm). Both bands in the excitation spectra presented a strong temperature dependence, namely, they decreased by a factor 40 for BLANB10:Bi³⁺ and 100 for BLANB18:Bi³⁺ when the temperature increased

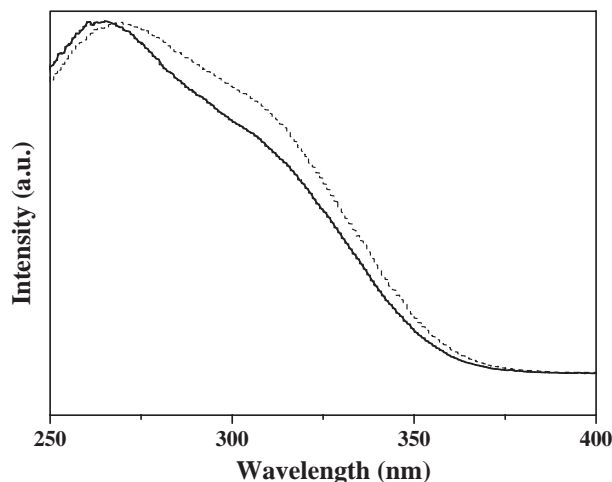


Fig. 6. Excitation spectra at 4.2 K of BLANB18:Bi³⁺ (dashed line) and BLANB10:Bi³⁺ (solid line) at 520 nm.

from 4.2 to 300 K. It is important to notice that both emission bands were already observed in the undoped samples (Fig. 1), although the 520 nm was clearly dominant. Furthermore, only the excitation band at 270 nm can be distinguished in the undoped sample (Fig. 1). These results showed that the Bi³⁺ ions transfer their excitation energy preferentially to extrinsic niobate groups, thus suggesting that the Bi³⁺ ions favor sites closer to extrinsic niobate groups, that is, niobates lacking oxygen. It is known that ions with 6s² configuration, such as Bi³⁺, favor asymmetrical sites and tend to strengthen the asymmetry (pseudo-Jahn–Teller effect) [5]. At higher Nb(V) concentrations (ca. 20 mol% Nb₂O₅) the interaction between the Bi³⁺ ions and the extrinsic niobate groups becomes stronger, favoring the formation of a Bi³⁺ → extrinsic niobate charge-transfer state (band at 340 nm).

4. Conclusion

The Nb(V) ions are incorporated into the glass network as NbO₆ octahedra, substituting BO₄ groups and giving rise to non-bridging oxygens. As the Nb(V) concentration increases, the NbO₆ groups condense into a subnetwork by edge-sharing and later by corner sharing, giving rise to energy migration and luminescence quenching.

Energy transfer from the niobate groups to the lanthanide ions was observed for Eu^{3+} , probably due to the presence of charge-transfer states, but not for Dy^{3+} , which has no charge-transfer state in the investigated spectral region. The existence of energy transfer between the Ln^{3+} ions can be ruled out for Eu^{3+} up to concentrations of 3 mol%, but is very important for Dy^{3+} , due to the cross-relaxation processes. The niobate groups increased the covalent contribution to the ligand-field at the Ln^{3+} sites, probably due to the enhancement of the average oxygen polarizability. The Bi^{3+} ions in BLANB glasses transfer their excitation energy preferentially to oxygen deficient (extrinsic) niobate groups.

Acknowledgements

Partial financial support from the Brazilian agencies CNPq and PADCT is gratefully acknowledged. One of the authors (WDF) wishes to acknowledge CNPq for providing a graduate scholarship. We are indebted to Prof. A. Meijerink (Universiteit Utrecht, The Netherlands) for in-

sightful discussions and for kindly allowing the use of his laboratory facilities.

References

- [1] T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, A. Ducasse, F. Adamietz, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 33 (1996) 597.
- [2] E.M. Vogel, S.G. Kosinski, D.M. Krol, J.L. Jackel, S.R. Friberg, M.K. Oliver, J.D. Powers, *J. Non-Cryst. Solids* 107 (1989) 244.
- [3] B. Samuneva, St. Kralchev, V. Dimitrov, *J. Non-Cryst. Solids* 129 (1991) 54.
- [4] A.C.V. de Araújo, I.T. Weber, W.D. Fragoso, C. de Mello Donegá, *J. Alloys Compounds* 275–277 (1998) 738.
- [5] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer, Berlin, 1994.
- [6] G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 72 (1988) 72.
- [7] M.F. Hazenkamp, A.W.P.M. Strijbosch, G. Blasse, *J. Solid State Chem.* 97 (1992) 115.
- [8] G. Blasse, G.J. Dirksen, *Inorg. Chim. Acta* 157 (1989) 141.
- [9] H.C.G. Verhaar, H. Donker, G.J. Dirksen, M.J.J. Lammers, G. Blasse, C.C. Torardi, L.H. Brixner, *J. Solid State Chem.* 60 (1985) 20.
- [10] J.W.M. Verwey, G. Blasse, *Mat. Chem. Phys.* 25 (1990) 91.
- [11] D.A. Grisafe, C.W. Fritsch Jr., *J. Solid State Chem.* 17 (1976) 313.

