



**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, Hécio, 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  $\text{NbO}_6$  compartilhando vértices apresentam condições para a deslocalização eletrônica e tem espectros deslocados para menores energias. Já  $\text{NbO}_6$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pares de  $\text{NbO}_6$  compartilhando arestas são formados e a luminescência é típica dessas estruturas. De modo geral o aumento da concentração de  $\text{La}_2\text{O}_3$  até 25 mol% parece romper as cadeias de niobatos que compartilham arestas, resultando em grupos  $\text{NbO}_6$  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  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$  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  $\text{NbO}_6$  groups leads to electronic delocalization and causes a red shift in the spectra (towards smaller energies transitions). On other hand, edge-sharing  $\text{NbO}_6$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$ , pairs of edge-sharing  $\text{NbO}_6$  groups occur and the luminescence is typical for this structure. The increase of  $\text{La}_2\text{O}_3$  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

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

|                                                                                                                                                                                  |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>3.4 – Espectroscopia Raman</b>                                                                                                                                                | 40  |
| <b>3.5 - Medidas de tempo de vida do estado excitado</b>                                                                                                                         | 41  |
| <b>3.6 – Métodos teóricos para cálculos de estado eletrônicos</b>                                                                                                                | 43  |
| 3.6.1 – Otimização de geometria                                                                                                                                                  | 50  |
| 3.6.2 – Cálculo de espectros vibracionais                                                                                                                                        | 51  |
| 3.6.3 – Cálculo de espectros eletrônicos                                                                                                                                         | 53  |
| <b>3.7 – Simulação computacional de dinâmica molecular</b>                                                                                                                       | 55  |
| <br><b>4 Resultados e Discussões</b>                                                                                                                                             |     |
| 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 |
| <br><b>5 Construção do modelo estrutural para os vidros <math>\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3</math></b>                                        |     |
| 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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1:</b> (a) Representação esquemática de estrutura e (b) funções de distribuição radial típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 4  |
| <b>Figura 1.2:</b> Forma geral de uma curva Transformação-Temperatura-Tempo (curva TTT)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 5  |
| <b>Figura 1.3:</b> (a) anel boroxol, (b) grupo pentaborato, (c) grupo triborato, (d) grupo diborato                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 7  |
| <b>Figura 1.4:</b> 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  |
| <b>Figura 1.5:</b> Representação esquemática de cadeia do metaborato de lantânio                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 10 |
| <b>Figura 1.6:</b> 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 $\text{M} = \text{Ta}$ (linha tracejada) e $\text{Nb}$ (linha contínua). As intensidades foram normalizadas                                                                                                                                                | 15 |
| <b>Figura 1.7:</b> 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 |
| <b>Figura 1.8:</b> Representação das cadeias de niobato condensado pelos vértices                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 18 |
| <b>Figura 1.9:</b> Representação das cadeias de niobato condensados pelas arestas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 19 |
| <b>Figura 1.10:</b> Diagrama de Carnall. Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 21 |
| <b>Figura 2.1:</b> 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 |
| <b>Figura 4.1:</b> 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 |
| <b>Figura 4.2:</b> 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 |
| <b>Figura 4.3:</b> 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 |
| <b>Figura 4.4:</b> Espectro de luminescência do $\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{Dy}^{3+}$ 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 |
| <b>Figura 4.5:</b> Espectro de excitação do íon $\text{Eu}^{3+}$ 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 $\text{Eu}^{3+}$ monitorando a emissão em 613 nm (b) e dos grupos niobato monitorando emissão em 500 nm (c) numa amostra vítrea de | 73 |

composição 24La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-65B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Figura 4.6:** Espectros de excitação obtidos a 4,2 K da emissão  $^4F_{9/2}$  do Dy<sup>3+</sup> em vidros (a) 19La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (b) 4CaO-2Na<sub>2</sub>O-18La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 74

**Figura 4.7:** Espectro vibracional das amostras com 20 mol% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 82

**Figura 4.8:** Espectro vibracional das amostras com 24 mol% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 83

**Figura 4.9:** Espectro vibracional das amostras com 28 mol% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 90

**Figura 4.12:** Cella unitária do K<sub>2</sub>NbOF<sub>5</sub> (a esquerda) e agregado NbOF<sub>5</sub><sup>2-</sup> (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 NbOF<sub>5</sub><sup>2-</sup> 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 NbOF<sub>5</sub><sup>2-</sup>, (b) o agregado e ECP's para K<sup>+</sup> 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 ( $\Delta_{ST}$ ) 105

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.22:</b> Curvas de potenciais para alguns dos pares de íons i-j usados nos cálculos de simulação de dinâmica computacional.                                                                                                                                                                         | 109 |
| <b>Figura 4.23:</b> Funções de distribuição radial, $g(r)$ , e sua integral, $n(r)$ , obtidas por simulação de dinâmica molecular para a composição vítrea $19\text{La}_2\text{O}_3$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $71\text{B}_2\text{O}_3$ .                                                                  | 110 |
| <b>Figura 4.24:</b> Fragmento da caixa de simulação equilibrada para a composição $19\text{La}_2\text{O}_3$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $71\text{B}_2\text{O}_3$ . Em destaque um grupo borato trigonal ( $\text{BO}_3$ ).                                                                                   | 112 |
| <b>Figura 5.1:</b> 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 |
| <b>Figura 5.2:</b> Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio com um grupo $\text{BO}_4$ substituído por um grupo $\text{NbO}_6$                                                                                                                                                            | 118 |
| <b>Figura 5.3:</b> 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 $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cadeias de niobato são formadas e pares de $\text{NbO}_6$ conectados pela aresta ocorrem                                  | 119 |
| <b>Figura 5.4:</b> 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 $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cadeias de niobato conectados pelos vértices com nióbio fora do centro, levando aproximadamente a grupos nióbil isolados. | 120 |
| <b>Figura 5.5:</b> Curva DTA de um fragmento de uma amostra vítrea da $19\text{La}_2\text{O}_3$ - $81\text{B}_2\text{O}_3$                                                                                                                                                                                     | 123 |

## Lista de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.1:</b> Taxa de resfriamento crítico, $R_c$ , e espessura crítica, $y_c$ para formação de vidros                                                                                                                                                                                          | 6  |
| <b>Tabela 3.1:</b> 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 |
| <b>Tabela 4.1:</b> 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 |
| <b>Tabela 4.2:</b> 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 |
| <b>Tabela 4.3:</b> 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 |
| <b>Tabela 4.4:</b> Tempos de decaimento para as emissões dos íons $Eu^{3+}$ ( $^5D_0$ ) e $Dy^{3+}$ ( $^4F_{9/2}$ ) a temperatura ambiente                                                                                                                                                           | 75 |
| <b>Tabela 4.4:</b> Tempos de decaimento ( $\tau$ ) 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 |
| <b>Tabela 4.6:</b> Distância crítica para a transferência de energia Niobato $\rightarrow Ln^{3+}$                                                                                                                                                                                                   | 80 |
| <b>Tabela 4.7:</b> Relação de intensidade entre as transições em torno de $1020\text{ cm}^{-1}$ e as transições em torno de $680\text{ cm}^{-1}$ 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 |
| <b>Tabela 4.8:</b> Assinalamento dos espectros vibracionais dos vidros da matriz $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$                                                                                                                                                                                            | 89 |
| <b>Tabela 4.9:</b> Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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 |
| <b>Tabela 4.10:</b> 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 |
| <b>Tabela 4.11:</b> Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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 |
| <b>Tabela 4.12:</b> Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 4.13:</b> Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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 |
| <b>Tabela 4.14:</b> Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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 |
| <b>Tabela 4.15:</b> Algumas transições calculadas pelo método INDO-S/CI: MO≡orbital molecular                                                                                                                                                                                      | 108 |
| <b>Tabela 4.16:</b> 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<sup>1,2</sup>.

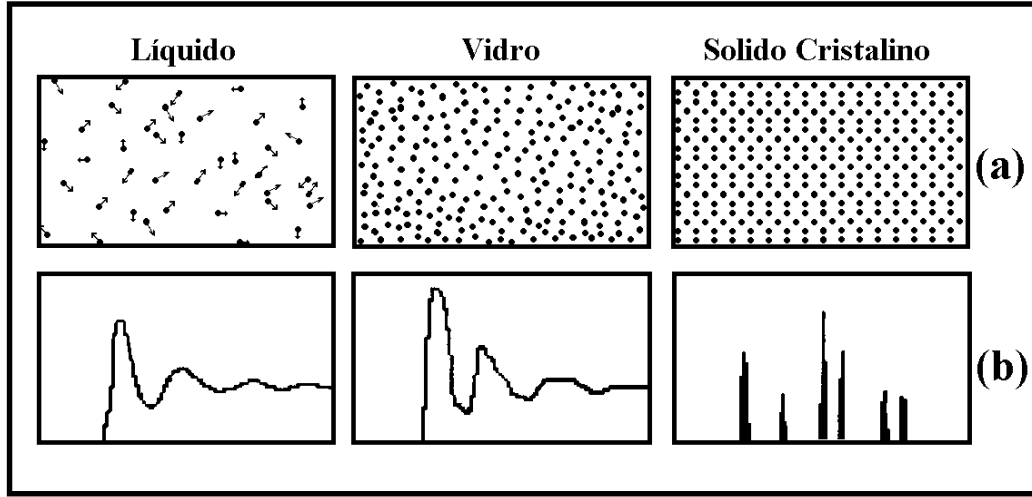
As representações esquemáticas do arranjo dos átomos apresentadas na figura 1.1a mostra a semelhança estrutural que os vidros têm com os líquidos. As funções de distribuição radiais típicas apresentadas na

---

<sup>1</sup> P. W. McMillan. *Glass-Ceramics*: Academic Press, Londres, **1979**

<sup>2</sup> 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.

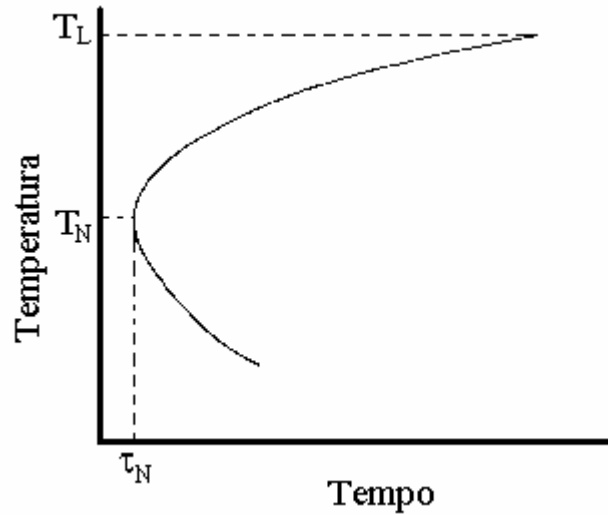


**Figura 1.1:** (a) Representação esquemática da estrutura e (b) funções de distribuição radial típicas para um líquido, um vidro e um sólido cristalino

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

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

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)<sup>1</sup>

Nota-se que para uma temperatura  $T_N$  a cristalização ocorre em um tempo  $\tau_N$  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,  $R_c$ ,<sup>1</sup>

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

e a espessura crítica,  $y_c$ , com a qual o material pode ser resfriado sem que a cristalização ocorra,<sup>1</sup>

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

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.

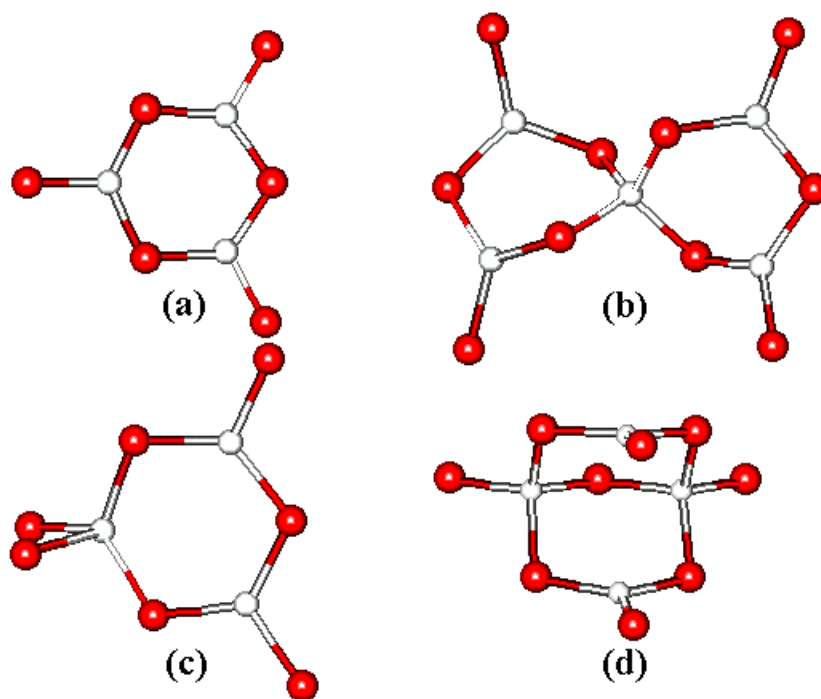
**Tabela 1.1:** Taxa de resfriamento crítico,  $R_c$ , e espessura crítica,  $y_c$  para formação de vidros<sup>1</sup>.

| SUBSTÂNCIA          | $R_c$ ( $K s^{-1}$ ) | $y_c$ (cm) |
|---------------------|----------------------|------------|
| Sílica              | $2 \times 10^{-4}$   | 400        |
| Dióxido de Germânio | $7 \times 10^{-2}$   | 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 Aleatória<sup>2</sup>. 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<sup>2,3</sup>: 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  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$ .

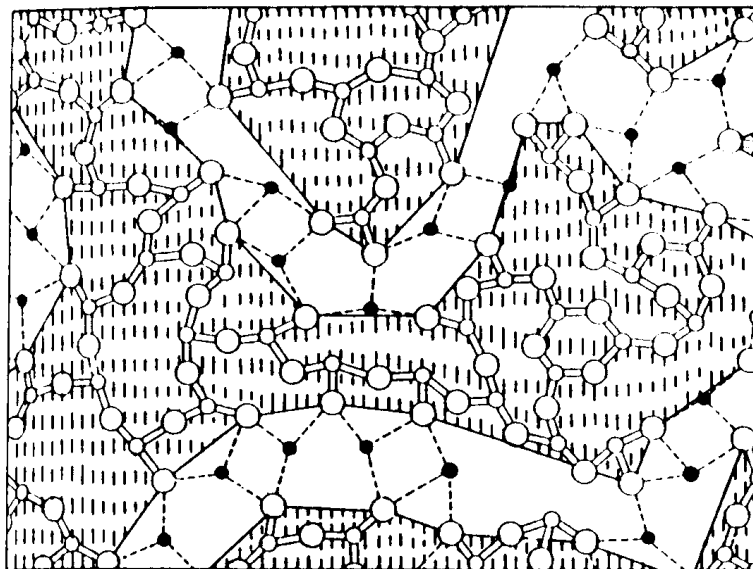


**Figura 1.3:** (a) anel boroxol, (b) grupo pentaborato, (c) grupo triborato, (d) grupo diborato

- Modelo da rede aperiódica modificada<sup>4</sup>: 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.

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

<sup>4</sup> 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 modificadores<sup>4</sup>.

## 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.*<sup>5</sup> 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Abaixo de 20 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  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

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

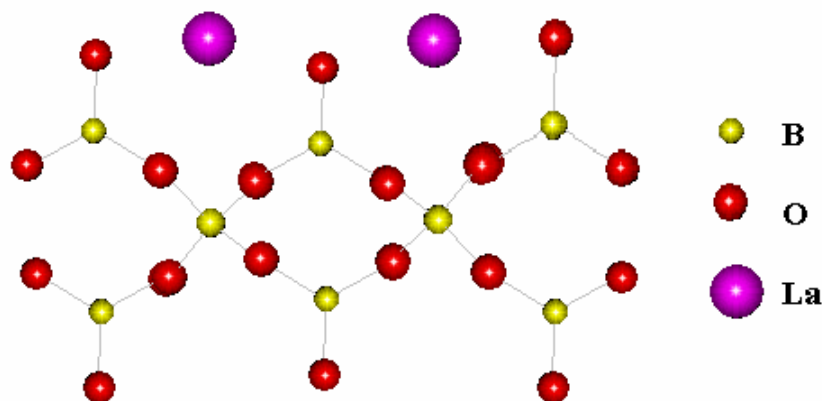
vítrea é bastante reticulada, com poucos átomos de oxigênios terminais ou outras interrupções. A permeabilidade ao hélio é muito baixa, cerca de quatro ordens de magnitude menor que a do  $B_2O_3$  vítreo, levando à conclusão que o vidro binário  $La_2O_3$ - $B_2O_3$  é muito denso, ou em outras palavras, o volume livre do vidro é pequeno quando comparado com o  $B_2O_3$  vítreo<sup>5</sup>. A 25°C a densidade<sup>6</sup> do  $B_2O_3$  vítreo é 1,8453 g/cm<sup>3</sup> e a do vidro binário  $La_2O_3$ - $B_2O_3$  com 20 mol% de  $La_2O_3$  é de 4,0 g/cm<sup>3</sup>.

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<sup>-1</sup> 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  $La_2O_3$ )<sup>5</sup>.

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 distância<sup>5</sup>.

---

<sup>6</sup> 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  $100^\circ\text{C}$ ), 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  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  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  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  como única fase cristalina<sup>7</sup>.

<sup>7</sup> 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  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ . A heterogeneidade inicial da cristalização é consistente com o fato desta se iniciar na superfície<sup>7</sup>.

Para se obter mais informações sobre os diferentes sítios de  $\text{Eu}^{3+}$ , 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  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  cristalino e sem as componentes do espectro obtido sob excitação não-seletiva. Isso mostra que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  excitados seletivamente nos comprimentos de onda escolhidos estão sujeitos a um campo ligante similar ao campo ligante que o íon  $\text{Ln}^{3+}$  está sujeito no  $\text{LaB}_3\text{O}_6$  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 cristalização<sup>7</sup>.

### 1.3 - Vidros $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$

Num papel intermediário entre formadores de vidro como o  $\text{B}_2\text{O}_3$ , e modificadores como o  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Vidros contendo nióbio foram obtidos com uma grande variedade de formadores como:  $\text{SiO}_2$ <sup>8</sup>,  $\text{B}_2\text{O}_3$ <sup>9</sup>,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ <sup>10</sup>,  $\text{TeO}_2$ <sup>11</sup>,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ <sup>12</sup> e  $\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>13,14</sup>. 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  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em vidros óxidos aumenta os coeficientes ópticos não lineares, o índice de refração e as resistências química e mecânica do vidro<sup>8-14</sup>. Entretanto, o papel estrutural do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ ) foi desenvolvida e estudada em nossos laboratórios<sup>15</sup>. 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

---

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

<sup>9</sup> K. Tanaka, K. Kashima, K. Hiaro, N. Sogo, A. Miti, H. Nasu, *J. Non-Cryst. Solids*, **185** (1995) 123

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

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

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

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

<sup>14</sup> 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 comerciais<sup>15</sup>.

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)<sup>15</sup>.

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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>15</sup>.

Observou-se também que, com o aumento da concentração de Nb(V), as bandas associadas aos grupos  $\text{BO}_3$  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  $\text{BO}_4$  também foi observada, assim como o surgimento de novas

---

<sup>15</sup> 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 NbO<sub>6</sub> distorcidos<sup>15</sup>.

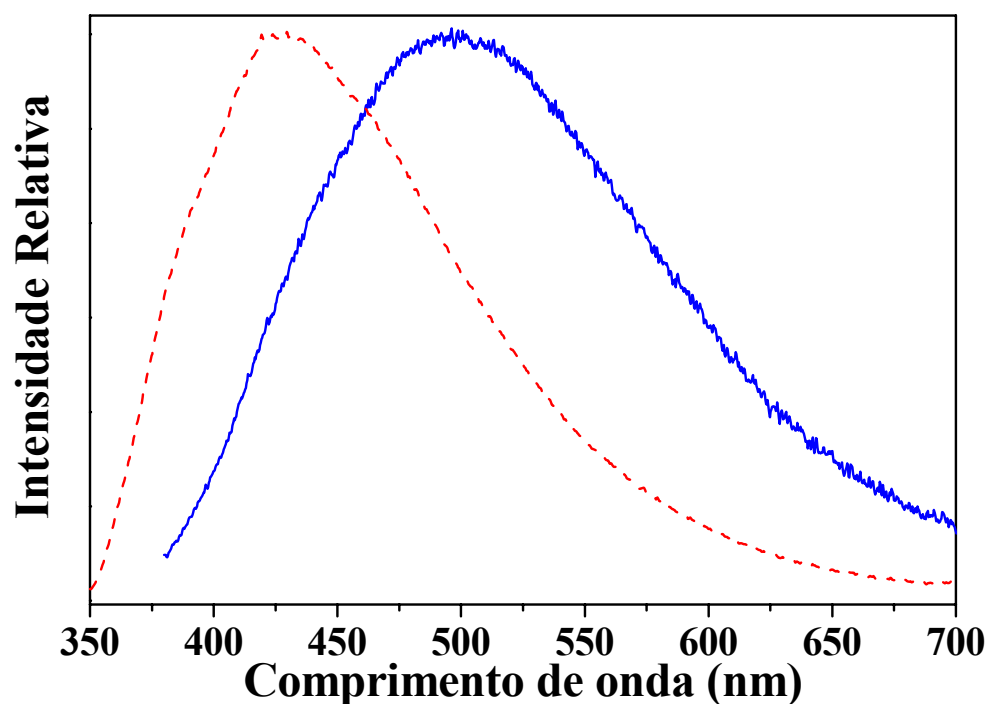
Esses resultados sugerem que o Nb(V) é incorporado à rede vítrea como grupos NbO<sub>6</sub> distorcidos, substituindo os grupos BO<sub>4</sub> na cadeia. Isso poderia levar ao surgimento de oxigênios não compartilhados, já que os grupos NbO<sub>6</sub> são octaédricos e os grupos BO<sub>4</sub> que 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 vítrea<sup>15</sup>.

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 ( $\Delta_{ST}$ ) de 15300 cm<sup>-1</sup>, e para 1% de Ta  $\lambda_{em(max)} = 420$  nm,  $\lambda_{exc(max)} = 250$  nm e  $\Delta_{ST} = 16200$  cm<sup>-1</sup>. Os espectros de luminescência estão ilustrados na figura 1.6. Essas emissões são atribuídas aos grupos NbO<sub>6</sub> e TaO<sub>6</sub><sup>15</sup>. Embora a luminescência dos grupos niobato e tantalato tenha sido verificada em materiais cristalinos<sup>16,17</sup>, essa é a primeira vez que foi observada a emissão desses grupos em vidro<sup>15</sup>.

---

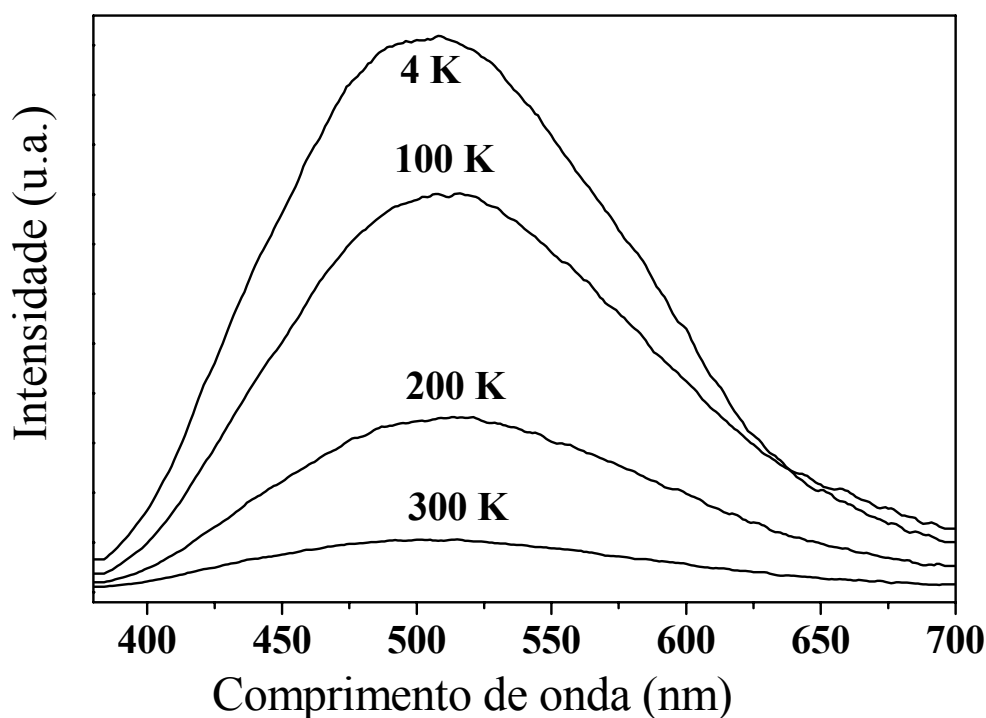
<sup>16</sup> G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, **1994**.

<sup>17</sup> 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  $\text{Nb}$  (linha contínua). As intensidades foram normalizadas<sup>15</sup>.

A emissão do  $\text{Ta(V)}$  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  $\text{Nb(V)}$  nos vidros é significativamente suprimida com o aumento da temperatura, conforme ilustrado na figura 1.7<sup>15</sup>.



**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  $260\text{ nm}^{15}$ .

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  $\text{MO}_6$ , 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 absorção<sup>15</sup>.

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  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  (transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ,  $J = 0\text{--}4$ ); branco-amarelado do

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

#### 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 estrutura<sup>16</sup>. 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-retículo<sup>16</sup>.

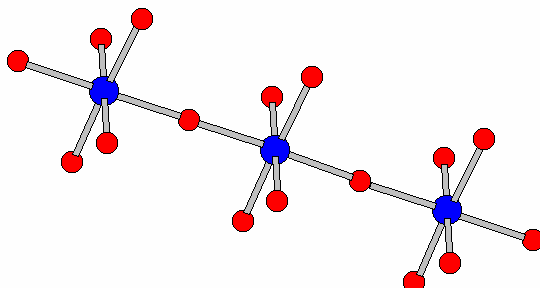
Além disso, disposições que favoreçam a formação de orbitais moleculares do tipo  $\pi$  ou  $\delta$ , podendo estender-se ao longo de toda a cadeia, criam condições propícias para a deslocalização eletrônica pela estrutura, ou mesmo a formação de bandas<sup>18</sup>. Esse modelo é sustentado por vários 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

---

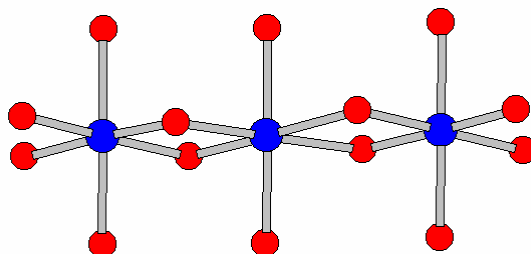
<sup>18</sup> C. de Mello Donegá. Dissertação de Mestrado, Unesp-SP, 1990.

deslocamentos Stokes,  $\Delta_{ST}$ , menores rendimentos quânticos, deslocalização de estados excitados e migração de energia<sup>17</sup>. No limite de cadeia infinita ocorre a formação de bandas e o aparecimento de emissão de exciton livre<sup>17</sup>.



**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  $\Delta_{ST}$ , maiores rendimentos quânticos, estados excitados localizados, e emissão de exciton auto-aprisionado<sup>17</sup>. Além disso, nota-se que o grupo niobil, apresenta alta eficiência quântica de luminescência<sup>19</sup>.



**Figura 1.9:** Representação das cadeias de niobato condensados pelas arestas

<sup>19</sup> 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  $\text{ScNbO}_4$ ) diminui significativamente o rendimento quântico, mas não causa dependência térmica. Por outro lado, a alta concentração de defeitos (como em  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ) também diminui o rendimento quântico, mas introduz uma dependência térmica pronunciada<sup>20</sup>.

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 luminescência<sup>17</sup>. Como exemplo, foi observado que grupos  $\text{NbO}_6^{7-}$  octaédricos estruturalmente isolados, como em perovskitas ordenadas  $\text{La}_2\text{LiNbO}_6$ , não apresentam luminescência mesmo a 4,2 K<sup>21</sup>.

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 carga<sup>16</sup>.

## 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 definidas<sup>16</sup>. 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.

---

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

<sup>21</sup> 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 fraca<sup>16</sup>. 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 Carnall<sup>22</sup> 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.

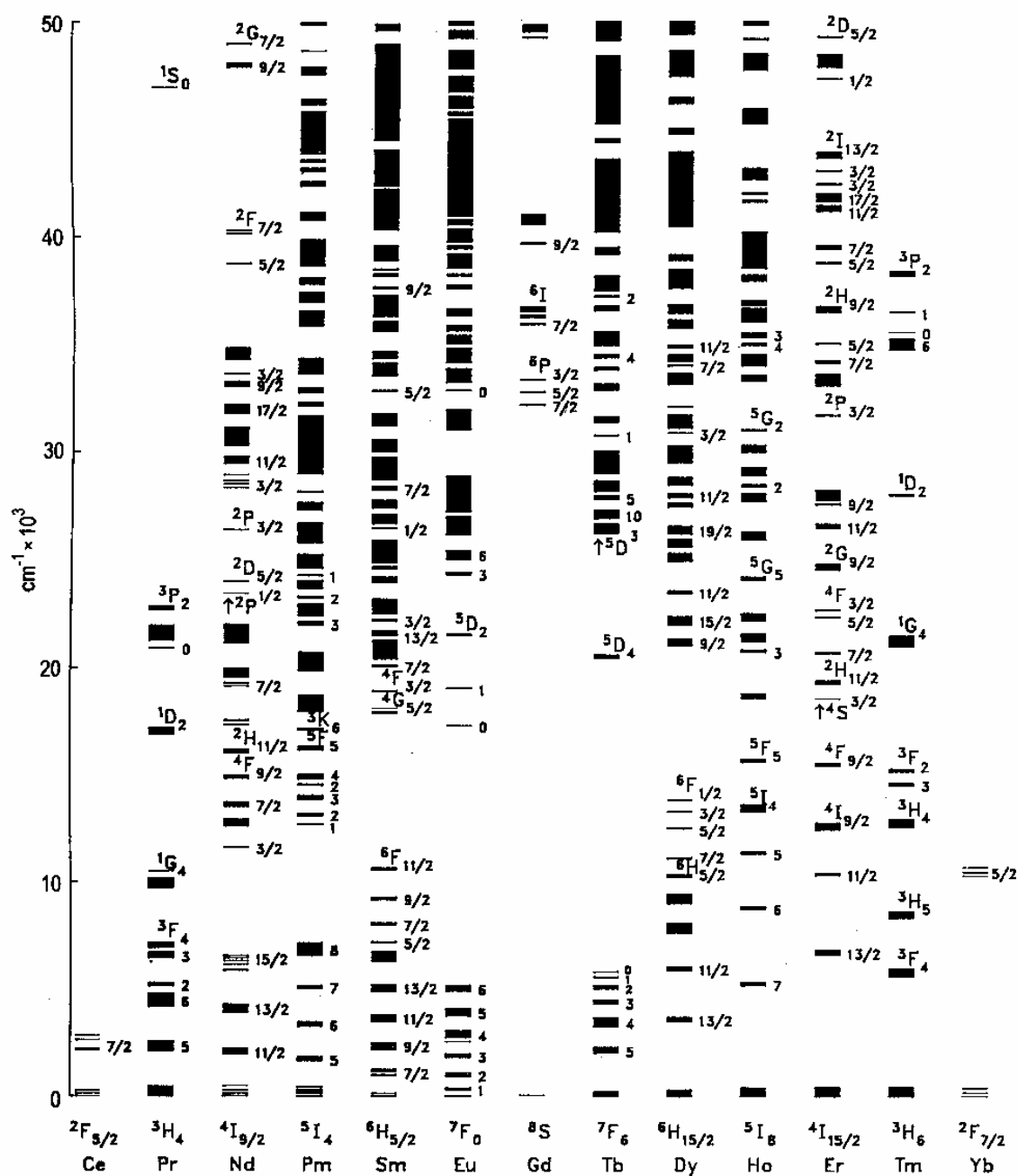


Figura 1.10: Diagrama de Carnall. Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalente<sup>22</sup>.

<sup>22</sup> 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 envolvidas<sup>16</sup>.

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 espectral<sup>16</sup>.

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 onda<sup>16</sup>.

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 condições<sup>16</sup>.

## **1.7 Transferência de energia entre grupos niobato e íons $\text{Ln}^{3+}$**

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  $\text{Ln}^{3+}$ .

A transferência de energia niobato  $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$  foi observada<sup>23</sup> em  $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Acima de 10 mol% de  $\text{Eu}^{3+}$  a emissão dos grupos niobato é

---

<sup>23</sup> 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 térmica<sup>23</sup>.

Em  $\text{GdNbO}_4$  nominalmente puro<sup>24</sup>, 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  $\text{Eu}^{3+}$  observa-se eficiente transferência de energia para esses íons. As taxas de transferência de energia  $\text{Eu} \rightarrow \text{Eu}$  foram estimadas para esse sistema<sup>24</sup>.

No caso de  $\text{LaNb}_3\text{O}_9:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Tm}$ )<sup>25</sup> 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  $\text{Ln}^{3+}$ , variando de 40% para térbio até a ausência de transferência para o túlio<sup>25</sup>.

Em  $\text{LaNbO}_7:\text{Eu}^{3+}$  ocorre transferência pouco efetiva<sup>26</sup>, devido à desordem e a alta concentração de defeitos.

Em  $\text{CdNb}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Dy}^{3+}$  ocorre migração de energia de excitação e eficiente transferência de energia<sup>27</sup> para os íons  $\text{Ln}^{3+}$ , tornando-o uma melhor matriz para esses íons, uma vez que a transferência de energia se verifica até para pequenas quantidades de  $\text{Ln}^{3+}$ , pois mesmo que os íons lantanídeos fiquem distantes dos centros doadores, e migração de energia possibilita a transferência. No análogo com  $\text{Ca}^{2+}$  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.

---

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

<sup>25</sup>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

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

<sup>27</sup>G. 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,  $\Psi$  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  $\Psi$  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 probabilidade 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 ( $\Psi$  simétrico) caracteriza as partículas chamadas *bósons*, o segundo ( $\Psi$  antissimétrica) as *férmions*. Sabemos que os elétrons são *férmions*, logo a função de onda eletrônica  $\Psi$  deve ser antissimétrica. Uma maneira simples de obter  $\Psi$  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 antissimetrização 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  $\phi_{\mu}$  é o conjunto de funções de onda dos orbitais atômicos. O conjunto de funções  $\phi_{\mu}$  é chamado de conjunto de funções de base, as quais devem apresentar as mesmas condições de contorno que  $\Psi_i$ . 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  $\varepsilon_i$ . 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 ( $E_{\text{exata}}$ ) e a energia de Hartree-Fock ( $E_{\text{HF}}$ ):  $E_{\text{corr}} = E_{\text{exata}} - E_{\text{HF}}$ . 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:

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

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:

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

Utilizando-se o princípio variacional, resolve-se a equação  $\mathbf{H}\mathbf{C} = \mathbf{E}\mathbf{C}$  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 otimizada<sup>28</sup>.

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 ( $\leq 0,01$  Å 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.

---

<sup>28</sup> 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  $E(\vec{x})$  ao redor da geometria de equilíbrio  $(\vec{x}_0)$ :

$$E(\vec{x}) = E_0 + \sum_i \frac{\partial E}{\partial \vec{x}_i} \bigg|_{\vec{x}_i = \vec{x}_0} (\vec{x} - \vec{x}_i) + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial \vec{x}_i \partial \vec{x}_j} \bigg|_{\vec{x}_i, \vec{x}_j = \vec{x}_0} (\vec{x} - \vec{x}_i)(\vec{x} - \vec{x}_j) + \dots \quad (1.15)$$

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  $(\vec{Q}_i)$ , 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  $\mu_{\alpha}$  é a massa reduzida associada ao modo normal  $\alpha$ . 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  $\alpha$  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<sup>29, 30, 31, 32, 33, 34</sup> e o modelo de agregados (*cluster*) em ambiente de cargas pontuais<sup>35, 36, 37</sup>.

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 pseudopotenciais<sup>29-31</sup>; ii) o método de Hatree-Fock

---

<sup>29</sup> F. Gygi, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 11692

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

<sup>31</sup> D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998) 3447

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

<sup>33</sup> K. N. Kudin e G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **283** (1998) 61

<sup>34</sup> K. N. Kudin e G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.*, **289** (1998) 611

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

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

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

periódico com funções de base gaussianas<sup>32-34</sup>. 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 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<sup>38,39</sup>. 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 irreais ao sistema. Uma maneira que vem sendo bastante usada para corrigir em parte esses efeitos é a saturação das ligações quebradas com átomos e hidrogênio<sup>35</sup>. 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 experimentais<sup>35</sup>.

---

<sup>38</sup>S. Huzinaga, L. Seijo, Z. Bareiaran e M. Klobukowski, *J. Chem. Phys.*, **86** (1987) 2132

<sup>39</sup>V. 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 ( $V(\bar{r})$ ). 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  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  e  $C_{ij}$  são parâmetros ajustáveis específicos para um dado par de íons<sup>40</sup>.

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

---

<sup>40</sup> 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<sup>40,41</sup>.

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 Ewald<sup>40</sup>.

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<sup>40,41</sup>.

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

---

<sup>41</sup> 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 densidade<sup>40</sup>.

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<sup>40,41</sup>.

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<sup>40,41</sup>.



# 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,  $\text{NbO}_6$ , substituíam os grupos borato,  $\text{BO}_4$ , 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Ta}$ ) dopada com íons terra raras, tendo sido usados como dopantes  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . 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 presente<sup>1</sup>.

---

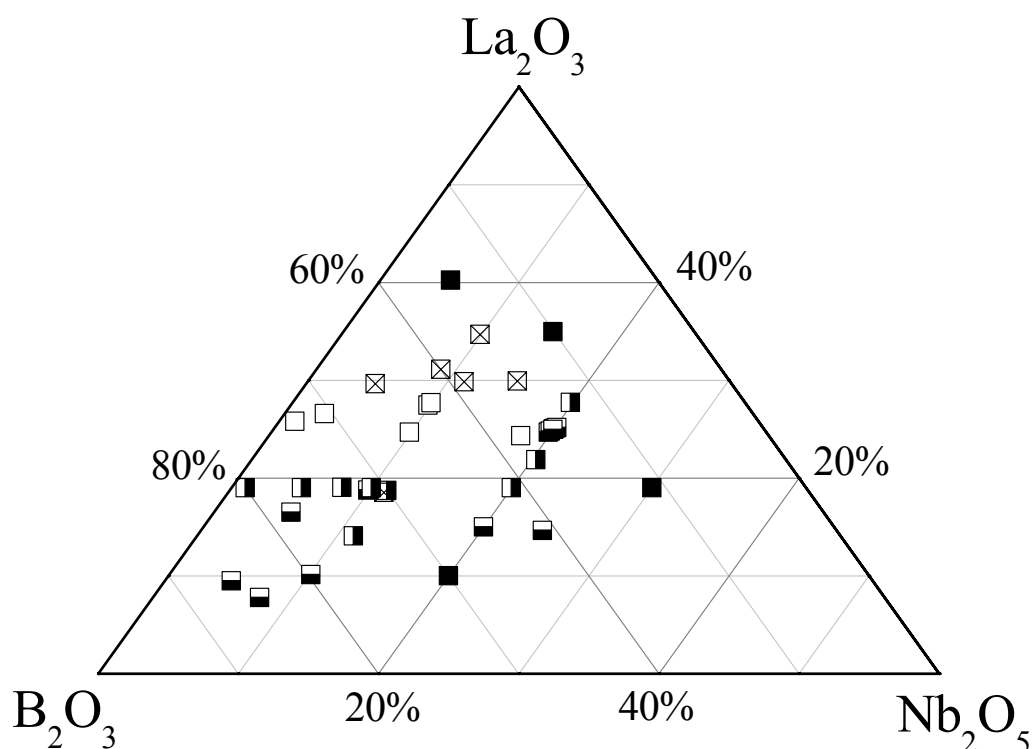
<sup>1</sup> Pesquisa realizada no banco de dados Web of Science em 09/2003 com as seguintes palavras chave: niobate, glass, luminescence.

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  $\text{Ta(V)}$ ) 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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ <sup>2</sup>. 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e de 19 a 28 mol% para o  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

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.

<sup>2</sup> 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  $\text{LaB}_3\text{O}_6$ , 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 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é perdido por evaporação. Foram usados La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aldrich 99,99% seco e livre de CO<sub>2</sub> (isto é, calcinado a 900°C), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CBMM, grau óptico, AD/1205, >99,85% (0,12%Ta) e H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Merck Suprapuro como reagente de partida para o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Amostras vítreas da matriz CaO-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por ser qualitativamente mais próxima do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em diversas propriedades.

Amostras de LaNbO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> policristalino foram preparadas a partir da calcinação a 1180°C por 10 horas de uma mistura equimolar homogeneizada de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com o dopante substituindo o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, totalizando uma massa de 3,0000 g de amostra, seguida de nova homogeneização e calcinação nas mesmas condições. A obtenção da fase cristalina esperada, o LaNbO<sub>4</sub> M-fergusonita, foi verificada através da técnica de difração de raios-X de pó. Foram usados La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Alfa 99,999%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Alfa 99,9985% e para os dopantes Eu<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup> 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 ocorre<sup>1</sup>.

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 luminescência<sup>1</sup>. 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 transição<sup>2</sup>.

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

---

<sup>1</sup> 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 sistema<sup>2</sup>.

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  $\text{cm}^{-1}$ , sendo que a faixa espectral mais comumente usada para a espectroscopia de absorção no infravermelho é de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , na região do infravermelho médio<sup>3</sup>.

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

---

<sup>2</sup> 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

<sup>3</sup> 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)<sup>3</sup>.

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 absorvida<sup>3</sup>.

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 original<sup>4</sup>.

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

---

<sup>4</sup> 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:

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

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

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  $\tau$  é definido como o tempo para  $I(t = \tau) = I_0/e$ , onde “e” é a base do logaritmo natural ou neperiano ( $e = 2,71828...$ ). Logo, pode-se obter facilmente o valor de  $k$  a partir do valor de  $\tau$  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 ( $\tau$ ) 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.

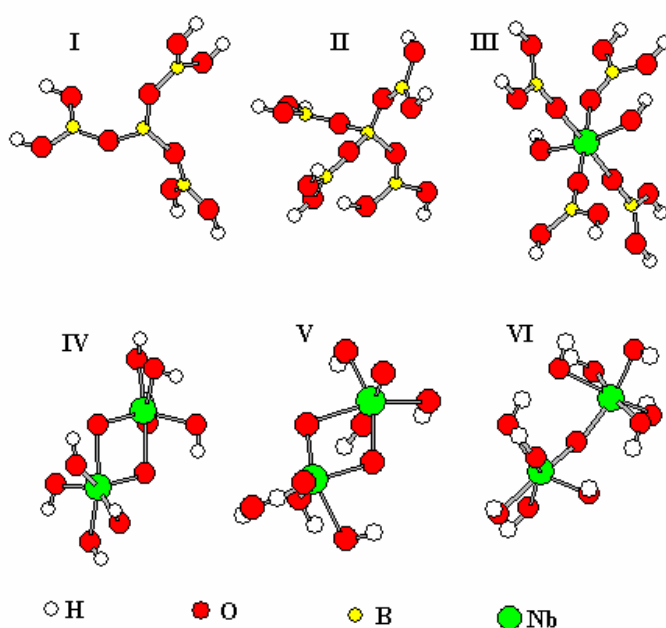
### **3.6 - Cálculos de estados eletrônicos.**

#### **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 literatura<sup>5</sup>. O modelo usado foi o de agregado em um ambiente de cargas pontuais. Isto é, o octaedro distorcido  $\text{NbOF}_5^{2-}$  foi tratado explicitamente e o resto do cristal foi simulado por cargas pontuais ( $K = +1$ ,  $\text{Nb} = +5$ ,  $\text{O} = -2$ ,  $\text{F} = -1$ ) 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  $\text{NbOF}_5^{2-}$ . Para isso partimos do átomo de Ar e incluímos uma carga +1 em seu núcleo obtendo assim o  $\text{K}^+$  (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.

---

<sup>5</sup> G.Z. Pinsker; *Sov. Phys. Crystallogr.* 11(1967)634

Os espectros experimentais foram simulados por uma função lorentziana<sup>6</sup> 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 literatura<sup>5</sup>.

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 anteriores<sup>7</sup>: 19 $La_2O_3$ -10 $Nb_2O_5$ -71 $B_2O_3$ , 19 $La_2O_3$ -20 $Nb_2O_5$ -61 $B_2O_3$  e 25 $La_2O_3$ -10 $Nb_2O_5$ -75 $B_2O_3$ . 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

---

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

<sup>7</sup> 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 de temperatura de 20 K. | RDF                             |
| Resfriamento: NPT com janela de temperatura de 20 K. | Limite inferior de $r$ : 0,1 nm |
| Propriedades: NVE                                    | Limite superior de $r$ : 1,0 nm |
| Número de passos:                                    | Intervalo de $r$ : 0,005 nm     |
| Equilibração: 10.000                                 | Intervalo: 250 passos           |
| Resfriamento: 3.000 por etapa                        | ACF e MSD                       |
| Propriedades: 10.000                                 | Intervalo: 250 passos           |
|                                                      | número de pontos: 40            |

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  $\text{La-O}^8$ ,  $\text{Nb-O}^9$ ,  $\text{O-O}^9$ , e  $\text{B-O}^{10}$ .

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

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

<sup>10</sup> 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  $\rho_{ij}$ . 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       | $\rho/\text{\AA}$ | C/ eV $\text{\AA}^6$ |
|-------------|-----|-------------|-------------------|----------------------|
| $i$         | $j$ |             |                   |                      |
| 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                  |

<sup>11</sup> 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  $2320^\circ\text{C}^1$  e o óxido de nióbio, com ponto de fusão de  $1512^\circ\text{C}^1$ . O óxido de boro (obtido pela decomposição do ácido bórico a altas temperaturas) por sua vez funde a temperatura bem mais baixa, a  $450^\circ\text{C}^1$ , atuando como fundente dos outros óxidos e viabilizando a completa fusão da mistura a  $1180^\circ\text{C}$ .

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  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  provenientes do  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . 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  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

---

<sup>1</sup> 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 | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ | 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.

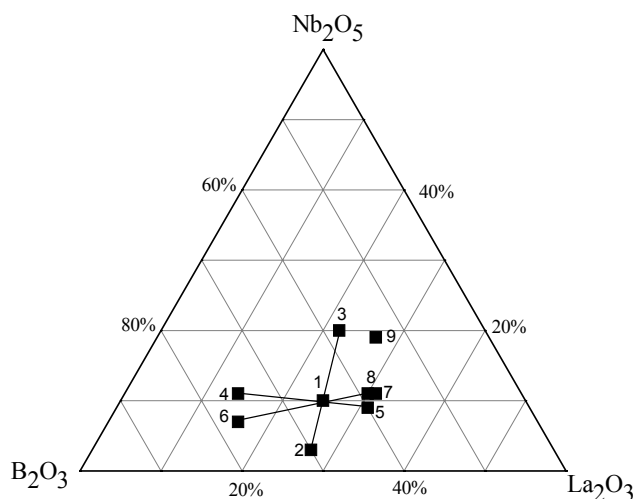
**Tabela 4.2:** Composições (em mol%) das misturas de óxidos após a adição de excesso de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e da amostra final após a preparação para as amostras da tabela 4.1.

| Amostra | Composição da mistura dos óxidos <sup>a)</sup> |                         |                                    | Composição final        |                         |                        |
|---------|------------------------------------------------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
|         | $\text{La}_2\text{O}_3$                        | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $(2 \times \text{H}_3\text{BO}_3)$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ |
| 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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{La}_2\text{O}_3$  (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  $\text{La}_2\text{O}_3$ ). A amostra não é vítrea, sugerindo que embora a adição de niobato estabilize a matriz e permita aumentar a faixa da concentração do  $\text{La}_2\text{O}_3$ , para algo em torno de 19 a 30 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  quando de 1 a 11 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  estão presentes, em quantidades maiores que 11 mol% passam a ter um efeito de diminuir a quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  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  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(}75\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3$  é muito similar a dos vidros  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(}81\text{-}x\text{)B}_2\text{O}_3$ <sup>2</sup> 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  $\Delta_{\text{ST}}$  para  $18000\text{ cm}^{-1}$ .

---

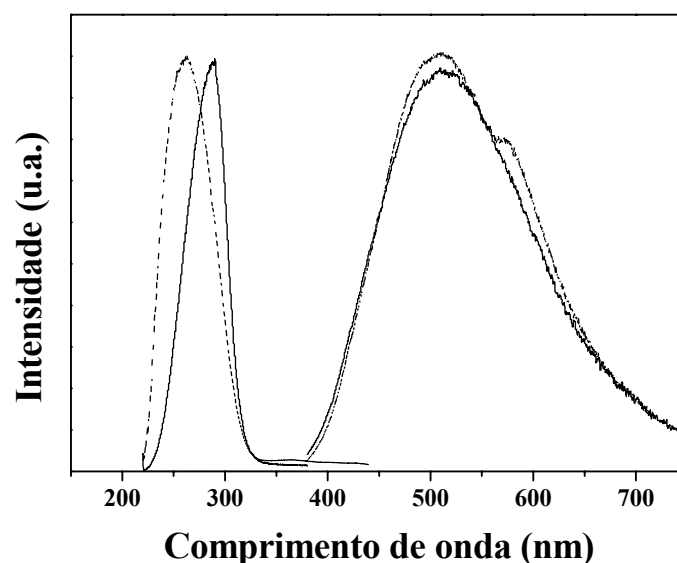
<sup>2</sup> A. C. V. de Araújo, I. T. Weber, W. D. Fragoso, e C. de Mello Donegá, *J. Alloys Comp.*, **275-277** (1998) 738.

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 luminescência<sup>2</sup>, e os dados na literatura para niobatos cristalinos<sup>3</sup> apresentados na tabela 4.3, sugerimos que para 1 mol% de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> os grupos NbO<sub>6</sub> 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 O<sub>1</sub> e O<sub>2</sub> temos que o comprimento de ligação Nb–O<sub>1</sub> diferente do comprimento de ligação O<sub>2</sub>–Nb (0.177 vs. 0.210 nm) levando a aproximadamente unidades NbO<sub>5</sub> isoladas<sup>3</sup>. À medida que a concentração de Nb(V) aumenta essas cadeias simples e/ou unidades NbO<sub>5</sub> podem condensar em cadeias duplas de NbO<sub>6</sub> octaedros compartilhados pelos vértices conectados em pares que compartilham arestas<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> 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 ( $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$ ) e excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 500 \text{ nm}$ ) 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.

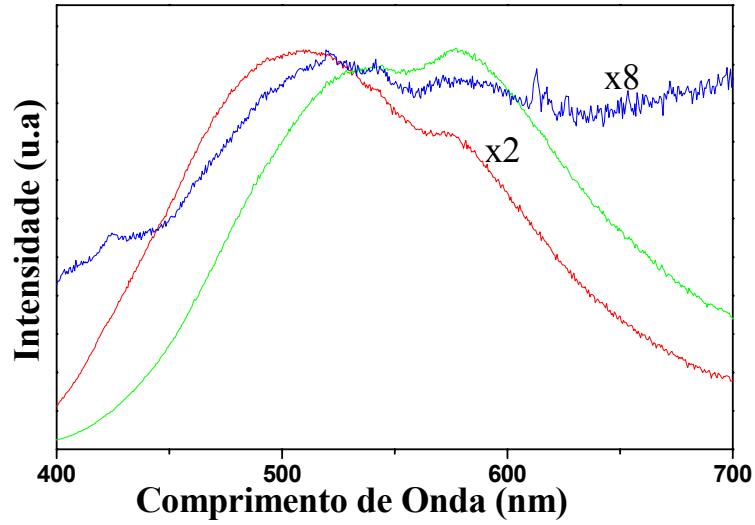
**Tabela 4.3.** Espectroscopia e propriedades estruturais de niobatos cristalinos e vidros. Máximo de absorção,  $\lambda_{\text{abs(max)}}$ , emissão,  $\lambda_{\text{em(max)}}$ , e excitação,  $\lambda_{\text{exc(max)}}$ , comprimentos de onda (nm) e deslocamento de Stokes,  $\Delta_{\text{ST}} \text{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

| Estrutura                                                                                                                                                                                                                     | $\lambda_{\text{abs(max)}}$ | $\lambda_{\text{em(max)}}$ | $\lambda_{\text{exc(max)}}$ | $\Delta_{\text{ST}}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------|
| $\alpha\text{-LaNb}_3\text{O}_9$ – cadeias duplas de octaedros $\text{NbO}_6$ compartilhando vértices conectados em pares compartilhando arestas com $\text{Nb-O-Nb} = 130\text{-}150^\circ$ <sup>3</sup> .                   | 320                         | 535                        | 310                         | 14000                |
| $\alpha\text{-NbPO}_5$ - $\text{NbO}_6$ octaédricos compartilhando vertices com $\text{Nb-O} = 0,177 \text{ nm}$ (niobil) e $\text{O-Nb} = 0,210 \text{ nm}$ levando a aproximadamente $\text{NbO}_5$ isolados <sup>3</sup> . | --                          | 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  $\text{NbO}_6$  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 extrínsecos<sup>4</sup> (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  $\text{La}^{3+}$  parece conduzir ao rompimento das cadeias duplas em cadeias simples condensadas pelos vértices, originando alguns grupos niobil e grupos  $\text{NbO}_6$  com íons  $\text{Nb(V)}$  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).

---

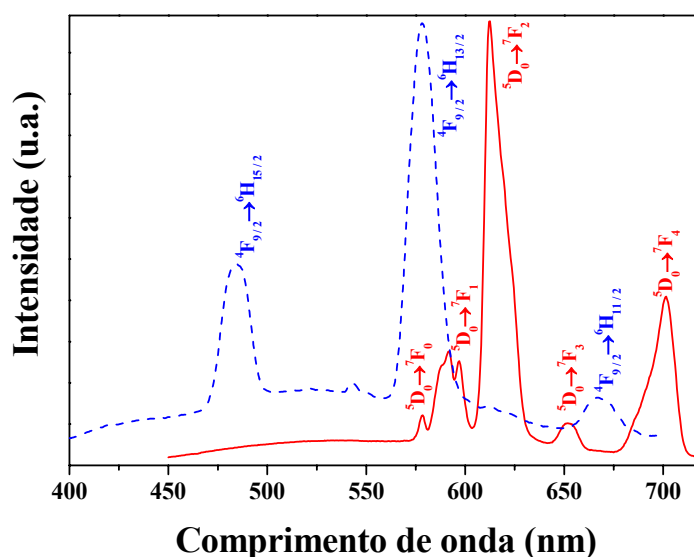
<sup>4</sup> G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 72 (1988) 72.



**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,  $\text{Eu}^{3+}$ , e as transições  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ,  $J = 15/2-11/2$  para o disprósio,  $\text{Dy}^{3+}$ , 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  $\text{CaO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{:Ln}^{3+}$  também foram investigadas para comparação. Os espectros de emissão dos íons  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  e  $\text{Dy}$ ) são essencialmente idênticos para todas essas matrizes vítreas.

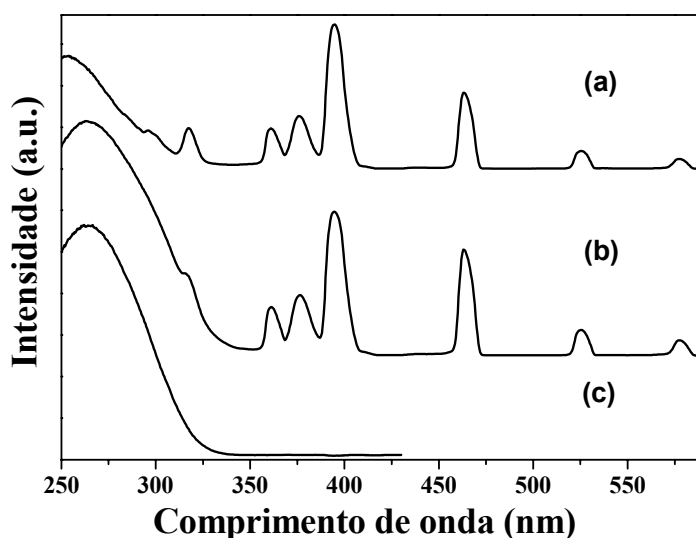


**Figura 4.4:** Espectro de luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no vidro  $24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}18\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}57\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Eu}_2\text{O}$  (linha contínua) e do  $\text{Dy}^{3+}$  no vidro  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}60\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Dy}_2\text{O}_3$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

Os espectros de excitação da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  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  $4\text{CaO-}2\text{Na}_2\text{O-}16\text{La}_2\text{O}_3\text{-}75\text{B}_2\text{O}_3\text{:}3\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  em vidros  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  e  $\text{CaO-Na}_2\text{O-L}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ , figura 4.5a, essa banda larga é atribuída a transição de transferência de carga, que tem sido mostrado como um estado supressor da luminescência<sup>5</sup>. Para o  $\text{Eu}^{3+}$  em vidros  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ , figura 4.5b, contudo, essa banda larga não pode ser atribuída somente como a transição de transferência de carga do  $\text{Eu}^{3+}$ . 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  $\text{Eu}^{3+}$  na amostra vítrea

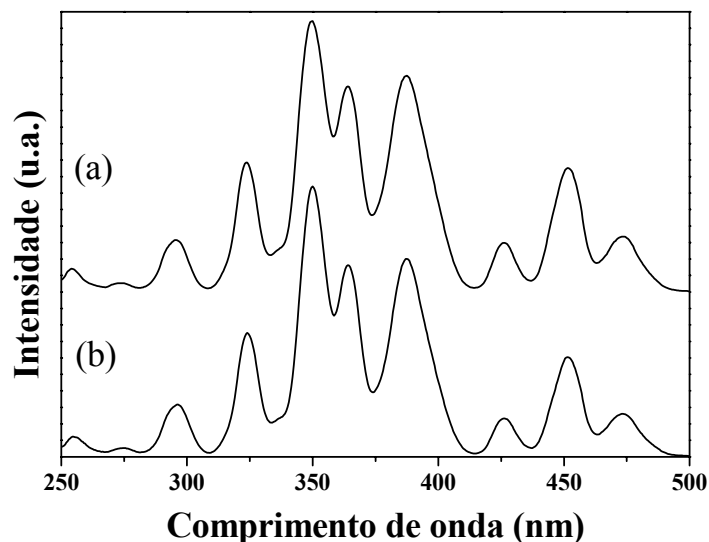
<sup>5</sup> J. W. M. Verwey e G. Blasse, *Mat. Chem. Phys.*, **25** (1990) 91.

$24\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}65\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $f\text{-}f$ .



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

Por outro lado, o espectro de excitação da emissão do íon  $\text{Dy}^{3+}$ , 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  $\text{Dy}^{3+}$ .



**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 envolvidos<sup>6</sup>. 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 nm<sup>6</sup>.

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

<sup>6</sup> 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-Eu<sup>3+</sup> são desprezíveis nas amostras investigadas, como era esperado devido à concentração relativamente baixa de Eu<sup>3+</sup> e a defasagem entre os níveis de energia imposta pela desordem dos vidros<sup>6</sup>.

Por outro lado, o tempo de decaimento para a emissão do íon Dy<sup>3+</sup> em vidros La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são fortemente dependentes da concentração dos lantanídeos, diminuindo quando essa concentração aumenta. Esse efeito é atribuído à relaxação cruzada entre pares de Dy<sup>3+</sup>, como por exemplo, o processo (<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>) → (<sup>6</sup>H<sub>9/2</sub>, <sup>6</sup>F<sub>1/2</sub>)<sup>6</sup> e também é observado para vidros CaO-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esses processos de relaxação cruzada são observados especialmente a baixas concentrações, por exemplo, 18,5La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-80B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,5Dy<sup>3+</sup>, sugerindo que os íons Dy<sup>3+</sup> tem uma tendência em formar pares ou existem domínios ricos em Ln<sup>3+</sup> nesses vidros.

**Tabela 4.4:** Tempos de decaimento para as emissões dos íons Eu<sup>3+</sup> (<sup>5</sup>D<sub>0</sub>) e Dy<sup>3+</sup> (<sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>) a temperatura ambiente.

| Amostra                                                                                                             | [Ln <sup>3+</sup> ] (mol%) | τ (ms) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------|
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Dy <sup>3+</sup>     | 0,1                        | 0,420  |
|                                                                                                                     | 0,5                        | 0,330  |
|                                                                                                                     | 3                          | 0,160  |
|                                                                                                                     | 5                          | 0,100  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Dy <sup>3+</sup> | 0,1                        | 0,690  |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>     | 0,1                        | 1,20   |
|                                                                                                                     | 1                          | 1,15   |
|                                                                                                                     | 3                          | 1,20   |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu <sup>3+</sup>               | 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  $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Eu}$  e  $\text{Dy}$ ) foram obtidos assumindo dependência exponencial, e estão apresentados na tabela 4.5.

A partir das medidas do tempo de vida  $\tau$ , podemos obter a taxa de decaimento total efetiva,  $A_{\text{tot}}$ . Assumindo que  $A_{\text{tot}}$  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  $A_{\text{R}}$  é a taxa de decaimento radiativo efetiva e  $A_{\text{NR}}$  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  $A_{\text{TE}}$  referente ao processo de transferência de energia do niobato para o íon lantanídeo opticamente ativo.

É importante percebermos que  $A_{\text{R}}$  e  $A_{\text{NR}}$  não dependem da concentração do íon ativo enquanto  $A_{\text{TE}}$ , 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 ( $\tau$ ), uma vez que terão uma maior taxa de transferência de energia.

**Tabela 4.5:** Tempos de decaimento ( $\tau$ ) do estado excitado do niobato e taxas de transferência de energia niobato $\rightarrow$ Ln<sup>3+</sup> ( $A_{TE}$ ) em cristalitos de LaNbO<sub>4</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup> e Dy<sup>3+</sup>. Excitação a 266 nm.

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

O processo de transferência de energia acentua-se muito mais rapidamente para as amostras dopadas com Eu<sup>3+</sup> do que para as amostras dopadas com Dy<sup>3+</sup>.

A determinação da distância crítica para a transferência de energia pode ser feita para processos que obedeçam a uma cinética de primeira ordem a partir do ajuste da equação de Inokuti-Hirayama<sup>7,8,9</sup> 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:

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

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

<sup>8</sup> H. Dornauf e J. Heber, *J. Lumi.*, **22** (1980) 1

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

onde  $s = 6, 8, 10, \dots$  dependendo do tipo de interação multipolar,  $\tau_0$  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-Hirayama<sup>7-9</sup> 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

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

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

O número de íons aceitadores por unidade de volume ( $N_a$ ) foi obtido a partir do produto do número de íons  $\text{La}^{3+}$  por unidade de volume no  $\text{LaNbO}_4$  ( $1,2 \times 10^{22}$  íons/ $\text{cm}^{-3}$ ) pela concentração do dopante (1%);  $\tau_0$  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  $\tau$  para a amostra não dopada como sendo o valor experimental de  $\tau_0$ . Assim sendo, uma boa evidência de que o ajuste funciona é que o valor previsto para  $\tau_0$  para as amostras com 1% de dopante, mostrados na Tabela 4.6, é muito próximo aos valores experimentais de  $\tau$  para as amostras não dopadas na tabela 4.5 (450 e 440  $\mu\text{s}$  para medidas

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

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

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

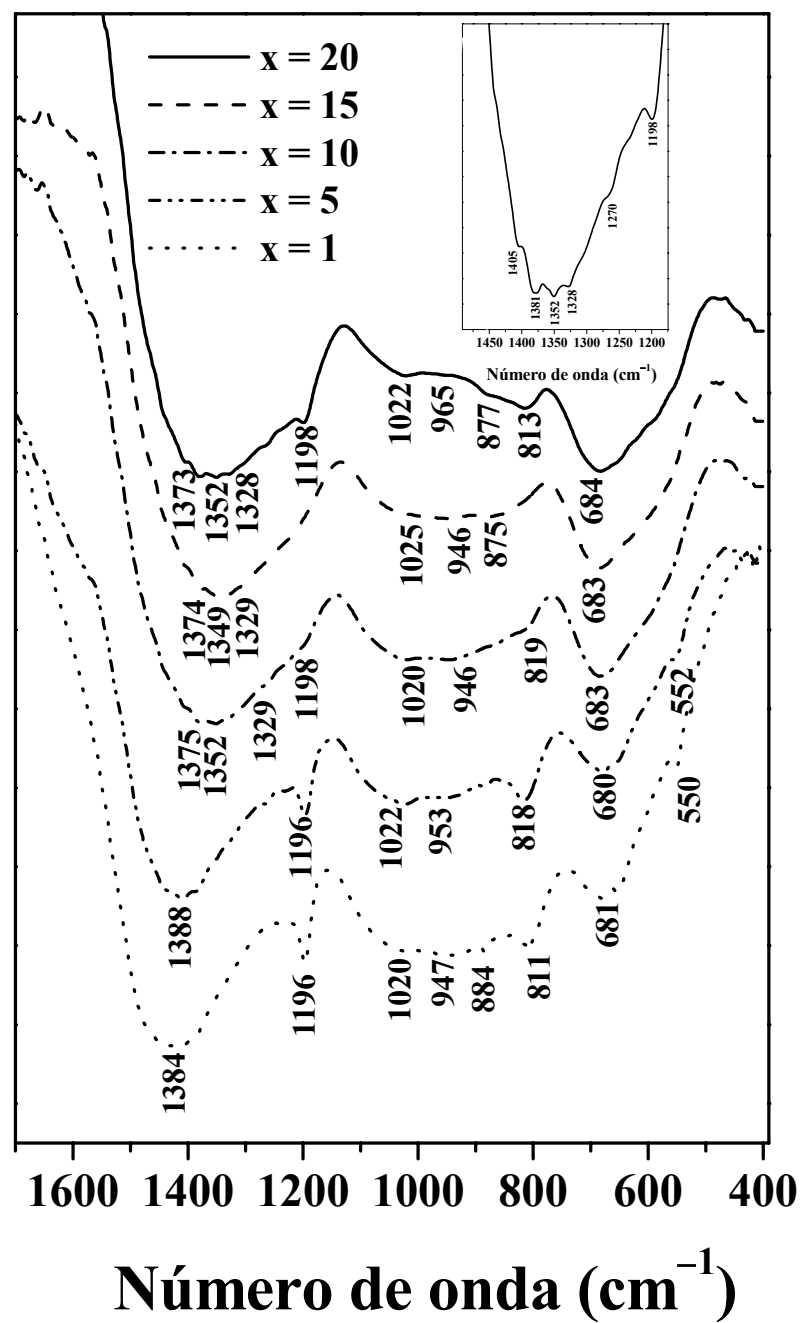
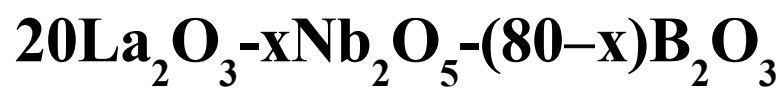
Nota-se que a distância crítica para a transferência de energia niobato $\rightarrow\text{Ln}^{3+}$  é maior para o  $\text{Eu}^{3+}$  que para o  $\text{Dy}^{3+}$ . Assim, supondo que para as amostras vítreas da matriz  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  exista uma ordem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

#### 4.4 Espectroscopia vibracional dos vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$

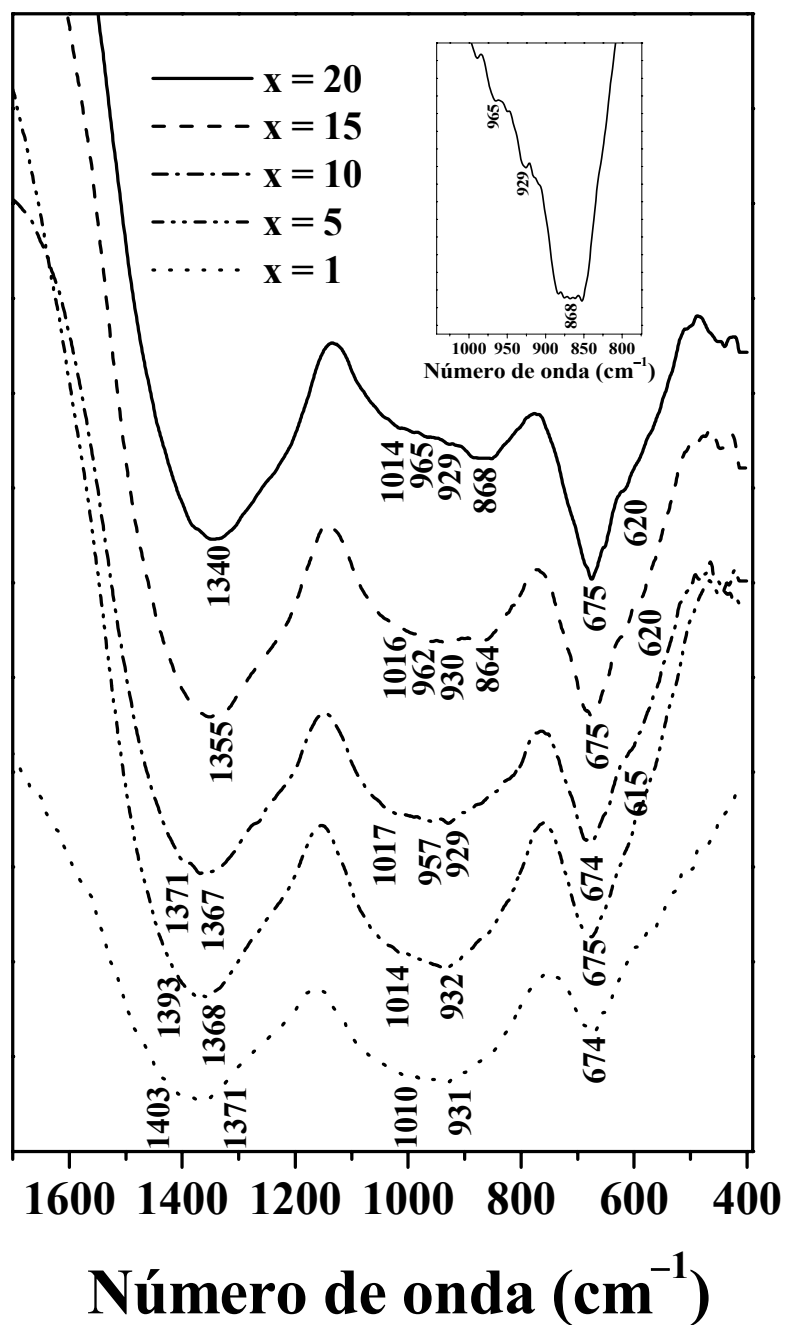
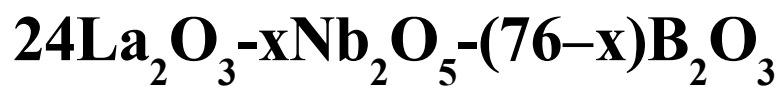
A espectroscopia no infravermelho (IV) foi realizada para ajudar na identificação da estrutura da matriz vítrea  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ . A figura 4.7 apresenta os espectros IV das amostras com 1, 5, 10, 15 e 20 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a 20 mol% de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

À primeira vista todos esses espectros parecem ser compostos de três bandas largas na região de 400 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ . 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.

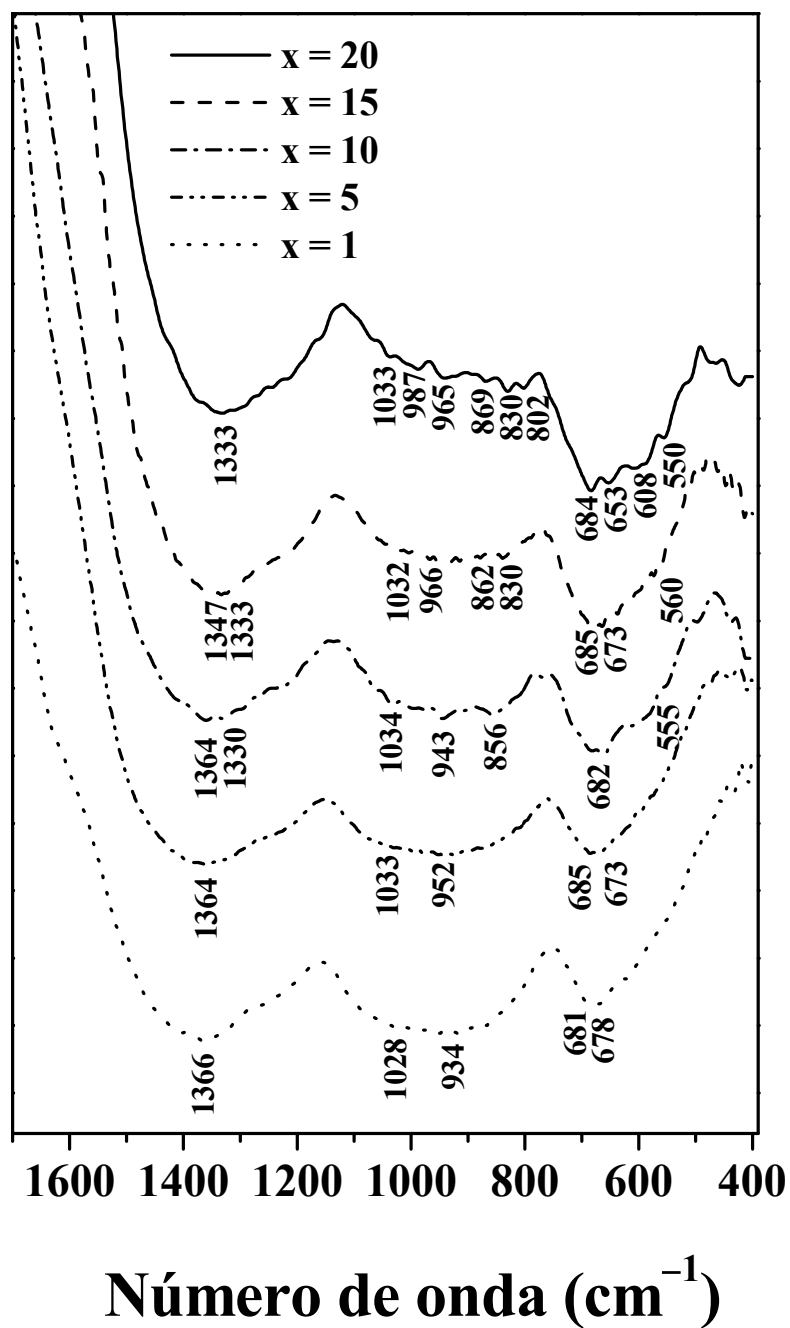
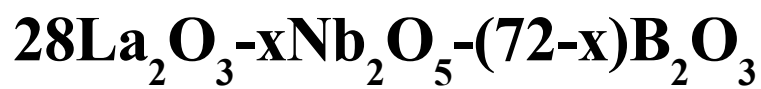
As atribuições foram feitas com base em dados da literatura, comparação da intensidade relativa dos picos ao longo das séries de amostras e pela previsão obtida por cálculos teóricos de frequências vibracionais de agregados com estruturas similares as esperadas nos vidros  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$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



**Figura 4.7:** Espectro vibracional das amostras com 20 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.8:** Espectro vibracional das amostras com 24 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.9:** Espectro vibracional das amostras com 28 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

**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 ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Na literatura ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Calculado ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| Estiramentos B–O em grupos $\text{BO}_3$                                                                  | 1.330-1.400                          | 1.220, 1.330 e 1.440 <sup>11</sup> | 1490-1320                      |
| Estiramentos B–O em grupos $\text{BO}_4$                                                                  | 960-1030                             | 900-1.040 <sup>10,11</sup>         | 1138, 1101 e 965               |
| Pares de grupos niobato conectados pela aresta.                                                           | 800-860                              | 850 <sup>10,11</sup>               | 800                            |
|                                                                                                           | 550-560                              | 500 <sup>10,11</sup>               | 530                            |
| Estiramento Nb–O nos oxigênios terminais de grupos $\text{NbO}_6$ ligados a quatro grupos $\text{BO}_3$ . | 670-685                              | —                                  | 682                            |
| Cadeias de grupos niobato conectados pelo vértice                                                         | 608-620                              | 700 e 620 <sup>10,11</sup>         | 660                            |

A tabela 4.8 apresenta as relações de intensidades  $\mathbf{R}^{20}$ ,  $\mathbf{R}^{24}$  e  $\mathbf{R}^{28}$  entre as vibrações em  $\sim 1020$  (atribuída a estiramentos B-O em  $\text{BO}_4$ ) e  $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$  (atribuída a estiramentos  $\text{NbO}_6$ ), para as amostras com 20, 24 e 28 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{NbO}_6$  estão substituindo os grupos  $\text{BO}_4$  nas cadeias.

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

<sup>11</sup> 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  $1020\text{ cm}^{-1}$  e as transições em torno de  $680\text{ cm}^{-1}$  para as amostras a 20 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $R^{20}$ ), 24 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $R^{24}$ ), e 28 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $R^{28}$ ).

|    | $R^{20}$ | $R^{24}$ | $R^{28}$ |
|----|----------|----------|----------|
| 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  $\text{BO}_4$ , que são tetraédricos, por grupos  $\text{NbO}_6$ , octaédricos, deve levar a formação de oxigênios não compartilhados<sup>12</sup>, o que estaria de acordo com a diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para amostras com maior quantidades de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , conforme observado em outros trabalhos de nosso grupo<sup>13</sup>. 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  $1400\text{ cm}^{-1}$  (atribuída aos estiramentos B–O de grupos  $\text{BO}_3$ ) deslocamento-se sistematicamente para menores energias com o aumento da concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , indicando que a força da ligação B–O nesses grupos diminui a medida que mais grupos  $\text{NbO}_6$  são introduzidos na rede.

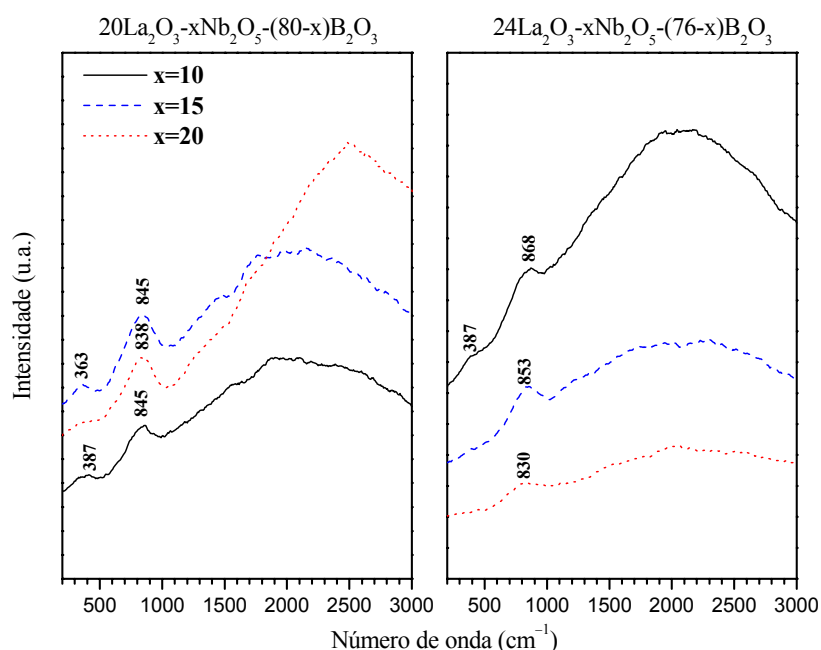
A técnica de espectroscopia Raman também foi utilizada para investigar a estrutura das amostras vítreas através de seus modos vibracionais. Observou-se a sobreposição dos espectros Raman e de emissão (luminescência) das amostras. Como o equipamento Raman não dispunha de fonte de excitação (laser) em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

<sup>12</sup> A. C. V. de Araújo, Monografia de Graduação, DQF-UFPE, 1996

<sup>13</sup> 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Os picos em torno de 380 e 850  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a estiramentos Nb–O em  $\text{NbO}_6$  octaédricos, uma vez que um pico em 340  $\text{cm}^{-1}$  é observado<sup>14</sup> em espectros Raman do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Já a estrutura entre 830 e 868  $\text{cm}^{-1}$  não pode ser atribuída com segurança. Um pico na região de 820 a 880  $\text{cm}^{-1}$  é observado em espectros Raman de vidros borato de lantânio<sup>11</sup>, 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.

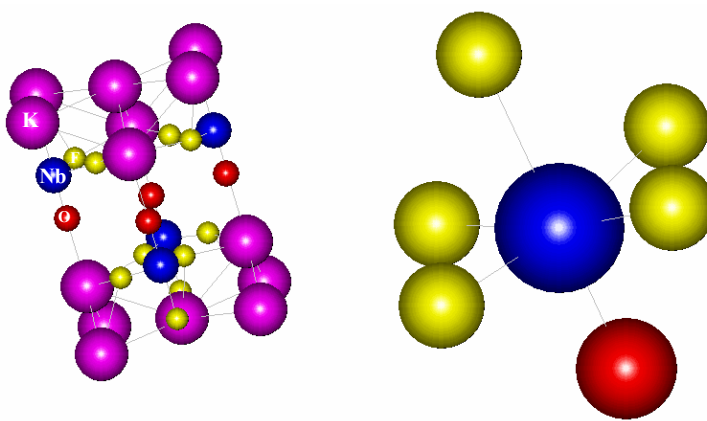


**Figura 4.10:** Espectros Raman obtidos com excitação laser (Ar) em 488 nm de amostras vítreas da matriz  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ .

<sup>14</sup> 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  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ , conforme descrito no tópico 3.6.3. O grupo de interesse,  $\text{NbOF}_5^{2-}$ , não aparece completo na cela unitária, sendo gerado apenas devido à junção de duas celas<sup>1</sup>, uma vez que partes de seus átomos estão localizadas sobre a face conforme mostrado na figura 4.11.



**Figura 4.11:** Cella unitária do  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$  (a esquerda) e agregado  $\text{NbOF}_5^{2-}$  (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.

---

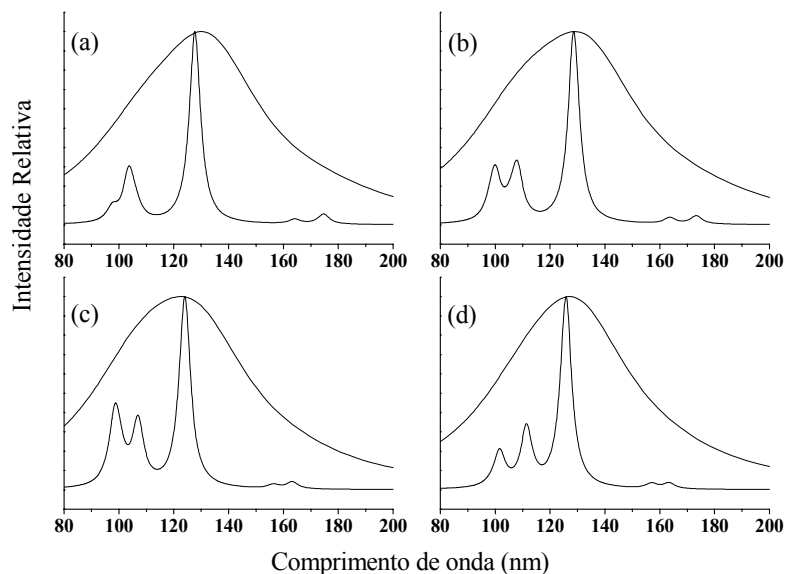
<sup>1</sup> G.Z. Pinsker; *Sov. Phys. Crystallogr.* **11**(1967)634

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).

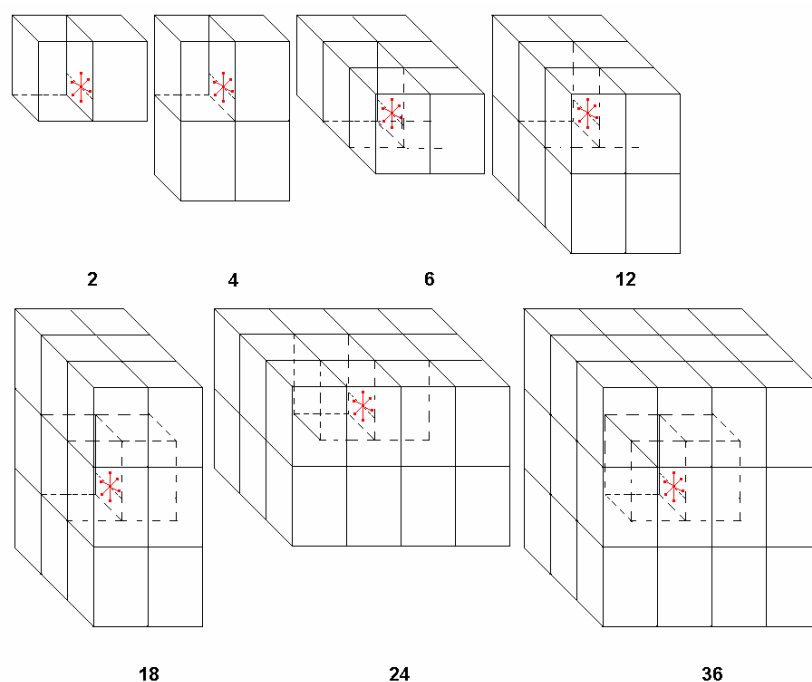


**Figura 4.12:** Espectros calculados com o método CIS variando as funções de base para os átomos de oxigênio e flúor: (a) 6-31G, (b) 6-31+G, (c) 6-31G(d) e (d) 6-31+G(d). A base para o nióbio é SBK com ECP.

**Tabela 4.9:** Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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 nióbio é a ECP-SBK.

| Estado Eletrônico | 6-31G          |        | 6-31+G         |        | 6-31G(d)       |        | 6-31+G(d)      |        |
|-------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
|                   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (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.

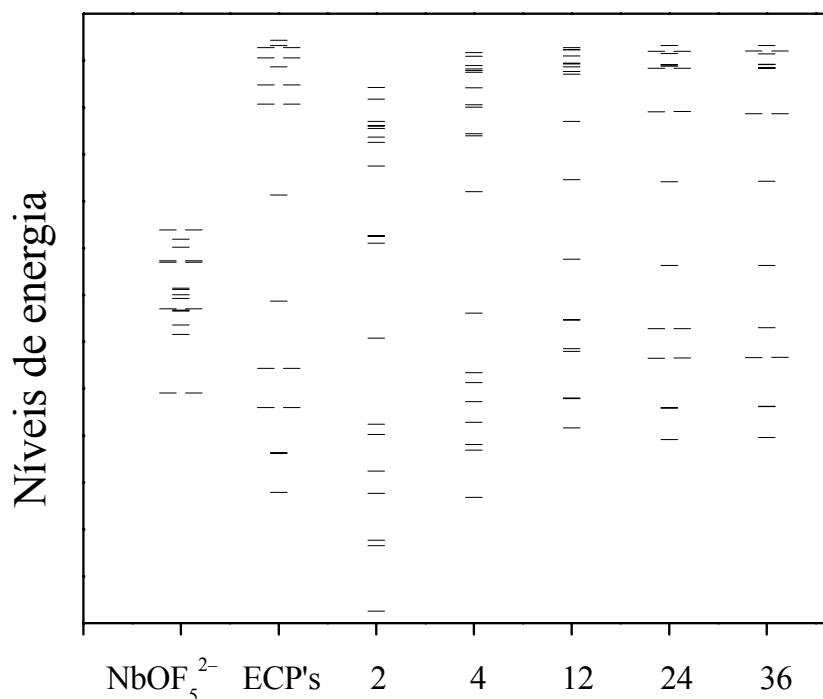
Calculamos então o potencial eletrostático gerado por esses conjuntos de carga em vários pontos ao longo da ligação Nb–O. A tabela 4.10 apresenta o resultado desses cálculos. O potencial eletrostático mostrou-se bastante positivo sobre o nióbio e negativo sobre o oxigênio, convergindo para os maiores 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  $\text{NbOF}_5^{2-}$  a medida que mais cargas pontuais vão sendo acrescentadas. À medida que o modelo vai sendo refinado, ocorre uma convergência dos níveis de energia.



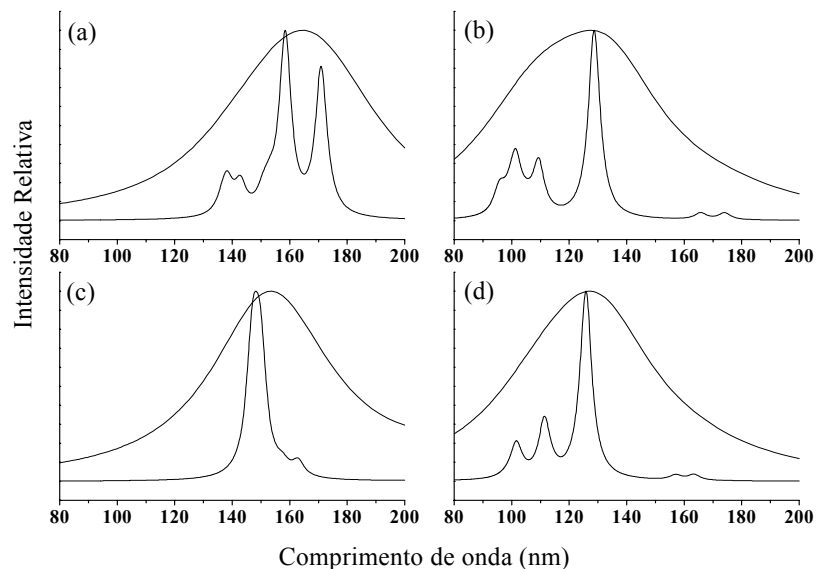
**Figura 4.14:** Disposição dos níveis de energia do  $\text{NbOF}_5^{2-}$  obtidos em cálculos CIS variando-se o número de cargas pontuais. Os números 2, 4, 12, 24 e 36 correspondem ao número de celas unitárias representadas por carga pontuais.

O modelo foi então avaliado com uma sequência de cálculos CIS que se iniciou com o agregado de  $\text{NbOF}_5^{2-}$  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  $\text{NbOF}_5^{2-}$  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  $\text{NbOF}_5^{2-}$  ( figura 4.15(d)).



**Figura 4.15:** Espectros calculados com o método CIS no estudo da evolução do modelo: (a) o agregado de  $\text{NbOF}_5^{2-}$ , (b) o agregado e ECP's para  $\text{K}^+$  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.

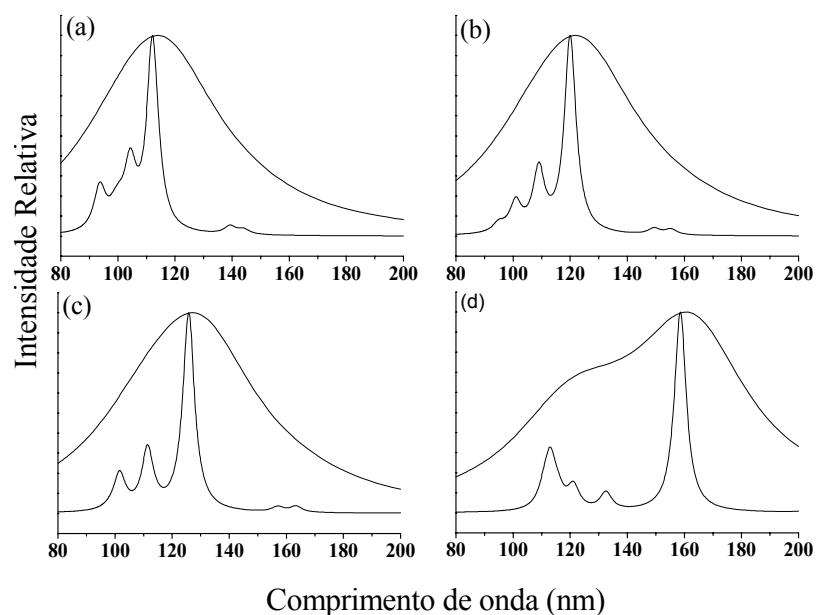
**Tabela 4.11:** Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) e forças do oscilador (f.o.) calculados com o método CIS variando-se o modelo que representa o cristal  $\text{K}_2\text{NbOF}_5$ . A base usada é a SBK-ECP para o nióbio e 6-31+G(d) para oxigênio e flúor. Os potássios foram representados pelo SBK-ECP.

| Estado Eletrônico | agregado       |        | ECP            |        | cargas         |        | ECP + cargas   |        |
|-------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
|                   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (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  $\text{NbOF}_5^{2-}$  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 axial<sup>1</sup>.

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 ( $\text{Nb=O}$ ) como sendo devida a localização do estado excitado na ligação NbO. Segundo este modelo, na espectroscopia do grupo niobil ( $\text{Nb=O}$ ) 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 ( $\lambda$ ) 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.

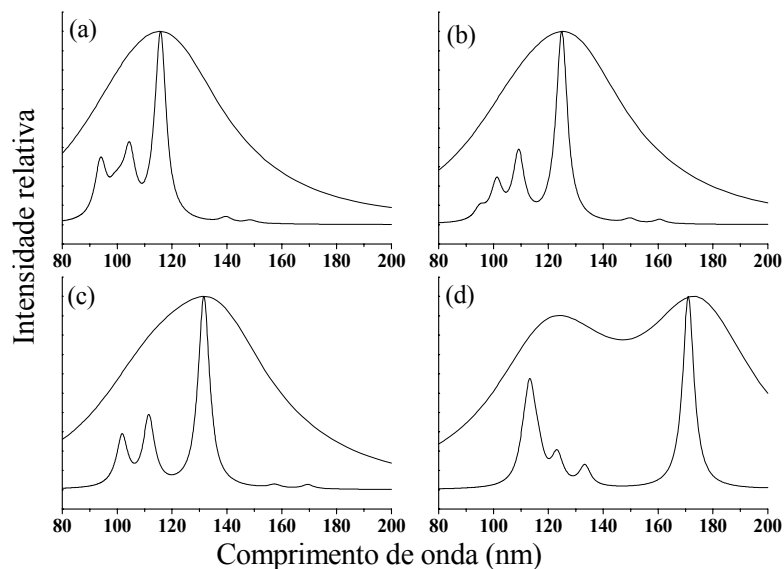
| Estado eletrônico | Nb-O = 1,60 Å  |        | Nb-O = 1,65 Å  |        | Nb-O = 1,68 Å  |        | Nb-O = 1,83 Å  |        |
|-------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
|                   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (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  $\text{K}_2\text{NbOF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup>. 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.

---

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



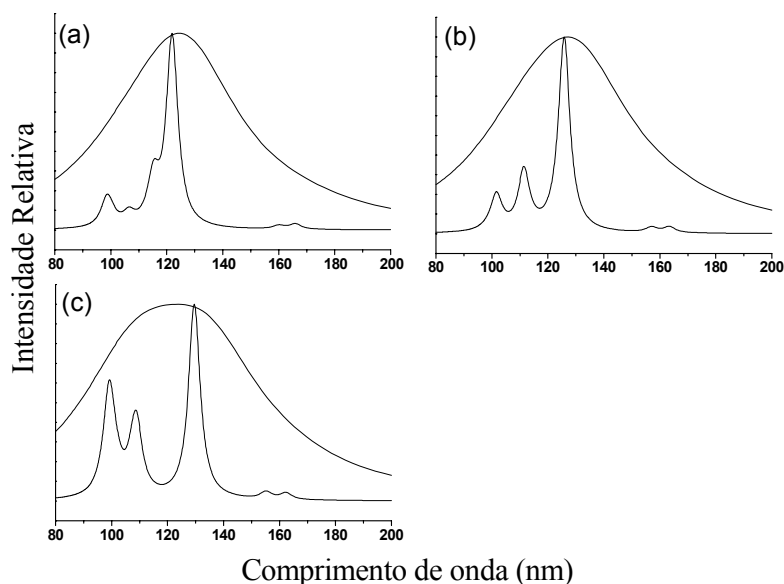
**Figura 4.17:** Espectros calculados com o método TD-HF. Distorção da ligação Nb—O: (a) 1,60 Å, (b) 1,65 Å, (c) 1,68 Å e (d) 1,83 Å.

**Tabela 4.13:** Comprimentos de onda ( $\lambda$ ) 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  |        |
|-------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
|                   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (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 ( $\text{Nb=O}$ ), 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 ( $\lambda$ ) 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  |        |
|-------------------|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
|                   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (nm) | f.o.   | $\lambda$ (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.

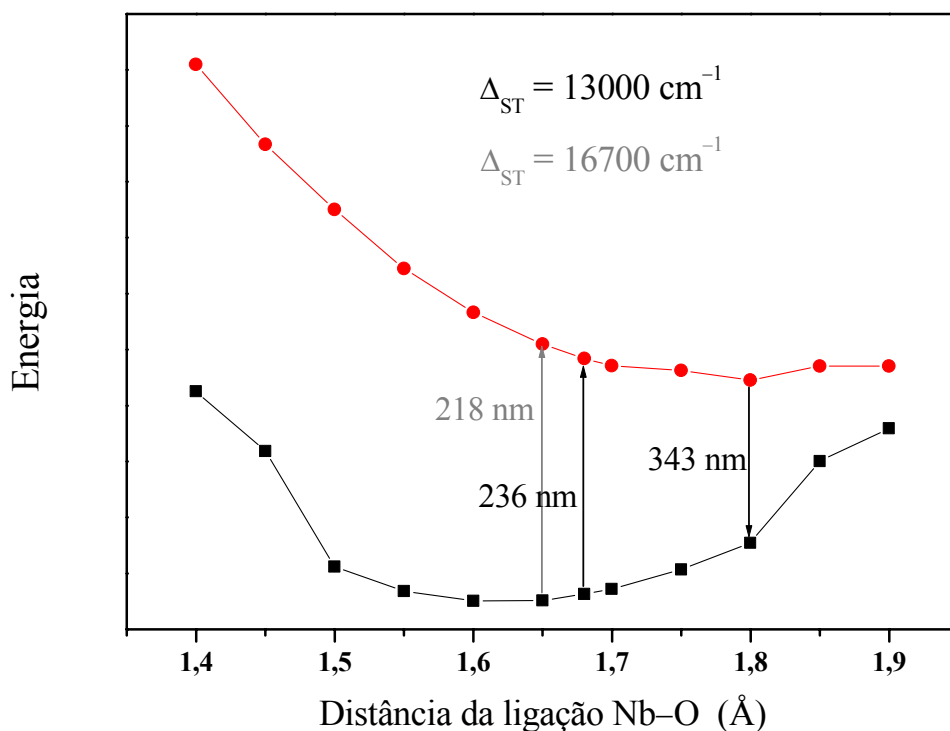
O método CASSCF, implementado no programa Gaussian 98 também foi empregado em nossos estudos. Utilizamos inicialmente dois espaços ativos, um com dois orbitais ocupados e dois virtuais (cas(4,4)) e outro com três orbitais ocupados e três virtuais (cas(6,6)). O cas(4,4) não apresentou um bom resultado, 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 experimental<sup>1</sup> 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 experimental<sup>1</sup> 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 experimental<sup>1</sup>), 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 experimental<sup>2</sup> é de 250 nm, o de emissão é de 450 nm e o deslocamento Stokes é  $18000\text{ cm}^{-1}$  a 4,2 K.

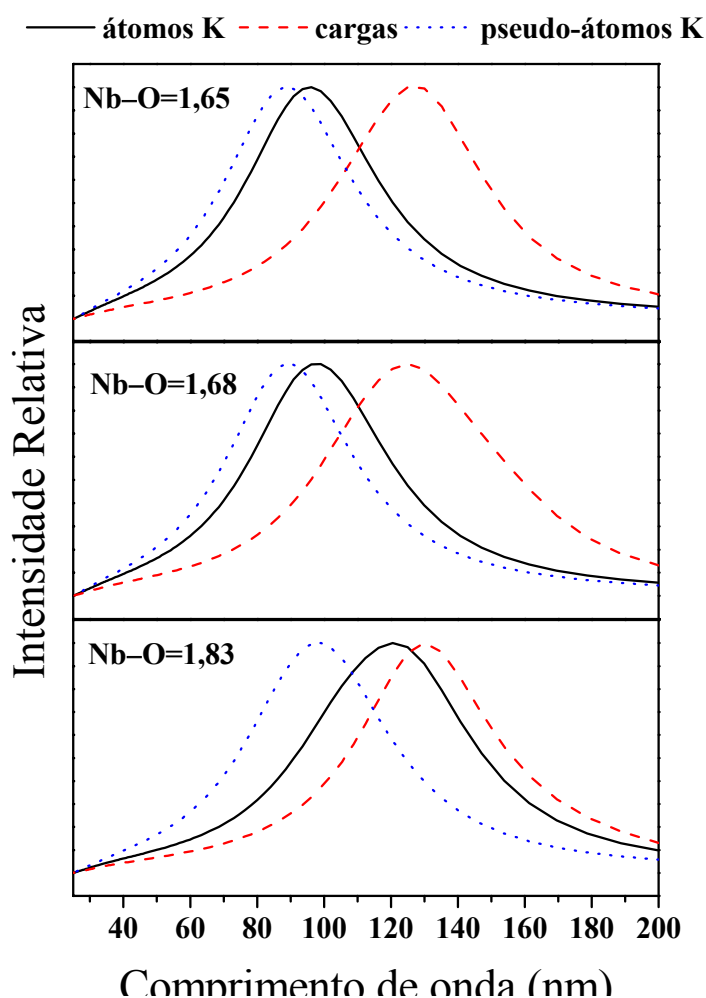


**Figura 4.19:** Curvas de energia potencial para o estado fundamental e primeiro estado excitado singlete, obtidas com o método CASSCF e os comprimentos de onda de absorção e emissão e do deslocamento Stokes ( $\Delta_{ST}$ ).

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  $\text{NbOF}_5^{2-}$  usado nos cálculos *ab initio*.

Foram estudadas as distorções na ligação Nb—O, para o agregado de  $\text{NbOF}_5^{2-}$  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.

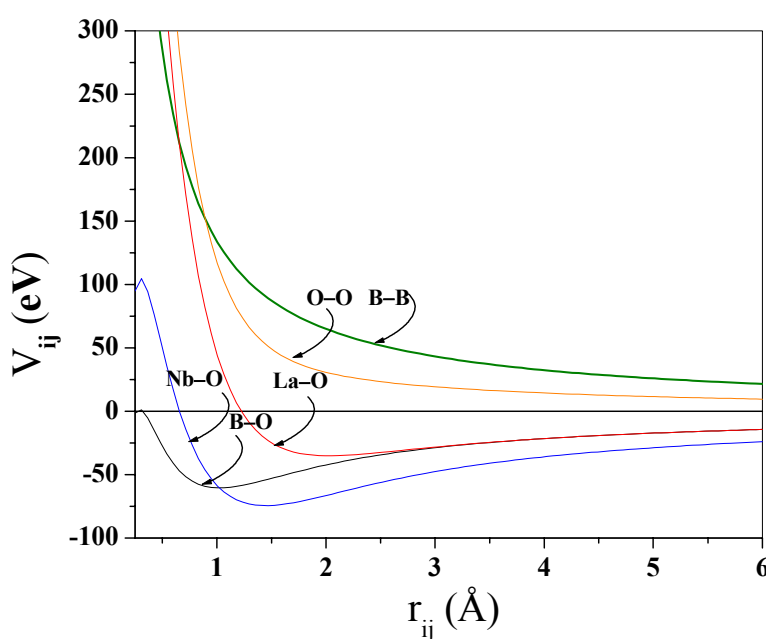
A terceira transição apresenta uma pequena contribuição do flúor em axial no estado inicial, mas também é claramente interpretada como uma transição de transferência de carga do oxigênio para o nióbio. Na quarta transição (a última descrita na tabela 4.15) voltamos a ter uma contribuições dos átomos 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<br>(cm <sup>-1</sup> ) | Coeficiente<br>das<br>configurações<br>(MO <sub>i</sub> →MO <sub>f</sub> ) | Contribuições para os orbitais moleculares<br>dominantes na transição |   |        |              |    |                                              |
|-----------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---|--------|--------------|----|----------------------------------------------|
|           |                                |                                                                            | Estado inicial                                                        |   |        | Estado final |    |                                              |
| 1 → 2     | 67043                          | -0,99955<br>(24→25)                                                        | O                                                                     | 2 | 2p (y) | -0,608       | Nb | 1 4d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> ) -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<br>(23→25)                                                        | O                                                                     | 2 | 2p (x) | -0,609       | Nb | 1 4d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> ) -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<br>(22→25)                                                        | O                                                                     | 2 | 2p (z) | 0,827        | Nb | 1 4d(x <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> ) -0,693 |
|           |                                |                                                                            | F                                                                     | 3 | 2p (z) | 0,341        | Nb | 1 4d(xy) -0,539                              |
| 1 → 5     | 80200                          | -0,55232<br>(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<br>(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

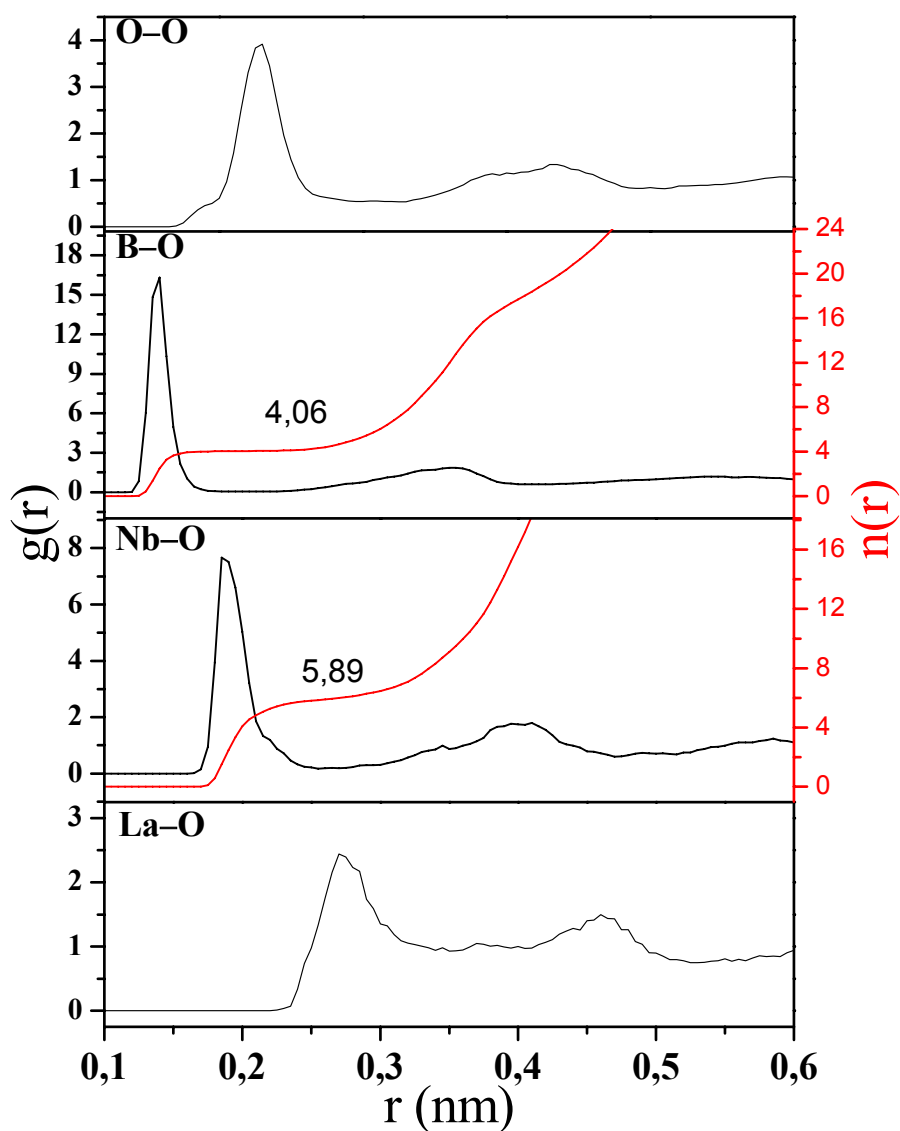
Os estudos de simulação de dinâmica molecular foram realizados com três composições vítreas:  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}71\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}61\text{B}_2\text{O}_3$  e  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}55\text{B}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 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  $\text{La}_2\text{O}_3$  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.

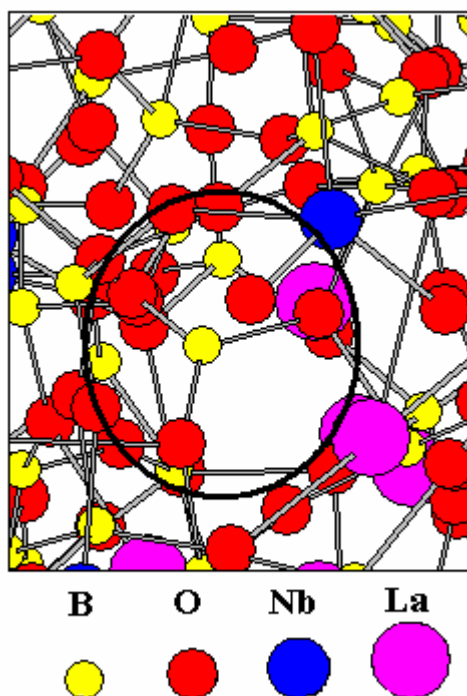
| Amostra <sup>a)</sup>  |    |                      | 19-10-71    |               | 19-20-61    |               | 25-20-55    |               |
|------------------------|----|----------------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|
| Par<br>iônico<br>I   j |    | raio de<br>corte (Å) | CN          | $\bar{d}$ (Å) | CN          | $\bar{d}$ (Å) | CN          | $\bar{d}$ (Å) |
|                        |    |                      |             |               |             |               |             |               |
| Nb                     | O  | 2,50                 | <b>5,81</b> | 1,85          | <b>6,04</b> | 1,90          | <b>6,05</b> | 1,90          |
| La                     | O  | 3,40                 | <b>8,86</b> | 2,70          | <b>9,62</b> | 2,70          | <b>9,12</b> | 2,70          |
| B                      | O  | 1,75                 | <b>4,02</b> | 1,40          | <b>4,05</b> | 1,40          | <b>4,00</b> | 1,40          |
| O                      | O  | 2,95                 | <b>6,65</b> | 2,30          | <b>6,79</b> | 2,25          | <b>6,12</b> | 2,25          |
| B                      | B  | 3,00                 | <b>4,04</b> | 2,60          | <b>3,42</b> | 2,60          | <b>2,81</b> | 2,60          |
| Nb                     | B  | 3,60                 | <b>5,54</b> | 3,15          | <b>4,83</b> | 3,15          | <b>4,11</b> | 3,15          |
| La                     | Nb | 4,80                 | <b>1,69</b> | 4,05          | <b>3,45</b> | 3,95          | <b>3,02</b> | 3,85          |
| Nb                     | Nb | 4,20                 | <b>1,27</b> | 3,65          | <b>2,20</b> | 3,70          | <b>2,31</b> | 3,60          |
| La                     | B  | 4,15                 | <b>9,22</b> | 3,35          | <b>7,82</b> | 3,40          | <b>6,74</b> | 3,40          |
| La                     | La | 5,15                 | <b>3,45</b> | 4,10/4,55     | <b>3,63</b> | 4,00          | <b>4,65</b> | 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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{BO}_4$  por grupos  $\text{NbO}_6$ .

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 ( $\text{BO}_3$ ) foram identificados pela espectroscopia de infravermelho e são parte constituinte das cadeias de diversos vidros borato de lantânio<sup>3</sup> 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  $\text{BO}_3$  estão presentes.



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

Percebemos que o aumento da concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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

<sup>3</sup> 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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na amostra.

O aumento da concentração de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 10 para 20 mol%, causa um aumento do valor de CN para os pares La–Nb e La–La. Quando a concentração de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Essa observação é consistente com a segregação de parte do La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um outro domínio, distante dos grupos NbO<sub>6</sub>.

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<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/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 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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**

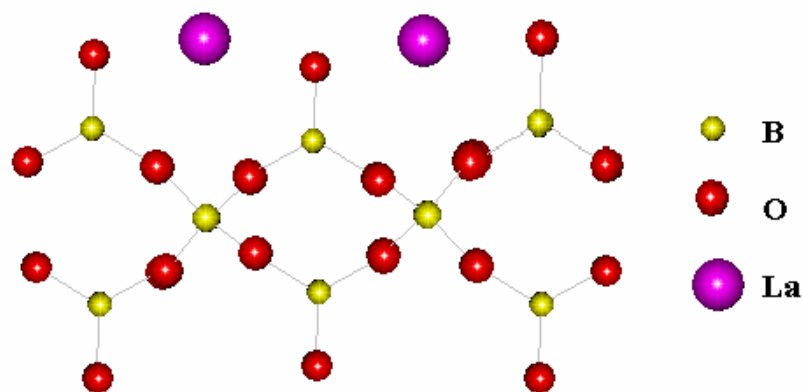


## 5.1 Um modelo estrutural para os vidros da matriz $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ <sup>1</sup> 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.

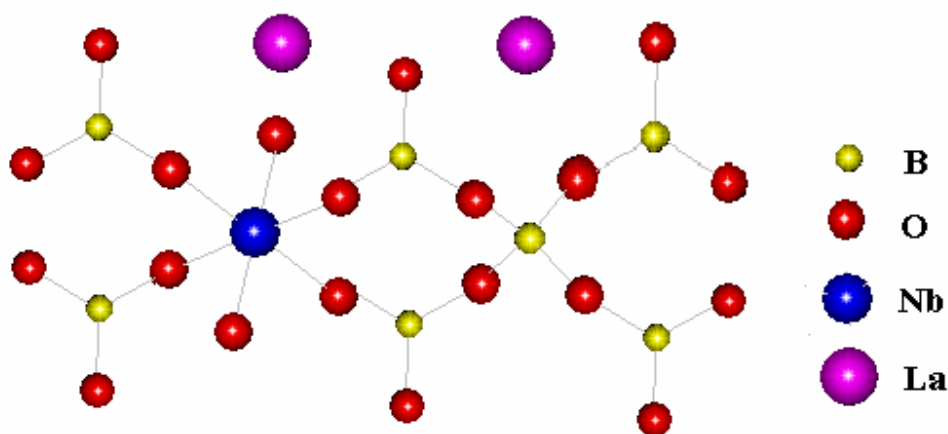
Segundo Chakraborty e colaboradores<sup>1</sup>, os vidros  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  têm uma estrutura próxima à dos metaboratos cristalinos, caracterizada por cadeias constituídas por dois grupos  $\text{BO}_4$  tetraédricos e quatro grupos  $\text{BO}_3$  triangulares ligados pelos 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  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ .

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

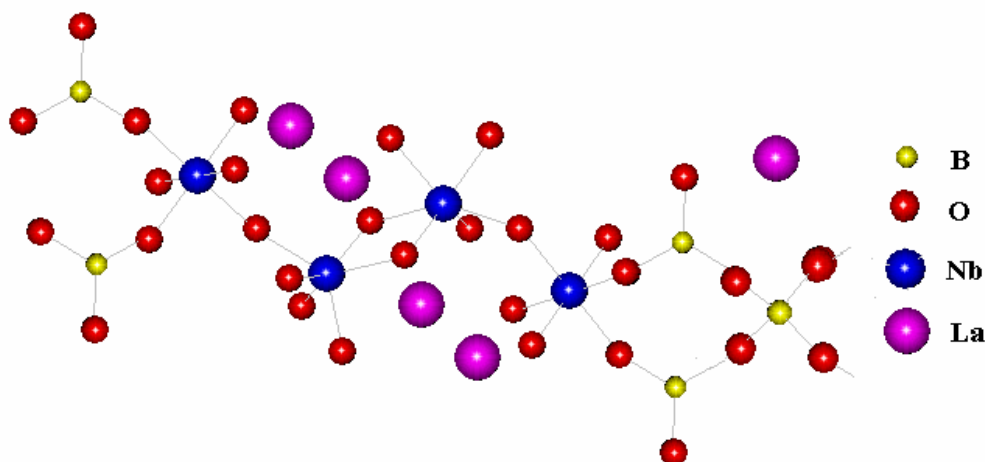
Nós propomos que nos vidros  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ , os grupos niobato ( $\text{NbO}_6$  octaédricos distorcidos) substituem os boratos tetraédricos ( $\text{BO}_4$ ), levando à ocorrência de oxigênios terminais, o que aumenta o número de coordenação dos átomos de lantânio, ilustrado na figura 5.2.



**Figura 5.2:** Representação esquemática da cadeia do metaborato de lantânio com um grupo  $\text{BO}_4$  substituído por um grupo  $\text{NbO}_6$ .

Mesmo em concentrações tão pequenas quanto 1 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a 19-20 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  já são observados grupos  $\text{NbO}_6$  conectados pelas arestas, de acordo com bandas observados nos espectros de infravermelho na faixa de 810 a 820  $\text{cm}^{-1}$  e 550  $\text{cm}^{-1}$ , que seriam também os responsáveis pela luminescência das amostras vítreas. À medida que a concentração de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  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

arestas<sup>2</sup>, ilustrado na figura 5.3. A luminescência do vidro é então muito parecida com a luminescência do cristal  $\alpha$ - $\text{LaNb}_3\text{O}_9$ , 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):

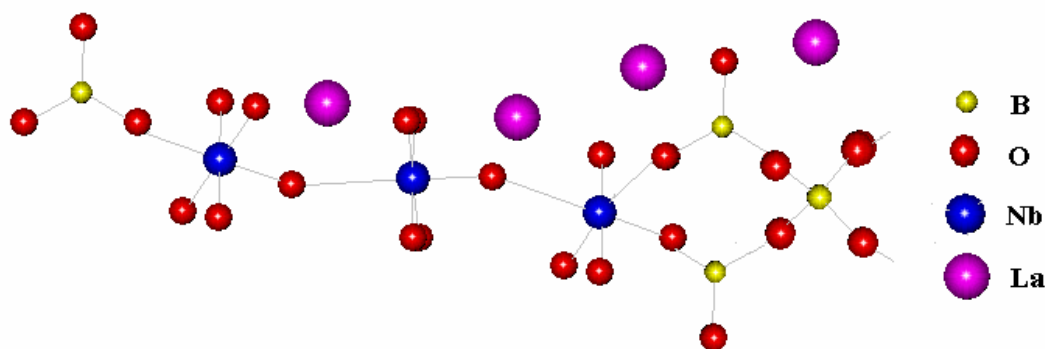


**Figura 5.3:** Representação esquemática da cadeia do vidro  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  a 19-20 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cadeias de niobato são formadas e pares de  $\text{NbO}_6$  conectados pela aresta ocorrem.

Logo, o aumento da concentração de  $\text{La}_2\text{O}_3$  para 25 mol% leva à quebra das cadeias de niobato de forma a não mais ocorrerem grupos  $\text{NbO}_6$  conectados pelas arestas, resultando em um arranjo similar ao encontrado em niobatos cristalinos como  $\alpha$ - $\text{NbPO}_5$ . Essa estrutura corresponde às cadeias de octaedros distorcidos conectados pelos vértices onde o íon  $\text{Nb}^{5+}$  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

<sup>2</sup> 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  $620\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Cadeias de niobato conectados pelos vértices com nióbio fora do centro, levando aproximadamente a grupos niobil isolados.

Com o aumento da concentração do  $\text{La}_2\text{O}_3$  para 28 mol% a segregação do  $\text{La}_2\text{O}_3$  em um domínio distinto se intensifica. Todo o excesso de íons  $\text{La}^{3+}$  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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Nesses espectros, em concentrações superiores a 10 mol% de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , reaparecem os sinais em 830 e 550 nm, referentes a grupos  $\text{NbO}_6$  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  $\text{B}_2\text{O}_3$

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  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Se nosso modelo estiver correto, seu comportamento luminescente deve ser equivalente ao das amostras a 20 mol% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

## 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 ( $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Dy}^{3+}$ ) se verifica para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e não para o  $\text{Dy}^{3+}$ . 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

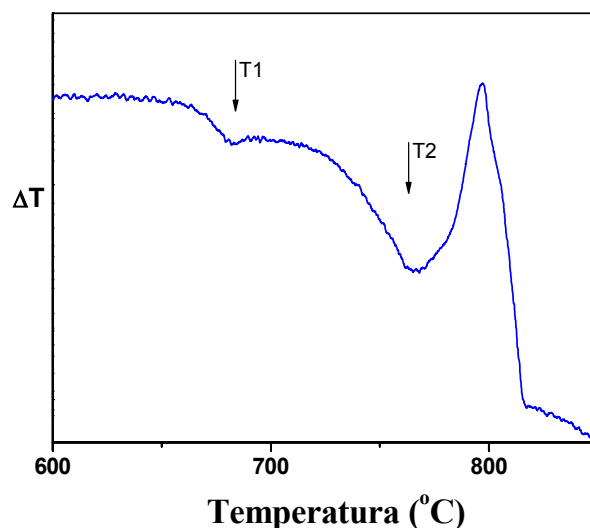
Embora muito tenha sido esclarecido a respeito da estrutura dos vidros  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  e dos possíveis mecanismos que levam a sua luminescência, ainda há algumas questões em aberto e várias derivações que podem ser desenvolvidas a partir desse trabalho. 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 líquidos,  $T_l$ ), 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  $\text{NbOF}_5^{2-}$ , que se mostrou de acordo com o modelo empírico de luminescência para o grupo niobil, e contribui 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 nióbio<sup>3</sup>.

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  $\text{NbO}_6$  isolados que não emitem mesmo a 4,2 K<sup>4</sup>;  $\text{KNb}_3\text{O}_8$ , grupos  $\text{NbO}_6$  conectados pelas arestas com uma ligação mais curta (grupo niobil?)<sup>5</sup>;  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , cadeias de  $\text{NbO}_6$  condensadas via aresta e face<sup>6</sup>;  $\text{YNbO}_4$ , grupos tetraédricos distorcidos isolados com número de coordenação 4+2<sup>7</sup>; e  $\text{LiNbO}_3$  e  $\text{KNbO}_3$ , grupos  $\text{NbO}_6$  conectados pelos vértices com ângulo Nb-O-Nb de 130° e 180°, respectivamente<sup>8</sup>.

---

<sup>3</sup> T. A. O'Brien, Tese de Doutorado, Universidade da Flórida, 2000.

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

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

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

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

<sup>8</sup> 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  $\text{BO}_3$  estão presentes, e em maior concentração que grupos  $\text{BO}_4$ . 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 disprosio 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 $\text{Ta(V)}$ ) 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  $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(81-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Nb}$  or  $\text{Ta}$ ;  $\text{Ln}=\text{lanthanide ion}$ ) and  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(61-z)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}z\text{PbO/Bi}_2\text{O}_3$  composition have been prepared and characterized. Homogeneous transparent glasses are obtained with concentrations up to 20 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , 10 mol%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and 3 mol%  $\text{Ln}^{3+}$ . 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  $\text{MO}_6$  groups is reported for the first time in glasses. Intense luminescence is observed for  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , or  $\text{Tm}^{3+}$  in  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}61\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5$  glasses upon UV excitation into the  $\text{MO}_6$  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  $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(81-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Nb}$  or  $\text{Ta}$ ;  $\text{Ln}=\text{lanthanide}$ ) and  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(61-z)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}z\text{PbO}$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 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  $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(81-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Nb}$  or  $\text{Ta}$ ;  $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Tm}$ ) and  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(61-z)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}z\text{PbO}$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and 10 mol%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PbO}$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The concentration of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  were varied up to 3 mol% and that of  $\text{Tm}^{3+}$  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

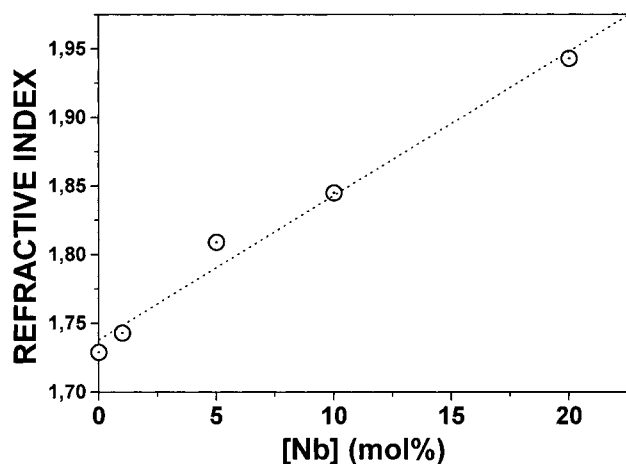


Fig. 1. The dependence of the linear refractive indices of  $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass samples on the nominal niobium concentration ( $x=0, 1, 5, 10, 20$ ).

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  $\text{HNO}_3$  or  $\text{NaOH}$  at  $70^\circ\text{C}$ ). The surface hardness of the Ta(V)-containing glasses is larger than that for the Nb(V) glasses. The density  $\rho$  and the linear refractive index  $n_0$  increase with the Nb(V), Ta(V),  $\text{Pb}^{2+}$  or  $\text{Bi}^{3+}$  concentrations:  $4.42\text{ g cm}^{-3}$  and 1.784 for 10 mol%  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ;  $4.50\text{ g cm}^{-3}$  and 1.935 for 20 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $5.05\text{ g cm}^{-3}$  and 2.000 for 10 mol%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;  $5.27\text{ g cm}^{-3}$  and 2.015 for 10 mol%  $\text{PbO}$  ( $\rho$  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%  $\text{PbO}$  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,  $20\text{ K min}^{-1}$ ; 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  $\text{BO}_3$  stretching vibration ( $1386\text{ cm}^{-1}$  [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  $\text{BO}_4$  stretching vibration ( $1080\text{ cm}^{-1}$  [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  $\text{NbO}_6$  octahedra, substituting  $\text{BO}_4$  groups and giving rise to non-bridging oxygens. The Ta(V) samples behave in a similar way. The IR vibrational spectra of the  $\text{Pb}^{2+}$ - or  $\text{Bi}^{3+}$ -containing samples do not show any observable differences relative to the spectra of the glasses without  $\text{Pb}^{2+}$  or  $\text{Bi}^{3+}$ .

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

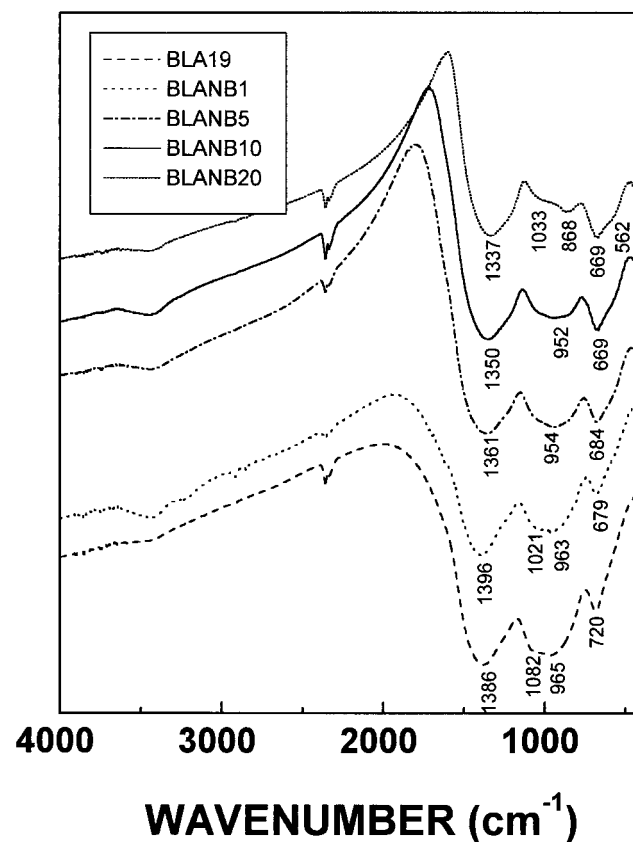


Fig. 2. The infrared vibrational absorption spectra of  $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass samples ( $x=0, 1, 5, 10, 20$  for samples BLA19, and BLANB1 to BLANB20, respectively). The peak absorption maxima are indicated in the spectra.

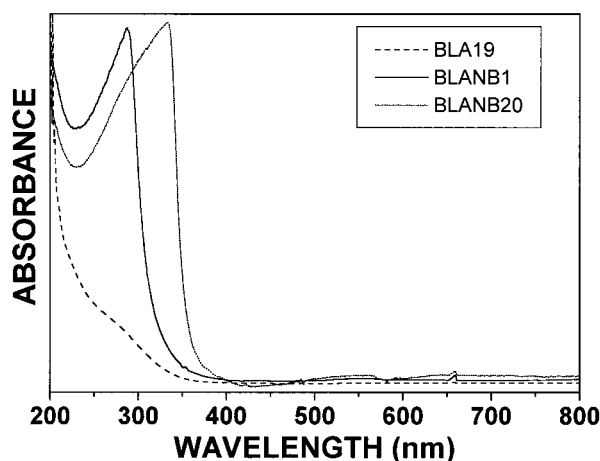


Fig. 3. The UV-Visible absorption spectra for  $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass samples ( $x=0, 1$  and  $20$  for BLA19, BLANB1 and BLANB20, respectively).

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:  $\lambda_{\text{em(max)}}=490$  nm,  $\lambda_{\text{exc(max)}}=280$  nm, and a  $15\,300\text{ cm}^{-1}$  Stokes shift,  $\Delta_{\text{ST}}$ ; and for 1% Ta:  $\lambda_{\text{em(max)}}=420$  nm,  $\lambda_{\text{exc(max)}}=250$  nm, and  $\Delta_{\text{ST}}=16\,200\text{ cm}^{-1}$ ). These emissions are ascribed to  $\text{NbO}_6$  and  $\text{TaO}_6$  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).

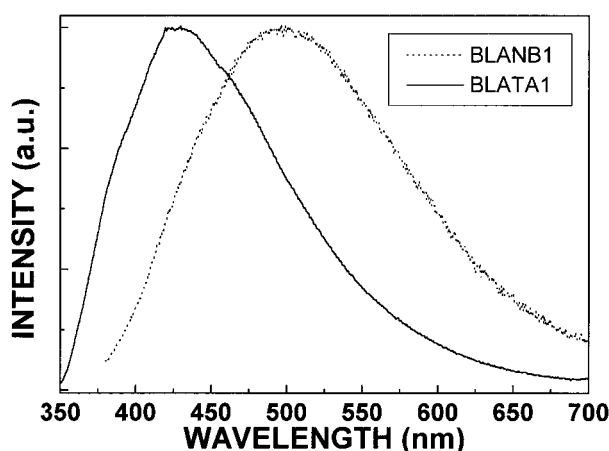


Fig. 4. The luminescence spectra of  $19\text{La}_2\text{O}_3-80\text{B}_2\text{O}_3-1\text{M}_2\text{O}_5$  glasses at 300 K, upon UV excitation (260 nm) for  $\text{M}=\text{Ta}$  (BLATA1) and Nb (BLANB1). The intensities have been normalized.

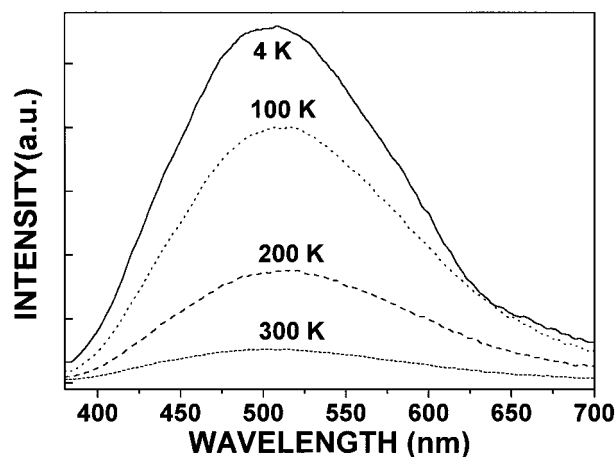


Fig. 5. The luminescence spectra of a  $19\text{La}_2\text{O}_3-80\text{B}_2\text{O}_3-1\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass sample at several temperatures, upon UV excitation (260 nm).

The emission and excitation bands shift to longer wavelengths with increasing Nb(V) or Ta(V) concentration (Fig. 6,  $\lambda_{\text{em(max)}}=570$  nm,  $\lambda_{\text{exc(max)}}=340$  nm,  $\Delta_{\text{ST}}=11\,800\text{ cm}^{-1}$  for 20 mol% Nb(V)), giving rise to energy migration among the  $\text{MO}_6^{7-}$  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  $\text{MO}_6$  octahedral groups show efficient luminescence with a large Stokes shift due to a self-trapped exciton state, while corner-sharing of  $\text{MO}_6$  groups leads to exciton delocalization, smaller Stokes shift, lower

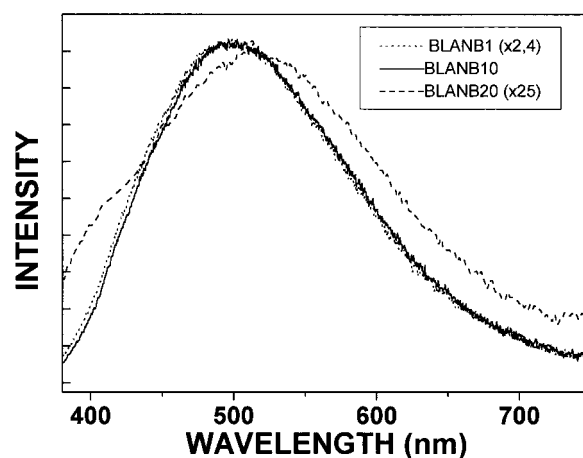


Fig. 6. The luminescence spectra of  $19\text{La}_2\text{O}_3-(81-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass samples ( $x=1, 10$  and  $20$  for BLANB1, BLANB10 and BLANB20, respectively), upon UV excitation (260 nm). The intensities have been normalized to the intensity of the 10 mol% sample.

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  $\text{MO}_6$  octahedra, substituting  $\text{BO}_4$  groups and giving rise to non-bridging oxygens. As the M(V) concentration increases, the  $\text{MO}_6$  groups condense via corner sharing, giving rise to energy migration and luminescence quenching.

The lanthanide ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  showed luminescence in the  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}61\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5$  glass host (emission colors:  $\text{Eu}^{3+}$ , red,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  transitions,  $J=0\text{--}4$ ;  $\text{Dy}^{3+}$ , whitish-yellow,  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  transitions,  $J=15/2\text{--}11/2$ ;  $\text{Tb}^{3+}$ , green,  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$  transitions,  $J=0\text{--}6$ ; and  $\text{Tm}^{3+}$ , blue,  $^1\text{D}_2, ^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_J, ^3\text{F}_J$  transitions,  $J=6\text{--}4, 4\text{--}2$ , 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  $\text{Bi}^{3+}$  in  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}61\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5$  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  $\mu\text{s}$  at 6 K and 0.6  $\mu\text{s}$  at 300 K), and on the absence of such emission in  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{:Bi}^{3+}$  glasses. Although the luminescence of  $\text{Bi}^{3+}$  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  $(19-y)\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(81-x)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}x\text{M}_2\text{O}_5\text{:yLn}^{3+}$  ( $\text{M}=\text{Nb}$  or  $\text{Ta}$ ;  $\text{Ln}=\text{Eu}$ ,  $\text{Tb}$ ,  $\text{Dy}$ ,  $\text{Tm}$ ) and  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(61-z)\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}z\text{PbO/Bi}_2\text{O}_3$  composition are reported. Undoped glasses with low M(V) concentration show efficient broad band luminescence upon UV excitation, which is ascribed to  $\text{MO}_6$  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  $\text{MO}_6$  groups, making it possible to excite Ln ions via the strong absorption of the  $\text{MO}_6$  groups. The lanthanide ions  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ , or  $\text{Tm}^{3+}$  show intense luminescence in  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}61\text{B}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5$  glasses upon UV excitation in the absorption region of the  $\text{MO}_6$  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  $\text{MO}_6$  octahedra, and condense into metalate subnetworks as the  $\text{MO}_6$  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. Samunova, 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](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Journal of Luminescence 105 (2003) 97–103

JOURNAL OF  
LUMINESCENCE[www.elsevier.com/locate/jlumin](http://www.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<sup>a</sup>, Celso de Mello Donegá<sup>b</sup>, Ricardo L. Longo<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> *Departamento de Química Fundamental—Universidade Federal de Pernambuco 50740-540, Recife, PE, Brazil*<sup>b</sup> *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  $\text{Eu}^{3+}$ , but not for  $\text{Dy}^{3+}$ , suggesting that the energy transfer process occurs to the charge-transfer state of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion, rather than to its f-levels. Inter- $\text{Eu}^{3+}$  energy transfer was negligible in the concentration range investigated (up to 3 mol%). In contrast, cross-relaxation processes between  $\text{Dy}^{3+}$  ions were active at concentrations as low as 0.5 mol%. In the  $\text{Bi}^{3+}$  doped glasses the energy transfer was observed from the  $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{MO}_6$  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](mailto: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,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ , and  $\text{Eu}^{3+}$ . The lanthanide ions  $\text{Dy}^{3+}$  ( $4f^9$ ) and  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) 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  $\text{Dy}^{3+}$  ion has only  $4f$  states, whereas the  $\text{Eu}^{3+}$  ion has charge-transfer states in addition to the  $4f$  states [5]. The  $\text{Bi}^{3+}$  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)  $[\text{xBLANB}_y\text{:zLn}]$ :  $(x-z)\text{La}_2\text{O}_3-y\text{Nb}_2\text{O}_5-(100-x-y)\text{B}_2\text{O}_3\text{:zLn}$  ( $x = 19$  or  $25$ ;  $y = 1-20$ ;  $z = 0-5$ ;  $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$  or  $\text{Dy}^{3+}$ ); (ii)  $[\text{BLANB}_w\text{:Bi}]$ :  $24.5\text{La}_2\text{O}_3-w\text{Nb}_2\text{O}_5-(75-w)\text{B}_2\text{O}_3:0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$  ( $w = 10-20$ ); (iii)  $[\text{BLA}]$ :  $(20-a)\text{La}_2\text{O}_3-80\text{B}_2\text{O}_3\text{:aLn}$ ; and (iv)  $[\text{BLACN}]$ :  $4\text{CaO}-2\text{Na}_2\text{O}-(19-a)\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3\text{:aLn}$  ( $a = 0-5$ ) were prepared from  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Alfa, 99.999%),  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.99%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (Riedel, 99.99%),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Alfa, 99.999%) or  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (Merck Suprapur),  $\text{CaCO}_3$  (Alfa, 99.95%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Alfa, 99.95%) and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Alfa, 99.9985%) by melting 5 g batches in uncovered Pt crucibles at  $1200^\circ\text{C}$  for 1 h, and subsequently quenching by pouring onto Pt plates at room temperature. An excess of 12 wt% of  $\text{B}_2\text{O}_3$  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%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and 570 and 340 nm for 20 mol%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [4]. Furthermore, the energy difference between the emission and excitation maxima, the so-called Stokes shift ( $\Delta_{\text{ST}}$ ), decreased from 15,300 to 11,800  $\text{cm}^{-1}$  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%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . 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  $\Delta_{\text{ST}}$  (18,000  $\text{cm}^{-1}$ ). 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 NbO<sub>6</sub> octahedra, such as in ordered perovskites and in MgNb<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, are not efficient luminescent centers [10], whereas isolated distorted niobate groups, such as in LaNbO<sub>4</sub>, where the Nb(V) has a 4+2 coordination, provide very efficient centers [6]. Edge- or face-shared NbO<sub>6</sub> octahedral groups show efficient luminescence with a large  $\Delta_{ST}$ , while corner-sharing of NbO<sub>6</sub> groups leads to shift of the optical absorption to

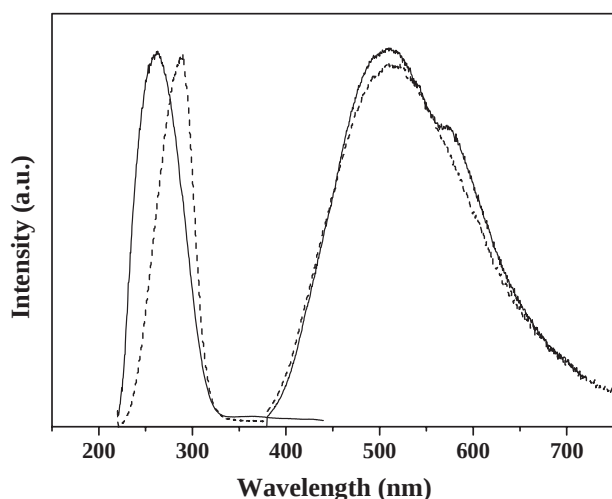


Fig. 1. Emission ( $\lambda_{exc} = 260$  nm) and excitation ( $\lambda_{em} = 500$  nm) spectra of 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–65B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (solid line) and 19La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–71B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dashed line) glasses at 4.2 K. The intensities have been normalized.

lower energies, exciton delocalization, smaller  $\Delta_{ST}$ , 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 NbO<sub>6</sub> condensation become [6]. Furthermore, cation disorder, such as in ScNbO<sub>4</sub> and MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 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% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> the NbO<sub>6</sub> 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 NbO<sub>5</sub> units [9]. As the Nb(V) concentration increases these single chains and/or the NbO<sub>5</sub> units can condensed into double chains of corner-sharing octahedra NbO<sub>6</sub> 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                                                                                                                                                                        | $\lambda_{abs(max)}$ | $\lambda_{em(max)}$ | $\lambda_{exc(max)}$ | $\Delta_{ST}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------|
| $\alpha$ -LaNb <sub>3</sub> O <sub>9</sub> -double chains of corner-sharing octahedra NbO <sub>6</sub> connected in pairs by edge-sharing with Nb–O–Nb = 130–150° [9].           | 320                  | 535                 | 310                  | 14,000        |
| $\alpha$ -NbPO <sub>5</sub> -corner-sharing octahedra NbO <sub>6</sub> with Nb–O = 0.177 nm (niobyl) and O–Nb = 0.210 nm leading to approximately isolated NbO <sub>5</sub> [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,  $\Delta_{ST}$  (cm<sup>−1</sup>).

19BLAN20 samples (Table 1). The luminescence can be attributed to the trapping of the migrating energy by some  $\text{NbO}_6$  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  $\text{La}^{3+}$  concentration seems to partially disrupt the double chains into single corner-sharing chains, giving rise to some niobyl groups and  $\text{NbO}_6$  groups with off-center Nb(V) ions, which is partially consistent with the luminescence results for the 19BLAN10 and 25BLAN10 samples (Table 1).

The  $\text{Ln}^{3+}$  doped BLANB samples presented the characteristic  $\text{Ln}^{3+}$  luminescence, namely, the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  transitions,  $J = 0-14$  for  $\text{Eu}^{3+}$  and  $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  transitions,  $J = 15/2-11/2$  for  $\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Ln}^{3+}$  ions are essentially identical in BLA, BLACN and BLANB glasses.

The excitation spectra of the  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ , in glasses. For  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  in BLANB glasses, Fig. 3b, however, the broad band cannot be assigned only to the charge-transfer transition of  $\text{Eu}^{3+}$ . A comparison with the excitation spectrum of the niobate emission in

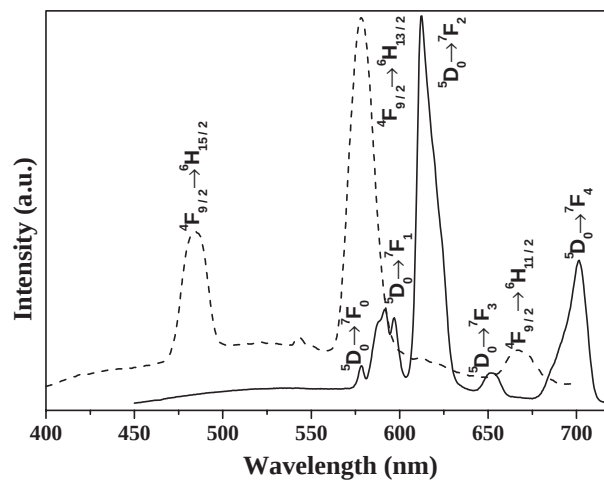


Fig. 2. Luminescence spectra at 4.2 K of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $24\text{La}_2\text{O}_3-18\text{Nb}_2\text{O}_5-57\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$  (solid line) and of  $\text{Dy}^{3+}$  in  $19\text{La}_2\text{O}_3-20\text{Nb}_2\text{O}_5-60\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Dy}_2\text{O}_3$ 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

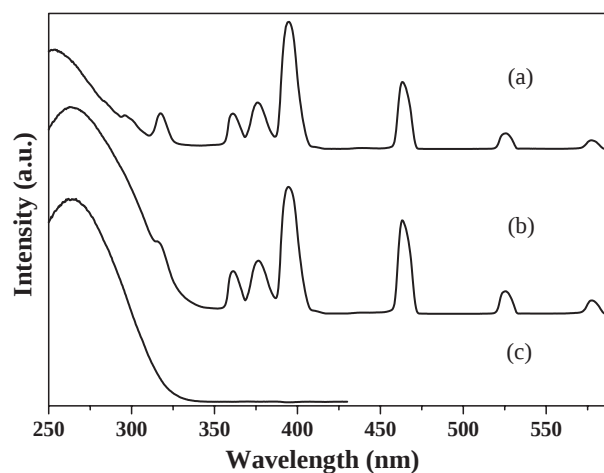


Fig. 3. Excitation spectra at 4.2 K of the: (a)  $^5\text{D}_0$  emission ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  nm) of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $4\text{CaO}-2\text{Na}_2\text{O}-18\text{La}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3:1\text{Eu}_2\text{O}_3$  glass; (b)  $^5\text{D}_0$  emission ( $\lambda_{\text{em}} = 615$  nm) of  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  ions in BLANB glasses, although the process does

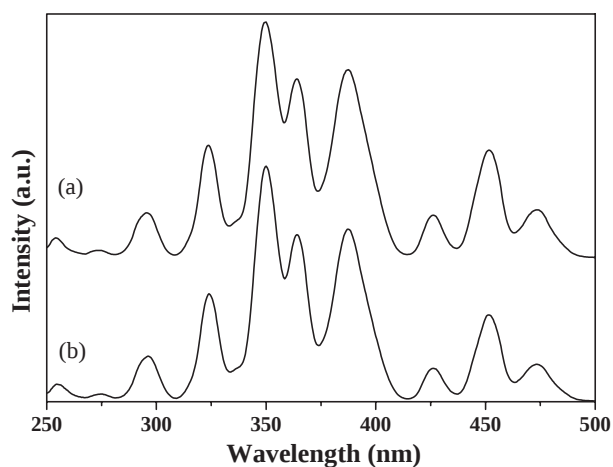


Fig. 4. Excitation spectra at 4.2 K of the  ${}^4F_{9/2}$  emission ( $\lambda_{\text{em}} = 570$  nm) of  $\text{Dy}^{3+}$  in (a)  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Dy}_2\text{O}_3$  and (b)  $4\text{CaO}\text{--}2\text{Na}_2\text{O}\text{--}18\text{La}_2\text{O}_3\text{--}75\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Dy}_2\text{O}_3$  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  $\text{Dy}^{3+}$  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  $19\text{La}_2\text{O}_3\text{--}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}60\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Dy}_2\text{O}_3$  glass is, as expected, identical to that of Fig. 3c ( $24\text{La}_2\text{O}_3\text{--}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--}65\text{B}_2\text{O}_3\text{:}1\text{Eu}_2\text{O}_3$  glass). These results rule out the possibility of energy transfer from the niobate groups to the  $\text{Dy}^{3+}$  ion.

The differences in the behavior of the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  ions can be assigned to the presence of a charge-transfer state for the  $\text{Eu}^{3+}$  in this region of the spectrum. Assuming that the energy transfer from the niobate excited states to the  $\text{Ln}^{3+}$  ions occurred by electric dipole interaction, it would be active over much longer distances (up to ca. 3 nm) for the  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0$ ) and  $\text{Dy}^{3+}$  ( ${}^4F_{9/2}$ ) ions in some selected glass samples are presented in Table 2. For the  $\text{Eu}^{3+}$  emission in BLANB glasses the decay times are independent of the lanthanide concentration (up to 3 mol%). This

Table 2

Decay times for the  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5D_0$ ) and  $\text{Dy}^{3+}$  ( ${}^4F_{9/2}$ ) 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- $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Dy}^{3+}$  ion in BLANB glasses are strongly dependent upon the lanthanide concentration, decreasing as the concentration increases. This effect is ascribed to cross-relaxation between  $\text{Dy}^{3+}$  pairs, for instance, the  $({}^6H_{15/2}, {}^4F_{9/2}) \rightarrow ({}^6H_{9/2}, {}^6F_{1/2})$  process [5] and is also observed for  $\text{Dy}^{3+}$  in BLACN glasses. These cross-relaxation processes are already noticed at rather low concentrations, for instance, 19BLANB:0.5Dy, suggesting that either the  $\text{Dy}^{3+}$  ions have a tendency to pair or there are  $\text{Ln}^{3+}$ -rich domains in these glasses.

The decay times of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  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  $\text{Ln}^{3+}$  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  $\text{Bi}^{3+}$  in 19BLANB20 glasses gives rise to a broad band emission ( $\lambda_{\text{em(max)}} = 570$  nm,  $\lambda_{\text{exc(max)}} = 340$  nm). Based on the strong temperature dependence of the decay times [4] and on the absence of such an emission in BLACN: $\text{Bi}^{3+}$  glasses, this band was tentatively assigned to the so-called “D-level”, that is, a  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Nb(V)}$  charge-transfer state [4,5]. However, this assignment is not consistent with the emission of  $\text{Bi}^{3+}$  in  $\text{LaNbO}_4$  ( $\lambda_{\text{em(max)}} = 450$  nm), although an

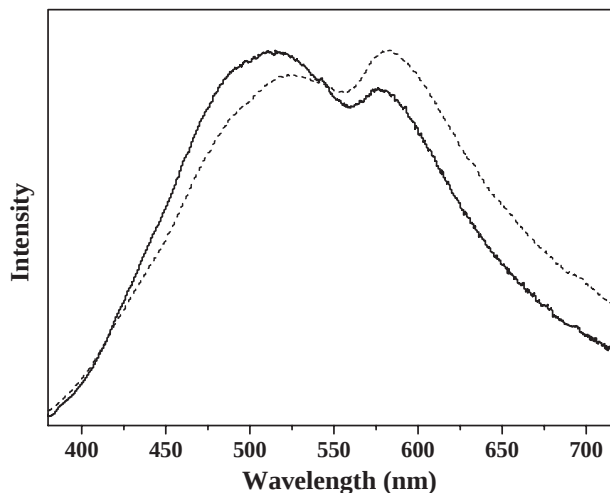


Fig. 5. Emission spectra at 4.2 K of BLANB10:Bi<sup>3+</sup> upon excitation at 300 nm (dashed line) and 260 nm (solid line).

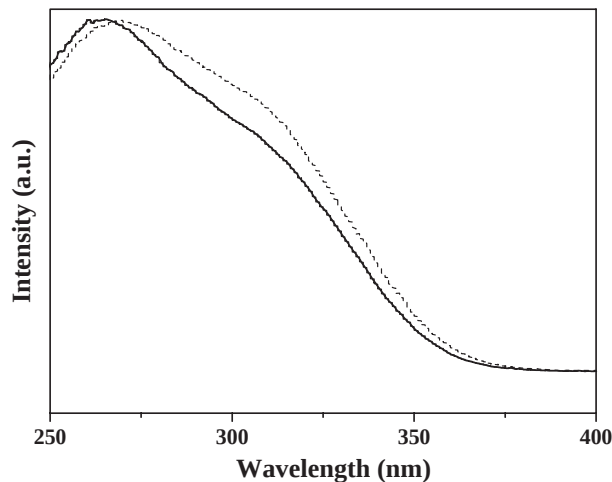


Fig. 6. Excitation spectra at 4.2 K of BLANB18:Bi<sup>3+</sup> (dashed line) and BLANB10:Bi<sup>3+</sup> (solid line) at 520 nm.

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 Bi<sup>3+</sup> emission in BLANB glasses we have investigated samples with lower Nb(V) concentrations.

The emission spectra of BLANB10:Bi<sup>3+</sup> and BLANB18:Bi<sup>3+</sup> 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:Bi<sup>3+</sup> sample.

The excitation spectra of BLANB10:Bi<sup>3+</sup> and BLANB18:Bi<sup>3+</sup> 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:Bi<sup>3+</sup> and an even broader band for BLANB18:Bi<sup>3+</sup>, 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:Bi<sup>3+</sup> is similar to the excitation of Bi<sup>3+</sup> 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:Bi<sup>3+</sup> and 100 for BLANB18:Bi<sup>3+</sup> when the temperature increased

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 Bi<sup>3+</sup> ions transfer their excitation energy preferentially to extrinsic niobate groups, thus suggesting that the Bi<sup>3+</sup> ions favor sites closer to extrinsic niobate groups, that is, niobates lacking oxygen. It is known that ions with 6s<sup>2</sup> configuration, such as Bi<sup>3+</sup>, favor asymmetrical sites and tend to strengthen the asymmetry (pseudo-Jahn–Teller effect) [5]. At higher Nb(V) concentrations (ca. 20 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) the interaction between the Bi<sup>3+</sup> ions and the extrinsic niobate groups becomes stronger, favoring the formation of a Bi<sup>3+</sup> → extrinsic niobate charge-transfer state (band at 340 nm).

#### 4. Conclusion

The Nb(V) ions are incorporated into the glass network as NbO<sub>6</sub> octahedra, substituting BO<sub>4</sub> groups and giving rise to non-bridging oxygens. As the Nb(V) concentration increases, the NbO<sub>6</sub> 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  $\text{Eu}^{3+}$ , probably due to the presence of charge-transfer states, but not for  $\text{Dy}^{3+}$ , which has no charge-transfer state in the investigated spectral region. The existence of energy transfer between the  $\text{Ln}^{3+}$  ions can be ruled out for  $\text{Eu}^{3+}$  up to concentrations of 3 mol%, but is very important for  $\text{Dy}^{3+}$ , due to the cross-relaxation processes. The niobate groups increased the covalent contribution to the ligand-field at the  $\text{Ln}^{3+}$  sites, probably due to the enhancement of the average oxygen polarizability. The  $\text{Bi}^{3+}$  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. Samunova, 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.

