

# 38<sup>o</sup>

## CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

### 2º ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. III

ANALIS

## I. INTRODUÇÃO

Vidros a base de fluoretos de metais pesados têm grande aplicabilidade tecnológica no campo de fibras óticas e de telecomunicações, devido, principalmente, à sua alta transparência na região do infravermelho [1]. Além disto quando ions lantanídios óticamente ativos são introduzidos na matriz vítrea, o material obtido pode inclusive ser utilizado no campo de lasers e amplificadores óticos [2].

Desta forma é importante a caracterização das propriedades espectroscópicas destes ions no meio amorfo. Paralelamente, estas mesmas propriedades fornecem informações importantes sobre a estrutura da matriz, ou seja, o ion lantanídio pode ser utilizado como uma sonda estrutural [3].

Neste trabalho apresentamos alguns resultados da espectroscopia de ions  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  em vidros do sistema pseudo-ternário  $\text{InF}_3\text{-ZnF}_2\text{-(SrF}_2\text{-BaF}_2)$  estudado anteriormente por um de nós [4]. Neste novo vidro, parte do  $\text{InF}_3$  é substituída por  $\text{GaF}_3$ , o que confere uma estabilidade adicional à estrutura [5]. Os resultados de espectroscopia de  $\text{Eu}^{3+}$  são comparados aos obtidos para o vidro fluorzirconato ZBLAN, mais estudado na literatura.

## II. PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Todos produtos de partida foram fluoretos, à exceção do índio para o qual usamos  $\text{In}_2\text{O}_3$  e que submetemos inicialmente a uma fluoração através da reação com  $\text{NH}_4\text{F.HF}$  a  $400^\circ\text{C}$  por 1,5h. A mistura dos fluoretos foi então levada, em cadinho de Pt, a  $800^\circ\text{C}$  por 2h em câmara seca apropriada. Os vidros foram então submetidos a um choque térmico e recozidos a  $290^\circ\text{C}$  em molde de latão.

As seguintes composições foram estudadas (em mol%):

- a)  $34\text{InF}_3, 6\text{GaF}_3, 20\text{ZnF}_2, 20\text{SrF}_2, 15\text{BaF}_2, 2\text{NaF}, 0,5\text{CaF}_2 + 2,5\text{GdF}_3$  (INF0)
  - b)  $34\text{InF}_3, 6\text{GaF}_3, 20\text{ZnF}_2, 20\text{SrF}_2, 15\text{BaF}_2, 2\text{NaF}, 0,5\text{CaF}_2 + 2,0\text{GdF}_3, 0,5\text{EuF}_3$  (INF1)
- e a composição ZBLAN:
- c)  $57\text{ZrF}_4, 28\text{BaF}_2, 3\text{LaF}_3, 5\text{AlF}_3, 0,5\text{NaF}, 0,5\text{EuF}_3$

## III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 1 apresenta um diagrama geral dos níveis de energia dos ions  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , expressos na notação de momento angular ( $^{2S+1}L_J$ ) obtidos a partir de medida de absorção.

As figuras 2 e 3 apresentam os espectros de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  no vidro ZBLAN, INF0 e INF1, medidos num equipamento Spex Fluorolog F 12 II a 77K com excitação por uma lâmpada de Xe 450W. Os ions lantanídios em geral possuem configuração  $[\text{Xe}]4f^N$  e, portanto, a interação orbital entre esses ions e seus primeiros vizinhos é bastante reduzida. Este efeito faz com que as linhas observadas no espectro sejam finas e fracas. Além disso a posição dos níveis eletrônicos não deve variar muito de um ambiente químico para outro, facilitando a atribuição das linhas nos espectros.

Em geral os espectros de emissão de  $\text{Eu}^{3+}$  em vidros a base de óxidos ( $\text{GeO}_2$  ou  $\text{SiO}_2$ , por exemplo) apresentam somente emissão a partir do nível  $^5\text{D}_0$ . Como pode-se observar na figura 2, nos vidros a base de fluoretos é possível a observação de emissão em outras regiões do espectro, a partir dos níveis  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  e  $^5\text{D}_3$ . O mecanismo de desativação dos estados excitados localizados acima do  $^5\text{D}_0$  envolve principalmente os fonons (ou modos vibracionais) de maior energia da rede. Nos vidros de óxidos estes modos estão na região de  $800\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  enquanto que nos vidros de fluoretos eles estão abaixo de  $600\text{ cm}^{-1}$  [6], o que faz com que a desativação vibracional seja mais importante nos primeiros.

Além disso é interessante observar que os modos vibracionais ativos no acoplamento

entre níveis eletrônicos e vibracionais devem aparecer como bandas laterais ou vibrônicas nos espectros eletrônicos. Na figura 3 é clara a presença de uma componente vibrônica ao redor de 315 nm, o que caracteriza um modo vibracional de  $320\text{ cm}^{-1}$ . Nos espectros Raman podem ser observadas uma banda fortemente polarizada ao redor de  $507\text{ cm}^{-1}$  e um conjunto de bandas despolarizadas em torno de  $200\text{ cm}^{-1}$  [7]. Assim diferentemente dos vidros a base de óxidos onde modos vibracionais referentes a grupamentos moleculares são ativos no espectro vibrônico, aqui nos vidros de fluoretos somente modos referentes a ligação ion lantanídeo-fluoreto são visíveis.

Outra observação importante dos espectros de emissão se refere a razão das intensidades entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7D_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  dos espectros de  $\text{Eu}^{3+}$ . Quanto menor o valor desta razão maior a simetria do sítio de coordenação do ion lantanídeo num determinado meio [3]. Desta forma observa-se que nos vidros de fluoreto de índio a simetria ao redor dos ions  $\text{Eu}^{3+}$  é maior que aquela observada no vidro ZBLAN. No vidro INFO o tempo de vida do estado  ${}^6P_{7/2}$  do  $\text{Gd}^{3+}$  é de 8,1 ms enquanto no vidro INF1 que contém  $\text{Eu}^{3+}$  o valor do tempo de vida cai para 7,0 ms o que é uma evidência clara de um processo de transferência de energia Gd-Eu nestes vidros. Para o estado  ${}^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  encontra-se o valor de 7,0 ms no vidro INF1 e de 5,7 ms no vidro ZBLAN, o que decorre da maior simetria e de menor energia de fonons nos vidros a base de fluoreto de índio.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e TELEBRÁS pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

1. A. Comyns, Ed., Fluoride glasses: critical reports on applied chemistry, 27, John Wiley & Sons (1989).
2. P. W. France, Ed., Fluoride glass optical fibers, Blackie and Son Ltd. (1990).
3. S. J. L. Ribeiro, Tese de Doutorado, IQ/UNESP, Araraquara (1992).
4. Y. Messaddeq, Tese de Doutorado, Universidade de Rennes I, França (1990).
5. A. Soufiane, Tese de Doutorado, Universidade de Rennes I, França (1990).
6. R. Reisfels and C. K. Jorgense, Excited state phenomena in vitreous materials. IN: Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths. Ed. K. A. Gschneidner and L. Eyring, Elsevier (1987).
7. R. M. Almeida, J. C. Pereira, Y. Messaddeq and M. A. Aegerter, J. of Non-Cryst. Solids, 161, 105-108 (1993).

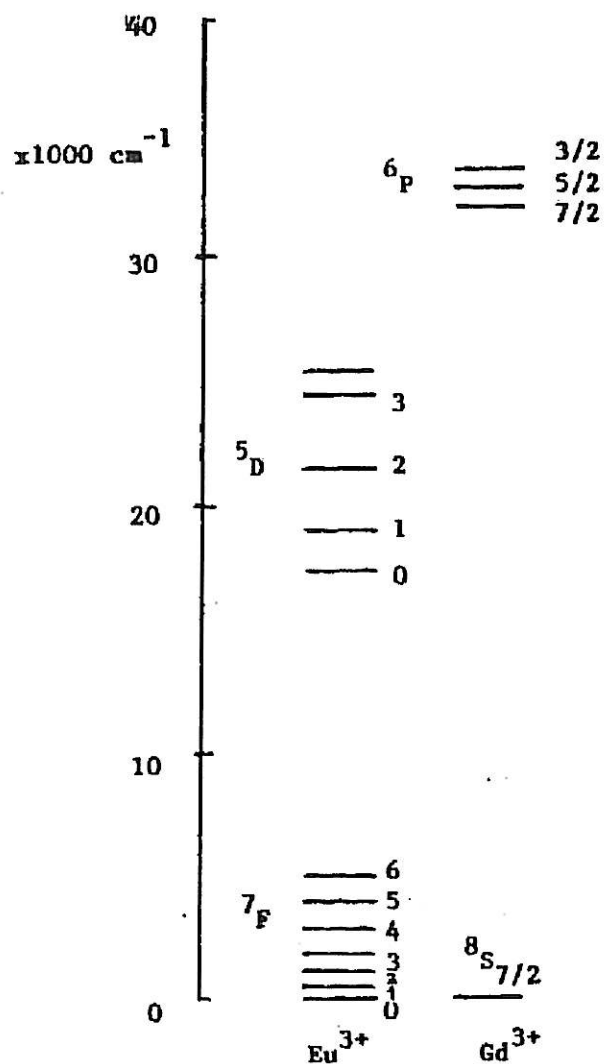


Figura 1 - Níveis de energia para os ions  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  (somente os níveis excitados de onde observa-se emissão estão indicados).

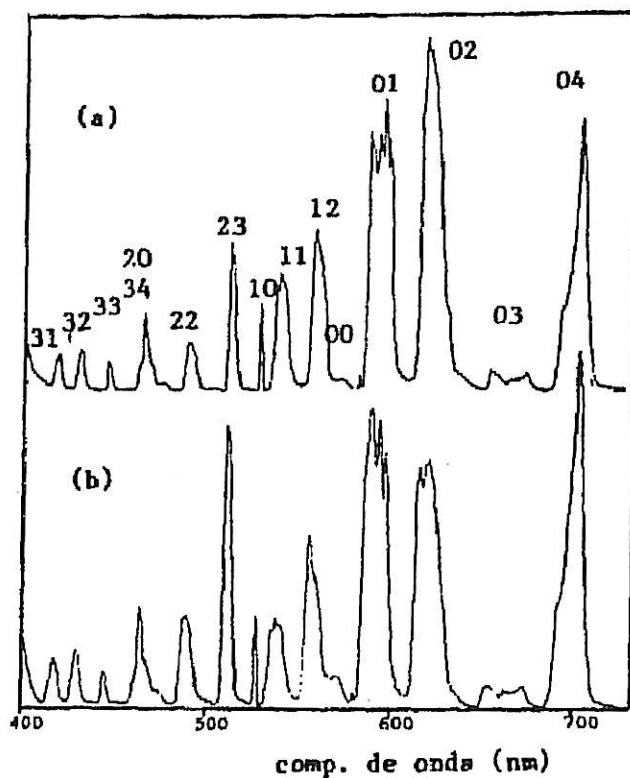


Figura 2 - Espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  a 77 K. (a) Fluorozirconato ZBLAN (b) Fluoroindato INF1. As transições  ${}^5\text{D}_J \rightarrow {}^7\text{F}_J$ , são indicadas na figura pela notação JJ'.

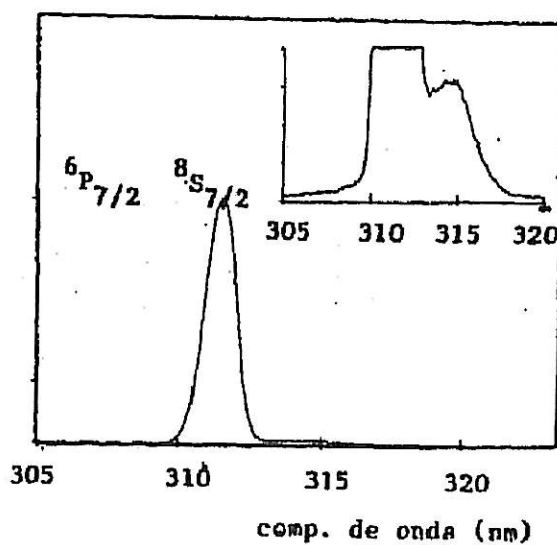


Figura 3 - Espectro de emissão do  $\text{Gd}^{3+}$  a 77 K no vidro fluoroindato INF0. No destaque, expansão de escala mostrando a transição vibrônica.