



Daniel Alexandre do Carmo Elisiário

Licenciatura em Engenharia de Materiais

**Caracterização térmica e óptica de
vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
de Materiais

Orientador: Regina da Conceição Corredeira Monteiro,
Professora Doutora, FCTUNL

Júri:

Presidente: Professor Doutor João Paulo Miranda Ribeiro Borges
Arguente: Professora Doutora Rita Maria Mourão Salazar Branquinho
Vogal: Professora Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2017

Caracterização térmica e óptica de vidros do sistema $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Copyright © Daniel Alexandre do Carmo Elisiário, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dissertação escrita conforme o antigo acordo ortográfico.

Agradecimentos

Quero agradecer pela dedicação e empenho a minha orientadora, a Professora Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro. Para além de ter me proposto este tema, ter permitido desenvolver a minha curiosidade e autonomia no funcionamento do laboratório e pelos conhecimentos aí adquiridos.

Ao longo desta dissertação foi quem me guiou, e esclareceu as diversas dúvidas que foram surgindo, transmitindo conhecimento e experiência, fundamental para finalizar a dissertação. Obrigada Professora.

A Professora Doutora Maria Margarida Rolim Augusto Lima, queria agradecer a disponibilidade a atenção e o tempo nos ensaios de dilatométrica, a discussão de resultados, permitindo uma análise crítica destes.

À Mestre em Engenharia de Materiais Andreia Lopes quero agradecer por todo o apoio, não só pelos ensaios de DRX, mas pela aprendizagem do manuseamento e utilização dos diversos equipamentos no DCM.

À Mestre em Engenharia de Materiais Teresa Kullberg, quero agradecer o apoio no corte e polimento dos vidros através da experiência e conhecimentos transmitidos.

Aos Professores do DCM, gostaria de agradecer todo o conhecimento transmitido ao longo do meu percurso académico, pela atenção, esforço, dedicação e disponibilidade.

E também aos meus colegas de curso e de faculdade pela sinceridade e amizade em especial ao Pedro Sousa, Patrícia Moleiro e André Lúcio.

Agradeço à instituição FCT/UNL, ao Departamento de Ciência dos Materiais e ao CENIMAT pela disponibilização das instalações e equipamentos associados.

Aos meus familiares, agradeço todo o apoio o carinho e a motivação que me deram, em especial aos meus pais Rogério e Claudina e ao meu irmão Filipe. Sem o apoio da família teria sido impossível todo o meu percurso académico, aos meus pais agradeço em especial todo o esforço e sacrifício por mim e pela minha educação enquanto homem e cidadão.

A todos muito obrigado.

Resumo

Vidros baseados no sistema ZnO-B₂O₃-SiO₂ têm grande interesse na área da fotônica. Neste trabalho prepararam-se por fusão três séries diferentes de vidros à base da composição 65ZnO-15B₂O₃-20SiO₂, usando-se como dopante óxido de manganês, óxido de cobre, e ambos os óxidos destes metais de transição como co-dopantes. Investigou-se o efeito do tipo de dopante e da concentração de dopante nas características estruturais, térmicas e ópticas dos vidros obtidos. Por difração de raios X foi confirmada a amorficidade de todos os vidros. Por análise térmica diferencial verificou-se que a temperatura de transição vítrea tendia a decrescer com o teor de dopante e era ligeiramente inferior para os vidros dopados com CuO comparativamente aos dopados com MnO e os resultados de dilatométrica revelavam que o tipo de dopante não afetava o coeficiente de dilatação térmica. A análise por FTIR indicou que a posição das bandas de vibração não era alterada, mas havia um aumento da intensidade das bandas com o aumento do teor de dopante. O espectro de transmitância de UV-visível, era fortemente dependente do tipo e teor de dopante, e por microscopia de fluorescência era visualizada a emissão de luz de fluorescência com comprimento de onda característica do elemento dopante.

Abstract

Glasses based on the ZnO-B₂O₃-SiO₂ system have a great interest in the field of photonics. In this thesis are shown three different glass series prepared based on the composition 65ZnO-15B₂O₃-20SiO₂, using as dopants manganese oxide, copper oxide, and both oxides of these transition metals as co-dopants. The effect of the dopant type and dopant concentration on the structural, thermal and optical characteristics of the glasses obtained was studied. X-ray diffraction confirmed the amorphousness of all glasses. By differential thermal analysis it was found that the glass transition temperature tended to decrease with the dopant content and was slightly lower for CuO doped glasses compared to MnO doped glasses and the dilatometry results revealed that the dopant type did not affect the coefficient of thermal expansion. An FTIR analysis indicated that the position of the vibration bands was unchanged, but there is an increase in the intensity of the bands with increasing dopant theory. The UV-visible transmission spectrum was strongly dependent on the type and content of dopant, and by fluorescence microscopy the emission of fluorescence light with characteristic wavelength of the dopant element was observed.

Índice

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Agradecimentos | V |
| Resumo | VII |
| Abstract | IX |
| Índice | XI |
| Lista de figuras | XII |
| Lista de tabelas | XIII |
| Lista de símbolos | XIV |
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1 Vidros e vitrocerâmicos do sistema ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ | 1 |
| 1.2 Fosforescência de longa duração multicolor | 2 |
| 1.3 Efeito da variação dos óxidos formadores de rede na fosforescência..... | 3 |
| 1.4 Emissão óptica em vidros do sistema ZnO-B ₂ O ₃ -SiO ₂ dopados com MnO e com CuO..... | 3 |
| 1.5 Efeito de co-dopagem em vidros de borossilicato de zinco com Mn ²⁺ e Cu ⁺ | 4 |
| 2. Materiais e Métodos..... | 6 |
| 2.1 Preparação dos vidros | 6 |
| 2.2 Medição da densidade | 6 |
| 2.3 Análise térmica diferencial | 6 |
| 2.4 Difração de raios-X | 7 |
| 2.5 Dilatometria..... | 7 |
| 2.6 Espectroscopia de UV-Vis | 7 |
| 2.7 Espectroscopia de infravermelho | 7 |
| 2.8 Microscopia óptica de fluorescência | 7 |
| 3. Resultados e discussão..... | 8 |
| 3.1 Massa volúmica e volume molar | 8 |
| 3.2 Caracterização estrutural dos vidros..... | 9 |
| 3.2.1 Difração de raios-X | 9 |
| 3.2.2 Espectroscopia de infravermelho | 11 |
| 3.3 Caracterização térmica | 14 |
| 3.3.1 Análise térmica diferencial..... | 14 |
| 3.3.2 Dilatometria | 17 |
| 3.3.3 Efeito do tratamento térmico na cristalização dos vidros | 18 |
| 3.4 Espectroscopia de UV-Vis | 21 |
| 3.5 Microscopia óptica com observação em fluorescência usando radiação UV..... | 25 |
| 4. Conclusão e trabalho futuro..... | 27 |
| 5. Referências bibliográficas | 29 |
| 6. Anexos..... | 30 |

Lista de figuras

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1.1 Espectros de difração de raios X para vidro ZSBM multicolor. [5]..... | 3 |
| Fig. 1.2 Esquema do mecanismo responsável pela emissão de cor verde do vidro ZSBM. [8].... | 4 |
| Fig. 1.3 Diagrama de níveis energéticos para os íons Mn^{2+} e Cu^{2+} em possível processo de transferência de energia. Adaptado. [10]..... | 5 |
| Fig. 3.1 Barras de vidro para dilatometria a) co dopado com CuO e MnO b) dopado com CuO c) dopado com MnO. | 8 |
| Fig. 3.2 Espectros de difração de raio-X dos vidros dopados com MnO..... | 10 |
| Fig. 3.3 Espectros de difração de raio-X dos vidros dopados com CuO. | 10 |
| Fig. 3.4 Espectros de difração de raio-X dos vidros co-dopados..... | 11 |
| Fig. 3.5 Espectros de FTIR do vidro dopado com MnO..... | 12 |
| Fig. 3.6 Espectros de FTIR do vidro dopado com CuO..... | 13 |
| Fig. 3.7 Espectros de FTIR dos vidros co dopados..... | 13 |
| Fig. 3.8 Gráfico das curvas de análise térmica diferencial dos vidros dopados com MnO. | 15 |
| Fig. 3.9 Gráfico das curvas de análise térmica diferencial dos vidros dopados com CuO. | 15 |
| Fig. 3.10 Gráfico das curvas de análise térmica aos vidros co-dopados..... | 16 |
| Fig. 3.11 Gráficos da variação da dimensão linear em função da temperatura para o vidro base e para vidros dopados com diferentes percentagens de CuO. | 17 |
| Fig. 3.12 Espectros de difração de raios-X do vidro base ZBS e dos vidros dopados com MnO após serem analisados por DTA. | 19 |
| Fig. 3.13 Espectros de difração de raios-X do vidro base ZBS e dos vidros dopados com CuO, após serem analisados por DTA. | 20 |
| Fig. 3.14 Espectros de difração de raios-X do vidro base ZBS e dos vidros co-dopados, após serem analisados por DTA. | 20 |
| Fig. 3.15 Espectros UV-visível dos vidros dopados com MnO..... | 21 |
| Fig. 3.16 Espectros UV-visível dos vidros dopados com CuO..... | 22 |
| Fig. 3.17 Espectros UV-visível dos vidros co dopados. | 22 |
| Fig. 3.18 Imagem dos vidros dopados por microscopia óptica em UV e visível (ampliação total de 500x) | 25 |
| Fig. 6.1 Gráficos de ensaio de dilatometria para vidros dopados com MnO..... | 31 |
| Fig. 6.2 Gráficos de ensaio de dilatometria para vidros co dopados. | 31 |
| Fig. 6.3 Variação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para determinação do hiato óptico nos vidros da série M. | 32 |
| Fig. 6.4 Variação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para determinação do hiato óptico nos vidros da série C. | 32 |
| Fig. 6.5 Variação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para determinação do hiato óptico nos vidros da série CM. | 32 |

Lista de tabelas

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Composição (mol) dos vidros estudados | 6 |
| Tabela 2: Massa volúmica e volume molar calculados para os vidros estudados á temperatura ambiente..... | 8 |
| Tabela 3 Comprimentos de onda e modos de vibração que lhe estão associados reativos aos espectros de FTIR dos vidros das séries M, C e CM. [3] [13] [14] [15] Erro! Marcador não definido. | |
| Tabela 4 Valores de T_g , T_c , ΔT , T_{p1} e T_{p2} dos vidros determinados por DTA. | 16 |
| Tabela 5 Valores de T_g , T_{sp} e α_l para os vidros determinados a partir dos resultados de dilatometria..... | 18 |
| Tabela 6 <i>Cut-off</i> e hiato óptico dos vidros determinados a partir dos espectros de UV-Vis. | 24 |
| Tabela A1 Composição nominal dos vidros em % mol e % wt..... | 30 |

Lista de símbolos

- c.d.o. Comprimento de onda
- DRX Difrração de raios-X
- DTA Análise térmica diferencial
- E_g Hiato óptico
- ET1 Processo de transferência de energia 1
- ET2 Processo de transferência de energia 2
- FTIR Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
- LLP Fosforescência de longa duração
- NBO Oxigénios não-ligantes
- n.d.o. Número de onda
- T_c Temperatura de início de cristalização
- T_g Temperatura de transição vítrea
- T_p Temperatura de pico de cristalização
- T_{sp} Temperatura de amolecimento dilatométrico
- UV Radiação eletromagnética de ultravioleta
- UV-Vis Radiação eletromagnética de ultravioleta e visível
- V_m Volume Molar
- ZBS Vidro borossilicato de zinco $65ZnO-15B_2O_3-20SiO_2$
- α_l Coeficiente de expansão térmica linear
- ρ Massa volúmica
- $\Delta l/l_0$ Variação de dimensão linear

1. Introdução

O uso de materiais vítreos é de grande importância e muito frequente no quotidiano, por apresentarem elevada transparência, grande variabilidade de composição química e de conformabilidade. Estas características permitem aos vidros ter múltiplas aplicações, desde vidros para janelas, vidros utilitários, decorativos e artísticos, até vidros com aplicação em alta tecnologia podendo ser aplicados em produtos que vão desde as fibras ópticas, painéis de exibição e devido à sua versatilidade de características ópticas em dispositivos na área da optoelectrónica, como díodos, lasers, sensores ou emissores de luz. [1-3]

1.1 Vidros e vitrocerâmicos do sistema ZnO-B₂O₃-SiO₂

O sistema vítreo ZnO-B₂O₃-SiO₂ (ZBS) tem sido amplamente estudado por ter interesse em fotónica devido às interessantes propriedades fotoluminescentes que apresenta, especificamente quando dopado com metais de transição, elementos de terras raras ou com ambos [2][3]. No sistema vítreo ZnO-B₂O₃-SiO₂, os óxidos de silício e de boro, SiO₂ e B₂O₃, actuam como formadores de rede vítrea. O incremento do teor em B₂O₃ contribui para a diminuição do ponto de fusão das composições pertencentes ao sistema vítreo ZBS. Contudo, um aumento excessivo do teor em B₂O₃ relativamente ao outro óxido formador (SiO₂) leva a uma diminuição da durabilidade química do vidro. O óxido de zinco (ZnO) é considerado como tendo um papel de óxido modificador de rede vítrea, e para o sistema ternário ZnO-B₂O₃-SiO₂, um teor em ZnO superior a 55 %mol é considerado maior que o máximo de solubilidade deste óxido no sistema ternário ZBS [1]. O aumento do óxido modificador de rede vítrea (ZnO) nos vidros ZBS promove a formação de oxigénios não-ligantes (NBO) devido à rutura de algumas ligações entre o oxigénio e catião do formador de rede vítrea. [1][2]

De um modo geral, quando os vidros são sujeitos a tratamento térmico controlado pode ocorrer a formação de fases cristalinas na matriz vítrea transformando-os em vitrocerâmicos [1][2]. Na formação dos vitrocerâmicos incluem-se duas fases, a primeira de nucleação com a formação de núcleos cristalinos, e a segunda fase designada de crescimento de cristal, com o aumento de dimensão dos núcleos [2]. Assim, os vitrocerâmicos são materiais policristalinos obtidos por tratamento térmico controlado a partir de um vidro base, os quais apresentam geralmente melhores propriedades mecânicas e de resistência ao choque térmico em relação ao vidro de que derivam. Dado que os vitrocerâmicos são constituídos por regiões amorfas desordenadas e regiões cristalinas ordenadas, apresentam ainda as vantagens de ambos os estados, combinando importantes propriedades ópticas, de durabilidade e um baixo custo [1][2].

Quando os vidros baseados no sistema ZBS são sujeitos a tratamento térmico controlado pode ocorrer a formação de cristais de *willemite* (Zn₂SiO₄) e de *zincite* (ZnO), que podem funcionar como centros emissores de UV, permitindo a aplicação destes vidros em dispositivos ópticos [1][2]. As fases cristalinas, Zn₂SiO₄ e ZnO presentes na matriz vítrea podem gerar melhores propriedades de fotoluminescência, já que são recetoras de iões dopantes, mantendo a matriz uma elevada transparência [3].

A elevada importância da obtenção de nano-cristais nos vidros de ZBS tratados termicamente deve-se ao facto de o tamanho dos cristais na rede vítrea estar diretamente implicado na transparência do vitrocerâmico, uma vez que a transmitância pode ser reduzida com o aumento dos cristais (de Zn₂SiO₄ e de ZnO) actuando como centros de dispersão de luz. Assim, nos vitrocerâmicos a transmitância da luz na região UV-Visível depende fortemente da dimensão dos cristais, pois estes devem ter menor dimensão que o comprimento de onda (c.d.o) da luz para não interferirem com a transmissão e serem vitrocerâmicos transparentes. [2]

No sistema vítreo ZBS têm sido introduzidas reduzidas quantidades de certos óxidos modificadores de rede vítrea, que têm actuado como agentes de cristalização, promovendo a nucleação e provocando distorções na estabilidade vítrea devido à introdução dos iões na rede vítrea. Estas modificações na rede vítrea podem ser induzidas por catiões metálicos, resultantes da adição de óxidos metálicos, por exemplo TiO_2 e V_2O_5 [3]. A adição no sistema vítreo $60\text{ZnO}-25\text{SiO}_2-15\text{B}_2\text{O}_3$, de TiO_2 e de V_2O_5 , leva à diminuição gradual da temperatura de transição vítrea (T_g), podendo levar ainda a maior intensidade de cristalização, favorecendo a precipitação de fases cristalinas opticamente activas [4]. A formação das fases binárias orto-silicato de zinco ($2\text{ZnO}.\text{SiO}_2$) e borato de zinco ($3\text{ZnO}.\text{B}_2\text{O}_3$), e também a formação de *zincite* (ZnO), têm sido detectadas em vários sistemas ZBS, mas nunca foram encontradas fases ternárias, isto é constituídas pelos três óxidos componentes do sistema. [1][2]

1.2 Fosforescência de longa duração multicolor

O fenómeno de fosforescência de longa duração (LLP) é observável em vidros dopados com metais de transição, após serem irradiados por UV, por raios X e por laser de femtosegundo focalizado no infravermelho. A fosforescência em amostras anteriormente irradiadas durante um certo tempo pode manter-se no escuro durante um intervalo de tempo de horas a dias. Por exemplo, são conhecidos casos em que ocorrem fenómenos de fosforescência que são visíveis 12h após uma irradiação de 30 min por UV. A ocorrência de fosforescência deve-se à introdução de determinados elementos dopantes. [5]

O fenómeno de fosforescência de longa duração (LLP) multicolor tem sido observado em vitrocerâmicos à base do sistema $55\text{ZnO}-20\text{B}_2\text{O}_3-25\text{SiO}_2-0.3\text{MnO}$ (mol%) dopado com o ião Mn^{2+} (ZBSM), quando à temperatura ambiente são irradiados por luz UV proveniente de uma lâmpada de UV. Verificou-se que o vidro ZBSM transparente emite luz (LLP) avermelhada [5]. Por sua vez, a partir de amostras de vidro ZBSM prepararam-se por tratamento térmico amostras vitrocerâmicas, que se apresentavam opacas e emitiam luz amarelada ou esverdeada [5]. A mudança de cor na LLP foi atribuída à alteração do estado de coordenação do ião Mn^{2+} . A ocorrência de LLP deve-se à recombinação electrão/buraco, que é termicamente assistida, e a fosforescência tem aproximadamente um decaimento que é inverso com o tempo (lei de decaimento da fosforescência, t^{-1}) [5]. No vidro ZSBM, o Mn^{2+} age como centro de armadilhas (*traps*) de buracos, quando sujeito a UV, obtendo-se o fenómeno de fotocromatismo, no qual a lacuna do ião de oxigénio coordenada com o Zn^{2+} age como centro de armadilhas de electrões. A cor da fosforescência deve-se à coordenação dos iões de Mn^{2+} ou seja, à posição que estes têm nos interstícios da estrutura. Os cristais para emissão de luz amarela e verde obtêm-se no vitrocerâmico por feixe de infravermelho focado, no qual as regiões desvitrificadas do vidro ZSBM após cristalização podem emitir amarelo ou verde segundo a potência ajustada [5]. O comprimento de onda emitido vai ser diferente, já que no vidro o Mn^{2+} ocupa uma posição intersticial em tetraedro e com a mudança de estrutura, o ião ocupa uma posição intersticial em octaedro no vitrocerâmico. [6]

Na figura 1.1 apresentam-se os espectros de difração de raios X para um vidro ZBS dopado com MnO , ZSBM, em que o espectro designado de ZSBM-R, corresponde ao vidro transparente (com estrutura completamente amorfa) que emitia luz avermelhada, o espectro designado de ZSBM-Y, corresponde ao vitrocerâmico (em que a fase cristalina borato de zinco está presente) que emitia luz amarelada, e o espectro designado de ZSBM-G, corresponde ao vitrocerâmico contendo a fase cristalina silicato de zinco, que emitia luz esverdeada. [5]

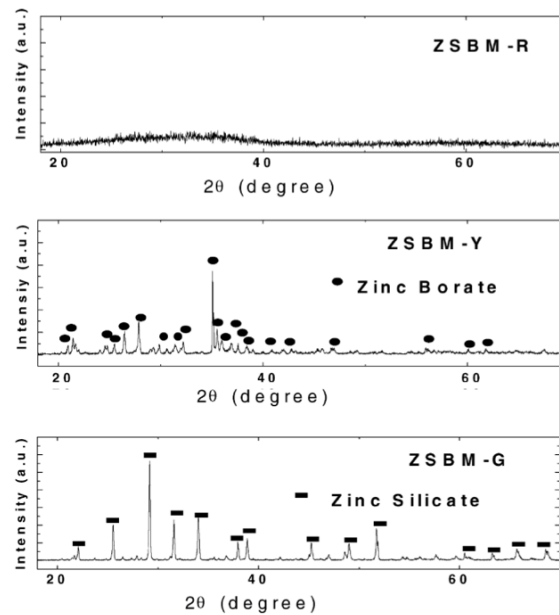


Fig. 1.1 Espectros de difração de raios X para vidro e vitroceramicos ZSBM multicolor. [5]

1.3 Efeito da variação dos óxidos formadores de rede na fosforescência

O efeito da variação dos óxidos formadores de rede vítrea na fosforescência de longa duração (LLP) à temperatura ambiente tem sido estudado, principalmente quanto ao desempenho das razões entre SiO_2 e B_2O_3 , mantendo fixa a proporção de dopante de Mn^{2+} e ZnO nos vidros ZBS dopados com MnO , ZSBM [7]. Nestes casos, verificou-se que o tempo de vida e intensidade de LLP aumentam com o incremento dos valores de SiO_2 e com a diminuição de B_2O_3 [7]. Vidros ZSBM ricos em SiO_2 contêm elevada concentração e distribuição de armadilhas (*traps*) ao contrário dos vidros ricos em B_2O_3 que têm reduzida concentração.

A análise dos espectros de infravermelho de vidros do sistema $60\text{ZnO}-(40-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$ tem revelado haver uma rede estrutural correspondente à vibração de ligações B-O numa variedade e num grande número de cadeias altamente polimerizadas contendo dois, três, quatro e cinco boros e possivelmente monómeros $[\text{BO}_3]$ e $[\text{BO}_4]$, que diminuem de quantidade com o aumento da sílica presente na estrutura. Após a irradiação de um vidro $60\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-30\text{SiO}_2$ dopado com 0.1 de Mn^{2+} por UV a 254nm, muitos dos electrões são capturados por armadilhas constituídas nos grupos silício-oxigénio e boro-oxigénio, levando a mudança da natureza da ligação química, e conseqüente enfraquecimento da banda de absorção nos espectros de FTIR [7]. As bandas de absorção associadas ao grupo silício-oxigénio diminuem rapidamente demonstrando que as armadilhas existentes nos grupos silício-oxigénio estão em elevada concentração, a capacidade de captura de electrões é forte, ligando os electrões de forma estável. Verificando-se uma melhoria no desempenho de LLP com o aumento da concentração de SiO_2 [7].

1.4 Emissão óptica em vidros do sistema $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ dopados com MnO e com CuO

A emissão de radiação verde pelos vidros ZBS dopados com MnO , ZSBM, tem sido atribuída a uma larga banda de excitação da matriz vítrea que é descrita por dois mecanismos de transferência de energia da matriz vítrea para o ião dopante Mn^{2+} . [8]

No primeiro mecanismo considera-se que devido a um processo de recombinação electrão/buraco é causada transferência de energia para os iões Mn^{2+} mais próximos ou então devido à recombinação dos electrões com os buracos retidos pelo Mn^{2+} presente na estrutura vítrea [8]. No segundo mecanismo, considera-se a transferência de energia do vidro para o dopante Mn^{2+} devida à formação de alguns pares

doadores e aceitadores. Com a excitação do vidro dopado com Mn^{2+} , por um comprimento de onda correspondente à transferência de carga (260 nm), podem gerar-se electrões e buracos, portanto estes podem ser retidos (*trapped*) respectivamente pelos iões doadores e aceitadores, levando à recombinação para a transferência de energia entre os pares Mn^{2+} . [8]

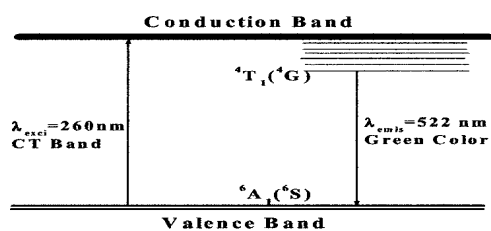


Fig. 1.2 Esquema do mecanismo responsável pela emissão de cor verde do vidro ZSBM. [8]

Como representado no esquema da Fig. 1.2, os níveis de energia do Mn^{2+} estão localizados entre as bandas de valência e condução do vidro que serve de matriz, e também vários níveis portadores de armadilhas (*trap*) são formados pelas lacunas de Zn^{2+} existentes na matriz e que se situam acima da banda de valência [8]. Isto vai permitir a emissão de radiação de cor verde (520 nm), com ocorrência de luminescência prolongada. Nos vidros ZBS dopados com MnO , o papel desempenhado pelas lacunas e portadores é portanto muito significativo sendo determinante para as suas características de fluorescência com emissão de luz verde [8].

Para os vidros ZBS dopados com CuO (ZBSC), com composição de vidro base idêntica ao ZBSM mas dopado com um teor de dopante CuO em igual quantidade, verifica-se que o mecanismo de emissão é semelhante ao do vidro ZBSM, com a formação de centros de armadilha de electrões pelas lacunas dos iões Zn^{2+} , e que devido à radiação de excitação UV resulta na fosforescência do vidro. Pela natureza fosforescente dos vidros ZBS dopados com iões Cu^+ , estes emitem luz azul-esverdeada que, tal como acontece com o tempo de vida que dura a emissão, é influenciada pelo c.d.o. usado para excitar o vidro. A banda de fluorescência é atribuída à transição da configuração eletrónica entre os níveis $3d^9$ e $3d^{10}$. [9]

O tempo de vida da transição de fluorescência do ião de Cu em vidros ZBS é na ordem dos milissegundos bastante superior, comparando com tempo de vida de outras matrizes vítreas na mesma transição, que são da ordem dos microssegundos. Tendo em conta, a natureza fosforescência do vidro quando sujeito a luz UV e à composição matriz vítrea. [9]

1.5 Efeito de co-dopagem em vidros de borossilicato de zinco com Mn^{2+} e Cu^+

Devido à fosforescência exibida pelos vidros de borossilicato dopados com o ião manganês divalente (Mn^{2+}), estes vidros têm tido diferentes aplicações em iluminação. O ião de Mn^{2+} origina uma ampla emissão de verde a vermelho quando sujeito a excitação com comprimentos de onda na gama do UV ou perto desta. Portanto, o ião Mn^{2+} é considerado um componente importante no desenvolvimento de novos materiais fotoluminescentes. Contudo, a emissão do ião Mn^{2+} é ineficiente com tempos de relaxação longos devido ao dipolo elétrico da transição proibida d-d. Para melhorar o desempenho de fotoluminescência dos vidros dopados com Mn^{2+} recorre-se à transferência de energia através da co dopagem com iões de metais de transição ou iões de terras raras [10].

Na literatura têm sido referidos novos vidros de borossilicato co-dopados com iões Cu^+ e Mn^{2+} de forma a investigar as suas características fotoluminescentes. [10]. O ião de cobre univalente exibe uma ampla banda excitação no UV e uma ampla emissão na região do visível, que em parte se sobrepõe com as bandas de excitação do Mn^{2+} . Neste par de iões de diferentes metais de transição, os iões Cu^+ , para além de absorverem a radiação UV e emitirem na região do azul-verde, podem actuar quer como activadores quer como sensitizadores. Como activador, o ião Cu^+ pode dividir os níveis de energia do Mn^{2+} , devido

1. Introdução

à interação entre ambos, e transformar uma transição inicialmente proibida numa transição permitida, conduzindo a um aumento da probabilidade de transição e reduzindo o tempo de emissão dos milissegundos para os microssegundos [10]. Como sensibilizador, uma parte da energia absorvida pelo íon Cu^+ é transferida para os íons Mn^{2+} todos estes mecanismos resultando numa intensificação da emissão do íon Mn^{2+} na zona verde-vermelho do espectro. Tendo em conta que as emissões dos íons Cu^+ e Mn^{2+} cobrem toda a região do visível, alguns autores têm considerado que é possível obter emissão de luz branca com uma co-dopagem adequada do par de íons Cu^+ e Mn^{2+} , o que se traduziria pela obtenção de díodos emissores de luz branca (W-LEDs) alimentados por circuitos com LEDs emissores no UV.

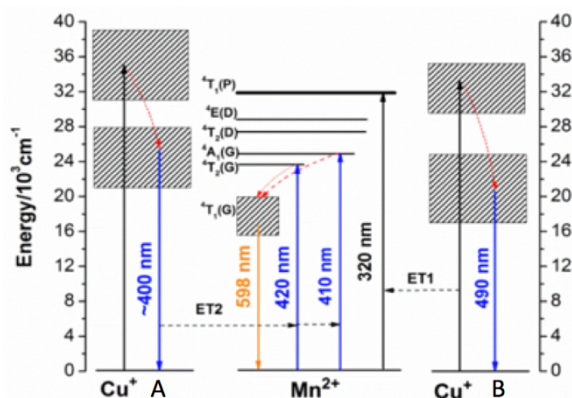


Fig. 1.3 Diagrama de níveis energéticos para os íons Mn^{2+} e Cu^{2+} em possível processo de transferência de energia. Adaptado. [10]

Na figura 1.3 apresenta-se um esquema que corresponde à estrutura dos níveis de energia do íon Cu^+ , os quais estão relacionados com a distância entre os íons Cu^+ devido a trocas com os íons no campo cristalino circundante. O processo designado de Cu^+ (A) corresponde a emissões do Cu^+ com um c.d.o resultante de transições entre níveis com pequenas distâncias entre íons em campos cristalinos fortes, e o processo designado de Cu^+ (B) corresponde a emissões do Cu^+ com c.d.o resultante de transições entre níveis com maiores distâncias entre íons em campos cristalinos fracos.

O processo de transferência de energia dos íons Cu^+ para os íons Mn^{2+} , designado de ET1 (à direita) pode ocorrer facilmente a partir do estado excitado do Cu^+ que está energeticamente perto do nível 4T_1 (P) dos íons Mn^{2+} , resultando numa população de íons Mn^{2+} num estado excitado 4T_1 (P) a partir do estado fundamental dos íons Mn^{2+} , que depois sofrem relaxação com múltiplos fótons para o nível emissor 4T_1 (P) a que se segue a relaxação radiativa para o estado fundamental emitindo a 598 nm. Por seu lado, o processo de transferência de energia dos íons Cu^+ para os íons Mn^{2+} , designado de ET2 (à esquerda) pode possivelmente ocorrer do seguinte modo: parte dos fótons emitidos pelo Cu alimentam a excitação de Mn^{2+} desde o nível fundamental para os estados excitados 4T_2 (G) e 4A_1 (G), e os íons de Mn^{2+} nestes estados relaxam de uma forma não-radiativa para o estado emissor 4T_1 (G), resultando depois na emissão característica do Mn^{2+} a 598 nm [10].

Neste trabalho preparou-se vidros ZBS, com a introdução de diferentes metais de transição como agente dopante. Os vidros foram dopados uns com MnO e outros com CuO e também na forma de co-dopados, ou seja, com igual concentração de MnO e CuO . As concentrações dos dopantes nos três diferentes tipos de vidros foram 0.05, 0.1, 0.5 e 1% de modo a não comprometer a transparência dos vidros.

Com o objectivo de estudar a influência da adição dos dopantes nas propriedades térmicas e ópticas nos vidros ZBS usou-se um conjunto de diferentes técnicas experimentais. Para caracterização estrutural recorreu-se à difracção de raios-X e espectroscopia de infravermelho. Na caracterização térmica utilizou-se análise térmica diferencial e dilatométrica. Na caracterização óptica usou-se espectroscopia de UV-Visível e microscopia óptica com observação em fluorescência usando radiação UV, finalizando-se com a possibilidade de observação de fluorescência dos vidros quando sujeitos a luz UV.

2. Materiais e Métodos

As matérias primas usadas na preparação dos vidros, todas com um grau de pureza mínimo de 99,9 %, foram ZnO (Merck), H₃BO₃ (Sigma-Aldrich), SiO₂ (BDH), MnO (Alfa Aesar) e CuO (Aldrich). As composições do vidro base de borossilicato de zinco (ZBS) e das três séries de vidros, dopados com MnO (Mx), dopados com CuO (Cx) e co-dopados com ambos os óxidos metálicos (CMx), apresentam-se na Tabela 1. A composição nominal de todos os vidros, em percentagem molar e percentagem ponderal, está apresentada na Tabela A1 do anexo A.

Tabela 1: Composição (mol) dos vidros estudados

| Código do vidro | SiO ₂ | B ₂ O ₃ | ZnO | dopante adicionado | |
|-----------------|------------------|-------------------------------|-----|--------------------|-------|
| | | | | MnO | CuO |
| ZBS | 20 | 15 | 65 | | |
| M0.05 | 20 | 15 | 65 | 0,05 | |
| M0.1 | 20 | 15 | 65 | 0,10 | |
| M0.5 | 20 | 15 | 65 | 0,50 | |
| M1 | 20 | 15 | 65 | 1 | |
| C0.05 | 20 | 15 | 65 | | 0,05 |
| C0.1 | 20 | 15 | 65 | | 0,10 |
| C0.5 | 20 | 15 | 65 | | 0,50 |
| C1 | 20 | 15 | 65 | | 1 |
| CM0.025 | 20 | 15 | 65 | 0,025 | 0,025 |
| CM0.25 | 20 | 15 | 65 | 0,250 | 0,250 |
| CM0.5 | 20 | 15 | 65 | 0,500 | 0,500 |

2.1 Preparação dos vidros

As matérias-primas, previamente pesadas em quantidades adequadas, foram misturadas durante 30 min num misturador (WAB turbula T2F) para assegurar a homogeneidade da mistura de pós. Procedeu-se depois à fusão da mistura em cadinho de platina, usando um forno elétrico (TermoLab®) aquecido a 1400°C durante 1h, em atmosfera de ar. O material fundido foi vertido sobre uma placa de aço pré-aquecida, sendo imediatamente comprimido com outra placa metálica de modo a adquirir uma amostra de vidro com espessura relativamente uniforme. A amostra de vidro assim obtida foi então introduzida numa mufla (TermoLab®), recozida a 550°C durante 1h de forma a atenuar as tensões na estrutura vítrea, sendo depois arrefecida até à temperatura ambiente dentro do forno para evitar o choque térmico,

2.2 Medição da densidade

A densidade dos vidros foi obtida através do método de Arquimedes de acordo com a norma (ASTM 20-83 vol.15.01,1985). [1]. Usou-se água destilada como líquido de imersão e uma balança analítica, sendo as medidas feitas em pelo menos três amostras de vidro diferentes

2.3 Análise térmica diferencial

Uma parte das amostras de vidro obtidas foi reduzida em tamanho, obtendo-se amostras menores com uma máquina de corte Struers. Uma dessas amostras foi moída em almofariz de ágata, até reduzir o vidro a um pó com um tamanho de partícula inferior a 65µm (selecionado por peneiração em tela). Essa amostra de pó de vidro foi caracterizada por análise térmica diferencial (*differential thermal analysis*, DTA) de modo a determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de

cristalização (T_c) e a temperatura de pico de cristalização (T_p). O ensaio de DTA foi realizado em condições não isotérmicas, com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, num equipamento (LINSEIS STA PT1600), desde a temperatura ambiente até 800°C . A quantidade de pó vítreo foi 50,0 mg e utilizaram-se cadinhos de alumina. As temperaturas características do vidro (T_g , T_c e T_p) foram determinadas usando o software associado ao equipamento com erro aproximado de 1%.

2.4 Difração de raios-X

Para avaliar a amorficidade dos vidros produzidos recorreu-se à difração de raios X (DRX). A análise foi realizada num difractómetro (DMAX-IIIC -Rigaku Industrial Corporation), utilizando pó de vidro, colocado num substrato Si (100), e usando radiação Cu $K\alpha$ (40 kV, 30 mA), um varrimento de 20° a 60° (2θ), com intervalo de amostragem de $0,08^\circ$ e um tempo de aquisição de 1s. Procedeu-se também à análise por DRX dos pós que tinham sido sujeitos a DTA para investigar que fases cristalinas se formaram por aquecimento do vidro. As fases foram identificadas pela comparação dos resultados experimentais de raios X com os padrões do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD).

2.5 Dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram realizados recorrendo a um dilatómetro (Adamel, modelo D.I.24), com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, num intervalo de temperatura entre a temperatura ambiente e 670°C , e usando provetes de vidro com um comprimento entre 16 e 18mm. A partir do registo da variação do comprimento das amostras com o incremento de temperatura determinou-se não só o coeficiente de expansão térmica linear (α_l), mas também a temperatura de transição vítrea (T_g).

2.6 Espectroscopia de UV-Vis

A análise da transmitância ótica foi feita por espectroscopia de UV-Vis, efetuada em placas de vidro cortadas com uma espessura final aproximadamente de 1mm e com um acabamento superficial de qualidade ótica, obtido após as superfícies de corte terem sido sujeitas a um desbaste e polimento adequado. Recorreu se a um espectrofotómetro de duplo feixe UV-Vis T90+ (PG Instruments) no comprimento de onda de 200 a 900 nm à temperatura ambiente.

2.7 Espectroscopia de infravermelho

Para realizar a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, (FTIR), o pó de vidro foi misturado com KBr na proporção de 1:100 e prensado em pastilhas muito delgadas. O espectro FTIR foi obtido por espectrómetro /ou espectrofotómetro (Thermo Nicolet 6700) com ângulo de incidência de 90° , num intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varrimentos) à temperatura ambiente.

2.8 Microscopia ótica de fluorescência

As características fluorescentes dos vidros desenvolvidos foram evidenciadas visualmente através da observação num microscópio de fluorescência (Olympus BX51, com lâmpada de halogeneto e cubo UV, com filtro de emissão de 420 nm e luz UV incidente de 360-370 nm. As placas de vidro de aproximadamente 1mm com acabamento superficial de qualidade ótica foram sujeitas à radiação UV sendo depois observada visualmente a emissão de luz de comprimento de onda visível característico do elemento dopante.

3. Resultados e discussão

Neste capítulo apresentam-se e são analisados os resultados de caracterização física, estrutural, térmica e ótica, dos vidros estudados. Os vidros com MnO apresentam tonalidade rósea, os que contêm cobre têm cor azul e os co-dopados têm tonalidade ciano, verificando-se o aumento da intensidade de cor com a concentração de dopante. Na figura 3.1 expõem-se as barras de vidro com menor, intermédia e maior concentração de dopante.

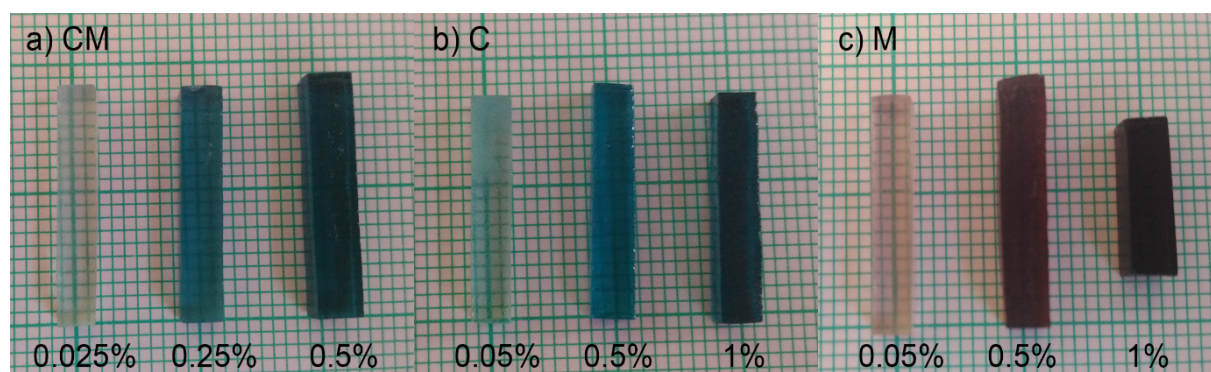


Fig. 3.1 Barras de vidro para dilatométrica a) co dopado com CuO e MnO b) dopado com CuO c) dopado com MnO.

3.1 Massa volúmica e volume molar

Nos vidros a densidade depende da organização local dos componentes, ou seja, do número de coordenação, conectividade das unidades constituintes, densidade das ligações. É por isso, um importante parâmetro, na análise do efeito que os vários constituintes exercem na composição dos vidros. A variação da densidade em vidros é importante na análise quantitativa do efeito da variação de componentes em vidros de um determinado sistema. [11]

Tabela 2: Massa volúmica e volume molar calculados para os vidros estudados à temperatura ambiente.

| | Massa volúmica ± 0.01 (g/cm ³) | Volume Molar (cm ³ /mol) |
|---------|------------------------------------------------|-------------------------------------|
| ZBS | 4.07 | 18.51 |
| M0.05 | 4.09 | 18.42 |
| M0.1 | 4.07 | 18.51 |
| M0.5 | 4.07 | 18.51 |
| M1 | 4.10 | 18.37 |
| C0.05 | 4.08 | 18.47 |
| C0.1 | 4.08 | 18.47 |
| C0.5 | 4.08 | 18.47 |
| C1 | 4.09 | 18.26 |
| CM0.025 | 4.10 | 18.38 |
| CM0.25 | 4.06 | 18.64 |
| CM0.5 | 4.09 | 18.60 |

A partir dos valores apresentados na Tabela 2 verifica-se que, em relação ao vidro ZBS não dopado, (cuja massa volúmica é de $4,07 \text{ g/cm}^3$), a introdução de óxidos metálicos dopantes nos vidros não alterou significativamente a massa volúmica variando esta de $4,06$ a $4,10 \text{ g/cm}^3$. Para a quantidade de dopante adicionada, compreendida no intervalo de 0.05 a 1 mol\% , não foi verificada uma variação sistemática da massa volúmica com o incremento de dopante.

A massa volúmica de um vidro relaciona-se principalmente com o tipo de iões presentes na composição do vidro e com a evolução térmica do vidro, que por aquecimento pode sofrer cristalização [12]. No presente caso, em que a massa volúmica foi determinada à temperatura ambiente, a adição de um óxido dopante como o CuO, cuja massa molar de $79,545 \text{ g/mol}$ é superior à de MnO que é de $70,939 \text{ g/mol}$, não torna os vidros dopados com CuO significativamente mais densos que os dopados com MnO, obtendo se uma densidade média semelhante para ambos, isto para as concentrações de dopante utilizadas ($\leq 1\%$).

O volume molar (V_m) é calculado de acordo com a seguinte expressão.

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (1)$$

Em que M é a massa molar do vidro e o ρ a sua massa volúmica.

O volume molar tem o comportamento esperado, variando de forma oposta à massa volúmica, não manifestando elevada amplitude de valores, ou seja, o valor mínimo e máximo são respetivamente de 18.26 e $18.64 \text{ cm}^3/\text{mol}$, apresentando valores próximos ao do vidro ZBS que é de $18.51 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

3.2 Caracterização estrutural dos vidros

3.2.1 Difração de raios-X

A difração de raios-X permite investigar se existe alguma fase cristalina precipitada na matriz vítrea. No caso de ter alguma fase cristalina é possível pelo espectro obtido identificar o tipo de cristal. [2]

A partir dos ensaios de difração de raios X efetuados, obtiveram-se os espectros apresentados nas Figuras 3.2, 3.3, e 3.4 respetivamente para os vidros dopados com MnO, CuO e co-dopados.

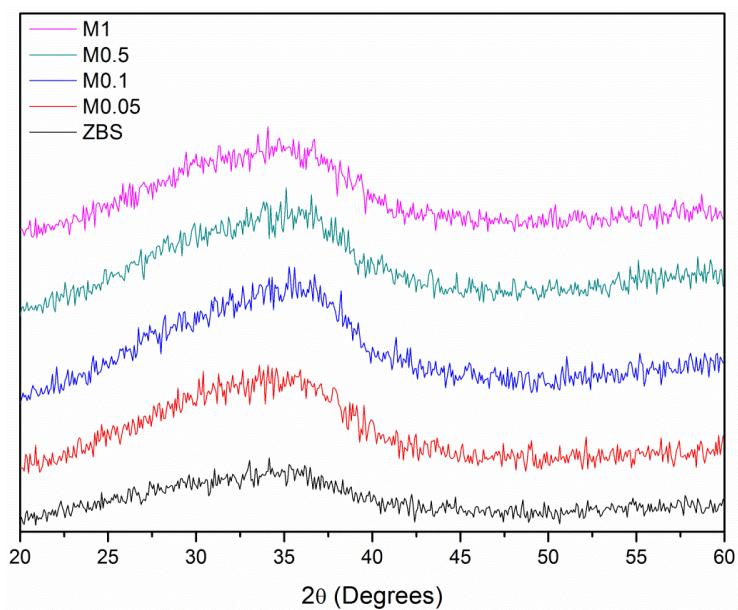


Fig. 3.2 Espectros de difração de raio-X dos vidros dopados com MnO.

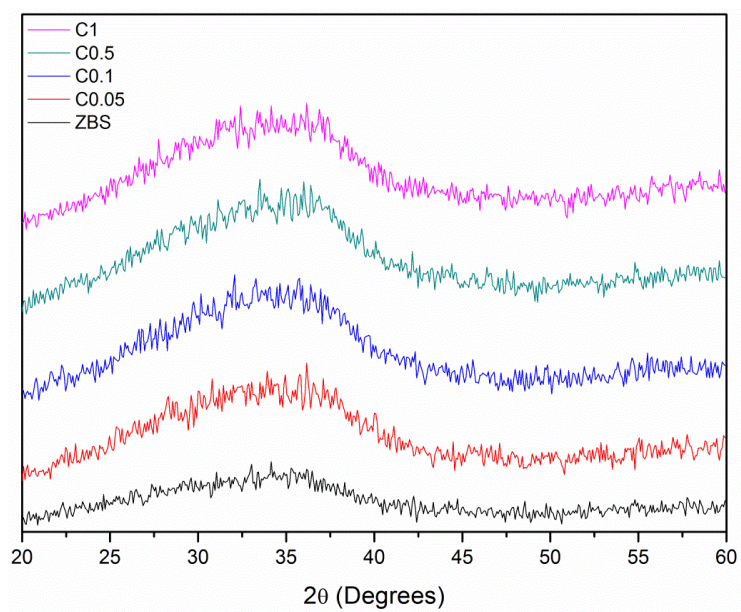


Fig. 3.3 Espectros de difração de raio-X dos vidros dopados com CuO.

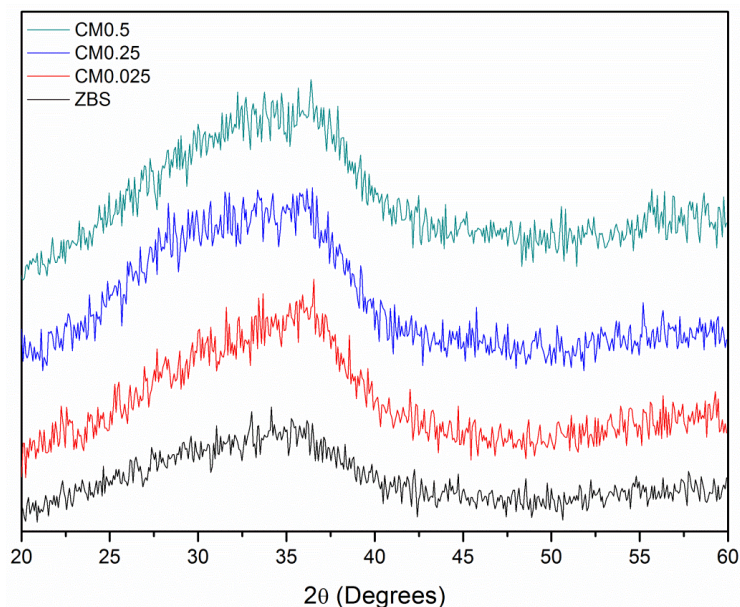


Fig. 3.4 Espectros de difração de raio-X dos vidros co-dopados.

Considerando os espectros de difração de raios-X obtidos para todos os vidros, verifica-se que todos eles exibem a bossa típica característica dos materiais amorfos, sendo portanto, possível concluir que todos os vidros produzidos neste trabalho são constituídos exclusivamente por fase vítrea tal com se pretendia.

Na eventualidade de se terem detectado microcristais na fase vítrea estes seriam bastante indesejáveis pois iriam alterar as propriedades finais dos vidros em particular as propriedades ópticas. A inexistência de cristais e a identificação de uma estrutura amorfa em todos os vidros produzidos é indicativa que o processo de preparação dos vidros foi adequado, designadamente quanto à temperatura de fusão, processo de vazamento e temperatura seleccionada para o recozimento.

3.2.2 Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelhos, (FTIR) é uma técnica de carácter qualitativo, que determina a natureza das ligações atómicas dos constituintes do vidro, indiferentemente das quantidades e processamento, permitindo compreender as ligações entre iões. Nos vidros, os espectros de FTIR exibem bandas largas, devido à sobreposição de bandas, característica provocada pela rede vítrea.

Procedeu-se então à caracterização por espectroscopia de infravermelhos dos vidros dopados com MnO, CuO e co-dopados, estando os resultados obtidos por FTIR resumidos na tabela 3 onde se apresenta sumariamente uma correspondência entre os números de onda (n.d.o) e os modos de vibração que lhe estão associados.

3. Resultados e discussão

Tabela 3 Números de onda e modos de vibração que lhe estão associados reativos aos espectros de FTIR dos vidros das séries M, C e CM. [3] [13] [14] [15]

| n.d.o (cm ⁻¹) | Modo de vibração |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1450 | Vibração de alongamento de oxigénios não ligantes em triângulos BO ₃ |
| 1350 a 1220 | Vibração de alongamento de oxigénios ligantes em triângulos BO ₃ |
| 931 | Vibração de alongamento das ligações Si-O-B sobrepostas com alongamento B-O ⁻ do BO ₄ |
| 915 | Vibração de alongamento Si-O de [SiO ₄] ⁴⁻ com oxigénios não ligantes |
| 720 | Vibração específica da ligação Mn-O |
| 687 | Vibração de flexão das ligações Si-O-B |
| 624 | Vibração de ligações Cu-O-Cu |
| 550 | Vibração de alongamento das unidades ZnO ₄ |
| 473 | Vibração de ligações Cu-O |
| 450-423 | Sobreposição de vibração de flexão das ligações B-O-B e Si-O-Si |

Os gráficos representados os espectros de FTIR para os vários vidros estudados estão representados nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7.

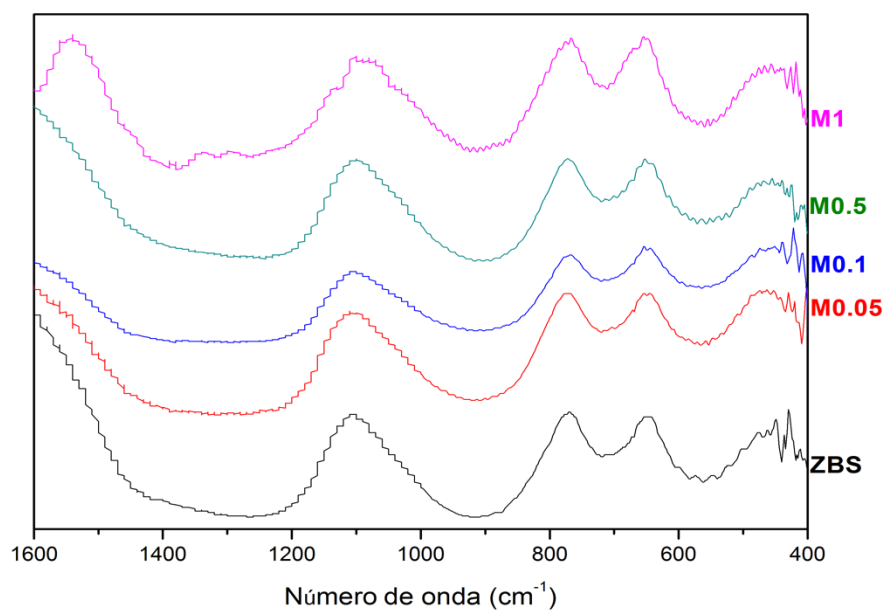


Fig. 3.5 Espectros de FTIR do vidro dopado com MnO.

Nos espectros dos vidros dopados com MnO, figura 3.5, verifica-se que a existência de maior concentração de dopante no vidro não leva a uma alteração das bandas, e que estas ocupam a mesma posição que as bandas presentes no espectro do vidro ZBS, sugerindo que a banda característica da ligação Mn-O, que deveria corresponder a um número de onda de 720 cm⁻¹ [13] deve estar sobreposta. No caso do vidro M1 verifica-se uma possível formação de banda a partir dos 1550 cm⁻¹ até valores superior a 1600 cm⁻¹. Dado que devido a limitações experimentais não foi possível obter mais informação para valores superiores a 1600 cm⁻¹, não foi possível retirar conclusões quanto ao aparecimento dessa banda.

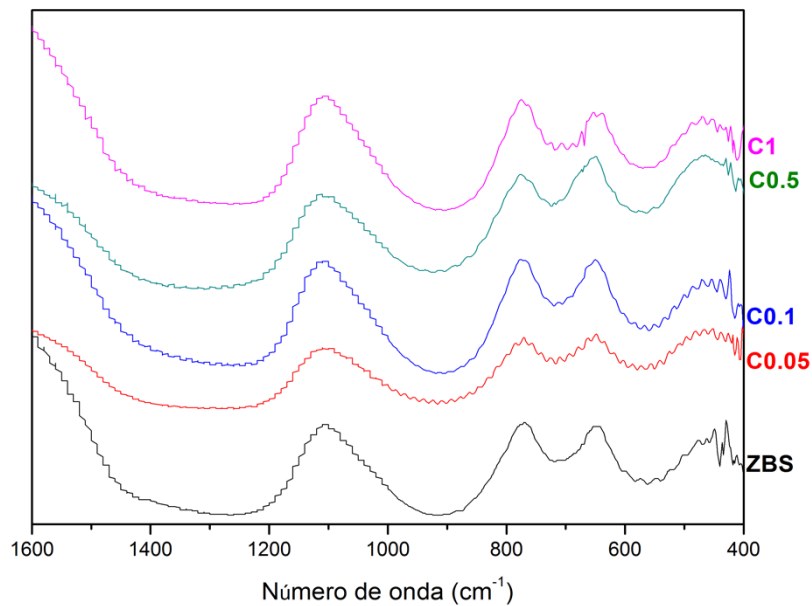


Fig. 3.6 Espectros de FTIR do vidro dopado com CuO.

Observando a figura 3.6 verifica-se que não há alterações das bandas presentes nos espectros dos vidros dopados com CuO em relação às bandas do espectro do vidro ZBS, indicando que as bandas características da ligação Cu-O-Cu e Cu-O, que deveriam corresponder a n.d.o de 624 cm^{-1} e 473 cm^{-1} [14] devem estar sobrepostas com outras bandas.

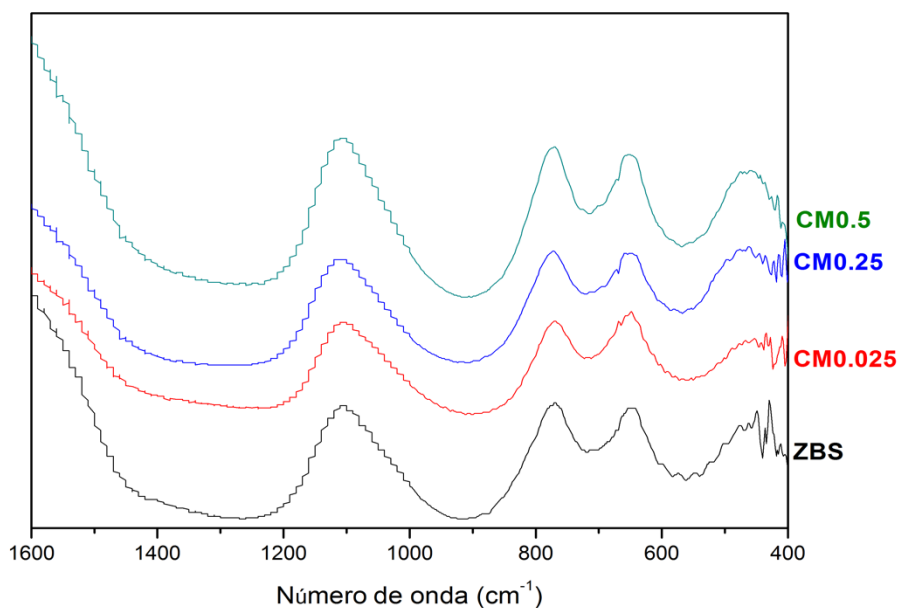


Fig. 3.7 Espectros de FTIR dos vidros co dopados.

Comparando os espectros FTIR dos vidros co-dopados (figura 3.7), para além de uma aparente diminuição da intensidade das bandas do espectro do vidro CM0.025, não há alteração visível da posição das bandas presentes nos espectros desses vidros em relação às bandas do espectro do vidro ZBS. O não aparecimento de novas bandas entre 400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} é indicativo de que as bandas de vibração das ligações Mn-O e de Cu-O, respectivamente a 720 cm^{-1} e 473 cm^{-1} [15] devem estar sobrepostas com as bandas presentes nessas gamas de número de onda.

Tendo em conta os resultados anteriores considera-se que a banda de 1500 a 1100 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento assimétrico B-O⁻ das unidades BO₃ contendo oxigénios não ligados, enquanto que bandas sobrepostas de 1362 a 1223 cm^{-1} podem ser devidas às vibrações de alongamento B-O⁻ dos grupos BO₃ com oxigénios ligados BO. [3]

Vidros com óxido de boro, normalmente evidenciam bandas no intervalo de 1500 a 1200 cm^{-1} devido ao alongamento B-O⁻ em triângulos BO₃. [3]

A banda a 910 cm^{-1} deve-se ao alongamento do Si-O⁻ com dois oxigénios não ligados (Si-O-2NBO) por cada unidade [SiO₄]⁴⁻ tetraédrica (grupo Q2). [3]

Com base nos espectros obtidos, e atendendo à literatura, a banda a 720 cm^{-1} é característica da ligação Mn-O [13], enquanto que a banda a 681 cm^{-1} se deve às vibrações de flexão das ligações Si-O-B. [15].

As vibrações de alongamento das unidades ZnO₄ verificam-se por volta de 550 cm^{-1} , enquanto a observação de pequenas bandas entre 450-420 cm^{-1} pode dever-se à sobreposição das bandas de flexão de B-O-B e Si-O-Si. [3][15]

O papel de formador de rede vítrea dos óxidos SiO₂ e B₂O₃ é evidenciado pelas bandas vibracionais que lhe estão associadas.

Considerando o espectro apresentado na figura 3.6, e atendendo à literatura, a banda característica da vibração Cu-O é a 473 cm^{-1} , no óxido cúprico (CuO), e a 624 cm^{-1} no óxido cuproso (Cu₂O). [14]

3.3 Caracterização térmica

3.3.1 Análise térmica diferencial

A caracterização térmica dos vidros produzidos foi feita por *análise térmica diferencial* (DTA), técnica que permite determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura inicial de cristalização (T_c), e a temperatura de pico de cristalização (T_p)

Os resultados de DTA para os vidros dopados com MnO, dopados com CuO e co-dopados apresentam-se respectivamente nas Figuras 3.8, 3.9 e 3.10. Verifica-se que todas as curvas de DTA, quer para o vidro base ZBS quer para os vidros contendo dopantes, exibem um pico endotérmico associado à transição vítrea e dois picos exotérmicos associados à cristalização do vidro, que correspondem às temperaturas identificadas como T_{p1} e T_{p2} . De um modo geral as curvas de DTA para o vidro ZBS apresentam picos mais pronunciados que os picos correspondentes nas curvas de DTA para os vidros dopados, sendo este facto particularmente visível no caso dos picos exotérmicos. Genericamente em todas as séries de vidros verifica-se ainda que os picos exotérmicos correspondentes à cristalização ocorrem sempre a temperaturas mais baixas do que os picos exotérmicos para o vidro base, ZBS.

3. Resultados e discussão

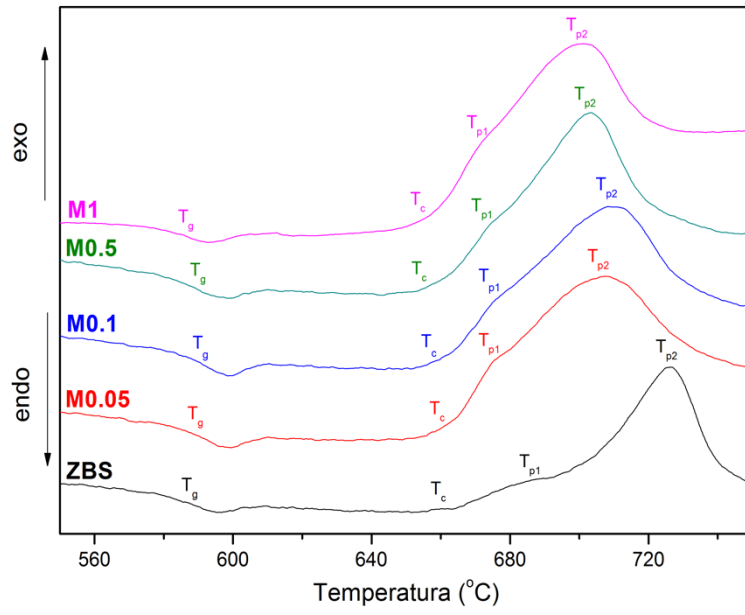


Fig. 3.8 Gráfico das curvas de análise térmica diferencial dos vidros dopados com MnO.

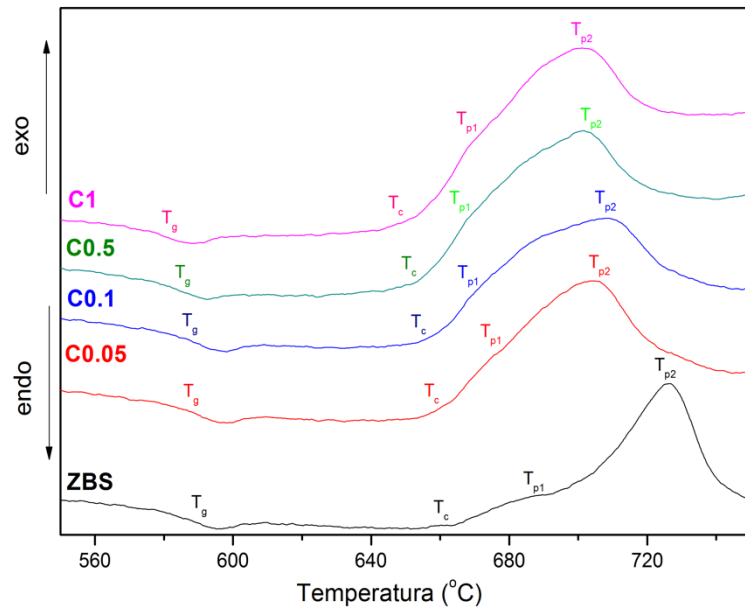


Fig. 3.9 Gráfico das curvas de análise térmica diferencial dos vidros dopados com CuO.

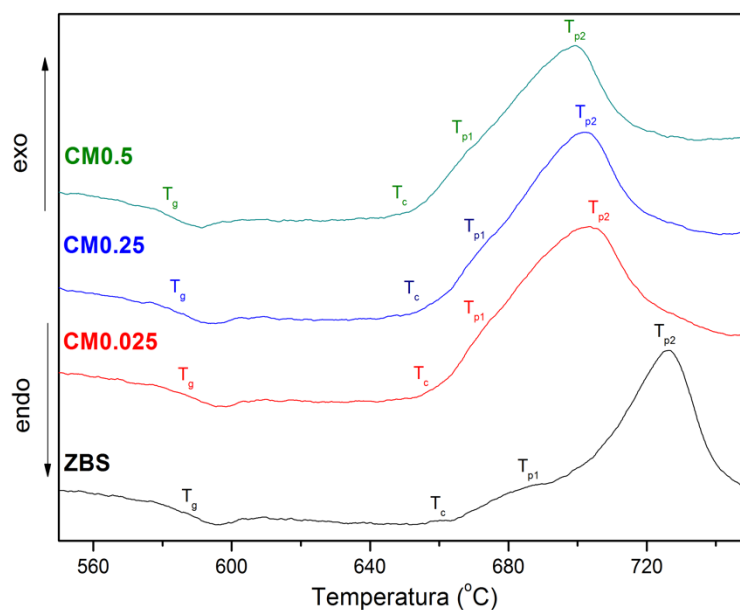


Fig. 3.10 Gráfico das curvas de análise térmica aos vidros co-dopados.

Verifica-se que em cada série de vidros, de um modo geral, há uma tendência para a redução dos valores de T_g e de T_c com o aumento da concentração do dopante. O decréscimo destas temperaturas características dos vidros com o aumento da concentração de dopante pode ser atribuído ao efeito de modificador de rede vítrea do óxido dopante o que leva à quebra de algumas ligações na estrutura do vidro para haver lugar à incorporação do ião do óxido dopante. Verifica-se ainda que os vidros dopados com MnO apresentam valores de T_g e de T_c ligeiramente superiores aos correspondentes vidros dopados com CuO, sendo que o valor de estabilidade térmica para os vidros da série M está no intervalo de 79-81 °C, e para os vidros da série C é ligeiramente superior variando de 81 a 83 °C. Vidros com maior estabilidade térmica têm menor tendência para cristalizar, logo os vidros da série C tem menor tendência a cristalizar, em relação aos vidros da série M, em termos individuais o CM0.25 apresenta maior estabilidade térmica.

Tabela 4 Valores de T_g , T_c , ΔT , T_{p1} e T_{p2} dos vidros determinados por DTA.

| | T_g (°C) | T_c (°C) | ΔT | T_{p1} (°C) | T_{p2} (°C) |
|---------|------------|------------|------------|---------------|---------------|
| ZBS | 580 | 660 | 80 | 685 | 726 |
| M0.05 | 581 | 661 | 79 | 675 | 707 |
| M0.1 | 582 | 659 | 77 | 676 | 708 |
| M0.5 | 579 | 657 | 78 | 673 | 703 |
| M1 | 576 | 657 | 81 | 671 | 701 |
| C0.05 | 575 | 658 | 83 | 675 | 704 |
| C0.1 | 575 | 656 | 81 | 668 | 708 |
| C0.5 | 571 | 652 | 81 | 667 | 701 |
| C1 | 569 | 650 | 82 | 668 | 701 |
| CM0.025 | 577 | 658 | 81 | 674 | 704 |
| CM0.25 | 566 | 656 | 90 | 675 | 702 |
| CM0.5 | 571 | 652 | 81 | 668 | 699 |

Legenda: T_g temperatura de transição vítrea, T_c temperatura de início de cristalização, $\Delta T=(T_c - T_g)$, T_{p1} temperatura do 1º pico exotérmico e T_{p2} Temperatura do 2º pico exotérmico.

3. Resultados e discussão

Na Tabela 4 encontram-se um resumo dos valores obtidos para a temperatura de transição vítrea, para a temperatura de início de cristalização e temperaturas de pico de cristalização para todos os vidros. Incluem-se ainda os valores de estabilidade térmica do vidro ($\Delta T = T_c - T_g$),

3.3.2 Dilatometria

A caracterização térmica dos vidros produzidos foi também realizada por dilatometria. A partir desta técnica de caracterização é possível determinar a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de amolecimento dilatométrico (T_{sp}) e o coeficiente de expansão térmica linear (α_l) dos vidros. O conhecimento do coeficiente de expansão térmica reveste-se de particular importância, como por exemplo no caso de os vidros serem aplicados como revestimentos vítreos ou como materiais usados na junção de metais, sendo um parâmetro essencial para compreender o comportamento dos vidros quando sujeitos a variações de temperatura. Na figura 3.11 estão representados os gráficos da variação da dimensão linear ($\Delta l/l_0$) em função da temperatura para os vidros base e para os vidros dopados com CuO.

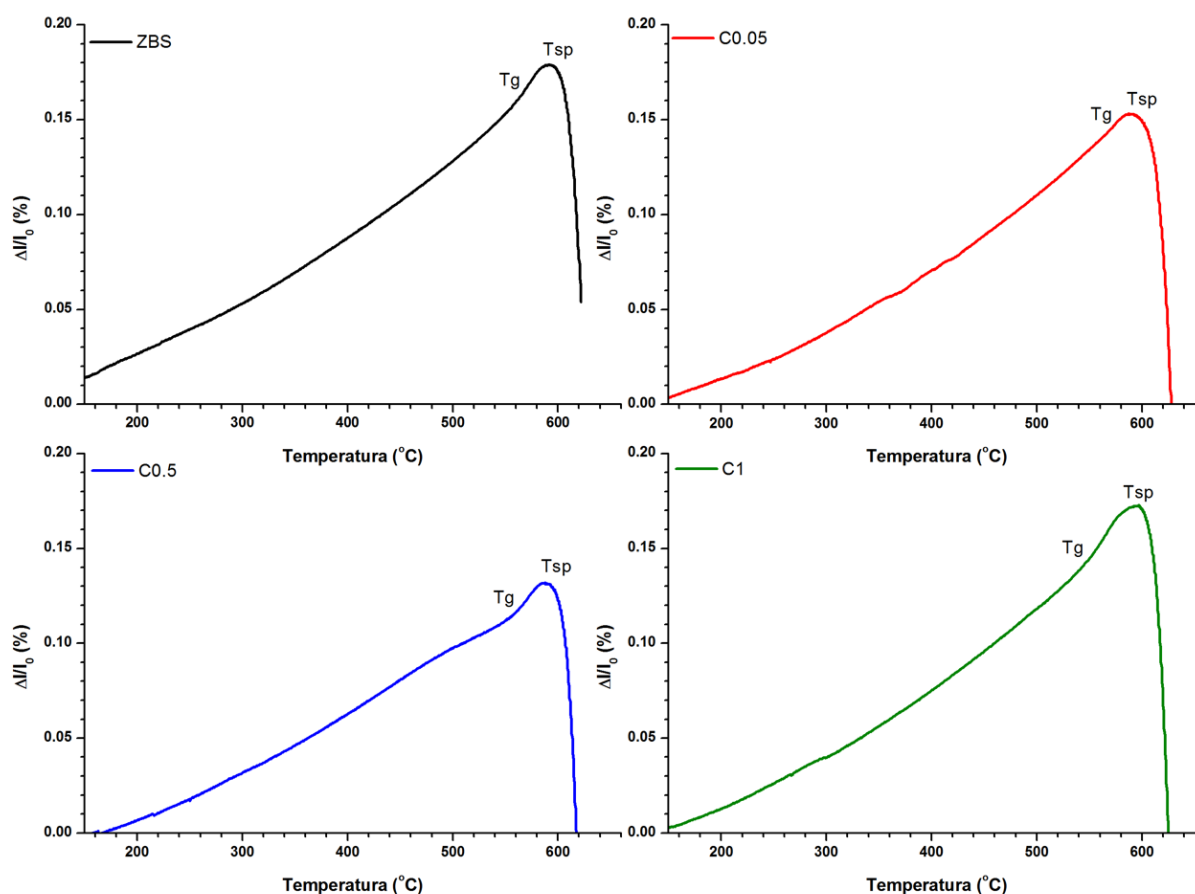


Fig. 3.11 Gráficos da variação da dimensão linear em função da temperatura para o vidro base e para vidros dopados com diferentes percentagens de CuO.

Os gráficos dos resultados de dilatometria para os vidros dopados com MnO e co-dopados são semelhantes aos dos vidros dopados com CuO, e estão apresentados no anexo B.

3. Resultados e discussão

Tabela 5 Valores de T_g , T_{sp} e α_l para os vidros determinados a partir dos resultados de dilatometria.

| | T_g (°C) | T_{sp} (°C) | $\alpha_l 10^{-6}$ (°C ⁻¹) |
|---------|------------|---------------|----------------------------------------|
| ZBS | 563 | 593 | 4,02 |
| M0.05 | 560 | 590 | 4,26 |
| M0.5 | 554 | 588 | 3,97 |
| M1 | 560 | 588 | 4,42 |
| C0.05 | 571 | 588 | 3,64 |
| C0.5 | 552 | 588 | 3,77 |
| C1 | 544 | 596 | 4,01 |
| CM0.025 | 560 | 586 | 4,10 |
| CM0.25 | 555 | 593 | 4,16 |
| CM0.5 | 556 | 596 | 3,84 |

Na Tabela 5 apresenta-se um resumo dos valores de T_g , T_{sp} e α_l determinados para todos os vidros produzidos. Tendo em conta as curvas dilatométricas obtidas, revelou-se de grande dificuldade a determinação experimental de T_g porque a inflexão na curva que lhe está associada nem sempre era nítida, tal como ilustrado na Fig. 3.11, daí que se considera que o erro associado a T_g deve ser superior ao erro associado a T_{sp} . Verifica-se que os valores de T_g determinados por dilatometria são distintos dos valores determinados por DTA para o mesmo tipo de vidro. O principal fator que leva a tal diferença de valores de T_g é o facto do princípio em que se baseiam as técnicas ser diferente, e ainda também o tipo de amostras ser diferente, visto que no dilatómetro é usado uma amostra de vidro na forma de paralelepípedo e no DTA é usada uma amostra de vidro em pó.

Os valores de T_{sp} para o conjunto de vidros produzidos varia de 588 °C a 596 °C, contudo os valores obtidos não permitem estabelecer uma variação sistemática com o aumento do teor e o tipo de dopante presente no vidro. O coeficiente de expansão térmica do vidro ZBS é de $4,02 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ e para os vidros dopados varia de $3,64 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ a $4,42 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. Os valores obtidos para o coeficiente de expansão térmica são próximos do valor de α_l citados na literatura para vidros de borosilicatos que têm um valor médio de $3,4 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ [16] e inferior ao α_l da maioria dos vidros comerciais, que apresentam α_l a variar de 7,0 a $10,0 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$. [17]

Para os vidros da série C verifica-se claramente que com o aumento da concentração de CuO o valor de α_l aumenta e o valor de T_g diminui. Este comportamento na serie C pode ser explicado pelo facto do ião de cobre poder agir como modificador de rede vítrea, logo com o aumento da concentração do dopante, promove-se o aparecimento de oxigénios não ligantes, abrindo a rede vítrea, isto é, despolimerizando-a.

3.3.3 Efeito do tratamento térmico na cristalização dos vidros

Para avaliar o efeito do tratamento térmico sobre os vidros, designadamente a formação de fases cristalinas, procedeu-se também à análise de difração de raios-X dos pós de vidros que foram sujeitos a ensaio de DTA. O objectivo era identificar quais as fases cristalinas que se formaram durante o aquecimento. Os resultados de DRX obtidos para o vidro não dopado e para os vidros dopados com MnO, com CuO e co-dopados são apresentados as Figuras 3.12, 3.13 e 3.14 respetivamente.

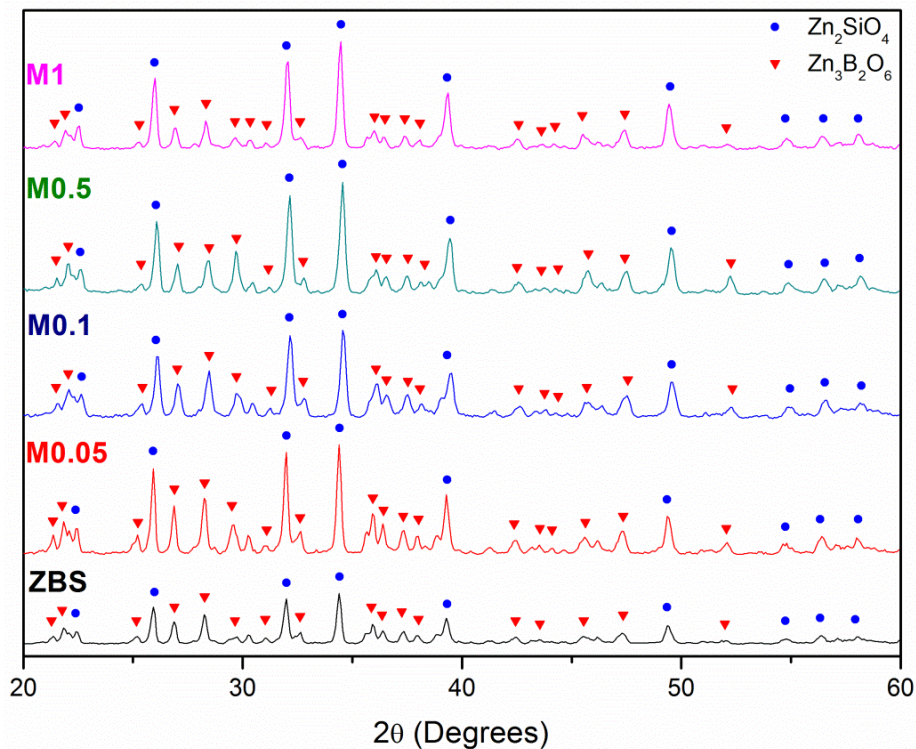


Fig. 3.12 Espectros de difração de raios-X do vidro base ZBS e dos vidros dopados com MnO após serem analisados por DTA.

Verificou-se que sujeitar os vidros à temperatura de 800 °C (temperatura máxima do ensaio de DTA) com velocidade de 10°C por minuto, leva à formação de fases cristalinas, orto-silicato de zinco (Zn_2SiO_4) (037-1485) [1] e borato de zinco ($Zn_3B_2O_6$) (037-1486) [1], que foram identificadas em todos os vidros analisados. Constata-se que a presença dos óxidos metálicos MnO e CuO como dopantes e com concentrações variando de 0,05 a 1 mol%, ou ainda em co-dopagem, não altera as fases cristalinas formadas em relação ao vidro base ZBS.

Não se verificou alterações de intensidade dos picos de difração com o aumento da concentração de dopante, quer no caso de vidro dopados com MnO, com CuO e co-dopados. Verifica-se, contudo, um aumento de intensidade dos picos de difração em relação ao vidro ZBS, como se pode ver nas figuras 3.12, 3.13 e 3.14. Este resultado sugere que quando está presente um óxido dopante este pode ter um efeito de modificador de rede vítrea, o que leva à quebra de algumas ligações na estrutura do vidro promovendo mais a cristalização do vidro comparativamente ao vidro não-dopado tratado termicamente em idênticas condições.

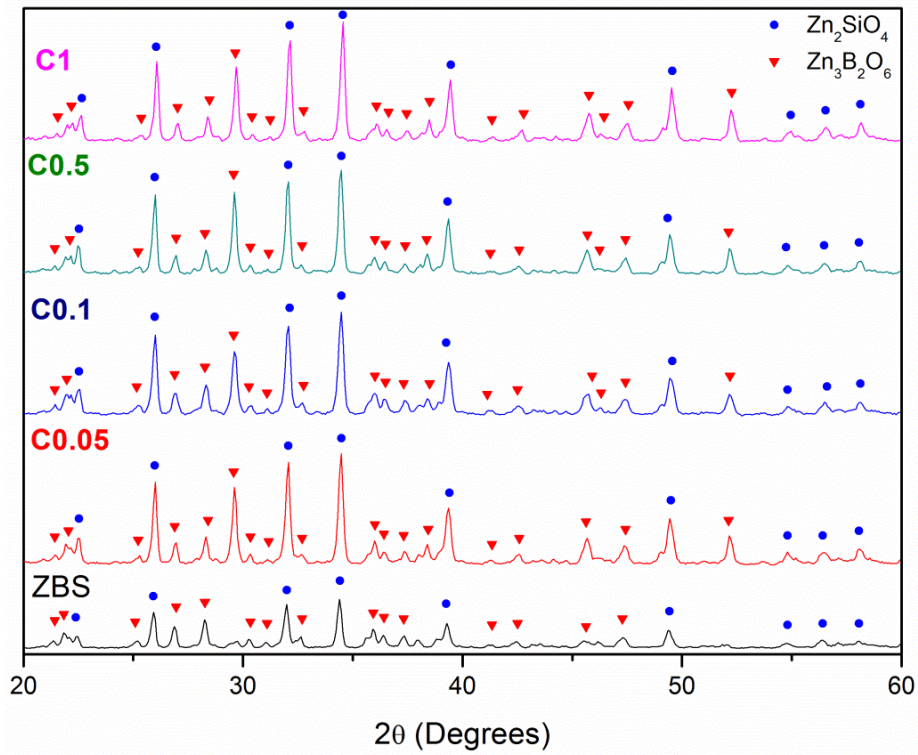


Fig. 3.13 Espectros de difração de raios-X do vidro base ZBS e dos vidros dopados com CuO, após serem analisados por DTA.

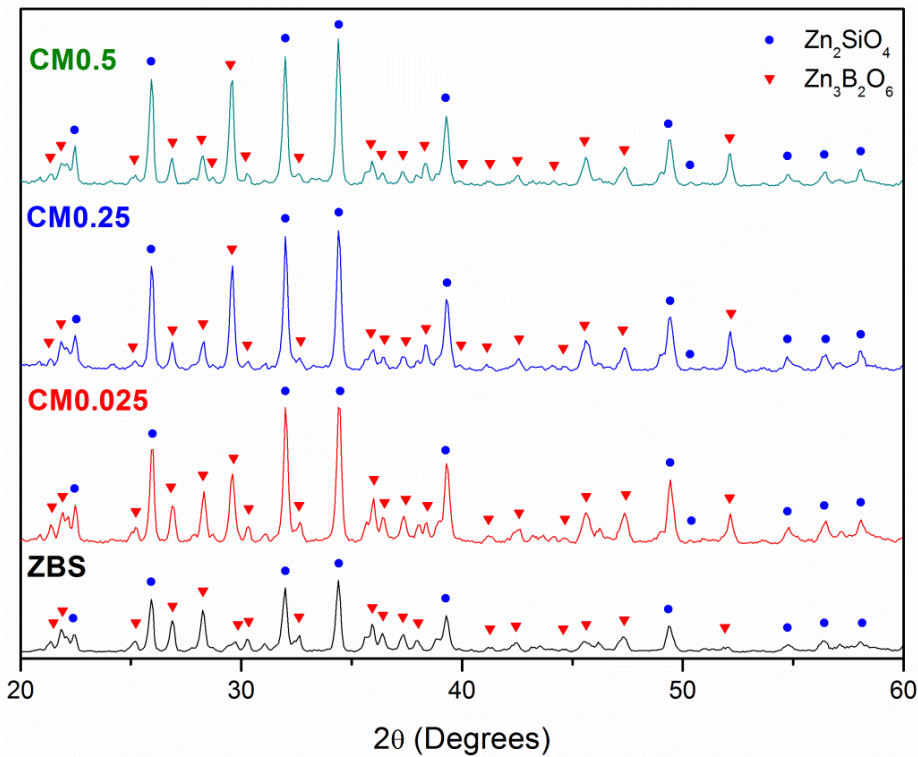


Fig. 3.14 Espectros de difração de raios-X do vidro base ZBS e dos vidros co-dopados, após serem analisados por DTA.

3.4 Espectroscopia de UV-Vis

A espectroscopia de UV-Visível é uma importante técnica de caracterização óptica para analisar qualitativa e quantitativa a transmitância nos vidros dopados e não dopados. Como as características ópticas de um vidro são extremamente sensíveis à presença de defeitos e dopantes, é possível medir a transmissão e absorção de comprimentos de onda em diferentes intervalos do espectro. Nas figuras 3.15, 3.16, 3.17 apresentam-se respectivamente os espectos de UV-Vis dos vidros das séries M, C e CM. Por comparação, apresenta-se também o espectro do vidro base ZBS, que tem uma transmitância maior de 85% na região do visível, logo considerado como sendo transparente, enquanto que os restantes vidros, que são coloridos, apresentam menor transmitância e com bandas de absorção específicas relacionadas com o tipo e teor de dopante presente.

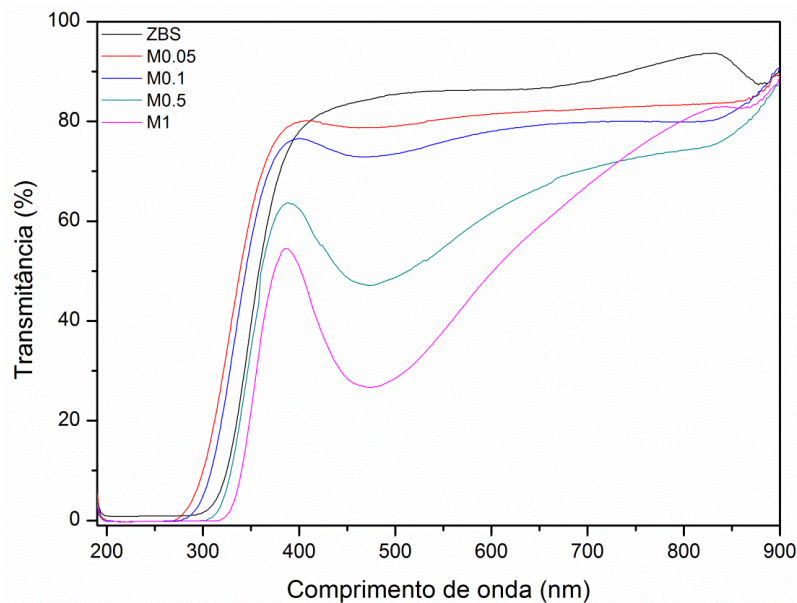


Fig. 3.15 Espectros UV-visível dos vidros dopados com MnO.

Os vidros da serie M (figura 3.15) exibem uma banda de transmitância nula, que abrange uma amplitude de comprimentos de onda na região UV, começando a 200 nm e que se prolonga até um c.d.o que vai aumentando com a concentração de dopante, terminando no “*cut-off*” correspondente, cujo valor é de 326 nm e de 354 nm respectivamente para os vidros de menor e de maior concentração de dopante. [12] Verificam-se bandas de absorção centradas cerca do c.d.o. de 460 nm, que aumentam de intensidade com o aumento da concentração de dopante, e que podem ser atribuídas à sobreposição das bandas a 419 nm, devida ao ião Mn^{2+} , e a 490 nm, devida ao ião Mn^{3+} . [10]

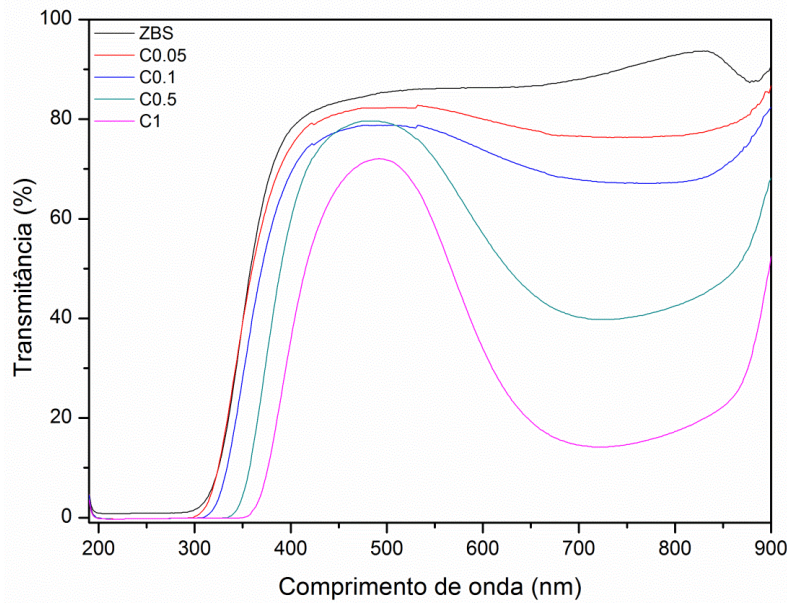


Fig. 3.16 Espectros UV-visível dos vidros dopados com CuO.

Nos vidros dopados com CuO (figura 3.16), a banda de transmitância nula abrange uma amplitude de comprimentos de onda do UV, que começa a 200 nm e se prolonga aumentando com a concentração de dopante, terminando nos respectivos “cut-off”, cujos valores de 348 e 396 nm correspondem respetivamente aos vidros com menor e com maior concentração de dopante. [12] Nos vidros dopados, também se verifica que o segmento de reta, (região linear) correspondente ao intervalo de comprimentos de onda em que ocorre a transição entre uma transmitância de ~5% e uma elevada transmitância de ~72%, se desloca para valores de maior comprimento de onda em relação ao que acontece com o vidro ZBS. Este facto tem sido atribuído por alguns autores à transição do Cu^+ do estado fundamental d para estado excitado s . [10] Os mesmos autores [10], consideraram que a banda de absorção de 510 a 800 nm pode ser devido à formação de nanopartículas de Cu ou devida à presença de iões Cu^{2+} . Dado que no presente trabalho os resultados de DRX confirmam a amorficidade dos vidros, então as nanopartículas de Cu não estão presentes e a banda de absorção observada poderá ser atribuída aos iões Cu^{2+} existentes na matriz vítrea.

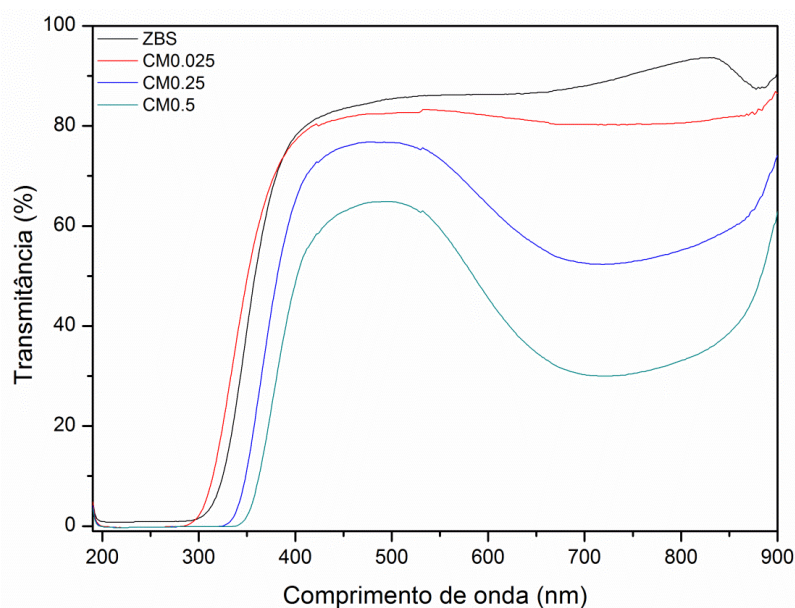


Fig. 3.17 Espectros UV-visível dos vidros co dopados.

Na figura 3.17 a banda de transmitância nula começa a 200 nm e também vai aumentando com a concentração de dopante, terminando nos respectivos “cut-off”, cujos valores de 340nm e de 378 nm correspondem respectivamente aos vidros com menor e maior concentração de dopante. [12]. Na serie CM o efeito do MnO na absorção na região do visível não é notado, comparando os espectros obtidos com os que estão apresentados na figura 3.15. Contudo, os espectros obtidos na série CM são semelhantes aos apresentados na figura 3.16, correspondentes aos vidros dopados com CuO, embora apresentem uma menor intensidade. Tendo em conta os resultados obtidos noutros estudos efetuados com vidros co-dopados, para se manifestar o efeito do MnO na transmitância do vidro este deve ser co-dopado com maior proporção relativamente ao CuO. [10]

A partir dos resultados obtidos por espectroscopia UV-Vis foram calculados determinados parâmetros ópticos.

O coeficiente de absorção $\alpha(\nu)$ foi calculado usando a relação de Lambert-Beer através da energia de fóton incidente. [11]

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2)$$

Logo

$$\alpha(\nu) = \left(\frac{1}{t}\right) \ln \left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3)$$

Em que I_0 = intensidade do fóton incidente.

I = intensidade do fóton transmitido.

t = espessura da placa de vidro.

A relação entre o coeficiente de absorção e a energia do fóton incidente é dada pela relação de Davis e Mott [18]

$$\alpha h\nu = \beta \left[\frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \right] \quad (4)$$

Em que β é uma constante, α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g é o hiato óptico e o n é o índice em que o valor depende do tipo de transição ocorrido. Os valores de n podem ser de 2, 3, $\frac{1}{2}$, e $\frac{1}{3}$ correspondendo respectivamente a uma transição indirecta permitida, indirecta proibida, directa permitida e directa proibida.

O cálculo do hiato óptico fez-se pela interpolação da reta tangente ao gráfico na região de Tauc interceptando o eixo dos X, em que $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$. O valor de n considerado foi de $\frac{1}{2}$ dado que com os outros valores de n era determinado um valor de E_g desmesurado. Os gráficos para o cálculo do hiato óptico para cada um dos vidros das séries estudadas encontram-se no anexo C e os valores apresentam-se na tabela 6.

3. Resultados e discussão

A média dos hiatos ópticos obtidos não varia muito do valor do hiato óptico do ZnO amorfo, que é de 3.57 eV, o que é aceitável se tivermos em conta que os vidros estudados têm uma matriz vítrea com 65% de ZnO. [19]

Tabela 6 *Cut-off* e hiato óptico dos vidros determinados a partir dos espectros de UV-Vis.

| Nome da amostra | Hiato óptico $\pm 0.01 E_g$ (eV) | Cut-off λ_0 (nm) |
|-----------------|----------------------------------|--------------------------|
| ZBS | 3.09 | 348 |
| M0.05 | 3.30 | 326 |
| M0.1 | 3.23 | 332 |
| M0.5 | 3.21 | 346 |
| M1 | 3.23 | 354 |
| C0.05 | 3.27 | 348 |
| C0.1 | 3.17 | 356 |
| C0.5 | 3.07 | 376 |
| C1 | 2.90 | 396 |
| CM0.025 | 3.36 | 340 |
| CM0.25 | 3.14 | 368 |
| CM0.5 | 3.18 | 378 |

A tabela 6 mostra que o hiato óptico do ZBS é de 3.09 eV e que para os vidros dopados E_g varia de 2.90 eV a 3.36 eV. Verifica-se que com o aumento da concentração de dopante na série C o valor do hiato óptico decresce. Nas séries M e CM o decréscimo de E_g não é tão evidente como na série C. A diminuição do valor de E_g com o teor de dopante tem sido explicada na literatura pelo facto da introdução do ião dopante causar a quebra de ligações Si-O-Si com formação de oxigénios não-ligantes na estrutura vítrea. Os oxigénios não-ligantes têm um maior carácter aniónico que os oxigénios ligantes. Com o aumento da ionicidade dos átomos de oxigénio, devido à conversão de oxigénios ligantes em não ligantes, dá-se a aproximação da banda de valência à de condução, o que vai reduzir o intervalo de energia [20]. Uma outra possibilidade que tem sido considerada para explicar a diminuição do valor de E_g com a introdução do ião dopante, é a mudança estrutural devido às diferentes posições que os catiões de ião dopante podem ocupar na estrutura vítrea. [20]

O *cut-off* é o valor de comprimento de onda a partir do qual a transmitância é reduzida em 50%, na zona linear do espectro UV-Vis. Na tabela 6 apresentam-se os valores de *cut-off* para os diferentes vidros. O *cut-off* óptico foi determinado como sendo o comprimento de onda para o qual o coeficiente de absorção é máximo. [11]

O *cut-off* é de 348 nm no ZBS e aumenta com o aumento da concentração de dopante em todas as séries (M, C e CM). O *cut-off* varia desde 326 nm para o vidro M0.05 a 396 nm para o vidro C1. Segundo a literatura [11], o decréscimo do *cut-off* está associado a uma diminuição da concentração de oxigénios não ligantes. Então nos vidros das séries M, C e CM, o aumento da concentração do dopante provoca o aumento do *cut-off*, devido ao aumento dos oxigénios não ligantes, o que determina que a matriz vítrea vai enfraquecer (havendo quebra de ligações) e logo baixa o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) [11]. Este efeito do aumento do teor em dopante no decréscimo de T_g já tinha sido verificado com os resultados obtidos pela caracterização dos vidros por DTA (ver secção 3.3.1).

3.5 Microscopia óptica com observação em fluorescência usando radiação UV

A observação por microscopia óptica de fluorescência permitiu visualizar a possível fluorescência dos vidros dopados, com absorção de comprimento de onda na gama do UV e a posterior emissão de luz na gama do visível, bem como visualizar defeitos no vidro não detetados por outras técnicas de caracterização óptica. O facto de os vidros dopados não serem incolores, permite verificar não só a cor característica provocada pela adição do dopante como a evolução da tonalidade com o aumento da concentração do dopante.

Os vidros seleccionados para observação no microscópio de fluorescência foram os de menor e maior concentração de dopante para cada uma das séries em estudo. Na figura 3.18 a ampliação é a mesma para todas as imagens (cada segmento de reta corresponde a 500 μm).

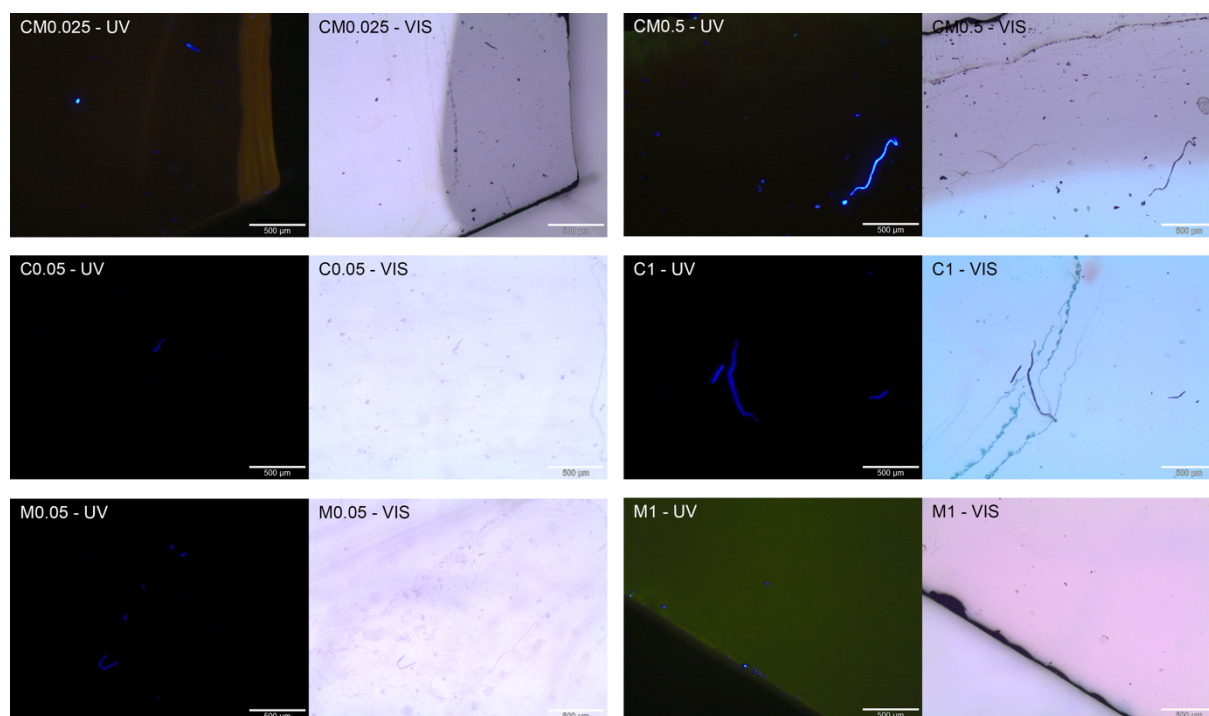


Fig. 3.18 Imagem dos vidros dopados por microscopia óptica em UV e visível (ampliação total de 500x)

Na figura 3.18, em todas as séries de vidros dopados, verifica-se a presença de defeitos, designados por cordas. Estes defeitos podem ter como origem zonas de diferente densidade no vidro fundido, que não se difundiram completamente durante o estágio de fusão dada a grande viscosidade do fundido, levando a uma certa heterogeneidade na matriz vítrea que é obtida após arrefecimento. Óxidos metálicos como MnO e CuO têm massas específicas respetivamente de 5,5 e 6,3 g/cm^3 , mais elevadas que as dos restantes componentes dos vidros, e pontos de fusão superiores a 1400°C, logo para concentrações elevadas de dopante, como em C1 e em CM0.5, parece existir uma maior ocorrência de cordas em dimensão e quantidade.

Para o intervalo de comprimentos de onda de excitação de 360 a 370 nm, possível no tipo de microscópio de fluorescência disponível, verifica-se a ausência de fluorescência para os vidros observados da série CM (CM0.025 e CM0.5) e da série C (C0.05 e C1), indicando que a emissão de luz visível para os vidros com estes dopantes será possível apenas para comprimentos de onda de excitação que devem ser diferentes dos usados.

Num estudo citado realizado com um vidro $60\text{ZnO}-20\text{B}_2\text{O}_3-19\text{SiO}_2$ dopado com 1% de CuO e em que foi usado um espectrofluorímetro [9], verificou-se que quando os vidros eram excitados com

comprimentos de onda 296, 310 e 360 nm ocorria emissão de luz com o comprimento de onda no visível de 500 nm, correspondendo a uma luz azul esverdeada. A banda de fluorescência observada foi considerada como sendo devida à transição entre as configurações electrónicas $3d_95S_1$ e $3d_{10}$ [9]. Contudo, no presente estudo para os vidros da série C não há visualização através do microscópio de fluorescência de emissão de luz no comprimento de onda do visível característico. Isto pode eventualmente ser atribuído ao facto de que, sendo no presente estudo diferente a composição da matriz vítrea hospedeira dos iões cobre, haveria emissão apenas para comprimentos de onda de excitação diferentes [9], já que 360 nm corresponde ao limite inferior do intervalo de comprimentos de onda de excitação do microscópio usado.

No caso dos vidros da série M, verifica-se que o vidro dopado M1 é o único a manifestar fluorescência, já que para a excitação com radiação UV no intervalo de comprimentos de onda de 360 a 370 nm é observada a emissão de luz verde. Noutros estudos, realizados com vidros com a composição $60ZnO-20B_2O_3-19SiO_2$ dopados com 1% de MnO [8], verificou-se também a emissão de luz verde após excitação com um comprimento de onda de 260 nm. A diferença entre comprimento de onda de excitação pode dever-se às diferentes composições dos vidros [8], e à existência de vários comprimentos de onda de excitação para o mesmo vidro. A emissão de luz verde não é detectada no vidro M0.05, mas apenas no vidro M1, com uma maior concentração dopante. À semelhança de outros estudos isto pode ser atribuído ao facto de que quando aumenta a concentração de iões Mn^{2+} a distância entre estes iões Mn^{2+} - Mn^{2+} vai ser reduzida e logo a interação entre os iões Mn^{2+} - Mn^{2+} vai ser intensificada [21]. O campo de ligação que envolve o Mn^{2+} é intensificado, tornando o estado excitado do Mn^{2+} mais próximo do estado de nível fundamental d , originando uma emissão de maior comprimento de onda [21]. Considerando que o elemento de transição Mn tem uma configuração eletrónica $[Ar]3d^54s^2$, alguns autores têm considerado que a banda de excitação a 260 nm pode ser atribuída à transição $d^5 - d^4s$, devido à transferência de carga na banda de absorção associada à matriz vítrea [8]. Tem sido proposto que a transferência de energia da matriz vítrea para os iões dopantes Mn^{2+} no vidro poderá ser por um processo de recombinação elétron/buraco levando a uma transferência de energia para os iões Mn^{2+} mais próximos ou devido à recombinação dos elétrons com os buracos presos pelos Mn^{2+} na estrutura vítrea [8]. Um outro mecanismo que tem sido também proposto é a transferência de energia da matriz vítrea para os iões dopantes Mn^{2+} formando alguns pares aceitadores/doadores. [8]

4. Conclusão e trabalho futuro

Neste estudo prepararam-se diferentes séries composicionais de vidros baseados na composição molar $65\text{ZnO}-15\text{B}_2\text{O}_3-20\text{SiO}_2$, usando como dopante MnO , CuO e ambos os óxidos com teores até 1 %mol. Os vidros foram obtidos por fusão e arrefecimento rápido, a que se seguiu a preparação de diferentes amostras adequadas à realização da sua caracterização estrutural, térmica e óptica. A obtenção com sucesso de todas as composições no estado amorfo foi comprovada por DRX.

Os grupos estruturais presentes nos vidros, em que estão presentes os óxidos formadores de rede vítrea (B_2O_3 e SiO_2) conjuntamente com o óxido modificador ZnO (este num teor de 65 %mol) não sofrem alterações apreciáveis com o aumento da concentração de dopante, de 0.05 a 1%, para se reflectirem de uma forma sistemática na variação do valor experimental obtido para a densidade dos vidros com um intervalo tão apertado de variação de teor em dopante.

Os espectros obtidos por FTIR, as bandas vibracionais evidenciavam sobretudo o papel de formador de rede vítrea dos óxidos SiO_2 e B_2O_3 e ainda a presença de unidades ZnO_4 na estrutura dos vidros, e estavam sobrepostas com as bandas de vibração característica das ligações Mn-O e Cu-O .

A caracterização térmica, por DTA revelou que o aumento de teor de dopante faz decrescer os valores de T_g e T_c , e particularmente os valores de T_p , que são bastante diminuídos em relação ao vidro base ZBS, revelando as características de modificador de rede vítrea dos óxidos de metais de transição usados, MnO e CuO . O facto de os vidros dopados com MnO terem valores ligeiramente maiores de T_g e de T_c em relação aos dopados com CuO , para o mesmo teor em dopante, pode dever-se a que tendo o CuO uma maior massa molar e ocupar um maior volume na rede vítrea, contribuirá provavelmente para abrir mais a rede aumentando o número de oxigénios não-ligantes, levando à diminuição do T_g e do T_c .

Os resultados obtidos nos ensaios de dilatométrica mostraram uma tendência de diminuição dos valores de T_g com o teor em dopante apenas na série C, confirmando os resultados obtidos por DTA. Também, através dos resultados obtidos por dilatométrica, a tendência de aumento dos valores de α_l com o teor em dopante (tal como seria de esperar para um óxido modificador) é apenas bem visível na série C. Os valores de α_l para todos os vidros estão compreendidos no intervalo $3,8-4,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Verificou-se que para um tratamento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura máxima do ensaio de DTA), a adição de dopante não alterava o tipo de fases cristalinas obtidas em relação ao ZBS, sendo identificadas por DRX as fases *willemite* ou orto-silicato de zinco (Zn_2SiO_4) e borato de zinco ($\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$). Em comparação à caracterização térmica, a caracterização óptica dos vidros revelou um efeito significativo do tipo e teor de dopante adicionado nas características ópticas dos diferentes vidros estudados, principalmente devido à elevada sensibilidade das técnicas de caracterização óptica à presença de defeitos e alterações estruturais causadas pelos dopantes. Os espectros de espectroscopia de UV-visível mostraram que o vidro base ZBS tinha uma transmitância maior de 85% na região do visível, sendo considerado um vidro transparente, enquanto que os vidros dopados, coloridos, apresentavam menor transmitância, com bandas de absorção no visível centradas em comprimentos de onda específicos, relacionadas com o tipo de dopante presente, e cuja intensidade aumentava com a concentração de dopante (MnO ou CuO). Nos espectros da série de vidros co-dopados, as bandas de absorção no visível eram semelhantes às dos vidros dopados com CuO , embora com menor intensidade, não sendo notado o efeito de MnO .

Através das características ópticas de transmissão em UV-Visível, determinaram-se os valores do hiato óptico (E_g) e do *cut-off* (λ_o) para os vidros da série M, C, CM. Verificou-se que com o aumento de teor em dopante havia uma tendência para a diminuição do valor de E_g e um o aumento do valor de λ_o , o que está relacionado com o facto da introdução do ião dopante causar a quebra de ligações Si-O-Si com formação de oxigénios não-ligantes na estrutura vítrea. O aumento do teor em dopante, com conseqüente aumento dos oxigénios não ligantes, tinha já sido detectado pelas técnicas de caracterização térmica, em que com o aumento de dopante se verificou uma tendência à diminuição de T_g , atribuída à abertura da rede vítrea pelo efeito modificador do óxido dopante.

4. Conclusão e trabalho futuro

Através da observação por microscopia de fluorescência usando radiação UV (360-370 nm.), visualizou-se a emissão de luz verde no vidro dopado com o maior teor em MnO (1% mol). Nos restantes vidros dopados, a possibilidade de existir emissão de fosforescência poderia eventualmente ser comprovada tendo disponibilidade experimental para utilizar c.d.o de excitação diferentes aos usados.

De futuro, com o objetivo de melhor avaliar a influência do teor de dopante nas propriedades térmicas e ópticas, sugere-se o uso de uma maior gama de concentração de dopante, mas sem comprometer a transparência do vidro. A obtenção de vitrocerâmicos baseados neste sistema vítreo e dopantes usados, também é uma possibilidade a estudar, contudo, deve ter se em conta que a cristalização dos vidros pode levar à opacificação, havendo necessidade de controlar o crescimento dos cristais para não comprometer as características ópticas resultantes. Seria também interessante estudar o feito de co-dopagem, mas usando concentrações diferentes de MnO e de CuO, nomeadamente uma maior concentração de MnO relativamente ao CuO. O uso de agentes redutores, também aparenta vir a ser um importante factor a investigar, não só para se obter homogeneidade na valência dos iões presentes, como para se obter em relação ao ião de Mn^{2+} um efeito de co-dopagem através de um mecanismo de transferência energia.

Do ponto de vista de caracterização óptica, de futuro devia-se fazer o estudo de fotoluminescência com recurso a um espectrofluorímetro para se determinarem os c.d.o. de excitação e de emissão característicos de cada vidro, já que a observação por microscopia de fluorescência usando radiação UV permitiu visualizar a emissão de luz verde no vidro M1. O estudo da fotoluminescência com recurso a um espectrofluorímetro poderia contribuir para compreender o mecanismo de transição entre configurações eletrónicas associadas à emissão de fluorescência. Por fim, para melhorar o desempenho óptico dos vidros deveria ser efetuado um estudo de optimização de obtenção do vidro, nomeadamente quanto à temperatura de fusão e do tempo de patamar de fusão e velocidade de vazamento, com o objetivo de reduzir a presença de defeitos (cordas) nos vidros.

5. Referências bibliográficas

- [1] Kullberg, A, Lopes, A, Veiga, J, Lima, M, & Monteiro, R 2016, 'Formation and crystallization of zinc borosilicate glasses: Influence of the ZnO/B₂O₃ ratio', *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 441, pp. 79-85.
- [2] Kullberg, A, Lopes, A, Veiga, J, & Monteiro, R 2017, 'Crystal growth in zinc borosilicate glasses', *Journal Of Crystal Growth*, 457, pp.239-243.
- [3] Kullberg, A, Lopes, A, & Monteiro, R 2017, 'Effect of ZnF₂ addition on the crystallization of a zinc borosilicate glass', *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 468, pp. 100-104.
- [4] Qazvini, S, Hamnabard, Z, Khalkhali, Z, Baghshahi, S, & Maghsoudipour, A 2012, 'Photoluminescence and microstructural properties of SiO₂-ZnO-B₂O₃ system containing TiO₂ and V₂O₅', *Ceramics International*, 38 pp 1663-1670.
- [5] Li, C, Su, Q, & Wang, S 2002, 'Multi-color long-lasting phosphorescence in Mn²⁺-doped ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics', *Materials Research Bulletin*, 37, pp. 1443-1449.
- [6] Jung, Y, Lee, K, Kim, T, Kim, Y, Chin, H, & Ryu, B 2009, 'Photoluminescence characterization for active structural glass composite; SiO₂-B₂O₃-ZnO doped Mn²⁺ glass', *Journal Of Ceramic Processing Research*, 10, 4, p. 559-561.
- [7] Li, F, Zhang, M, Wang, Q, Shen, Y, & Liu, Z 2011, Effect of network-forming oxides on long-lasting phosphorescence in Mn²⁺ doped ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass, *Advanced Materials Research*, 156-157, pp 759-765.
- [8] Annapurna, K, Dwivedi, R, Kundu, P, & Buddhudu, S 2003, 'Emission properties of Mn²⁺: ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass', *Journal Of Materials Science Letters*, 22, 12, p. 873-875.
- [9] Annapurna, K, Kumar, A, Dwivedi, R, Hussain, N, & Buddhudu, S 2000, 'Fluorescence spectra of Cu⁺: ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass', *Materials Letters*, 45, pp. 23-26.
- [10] Cai, Q, Zhou, F, Yang, N, Xu, H, Baccaro, S, Cemmi, A, Falconieri, M, & Chen, G 2015, 'Enhanced and shortened Mn²⁺ emissions by Cu⁺ co-doping in borosilicate glasses for W-LEDs', *Optical Materials Express*, 5, 1, p. 51-58.
- [11] Kumar, V, Pandey, O, & Singh, K 2010 'Structural and optical properties of barium borosilicate glasses', *Physica B*, 405, pp. 204-207.
- [12] Elbasha, Y, Rashard, M, & Rayan, D 2017 'Protection Glass Eyewear Against a YAG Laser Based on a Bandpass Absorption Filter', *Silicon*, 9, 1, pp. 111-116.
- [13] Horea, C, & Ardelean, I 2006, 'FTIR spectroscopic investigations of MnO-P₂O₅-TeO₂ glasses', *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials*, 8, 3, p. 1111-1113.
- [14] Kayani, Z, Umer, M, Riaz, S, & Nassen, R 2015, 'Characterization of Copper Oxide Nanoparticle Fabricated by the Sol-Gel Method' *Journal Of Electronic Materials*, 44, 10, p. 3704-3709.
- [15] Annapurna, K, Das, M, Kundu, P, Dwivedi, R, & Buddhudu, S 2005, 'Spectral properties of Eu⁺: ZnO-B₂O₃-SiO₂ glasses', *Journal Of Molecular Structure*, 741, pp. 53-60.
- [16] Lima, A, Monteiro, R, Graça, M, & Silva, M 2012, 'Structural, electrical and thermal properties of borosilicate glass-alumina composites', *Journal Of Alloys And Compounds*, 538, pp. 66-72.
- [17] Hamilton, E, Waxler, R, & Nivert, J 1959, 'Properties of Zinc Borosilicate Glasses', *Journal Of Research Of The National Bureau Of Standards*, 62, 2, p. 59-62.
- [18] Singh, S, & Singh, K 2015, 'Nanocrystalline glass ceramics: Structural, physical and optical properties', *Journal Of Molecular Structure*, 1081, pp. 211-216.
- [19] Kumar, R, Hussain, M, & Khan, Z 2011, 'OPTICAL STUDIES ON AMORPHOUS ZnO FILMS', *Digest Journal Of Nanomaterials & Biostructures*, 6, 3, p. 1417-1323.
- [20] Kaur, G, Kumar, M, Arora, A, Pandey, O, & Singh, K 2011, 'Influence of Y₂O₃ on structural and optical properties of SiO₂-BaO-ZnO-xB₂O₃-(10-x)Y₂O₃ glasses and glass ceramics', *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 357, pp. 858-863.
- [21] Guo, H, Wei, R, Wei, Y, Liu, X, Gao, J, & Ma, C 2012, 'Sb³⁺/Mn²⁺ co-doped tunable white emitting borosilicate glasses for LEDs', *Optics Letters*, 37, 20, p. 4275-4277.

6. Anexos

Anexo A

Tabela A1 Composição nominal dos vidros em % mol e % wt.

| | SiO₂ | B₂O₃ | ZnO | MnO | CuO |
|---------|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | %mol/%W_t | %mol/%W_t | %mol/%W_t | %mol/%W_t | %mol/%W_t |
| ZBS | 20,00/15,942 | 15,00/13,855 | 65,00/70,204 | | |
| M0.05 | 19,99 /15,934 | 14,99/13,848 | 64,97 /70,171 | 0,05/0,047 | |
| M0.1 | 19,98/15,927 | 14,99/13,842 | 64,94/70,138 | 0,10/0,094 | |
| M0.5 | 19,90/15,867 | 14,93/13,790 | 64,68/69,875 | 0,50/0,468 | |
| M1 | 19,80/15,793 | 14,85/13,725 | 64,36/69,549 | 0,99/0,932 | |
| C0.05 | 19,99/15,933 | 14,99/13,847 | 64,97/70,167 | | 0,05/0,053 |
| C0.1 | 19,98/15,925 | 14,99/13,840 | 64,94/70,130 | | 0,10/0,105 |
| C0.5 | 19,90/15,858 | 14,93/13,782 | 64,68/69,835 | | 0,50/0,525 |
| C1 | 19,80/15,775 | 14,85/13,710 | 64,36/69,471 | | 1,00/1,044 |
| CM0.025 | 19,99/15,934 | 14,99/13,848 | 64,97/70,169 | 0,02/0,024 | 0,025/0,026 |
| CM0.25 | 19,99/15,862 | 14,99/13,786 | 64,97/69,855 | 0,25/0,234 | 0,250/0,263 |
| CM0.5 | 19,99/15,784 | 14,99/13,718 | 64,97/69,510 | 0,50/0,466 | 0,500/0,522 |

Anexo B

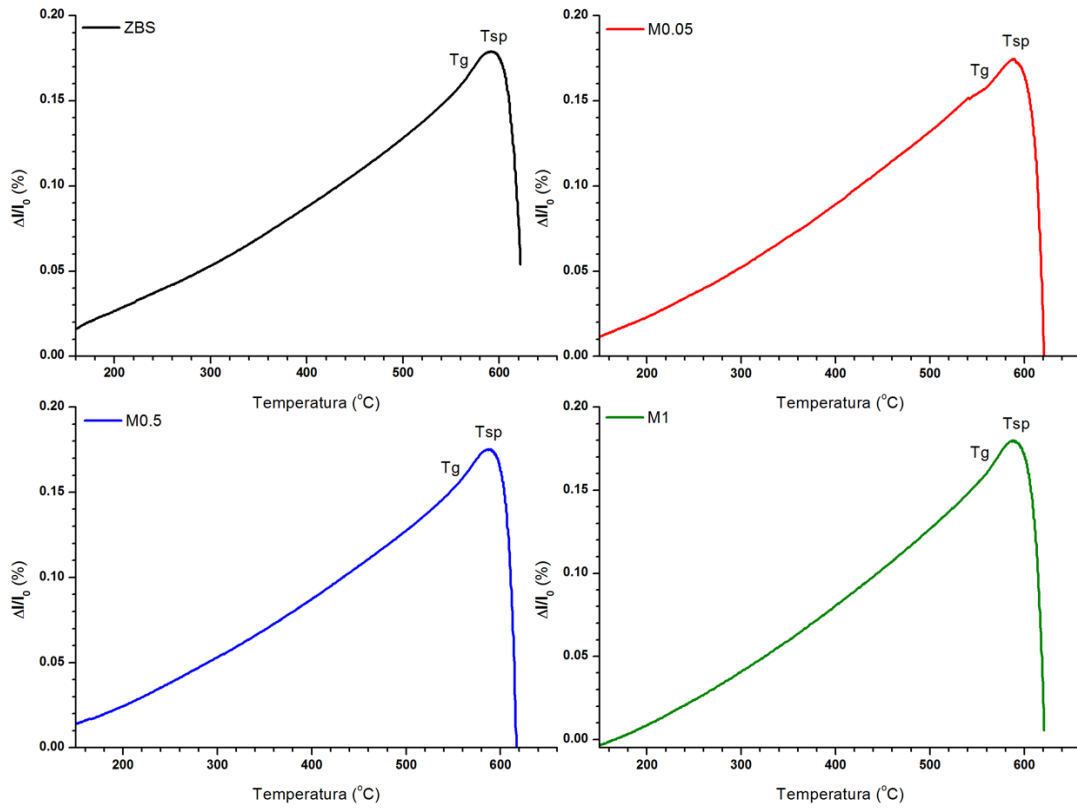


Fig. 6.1 Gráficos de ensaio de dilatometria para vidros dopados com MnO.

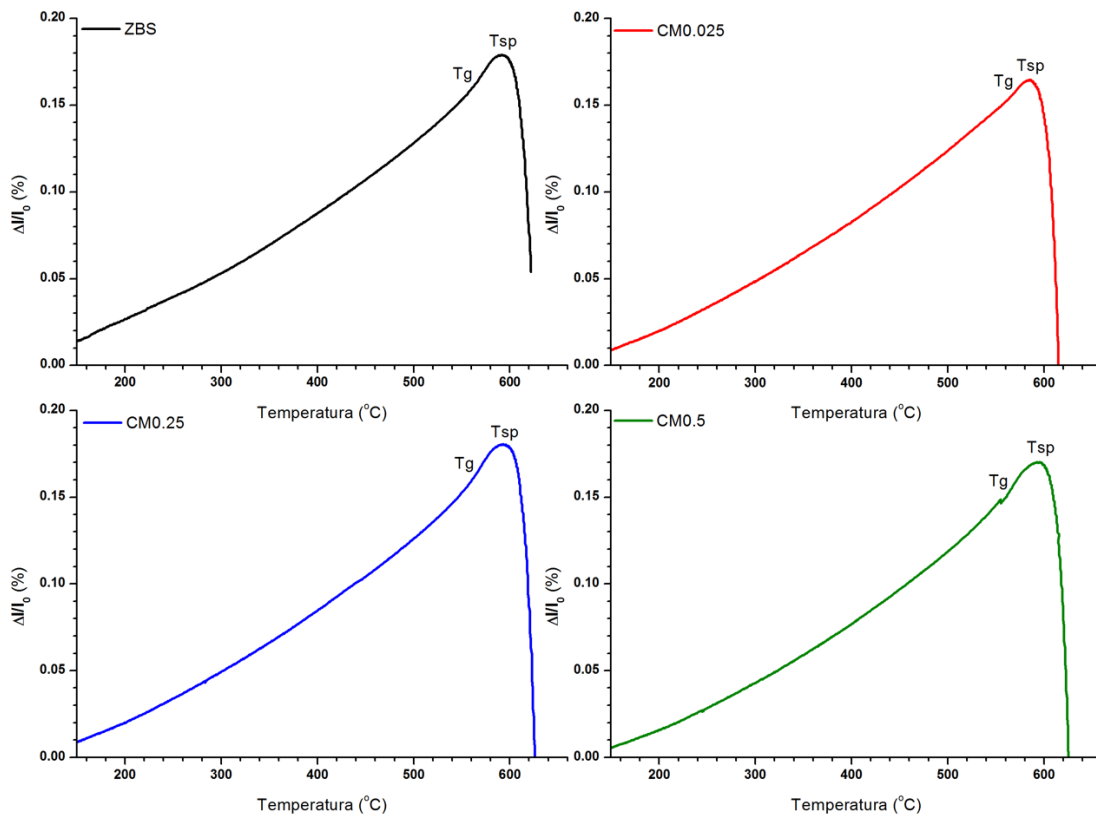


Fig. 6.2 Gráficos de ensaio de dilatometria para vidros co dopados.

Anexo C

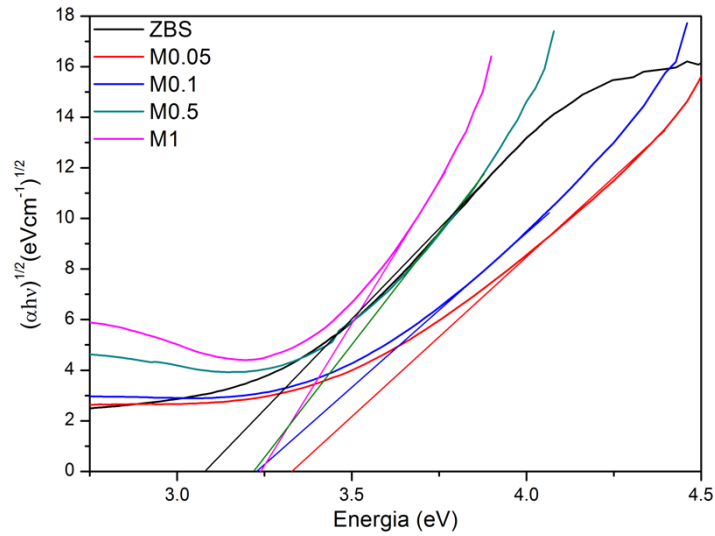


Fig. 6.3 Variação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para determinação do hiato óptico nos vidros da série M.

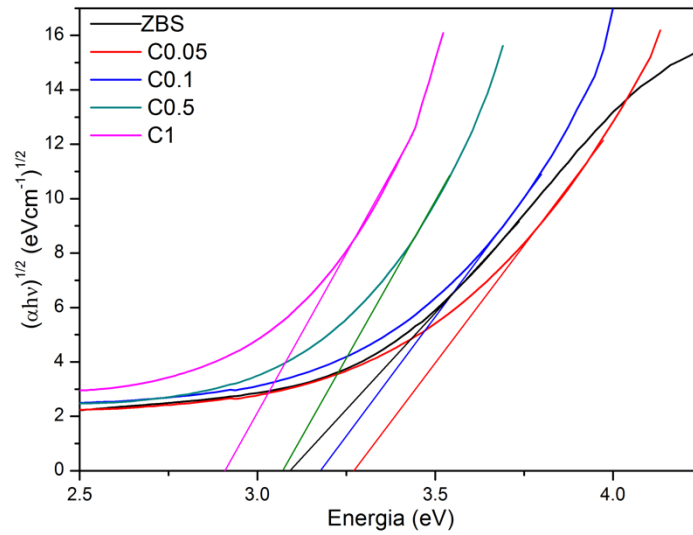


Fig. 6.4 Variação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para determinação do hiato óptico nos vidros da série C.

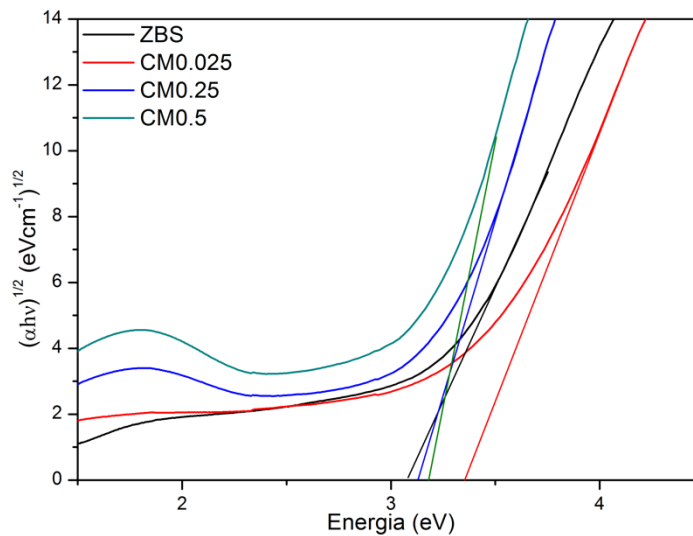


Fig. 6.5 Variação de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função de $h\nu$ para determinação do hiato óptico nos vidros da série CM.