

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE VIDROS SILICATO DE CÁLCIO E SÓDIO

Rebecca Domingues Sales Cândido (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Lucas Meyer Azevedo (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Robson Ferrari Muniz (Coorientador), Antonio Medina Neto (Orientador), e-mail: medina@dfi.uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas e da Terra / Maringá, PR.

Física / Física da Matéria Condensada

Palavras-chave: Vidros ópticos, espectroscopia, propriedades ópticas

Resumo:

Com a proposta de se obter uma nova matriz vítrea, para utilização nas áreas de fotônica e energia fotovoltaica, sintetizamos o vidro silicato de cálcio e sódio (CSS) por processo de fusão/resfriamento. Inicialmente, realizou-se um estudo sobre as condições de preparação do material, estabeleceu-se as diferentes temperaturas de fusão e tratamento térmico, para que a síntese das amostras fosse possível em diferentes concentrações de fluoreto de cálcio. Na segunda etapa foram realizadas as caracterizações das propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e espectroscópicas destas amostras. Foram realizadas medidas de densidade, análise térmica diferencial, índice de refração, espectroscopia de absorção óptica do ultravioleta ao infravermelho e espalhamento Raman. Os resultados comprovaram a obtenção de vidros com o método utilizado, bem como o potencial da matriz sintetizada para as áreas de fotônica e energia fotovoltaica, em particular atuando como matriz hospedeira de íons terras-raras visando a obtenção de materiais fotoluminescentes e conversores espectrais.

Introdução

A história do vidro é muito antiga e sua descoberta é, constantemente, atribuída aos fenícios há cerca de 7000 anos a.C. (Alves, Gimenez e Mazali, 2001). A base desses vidros eram praticamente $\text{Na}_2\text{CaO-SiO}_2$, que é a matriz mais utilizada até hoje nos vidros mais comuns utilizados. Nesse caso, a sílica (SiO_2) é o ingrediente básico denominado formar de rede e o CaO é o modificador de rede. Desde seu descobrimento, esse material desempenhou um papel importante na história. O vidro tem diversas aplicações, entretanto no começo era usado como objetos cortantes, para depois serem objetos domésticos, ornamentais e cotidianos. Só após a segunda guerra mundial que o vidro teve um papel para objetivos científicos e tecnológicos. Nos últimos anos os materiais vítreos vêm atraindo o interesse da comunidade científica, se tornando uma área abrangente na pesquisa de materiais. É atualmente utilizado em dispositivos fotônicos (amplificadores e fibras ópticas) e como meio ativo de emissores de luz (laser e LEDs). A escolha para estas

aplicações é devido, principalmente ao baixo custo de produção, a alta capacidade de incorporação de terras-raras, larga janela de transmissão óptica, durabilidade e estabilidade química e térmica.

Assim, justificam-se os esforços para obtenção de materiais que podem ser diferenciais nessas aplicações, e faz-se necessário a caracterização das propriedades físico-químicas da matriz vítrea. Em particular, neste trabalho, o objetivo foi sintetizar e caracterizar o vidro Silicato de Cálcio e Sódio (CSS), verificando as mudanças nas propriedades físicas devido a substituição parcial de CaO por CaF₂.

Materiais e métodos

Para síntese da nova matriz, os reagentes Carbonato de Sódio (Na₂CO₃) e Carbonato de Cálcio (CaCO₃) foram aquecidos em fornos comerciais para calcinação e obtenção dos Oxidos CaO e Na₂O. Após, todos os reagentes foram misturados nas proporções listadas na tabela 1. As misturas foram homogeneizadas e levadas em cadinho de platina para serem fundidas. Utilizou-se dois fornos comerciais da marca EDG, modelo Mufla 3000 10P, que operam até a temperatura de 1200°C, a temperatura de fusão das amostras variaram de 1100°C á 1200°C. Logo, depois das amostras fundirem, o liquido foi vertido no molde de aço pré-aquecido à temperatura abaixo da temperatura vítrea, sofrendo o processo de choque térmico, método denominado de *melting-quenching* (fusão/resfriamento). Imediatamente após o choque térmico, o material e molde são levados para o segundo forno, para tratamento térmico, e a temperatura é baixada lentamente até ambiente. Após a fusão e tratamento térmico, as amostras foram cortadas e polidas opticamente, para possibilitar a realização das caracterizações.

As medidas de espectrofotometria foram realizadas na região UV-VIS-NIR utilizando um espectrofotômetro comercial (Lambda 1050, Perkin Elmer). Para as medidas de caracterização térmica, Análise Térmica Diferencial (DTA), foi utilizado o equipamento da marca NETZSCH modelo STA 409PC/PG. A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes, utilizando água como meio de imersão, o índice de refração foi determinado pelo método de ângulo de Brewster, utilizando um laser polarizado de He-Ne com comprimento de onda de 633nm. O espalhamento Raman foi medido em um micro-Raman marca Bruker, modelo semterra, com excitação em 532nm.

Tabela 1 – Composição nominal das amostras (mol%)

Sample	CaF ₂	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
5CSS	5,0	50,0	15,0	1,0	29,0
7CSS	7,5	50,0	12,5	1,0	29,0
10CSS	10,0	50,0	10,0	1,0	29,0

Resultados e Discussão

Inicialmente foram realizadas as medidas de análises térmicas (DTA) para obter as temperaturas características do sistema vítreo: temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização e temperatura de fusão. Em particular verificou-se que

a temperatura de transição vítrea ficou entre 440°C e 480°C, mostrando um decréscimo com o aumento da concentração de Fluoreto de Cálcio.

Os valores da densidade e do índice de refração são mostrados na tabela 2, na qual podemos observar o aumento destes parâmetros com o aumento da quantidade de CaF_2 , o que reflete o aumento da polarizabilidade eletrônica com a substituição parcial do óxido de cálcio pelo fluoreto.

Tabela 2 – Densidade e índice de refração para as amostras com diferentes composição (mol%)

Sample	Densidade (g/cm^3) ($\pm 0,02$)	Índice de refração ($\pm 0,005$)
5CSS	2,63	1,420
7CSS	2,67	1,435
10CSS	2,69	1,455

Na figura 1 são apresentados os espectros de transmitância óptica em função do comprimento de onda para as amostras com diferentes composições, na qual podemos observar a larga janela de transparência que se estende do ultravioleta ao infravermelho próximo. Na região entre 300 e 400nm, observa-se uma pequena banda de absorção atribuída ao CaF_2 .

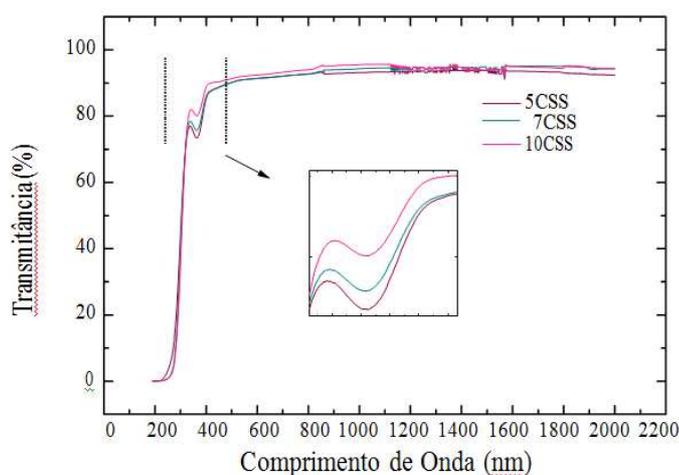


Figura 1 – Espectros de transmitância óptica na região UV-Vis-NIR para as amostras com diferentes composições.

A fim de verificar as mudanças estruturais provocadas pela substituição parcial do CaO pelo CaF_2 , em especial como esta modificam a energia de fônons da matrizes, realizamos medidas de espectroscopia Raman, a qual é mostrada na figura 2. Comparando os espectros Raman de nossas amostras com o vidro comercial soda-lime (linha laranja) é possível verificar o efeito da substituição do SiO_2 . A sílica é um formador de rede, enquanto os óxidos de sódio e cálcio são modificadores. Portanto, essa substituição causa uma quebra nas ligações Si-O-Si , aumentando o número de oxigênios não ligados (NBOs). Como podemos ver, há um aumento significativo na intensidade de espalhamento dos sítios Q^2 comparativamente ao sítio Q^3 , isto é, o número de unidades tetraédricas com dois oxigênios não ligados

umenta drasticamente quando comparados à unidades com apenas um oxigênio não ligados (Muniz, 2016). Outra diferença importante é a ausência da banda em 800cm^{-1} , relacionada ao alongamento Si-O.

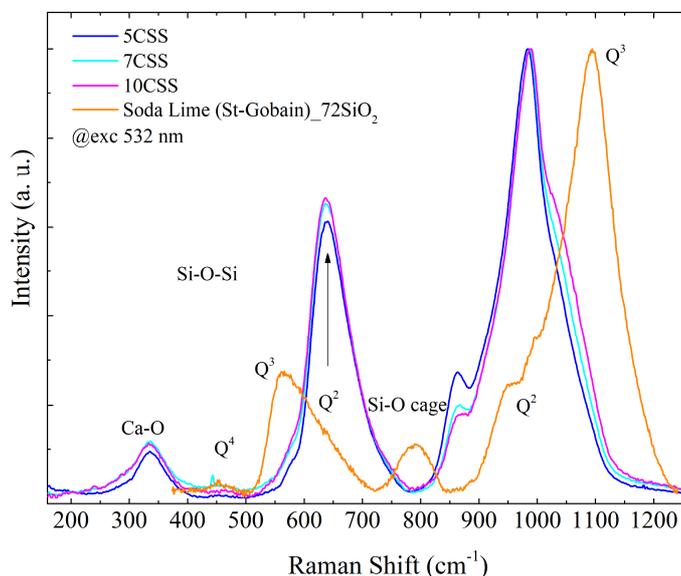


Figura 2 – Espectros Raman para os vidros CSS comparando com o vidro soda lime comercial.

Conclusões

Pode-se concluir que a matriz Silicato de Cálcio e Sódio foi sintetizada com sucesso pelo método utilizado. Além disso, a caracterização das propriedades termo-ópticas mostrou que o material desenvolvido possui potencial para ser aplicado nas áreas de fônica e energia fotovoltaica, em particular atuando como matriz hospedeira de íons terras-raras visando a obtenção de materiais fotoluminescentes e conversores espectrais em toda a região UV-Vis-NIR.

Agradecimentos

Ao CNPq, Finep, Fundação Araucária e Comcap/UEM pelo auxílio financeiro que possibilitou a realização deste trabalho..

Referências

O. L. ALVES, L. F. GIMENEZ, I. O. MAZALI, **Vidros. Química nova na escola (cadernos Temáticos)**, v. 9, p. 1-12, 2001

Muniz, R.F. **Análise de ambiente químico local em rede amorfa e cristalina: O efeito de solicitações mecânicas e térmicas**. 2016. 133f Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, 2016.