



Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física

Thales Alves Faraco

**Estudo das Propriedades Térmicas, Ópticas e Estruturais de
Vidros Fosfato de Silício Dopados com Érbio e Prata para
Aplicação em Telecomunicação**

Juiz de Fora

2015

Thales Alves Faraco

**Estudo das Propriedades Térmicas, Ópticas e Estruturais de Vidros
Fosfato de Silício Dopados com Érbio e Prata para Aplicação em
Telecomunicação**

*Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da Universidade Federal de Juiz de Fora
como requisito para a obtenção do grau de Mestre.*

*Orientadora Acadêmica: Prof^a. Dr^a. Zélia Maria Da
Costa Ludwig.*

Juiz de Fora

2015

Thales Alves Faraco

**Estudo das Propriedades Térmicas, Ópticas e Estruturais de Vidros
Fosfato de Silício Dopados com Érbio e Prata para Aplicação em
Telecomunicação**

*Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da Universidade Federal de Juiz de Fora
como requisito para a obtenção do grau de Mestre.*

Juiz de Fora, 27 de Fevereiro de 2015.

Versão corrigida

Banca examinadora da defesa:

Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF/ Dep. de Física

Dra. Letícia Lucente Campos Rodrigues
Universidade de São Paulo – USP/ IPEN

Dra. Maria José Venezuela Bell
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF/ Dep. de Física

Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima
Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF/ Dep. de Física

Dr. Valdemir Eneias Ludwig
Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ/ Dep. de Física

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcuta)

*À minha família e amigos
Que sempre acreditaram nos
meus sonhos!*

Agradecimentos

É com muita satisfação, que eu gostaria de agradecer a todos que colaboraram e me apoiaram no desenvolvimento e conclusão deste trabalho, pois apesar de ser individual, sempre existem ajudas relevantes, de diferentes formas, as quais devem ser valorizadas. Sendo assim, desejo expressar meus agradecimentos:

À Jesus e a Maria que me deram força interior para superar as dificuldades, iluminando o caminho certo nos momentos difíceis desta caminhada.

À professora Dra. Zélia Maria da Costa Ludwig, pela orientação ao longo desses anos, compartilhando o conhecimento.

Aos meus grandes amigos, os quais foram muito importantes para que mais essa conquista se realizasse. De um modo especial, aos amigos: Me. Aruã Aguiar, Franciele Oliveira, Igor Mazza e Dr. Rodolfo Vieira.

Aos meus familiares, que mesmo distantes, estiveram sempre comigo, através do amor, apoio, compreensão, oração e incentivo.

Aos meus colegas do CPV (Centro de Pesquisa em Vidros) da UFJF, pela boa vontade em ajudar sempre que foi preciso. Com destaque, aos alunos: Daniel Rotmeister, Delvany de Castro, Victor Oliveira e Victor Rocha.

Ao Núcleo Multifuncional de Pesquisas Químicas (NUPEQ) da UFJF, pelas medições de Análise Térmica Diferencial ATD.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, pelas medições de Índice de Refração, Absorção Óptica e Fotoluminescência. Em especial, aos pesquisadores: Dr. Geraldo Silva, Dra. Maria José Bell e Dr. Virgílio dos Anjos.

À UFJF (Universidade Federal de Juiz de Fora) e as agências financiadoras: CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela bolsa de mestrado; CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de Minas Gerais), por terem proporcionado condições, sem as quais esta pesquisa não teria se viabilizado.

Enfim, àqueles que dedicaram seu tempo em prol do meu aprendizado, apresento-lhes meu carinho, meu reconhecimento e meu muito obrigado!

Resumo

Vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes, devido às suas propriedades físicas e químicas, podendo ser aplicados em sistemas ópticos, através da co-dopagem com íons terras raras e nanopartículas metálicas. São apresentados, neste trabalho, a produção pela técnica de fusão/resfriamento e a caracterização de vidros fosfato de silício dopados com trióxido de érbio Er_2O_3 e/ou nitrato de prata $AgNO_3$, para a verificação da influência desses dopantes, quando adicionados à matriz hospedeira, nas propriedades térmica, ópticas e estruturais. As amostras foram submetidas a tratamento térmico e às técnicas de caracterização: Densidade, Índice de Refração Linear (IRL), Análise Térmica Diferencial (ATD), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT); onde através delas e dos cálculos de Judd-Ofelt foi possível mapear características promissoras desses vidros para aplicações tecnológicas, com destaque em telecomunicação: transmissão de dados por fibras ópticas.

Palavras chave: Vidros fosfato de silício, Íons de érbio, Nanopartículas Metálicas de Prata, Absorção Óptica, Fotoluminescência, Parâmetros de Judd-Ofelt Fibra óptica, Telecomunicações.

Abstract

Phosphate glasses are technologically important materials due to their physical and chemical properties and can be applied in optical systems by co-doping with rare earth ions and metallic nanoparticles.

In this work the production by melting and quenching technique and characterization of phosphate silica glasses doped with trioxide erbium and / or silver nitrate are shown, so that can checked the influence of these dopants, when added to the host matrix, in thermal, optical and structural properties.

The samples were subjected to heat treatment and the characterization techniques: Density, Linear Refractive Index (LRI), Differential Thermal Analysis (DTA), optical absorption (OA), steady state photoluminescence (PL) and Time Resolved Photoluminescence (TRPL), where through them and Judd-Ofelt calculations, promising features of these glasses could be mapped for technological applications, especially in telecommunication: data transmission by optical fibers.

Keywords: Silicon Phosphate Glasses, Erbium Ion, Silver Metallic Nanoparticles, Optical Absorption, Photoluminescence, Judd-Ofelt Parameters, Optical Fiber, Telecommunications.

Lista de figuras

Figura 2.1 - Representação bidimensional: (a) de um cristal de composição P_2O_5 e (b) de um vidro de mesma composição.

Figura 2.2 - Variação do volume específico em função da temperatura de uma massa fixa, podendo ocorrer a cristalização ou a vitrificação.

Figura 2.3 - Representação esquemática da diferença de volume entre: a) cristais e b) vidros.

Figura 2.4 - Embrião esférico de raio r .

Figura 2.5 - Variação da energia livre volumétrica, energia livre superficial e barreira termodinâmica homogênea em função do tamanho do embrião.

Figura 2.6 - Embrião semi-esférico formado na superfície de uma impureza.

Figura 2.7 - Tetraedro de fosfato.

Figura 2.8 - Diferentes tipos de tetraedros de fosfato.

Figura 2.9 - (a) Cadeia intacta e (b) ruptura da ponte $P - O - P$ pelo óxido modificador Na_2O , formando um par de oxigênio não pontes $P - O^-$.

Figura 2.10 - Representação esquemática do vidro fosfato de silício desenvolvido nesta pesquisa.

Figura 2.11 - Representação esquemática de uma fibra óptica: a) corte longitudinal e b) corte transversal.

Figura 2.12 - Transmissão do feixe de luz pelo núcleo da fibra óptica, através do fenômeno da Reflexão Total.

Figura 3.1 - Tabela Periódica dos elementos químicos.

Figura 3.2 - Preenchimento dos elétrons no subnível $4f$ do íon de érbio.

Figura 3.3 - Diagrama de níveis de energia do íon de érbio trivalente, indicando as emissões de maior interesse tecnológico, através de uma excitação por laser de $980nm$.

Figura 4.1 - Cálice de Lycurgus em exposição no British Museum - Londres.

Figura 4.2 - Representação esquemática da RPS por uma nanopartícula esférica pequena (oscilação dipolar).

Figura 4.3 - Representação esquemática de uma nanopartícula esférica metálica rodeada por íons terras raras.

Figura 4.4 - Representação esquemática da redução de íons de prata e formação de nanopartículas através do tratamento térmico.

Figura 5.1 - Espectro Eletromagnético.

Figura 5.2 - Possíveis feixes emergentes quando uma amostra sólida é iluminada por um feixe de luz.

Figura 5.3 - Decaimento da intensidade exponencial do feixe incidente em função da distância percorrida no interior da amostra.

Figura 5.4 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

Figura 6.1 - (a) Cadinho de alumina e (b) forno do tipo Mufla.

Figura 6.2 - (a) Balança analítica usada para pesar os reagentes, (b) reagentes sendo pesados e (c) misturados através de um pilão e almofariz.

Figura 6.3 - (a) Dissecador para evitar retenção de umidade na mistura-amostra e (b) forno em funcionamento, aberto após a completa fusão da mistura.

Figura 6.4 - Variação da temperatura do forno em função do tempo durante o processo de fusão.

Figura 6.5 - (a) "Melt" sendo vertido após a completa fusão da mistura-amostra, (b) "melt" prensado por uma chapa de aço inoxidável e (c) vidro já formado.

Figura 6.6 - (a) Equipamento usado para cortar as amostras e (b) amostra sendo cortada pelo disco do equipamento.

Figura 6.7 - (a) Politriz mecânica e (b) amostra sendo polida.

Figura 6.8 - Foto de cada amostra vítrea produzida.

Figura 7.1 - Representação esquemática de um equipamento genérico para a medição da massa aparente das amostras.

Figura 7.2 - (a) Suporte de vidro e (b) aparato montado sob a balança analítica para a determinação da massa aparente das amostras.

Figura 7.3 - Diagrama esquemático de um equipamento genérico do tipo Abbe para as medições de Índice de Refração Linear (IRL).

Figura 7.4 - Refratômetro utilizado para a determinação do Índice de Refração Linear (IRL) das amostras: (a) parte exterior e (b) parte interior onde a amostra é acoplada ao prisma refrator.

Figura 7.5 - Diagrama esquemático de um equipamento genérico para as medições de Análise Térmica Diferencial (ATD).

Figura 7.6 - (a) Equipamento utilizado para a medição de ATD, (b) cadinho de platina e (c) interior do aparelho.

Figura 7.7 - Diagrama esquemático de um espectrofotômetro genérico para as medições de Absorção Óptica (AO).

Figura 7.8 - Equipamentos utilizados para as medições de Absorção Óptica (AO) para operarem na faixa de comprimentos de onda: (a) ultravioleta - visível, (b) infravermelho próximo e (c) infravermelho.

Figura 7.9 - Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro genérico para as medições de Fotoluminescência (FL).

Figura 7.10 - (a) Equipamento utilizado para as medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) e (b) amostra presa no suporte do aparato.

Figura 8.1 - Micrômetro utilizado para medir a espessura de cada amostra.

Figura 8.2 - Densidade calculada para cada amostra dopada com érbio.

Figura 8.3 - Densidade calculada para cada amostra co-dopada com érbio e prata.

Figura 8.4 - Índice de refração para cada amostra dopada com érbio.

Figura 8.5 - Índice de Refração para cada amostra co-dopada com érbio e prata.

Figura 8.6 - Curva de Análise Térmica Diferencial (ATD) obtida para a matriz vítrea, onde a temperatura de transição vítrea, de início de cristalização e de cristalização puderam ser determinadas.

Figura 8.7 - Espectro de Transmitância (UV-Vis, NIR e MIR) da matriz vítrea.

Figura 8.8 - Sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis das amostras dopadas com prata em diferentes temperaturas de tratamento térmico por 1h.

Figura 8.9 - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras dopadas com prata em diferentes temperaturas de tratamento térmico por 1h.

Figura 8.10 - Sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis das amostras dopadas com érbio e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

Figura 8.11 - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras dopadas com érbio e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

Figura 8.12 - Sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis das amostras co-dopadas com érbio e prata e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

Figura 8.13 - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras co-dopadas com érbio e prata e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

Figura 8.14 - Sobreposição dos espectros de absorção MIR de todas as amostras produzidas.

Figura 8.15 - Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 980nm, das amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata.

Figura 8.16 - Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 325nm, das amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata.

Figura 8.17 - Tempo de vida radioativo experimental da transição de 1535nm, através de uma excitação de 980nm, de cada amostra dopada com érbio e co-dopada com érbio e prata.

Figura 8.18 - Número de íons por volume N presente em cada amostra dopada com érbio.

Figura A1 - PrntScr da interface do programa SciLabTM.

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Definições de vidro encontradas em alguns livros publicados.

Tabela 2.2 - Classificação dos óxidos vítreos.

Tabela 3.1 - Conf. eletrônica dos lantanídeos neutros e ionizados sob a forma trivalente.

Tabela 6.1 - Composição química de cada amostra vítrea produzida.

Tabela 6.2 - Tratamento térmico de cada amostra dopada com nitrato de prata.

Tabela 8.1 - Espessura de cada amostra vítrea produzida.

Tabela 8.2 - Massa da amostra no ar, massa aparente e densidade para cada amostra.

Tabela 8.3 - Índice de refração para cada amostra.

Tabela 8.4 - Temperaturas típicas dos vidros para a matriz vítrea.

A Tabela 8.5 - Tempo de vida radioativo experimental da transição de 1535nm, através de uma excitação de 980nm, para cada amostra dopada com érbio e co-dopada com érbio e prata.

Tabela 8.6 - Energia, momento angular de spin total S , angular orbital total L e angular total J relacionados a cada transição (${}^4I_{15/2} \rightarrow$) dos íons de érbio.

Tabela 8.7 - Número de íons por volume N contido em cada amostra dopada com érbio.

A Tabela 8.8 - Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de érbio.

A Tabela 8.9 - Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com érbio.

A Tabela 8.10 - Forças de oscilador calculadas e experimentais associadas às transições (${}^4I_{15/2} \rightarrow$) dos íons de érbio.

A Tabela 8.11 - Probabilidade de emissão radioativa associado à transição de 1535nm dos íons de érbio.

A Tabela 8.12 - Tempo de vida radioativo calculado e eficiência quântica da transição de 1535nm dos íons de érbio, através de uma excitação de 980nm.

Sumário

Capítulo 1 - Introdução e Objetivo.....	16
1.1 - Introdução.....	17
1.2 - Objetivos.....	18
Capítulo 2 - Fundamentos Introdutórios.....	19
2.1 - Definições de Vidro.....	20
2.2 - Cristalização, Vitrificação e Transição Vítreas.....	22
2.3 - Formação dos Vidros.....	25
2.3.1 - Teorias Estruturais.....	26
2.3.2 - Teorias Cinéticas.....	28
2.3.2.1 - Nucleação Homogênea.....	29
2.3.2.2 - Nucleação Heterogênea.....	33
2.4 - Vidros Fosfatos.....	35
2.5 - Fibras Ópticas e Telecomunicações.....	38
Capítulo 3 - Íons Terras Raras.....	43
3.1 - Considerações Iniciais.....	44
3.2 - Elementos do Grupo f.....	44
3.3 - Configuração Eletrônica dos Terras Raras da Série dos Lantanídeos.....	45
3.4 - Acoplamento Russell-Sounders (LS) e Estados Espectroscópicos.....	47
3.5 - Érbio.....	49
Capítulo 4 - Nanopartículas Metálicas.....	52
4.1 - Considerações Iniciais.....	53
4.2 - Ressonância de <i>Plasmon</i> de Superfície (RPS).....	54
4.3 - Interações entre Nanopartículas Metálicas e Íons Terras Raras.....	57
4.4 - Formação de Nanopartículas Metálicas.....	58
4.5 - Prata.....	58
Capítulo 5 - Teoria de Judd-Ofelt.....	60
5.1 - Radiação Eletromagnética.....	61
5.2 - Lei de Lambert - Beer (Absorção).....	62
5.3 - Fotoluminescência (Emissão).....	65
5.4 - Teoria de Judd-Ofelt.....	67
Capítulo 6 - Produção das Amostras Vítreas.....	72
6.1 - Composição Química.....	73

6.2 - Preparação, Pesagem, Secagem, Fusão e Polimento.....	74
6.3 - Tratamento Térmico.....	79
6.4 - Foto das Amostras.....	80
Capítulo 7 - Caracterização das Amostras.....	81
7.1 - Densidade.....	82
7.2 - Índice de Refração Linear (IRL).....	85
7.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD).....	88
7.4 - Absorção Óptica (AO).....	91
7.5 - Fotoluminescência.....	93
7.5.1 - Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL).....	94
7.5.2 - Luminescência Resolvida no Tempo (FLRT).....	95
Capítulo 8 - Resultados e Discussões.....	97
8.1 - Inspeção Visual e Espessura das Amostras.....	98
8.2 - Resultados das Medições de Densidade.....	99
8.3 - Resultados das Medições de Índice de Refração Linear (IRL).....	101
8.4 - Resultados da Medição de Análise Térmica Diferencial (ATD).....	104
8.5 - Resultados das Medições de Absorção Óptica (AO).....	106
8.6 - Resultados das Medições de Fotoluminescência (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT).....	113
8.7 - Resultados dos Cálculos de Judd-Ofelt.....	118
Capítulo 9 - Conclusão e Perspectivas Futuras.....	125
9.1 - Conclusões.....	126
9.2 - Perspectivas Futuras.....	128
Apêndice A - Programa SciLab™.....	129
Referências Bibliográficas.....	131

Capítulo

1

Introdução e Objetivo

1.1 - Introdução

Seja qual for a necessidade, quase sempre é possível vir a utilizar os vidros nos mais diferentes contextos. Basta, para isto, olhar ao redor para verificar quão grande é a sua onipresença.

Os chamados vidros naturais (*obsidian* e *tektites*) podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente, como nas erupções vulcânicas [ALVES et al., 2001].

Como ocorre com grande parte dos materiais ditos antigos, o início da fabricação de vidros pelo homem é incerto. Peças de vidro foram descobertas no antigo Egito, que datam de 3000 *a.C.* Não obstante, há indícios de que a sua descoberta e manufatura provêm da Mesopotâmia, há aproximadamente 4500 *a.C.* Esses vidros eram basicamente constituídos de $Na_2CaO - SiO_2$, composição que ainda hoje é usada nas indústrias vidreiras [ALVES et al., 2001; ARAÚJO, 1998].

A arte vidreira teria sido difundida através do Egito e da Mesopotâmia, sendo desenvolvida e consolidada em todos os continentes ao longo dos anos: com a descoberta da técnica de sopragem, a utilização de moldes de madeira, melhoramento dos fornos, fabricação de vidros planos, incolores, espelhos, etc [ALVES et al., 2001].

O vidro, nos últimos tempos, tem despertado grande interesse nos pesquisadores pelas propriedades que esboça e pela sua aplicabilidade, que é a mais diversificada possível. No início, foi utilizado como objeto de corte e armamento, passando por objetos ornamentais, utilitários pessoais e domésticos, lentes e, finalmente, chegando à tecnologia como matéria prima das modernas fibras óticas, dentre tantas outras aplicações tecnológicas [ARAÚJO, 1998].

O emprego de vidros para transmissão de dados, através de um sistema óptico (fibras óticas) tem sido vantajoso em telecomunicação, pois apresenta perda de energia por quilômetro inferior a de sistemas com cabos coaxiais, guias de ondas ou transmissão pelo espaço livre. Apresenta, ainda, menor peso, maior flexibilidade mecânica, menor espaço para instalação, menor custo de transporte e armazenagem, entre outras vantagens [RIBEIRO J.A., 1999].

Atualmente, muitas pesquisas estão concentradas nos vidros à base de óxidos, utilizando processos tradicionais de fusão/resfriamento, assim como a deste trabalho. Porém, nos últimos 20 anos, foram desenvolvidos novos processos de

fabricação de vidros, como o processo sol-gel em que não se utiliza a fusão, por exemplo. No que se diz respeito às outras famílias de vidros que não são formados por óxidos, têm sido objeto de estudo os vidros haletos, calcogenetos e calcohaletos [ALVES et al., 2001].

Em função de características únicas dos elementos terras raras (principalmente as espectroscópicas e magnéticas), muitos têm sido os esforços no intuito de se construírem sistemas ópticos através da inserção (dopagem) de íons terras raras em matrizes vítreas, por exemplo. Entretanto, a incorporação de nanopartículas metálicas (NPs) em vidros dopados com íons terras raras (co-dopagem), tem sido utilizada como uma valiosa estratégia para melhorar o rendimento da luminescência destes mesmos íons [MARTINS et al., 2005; PIASECKI et al., 2010; RIBEIRO, C.T.M. et al., 1998].

Os vidros fosfato de silício desta pesquisa são ótimos hospedeiros de íons terras raras e de nanopartículas metálicas. Apresentam, ainda, resistência e características ópticas superiores aos dos vidros fosfatos já existentes. São vidros com características promissoras para aplicação em Telecomunicação: transmissão de dados por fibras ópticas.

Mesmo com tudo o que se sabe sobre vidros atualmente, ainda há muito a aprender sobre os mecanismos microscópicos que estão por trás de suas intrigantes propriedades físicas e químicas.

1.2 - Objetivos

Este trabalho tem como objetivo, produzir vidros fosfato de silício sem dopantes e dopados com érbio e/ou prata, para investigar as suas propriedades térmicas, ópticas e estruturais; buscando, assim, aplicações tecnológicas (com ênfase em telecomunicação).

Esse estudo é fundamentado nas técnicas de caracterização: Densidade, Índice de Refração Linear (IRL), Análise Térmica Diferencial (ATD), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT).

Capítulo

2

Fundamentos

Introdutórios

***-Abordagens importantes
sobre vidros***

2.1 - Definições de Vidro

Basicamente, foi Michael Faraday (1830) quem realizou as primeiras pesquisas sobre vidros, o qual definiu vidros como sendo materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias, do que um composto em si.

Inicialmente, as definições sobre vidros estavam relacionadas com o conceito de viscosidade em sólidos, uma vez que eles eram preparados exclusivamente por fusão/resfriamento. Define-se sólido, pelo critério de viscosidade, como sendo um material rígido e que não escoar sob a influência de forças moderadas. Quantitativamente, um material com viscosidade maior do que $10^{15}P$ (*Poise*) é, portanto, um sólido. Baseado nesse conceito foi definido vidro como sendo um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização.

Lebedev (1921) propôs a hipótese do Cristalito, que considerava um vidro como um fundido comum, consistindo de cristais altamente dispersos. Esta hipótese levava em conta a inter-relação entre as propriedades e a estrutura interna dos vidros, definição descartada mais tarde com os métodos de análises estruturais, baseados na difração de raios-X.

A base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento foi firmada por Zachariasen (1932), que propôs que o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade; e que as forças interatômicas eram comparáveis as do cristal correspondente. Segundo ele, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional é o que diferencia o cristal de um vidro.

A *Figura 2.1 (a)* ilustra uma representação bidimensional de um arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição P_2O_5 , enquanto a *(b)* mostra a rede desordenada do vidro para o mesmo composto, onde é possível observar a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance.

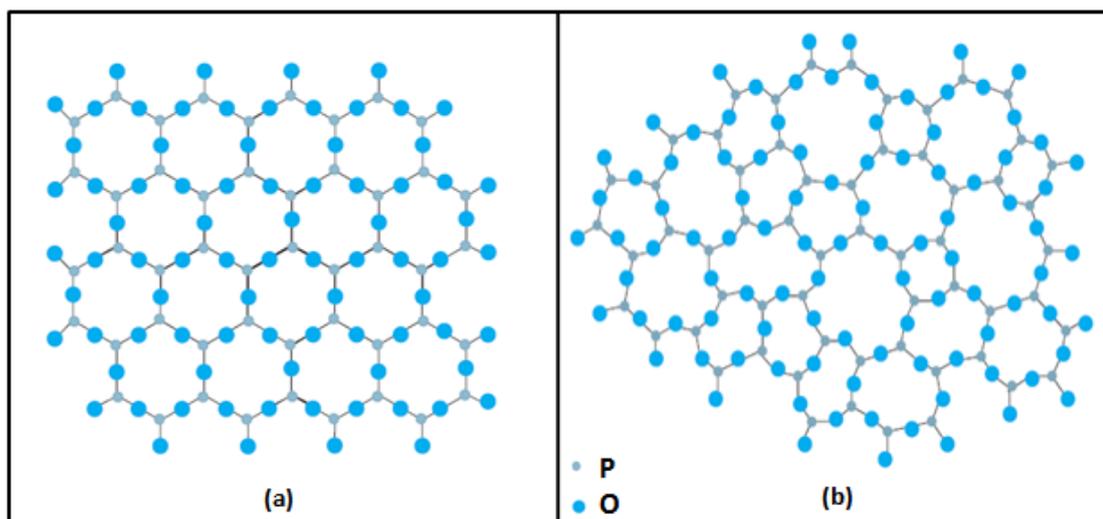


Figura 2.1 - Representação bidimensional: (a) de um cristal de composição P_2O_5 e (b) de um vidro de mesma composição [ALVES et al., 2001].

Ao englobar a hipótese da rede aleatória de Zachariasen ao conceito de vidro aceito na época, foi possível chegar à definição de que o vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional com ausência de simetria e periodicidade.

A natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidros e eles podem ser formados por um grande número de processos, como por exemplo, fusão/resfriamento, deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons, processo sol-gel, entre outros.

Diferentes definições têm surgido nos livros-texto e na literatura científica. A Tabela 2.1 traz de maneira resumida, algumas das definições encontradas.

Tabela 2.1 - Definições de vidro encontradas em alguns livros publicados [ALVES et al., 2001].

Definições de Vidro	
Autor	Definição
Elliott (1990)	“Vidros são materiais amorfs que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”.
Zarzycki (1991)	“Um vidro é um sólido não cristalino, exibindo o fenômeno de transição vítrea”.

Doremus (1994)	“Vidro é um sólido amorfo”.
Varshneya (1994)	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido não cristalino ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica”.
Shelby (1997)	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro”.

De acordo com Gupta (1995), as definições resumidas na *Tabela 2.1* são imprecisas, na medida em que consideram como vidros os sólidos amorfos. Os vidros e os sólidos amorfos, segundo ele, seriam duas classes distintas de materiais não cristalinos, uma vez que apresentam diferenças, tanto do ponto de vista topológico, como do termodinâmico.

Portanto, não há uma definição que seja unânime entre os cientistas. O que se pode afirmar é o seguinte: vidro é um sólido não cristalino, com ausência de simetria e periodicidade translacional a longo alcance e que exibe o fenômeno de transição vítrea; podendo ser obtido a partir de qualquer material (inorgânico, orgânico ou metálico) e formado através de qualquer técnica de preparação apropriada (fusão/resfriamento, sol-gel, deposição química de vapor, entre outras) [ALVES et al., 2001].

2.2 - Cristalização, Vitrificação e Transição Vítrea

No processo de preparação e caracterização do vidro, um parâmetro importante a ser considerado é a temperatura de transição vítrea T_g [ARAÚJO, 1997].

A *Figura 2.2* representa um gráfico da variação de volume de uma massa fixa em função da temperatura [AKERMAN, 2000].

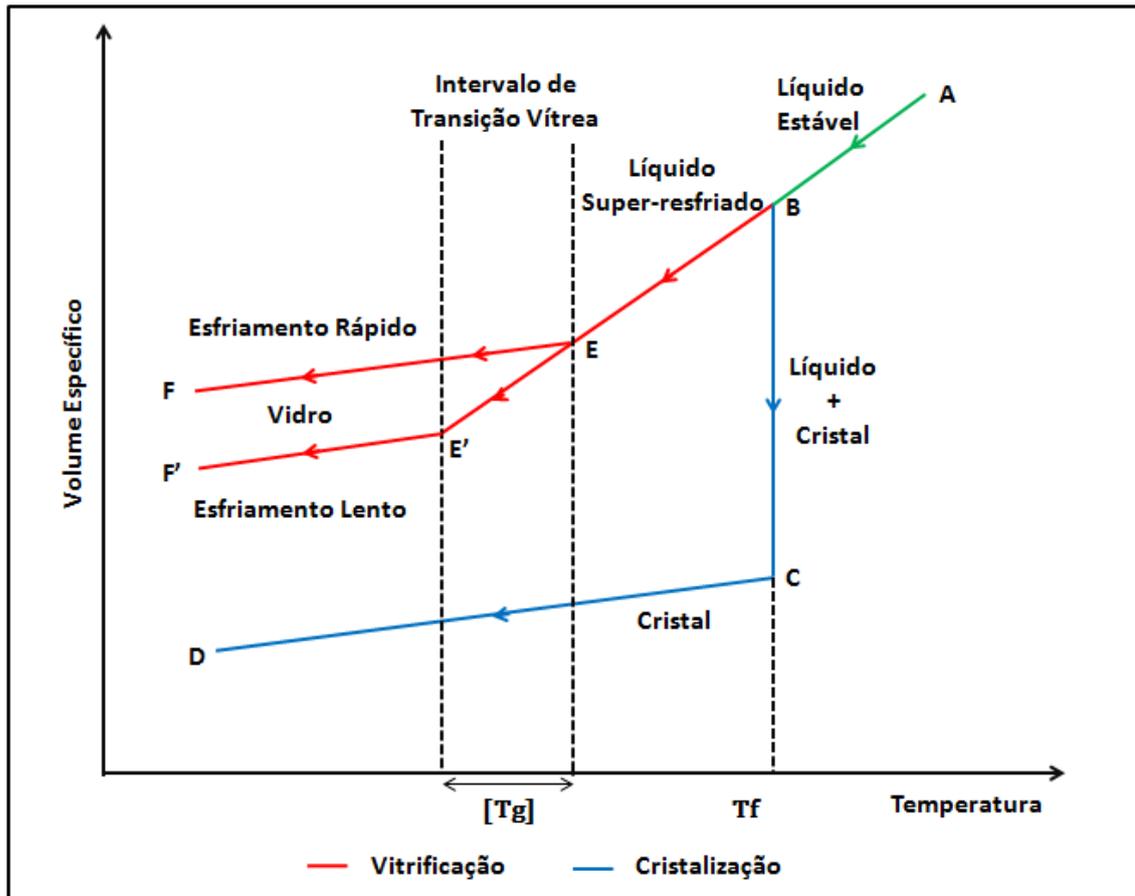


Figura 2.2 - Variação do volume específico em função da temperatura de uma massa fixa, podendo ocorrer a cristalização ou a vitrificação [AKERMAN, 2000].

No ponto **A**, o material é um líquido estável. À medida que ele se resfria até chegar à sua temperatura de fusão T_f (ponto **B**) (que neste caso, pode ser dita de solidificação), se contrai; pois quanto menor a temperatura, menor é a agitação de suas moléculas. Assim sendo, uma mesma massa passa a ocupar um volume menor, o que aumenta a sua densidade.

Ao chegar ao ponto **B**, o material pode cristalizar-se ou vitrificar-se. Se o líquido for resfriado lentamente, na temperatura de fusão T_f (ponto **B**) ocorrerá uma enorme redução de volume, pois as moléculas que antes estavam soltas, deslocando umas sobre as outras (característica do estado líquido), passam a se ordenar na forma de cristais, pois houve tempo para que isto ocorresse.

Após a completa cristalização do material, ele irá se encontrar no ponto **C**. A continuação no resfriamento, novamente ocasiona uma redução ainda maior no agitação das moléculas, que se traduz em diminuição de volume, aumentando a densidade [AKERMAN, 2000].

Ao voltar na temperatura de fusão T_f (ponto **B**) e supondo que o resfriamento tenha sido feito rapidamente, obtém-se um líquido super-resfriado, onde a mobilidade das moléculas fica comprometida. A redução de volume somente continua devido à diminuição do agitação térmico. Neste caso, o líquido super-resfriado mantém a mesma taxa de contração no volume do líquido inicial [AKERMAN, 2000; ARAÚJO, 1997].

À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade. Chega-se a um momento (ponto **E**), a partir do qual a viscosidade é tão alta, que impossibilita qualquer movimentação das moléculas e, portanto, a cristalização. A partir deste ponto **E**, o material embora continue com a característica de um líquido, isto é, suas moléculas amontoadas ao acaso sem um arranjo definido, ele passa a se comportar semelhantemente ao sólido cristalino. A temperatura de transição vítrea T_g é justamente este ponto **E**. Esta é uma temperatura característica dos vidros, definindo a passagem do estado viscoelástico (gomoso) para o estado vítreo. Abaixo dele, o comportamento do material é de um sólido, que é o vidro. Acima dele, o comportamento é de um líquido. Porém, na passagem por este ponto **E**, não houve uma transformação como a cristalização que ocorre na temperatura de fusão, o que ocorre é uma mudança de fase [ALVES et al., 2001; AKERMAN, 2000; ARAÚJO, 1997].

Para obter um vidro pela técnica de fusão/ resfriamento, precisa-se ter um líquido fundido, que tenha a característica de ser viscoso e que apresente o fenômeno da transição vítrea [AKERMAN, 2000].

Ao contrário do que ocorre com a T_f a pressão constante, a posição da T_g varia com a taxa de resfriamento. Um “muito rápido resfriamento” desloca a T_g para temperaturas mais altas (ponto **E**), enquanto que um resfriamento “menos rápido” a desloca para temperaturas mais baixas (ponto **E'**). Por essa razão, é preferível definir T_g como uma faixa, intervalo de transição vítrea $[T_g]$, como mostra a *Figura 2.2* [ARAÚJO, 1997].

É interessante ressaltar, que a reta **CD** tem menor inclinação que a **AB**, pois no estado sólido, os átomos arranjados na forma de cristais têm menor liberdade de movimentação que no estado líquido.

Pode ser observado pela *Figura 2.2*, que o vidro ocupa um volume maior que a de um cristal de mesma composição química, pois suas moléculas estão

“bagunçadas”, enquanto que no cristal estão bem organizadas [AKERMAN, 2000]. A representação esquemática da *Figura 2.3* ilustra com clareza essa diferença de volume, em que cada “tijolinho” corresponde a uma unidade formadora do material (vidro ou cristal).

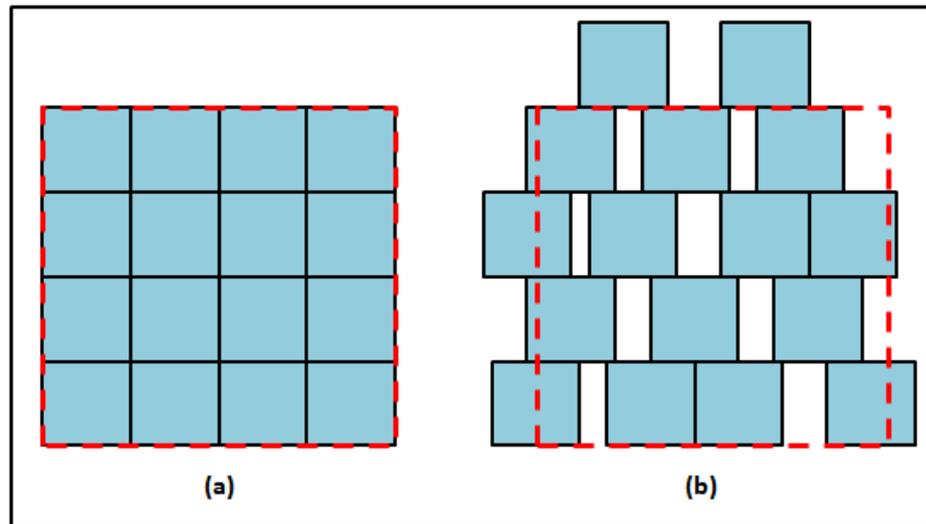


Figura 2.3 - Representação esquemática da diferença de volume entre: a) cristais e b) vidros.

As temperaturas T_g e T_f podem ser obtidas através da técnica de Análise Térmica Diferencial (ATD), que será discutida no *Capítulo 7*.

2.3 - Formação dos Vidros

Uma das questões intrigantes, no que se refere à existência dos vidros, é porque certas substâncias têm mais facilidade em se apresentarem no estado vítreo do que outras. Para resolver tal questionamento, várias teorias foram desenvolvidas. Duas abordagens diferentes governaram o estabelecimento das diversas teorias:

- Teorias Estruturais: Procurou-se explicar a capacidade de formação vítrea a partir de características químicas e estruturais dos formadores vítreos, (geometria das entidades que constituem o vidro, forças de ligação, etc);
- Teorias Cinéticas: Voltou-se para a formação vítrea, como sendo uma capacidade de qualquer material, desde que hajam condições adequadas para evitar a cristalização. É uma teoria mais moderna [ALVES et al., 2001].

2.3.1 - Teorias Estruturais

Devido à grande diversidade de substâncias que formam vidro, é difícil encontrar critérios que podem ser aplicadas igualmente em todos os casos. Devido à sua importância prática, os vidros óxidos ganharam uma atenção especial.

Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e também por raciocínio empírico, Zachariasen (1932) estabeleceu um conjunto de regras que causou impacto substancial nas pesquisas sobre vidros.

Sua análise foi baseada nas seguintes considerações:

- As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais deveriam ser similares, devido às propriedades mecânicas semelhantes dos dois tipos de sólidos.
- Assim como os cristais, os vidros apresentam uma estrutura tridimensional estendida. Entretanto, a difratograma de raios-X mostra que a estrutura dos vidros não é simétrica e periódica como a dos cristais (*Figura 2.1*).

Zachariasen supôs que os formadores vítreos possuem uma energia interna um pouco maior no estado vítreo, do que no estado cristalino.

A estrutura pode ser analisada em termos de poliedros de coordenação, aos quais os cátions estão rodeados por um número variado de íons de oxigênio. Zachariasen admitiu que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados nos cristais, também deveriam ocorrer nos vidros, porém, com orientações variáveis entre si.

Após exames sistemáticos de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen demonstrou que um óxido simples A_mO_n formador de vidro, deve satisfazer às seguintes regras:

- 1) O número de oxigênios em torno do átomo A deve ser pequeno;
- 2) Um átomo de oxigênio não é ligado a mais de dois átomos A ;
- 3) O poliedro de oxigênio compartilha apenas vértices;
- 4) Pelo menos três vértices de cada poliedro de oxigênio devem ser compartilhados [ZARZYCKI, 1991].

Os óxidos A_2O e AO não satisfazem as regras de Zachariasen, sob nenhuma condição. Consequentemente, não são capazes de formar vidro. É por isso, que o óxido de sódio (NaO) não forma vidro, por exemplo.

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas pelos óxidos: A_2O_3 , quando os átomos de oxigênio formam triângulos ao redor de cada átomo A ; A_2O_5 e AO_2 , quando os oxigênios formam tetraedros ao redor de cada átomo A ; AO_3 , A_2O_7 e AO_4 , quando os oxigênios formam octaedros ao redor de cada átomo A ; e AO_4 , quando os oxigênios formam cubos ao redor de cada átomo A [ZACHARIASEN, 1932].

No caso das diferentes formas cristalinas do dióxido de silício SiO_2 (Cristobalita, Quartzo, Tridimita), a estrutura é formada por tetraedros $[SiO_4]^{-4}$ unidos pelos vértices. Já no caso do SiO_2 vítreo, a estrutura é formada pelos mesmos tetraedros $[SiO_4]^{-4}$ unidos pelos vértices, porém, com orientações variáveis entre si [ZARZYCKI, 1991].

Zachariasen introduziu três termos para designar os óxidos vítreos:

- Formadores Estruturais: óxidos que participam diretamente da estrutura vítrea, formando vidros [ARAÚJO, 1997].
- Deformadores ou modificadores: óxidos que não formam vidros, mas são capazes de romper as ligações pontes entre os poliedros de oxigênio, o que faz com que a cadeia vítrea se abra, permitindo a inserção de um óxido modificador e/ou dopante, como será visto com mais detalhe na Sessão 2.4 deste Capítulo [ALVES et al., 2001; ARAÚJO, 1997].
- Intermediários: óxidos que não formam vidros com facilidade, mas que misturados aos formadores típicos podem substituí-los na rede [ALVES et al., 2001].

Os óxidos alcalinos são utilizados como fundentes, pois diminuem a viscosidade do vidro, devido à quebra de ligações ponteantes [AKERMAN, 2000].

Zachariasen também sugeriu que os cátions modificadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e se distribuem ao acaso [ARAÚJO, 1997].

A *Tabela 2.2* classifica os principais óxidos de maior importância prática [ZARZYCKI, 1991].

Tabela 2.2 - Classificação dos óxidos vítreos [ZARZYCKI, 1991].

Classificação dos Óxidos Vítreos		
Formadores	Modificadores ou Deformadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	MgO	CdO
As_2O_3	CaO	TiO_2
As_2O_5	BaO	
V_2O_5		

Apesar das falhas da teoria de Zachariasen, ela se tornou a teoria estrutural mais importante e fundamental para o estudo da maiorias dos vidros óxidos, incluindo os vidros produzidos neste trabalho.

2.3.2 - Teorias Cinéticas

A habilidade para a formação vítrea, do ponto de vista cinético, pode ser compreendida como a medida da relutância do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido, isto é, uma competição entre a velocidade de cristalização e de resfriamento [ALVES et al., 2001].

A cristalização em vidros envolve dois processos:

- Processo de nucleação: caracterizada pelo aparecimento de pequenas regiões com arranjo ordenado de átomos ou de moléculas (embriões);
- Processo de crescimento: essas regiões, após se estabilizarem como núcleos da nova fase, crescem formando cristais [MANRICH et al., 1992].

É importante ressaltar, que esses embriões apresentam flutuações constantes no tamanho e são criados e destruídos de acordo com flutuações estruturais produzidas por agitação térmico. Entretanto, existe certo tamanho crítico do embrião, a partir do qual passa a ser chamado de núcleo, inaugurando uma nova fase cristalina [ARAÚJO, 1998].

Se não houver núcleos presentes na matriz hospedeira, não ocorre o processo de cristalização. Isto é, o processo de nucleação é essencial, já que o processo de cristalização só se desenvolve quando o seu início é propiciado.

A viscosidade dos fundidos é claramente um fator importante na formação vítrea, pois a cristalização será fortemente impedida se o fundido apresentar uma viscosidade alta na temperatura de fusão ou uma variação rápida na viscosidade com a temperatura [ALVES et al., 2001; MANRICH et al., 1992].

Existem dois tipos básicos de nucleação que podem ocorrer: nucleação homogênea e nucleação heterogênea [MANRICH et al., 1992].

2.3.2.1 - Nucleação Homogênea

A nucleação homogênea ocorre em alguns materiais altamente puros. No processo de resfriamento, o próprio movimento aleatório dos átomos ou moléculas resulta no ordenamento dos mesmos, sendo que a condição necessária para que isto ocorra, é que todo o elemento de volume da fase inicial seja estruturalmente, quimicamente e energeticamente idêntico [ARAÚJO, 1998; MANRICH et al., 1992].

A *Figura 2.4* mostra uma representação esquemática de um embrião esférico de raio r .

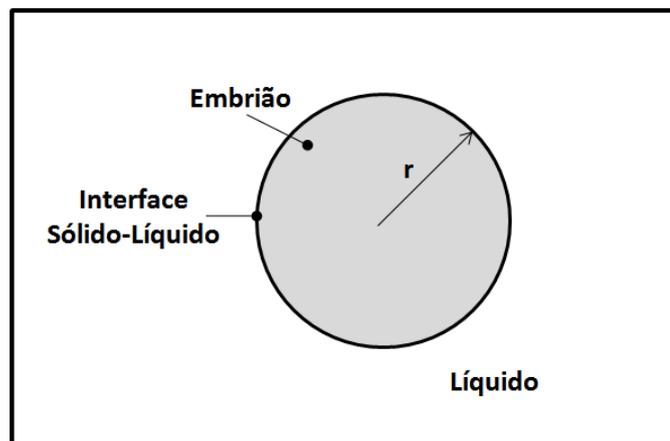


Figura 2.4 - Embrião esférico de raio r [MANRICH et al., 1992].

A cristalização, neste caso, está restrita à barreira termodinâmica homogênea $W_{hom}(r)$. Ela é o resultado da soma de dois fatores: diminuição da energia livre volumétrica por unidade de volume ΔG_V e aumento da energia livre superficial específica σ ; devida a interface embrião/matriz:

$$W_{hom}(r) = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (2.1)$$

A energia livre volumétrica ΔG_V da fase cristalina é menor do que a da fase líquida (matriz). Portanto, $\Delta G_V < 0$ e o 1º termo da *Equação 2.1* diminui com r^3 . Já a energia livre superficial específica da interface embrião/matriz σ é sempre positiva. Então, o 2º termo da equação aumenta com r^2 . Desta forma, como resultado da soma dos dois termos, $W_{hom}(r)$ apresenta um valor máximo W_{hom}^c em r_c (raio crítico), como mostra o gráfico da *Figura 2.5*.

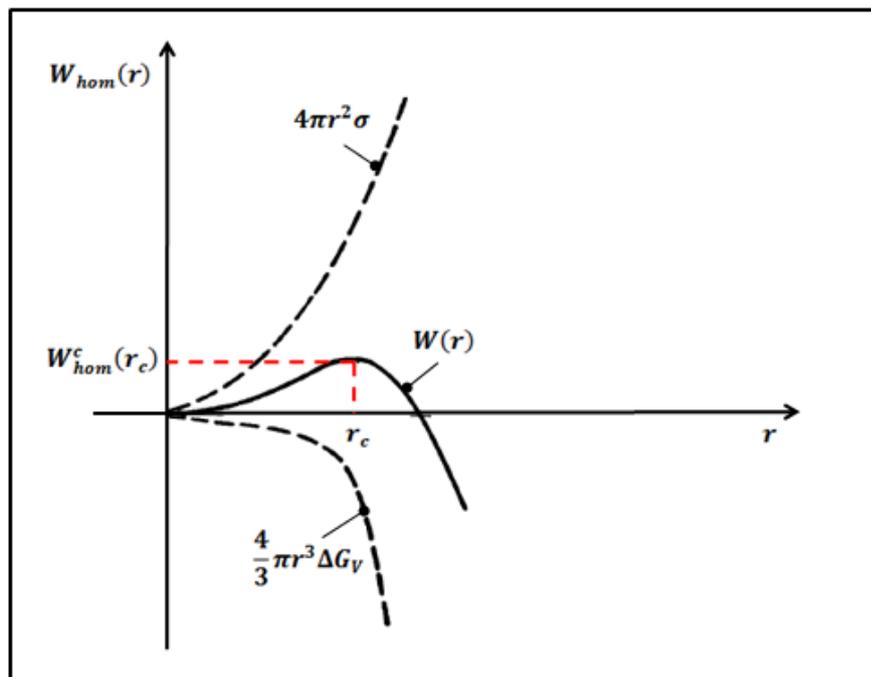


Figura 2.5 - Variação da energia livre volumétrica, energia livre superficial e barreira termodinâmica homogênea em função do tamanho do embrião [MANRICH et al., 1992].

Pelo gráfico da *Figura 2.5*, pode ser observado que para embrião com $r < r_c$, qualquer crescimento posterior provocaria um aumento na barreira termodinâmica homogênea $W_{hom}(r)$, de forma que este embrião acaba fundindo-se novamente. O crescimento só é possível para embrião com raio mínimo igual ao raio crítico $r \geq r_c$ (Somente então, o embrião é chamado de núcleo da nova fase), uma vez que o seu crescimento propicia a diminuição no valor da $W_{hom}(r)$.

Pode ser notado que o valor máximo da $W_{hom}(r)$ corresponde ao ponto em que a sua derivada primeira se anula. Desta forma, é possível determinar o valor do raio crítico r_c :

$$\left. \frac{d}{dr} W_{hom}(r) \right|_{r=r_c} = 0$$

$$4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \sigma \Big|_{r=r_c} = 0$$

Assim,

$$r_c = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V} \quad (2.2)$$

A barreira termodinâmica homogênea $W_{hom}(r)$ para a formação do embrião de tamanho crítico (núcleo) é obtida substituindo-se a *Equação 2.2* em *2.1*:

$$W_{hom}^c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.3)$$

O valor do raio crítico r_c varia com o super-resfriamento ($\Delta T = T_f - T$). Isto é, quanto mais rápido for feito o resfriamento do fundido, menor será o tamanho crítico do núcleo r_c , uma vez que a diferença da energia livre volumétrica ΔG_V entre o líquido e o sólido será maior.

A taxa de nucleação homogênea I é definida como o número de núcleos formados por unidade de volume e tempo, podendo ser expressa pela seguinte relação:

$$I = A \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (2.4)$$

onde A é uma constante, E a energia de ativação para a transformação líquido-sólido, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

A energia de ativação E é uma combinação de W^c (barreira termodinâmica para a formação do núcleo de raio crítico) e ΔG_D (barreira cinética para a nucleação, ou seja, a energia de ativação para o transporte dos átomos e moléculas através da interface líquido-núcleo). Logo:

$$I = 2Nv \cdot e^{-\frac{(\Delta G_D + W^c)}{kT}} \quad (2.5)$$

onde N é o número de moléculas da fase cristalina por unidade de volume e ν é a frequência de vibração.

O rearranjo molecular na nucleação pode ser descrito pelo coeficiente de difusão D , relacionando-o com a viscosidade η , através da equação de Stokes-Einstein:

$$D = \nu \lambda^2 e^{\frac{-\Delta G_D}{kT}} = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta} \quad (2.6)$$

onde λ é a distância do salto (da ordem de dimensões atômicas):

$$\lambda = \nu^{\frac{1}{3}} \quad (2.7)$$

Finalmente, combinando as *Equações 2.5 e 2.6*, obtém-se:

$$I = \frac{2NkT}{3\pi\lambda^3\eta} \cdot e^{\frac{-W^c}{kT}} \quad (2.8)$$

Pela Teoria Clássica da Nucleação (TCN), a energia livre superficial σ é constante e independente tanto da temperatura, quanto do tamanho do núcleo. Além disso, a TCN assume que σ é igual à apresentada por um cristal de tamanho infinito. Portanto, $\sigma = \sigma_\infty$ e é dada pela equação empírica:

$$\sigma_\infty = \alpha \frac{\Delta H}{N_A V^{\frac{2}{3}}} \quad (2.9)$$

onde α é um coeficiente de proporcionalidade (determinado experimentalmente), ΔH a entalpia de fusão, N_A o número de Avogadro e V o volume molecular.

Considerando que a energia de ativação para difusão é similar à de fluxo viscoso e que $\sigma = \sigma_\infty$, a *Equação 2.8* pode ser escrita na forma:

$$I = \frac{A}{\eta} \cdot e^{\frac{-W^c}{kT}} \quad (2.10)$$

onde

$$A = \frac{2NV^{\frac{1}{3}}(kT\sigma_{\infty})^{\frac{1}{2}}}{3\pi\lambda^3} \quad (2.11)$$

Fazendo $\sigma = \sigma_{\infty}$ na *Equação 2.3*, obtêm-se:

$$W_{hom}^c = \frac{16\pi\sigma_{\infty}^3}{3\Delta G_V^2} \quad (2.12)$$

Finalmente, substituindo as *Equações 2.12, 2.11* em 2.10, obtêm-se a equação para a taxa de nucleação homogênea I . Os cálculos podem ser encontrados na literatura [MANRICH et al., 1992].

A Teoria Clássica de Nucleação (TCN) foi modificada por Manrich e Zanotto, na medida em que eles consideraram a energia livre superficial específica da interface embrião/matriz σ como uma variável dependente do tamanho da superfície interfacial, isto é, do tamanho do núcleo $\sigma = \sigma(r)$. Os cálculos podem ser encontrados na literatura [MANRICH et al., 1992].

2.3.2.2 - Nucleação Heterogênea

Na nucleação heterogênea, o processo de ordenamento é catalisado pela presença de heterogeneidades, as quais podem ser as mais variadas possíveis (imperfeições, impurezas, materiais introduzidos, entre outras). Ocorre, preferencialmente, através das interfaces em direção ao centro da matriz [ARAÚJO, 1998; MANRICH et al., 1992].

Na prática, a nucleação heterogênea ocorre com muito mais frequência do que a nucleação homogênea.

Um embrião, que se forma sobre a superfície de uma impureza, atinge o raio crítico r_c com menores quantidades de átomos ou moléculas, apresentando um menor aumento da energia livre superficial (energia associada à formação desta superfície).

A *Figura 2.6* traz uma representação esquemática de um embrião semi-esférico que se forma sobre a superfície de uma impureza.

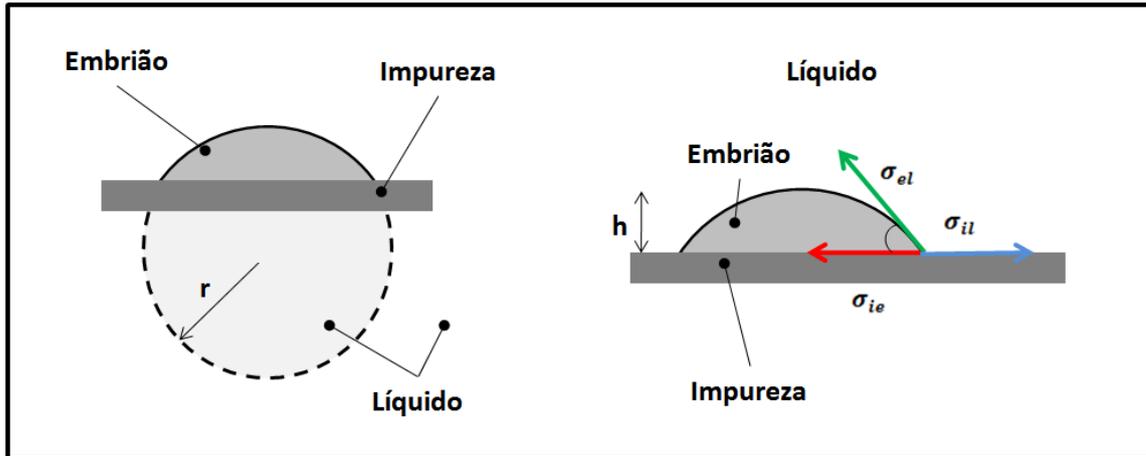


Figura 2.6 - Embrião semi-esférico formado na superfície de uma impureza [MANRICH et al., 1992].

Portanto, a barreira termodinâmica heterogênea $W_{het}(r)$ é reduzida pela presença de superfícies facilmente "molhadas" pelo líquido e pelo sólido. É plausível expressar $W_{het}(r)$ pela seguinte equação:

$$W_{het}(r) = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h) \Delta G_V + A_{el} \sigma_{el} + \pi r^2 \sigma_{ie} - \pi r^2 \sigma_{il} \quad (2.13)$$

onde A_{el} é a área da superfície na interface embrião-líquido, r o raio do embrião e σ_{el} , σ_{ie} e σ_{il} são as tensões superficiais nas interfaces embrião-líquido, embrião-impureza e impureza-líquido, respectivamente.

Pela representação esquemática da *Figura 2.6*:

$$\sigma_{el} \cos \theta = \sigma_{il} - \sigma_{ie} \quad (2.14)$$

Substituindo a *Equação 2.14* em 2.13, obtém-se:

$$W_{het}(r) = V \Delta G_V + A_{el} \sigma_{el} - \pi r^2 \sigma_{el} \cos \theta \quad (2.15)$$

Na nucleação heterogênea, o valor de σ_{el} é bem menor do que σ na nucleação homogênea, de forma que o tamanho crítico do núcleo é também menor [MANRICH et al., 1992].

2.4 - Vidros Fosfatos

Vidros a base de sílica, isto é, de dióxido de silício (SiO_2) são denominados silicatos, aqueles a base de trióxido de boro (B_2O_3) são os chamados boratos. Sendo assim, os vidros germanatos são a base de dióxido de germânio (GeO_2) e os fosfatos são formados pelo pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Vidros fosfatos são materiais tecnologicamente importantes, pois apresentam maior coeficiente de expansão térmica, maior condutividade elétrica, menor temperatura de fusão e de transição vítrea, quando comparados a vidros silicatos e boratos, por exemplo. Estes vidros têm um potencial considerável para aplicação em transmissão de dados ópticos, baterias de estado sólido, sensores e tecnologias a laser. São ótimos hospedeiros de íons terras-raras e nanopartículas metálicas.

O formador da rede de vidros fosfatos (P_2O_5) está de acordo com as previsões de Zachariasen, isto é, atende a todos os critérios previstos pela teoria estrutural de formação vítrea de Zachariasen [MOUSTAFA et al., 1998].

O tetraedro de fosfato $[PO_4]^{-3}$ é a unidade básica de formação das estruturas de vidros fosfatos, e está representado na *Figura 2.7* [TOMMASO et al., 2013].

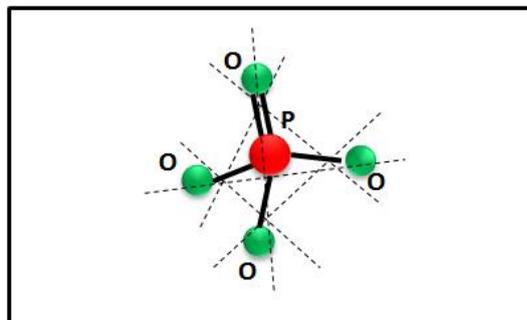


Figura 2.7 - Tetraedro de fosfato [ARAÚJO, 1997].

Estes grupos são ligados a unidades adjacentes por três dos seus quatro vértices ($P - O -$). Um lugar é ocupado por um terminal (ligação dupla $P = O$) [MOUSTAFA et al., 1998].

Os tetraedros $[PO_4]^{-3}$ são classificados em termos do número de oxigênios ponte que são compartilhados com outros tetraedros do mesmo tipo. Os quatro tipos de tetraedros $[PO_4]^{-3}$, que resultam dessa classificação, são rotulados usando a terminologia Q^n , onde n representa o número de oxigênio ponte por tetraedro $[PO_4]^{-3}$, podendo variar de 0 a 3, como mostra a *Figura 2.8* [TOMMASO et al., 2013].

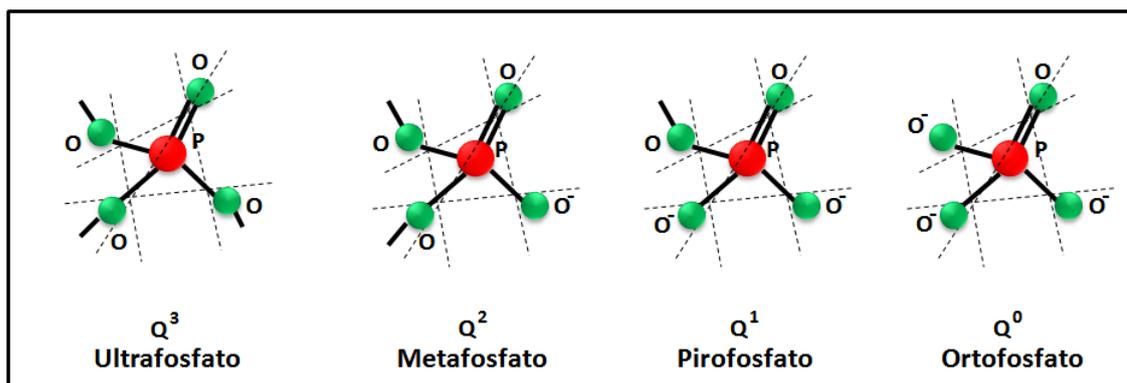


Figura 2.8 - Diferentes tipos de tetraedros de fosfato [MOUSTAFA et al., 1998].

A estrutura vítrea formada apenas pelo P_2O_5 consiste somente da espécie Q^3 (ultrafosfato), que formam uma rede tridimensional pura. Porém, a inclusão de óxidos modificadores (Na_2O , etc.) na estrutura vítrea provoca a ruptura de ligações pontes $P - O - P$, formando ligações não pontes $P - O^- \dots M^+$ (onde O é o oxigênio ponte, O^- oxigênio não ponte e M^+ o íon modificador). As ligações entre os átomos de oxigênio e fósforo são covalentes ($P - O$). Todavia, as ligações entre os átomos de oxigênio e o cátion são iônicas ($O^- \dots M^+$) [ARAÚJO, 1997; TOMMASO et al., 2013].

A Figura 2.9 traz como exemplo para uma melhor visualização da ação do modificador, a atuação do Na_2O sobre o P_2O_5 [ARAÚJO, 1997].

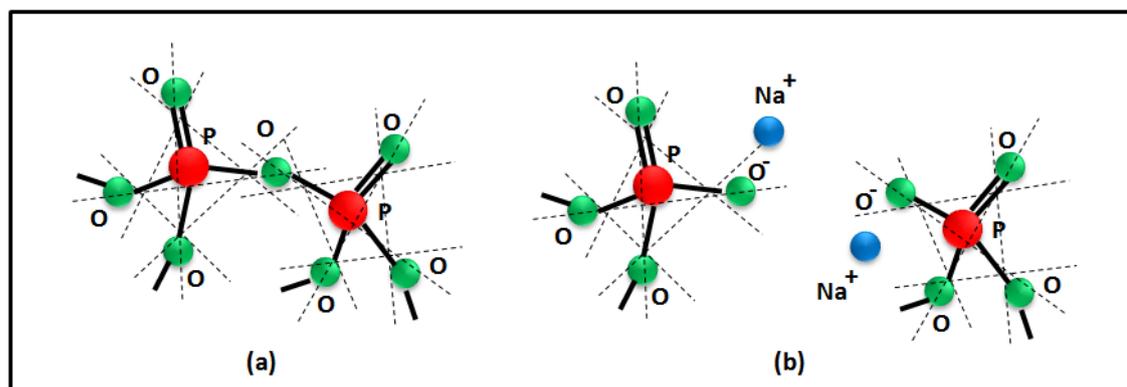


Figura 2.9 - (a) Cadeia intacta e (b) ruptura da ponte $P - O - P$ pelo óxido modificador Na_2O , formando um par de oxigênio não pontes $P - O^-$ [ARAÚJO, 1997].

Assim sendo, quando óxidos modificadores (tipo alcalino) são introduzidos na estrutura dos vidros fosfatos, os tetraedros de fosfato $[PO_4]^{-3}$ passam da forma Q^3 (ultrafosfato) para Q^2 (metafosfato), Q^1 (pirofosfato) até atingir Q^0 (ortofosfato), em função do rompimento das ligações pontes entre os tetraedros $[PO_4]^{-3}$ [MOUSTAFA et al., 1998].

Pela *Figura 2.8*, é possível observar que os dois tetraedros de fosfatos $[PO_4]^{-3}$ passaram da forma Q^3 para Q^2 .

O vidro fosfato produzido pra este trabalho apresenta uma composição especial, que será abordada com mais detalhe no *Capítulo 6*, com a apresentação de sua estequiometria.

Foram utilizados como formadores vítreos: o pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o dióxido de silício (SiO_2), com o objetivo de se produzir um vidro fosfato de silício reforçado, isto é, um vidro fosfato resistente, haja visto que os vidros deste tipo são frágeis. Para modificar, abrir a estrutura vítrea foram adicionados os deformadores: óxido de sódio (Na_2O), para atuar como fundente e diminuir a temperatura de fusão do SiO_2 ; óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO), para atuarem como fundentes e estabilizantes. Já como óxidos intermediários, foram incorporados: o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o óxido de zinco (ZnO), para proporcionarem resistência e brilho, respectivamente.

A *Figura 2.10* ilustra uma representação esquemática da rede desordenada da matriz vítrea (vidro fosfato de silício) sintetizada para este trabalho, onde é possível observar a disposição dos elementos e a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance.

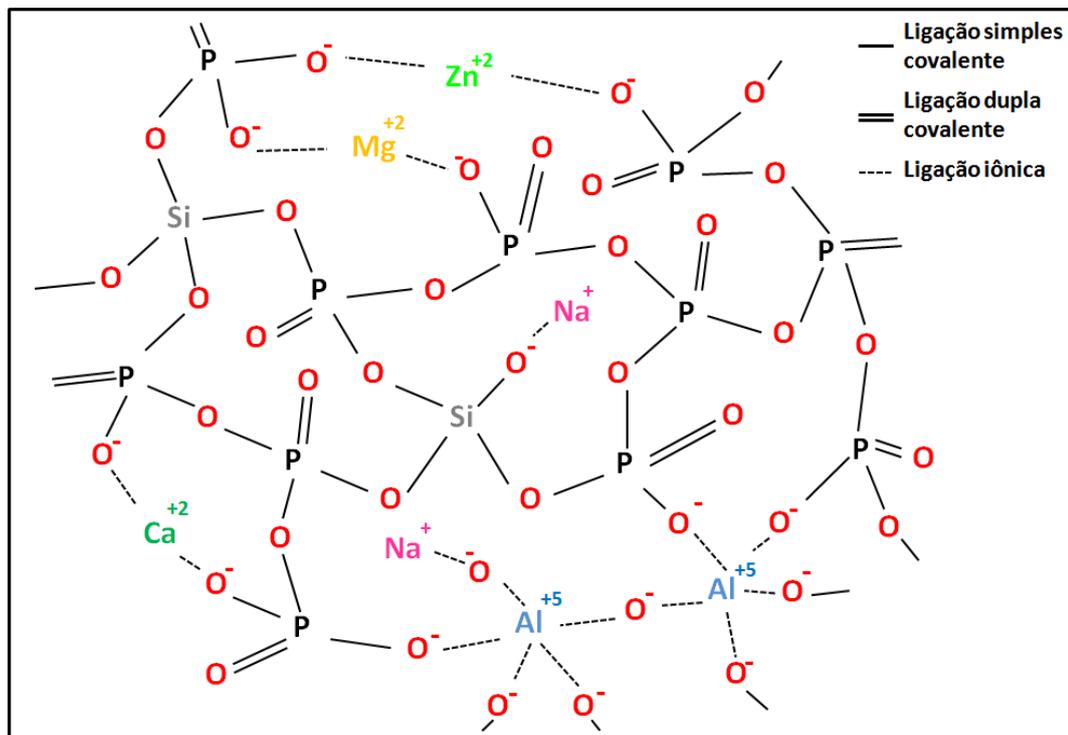


Figura 2.10 - Representação esquemática do vidro fosfato de silício desenvolvido nesta pesquisa.

Esta representação esquemática foi desenvolvida com base no conhecimento sobre os tipos de ligações químicas entre as entidades presentes na estrutura vítrea e na teoria de Zachariasen; a qual afirma que os tetraedros se ligam por vértices, orientados de forma variável entre si e que os cátions modificadores ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea de forma aleatória [ARAÚJO, 1997; ZARZYCKI, 1991].

Os vidros desta pesquisa (vidros fosfatos de silício) foram dopados com trióxido de érbio Er_2O_3 e nitrato de prata $AgNO_3$, buscando aplicações tecnológicas, com ênfase em telecomunicações.

Os *Capítulos 6 e 8* apresentam, respectivamente, a descrição da produção e a análise dos resultados obtidos por seis técnicas de caracterização.

2.5 - Fibras Ópticas e Telecomunicações

O modelo atual da fibra óptica é resultado do avanço tecnológico, da contribuição de muitos pesquisadores e do investimento financeiro de empresas e centros de pesquisas em todo o mundo.

Os primeiros modelos desenvolvidos de fibras ópticas não tinham por objetivo a aplicação na área de comunicações. O trabalho de Van Heel (década de 50), por exemplo, era voltado para o desenvolvimento de um endoscópio a fibra, para aplicações em medicina. Entretanto, com a invenção do laser, surgiu a possibilidade de se empregar a luz para fins de comunicações, exigindo-se assim, o aperfeiçoamento das fibras já existentes.

A primeira fibra desenvolvida, em que já se tornava possível um sistema de comunicação, foi obtida pela empresa Corning Glass Works (década de 60), que empregou uma combinação de sílica e titânio. As atenuações desta fibra chegavam a 20 dB/km , valor ainda alto.

O emprego de fibras ópticas para transmissão de dados é vantajoso, pois apresenta perda de energia por quilômetro inferior a de sistemas com cabos coaxiais, guias de ondas ou transmissão pelo espaço livre. Apresenta, ainda, menor peso, maior flexibilidade mecânica, menor espaço para instalação, menor custo de transporte e armazenagem, entre outras vantagens.

Antes de apresentar a estrutura da fibra óptica e seu funcionamento, é interessante fazer uma abordagem da grandeza física que está intimamente ligada ao processo de transmissão da luz: o índice de refração [RIBEIRO, J.A.J, 1999].

Oticamente, um meio homogêneo e transparente é caracterizado pelo seu índice de refração absoluto n , que é definido pela razão entre a velocidade da luz no vácuo c ($2,9979.10^8 m/s$) pela velocidade da luz na amostra v :

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.16)$$

O índice de refração n é adimensional e $n > 1$, visto que $c > v$.

Quando um feixe de luz incide sobre a superfície de separação entre dois meios de índice de refração diferentes ($n_1 \neq n_2$), o raio incidente, refletido, refratado e a normal à superfície de separação dos dois meios pertencem ao mesmo plano:

- O ângulo de incidência θ_i é igual ao ângulo de reflexão θ em superfícies planas:

$$\theta_i = \theta \quad (2.17)$$

- O ângulo de incidência θ_i e de refração θ_r satisfazem a Lei de Snell-Descartes:

$$n_1 \text{sen}(\theta_i) = n_2 \text{sen}(\theta_r) \quad (2.18)$$

onde n_1 é o índice de refração do meio 1 e n_2 o índice de refração do meio 2.

O fenômeno da refração da luz ocorre quando a luz muda de meio de propagação (meio heterogêneo) e, em consequência disso, sofre uma variação em sua velocidade. Se $n_1 < n_2$, $\theta_i > \theta_r$ e se $n_1 > n_2$, $\theta_i < \theta_r$ [PAIVA, 2014].

A fibra óptica é basicamente constituída de um núcleo, com índice de refração n_1 , e uma casca, com índice de refração n_2 , tal que $n_2 < n_1$. A *Figura 2.11* traz uma representação esquemática de uma fibra óptica, através de um corte longitudinal e transversal, respectivamente.

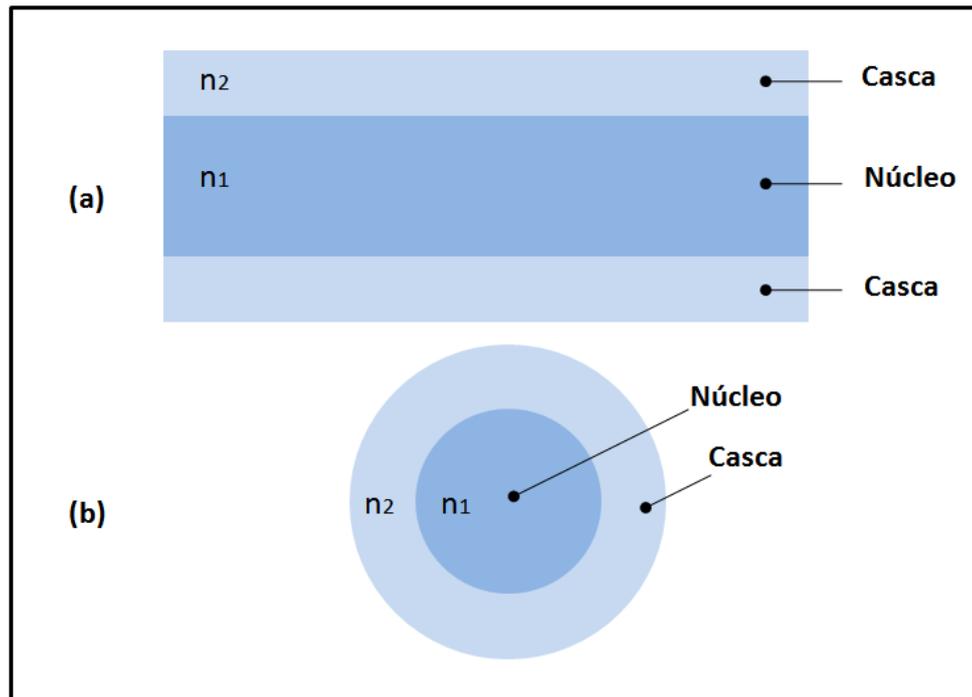


Figura 2.11 - Representação esquemática de uma fibra óptica: a) corte longitudinal e b) corte transversal [RIBEIRO, J.A.J, 1999].

Desde 1974, a tecnologia de fabricação permitiu que se obtivessem fibras para transmissão com atenuações abaixo de 3 dB/km , em comprimento de onda em torno de 850 nm (primeira janela de baixa atenuação); perdas inferiores a $0,3 \text{ dB/km}$ para transmissões em 1300 nm (segunda janela de baixa atenuação) e perdas ainda menores ao redor de $0,2 \text{ dB/km}$, em comprimento de onda por volta de 1535 nm (terceira janela de baixa atenuação). Estes valores de comprimentos de onda estão na faixa do infravermelho e foram determinados como os mais convenientes para a transmissão de dados em comunicações.

Mesmo com os aperfeiçoamentos que se seguiram durante o decorrer dos anos, a estrutura básica da fibra continua a mesma. Todavia, houve necessidade de se incluírem proteções externas (plásticos, resinas, etc.), com o intuito de garantir maior durabilidade, precavendo, por exemplo, de fraturas microscópicas em sua superfície, o que reduziria a capacidade de transmissão de dados e diminuiria a resistência mecânica.

Tomando por referência a representação esquemática da *Figura 2.11*, quando a luz incide na fronteira de separação do núcleo com a casca, parte da energia pode retornar ao núcleo (onda refletida) e parte pode ser transferida para a casca (onda refratada). Como o núcleo possui índice de refração maior que o da casca ($n_1 > n_2$),

existe um ângulo de incidência em relação à normal a separação entre esses dois materiais, a partir da qual toda a energia reflete-se para o núcleo, não havendo transferência de energia para a casca. Este ângulo é denominado ângulo crítico ou ângulo limite θ_i^{lim} e o fenômeno é conhecido como Reflexão Total. Portanto, esta estrutura é capaz de guiar a luz, através de um processo de múltiplas reflexões sucessivas. O feixe luminoso fica confinado dentro do núcleo, com uma direção resultante de propagação paralela ao eixo longitudinal do sistema, como mostra a *Figura 2.12* [RIBEIRO, J.A.J, 1999].

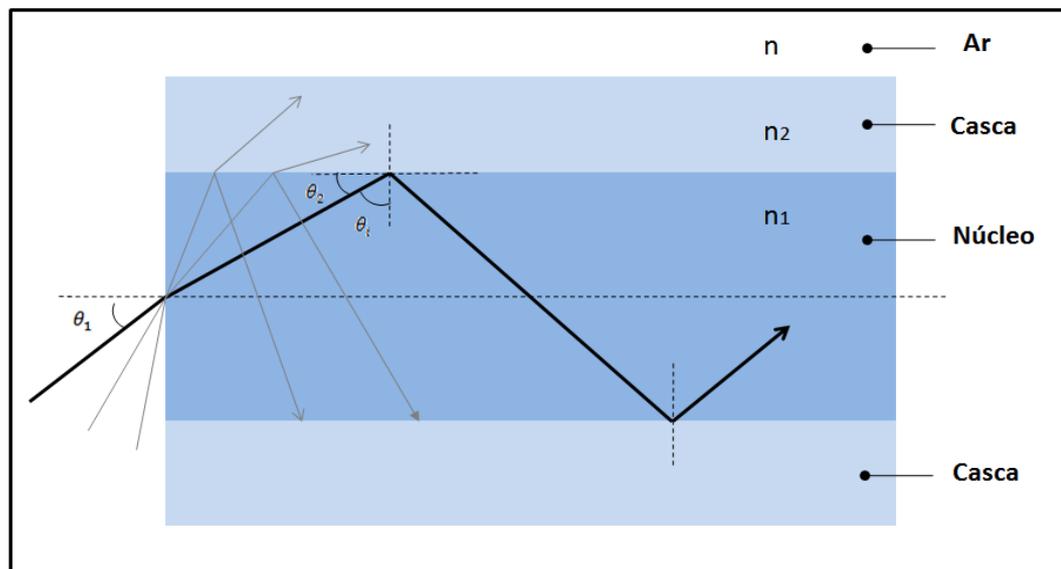


Figura 2.12 - Transmissão do feixe de luz pelo núcleo da fibra óptica, através do fenômeno da Reflexão Total [RIBEIRO, J.A.J, 1999].

O ângulo crítico θ_i^{lim} pode ser obtido, aplicando-se a Lei de Snell-Descartes (*Equação 2.18*) ao caso da refração total entre dois meios ($\theta_r = 90^\circ$) de índices de refração n_1 e n_2 , com $n_2 > n_1$:

$$n_1 \text{sen}(\theta_i^{lim}) = n_2 \text{sen}(90) \quad (2.19)$$

Então,

$$\theta_r^{lim} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (2.20)$$

que é o ângulo limite da refração [PAIVA, 2014].

Como pode ser visualizado na *Figura 2.12*, a partir da fonte, o feixe de luz penetra no núcleo (face da fibra óptica) com um ângulo θ_1 em relação ao eixo longitudinal da fibra. Por causa da diferença de índices de refração entre o ar n e o núcleo n_1 ($n < n_1$), o raio dentro do núcleo muda de direção, o que determinará o ângulo de incidência θ_i na superfície de separação com a casca. Se este ângulo for menor do que o valor crítico ($\theta_i < \theta_r^{lim}$), o campo não será totalmente refletido e parte de sua energia é transferida para a casca. O fato ocorrerá a cada nova reflexão e após uma curta distância, quase toda a energia terá escapado do núcleo e, conseqüentemente, não será útil para o envio de mensagens em um enlace óptico. Entretanto, existe um valor máximo do ângulo de entrada na face da fibra, denominado ângulo de aceitação θ_{ac} , que permitirá a propagação da energia luminosa ao longo do núcleo. Este ângulo depende dos índices de refração do núcleo n_1 e da casca n_2 ; e define um parâmetro denominado abertura numérica AN :

$$\theta_{ac} = \text{sen}^{-1}(\sqrt{(n_1)^2 - (n_2)^2}) = AN \quad (2.21)$$

Por causa da simetria cilíndrica circular da fibra óptica, a abertura numérica AN define um cone de captação em sua face. Quando o raio luminoso estiver dentro desse cone, existem condições favoráveis para ser guiado pelo núcleo da fibra. Na outra extremidade, a irradiação também ocorre dentro de um cone, com idênticas características geométricas [RIBEIRO, J.A.J, 1999].

A abordagem feita nesta sessão foi baseada na óptica geométrica.

Capítulo

3

Íons Terras

Raras

-Dopante da matriz vítrea

3.1 - Considerações Iniciais

Terras raras (*TR*) correspondem aos elementos do lantânio (^{57}La) ao lutécio (^{71}Lu) - grupo dos lantanídeos, entre os quais se incluem o ítrio (^{39}Y) e o escândio (^{21}Sc). Esses elementos, quando ionizados, exibem características interessantes com potenciais aplicações tecnológicas [MARTINS, T.S. et al., 2005; RIBEIRO, C.T.M. et al., 1998].

A expressão “terras raras” é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação, porque foram inicialmente conhecidos na forma de óxidos e se assemelham aos materiais conhecidos como terras. A expressão “raras”, também não está de acordo, pois os lantanídeos são abundantes, com exceção do promécio que não é encontrado na natureza.

Atribui-se o ano de 1787, como sendo o início da história das terras raras. Foi quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita, também conhecido como gadolinita. Por constituírem uma família que apresentava propriedades físicas e químicas semelhantes, exigia um grande trabalho para separá-los, com a obtenção de espécies relativamente puras. Assim sendo, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos. Somente em 1907, é que praticamente todas as terras raras naturais foram conhecidas [MARTINS, T.S. et al., 2005].

3.2 - Elementos do Grupo f

No grupo *f* da tabela periódica, há duas séries com 14 elementos cada e relativamente pouca diversidade química para este grande número de elementos. As duas séries dos elementos do grupo *f* correspondem ao preenchimento dos sete orbitais $4f$ e $5f$, respectivamente. Esta ocupação dos orbitais f^{1-14} corresponde aos elementos do cério ao lutécio no período 6 e do tório ao laurêncio no período 7. Entretanto, dada à similaridade das propriedades químicas dos elementos do lantânio e actínio, eles normalmente são incluídos nas discussões do bloco *f*. Os elementos $4f$ e $5f$, normalmente são chamados de lantanídeos *Ln* e actinídeos *An*, respectivamente. Há uma uniformidade marcante nas propriedades dos elementos $4f$ e grande diversidade química nos elementos $5f$ [SHRIVER et al., 2008].

A *Figura 3.1* apresenta a tabela periódica dos elementos químicos, onde é possível visualizar algumas especificações dos mesmos.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1A 1 H 1,00784	2A 2 He 4,002602	3B 21 Sc 44,955912	4B 22 Ti 47,887	5B 23 V 50,9415	6B 24 Cr 51,9961	7B 25 Mn 54,938045	8B 26 Fe 55,845	27 Co 58,933185	28 Ni 58,6934	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,63	33 As 74,9216	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,798
3 Li 6,941	4 Be 9,012182	39 Y 88,90585	40 Zr 91,224	41 Nb 92,90638	42 Mo 95,96	43 Tc 98	44 Ru 101,07	45 Rh 102,9055	46 Pd 106,42	47 Ag 107,8682	48 Cd 112,411	49 In 114,818	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,6	53 I 126,90447	54 Xe 131,293
5 Rb 85,4678	6 Cs 132,90545	57 La 138,90547	58 Ce 140,116	59 Pr 140,90768	60 Nd 144,242	61 Pm 145	62 Sm 150,36	63 Eu 151,964	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92535	66 Dy 162,5	67 Ho 164,93032	68 Er 167,259	69 Tm 168,93421	70 Yb 173,054	71 Lu 174,9668	
7 Fr (223)	8 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Th 232,03806	91 Pa 231,03888	92 U 238,02891	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)	

Figura 3.1 - Tabela Periódica dos elementos químicos¹.

3.3 - Configuração Eletrônica dos Terras Raras da Série dos Lantanídeos

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes, consequência de sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum, na configuração eletrônica, o subnível $6s^2$ e uma ocupação variável no subnível $4f$ (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental), por ser energeticamente mais favorável. Porém, quando ionizados sob a forma trivalente Ln^{3+} , este efeito desaparece e é

¹ <http://www.tabelaperiodicacompleta.com/>. [acessado em 05 de março 2015].

observado um aumento regular no subnível $4f^{1-14}$ [MARTINS, T.S. et al., 2005; RIBEIRO, C.T.M. et al., 1998].

As configurações eletrônicas dos íons trivalentes Ln^{3+} são obtidas removendo sucessivamente elétrons das últimas camadas eletrônicas $6s$, $5d$ e $4f$. Remove-se, primeiramente, um elétron da camada $6s$, o segundo, da camada $6s$ e, finalmente, o terceiro da camada $5d$ ou $4f$.

Dos estados de oxidação, o trivalente Ln^{3+} é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente [MARTINS, T.S. et al., 2005].

As configurações eletrônicas dos metais lantanídeos são mostradas na *Tabela 3.1*, isto é, são apresentadas as configurações eletrônicas dos átomos “neutros” e dos íons lantanídeos trivalentes Ln^{3+} [LEE, 1999].

Tabela 3.1 - Conf. eletrônica dos lantanídeos neutros e ionizados sob a forma trivalente [LEE, 1999].

Elemento	Símbolo	Conf. Elet. do Átomo Neutro	Conf. Elet. do Ln^{3+} Trivalente (+III)
Lantânio	La	(Xe) $5d^1 6s^2$	(Xe)
Cério	Ce	(Xe) $4f^1 5d^1 6s^2$	(Xe) $4f^1$
Praseodímio	Pr	(Xe) $4f^3 6s^2$	(Xe) $4f^2$
Neodímio	Nd	(Xe) $4f^4 6s^2$	(Xe) $4f^3$
Promécio	Pm	(Xe) $4f^5 6s^2$	(Xe) $4f^4$
Samário	Sm	(Xe) $4f^6 6s^2$	(Xe) $4f^5$
Európio	Eu	(Xe) $4f^7 6s^2$	(Xe) $4f^6$
Gadolínio	Gd	(Xe) $4f^7 5d^1 6s^2$	(Xe) $4f^7$
Térbio	Tb	(Xe) $4f^9 6s^2$	(Xe) $4f^8$
Disprósio	Dy	(Xe) $4f^{10} 6s^2$	(Xe) $4f^9$
Hólmio	Ho	(Xe) $4f^{11} 6s^2$	(Xe) $4f^{10}$
Érbio	Er	(Xe) $4f^{12} 6s^2$	(Xe) $4f^{11}$
Túlio	Tm	(Xe) $4f^{13} 6s^2$	(Xe) $4f^{12}$
Itérbio	Yb	(Xe) $4f^{14} 6s^2$	(Xe) $4f^{13}$
Lutécio	Lu	(Xe) $4f^{14} 5d^1 6s^2$	(Xe) $4f^{14}$

Uma característica importante dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica: uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico, com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático

associado ao aumento da carga nuclear blindada pelos elétrons *4f*. Assim, é observada uma mudança química nos íons lantanídeos [MARTINS, T.S. et al., 2005].

Em função de características únicas dos elementos terras raras (principalmente as espectroscópicas e magnéticas), muitos têm sido os esforços no intuito de se construírem sistemas ópticos através da inserção (dopagem) de íons terras raras em matrizes vítreas, por exemplo. [MARTINS, T.S. et al., 2005; PIASECKI et al., 2010].

3.4 - Acoplamento Russell-Sounders (LS) e Estados Espectroscópicos

Devido às interações eletrostáticas entre elétrons de átomos ou de íons multieletrônicos, não seria adequado caracterizar elétrons mediante a utilização dos números quânticos típicos para o átomo de hidrogênio (n, ℓ, m_ℓ, m_s); onde n é o número quântico principal ($n = 1, 2, 3\dots$), ℓ o número quântico azimutal ou secundário ($\ell = n-1$) (momento angular orbital), m_ℓ o número quântico magnético ($m_\ell = -\ell, \ell-1, \dots, +\ell$) e m_s o número quântico de spin ($m_s = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$), já que o momento angular de spin ($s = \frac{1}{2}$).

Os orbitais atômicos são designados por letras ($s, p, d, f\dots$) que correspondem a ($\ell = 0, 1, 2, 3\dots$), respectivamente. As orientações dos elétrons são denotadas pela notação *up/down*, isto é, para $m_s = +\frac{1}{2}$, \uparrow (*up*) e para $m_s = -\frac{1}{2}$, \downarrow (*down*).

Para sistemas com mais de um elétron, deve-se utilizar os números quânticos L, S, J . Sendo assim, surgem duas possibilidades de acoplamentos de momentos angulares: acoplamento individual do momento angular orbital ℓ , para gerar um momento angular orbital total L :

$$L = \sum_i m_\ell \quad (3.1)$$

e acoplamento individual de momento angular de spin s , para gerar o momento angular de spin total S :

$$S = \sum_i m_s \quad (3.2)$$

No modelo denominado *Russell-Sounders*, L acopla com S (acoplamento spin-órbita ou acoplamento LS), para gerar o momento angular total J :

$$J = L + S, (L + S) - 1, \dots, |L - S| \quad (3.3)$$

É importante ressaltar, que deve-se levar em conta apenas os subníveis incompletos com elétrons. Os subníveis completos não contribuem para os valores de L e S .

Para decidir o termo do estado fundamental (estado de menor energia) e os termos dos estados excitados do átomo ou do íon analisado, são utilizadas três regras empíricas estabelecidas por F. Hund (1927), que estão de acordo com o Princípio de exclusão de Pauli (dois ou mais elétrons não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos):

- 1) O termo espectroscópico com o maior valor de S , ou seja, com a maior multiplicidade de spin, terá a menor energia;
- 2) Dada uma mesma multiplicidade de spin, o termo com maior valor de L é o mais estável, isto é, tem a menor energia;
- 3) Para um subnível com menos da metade preenchida com elétrons, o termo com menor valor de J é mais estável, mas para subnível com mais da metade utilizada, o termo com maior valor de J é o mais estável.

As regras 1 e 2 têm origem na repulsão intereletrônica e a regra 3 é uma consequência de interações magnéticas devido ao acoplamento spin-órbita.

Os termos espectroscópicos são representados pelo símbolo $^{2S+1}L_J$, em que $2S + 1$ é a multiplicidade do termo (1 = singleto; 2 = dubleto; 3 = tripleto ...), indicando o número de valores que J pode assumir. Os termos correspondentes à ($L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7...$) são denotados pelas letras ($S, P, D, F, G, H, I, K,...$), respectivamente [BRITO, 2007].

3.5 - Érbio

Como pode ser visto na tabela periódica da *Figura 3.3*, o érbio é um elemento químico terra rara de símbolo Er , pertencente ao grupo dos lantanídeos com número atômico $Z = 68$ e massa atômica $A = 167,26$. Pela *Tabela 3.1*, pode ser observado que quando os íons de érbio são incorporados pelo vidro na forma trivalente, apresenta configuração eletrônica: $(Xe) 4f^{11}$.

Para o íon Er^{3+} , a distribuição eletrônica nos orbitais do subnível incompleto $4f$ foi realizada de modo a atender as regras 1 e 2 de Hund, obedecendo ao Princípio de Exclusão de Pauli. Isto é, iniciou-se colocando elétrons com spin para cima ($m_s = +\frac{1}{2}$), do maior valor de m_l para o menor e, depois, com spin para baixo ($m_s = -\frac{1}{2}$), até completar os 11 elétrons no subnível $4f$. Como $n = 4$, então $\ell = 3$ e $m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$. A *Figura 3.2* traz o preenchimento dos elétrons no subnível $4f$ do íon de érbio Er^{3+} .

Orbital $4f^{11}$							
m_s							
$\uparrow +\frac{1}{2}$	\uparrow	\uparrow	\uparrow	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\downarrow -\frac{1}{2}$							
m_l	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3

Figura 3.2 - Preenchimento dos elétrons no subnível $4f$ do íon de érbio.

A partir da configuração mostrada na *Figura 3.2*, foi possível calcular o acoplamento individual do momento orbital total, utilizando a *Equação 3.1*:

$$L = -3 - 2 - 1 + 2(1) + 2(2) + 2(3) = 6 \quad (3.4)$$

e do momento de spin total, utilizando a *Equação 3.2*:

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{3}{2} \quad (3.5)$$

Dessa forma, foi possível calcular o acoplamento LS , usando a *Equação 3.3*:

$$J = \frac{15}{2}, \frac{13}{2}, \frac{11}{2}, \frac{9}{2} \quad (3.6)$$

em que:

$$J_{m\acute{a}x} = 6 + \frac{3}{2} = \frac{15}{2} \quad (3.7a)$$

e

$$J_{m\acute{i}n} = \left| 6 - \frac{3}{2} \right| = \frac{9}{2} \quad (3.7b)$$

Considerando a regra 3 de Hund, as notações espectroscópicas $^{2S+1}L_J$ para o estado fundamental e para os primeiros estados excitados do Er^{3+} com $L = 6$, correspondente à letra I , são, respectivamente: $^4I_{15/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2}$. Um elétron no estado fundamental pode, entretanto, fazer uma transição para um estado excitado com outros valores de L e, assim sendo, os termos podem ser determinados de maneira análoga ao que foi feito para $L = 6$.

As emissões de maior interesse tecnológico do íon de érbio Er^{3+} em materiais dopados com os mesmos, sob bombardeio por *laser* de comprimento de onda de $980nm$, são aquelas com $\lambda \simeq 1535nm$ ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e $\lambda \simeq 2800nm$ ($^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$). O primeiro nível $^4I_{15/2}$ tem a menor energia e corresponde ao estado fundamental. A emissão com $\lambda \simeq 1535nm$ é largamente utilizada em telecomunicações, já que corresponde ao comprimento de onda de menor atenuação das fibras ópticas. Já a emissão com $\lambda \simeq 2800nm$ é de grande interesse em medicina, por corresponder a uma região de alta absorção da água e, por isso, permite cortes muito precisos. Materiais dopados com Er^{3+} podem, ainda, exibir o verde ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e o vermelho ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), através do processo de *Upconversion*. A *Figura 3.3* mostra o diagrama de níveis de energia do íon de érbio trivalente Er^{3+} , onde foram indicadas as emissões de maior interesse tecnológico, correspondentes a uma excitação por *laser* de $980nm$ [CAMARGO et al., 2008].

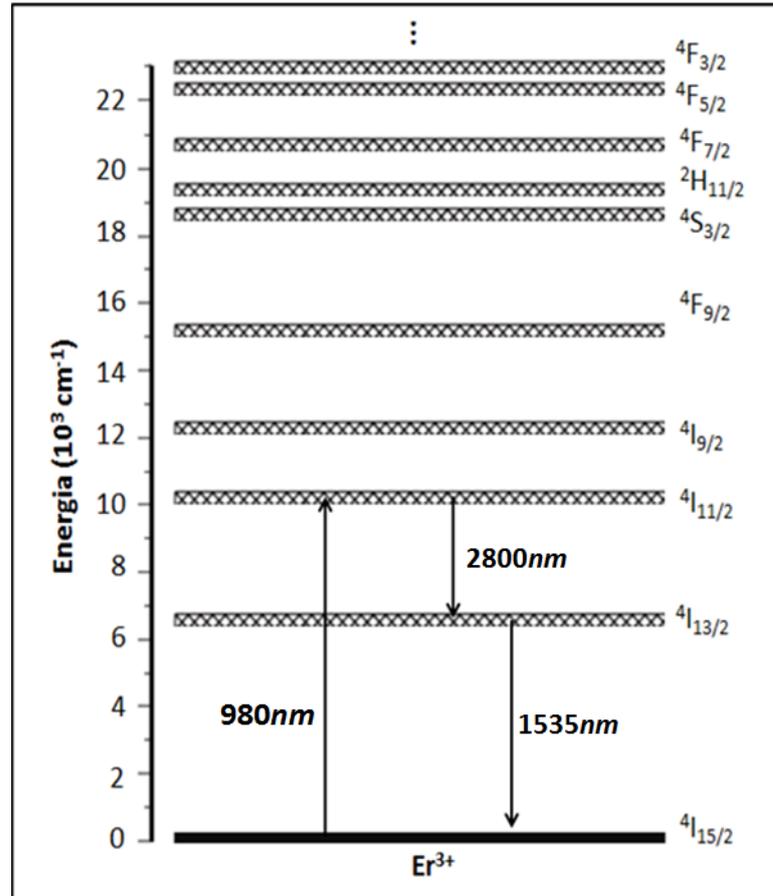


Figura 3.3 - Diagrama de níveis de energia do íon de érbio trivalente, indicando as emissões de maior interesse tecnológico, através de uma excitação por laser de 980nm [CAMARGO et al., 2008].

Capítulo

4

Nanopartículas Metálicas ***- Dopante da matriz vítrea***

4.1 - Considerações Iniciais

Nas últimas décadas, tem despertado nos pesquisadores, um grande interesse na área das Nanotecnologias e Nanociências. A “Revolução Nano”, comparada por muitos especialistas à Revolução Industrial do século XIX, promete produtos inovadores [MARTINS, M.A. et al., 2012].

A Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) de nanopartículas metálicas em matrizes diversas possui um elevado leque de aplicações, sendo alvo de uma atividade intensa de investigação científica. As propriedades de maior interesse são: ópticas, fotoluminescente, antibacteriológicas/antibióticas, entre outras [FIGUEREDO et al., 2011].

Desde o século V, A.C., já se utilizavam nanopartículas de ouro no Egito e na China. Desde então, são vários os exemplos da sua utilização com motivações decorativas (vitrais, objetos, entre outros). Um exemplo do uso de nanopartículas metálicas para fins decorativos que se tornou famoso é o do Cálice de *Lycurgus*. Trata-se de um cálice do período romano (século IV, D.C. - Idade Média), fabricado em matriz vítrea e cuja cor depende do ângulo de incidência da luz visível sobre a sua superfície. O vidro apresenta cor esverdeada, em condições normais de iluminação (reflexão da luz pela superfície externa do cálice) e cor avermelha, quando é iluminado a partir do interior. Este efeito óptico deve-se à existência de nanopartículas metálicas de ouro e prata que se encontram dispersas na estrutura vítrea do cálice, originando um vidro dicróico. A cor intensa, como mostra a *Figura 4.1*, é devida à Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) [LINK et al., 2003; MARTINS, M.A. et al., 2012].



Figura 4.1 - Cálice de Lycurgus em exposição no British Museum - Londres [MARTINS, M.A. et al., 2012].

Michael Faraday (1857) apresentou uma primeira explicação científica para a cor avermelha exibida por colóides de ouro. Quase 100 anos depois, Turkevich utilizou um microscópio eletrônico para revelar que os colóides de cor rubi, consistiam em nanopartículas de ouro com tamanho médio de $6 \pm 2 \text{ nm}$. Alguns anos após, os estudos de G. Mie permitiram a resolução das Equações de Maxwell para a absorção e dispersão da radiação eletromagnética por esferas de pequenas dimensões; e constituem a base teórica para o estudo da interação da radiação com essas pequenas partículas [MARTINS, M.A. et al., 2012].

4.2 - Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS)

Para que ocorra a Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS), os metais devem possuir elétrons de condução capazes de ressonar com a luz incidente em um comprimento de onda apropriado. Os principais metais que satisfazem esta condição são os chamados metais nobres: ouro (*Au*), prata (*Ag*) e cobre (*Cu*) [FIGUEREDO et al., 2011].

A descrição que se faz nessa sessão é com ênfase em nanopartículas esféricas pequenas, de forma que se pode considerar a oscilação como puramente dipolar.

Numa descrição clássica, o campo elétrico da luz recebida, induz uma polarização dos elétrons em relação ao núcleo da nanopartícula esférica pequena, isto é, um deslocamento na distribuição da carga líquida para a superfície da nanopartícula, o que resulta no aparecimento de uma força restauradora (Força de Coulomb). Isto cria, no caso mais simples, uma oscilação sincronizada dipolar de todos os elétrons. Quando a frequência do campo eletromagnético é ressonante com o movimento sincronizado dos elétrons, uma forte banda de absorção é observada no espectro. As energias destas oscilações encontram-se quantizadas. Os respectivos quanta de energia designam-se por *Plasmon* de Superfície (PS) e o movimento (oscilação) ressonante, de Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) [LINK et al., 2003; MARTINS, M.A. et al., 2012].

A *Figura 4.2* mostra uma representação esquemática da RPS por uma nanopartícula esfera pequena (oscilação dipolar), onde é possível visualizar o deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo [KELLY et al., 2002].

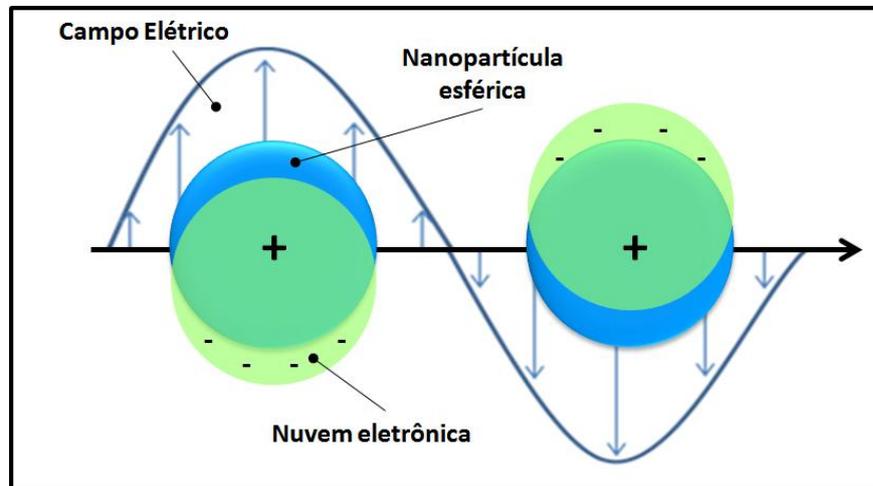


Figura 4.2 - Representação esquemática da RPS por uma nanopartícula esférica pequena (oscilação dipolar) [KELLY et al., 2002].

Em partículas alongadas (elipsóides e bastonetes), surgem duas bandas plasmônicas no espectro, que são devidas aos modos de oscilação: transversal e longitudinal. Isto se deve, ao fato do comprimento de onda da RPS depender da orientação do campo elétrico da luz incidente [FIGUEREDO et al., 2011; MARTINS, M.A., 2012].

Para nanopartículas maiores, os multipolos superiores devem ser considerados, especialmente o quadrupolo, que se tornam importantes para a análise do espectro. Nanopartículas maiores tendem a deslocar a banda de RPS para comprimentos de onda maiores [LINK et al., 2003].

A frequência (comprimento de onda), a largura e a intensidade da banda de absorção (RPS) dependem do (a):

- Tamanho das nanopartículas metálicas;
- Forma das nanopartículas metálicas;
- Constante dielétrica do metal (tipo de metal);
- Meio que o rodeia (material hospedeiro) [LINK et al., 2003].

As nanopartículas de ouro (*Au*), prata (*Ag*) e cobre (*Cu*) apresentam frequência de RPS na faixa do visível (espectro eletromagnético), o que tem motivado

muitos estudos sobre os efeitos plasmônicos nestes metais nobres [MARTINS, M.A. et al., 2012].

Para uma oscilação sincronizada dipolar é considerada a interação da luz com uma nanopartícula esférica que tenha diâmetro d muito menor do que o comprimento de onda da luz incidente λ ($d \ll \lambda$). Nestas circunstâncias, o campo elétrico da luz pode ser considerado constante \vec{E}_0 e a interação é governada pela eletrostática (aproximação quase-estática).

Para determinar o campo elétrico \vec{E} nas proximidades da nanopartícula, deve-se resolver a equação de Laplace $\nabla^2 \varphi = 0$, onde φ é o potencial elétrico. Acrescentando e^{ikr} , obtém-se:

$$\vec{E} = k^2 e^{ikr} \frac{\vec{r} \times (\vec{r} \times \vec{p})}{r^3} + e^{ikr} (1 - ikr) \frac{[r^2 \vec{p} - 3\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{p})]}{r^5} \quad (4.1)$$

onde \vec{p} é o momento de dipolo induzido:

$$\vec{p} = P \vec{E}_0 \quad (4.2)$$

e P é a polarização da esfera:

$$P = \frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{\epsilon_i + 2\epsilon_0} a^3 \quad (4.3)$$

sendo ϵ_i a constante dielétrica da nanopartícula, ϵ_0 a constante dielétrica do meio que a circunda e a o raio da nanopartícula esférica.

Essa equação se reduz ao campo estático no limite ($k \rightarrow 0$), onde apenas o termo entre colchetes permanece. No entanto, a longa distância, o primeiro termo torna-se dominante, uma vez que cai mais lentamente com r do que o segundo termo [KELLY et al., 2002].

4.3 - Interações entre Nanopartículas Metálicas e Íons Terras Raras

Como já mencionado no *Capítulo 3*, Em função de características únicas dos elementos terras raras (principalmente as espectroscópicas e magnéticas), muitos têm sido os esforços no intuito de se construírem sistemas ópticos através da inserção (dopagem) de íons terras raras em matrizes vítreas, por exemplo. Entretanto, a incorporação de nanopartículas metálicas (NPs) em vidros dopados com íons terras raras (co-dopagem), tem sido utilizada como uma valiosa estratégia para melhorar o rendimento da luminescência destes mesmos íons [MARTINS et al., 2005; PIASECKI et al., 2010; RIBEIRO, C.T.M. et al., 1998].

O aumento da luminescência é principalmente atribuído a dois efeitos:

- Aumento de campo local: A Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) das NPs provoca uma intensificação do campo eletromagnético local em torno das NPs, resultando no aumento das transições ópticas nos íons terras raras em suas vizinhanças;
- Transferência de energia: O mecanismo de transferência de energia das NPs para os íons terras raras não tem sido muito esclarecedor. Entretanto, a transferência de energia dos íons terras raras para as NPs pode diminuir a luminescência desses mesmos íons, caso não seja compensada pelos efeitos de aumento de campo local [PIASECKI et al., 2010].

A *Figura 4.3* mostra uma representação esquemática, para uma melhor visualização, de uma nanopartícula metálica esférica rodeada por íons terras raras.

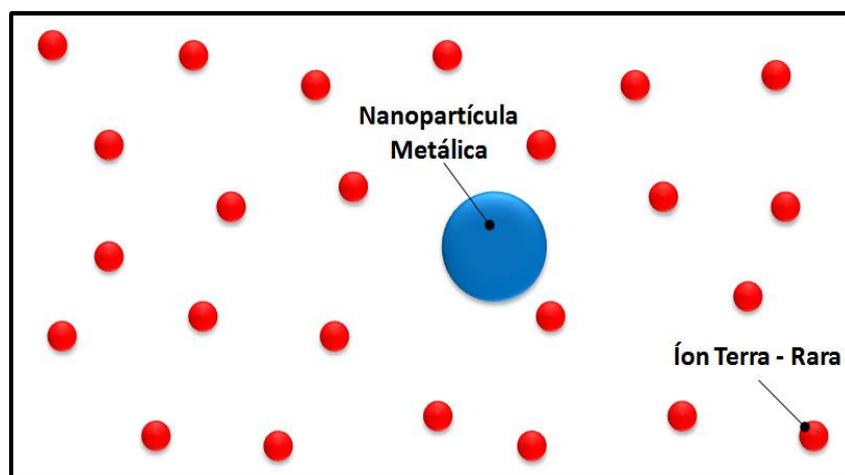


Figura 4.3 - Representação esquemática de uma nanopartícula metálica esférica rodeada por íons terras raras.

4.4 - Formação de Nanopartículas Metálicas

No processo de resfriamento brusco do fundido (*melt*) é produzido um vidro supersaturado e uniforme, em que o metal nobre (*Au, Ag, Cu*) permanecerá no estado ionizado ou oxidado. Um tratamento térmico na matriz hospedeira, em seguida, leva a redução dos íons metálicos e provoca a formação de nanopartículas metálicas.

É importante ressaltar, que a nucleação também pode ser ativada e controlada por raios X e radiação UV. À temperatura ambiente e abaixo dela, as nanopartículas estão completamente estabilizadas dentro da matriz hospedeira [BRÉCHIGNAC et al., 2006].

O tratamento térmico influencia com sucesso no crescimento das nanopartículas na matriz hospedeira, permitindo alterar a posição, forma e intensidade da(s) banda(s) de RPS. Contudo, o tratamento térmico também pode alterar as propriedades estruturais e dielétricas da matriz, além de reduzir as tensões internas do material [FIGUEREDO et al., 2011].

4.5 - Prata

Como pode ser visto na tabela periódica da *Figura 3.1, Capítulo 3*, a prata é um elemento químico de símbolo *Ag*, pertencente ao grupo dos metais nobres (1B), com número atômico $Z = 79$ e massa atômica $A = 107,87$.

As nanopartículas de prata têm sido bastante estudadas, devido as suas propriedades e aplicações.

A prata é susceptível à oxidação, sendo assim, exige um cuidado especial no manuseio da mesma [FIGUEREDO et al., 2011].

O tratamento térmico provoca redução dos íons Ag^+ e crescimento de nanopartículas de prata na matriz hospedeira, através da agregação dos átomos de prata. Portanto, o crescimento de nanopartículas metálicas está associado com a redução do íon metálico, como está representado na *Reação 4.1* e na *Figura 4.4*.



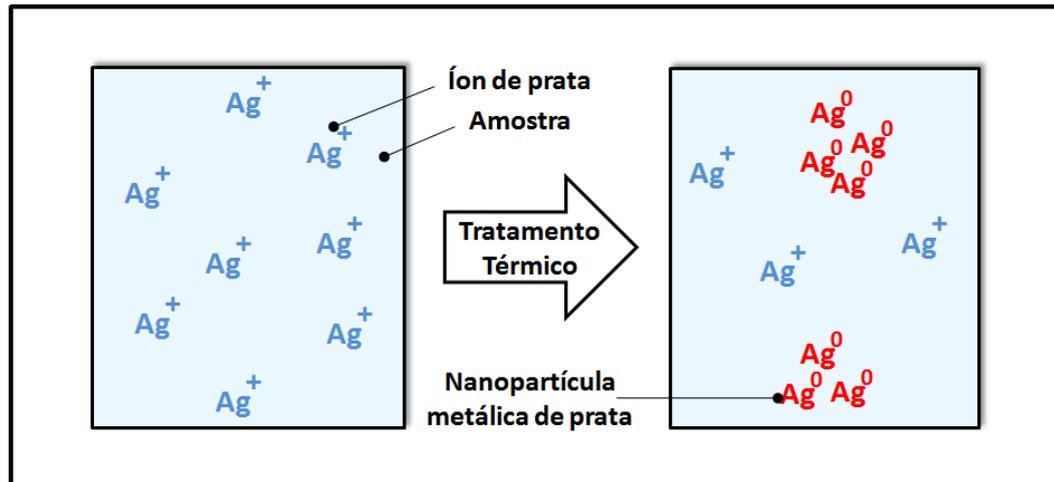


Figura 4.4 - Representação esquemática da redução de íons de prata e formação de nanopartículas através do tratamento térmico.

Uma forte e ampla banda de absorção, atingindo um máximo em torno de $420nm$ é observada em materiais dopados com prata. Esta banda de absorção é característica da RPS de nanopartículas de pequenas Ag [PIASECKI et al., 2010].

É interessante ressaltar, que nanopartículas maiores de Ag tendem a deslocar a banda de RPS para comprimentos de onda maiores [KELLY et al., 2002].

Capítulo

5

Teoria de Judd-Ofelt

***-Absorção e luminescência
em materiais vítreos***

5.1 - Radiação Eletromagnética

A energia dos fótons E de radiação eletromagnética monocromática é caracterizada pela equação de quantização:

$$E = hf \quad (5.1)$$

em que $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ é a constante de Planck e f a frequência da radiação.

A radiação se propaga através do espaço (vácuo) como ondas eletromagnéticas transversais com velocidade $c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ (velocidade da luz), satisfazendo a relação:

$$c = \lambda f \quad (5.2)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação.

Substituindo a *Equação 5.2* em *5.1*, obtém-se:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5.3)$$

A radiação eletromagnética é classificada de acordo com o espectro eletromagnético. As várias regiões espectrais se diferem em comprimento de onda e frequência, como mostra a *Figura 5.1*, o que leva a diferenças em sua geração, detecção e interação com a matéria. Os limites entre essas diferentes regiões espectrais são fixadas por convenção e não por mudança dos fenômenos físicos envolvidos [SOLÉ et al., 2005].

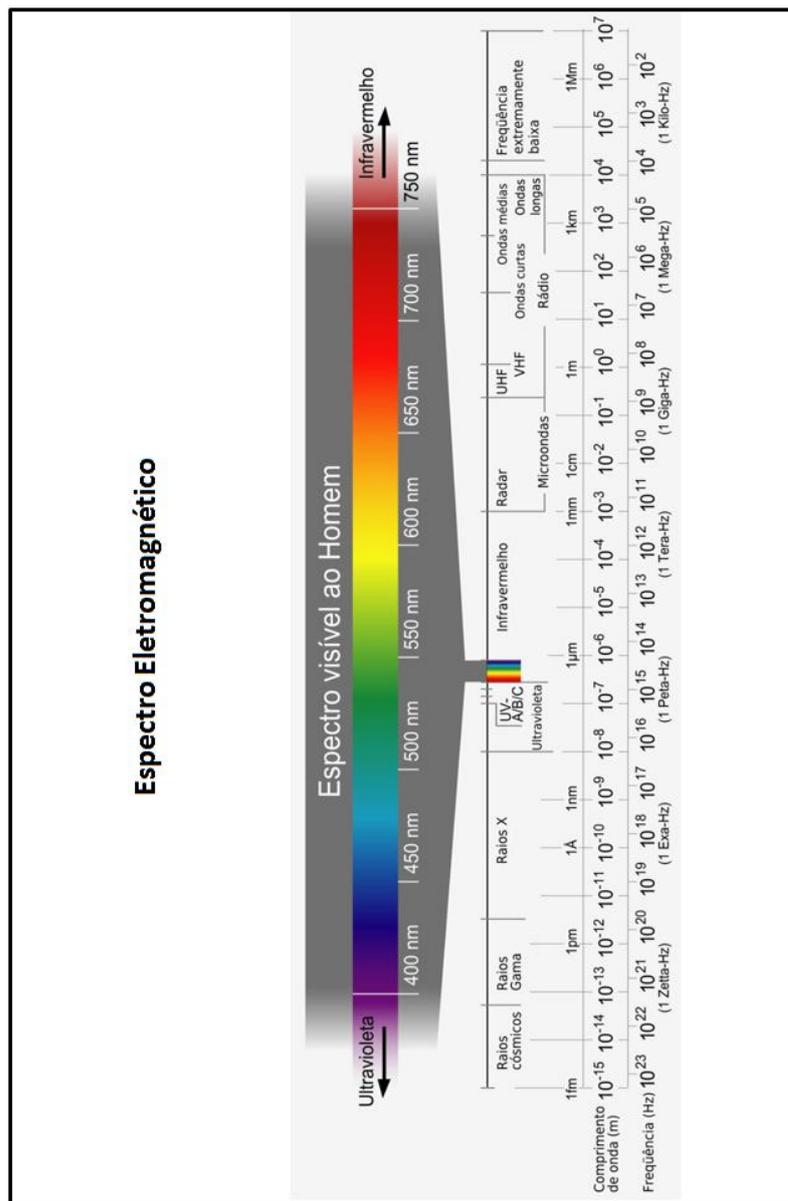


Figura 5.1 - Espectro Eletromagnético².

5.2 - Lei de Lamber - Beer (Absorção)

Se uma amostra sólida é iluminada por um feixe de luz incidente de intensidade I_0 , percebe-se que a intensidade deste feixe é diminuída após atravessar a amostra, isto é, a intensidade do feixe transmitido I_T é mais baixa que a do feixe incidente I_0 . Os processos que contribuem para esta atenuação são: absorção, reflexão e espalhamento. A Figura 5.2 mostra os possíveis feixes emergentes, após a incidência de um feixe de intensidade I_0 que atinge a amostra.

² <http://www.universoracionalista.org/redshift-e-efeito-doppler/>. [acessado em 27 de agosto 2014].

Estes feixes emergentes ocorrem como resultado da interação da luz incidente com os átomos ou defeitos do sólido. Assim, parte da intensidade incidente I_0 é refletida na direção contrária, são os feixes I_R . Os feixes emitidos I_e e espalhados I_S são dispersos em diversas direções. Também é representado o feixe transmitido I_T que consegue atravessar a amostra.

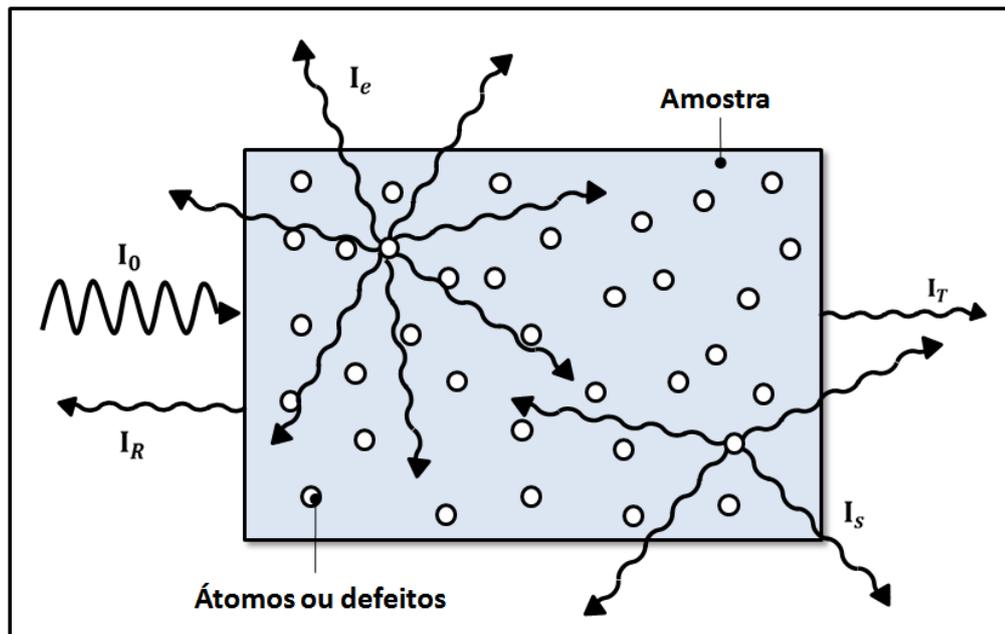


Figura 5.2 - Possíveis feixes emergentes quando uma amostra sólida é iluminada por um feixe de luz [SOLÉ et al., 2005].

Experimentos mostram que a atenuação da intensidade infinitesimal do feixe dI , após atravessar uma espessura infinitesimal dx da amostra, pode ser expressa por:

$$dI = -\alpha I dx \quad (5.4)$$

onde α são os coeficientes de absorção do material, negligenciando-se os efeitos de espalhamentos.

Integrando a Equação 5.4 por separação de variáveis, obtém-se:

$$\int_{I_0}^I \frac{1}{I'} dI' = -\alpha \int_{x_1}^{x_2} dx'$$

$$\ln(I/I_0) = -\alpha(x_2 - x_1) \quad (5.5)$$

Aplicando a exponencial nos dois lados da *Equação 5.5* e fazendo $x_2 - x_1 = \ell$, tem-se:

$$I/I_0 = e^{-\alpha \ell} \quad (5.6)$$

Logo,

$$I = I_0 e^{-\alpha \ell} \quad (5.7)$$

Esta equação é conhecida como a Lei de Lambert – Beer e expressa como a intensidade do feixe I_0 decai exponencialmente em função da distância percorrida ℓ no interior da amostra, como mostra a *Figura 5.3* [SOLÉ et al., 2005].

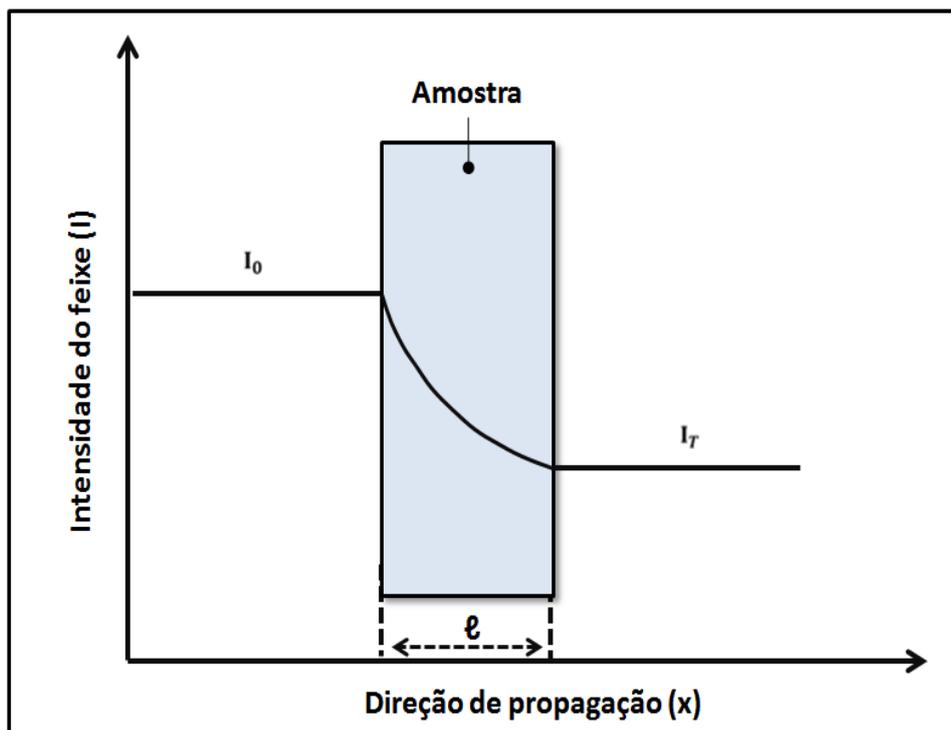


Figura 5.3 - Decaimento da intensidade exponencial do feixe incidente em função da distância percorrida no interior da amostra [GALO et al., 2009].

A Absorvância A , medida da “quantidade” de luz que é absorvida pela amostra, é definida por:

$$A = \log(I/I_0) \quad (5.8)$$

enquanto que a Transmitância T , medida da “quantidade” de luz que é transmitida após percorrer a amostra, é definida por:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.9)$$

Substituindo a Equação 5.7 em 5.8, obtém-se:

$$A = -\log(e^{-\alpha \ell}) \quad (5.10)$$

Logo:

$$\alpha = \frac{A}{\ell \log e} \quad (5.11)$$

Portanto, através do espectro de absorvância A e da espessura da amostra ℓ , os coeficientes de absorção α podem ser determinados [GALO et al., 2009; SOLÉ et al., 2005].

A Equação 5.11 será importante para calcular as forças de oscilador experimental, o que será discutido na Sessão 5.4 deste Capítulo e no Capítulo 8.

5.3 - Fotoluminescência (Emissão)

Após a amostra ser estimulada por uma luz, isto é, depois de absorver energia, o sistema desloca-se para um estado excitado. Este sistema retorna ao estado fundamental por emissão espontânea de fótons. Este processo de emissão é chamado de Fotoluminescência. A luminescência é de certa forma o processo inverso da absorção.

É importante ressaltar, que a absorção de luz (Fotoluminescência) é apenas um dos vários mecanismos, através dos quais um sistema pode ser excitado. Existem, entretanto, a Eletroluminescência (Elétron), Termoluminescência (Calor), entre outras [SOLÉ et al., 2005].

Na Figura 5.4 estão ilustrados os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia.

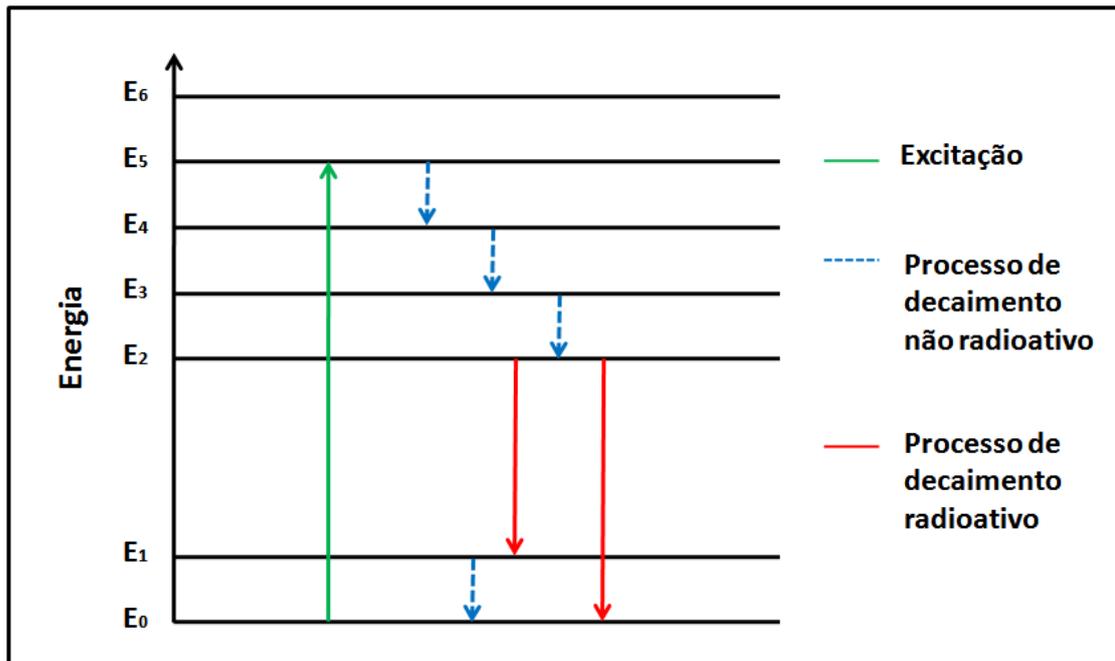


Figura 5.4 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético [LUCENA et al., 2004].

O nível E_0 é a energia do estado fundamental e os níveis de E_1 a E_6 são as energias dos estados excitados. Em baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, somente o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_1 e E_2 é maior. Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente mais baixo é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética, que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico de maior energia para um de menor energia, pela emissão de um fóton, somente ocorre quando o intervalo deste nível mais próximo adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E_5 , este perde energia até atingir o nível E_2 . Como o intervalo entre os níveis E_1 e E_2 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível E_2 , emitindo um fóton e alcançando o nível E_1 ou E_0 . Se o material decai radiativamente para o nível E_1 , este, então, decai não radiativamente para o estado fundamental [LUCENA et al., 2004].

5.4 - Teoria de Judd-Ofelt

O grande atrativo da teoria de Judd - Ofelt está em sua capacidade de prever forças de oscilador, probabilidades de emissão radioativas, tempos de vida radioativos e as estimativas de eficiência quântica, usando apenas três parâmetros.

A Teoria de Judd - Ofelt é largamente empregada na análise quantitativa das transições $4f^N - 4f^N$ dos íons terras-raras em vidros e cristais. Judd e Ofelt consideraram que essas transições podem ser descritas por uma soma de poucos termos, que leva em consideração a contribuição dos mecanismos de dipolo elétrico e dipolo magnético [PECORARO et al., 2000].

Negligenciando os mecanismos multipolares superiores, a força total de oscilador $f(J, J')$ de uma transição, a partir do estado fundamental $|4f^N SLJ\rangle$ para o estado excitado $|4f^N S'L'J'\rangle$, é dada pela soma da força de oscilador devido ao dipolo elétrico $f_{de}(J, J')$ e magnético $f_{dm}(J, J')$:

$$f(J, J') = f_{de}(J, J') + f_{dm}(J, J') \quad (5.12)$$

onde

$$f_{de}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c}{3he^2} \frac{E}{(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{de}(J, J') \quad (5.13)$$

e

$$f_{dm}(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c}{3he^2} \frac{E}{(2J+1)} n S_{dm}(J, J') \quad (5.14)$$

Substituindo as Equações 5.13 e 5.14 em 5.12, obtém-se:

$$f(J, J') = \frac{8\pi^2 m_e c}{3h} \frac{E}{(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{de}(J, J') + n S_{dm}(J, J') \right] \quad (5.15)$$

onde $S_{de}(J, J')$ e $S_{dm}(J, J')$ são chamados de força de linha (intensidade) para uma transição devida a dipolo elétrico e magnético, respectivamente. São calculadas a partir das seguintes relações [JAYASANKAR et al., 2000]:

$$S_{de}(J, J') = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t [\langle 4f^N SLJ || U^t || 4f^N S'L'J' \rangle]^2 \quad (5.16)$$

e

$$S_{dm}(J, J') = \frac{e^2 h^2}{16\pi^2 m_e^2 c^2} [\langle 4f^N SLJ || \hat{L} + 2\hat{S} || 4f^N S' L' J' \rangle]^2 \quad (5.17)$$

onde E é a energia da transição (cm^{-1}), h a constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-27} \text{ erg.s}$), U^t o operador tensorial unitário de dipolo elétrico, $\hat{L} + 2\hat{S}$ o operador de dipolo magnético, m_e a massa do elétron ($9,1096 \cdot 10^{-28} \text{ g}$), e o módulo da carga do elétron ($4,8033 \cdot 10^{-10} \text{ esu}$), n o índice de refração do meio, c a velocidade da luz ($2,9979 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$) e Ω_t são os parâmetros de intensidade de Judd – Ofelt; com t valendo 2, 4 e 6 [JAYASANKAR et al., 2000; PECORARO et al., 2000].

Os elementos da matriz do operador tensorial unitário de dipolo elétrico $\langle 4f^N SLJ || U^t || 4f^N S' L' J' \rangle$ e da matriz do operador dipolo magnético $\langle 4f^N SLJ || \hat{L} + 2\hat{S} || 4f^N S' L' J' \rangle$ dependem do tipo de íons terras raras.

As transições entre estados $4f$ puros, via mecanismo de dipolo elétrico, são proibidas por paridade, enquanto que as por dipolo magnético são permitidas. As transições por dipolo elétrico ocorrem devido a mistura das funções de onda dos estados da configuração $4f^n$ com estados de paridades opostas da configuração $4f^{n-1} - 5d$. Esta mistura é causada pelos termos ímpares do campo cristalino.

A força de oscilador experimental f_{exp} pode ser obtida pela seguinte equação:

$$f_{exp} = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha(E) dE \quad (5.18)$$

onde N é o número de íons por volume ($ions/cm^3$) e α os coeficientes de absorção (cm^{-1}), dada pela Equação 5.11, integrado sobre cada banda (pico) do espectro em função da energia E (cm^{-1}). Isto é, a integral é a área sob cada banda de transição (cm^{-2}), podendo ser obtida pelo programa Origin 8TM [PECORARO et al., 2000].

O número de íons por volume N pode ser obtido, facilmente, por regras de três simples:

$$N = n \frac{W}{100} \frac{\rho}{M} N_A \quad (5.19)$$

onde ρ (g/cm^3) é a densidade da amostra, M a massa molar do óxido (g/mol), n o número de átomos/íons presentes em cada óxido, W a concentração de dopante ($\text{peso}\%$) e N_A o número de Avogrado ($6,0221 \cdot 10^{23} \text{ partículas}$).

Igualando-se as *Equações 5.15 e 5.18*:

$$f(J, J') = f_{exp} \quad (5.20)$$

obtem-se um sistema de equações super determinado (várias equações para apenas 3 incógnitas), que quando solucionados pelo Método dos Mínimos Quadrados, gera como resultado os valores de Ω_t . Como recurso, pode ser utilizado o programa SciLabTM com a inserção do algoritmo: $x = pinv(f_cal) * f_exp$, onde f_cal é a matriz de forças de oscilador calculados, f_exp a matriz coluna de forças de oscilador experimentais e $pinv()$ o comando para a matriz pseudo-inversa (ver *Apêndice A*).

O significado físico dos parâmetros de intensidade de Judd - Ofelt Ω_t é ainda assunto de controvérsias. Alguns autores consideram que tais parâmetros relatam a interação entre o campo ligante e os estados eletrônicos do íon terra-rara, enquanto outros afirmam que eles não tem significado físico. Apesar disso, a maioria dos autores atribui as variações nos valores dos parâmetros a mudanças no ambiente químico ao redor do íon terra-rara [PECORARO et al., 2000].

A probabilidade de transição radioativa (emissão) $A(J, J')$ de uma transição do estado emissor $|4f^N SLJ\rangle$ para um estado de menor energia $|4f^N S'L'J'\rangle$ é dada pela soma da probabilidade de transição radiativa, devida ao dipolo elétrico $A_{de}(J, J')$ e magnético $A_{dm}(J, J')$:

$$A(J, J') = A_{de}(J, J') + A_{dm}(J, J') \quad (5.21)$$

Onde

$$A_{de}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de}(J, J') \quad (5.22)$$

e

$$A_{dm}(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{(2J+1)} n^3 S_{dm}(J, J') \quad (5.23)$$

Substituindo as *Equações 5.22 e 5.23* em *5.21*, tem-se [JAYASANKAR et al., 2000]:

$$A(J, J') = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{E^3}{(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de}(J, J') + n^3 S_{dm}(J, J') \right] \quad (5.24)$$

Se a transição radiativa será ou não observada num espectro, dependerá dos diferentes caminhos de desativação do nível em questão (Processos não radioativos). Esta pode apresentar uma alta probabilidade radiativa, mas também pode ocorrer uma desativação via fônons e transferência de energia, dependendo da composição da matriz.

O tempo de vida radiativo τ_R de uma transição do estado emissor $|4f^N SLJ\rangle$ para um estado de menor energia $|4f^N S'L'J'\rangle$ é calculado através da expressão:

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_{J'} A(JJ')} = \frac{1}{W_R} \quad (5.25)$$

onde W_R é a soma das probabilidades de emissão radioativas para todos os níveis abaixo do nível emissor [PECORARO et al., 2000].

Já o tempo de vida radioativo experimental (observado) τ_{exp} é descrito pela equação:

$$\frac{1}{\tau_{exp}} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \quad (5.26)$$

onde τ_{NR} é o tempo de vida não radioativo, incluindo, principalmente, processos de desativação via fônons e transferência de energia [PECORARO et al., 2000; SOLÉ et al., 2005].

O processo de emissão pode ser observado experimentalmente por análise do decaimento exponencial temporal da luz emitida, uma vez que a intensidade da luz emitida $I(t)$ decai com o tempo, quando cessa a excitação (luz pulsada):

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{1}{\tau_{exp}}t} \quad (5.27)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, em $t = 0$ [SOLÉ et al., 2005].

Portanto, o tempo de vida experimental τ_{exp} pode ser obtido pelo ajuste da função exponencial simples, a partir do gráfico da intensidade de emissão em função do tempo, utilizando o programa Origin 8TM.

Na maioria dos casos, τ_R é maior ou igual ao tempo de vida experimental τ_{exp} ($\tau_R \geq \tau_{exp}$), pois ele corresponde a um sistema, onde se negligencia os processos

não radioativos (Teoria de Judd-Ofelt), como por exemplo, desativação via fônons e transferência de energia.

Um parâmetro que pode ser obtido, a partir da razão entre o tempo de vida experimental τ_{exp} e calculado τ_R , é a eficiência quântica η , que é a capacidade da amostra em emitir energia, quando excitada, em uma determinada transição [PECORARO et al., 2000].

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} \quad (5.28)$$

Os elementos da matriz de dipolo elétrico para os principais íons terras raras são encontrados na literatura [CARNALL et al., 1965]. Entretanto, os elementos da matriz de dipolo magnético são determinados utilizando *Regras de Seleção*, as quais as transições de dipolo magnético estão restritas:

$$\Delta J = -1, 0, 1 \quad (5.29a)$$

$$\Delta L = 0 \quad (5.29b)$$

$$\Delta S = 0 \quad (5.29c)$$

e as seguintes relações [CARNALL et al., 1965]:

- $J' = J$

$$\langle 4f^N SLJ || \hat{L} + 2\hat{S} || 4f^N S' L' J \rangle = \left\{ 1 + \frac{[J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)]}{2J(J+1)} \right\} [J(J+1)(2J+1)]^{1/2} \quad (5.30a)$$

- $J' = J - 1$

$$\langle 4f^N SLJ || \hat{L} + 2\hat{S} || 4f^N S' L' J \rangle = \left[\frac{(S+L+J+1)(S+L+1-J)(J+S-L)(J+L-S)}{4J} \right]^{1/2} \quad (5.30b)$$

- $J' = J + 1$

$$\langle 4f^N SLJ || \hat{L} + 2\hat{S} || 4f^N S' L' J \rangle = \left[\frac{(S+L+J+2)(S+J+1-L)(L+J+1-S)(S+L-J)}{4(J+1)} \right]^{1/2} \quad (5.30c)$$

Capítulo

6

Produção das Amostras Vítreas

***-Processo de fabricação
das amostras vítreas***

6.1 - Composição Química

As amostras vítreas, apresentadas neste trabalho, foram fabricadas no Centro de Pesquisa em Vidros (CPV), na unidade LaProMaV (Laboratório Produção de Materiais Vítreos e Filmes Finos) da UFJF.

Primeiramente, foi produzida uma matriz vítrea, vidro base fosfato de silício (ver *Sessão 2.4, Capítulo 2*). Posteriormente, outros quatro vidros dopados com concentrações crescentes de trióxido de érbio Er_2O_3 , um dopado com nitrato de prata $AgNO_3$ e, finalmente, outros dois co-dopados com trióxido de érbio e nitrato de prata; para ser verificada a influência desses dopantes nas propriedades térmica, ópticas e estruturais da matriz vítrea hospedeira. A *Tabela 6.1* apresenta a concentração química em *mol%* de óxidos e dopantes presentes em cada amostra produzida nesta pesquisa.

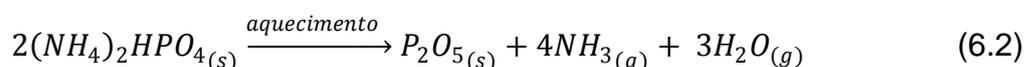
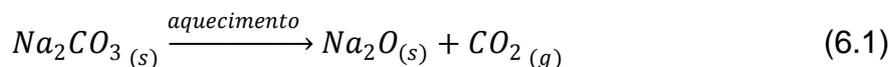
Tabela 6.1 - Composição química de cada amostra vítrea produzida.

Composição Química (mol%)									
Amostra	$P_2O_5^*$	SiO_2	Na_2O^{**}	CaO	MgO	Al_2O_3	ZnO	Er_2O_3	$AgNO_3$
<i>Matriz</i>	45	3	10	11	12	6	13	0	0
0,1Er	44,96	3,00	9,99	10,99	11,99	5,99	12,99	0,1	0
0,3Er	44,87	2,99	9,97	10,97	11,96	5,98	12,96	0,3	0
1,0Er	44,55	2,97	9,90	10,89	11,88	5,94	12,87	1,0	0
3,0Er	43,65	2,91	9,70	10,67	11,64	5,82	12,61	3,0	0
0,2Ag	44,91	2,99	9,98	10,98	11,98	5,99	12,97	-	0,2
0,1Er + 0,2Ag	44,87	2,99	9,97	10,97	11,96	5,98	12,96	0,1	0,2
0,3Er + 0,2Ag	44,78	2,98	9,95	10,94	11,94	5,97	12,94	0,3	0,2

Precusores: $*(NH_4)_2HPO_4$; $**Na_2CO_3$

Todos os elementos mostrados na *Tabela 6.1* foram adicionados à mistura na forma de óxido, exceto o sódio (*Na*) e o fósforo (*P*) que foram adicionados na forma de sal (precursores): carbonato de sódio (Na_2CO_3) e fosfato de amônio dibásico ($(NH_4)_2HPO_4$). Com o aquecimento, o Na_2CO_3 e o $(NH_4)_2HPO_4$ liberam gás carbônico (CO_2) e NH_3 , respectivamente, restando apenas o Na_2O e o P_2O_5 ,

juntamente com os demais óxidos adicionados para o preparo das amostras vítreas. Abaixo, é mostrada a decomposição térmica dos dois sais (Reação de Pirólise).



6.2 - Preparação, Pesagem, Secagem, Fusão e Polimento

Foram empregados cadinhos de alumina de 80 ml, previamente lavados com água e detergente. Posteriormente, foram colocados em um forno do tipo Mufla, da marca Logen (modelo LS 1800), que pode atingir uma temperatura máxima de 1200 °C. Os cadinhos permaneceram por 1 h à temperatura de 120 °C para que eles secassem completamente, a uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. A Figura 6.1 apresenta a foto de um cadinho de alumina e da Mufla, respectivamente.

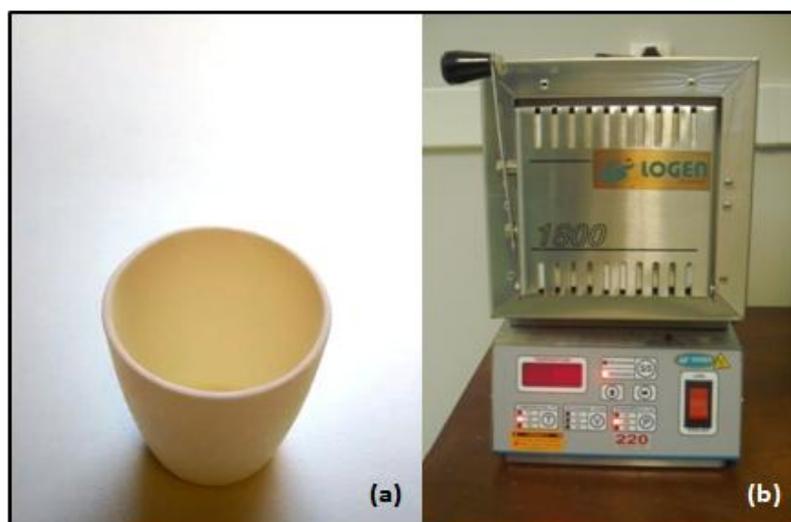


Figura 6.1 - (a) Cadinho de alumina e (b) forno do tipo Mufla.

Após este procedimento, foram colocados separadamente os reagentes, que se encontravam na forma de pó, em recipientes descartáveis e foram pesados em uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo AY220), que possui capacidade máxima de 220g e precisão da ordem de quatro casas decimais (0,0001), de acordo com as composições indicadas na Tabela 6.1. As amostras foram preparadas de modo a se obter 25g de vidro.

Após a pesagem, os reagentes foram bem misturados, usando um pilão e um almofariz, até que se obtivesse uma homogeneidade. A *Figura 6.2* apresenta o procedimento de pesagem e homogeneização.

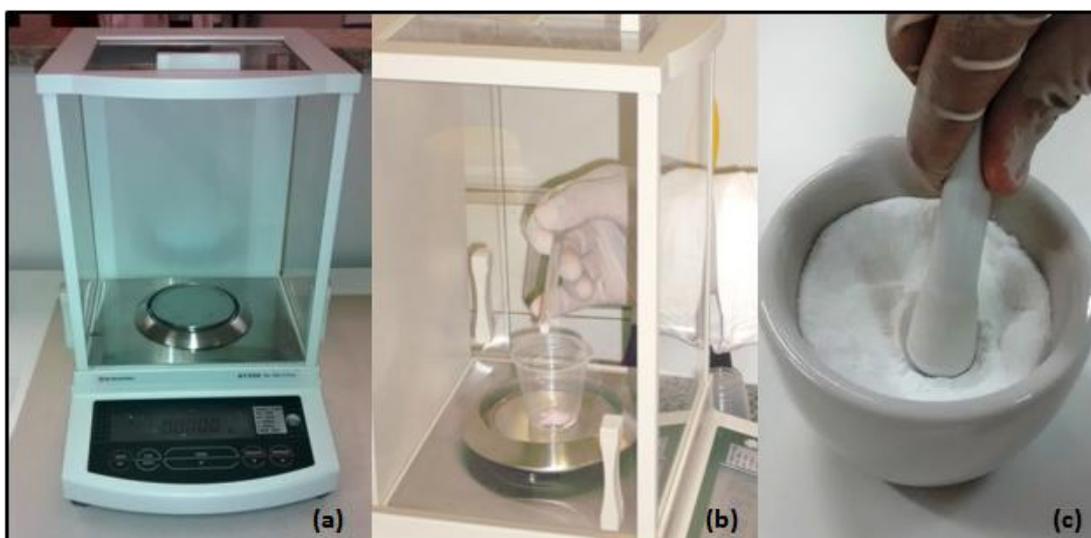


Figura 6.2 - (a) Balança analítica usada para pesar os reagentes, (b) reagentes sendo pesados e (c) misturados através de um pilão e almofariz.

Em seguida, a mistura homogênea foi colocada no cadinho de alumina e levada à Mufla, onde permaneceu por 3h à temperatura de 150°C, visando eliminar a umidade dos reagentes, de onde foi retirada e misturada de hora em hora, agilizando o processo de secagem.

Depois da secagem, a mistura-amostra ainda continuou por aproximadamente 24h, em temperatura ambiente, dentro de um Dissecador contendo sílica em gel, com o objetivo de se evitar retenção de umidade na mistura até o momento da fusão, no dia seguinte.

Passado esse tempo, o cadinho foi retirado do dissecador e levado até a Mufla para a fusão da mistura. Este equipamento vem equipado com um controlador de tempo, de temperatura de aquecimento e patamares de permanência.

A foto do dissecador com o cadinho em seu interior e do forno Jung sendo aberto após a completa fusão da mistura-amostra, estão ilustradas na *Figura 6.3*.



Figura 6.3 - (a) Dissecador para evitar retenção de umidade na mistura-amostra e (b) forno em funcionamento, aberto após a completa fusão da mistura.

Para a fusão da mistura-amostra, foi elevada gradualmente a temperatura do forno durante o tempo de 2h, da temperatura ambiente até a temperatura de 1100 °C (rampa de aquecimento), com uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. Atingida esta temperatura, os reagentes permaneceram por mais 4 h no interior do forno (patamar de permanência), como mostra o gráfico da Figura 6.4.

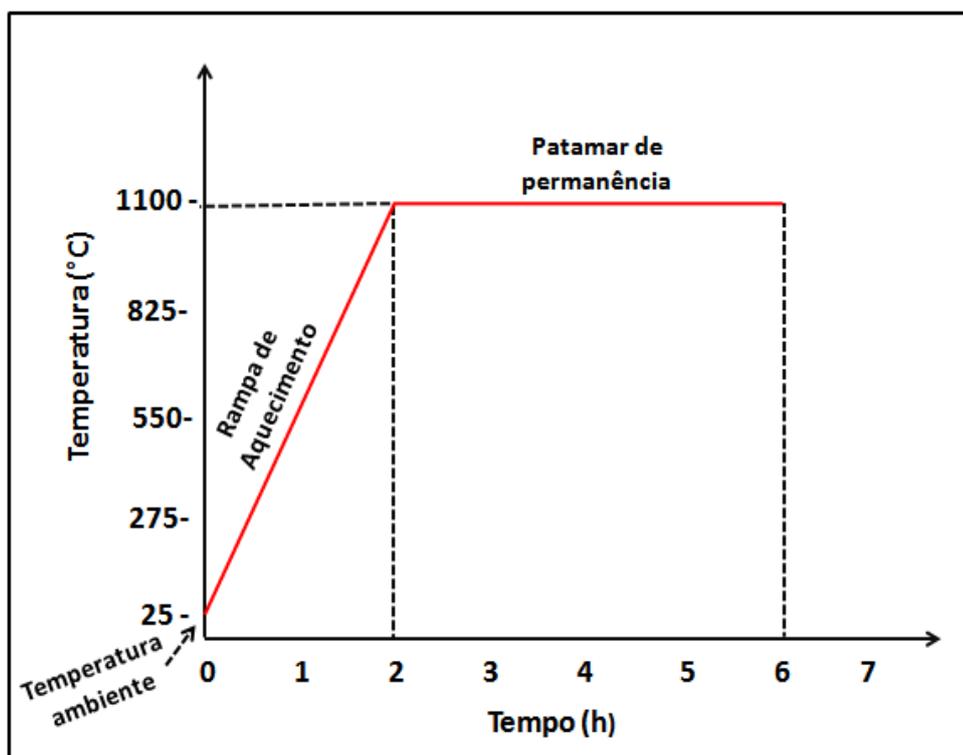


Figura 6.4 - Variação da temperatura do forno em função do tempo durante o processo de fusão.

O processo de aquecimento é gradual e lento, a fim de permitir a queima dos gases eliminados durante o processo de fusão.

Passado o tempo necessário para que a mistura homogênea se fundisse completamente, o material fundido (*melt*) foi vertido rapidamente, com o auxílio de uma pinça longa, sobre uma chapa de aço inoxidável. Feito isto, prensou-se rapidamente por outra chapa do mesmo tipo, como mostra a *Figura 6.5*.

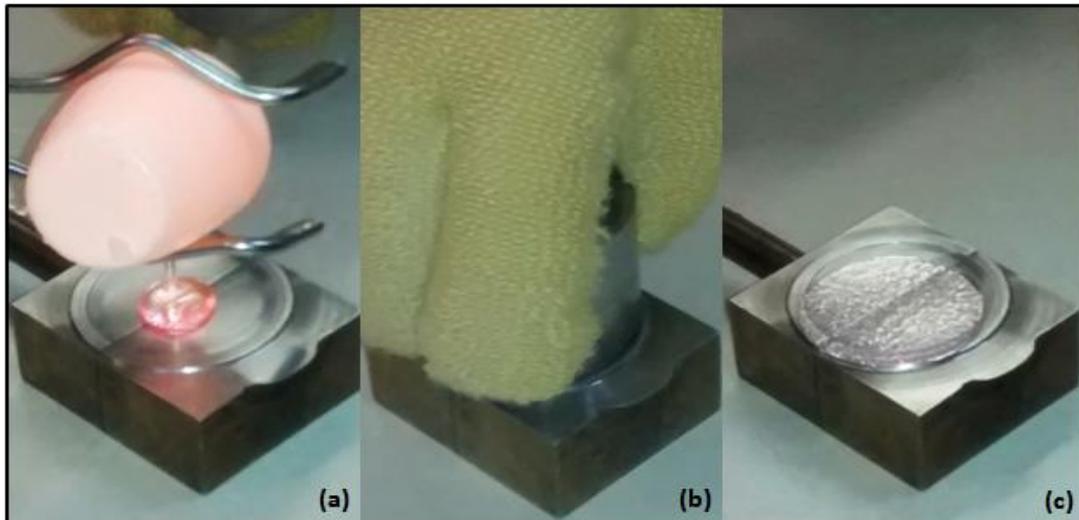


Figura 6.5 - (a) "Melt" sendo vertido após a completa fusão da mistura-amostra, (b) "melt" prensado por uma chapa de aço inoxidável e (c) vidro já formado.

Os procedimentos anteriores foram realizados para todas as amostras vítreas produzidas, e é interessante ressaltar, que o nitrato de prata $AgNO_3$ foi pesado e misturado à mistura homogênea minutos antes da fusão, com a finalidade de se evitar ao máximo a oxidação da prata.

Após preparadas todas as amostras, algumas foram cortadas através do equipamento da marca Buehler (modelo 112180), para que ficassem menores, facilitando o processo de polimento. O aparelho operou a uma velocidade lenta. A *Figura 6.6* ilustra a foto do equipamento e de seu interior, com a amostra presa no suporte para ser cortada.



Figura 6.6 - (a) Equipamento usado para cortar as amostras e (b) amostra sendo cortada pelo disco do equipamento.

Depois, todas as amostras foram polidas em uma politriz mecânica da marca Buehler (modelo 49-10055), com rotação de 250rpm , onde foram utilizadas em cada etapa lixas com diferentes granulações, iniciando com a mais grossa até a mais fina (120, 280, 400, 600, 1200, 2000; respectivamente). A numeração das lixas se refere ao número de grãos de areia por centímetro quadrado.

Para uma mesma granulometria da lixa, a amostra foi passada sempre no mesmo sentido. O tempo de lixamento em cada etapa foi o suficiente para que os riscos da etapa anterior desaparecessem. Após polir com a lixa mais fina (lixa 2000), foi utilizada uma flanela de polimento juntamente com a pasta de alumina para finalizar o processo de polimento. A *Figura 6.7* mostra a foto da politriz e do processo de polimento de uma amostra.



Figura 6.7 - (a) Politriz mecânica e (b) amostra sendo polida.

6.3 - Tratamento Térmico

Apenas as amostras dopadas com nitrato de prata $AgNO_3$ foram submetidas a tratamento térmico, visando a formação de nanopartículas metálicas de prata na matriz hospedeira. Assim sendo, depois de polidas, foram colocadas dentro de um cadinho vazio e levadas à Mufla, uma a uma, onde cada amostra foi submetida a um tratamento térmico por 1 h, como mostra a Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Tratamento térmico de cada amostra dopada com nitrato de prata.

Tratamento Térmico por 1h	
Amostra	Temp. de Trat. Térmico (°C)
0,2Ag	-
0,2Ag – 300°C	300
0,2Ag – 350°C	350
0,2Ag – 400°C	400
0,2Ag – 450°C	450

6.4 - Foto das Amostras

A foto de cada amostra vítrea produzida está inserida na *Figura 6.8*, já prontas para serem caracterizadas.

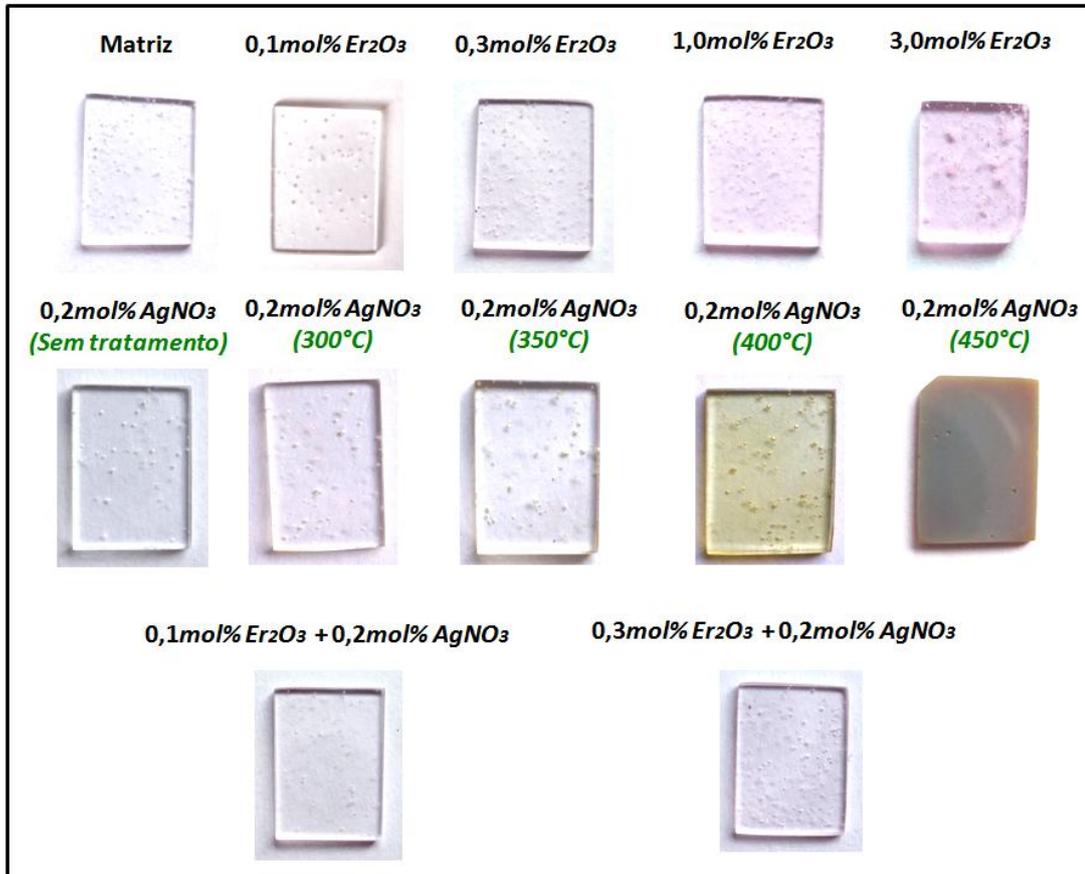


Figura 6.8 - Foto de cada amostra vítrea produzida.

Capítulo

7

Caracterização das Amostras

*-Investigação das
características das
amostras vítreas*

7.1 - Densidade

Os materiais homogêneos, em geral, apresentam uma razão constante entre sua massa m e seu volume V . Esta razão se chama densidade absoluta ou de massa específica do material ρ :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (7.1)$$

O que significa dizer que a massa m de um material homogêneo é proporcional ao seu volume V , sendo a constante de proporcionalidade chamada de densidade absoluta ρ [CONSTANTINO et al., 2004].

A densidade é uma propriedade importante nos estudos dos vidros, pois está relacionada à estrutura destes. Através das medições de densidade é possível avaliar como mudanças na composição das amostras vítreas, devido à substituição, adição ou diminuição de um componente ou dopante alteram a estrutura do mesmo.

Pelo Princípio de Arquimedes, em um fluido em equilíbrio, age sobre um corpo sólido (amostra) nele imerso, parcial ou totalmente, uma força vertical orientada de baixo para cima, denominada empuxo \vec{E} ; sendo aplicada no centro de gravidade do volume de fluido deslocado, cuja intensidade é igual a do peso do volume de fluido deslocado \vec{P}_L :

$$\vec{E} = -\vec{P}_L \quad (7.2)$$

Desenvolvendo a *Equação 7.2*, segundo a qual o empuxo tem intensidade igual a do peso do líquido deslocado pela amostra, obtém-se:

$$E = P_L = m_L \cdot g \quad (7.3)$$

onde g é o módulo da aceleração da gravidade e m_L a massa do líquido deslocado.

Seja ρ_L a densidade do líquido e V_L o volume do líquido deslocado. Pela fórmula do empuxo, tem-se:

$$E = \rho_L \cdot V_L \cdot g \quad (7.4)$$

O peso da amostra P_C é dado por:

$$P_C = \rho_C \cdot V_C \cdot g \quad (7.5)$$

onde V_C e ρ_C são, respectivamente, o volume e a densidade da amostra.

Admitindo-se que a amostra esteja totalmente imersa no líquido (água), o volume do líquido deslocado V_L é igual ao volume da amostra V_C :

$$V_C = V_L \quad (7.6)$$

Devido à *Equação 7.6*, é possível combinar as *Equações 7.4 e 7.5*, de modo a se obter:

$$E \cdot \rho_C = P_C \cdot \rho_L \quad (7.7)$$

Como $\rho_L < \rho_C$, resulta em $P_C > E$. Porém, a condição é de equilíbrio. Assim, a amostra fica sujeita a uma força resultante vertical denominada peso aparente P_{AP} , cuja intensidade é dada por:

$$P_{AP} = P_C - E \quad (7.8)$$

Combinando-se as *Equações 7.7 e 7.8*, obtém-se:

$$\rho_C = \left(\frac{P_C}{P_C - P_{AP}} \right) \cdot \rho_L \quad (7.9)$$

ou ainda:

$$\rho_C = \left(\frac{m_C}{m_C - m_{AP}} \right) \cdot \rho_L \quad (7.10)$$

onde m_C e m_{AP} são, respectivamente, a massa da amostra no ar e a massa aparente da amostra (quando imersa em água).

Esta equação é utilizada para a determinação da densidade de amostras não porosas, isto é, amostras densas.

Para a determinação da densidade de uma amostra densa por meio do Princípio de Arquimedes, deve ser encontrada a sua massa seca m_C , pesando-a numa balança. Já para a determinação de sua massa aparente m_{AP} é utilizado um aparato para esta finalidade, onde a balança deve estar zerada com o porta-amostra vazio completamente imerso no líquido contido no becker (Em princípio, qualquer líquido pode ser empregado para determinação da densidade). Então, a amostra é colocada dentro do porta-amostra e é encontrada, assim, o valor de sua massa m_{AP} . Finalmente, para a determinação da densidade ρ_C é utilizada a *Equação 7.10*. A *Figura 7.1* apresenta uma representação esquemática de um equipamento genérico para a determinação da massa aparente m_{AP} [MAZALI, 2006].

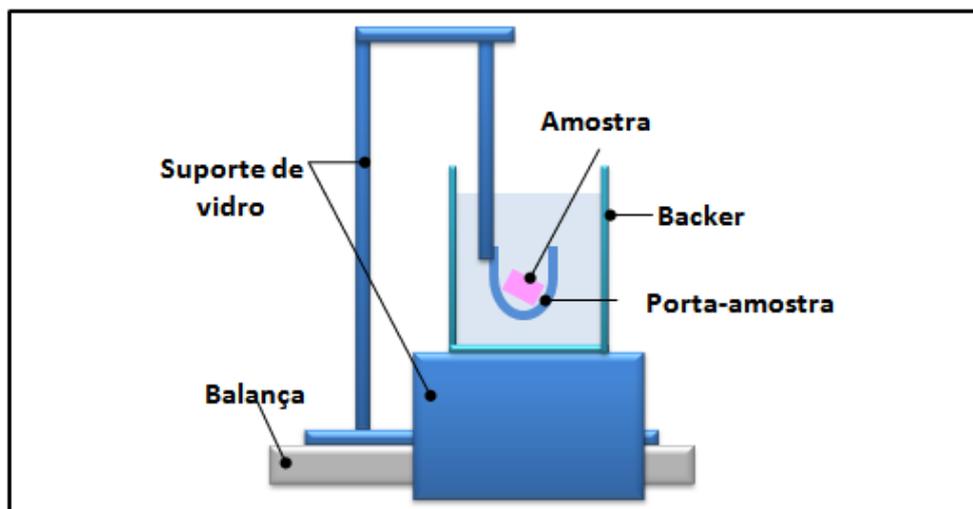


Figura 7.1 - Representação esquemática de um equipamento genérico para a medição da massa aparente das amostras.

Neste trabalho foi utilizada água destilada como líquido de imersão e um suporte de vidro como aparato experimental.

As medições da densidade das amostras foram realizadas no CPV da UFJF, pelo método baseado no Princípio de Arquimedes. A montagem experimental usada para se obter essas medições é apresentada na *Figura 7.2*, onde foi utilizado um suporte de vidro, um Becker cheio de água destilada e uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo AY220).



Figura 7.2 - (a) Suporte de vidro e (b) aparato montado sob a balança analítica para a determinação da massa aparente das amostras.

Foram realizadas medições de Densidade para todas as amostras produzidas, exceto para as amostras tratadas.

7.2 - Índice de Refração Linear (IRL)

Como visto no *Capítulo 2*, opticamente, um meio homogêneo e transparente é caracterizado pelo seu índice de refração absoluto n :

$$n = \frac{c}{v} \quad (7.11)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v a velocidade da luz na amostra.

Quando um feixe de luz incide sobre a superfície de separação entre dois meios de índice de refração diferentes ($n_1 \neq n_2$), o ângulo de incidência θ_i e de refração θ_r , satisfazem a Lei de Snell-Descartes:

$$n_1 \text{sen}(\theta_i) = n_2 \text{sen}(\theta_r) \quad (7.12)$$

onde n_1 é o índice de refração do meio 1 e n_2 o índice de refração do meio 2 [PAIVA, 2014].

O instrumento usado para medir o índice de refração das amostras é chamado de refratômetro. Um desses instrumentos é o refratômetro de Abbe, que utiliza um método baseado no ângulo crítico θ_r^{lim} .

No refratômetro de Abbe, a amostra é colocada entre dois prismas. O prisma superior é iluminado por uma fonte de luz, que pode ser um *laser* ou a própria luz ambiente. Sobre o prisma inferior (prisma refrator) é acoplada a amostra, por meio de uma película líquida com índice de refração maior que da amostra. Esta película líquida é chamada de acoplador óptico e tem por finalidade remover a película ar que se forma no contato entre as duas superfícies. O prisma refrator é feito de um vidro de alto índice de refração $n \sim 1,75$ [REDDY et al., 2012; WEIGERT, 1996].

A luz ao passar de um meio de índice de refração menor (amostra) n_1 para um de índice de refração maior (prisma refrator) n_2 ($n_1 < n_2$), situação inversa ao que ocorrem nas fibras ópticas, refrata-se e aproxima-se da normal da face do prisma. Para valores crescentes do ângulo de incidência, verifica-se que à medida que este se aproxima de 90° (incidência rasante), o ângulo refratado θ_r tende para um valor máximo $\theta_r = \theta_r^{lim}$, que é o ângulo crítico da Reflexão Total. Este ângulo limite θ_r^{lim} define uma fronteira nítida claro/escuro, que pode ser obtida pela *Equação 7.12*:

$$n_1 \text{sen}(90) = n_2 \text{sen}(\theta_r^{lim}) \quad (7.13)$$

Então,

$$\theta_r^{lim} = \text{sen}^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad (7.14)$$

que é o ângulo limite da refração [PAIVA, 2014; WEIGERT, 1996].

Dessa forma, será gerada na base do prisma refrator uma imagem que possui uma parte clara (referente à incidência de todos os feixes de luz refratados) e uma parte escura (referente à região onde não há incidência de feixes de luz refratados). Com a calibração adequada, a posição da linha limite que separa a parte escura da clara na imagem é usada para determinar o índice de refração da amostra, bastando para isto, olhar na escala graduada do aparelho o valor correspondente. A *Figura 7.3* mostra uma representação esquemática de um equipamento genérico do tipo Abbe para as medições de Índice de Refração Linear (IRL) [REDDY et al., 2012].

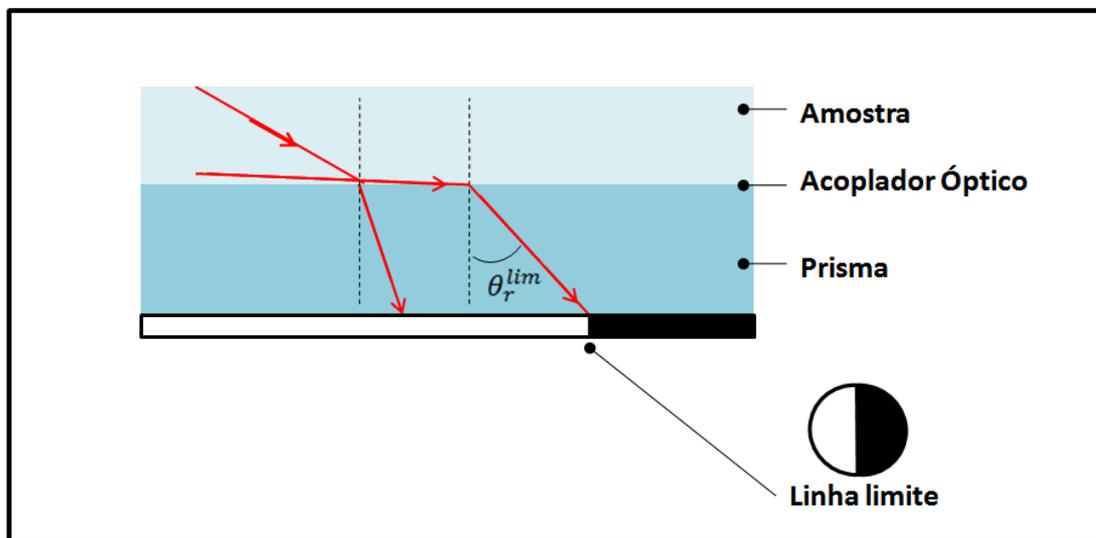


Figura 7.3 - Diagrama esquemático de um equipamento genérico do tipo Abbe para as medições de Índice de Refração Linear (IRL) [REDDY et al., 2012].

Neste trabalho, foi utilizado o Monobromo Naftaleno de índice de refração $n \sim 1,66$ como acoplador óptico e como fonte luminosa, a própria luz ambiente.

As medições de Índice de Refração das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de um refratômetro do tipo Abbe da marca Tlead (modelo 2 waj). A *Figura 7.4* apresenta a foto da parte exterior e interior desse refratômetro, onde a amostra é acoplada ao prisma refrator pelo acoplador óptico (Nanobromo Naftaleno).



Figura 7.4 - Refratômetro utilizado para a determinação do Índice de Refração Linear (IRL) das amostras: (a) parte exterior e (b) parte interior onde a amostra é acoplada ao prisma refrator.

Assim como nas medições da Densidade, foram realizadas medições de Índice de Refração Linear (IRL) para todas as amostras produzidas, exceto para as amostras tratadas.

7.3 - Análise Térmica Diferencial (ATD)

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas, destaca-se a Análise Térmica Diferencial (ATD). O que se analisa com esta técnica, é a variação da temperatura da amostra em relação à temperatura de um material termicamente inerte (Referência), por meio de um aquecimento linear em um forno elétrico. A diferença de temperatura entre a amostra T_a e a referência T_r é a função armazenada ΔT [ARAÚJO, 1998; BERNAL et al., 2002]:

$$\Delta T = T_a - T_r \quad (7.15)$$

As transições que envolvem trocas de calor podem ser detectadas, através da mudança na linha de base da curva (Transição Vítreia T_g) e por meio de picos exotérmicos e endotérmicos (Cristalização, Fusão) [ARAÚJO, 1998].

A Análise Térmica Diferencial (ATD) é importante nos estudos dos vidros, pois é possível identificar, através de processos endotérmicos e exotérmicos da curva ATD, temperaturas típicas dos vidros: temperatura de transição vítrea T_g , início de cristalização T_x , cristalização T_c , início de fusão T_m e de fusão T_f [GIMENEZ et al., 2012].

A curva ATD é registrada pela diferença de temperatura ΔT em função do tempo ou da temperatura. A forma desta curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características da amostra, uma vez que se trata de uma técnica de temperatura dinâmica [BERNAL et al., 2002].

Segundo Hrubý, a medida numérica da habilidade para a formação do vidro K_{gl} , definida em termos da resistência à cristalização durante o resfriamento do fundido, pode ser expressa pela seguinte equação semi-empírica:

$$K_{gl} = \frac{T_x - T_g}{T_m - T_x} \quad (7.16)$$

O intervalo $T_x - T_g$ é diretamente proporcional à tendência de formação do vidro, enquanto $T_m - T_x$ é inversamente proporcional.

Para $K_{gl} \cong 0,1$; a preparação do vidro se torna difícil e exige um controle mais apropriado das condições experimentais. Para $K_{gl} \cong 0,5$; o vidro é facilmente preparado e para valores de $K_{gl} \geq 1,0$; o vidro apresenta alto peso molecular, tipo polímero [HRUBÝ, 1972].

A amostra em pó é colocada no cadinho de 8 ml da esquerda do equipamento e o material de referência no cadinho idêntico da direita. Os cadinhos podem ser de platina ou alumínio. O sistema é aquecido por uma fonte de calor (aquecedor elétrico) com atmosfera de gás nitrogênio ou de gás oxigênio, sendo a amostra e o material de referência submetidos à mesma programação de aquecimento, monitorada por sensores de temperatura. Um computador é utilizado para apresentar e registrar a curva ATD. A *Figura 7.5* apresenta uma representação esquemática de um equipamento genérico para as medições de Análise Térmica Diferencial [BERNAL et al., 2002].

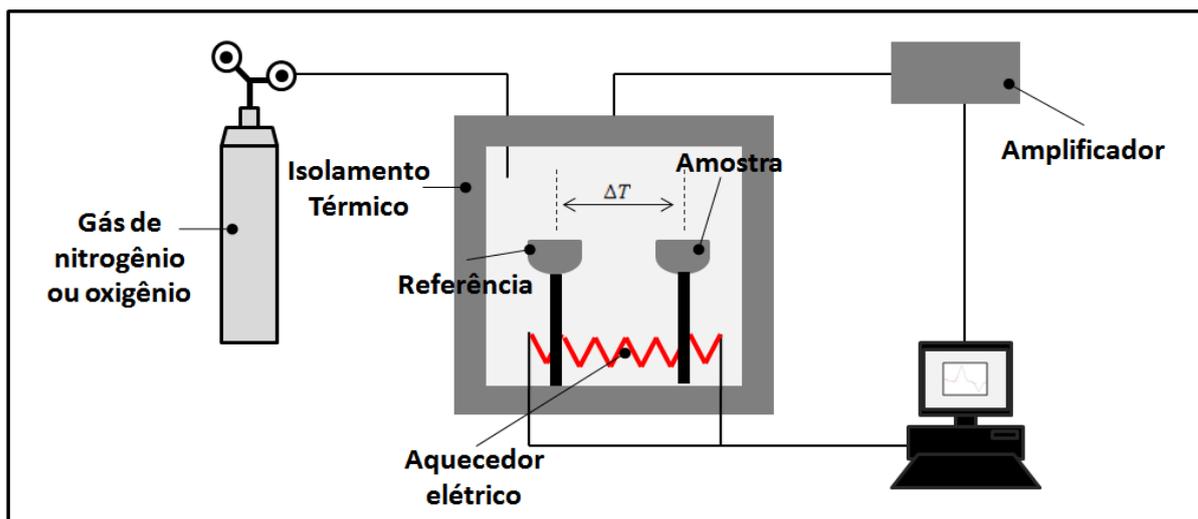


Figura 7.5 - Diagrama esquemático de um equipamento genérico para as medições de Análise Térmica Diferencial (ATD) [BERNAL et al., 2002].

Neste trabalho, o sistema foi aquecido em atmosfera de gás nitrogênio e foram utilizados cadinhos de platinas, estando o cadinho de referência vazio, um vez que o gás nitrogênio é inerte. Foram previamente trituradas 5mg da amostra, com o auxílio de um pilão e um almofariz, até que se obtivesse um pó com granulação menor que 80 μ m. A taxa de aquecimento do aparelho de ATD foi de 10°C/min e o equipamento operou até a temperatura de 800°C.

A medição de ATD foi realizada no laboratório da Química da UFJF, através de um equipamento de ATD da marca Shimadzu (modelo DTS-60). A Figura 7.6 traz a foto do equipamento utilizado, de um cadinho de platina, bem como a do aparelho com os dois cadinhos em seu interior; o da esquerda usado para a referência e o da direita para colocar a amostra.

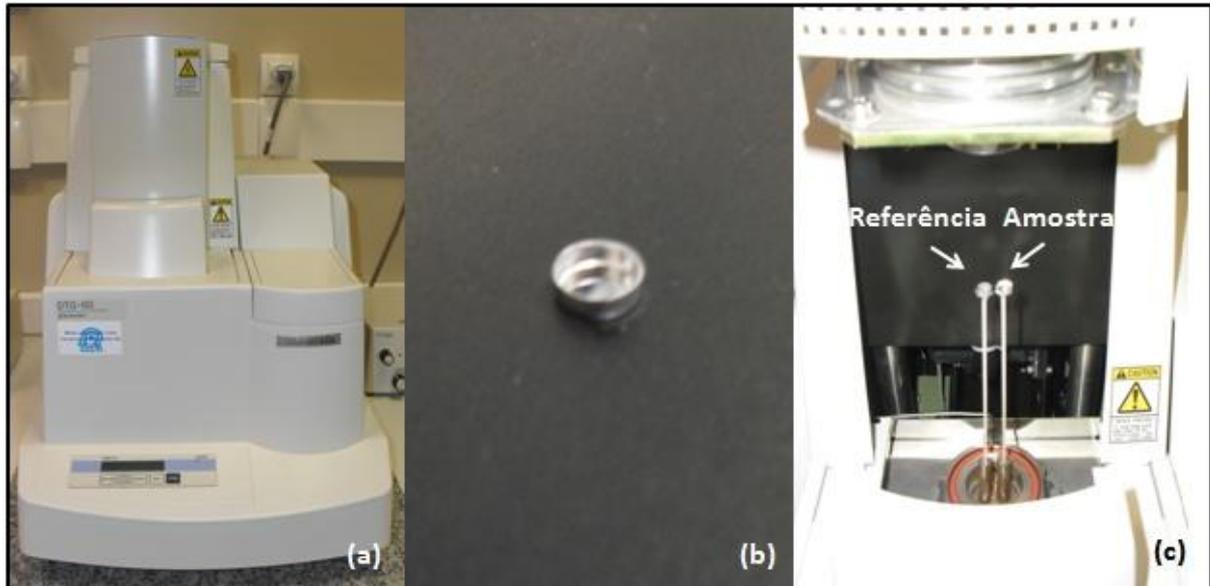


Figura 7.6 - (a) Equipamento utilizado para a medição de ATD, (b) cadinho de platina e (c) interior do aparelho.

Foi realizada medição de Análise Térmica Diferencial (ATD) somente para a matriz vítrea.

7.4 - Absorção Óptica (AO)

A espectroscopia de absorção óptica tem ampla aplicação, pois se trata de uma técnica espectroscópica quantitativa de baixo custo operacional, de fácil utilização e produz resultados de interpretação simples e importantes [GALO et al., 2009].

Como já discutido no *Capítulo 5*, a energia E do fóton de uma radiação eletromagnética é dada pela equação de quantização:

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda} \quad (7.17)$$

em que $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ é a constante de Planck, f a frequência e λ o comprimento de onda da radiação.

A intensidade do feixe I_0 decai exponencialmente em função da distância percorrida ℓ no interior da amostra, de acordo com a Lei de Lambert – Beer:

$$I = I_0 e^{-\alpha \ell} \quad (7.18)$$

onde α são os coeficientes de absorção do material.

Esta técnica permite observar os picos de absorção das amostras vítreas. Sendo assim, é possível avaliar como mudanças na composição das amostras, devido à substituição, adição ou diminuição de um componente ou dopante influenciam nas propriedades espectroscópicas do vidro, através da análise dos espectros de absorção em função do comprimento de onda (Energia).

Os espectros de absorção são registrados por instrumentos conhecidos como espectrofotômetros e cada banda de absorção presente no espectro é característica do material e do dopante adicionado à matriz hospedeira.

Uma fonte de luz, geralmente uma lâmpada de deutério para a faixa espectral UV (ultravioleta) e uma lâmpada de tungstênio para as faixas espectrais VIS (visível) e IV (infravermelho) é focada para a entrada de um monocromador, que é utilizado para selecionar um único comprimento de onda (de todos os fornecidos pela lâmpada) e digitalizar ao longo de uma faixa de comprimentos de onda desejada. Um suporte segura a amostra e um detector de radiação é usado para medir a intensidade de cada feixe monocromático após atravessar a amostra. Finalmente, um computador é empregado para apresentar e registrar o espectro de absorção. A *Figura 7.7* mostra uma representação esquemática de um espectrofotômetro genérico para as medições de Absorção Óptica (AO) [SOLÉ et al., 2005].

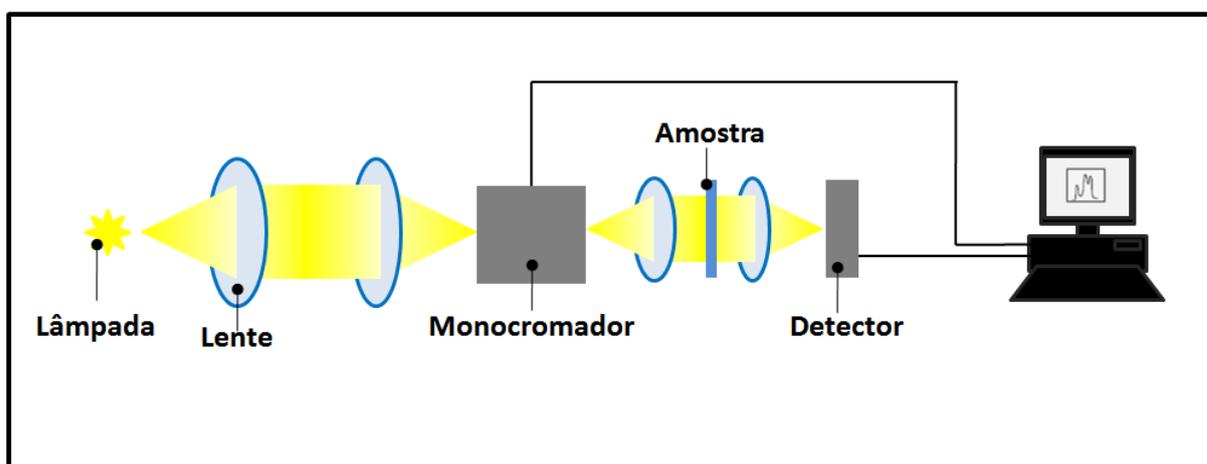


Figura 7.7 - Diagrama esquemático de um espectrofotômetro genérico para as medições de Absorção Óptica (AO) [SOLÉ et al., 2005].

Neste trabalho, foram utilizados três espectrofotômetros: Um para operar na faixa de comprimentos de onda do ultravioleta e visível – *UV-Vis* (190 nm à 1100 nm), o segundo para a faixa referente ao infravermelho próximo – *NIR* (14.000 cm^{-1} à 4.000 cm^{-1}) e, por último, o terceiro para digitalizar na faixa do

infravermelho – MIR (4.000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}). A velocidade de operação dos aparelhos foi intermediária (média).

As medições de Absorção Óptica foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de três espectrofotômetros das marcas: Shimadzu (modelo UV-2550), Bruker (modelo MPA) e Bruker (modelo Vertex 70); para digitalizarem na faixa do ultravioleta-visível, infravermelho próximo e infravermelho, respectivamente. A *Figura 7.8* apresenta a foto dos espectrômetros utilizados.

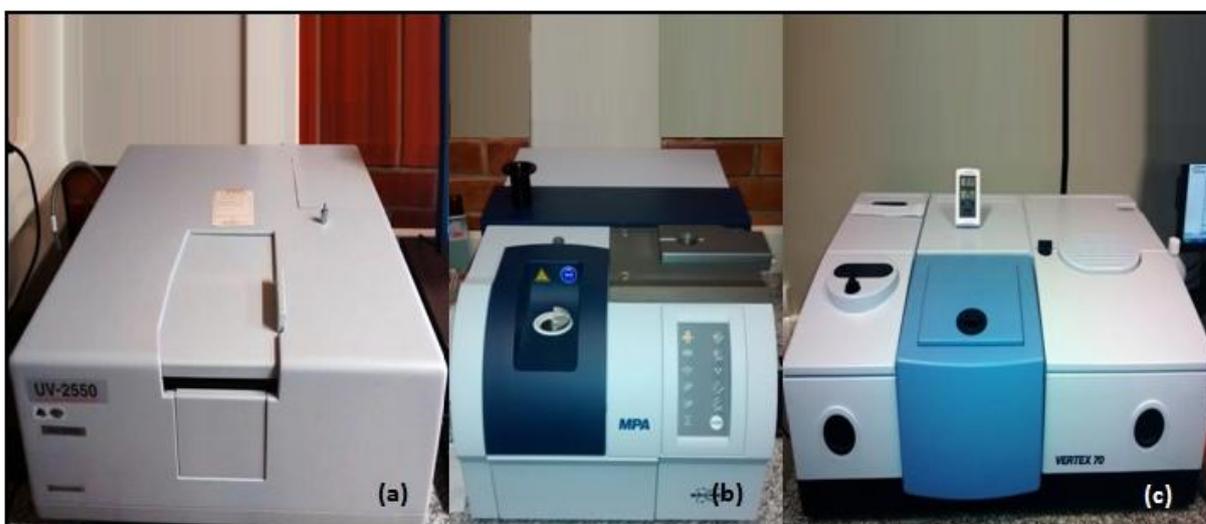


Figura 7.8 - Equipamentos utilizados para as medições de Absorção Óptica (AO) para operarem na faixa de comprimentos de onda: (a) ultravioleta - visível, (b) infravermelho próximo e (c) infravermelho.

Foram realizadas medições de Absorção Óptica (AO) para todas as amostras vítreas produzidas.

7.5 - Fotoluminescência

Como já mencionado no *Capítulo 5*, existem diversos tipos de luminescência de acordo com o mecanismo de excitação. A técnica utilizada, neste trabalho, é a da fotoluminescência, em que se utiliza a luz como fonte de excitação.

Um sistema desloca-se para um estado excitado, depois que fótons com frequências adequadas são absorvidos e este sistema retorna ao estado fundamental, por emissão espontânea de fótons. Este processo de emissão é chamado de fotoluminescência.

Os espectros de fotoluminescência são registrados por instrumentos conhecidos como espectrofluorímetros [SOLÉ et al., 2005].

7.5.1 - Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL)

Esta técnica permite observar os picos de emissão fotoluminescente das amostras vítreas. Deste modo, é possível avaliar como mudanças na composição das amostras, devido à substituição, adição ou diminuição de um componente ou dopante influenciam nas propriedades espectroscópicas do vidro, através da análise dos espectros de emissão em função do comprimento de onda.

Cada banda de emissão luminescente presente no espectro é característica do material e do dopante adicionado à matriz hospedeira.

No processo de Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL), a amostra é excitada por uma lâmpada ou por um *laser*, depois de passar pelo primeiro monocromador (monocromador de excitação). A luz emitida, então, é coletada por uma lente de focagem e analisada pelo segundo monocromador (monocromador de emissão), seguida por um detector adequado ligado a um computador, utilizado para apresentar e registrar o espectro de emissão. A *Figura 7.9* apresenta uma representação esquemática de um espectrofluorímetro genérico para as medições de Fotoluminescência [SOLÉ et al., 2005].

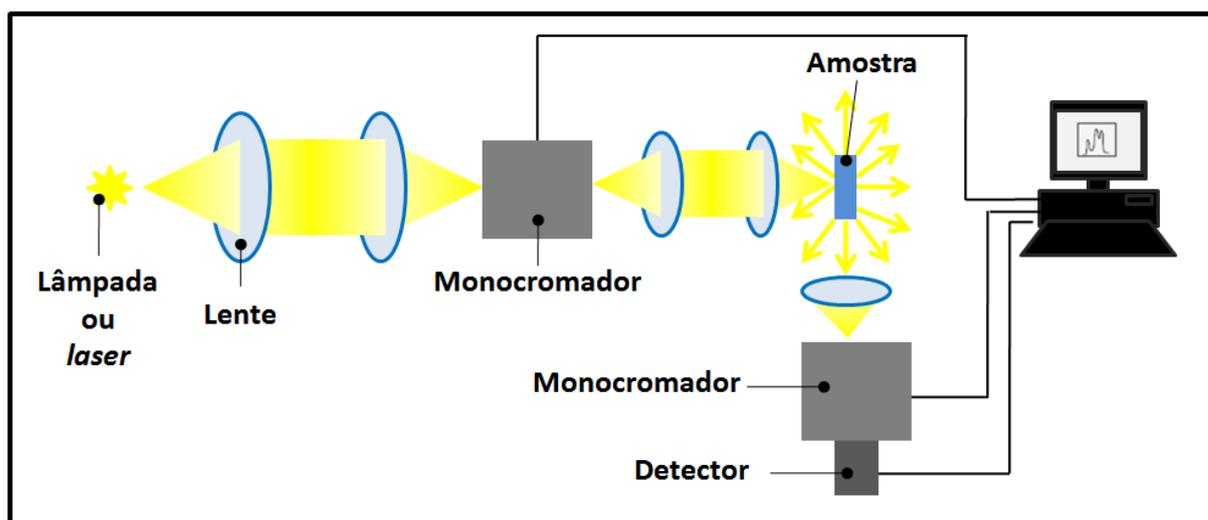


Figura 7.9 - Diagrama esquemático de um espectrofluorímetro genérico para as medições de Fotoluminescência (FL) [SOLÉ et al., 2005].

Neste trabalho, foram utilizados como fonte de excitação dois *lasers*: um ultravioleta – *laser* hélio-cádmio (325nm) e outro infravermelho – *laser* semiconductor (980nm).

7.5.2 - Luminescência Resolvida no Tempo (FLRT)

Na Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL) é considerado que a intensidade da excitação é mantida constante para cada comprimento de onda, isto é, excitação de onda contínua. Esta situação corresponde ao caso estacionário (excitação óptica estacionária), em que a alimentação óptica no nível excitado é igual à taxa de decaimento para o estado fundamental e, portanto, a intensidade emitida permanece constante com o tempo. Entretanto, informações relevantes podem ser obtidas através da excitação por onda pulsada.

Como já discutido no *Capítulo 5*, o processo de emissão pode ser observado experimentalmente por análise do decaimento exponencial temporal da luz emitida, uma vez que a intensidade da luz emitida $I(t)$ decai com o tempo, quando cessa a excitação (luz pulsada):

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{1}{\tau_{exp}}t} \quad (7.19)$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente, em $t = 0$.

A técnica de Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT) é significativa, pois através dela é possível avaliar como mudanças na composição das amostras, devido à substituição, adição ou diminuição de um componente ou dopante alteram o tempo de vida radioativo experimental τ_{exp} de uma emissão fotoluminescente.

O conjunto experimental usado para a medição do tempo de decaimento radioativo de uma dada transição é semelhante à mostrada na *Figura 7.9*. Como a fonte de luz deve ser pulsada, como recurso, deve ser utilizado um *laser* pulsado ou um *chopper* para esta finalidade. O detector deve, também, ser ligado a um sistema sensível ao tempo, isto é, a um osciloscópio [SOLÉ et al., 2005].

Neste trabalho, foi utilizado um *chopper* com frequência de 15Hz para que o *laser* apresentasse feixe pulsado e a intensidade emitida foi fixada em 1535nm, que

é a emissão fotoluminescente dos íons de érbio observada nas amostras vítreas desta pesquisa.

As medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM) da UFJF, através de um espectrofluorímetro montado sobre a bancada. A *Figura 7.10* apresenta a foto do espectrofotômetro utilizado, bem como a da amostra presa no suporte.

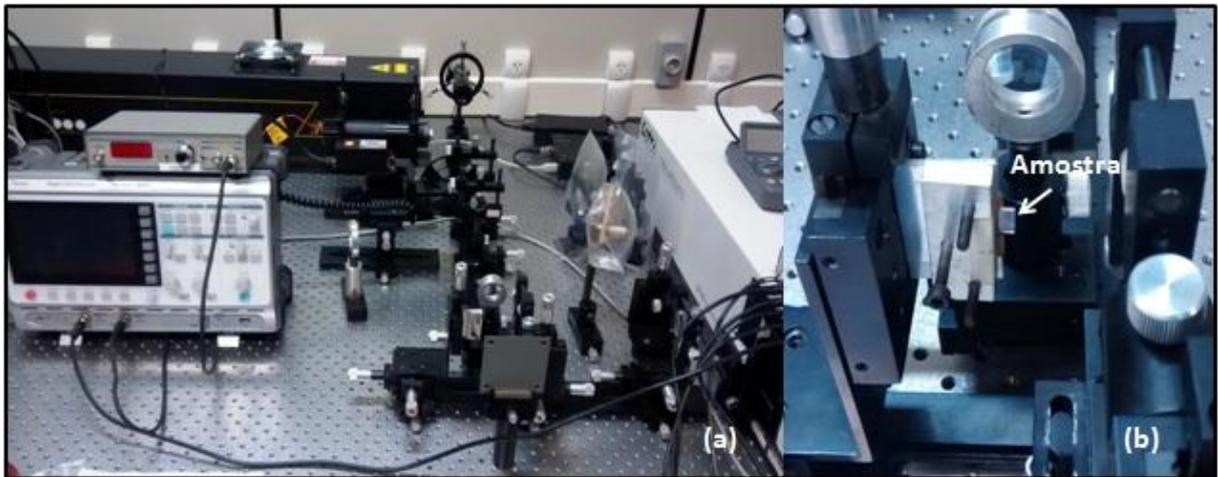


Figura 7.10 - (a) Equipamento utilizado para as medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) e (b) amostra presa no suporte do aparato.

Foram realizadas medições de Fotoluminescência (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT) para as amostras dopadas com érbio Er_2O_3 e co-dopadas com érbio Er_2O_3 e prata $AgNO_3$.

Capítulo

8

Resultados e Discussões

8.1 - Inspeção Visual e Espessura das Amostras

Todas as amostras vítreas foram analisadas por inspeção visual a olho nu, à temperatura ambiente e sem a utilização de *lasers*.

As amostras produzidas apresentaram boa qualidade óptica e transparência por inspeção visual, sem a presença de cristalitos visíveis e de estriações.

Foi possível verificar que a matriz vítrea (sem dopante) é incolor, característica de vidros fosfatos. Porém, as amostras dopadas apenas com Er_2O_3 apresentaram coloração rosada, particularidade de vidros dopados com érbio. Com o crescente aumento da concentração de érbio em *mol%*, foi verificada uma intensificação na tonalidade rosada da matriz hospedeira, sem perder a transparência óptica. Pôde ser observado, também, que a amostra dopada apenas com $AgNO_3$ é incolor, característica de vidros dopados com prata sem tratamento térmico, isto é, sem que ainda tenha havido a formação de nanopartículas de prata. Entretanto, com o crescente aumento da temperatura de tratamento térmico, mantendo o tempo de 1h, foi observado uma intensificação da nuance amarelada, característica da criação de nanopartículas de prata, também sem perder a transparência. Para amostras vítreas co-dopadas com Er_2O_3 e $AgNO_3$ (sem tratamento), a tonalidade observada foi a rosada. Fixando a concentração de prata e variando apenas a de érbio, foi observada uma intensificação da coloração rosada, assim como notado nas amostras dopadas apenas com érbio.

A espessura de cada amostra foi medida através de um micrometro da marca PANTEC, com precisão de 0,001 mm. A foto do aparelho é mostrada na *Figura 8.1*.



Figura 8.1 - Micrômetro utilizado para medir a espessura de cada amostra.

A Tabela 8.1 trás a espessura medida para cada amostra.

Tabela 8.1 - Espessura de cada amostra vítrea produzida.

Espessura das Amostras	
Amostra	Espessura (cm)
<i>Matriz</i>	0,0936
0,1Er	0,0869
0,3Er	0,0874
1,0Er	0,0935
3,0Er	0,0947
0,2Ag	0,0980
0,2Ag – 300°C	0,0883
0,2Ag – 350°C	0,1021
0,2Ag – 400°C	0,0930
0,2Ag – 350°C	0,0946
0,1Er + 0,2Ag	0,1037
0,3Er + 0,2Ag	0,0885

8.2 - Resultados das Medições de Densidade

Como já dito no *Capítulo 7*, as medições de Densidade das amostras foram obtidas utilizando um método baseado no Princípio de Arquimedes. Para isso, foi utilizado um suporte de vidro, um béquer cheio de água destilada e uma balança analítica da marca Shimadzu (modelo AY220).

O objetivo foi avaliar, através de medições de Densidade, como o acréscimo de dopantes alteram a estrutura da matriz hospedeira.

Foram realizadas medições de Densidade para todas as amostras produzidas; exceto para as amostras tratadas, com o intuito de preservar a integridade das nanopartículas metálicas criadas com o tratamento térmico.

As medições foram realizadas no laboratório, a temperatura ambiente de aproximadamente 26°C. Portanto, a densidade do líquido ρ_L (água destilada) em função da temperatura era de $\rho_L(26^\circ C) = 0,9968 \text{ g/cm}^3$ [MAZALI, 2006].

O valor da massa da amostra no ar m_C e da massa aparente m_{AP} para cada amostra pôde ser obtida. Utilizando a *Equação 7.10*, pôde ser determinado o valor

da densidade ρ_c para cada uma delas, como mostra a *Tabela 8.2*. Os erros foram obtidos através dos cálculos de propagação de erros.

Tabela 8.2 - Massa da amostra no ar, massa aparente e densidade para cada amostra.

Densidade das Amostras			
Amostra	Massa da Amostra (g)	Massa Aparente (g)	Densidade (g/cm^3)
Matriz	$0,4179 \pm 0,0001$	$0,2561 \pm 0,0004$	$2,5745 \pm 0,0086$
0,1Er	$0,3543 \pm 0,0001$	$0,2198 \pm 0,0014$	$2,6258 \pm 0,0301$
0,3Er	$0,3544 \pm 0,0001$	$0,2203 \pm 0,0006$	$2,6343 \pm 0,0145$
1,0Er	$0,3708 \pm 0,0001$	$0,2331 \pm 0,0008$	$2,6842 \pm 0,0183$
3,0Er	$0,1309 \pm 0,0001$	$0,0838 \pm 0,0004$	$2,7703 \pm 0,0320$
0,2Ag	$0,2568 \pm 0,0001$	$0,1595 \pm 0,0006$	$2,6308 \pm 0,0199$
0,1Er + 0,2Ag	$0,4313 \pm 0,0001$	$0,2671 \pm 0,0010$	$2,6183 \pm 0,0182$
0,3Er + 0,2Ag	$0,3266 \pm 0,0001$	$0,2041 \pm 0,0008$	$2,6575 \pm 0,0204$

As *Figuras 8.2* e *8.3* ilustram o valor da densidade ρ_c calculada para cada amostra dopada com Er_2O_3 e co-dopada com Er_2O_3 e $AgNO_3$, respectivamente.

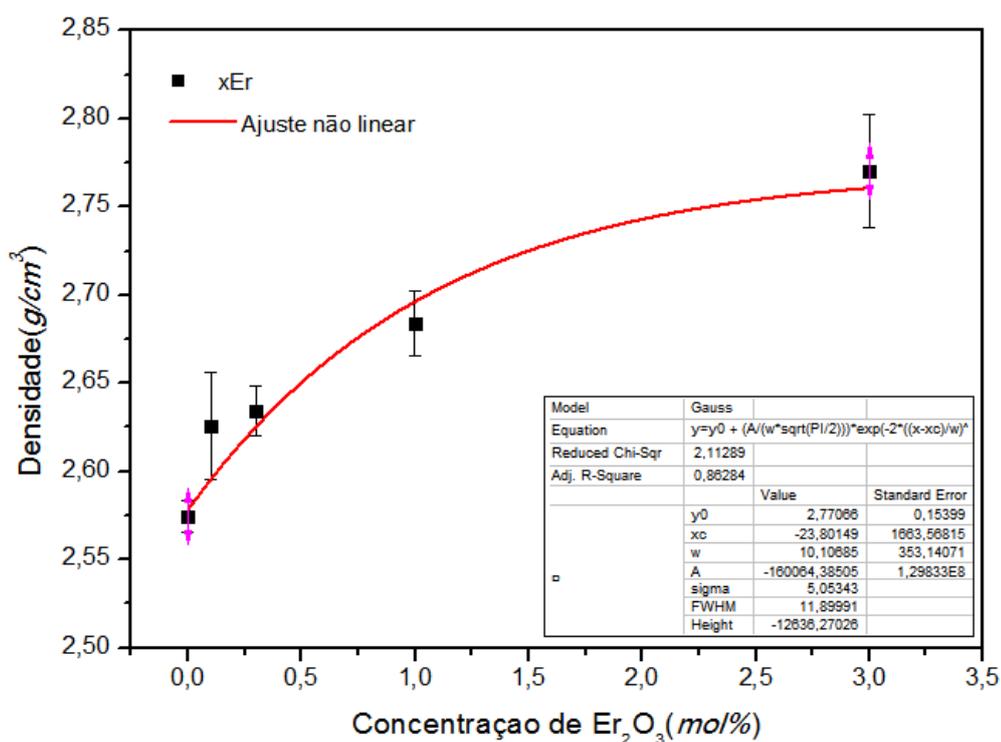


Figura 8.2 - Densidade calculada para cada amostra dopada com érbio.

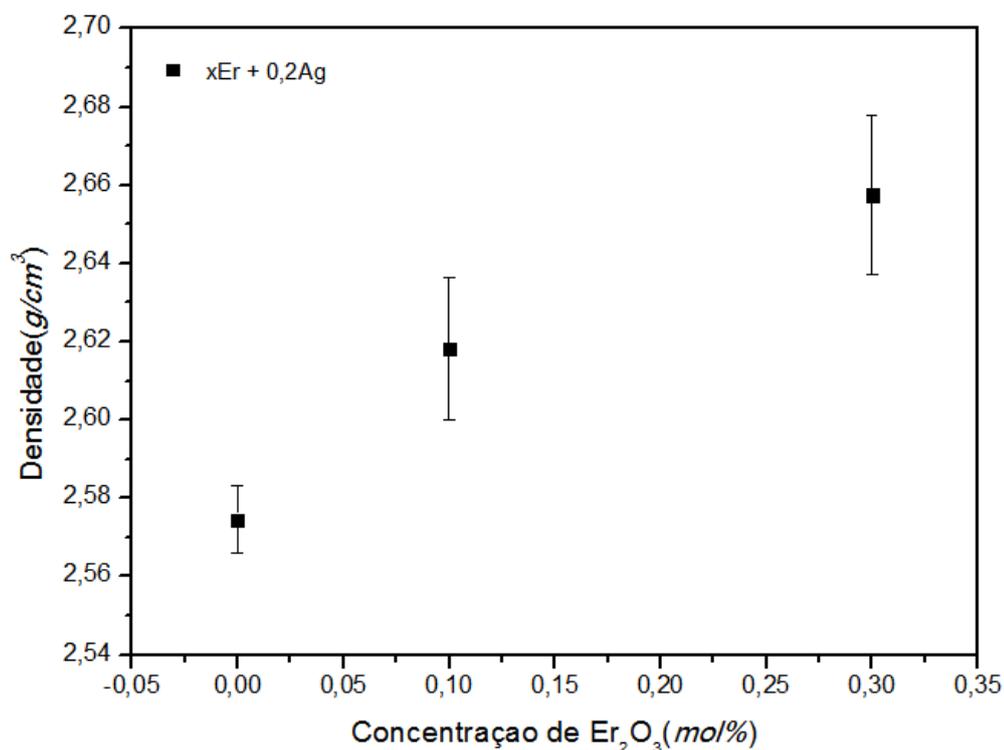


Figura 8.3 - Densidade calculada para cada amostra co-dopada com érbio e prata.

Pode ser observado pelos gráficos da *Figura 8.2 e 8.3* um aumento da densidade da matriz hospedeira com o acréscimo de érbio. Esse aumento pode ser explicado comparando as massas relativas dos íons terras raras, que são mais elevadas, com as dos demais elementos presentes na estrutura vítrea, assumindo que não ocorre nenhum aumento significativo no volume específico [BAESSO et al., 1999].

Pela *Figura 8.2* pode ser notada a existência de um limite superior, na qual ocorre uma saturação no valor da densidade das amostras com o aumento da concentração de érbio a partir de aproximadamente 3 mol%; o que está de acordo com a literatura [BAESSO et al., 1999]. O érbio deixa de ser dopante e passa a fazer parte da estrutura vítrea.

8.3 - Resultados das Medições de Índice de Refração Linear (IRL)

As medições de Índice de Refração Linear (IRL) foram obtidas através de um refratômetro do tipo Abbe da marca Tlead (modelo 2 waj), que utiliza um método baseado no ângulo crítico (Refração Total), como já relatado no *Capítulo 7*.

O objetivo foi avaliar, através de medições de Índice de Refração linear (IRL), como o acréscimo de dopantes alteram a estrutura da matriz hospedeira.

Assim como nas medições de Densidade das amostras, foram realizadas as medições de Índice de Refração Linear (IRL) para todas as amostras produzidas; exceto para as amostras tratadas, com o intuito de preservar a integridade das nanopartículas metálicas criadas com o tratamento térmico.

As medições foram realizadas no laboratório a temperatura ambiente de aproximadamente 20°C. Como acoplador óptico foi utilizado o Monobromo Naftaleno de índice de refração $n \sim 1,66$ e como fonte luminosa, a própria luz ambiente.

Foi obtido o valor do índice de refração n para cada amostra, como mostra a *Tabela 8.3*. O aparelho tem precisão na ordem de 0,0001.

Tabela 8.3 - Índice de refração para cada amostra.

Índice de Refração das Amostras	
Amostra	Índice de Refração
<i>Matriz</i>	1,5116
0,1Er	1,5125
0,3Er	1,5149
1,0Er	1,5172
3,0Er	1,5194
0,2Ag	1,4672
0,1Er + 0,2Ag	1,5138
0,3Er + 0,2Ag	1,5189

As *Figuras 8.4* e *8.5* trazem o valor do índice de refração n para cada amostra dopadas com Er_2O_3 e co-dopadas com Er_2O_3 e $AgNO_3$, respectivamente.

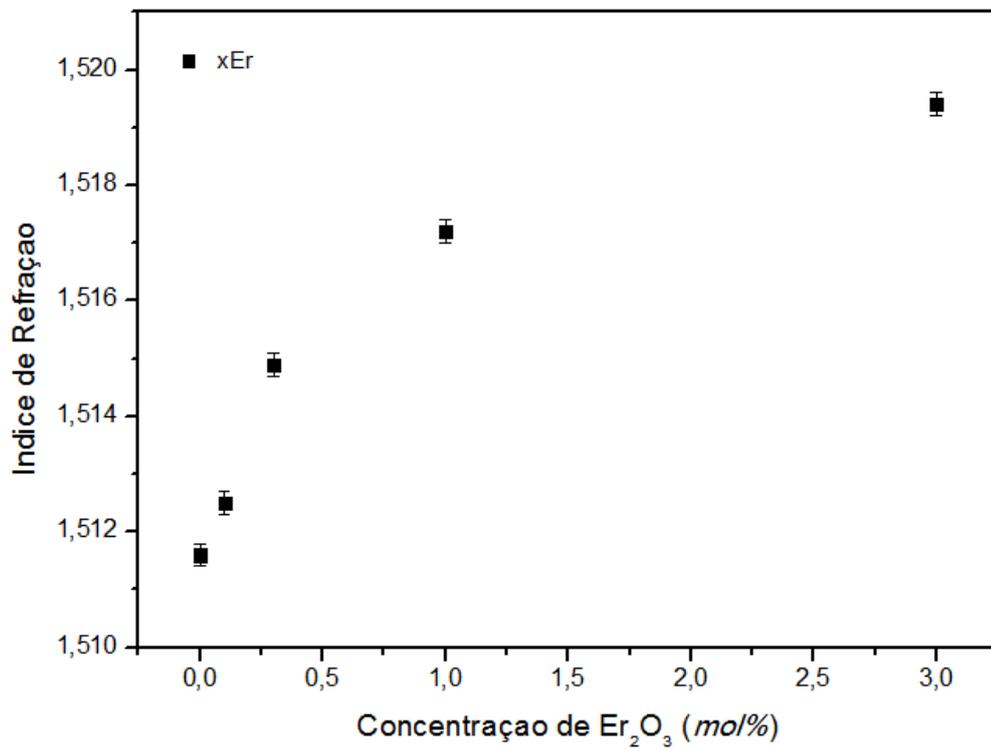


Figura 8.4 - Índice de refração para cada amostra dopada com érbio.

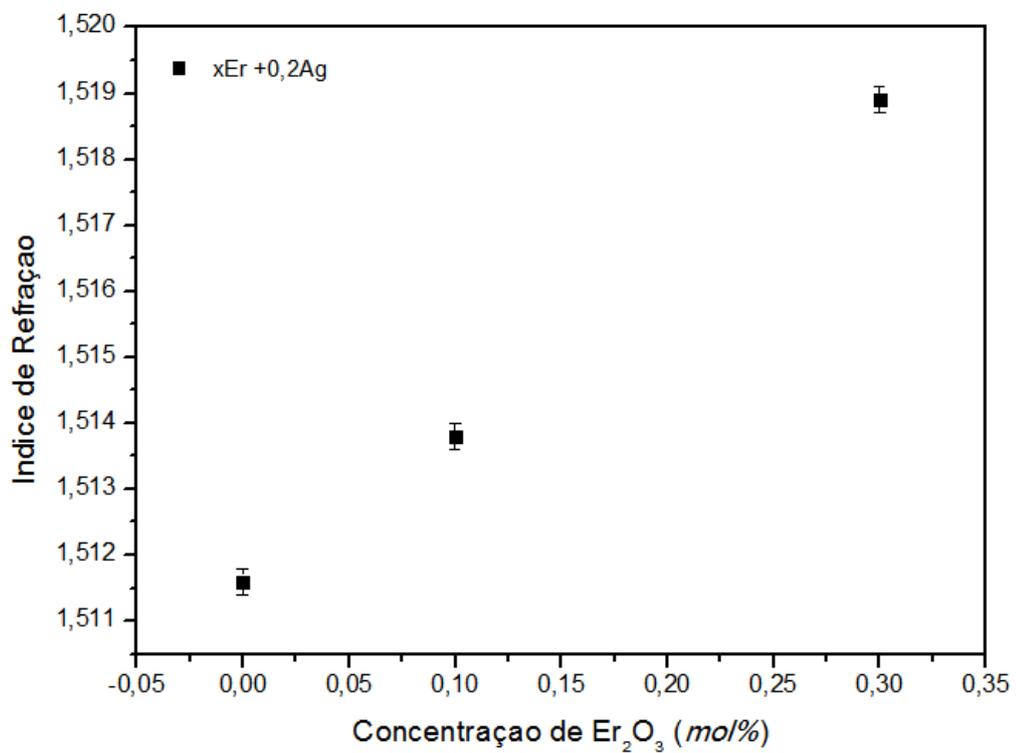


Figura 8.5 - Índice de Refração para cada amostra co-dopada com érbio e prata.

Pode ser notado pelos gráficos da *Figura 8.4 e 8.5*, um aumento no índice de refração n da matriz hospedeira com o acréscimo de érbio, assim como ocorreu com a densidade das amostras; o que está de acordo com a literatura [KAEWWISET et al., 2010]. O índice de refração aumenta concomitantemente com o aumento da densidade.

8.4 - Resultados da Medição de Análise Térmica Diferencial (ATD)

A medição de Análise Térmica Diferencial (ATD) foi obtida através de um equipamento de ATD da marca Shimadzu (modelo DTS-60), como já mencionado no *Capítulo 7*.

O objetivo foi identificar através de processos endotérmicos e exotérmicos da curva ATD, temperaturas típicas dos vidros: temperatura de transição vítrea T_g , início de cristalização T_x , cristalização T_c , início de fusão T_m e de fusão T_f .

Somente foi realizada medição de ATD para a matriz vítrea, vidro base.

O equipamento operou da temperatura ambiente até 800°C , a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de gás nitrogênio. Foi utilizado 5mg de pó vítreo com granulação menor que $80\ \mu\text{m}$.

A *Figura 8.6* mostra o gráfico de ATD para a matriz vítrea, tendo a diferença de temperatura entre a amostra e a referência ΔT em função da temperatura de aquecimento T ; onde se identificaram as temperaturas T_g , T_x (através da interseção de uma linha que extrapola a linha de base com outra tangente à curva no ponto de inflexão [ARAÚJO, 1998]) e T_c (pico de cristalização).

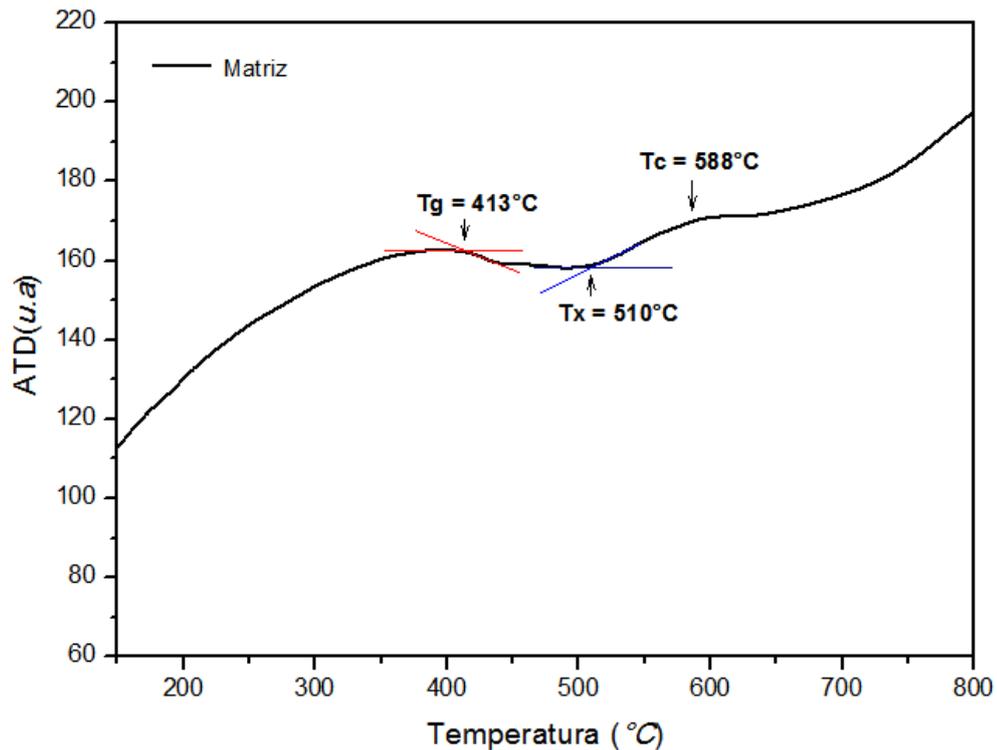


Figura 8.6 - Curva de Análise Térmica Diferencial (ATD) obtida para a matriz vítrea, onde a temperatura de transição vítrea, de início de cristalização e de cristalização puderam ser determinadas.

Pode ser observado pela Figura 8.6 que o pico de cristalização é pequeno, isso garante a estabilidade deste vidro. Trata-se de um vidro resistente à formação de núcleos e, portanto, resistente a cristalização.

Através da curva de ATD pôde ser calculada a diferença de temperatura $T_x - T_g$, que é diretamente proporcional à tendência de formação do vidro [HRUBÝ, 1972]

A Tabela 8.4 traz as temperaturas típicas dos vidros (T_g , T_x e T_c) para a matriz vítrea e a diferença de temperatura entre T_x e T_g .

Tabela 8.4 - Temperaturas típicas dos vidros para a matriz vítrea.

Temperaturas Típicas			
Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
Matriz	413	510	97

8.5 - Resultados das Medições de Absorção Óptica (AO)

Como já informado no *Capítulo 7*, os espectros de Absorção Óptica foram obtidos utilizando-se três espectrofotômetros das marcas: Shimadzu (modelo UV-2550), Bruker (modelo MPA) e Bruker (modelo Vertex 70); para digitalizarem na faixa do ultravioleta-visível (*UV-Vis*), infravermelho próximo (*NIR*) e infravermelho (*MIR*), respectivamente.

O objetivo foi avaliar como os dopantes (Er_2O_3 ; $AgNO_3$) influenciam quando inseridos à matriz hospedeira, isto é, analisar a sua influência nas propriedades espectroscópicas do vidro, por meio dos espectros de absorção em função do comprimento de onda (Energia). Através disso, determinar os estados excitados dos íons de érbio e a banda de Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) das nanopartículas de Prata.

Foram realizadas medições de Absorção Óptica (AO) para todas as amostras vítreas produzidas.

Os espectrofotômetros operaram nas faixas: *UV-VIS* (190 nm à 1100 nm), *NIR* (14.000 cm^{-1} à 4.000 cm^{-1}) e *MIR* (4.000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}). A velocidade de operação dos aparelhos foi intermediária (média).

O espectro de transmitância (*UV-Vis*, *NIR* e *MIR*) da matriz vítrea é apresentado na *Figura 8.7*.

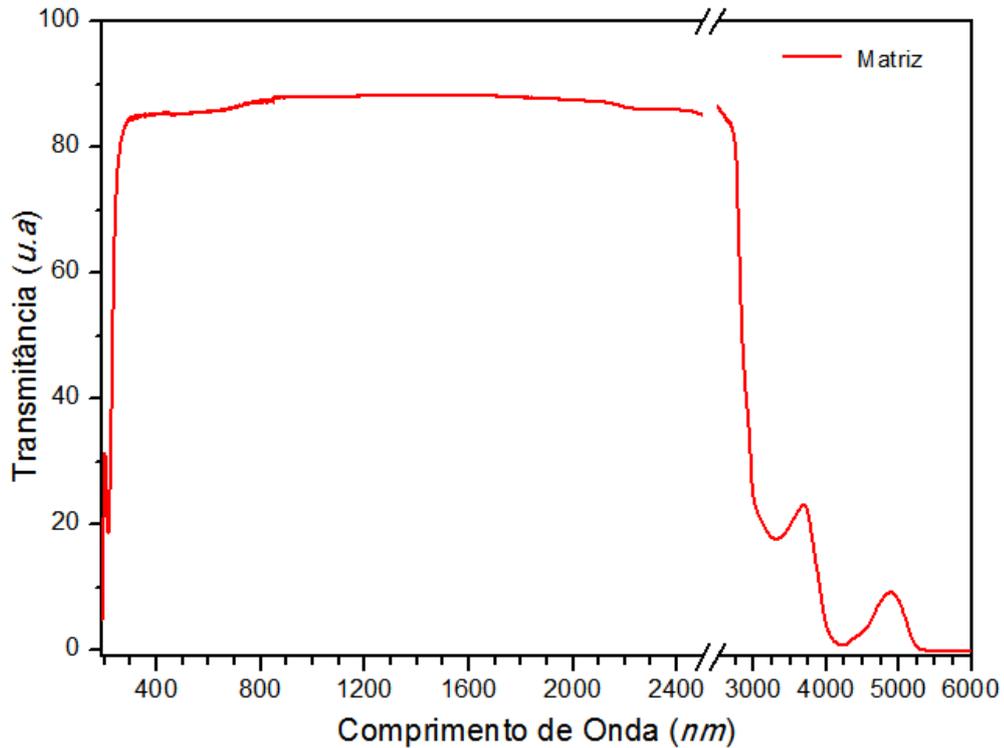


Figura 8.7 - Espectro de Transmitância (UV-Vis, NIR e MIR) da matriz vítrea.

Como esperado [KAEWWISET et al., 2010], o espectro da matriz vítrea, apresentado na *Figura 8.7*, não registrou nenhuma banda de transmitância (absorção) característica de íons terras-raras ou de nanopartículas metálicas, uma vez que sua estrutura amorfa está isenta de qualquer dopante.

As amostras dopadas com $AgNO_3$ foram tratadas por 1h em diferentes temperaturas de tratamento térmico ($300^\circ C$, $350^\circ C$, $400^\circ C$ e $450^\circ C$), como já descrito no *Capítulo 6*. As *Figuras 8.8* e *8.9* trazem a sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis e NIR, respectivamente, dessas mesmas amostras.

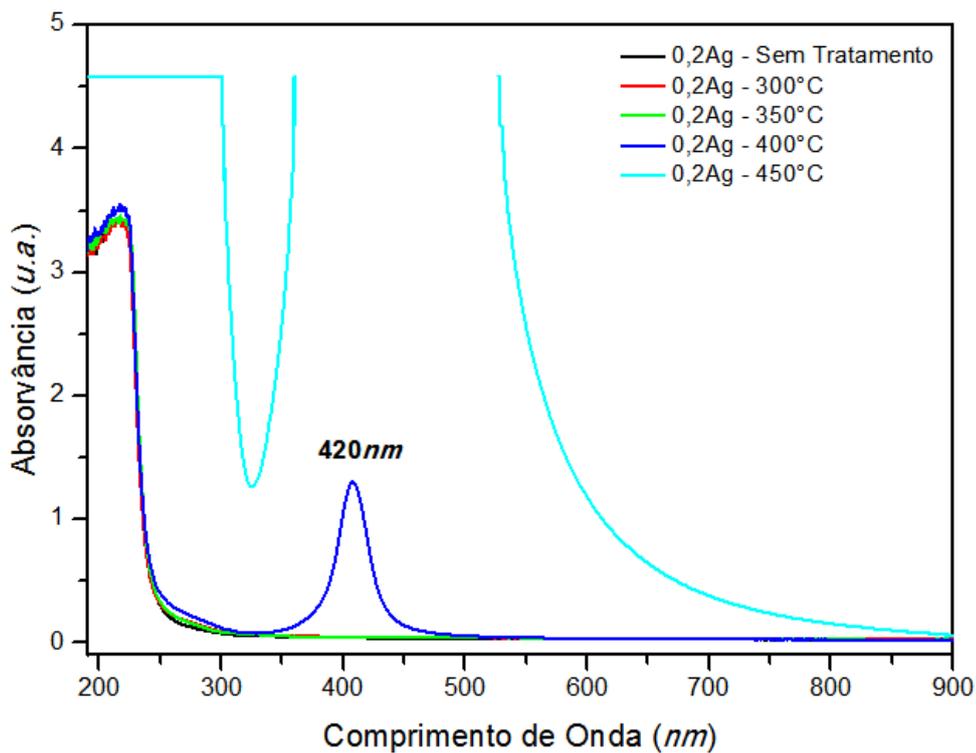


Figura 8.8 - Sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis das amostras dopadas com prata em diferentes temperaturas de tratamento térmico por 1h.

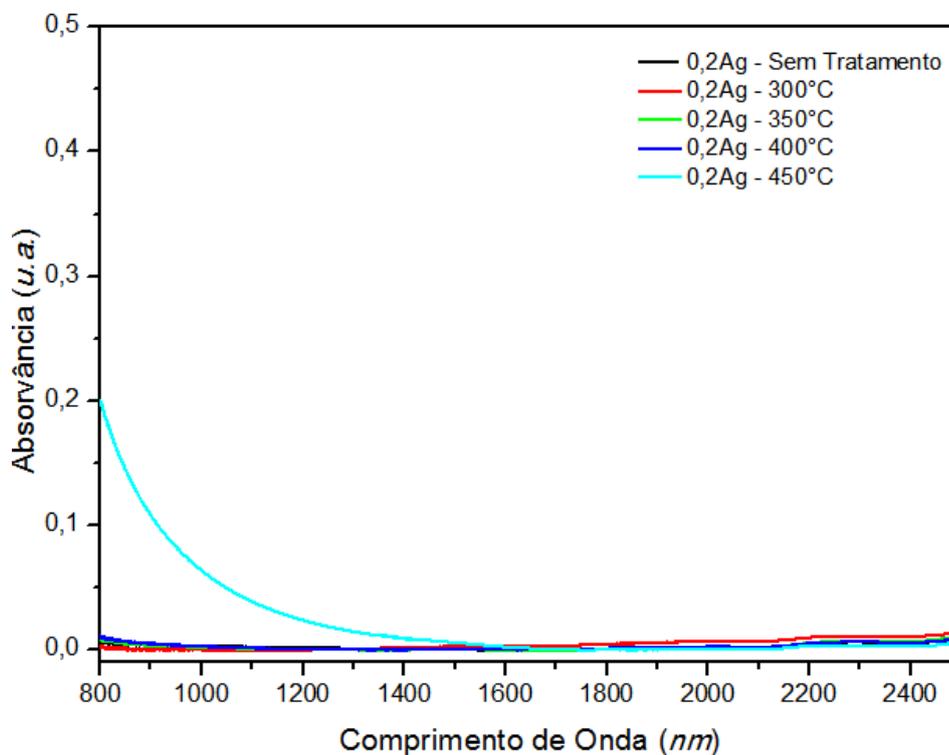


Figura 8.9 - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras dopadas com prata em diferentes temperaturas de tratamento térmico por 1h.

Pode ser visualizado pelas *Figuras 8.8 e 8.9*, que somente é possível observar alteração no espectro de absorção em amostras tratadas a 400°C e 450°C . A amostra tratada a 400°C (temperatura próxima a de transição vítrea $T_g=413^{\circ}\text{C}$) apresentou uma banda centrada em torno de 420nm . Esta banda de absorção é característica da Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) de nanopartículas metálicas de prata em vidro. O tratamento térmico provoca a redução dos íons Ag^+ para Ag^0 (Equação 4.1) e o crescimento de nanopartículas de prata, através da agregação desses átomos Ag^0 [PIASECKI et al., 2010]. A amostra tratada a 450°C exibiu uma banda muito maior que a observada na amostra tratada a 400°C e esta banda se deslocou, centrando-se em um comprimento de onda maior. Este deslocamento pode ser justificado pela presença de nanopartículas de prata maiores e da formação de aglomerados de nanopartículas [LINK et al., 2003].

As *Figuras 8.10 e 8.11* apresentam, respectivamente, a sobreposição dos espectros de absorção *UV-Vis* e *NIR* das amostras dopadas com Er_2O_3 ; bem como a que estados excitados dos íons de érbio Er^{3+} correspondem aos picos observados no espectro, identificados de acordo com a literatura [CARNALL et al., 1965].

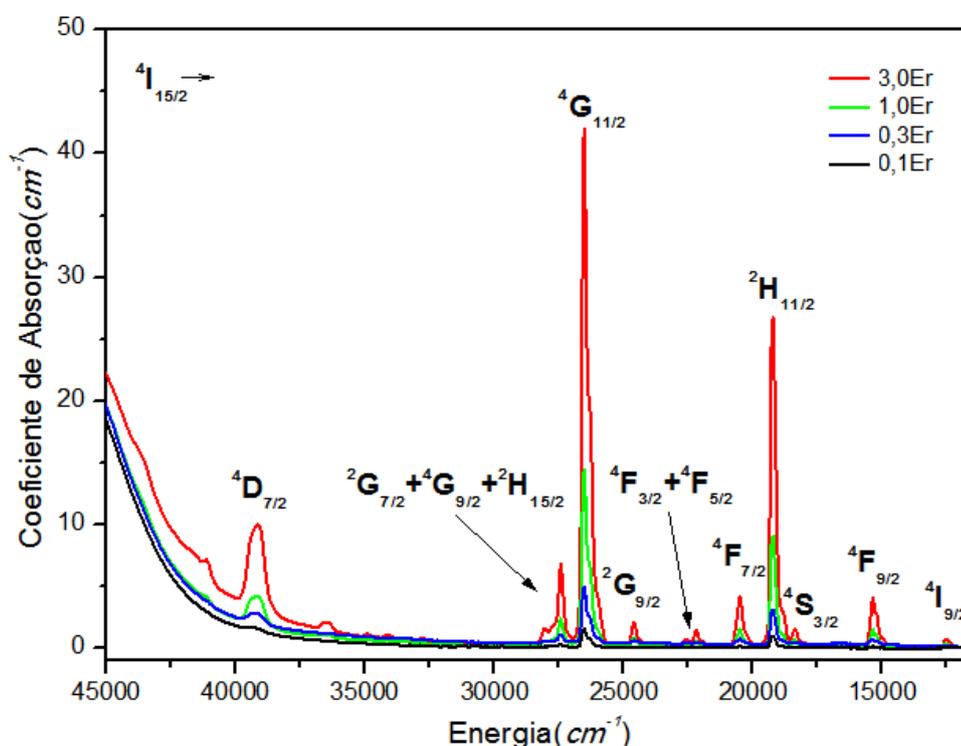


Figura 8.10 - Sobreposição dos espectros de absorção *UV-Vis* das amostras dopadas com érbio e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

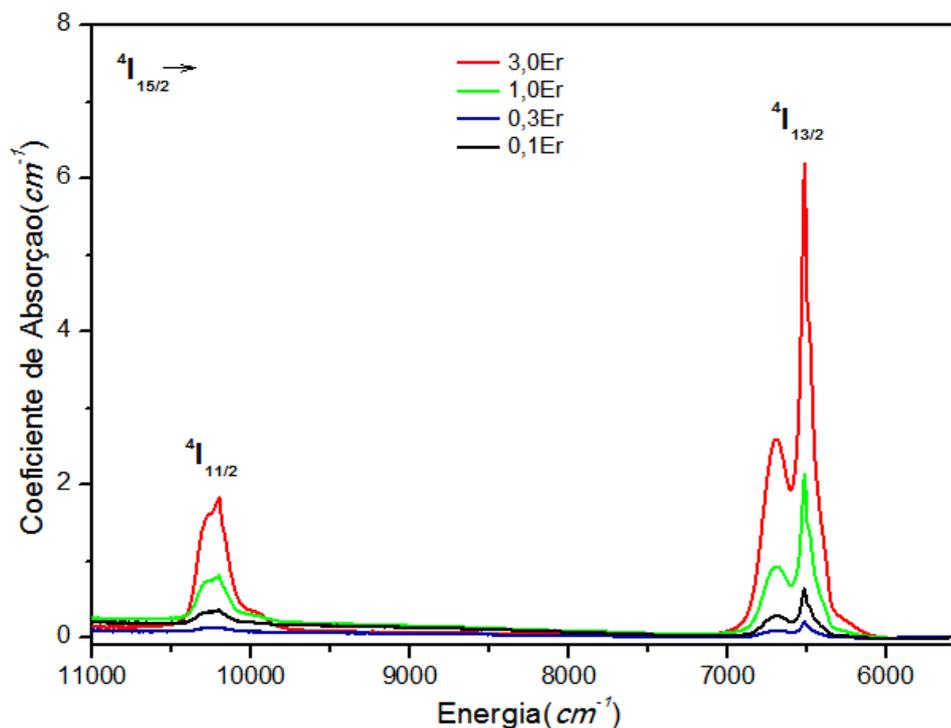


Figura 8.11 - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras dopadas com érbio e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

A sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis e NIR das amostras co-dopadas com Er_2O_3 e $AgNO_3$ é mostrada nas Figuras 8.12 e 8.13, respectivamente.

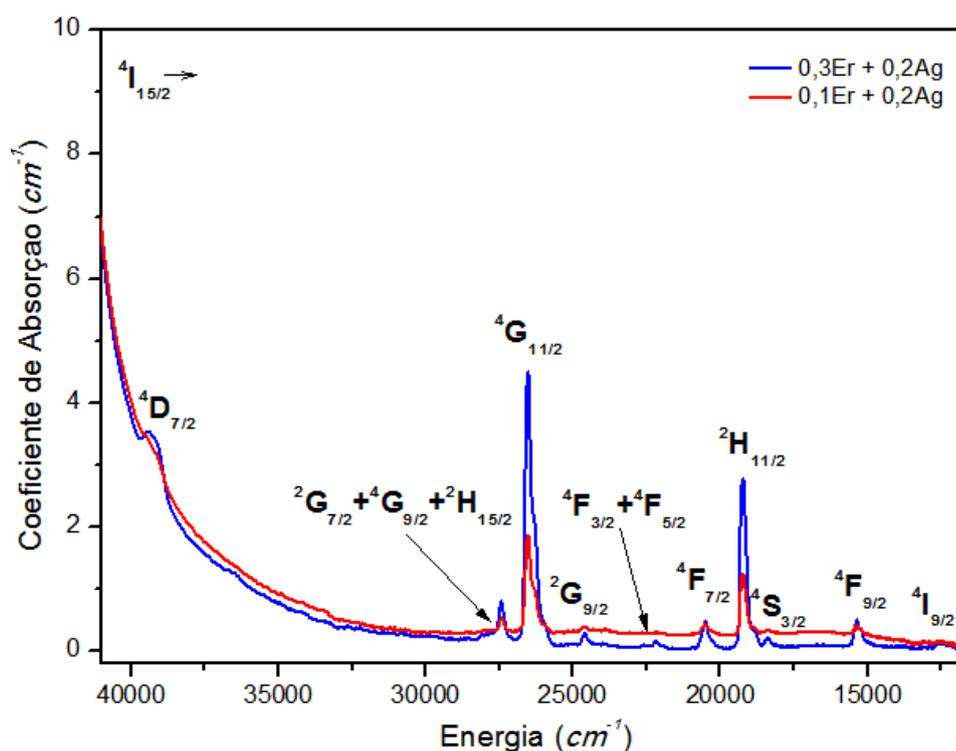


Figura 8.12 - Sobreposição dos espectros de absorção UV-Vis das amostras co-dopadas com érbio e prata e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

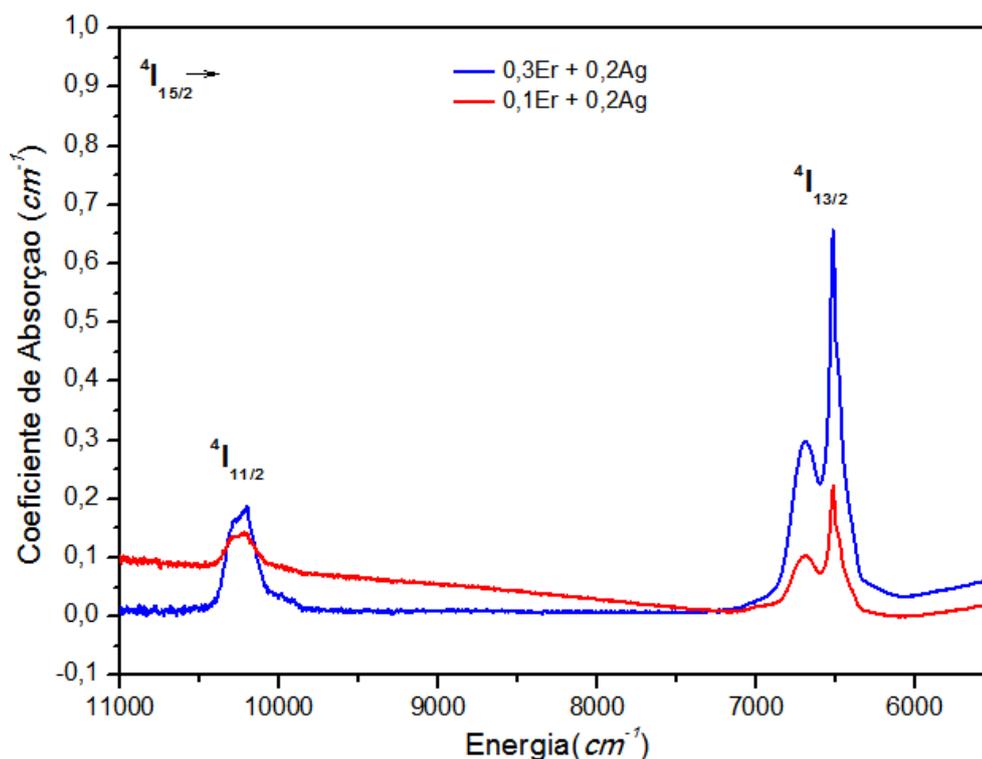


Figura 8.13 - Sobreposição dos espectros de absorção NIR das amostras co-dopadas com érbio e prata e os estados excitados do érbio correspondentes aos picos observados.

Como esperado [CARNALL et al., 1965; KAEWWISSET et al., 2010; SOLÉ et al., 2005], OS espectros apresentados nas Figuras 8.10 à 8.13 para as amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata apresentaram várias bandas de absorção, as quais são atribuídas às transições eletrônicas $4f - 4f$ dos elétrons dos íons de érbio do estado fundamental $^4I_{15/2}$ para os vários estados excitados destes mesmos íons ($^4I_{15/2} \rightarrow$) [SHARMA et al., 2007]. As bandas mais proeminentes foram observadas nos comprimentos de onda: 378 nm (26434 cm^{-1}) e 520 nm (19211 cm^{-1}).

Além disso, pôde ser verificado através dos espectros, que nas amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata, o aumento da concentração de érbio não deslocou a posição do pico em relação ao comprimento de onda (Energia), mas somente, aumentou o coeficiente de absorção (Absorvância); o que esta de acordo com a literatura [KAEWWISSET et al., 2010]. Nos espectros das amostras co-dopadas com érbio e prata não foi detectada a banda de Ressonância de Plasmon de Superfície (RPS) das nanopartículas de prata e os espectros se mostraram muito próximos aos das amostras dopadas apenas com a mesma concentração de érbio. A ausência da banda de RPS pode ser explicada pelo fato dessas amostras não terem sido submetidas a um tratamento térmico.

A junção dos espectros de absorção *MIR* de todas as amostras é mostrada na *Figura 8.14*.

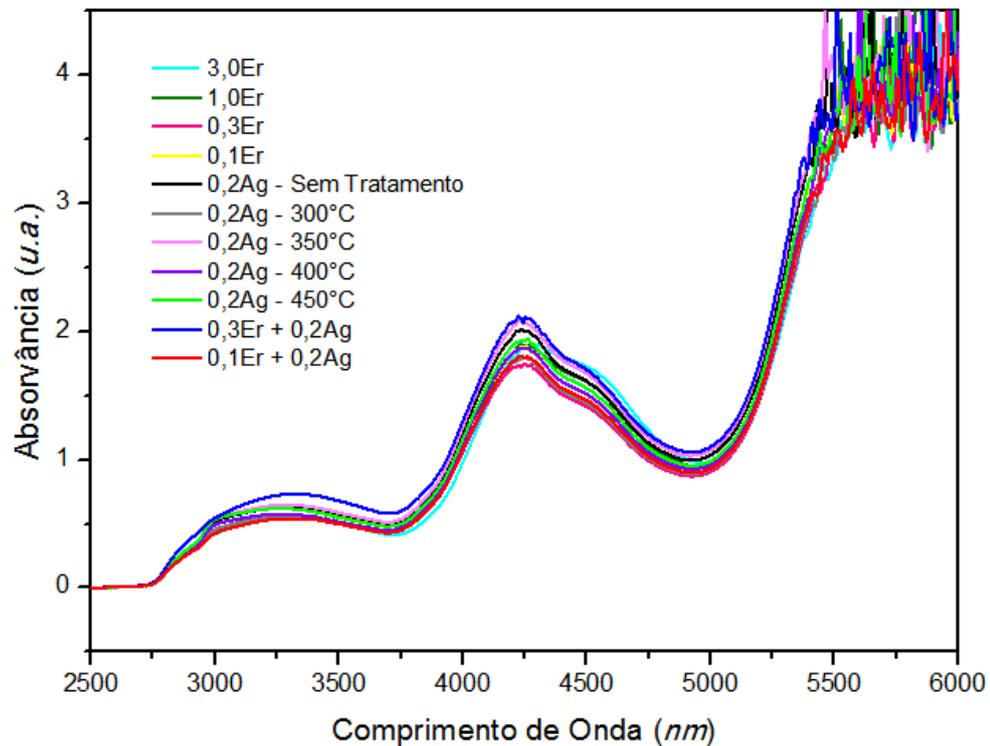


Figura 8.14 - Sobreposição dos espectros de absorção *MIR* de todas as amostras produzidas.

Todas as amostras produzidas apresentaram duas bandas de absorção no infravermelho (*MIR*), as quais não sofreram alterações significativas com o acréscimo de dopantes e/ou tratamento térmico; como pode ser vista no espectro da *Figura 8.14*. Portanto, estas bandas são características da estrutura dos vidros fabricados nesta pesquisa.

8.6 - Resultados das Medições de Fotoluminescência (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT)

Os espectros de Fotoluminescência (Fotoluminescência de Estado Estacionário - FL e Fotoluminescência Resolvida no Tempo - FLRT) foram obtidos utilizando-se um espectrofluorímetro montado sobre a bancada, como já relatado no *Capítulo 7*.

O objetivo foi verificar como os dopantes influenciam quando inseridos à matriz hospedeira, isto é, analisar a sua influência nas propriedades espectroscópicas do vidro, por meio dos espectros de emissão fotoluminescente das amostras. Através disso, determinar os Parâmetros de Judd-Ofelt, as forças de oscilador, probabilidades de emissão radioativas, tempos de vida radioativos e as eficiências quânticas das amostras.

Foram realizadas medições de Fotoluminescência (FL e FLRT) para a matriz vítrea e para as amostras dopadas com Er_2O_3 e co-dopadas com Er_2O_3 e $AgNO_3$.

Neste trabalho foram utilizados dois *lasers* como fonte de excitação: um ultravioleta – *laser* hélio-cádmio (325nm) e outro infravermelho – *laser* semiconductor (980nm). Entretanto, para as medições de FLRT foi utilizado somente o *laser* de 980nm.

Utilizando a técnica de FL nas amostras, o espectrofluorímetro operou numa faixa de 1400 nm à 1600nm, pois somente foi detectada banda de emissão fotoluminescente neste intervalo de comprimentos de onda (em torno de 1535nm). Já para a técnica de FLRT, a intensidade emitida foi fixada em 1535nm e foi utilizado um *chopper* com frequência de 15Hz para que o *laser* de 325nm apresentasse feixe pulsado.

As *Figuras 8.15* e *8.16* mostram, respectivamente, a superposição dos espectros de emissão fotoluminescente (FL), através de uma excitação por *laser* de 980 nm e de 325nm, das amostras dopadas com Er_2O_3 e co-dopadas com Er_2O_3 e $AgNO_3$; bem como a que emissão dos íons de érbio corresponde ao pico observado no espectro, identificado de acordo com a literatura [IVANOVA et al., 2005].

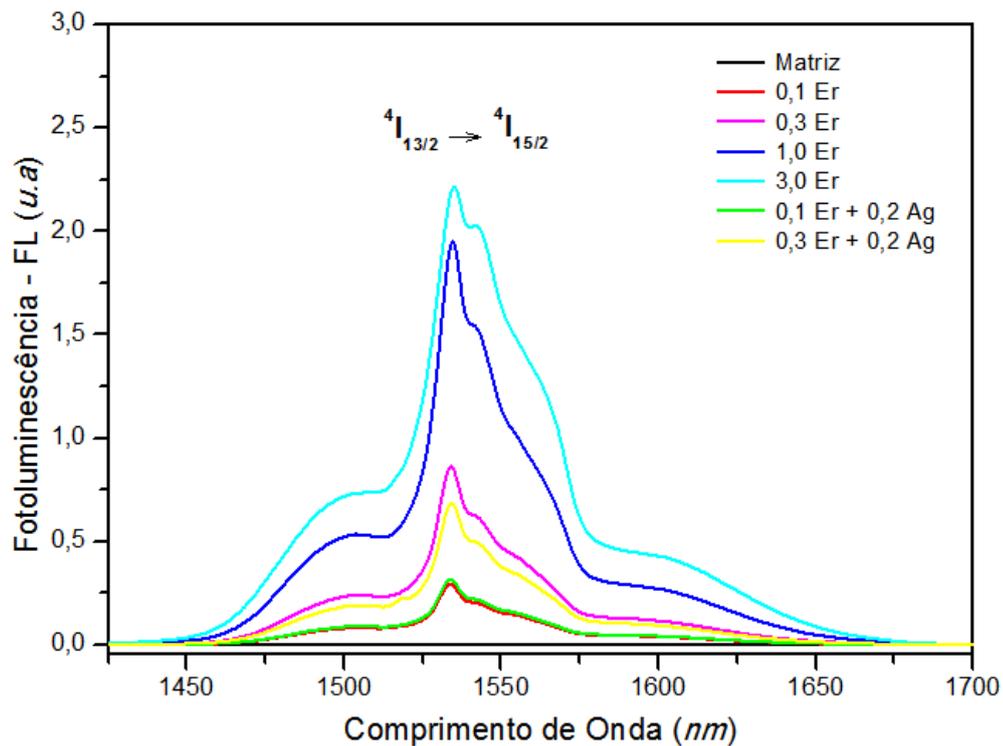


Figura 8.15 - Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 980nm, das amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata.

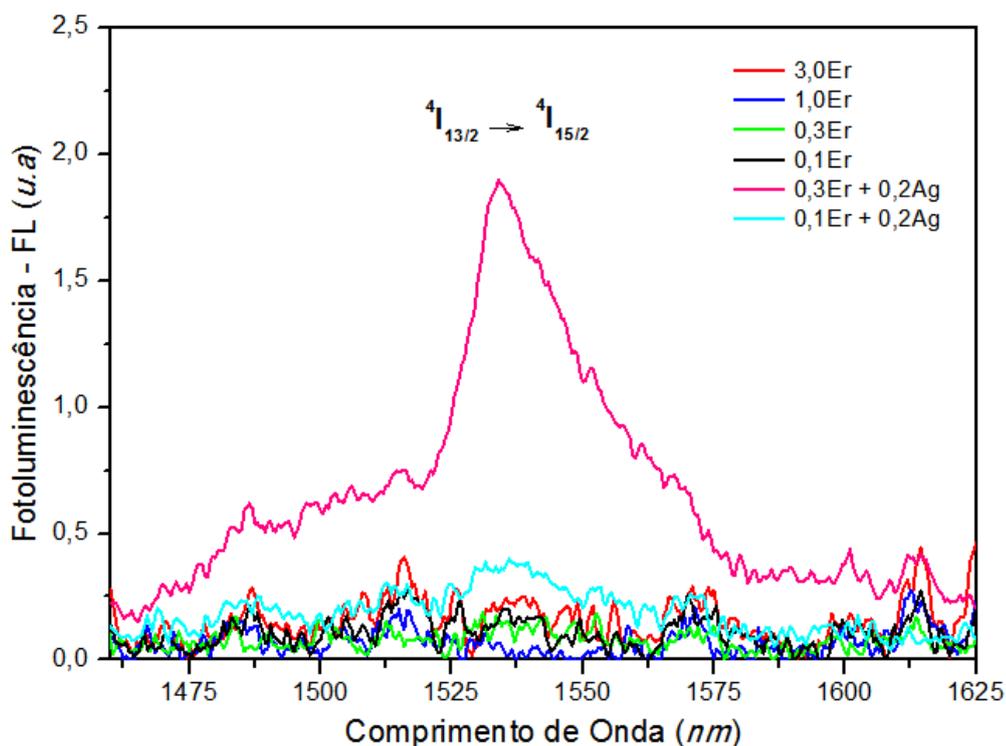


Figura 8.16 - Superposição dos espectros de emissão FL, através de uma excitação de 325nm, das amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata.

Utilizando uma excitação por *laser* de 980nm é possível notar pela *Figura 8.15*, que a matriz vítrea não apresentou nenhuma banda de emissão fotoluminescente. Entretanto, as amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata apresentaram uma banda de emissão fotoluminescente (FL) centrada em torno de 1535nm , que é atribuída à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos elétrons dos íons de érbio [IVANOVA et al., 2005]. É possível verificar através dos espectros, também, que nas amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata, o aumento da concentração de érbio não deslocou a posição da banda de emissão em relação ao comprimento de onda, mas apenas aumentou a intensidade fotoluminescente (FL); o que esta de acordo com a literatura [IVANOVA et al., 2005]. Através dessa excitação (*laser* de 980nm), não foi notado nenhuma influência relevante na banda de emissão fotoluminescente com a inserção da prata como co-dopante do érbio.

É interessante ressaltar, que a emissão fotoluminescente dos íons de érbio, com comprimento de onda em torno de 1535nm (infravermelho), é largamente utilizada em telecomunicações, já que corresponde ao comprimento de onda de menor atenuação das fibras ópticas (terceira janela de baixa atenuação) [CAMARGO et al., 2008; RIBEIRO, J.A.J., 1999].

A excitação por *laser* de 325nm foi escolhida por ter comprimento de onda próximo a Ressonância de *Plasmon* de Superfície (RPS) das nanopartículas de prata (420nm) e, com isso, verificar a influência da prata na co-dopagem com o érbio. Como é possível observar pela *Figura 8.6*, as amostras dopadas apenas com érbio não apresentaram nenhuma banda de emissão fotoluminescente (apenas ruídos do aparelho). Entretanto, é possível visualizar a presença de uma banda de emissão em amostras co-dopadas com érbio e prata, centrada em torno de 1535nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) [IVANOVA et al., 2005]. A presença de nanopartículas metálicas em vidros dopados com íons terras raras (co-dopagem) melhora o rendimento da luminescência destes íons. Este aumento é atribuído a dois efeitos: aumento do campo local (eletromagnético) em torno das nanopartículas, devido a RPS; e transferência de energia das nanopartículas metálicas para os íons terras raras. Esses efeitos resultam no aumento das transições ópticas nestes mesmos íons [PIASECKI et al., 2010]. Apesar das amostras co-dopadas com érbio e prata não terem sido submetidas a tratamento térmico, é certo que se formaram algumas nanopartículas de prata dispersas na matriz hospedeira, uma vez que o resfriamento

do fundido é realizado manualmente, podendo haver condições (tempo) para uma ligeira nucleação.

A Tabela 8.5 e a Figura 8.17 trazem o tempo de vida radioativo experimental τ_{exp} da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535nm), através de uma excitação de 980nm, para cada amostra dopada com Er_2O_3 e co-dopada com Er_2O_3 e $AgNO_3$. Estes resultados foram obtidos pela Técnica da Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT).

A Tabela 8.5 - Tempo de vida radioativo experimental da transição de 1535nm, através de uma excitação de 980nm, para cada amostra dopada com érbio e co-dopada com érbio e prata.

Tempo de Vida Radioativo Experimental τ_{exp}	
Amostra	τ_{exp} ($10^{-3}s$)
PSEr(0,1)	$4,7061 \pm 0,0336$
PSEr(0,3)	$3,4752 \pm 0,0327$
PSEr(1,0)	$1,5208 \pm 0,0285$
PSEr(3,0)	$0,5796 \pm 0,0041$
PSEr(0,1) + Ag(0,2)	$4,5140 \pm 0,0066$
PSEr(0,3) + Ag(0,2)	$3,5177 \pm 0,0192$

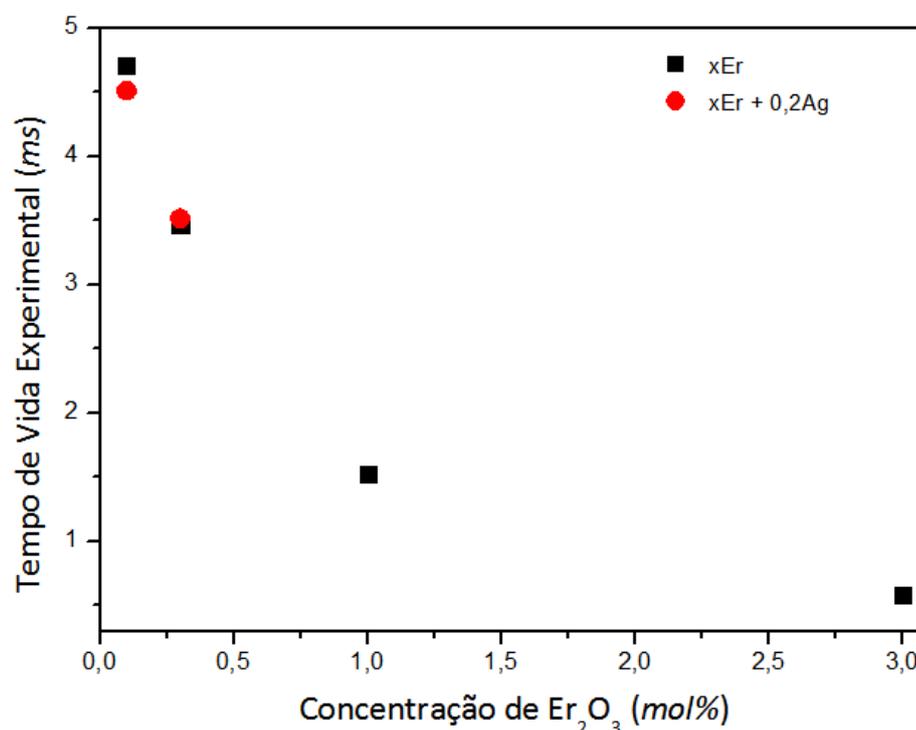


Figura 8.17 - Tempo de vida radioativo experimental da transição de 1535nm, através de uma excitação de 980nm, de cada amostra dopada com érbio e co-dopada com érbio e prata.

Pela *Figura 8.17*, fica claro que o tempo de vida radioativo experimental τ_{exp} da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535nm) dos elétrons dos íons de érbio diminui com o aumento da concentração de érbio na matriz hospedeira. Essa diminuição é atribuída ao aumento de processos não radioativos, como por exemplo, desativação via fônons e transferência de energia [PECORARO et al., 2000].

8.7 - Resultados dos Cálculos de Judd-Ofelt

Para o desenvolvimento dos cálculos da teoria de Judd-Ofelt foram utilizados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização, apresentados nas sessões anteriores.

Foram realizados estes cálculos para as amostras dopadas com Er_2O_3 , visando investigar, com maiores detalhes, as características deste dopante quando inserido na matriz vítrea hospedeira.

A energia, o momento angular de *spin* total S , angular orbital total L e angular total J , associados a cada transição (${}^4I_{15/2} \rightarrow$) dos íons de érbio Er^{3+} , estão apresentados na *Tabela 8.6*. Eles foram determinados conforme a descrição no *Capítulo 3*.

Tabela 8.6 - Energia, momento angular de spin total S , angular orbital total L e angular total J relacionados a cada transição (${}^4I_{15/2} \rightarrow$) dos íons de érbio.

Momentos SLJ dos Estados do Íon Er^{3+}				
Estado	Energia	Momento		
${}^{2S+1}L_J$	(cm^{-1})	S	L	J
${}^4I_{15/2}$	E. Fund.	3/2	6	15/2
${}^4I_{13/2}$	6547	3/2	6	13/2
${}^4I_{11/2}$	10177	3/2	6	11/2
${}^4I_{9/2}$	12325	3/2	6	9/2
${}^4F_{9/2}$	15144	3/2	3	9/2
${}^4S_{3/2}$	18305	3/2	0	3/2
${}^2H_{11/2}$	19211	1/2	5	11/2
${}^4F_{7/2}$	20300	3/2	3	7/2
${}^4F_{5/2}$	21950	3/2	3	5/2
${}^4F_{3/2}$	22308	3/2	3	3/2
${}^2G_{9/2}$	24478	1/2	4	9/2
${}^4G_{11/2}$	26434	3/2	4	11/2
${}^2K_{15/2}$	27226	1/2	7	15/2
${}^4G_{9/2}$	27412	3/2	4	9/2
${}^2G_{7/2}$	27952	1/2	4	7/2
${}^4D_{7/2}$	39028	3/2	2	7/2

O número de íons Er^{3+} por volume N foi calculado fazendo $M = 382,515 \text{ g/mol}$ (massa molar do Er_2O_3) e $n = 2$ (número de átomos/íons presentes no trióxido de érbio) na *Equação 5.19*. A *Tabela 8.7* e a *Figura 8.18* apresentam o número de íons Er^{3+} por volume N presente em cada amostra dopada com Er_2O_3 .

Tabela 8.7 - Número de íons por volume N contido em cada amostra dopada com érbio.

Número de Íons Er^{3+} por Volume N	
Amostra	$N(10^{19} \cdot \text{íons/cm}^3)$
0,1Er	3,1666
0,3Er	9,4774
1,0Er	31,570
3,0Er	92,627

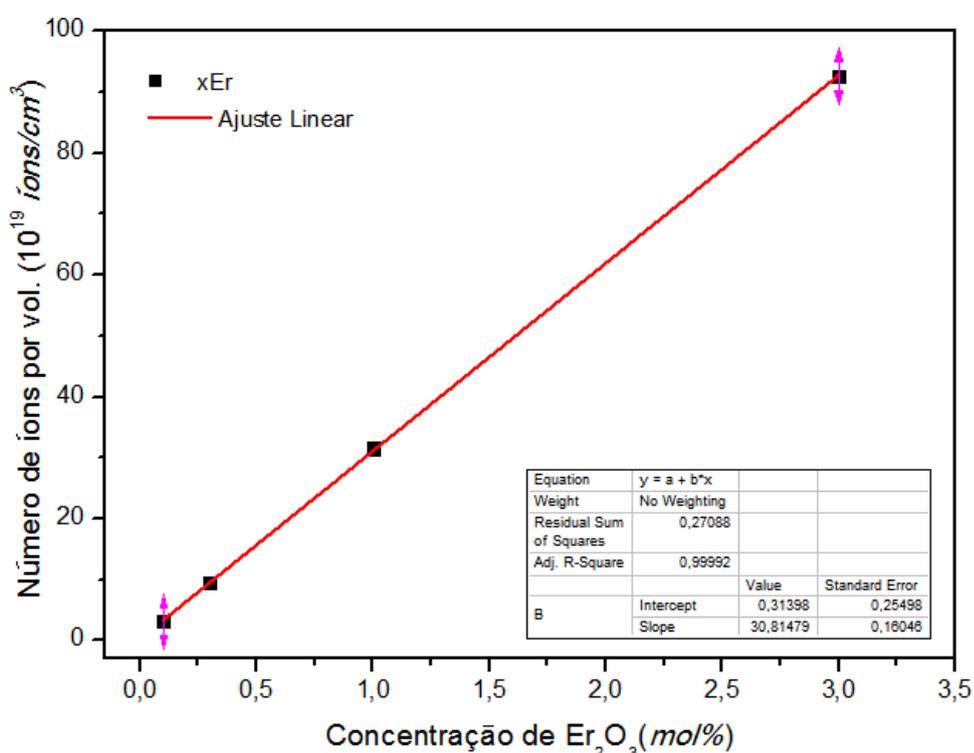


Figura 8.18 - Número de íons por volume N presente em cada amostra dopada com érbio.

Fica claro pela *Figura 8.18*, que o número de íons por volume N aumenta de forma linear com o acréscimo de érbio à matriz hospedeira ($mol\%$).

As forças de oscilador experimentais f_{exp} foram obtidas através da *Equação 5.18*, utilizando os dados da *Tabela 8.7* e as áreas sob as bandas de transição do espectro (coeficiente de absorção α em função da energia E); obtidas através do programa Origin 8TM.

Os elementos da matriz de dipolo elétrico $\langle 4f^N SLJ || U^t || 4f^N S' L' J' \rangle$ e magnético $\langle 4f^N SLJ || \hat{L} + 2\hat{S} || 4f^N S' L' J' \rangle$, associados às transições eletrônicas dos íons de érbio Er^{3+} , estão apresentados na *Tabela 8.8*.

A *Tabela 8.8* - Elementos da matriz de dipolo elétrico e magnético para os íons de érbio.

Elementos da Matriz de Dipolo Elétrico e Magnético para o Er^{3+}					
Estado Excitado $ 4f^N S' L' J' \rangle$	Energia (cm^{-1})	$[\langle 4f^N SLJ U^t 4f^N S' L' J' \rangle]^2$			$[\langle 4f^N SLJ \hat{L} + 2\hat{S} 4f^N S' L' J' \rangle]^2$
		$[U^2]^2$	$[U^4]^2$	$[U^6]^2$	
$^4I_{13/2}$	6547	0,0195	0,1173	1,4299	19,2
$^4I_{11/2}$	10177	0,0291	0,0004	0,3969	0
$^4I_{9/2}$	12325	0	0,1856	0,0122	0
$^4F_{9/2}$	15144	0	0,5275	0,4612	0
$^4S_{3/2}$	18305	0	0	0,2230	0
$^2H_{11/2}$	19211	0,7326	0,4222	0,0927	0
$^4F_{7/2}$	20300	0	0,1467	0,6280	0
$^4F_{5/2}$	21950	0	0	0,2237	0
$^4F_{3/2}$	22308	0	0	0,1256	0
$^2G_{9/2}$	24478	0	0,0157	0,2278	0
$^4G_{11/2}$	26434	0,8970	0,5123	0,1172	0
$^2K_{15/2}$	27226	0,0229	0,0043	0,0794	0
$^4G_{9/2}$	27412	0	0,2436	0,1190	0
$^2G_{7/2}$	27952	0	0,0186	0,1153	0
$^4D_{7/2}$	39028	0	0,8917	0,0292	0

Os elementos da matriz de dipolo elétrico dos íons de érbio foram retirados da literatura [CARNALL et al., 1965] e os de dipolo magnético, calculados através das *Regras de Seleção 5.29a, b e c* e das *Equações 5.30a, b e c*.

Através da *Equação 5.15* e das informações da *Tabela 8.8*, foram obtidas 12 equações das forças de oscilador calculadas $f(J, J')$ (incluindo as contribuições de dipolo elétrico $f_{de}(J, J')$ e magnético $f_{dm}(J, J')$) para apenas 3 incógnitas, que são os Parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6). Estas 12 equações foram igualadas às

forças de oscilador experimentais f_{exp} (Equação 5.20) e, desta forma, foi obtido um sistema super determinado para cada amostra. Para determinar as três incógnitas, o sistema foi solucionado pelo Método dos Mínimos Quadrados, através do programa SciLab™ e da inserção do algoritmo: $x = pinv(f_cal) * f_exp$, onde f_cal é a matriz de forças de oscilador calculados (12×3), f_exp a matriz coluna de forças de oscilador experimentais (12×1) e $pinv()$ o comando para a matriz pseudo-inversa; como relatado no Capítulo 5 (ver Apêndice A). A Tabela 8.9 mostra os valores dos Parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) determinados para as amostras dopadas com Er_2O_3 .

A Tabela 8.9 - Parâmetros de Judd-Ofelt calculados para as amostras dopadas com érbio.

Parâmetros de Judd-Ofelt Ω_t ($10^{-19} cm^2$)			
Amostra	Ω_2	Ω_4	Ω_6
0,1Er	0,8383	0,2153	0,1941
0,3Er	0,5634	0,9587	0,2197
1,0Er	0,5085	0,5300	0,0671
3,0Er	0,5593	0,3789	0,0652

Uma vez determinados os Parâmetros de Judd-Ofelt (Ω_t), estes valores foram substituídos naquelas 12 equações super determinadas das forças de oscilador calculadas. Desta forma, puderam ser determinadas as forças de oscilador calculadas $f(J, J')$, associadas às transições (${}^4I_{15/2} \rightarrow$) dos íons de érbio Er^{3+} .

A Tabela 8.10 traz as forças de oscilador calculadas $f(J, J')$ e experimentais f_{exp} , referentes às transições (${}^4I_{15/2} \rightarrow$), para as amostras dopadas com Er_2O_3 .

A Tabela 8.10 - Forças de oscilador calculadas e experimentais associadas às transições (${}^4I_{15/2} \rightarrow$) dos íons de érbio.

Força de Oscilador Calculada $f(J, J')$ e Experimental f_{exp} da Absorção (10^{-6})												
Nível ${}^4I_{15/2}$ \rightarrow	0,1Er			0,3Er			1,0Er			3,0Er		
	f_{de}	f_{dm}	f_{exp}									
${}^4I_{13/2}$	1,9148	0,4801	1,5012	2,6303	0,4808	1,5038	1,0117	0,4816	1,5557	0,8961	0,4823	1,4975
${}^4I_{11/2}$	0,9468	0	1,3901	0,9716	0	1,2165	0,3897	0	0,9929	0,3966	0	0,5986
${}^4I_{9/2}$	0,4781	0	1,9356	2,0439	0	1,5867	1,1243	0	0,5696	0,8074	0	0,2586
${}^4F_{9/2}$	2,8186	0	1,8715	8,4404	0	6,1247	4,3249	0	2,1439	3,2078	0	1,7813
${}^4S_{3/2}$	0,7261	0	1,3251	0,8234	0	2,9283	0,2519	0	1,0292	0,2452	0	0,7156
${}^2H_{11/2}$	12,728	0	11,263	14,778	0	13,619	10,645	0	9,7092	10,186	0	9,4185
${}^4F_{7/2}$	2,8553	0	3,0911	5,1929	0	5,2428	2,2384	0	2,1636	1,8051	0	1,7588
(${}^4F_{5/2+}$ ${}^4F_{3/2}$)	1,3750	0	0,9801	1,5592	0	1,6815	0,4770	0	1,3841	0,4643	0	0,9162
${}^2G_{9/2}$	1,0677	0	2,0858	1,4630	0	3,9262	0,5614	0	1,2786	0,4690	0	0,8656
${}^4G_{11/2}$	21,437	0	22,299	24,811	0	25,436	17,881	0	18,437	17,130	0	17,537
${}^2K_{15/2+}$												
${}^4G_{9/2+}$ ${}^2G_{7/2}$	3,4681	0	4,0330	8,5261	0	9,2099	4,4040	0	4,1968	3,4043	0	3,6146
${}^4D_{7/2}$	0	0	0	30,862	0	31,291	17,034	0	17,320	12,216	0	12,525

Posteriormente, foi calculada a probabilidade de emissão radioativa $A(J, J')$ (incluindo as contribuições de dipolo elétrico $A_{de}(J, J')$ e magnético $A_{dm}(J, J')$), associada a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535nm) dos íons de érbio Er^{3+} . Para essa finalidade, foi utilizada a Equação 5.24 e as informações contidas na Tabela 8.8. A Tabela 8.11 apresenta a probabilidade de emissão radioativa $A(J, J')$, referente a essa transição dos íons de érbio Er^{3+} , para as amostras dopadas com Er_2O_3 .

A Tabela 8.11 - Probabilidade de emissão radioativa associado à transição de 1535nm dos íons de érbio.

Probabilidade da Emissão $A(J,J')$ (s^{-1})											
0,1Er			0,3Er			1,0Er			3,0Er		
A_{de}	A_{dm}	A	A_{de}	A_{dm}	A	A_{de}	A_{dm}	A	A_{de}	A_{dm}	A
143,139	35,886	179,025	197,240	36,057	233,297	76,099	36,221	112,321	67,600	36,379	103,979

Dessa maneira, pôde ser calculado para cada amostra, o tempo de vida radioativo τ_R da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535nm), utilizando a Equação 5.25 e os resultados da Tabela 8.11; bem como a eficiência quântica η , com auxílio da Equação 5.28 e das informações presentes na Tabela 8.5.

A Tabela 8.12 apresenta o tempo de vida radioativo calculado τ_R e a eficiência quântica η , referentes à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535nm), através de uma excitação por laser de 980nm, para as amostras dopadas com Er_2O_3 .

A Tabela 8.12 - Tempo de vida radioativo calculado e eficiência quântica da transição de 1535nm dos íons de érbio, através de uma excitação de 980nm.

Tempo de Vida Radioativo Calculado τ_R e Eficiência Quântica η		
Amostra	$\tau_R(10^{-3}.s)$	$\eta(\%)$
0,1Er	5,5858	84,2511
0,3Er	4,2864	81,0750
1,0Er	8,9031	17,0817
3,0Er	9,6173	6,0266

Pode ser notado pelas Tabelas 8.5 e 8.12, que os tempos de vida radioativo calculados τ_R da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535nm) são maiores que os experimentais τ_{exp} . Isto ocorre, pois τ_R corresponde a um sistema onde se

negligencia os processos não radioativos (Teoria de Judd-Ofelt), como por exemplo, desativação via fônons e transferência de energia [PECORARO et al., 2000].

Pode ser notada pela *Tabela 8.12* que as amostras dopadas com concentrações menores de érbio (*mol%*) apresentaram uma melhor eficiência quântica η da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($1535nm$), através de uma excitação por *laser* de $980nm$; o que está de acordo com a literatura [PECORARO et al., 2000].

Portanto, a amostra dopada com $0,1mol\%$ de Er_2O_3 apresentou melhor capacidade para emitir energia, quando excitada por *laser* de $980nm$, apesar de apresentar menor banda de emissão fotoluminescente (*Figura 8.15*).

Capítulo

9

Conclusão e Perspectivas Futuras

9.1 - Conclusões

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização: Densidade, Índice de Refração Linear (IRL), Análise Térmica Diferencial (ATD), Absorção Óptica (AO), Fotoluminescência de Estado Estacionário (FL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (FLRT), foi possível constatar que os vidros fosfato de silício dopados com trióxido de érbio Er_2O_3 ou nitrato de prata $AgNO_3$ e co-dopados com Er_2O_3 e $AgNO_3$ apresentaram resultados experimentais relevantes e satisfatórios, onde foi possível mapear a influência desses dopantes nas propriedades térmica, ópticas e estruturais quando adicionados à matriz vítrea hospedeira.

- Os vidros fabricados nesta pesquisa (vidros fosfato de silício) são resistentes, uma vez que apresentam como co-formador vítreo o dióxido de silício SiO_2 e outros óxidos intermediários, inseridos com o intuito de fortalecer a estrutura vítrea.
- As amostras apresentaram boa qualidade óptica e transparência por inspeção visual, sem a presença de cristalitos visíveis e de estriações.
- O aumento da concentração de érbio aumenta a Densidade e o Índice de Refração Linear (IRL) da matriz hospedeira. Entretanto, foi constatada a existência de um limite superior, na qual ocorre uma saturação no valor da Densidade e do IRL das amostras com o aumento da concentração de érbio (a partir de aproximadamente 3 mol%).
- Pela curva de Análise Térmica Diferencial (ATD) da matriz vítrea foi verificado um pico de cristalização pequeno, o que garante a estabilidade deste vidro. Trata-se de um vidro resistente à formação de núcleos e, portanto, resistente à cristalização.
- A amostra dopada com prata que apresentou a melhor banda de Ressonância de Plasmon de Superfície (RPS), em torno de 420nm, foi tratada por 1h à temperatura de 400°C (próxima a temperatura de transição vítrea $T_g=413^\circ C$).
- Pôde ser verificada nas amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata, através dos espectros de Absorção Óptica, a presença de várias bandas de absorção, as quais são devidas as transições eletrônicas $4f - 4f$

dos íons de érbio (${}^4I_{15/2} \rightarrow$). O acréscimo da concentração de érbio aumentou os picos de absorvância das amostras e as bandas mais proeminentes foram observadas nos comprimentos de onda 378 nm (26434 cm^{-1}) e 520 nm (19211 cm^{-1}).

- Nos espectros das amostras co-dopadas com érbio e prata, não foi detectada a banda de RPS das nanopartículas de prata e os espectros se mostraram muito próximos aos das amostras dopadas apenas com a mesma concentração de érbio.
- Utilizando uma excitação por *laser* de 980 nm , as amostras dopadas com érbio e co-dopadas com érbio e prata apresentaram uma banda de emissão fotoluminescente (FL), centrada em torno de 1535 nm (transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dos íons de érbio). O acréscimo da concentração de érbio aumentou a intensidade da banda de emissão FL e não foi notada nenhuma influência significativa da prata nesta mesma banda.
- Através da excitação por *laser* de 325 nm , foi notado que a inserção da prata como co-dopante do érbio aumentou a banda de emissão FL, centrada em torno de 1535 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Desta forma, a presença de nanopartículas metálicas em vidros dopados com íons terras raras (co-dopagem) melhorou o rendimento da luminescência destes íons, através de uma excitação com comprimento onda próximo a da RPS das nanopartículas de prata.
- Através dos Cálculos da Teoria de Judd-Ofelt foi verificado que a amostra dopada com a menor concentração de érbio ($0,1 \text{ mol\%}$ de Er_2O_3) foi a que apresentou melhor capacidade para emitir energia, isto é, a melhor eficiência quântica η da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1535 nm), apesar de apresentar menor banda de emissão fotoluminescente (FL).

Pode ser concluído, portanto, que os objetivos deste trabalho foram alcançados satisfatoriamente, uma vez que os vidros fosfato de silício desta pesquisa se mostraram promissores na área de materiais vítreos, sobretudo em telecomunicação; por apresentarem forte banda de emissão fotoluminescente, que corresponde ao comprimento de onda no infravermelho (1535 nm) de menor atenuação das fibras ópticas.

9.2 - Perspectivas Futuras

Pretende-se prosseguir com a pesquisa, sintetizando novas amostras vítreas, nas quais serão adicionadas maiores concentrações de Er_2O_3 e de $AgNO_3$ (co-dopagem). Além disso, almeja-se tratá-las à temperatura de $400^\circ C$ (próxima à T_g) e realizar medições de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), objetivando mapear, em detalhe, a influência das nanopartículas metálicas de prata no rendimento da emissão fotoluminescente dos íons de érbio.

Apêndice

A

***Programa
SciLabTM***

O programa SciLab™ contém um pacote de aplicativos científicos para computações numéricas, oferecendo-se, assim, diversos recursos para solucionar diferentes problemas em várias áreas científicas.

A *Figura A1* apresenta, como exemplificação, um *PrntScr* da interface do programa SciLab™, utilizado para resolver os sistemas de equações super determinado pelo do Método dos Mínimos Quadrados.

```

SciLab 5.5.1 Console
Arquivo  Editor  Controle  Aplicativos ?
Navegador de arquivos  SciLab 5.5.1 Console
-->A
A =
10^12 *
  1.1741    7.0629    86.098
  2.7237    0.037439   37.149
  0.        21.038     1.3829
  0.        73.47      64.236
  0.        0.         37.542
  129.44    74.578     16.379
  0.        27.389     117.25
  0.        0.         71.09
  0.        3.5344     51.283
  218.07    124.55      28.493
  5.7981    67.476      79.427
  0.        320.07     10.48

-->B
B =
0.0000011
0.0000010
0.0000006
0.0000021
0.0000010
0.0000097
0.0000022
0.0000014
0.0000013
0.0000184
0.0000042
0.0000176

-->x=pinv(A)*B
x =
10^(-19) *
  0.5085084
  0.5301613
  0.0670899
  
```

Matriz Forças de Oscilador Calculados

Matriz Forças de Oscilador Experimentais

Parâmetros de Judd-Ofeld

Nome	Value	Tipo	Visibil...
x	[5.09e...	Real	local
%fileT...	1x1	Texto	local
A	12x3	Real	local
B	12x1	Real	local
gdbo	1x1	Manip...	local

Figura A1 - PrntScr da interface do programa SciLab™.

Este programa é uma versão gratuita do programa pago MatLab™ e pode ser encontrado para *download* no endereço eletrônico abaixo:

<http://www.baixaki.com.br/download/scilab.htm>

Referências Bibliográficas

- ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. *Vidros*. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola UNICAMP, Campinas, p. 13-24, 2001.
- AKBARI, B.; TAVANDASHTI, M. P.; ZANDRAHIMI, M. *Particle Size Characterization of Nanoparticles: A Practical Approach*. Iranian Journal of Materials Science & Engineering, vol. 8, No. 2. Tehran: Spring, 2011.
- AKERMAN, M. *Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro*. Água Branca: CETEV, 2000.
- ARAÚJO, E.B. *Estudando Vidros por meio de Análise Térmica Diferencial*. Revista Brasileira do Ensino de Física, vol. 20, No. 3. São Carlos: UFSCAR, 1998.
- ARAÚJO, E.B. *Vidro: Uma Breve História, Técnicas de Caracterização e Aplicações na Tecnologia*. Revista Brasileira do Ensino de Física, vol. 19, No. 3. São Carlos: UFSCAR, 1997.
- BAESSO, M. L.; BENTO, A. C.; DUARTE, A. R.; NETO, A. M.; MIRANDA, L. C. M.; SAMPAIO, J. A.; CATUNDA, T.; GAMA, S.; GANDRA, F. C. G. *Nd₂O₃ doped low sílica calcium aluminosilicate glasses: Thermomechanical properties*. Journal of Applied Physics, vol. 85, No. 12. Maringá, São Carlos, Campinas: UEM, USP, UNICAMP, 1999.
- BENIAC, D.; BELOVA, L.; BURGESS, R.; BARNES, C.; CIFUENTES, L. T.; CRASSOUS, P.; DIFIORE, A.; GSPAN, C.; GUNNING, P.; HOLTHUYSEN, F.; ITO, J.; JANE, W-N.; JOHNSON, C.; KELLER, A.; KISIELOWSKI, C.; KOLOMIYTSEV, A.; MATHYS, D.; MECKES, O.; OTTAWA, N.; PLANK, H.; RANGEL, F.; ROGERS, M.; ROETZ, H.; RÖSNER, H.; THIBAUT, M.; WEYLAND, M.; ZHOU, H. *An Introduction to Electron Microscopy*. FEI, 2010.
- BERNAL, C.; COUTO, A.B.; BREVIGLIERI, S.T.; CAVALHEIRO, E.T.G. *Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais-DSC*. Química Nova, vol. 25, No. 5. São Carlos: UFSCAR, 2002.

- BRÉCHIGNAC, C.; HOUDY, P.; LAHMANI, M. *Nanomaterials and Nanochemistry*. Springer, 1 ed. Berlin: Editions Belin, 2006.
- BRITO, M. A. *Átomos e Moléculas*. Forianópolis: [online], 2007. Disponível: http://www.qmc.ufsc.br/~marcos/fisico_quimica_teorica_c.pdf. [acessado em 04 de dezembro 2012].
- CAMARGO, A.S.S.; NUNES, L.A.O. *Técnica de Bombeio e Prova para Medidas de Absorção de Estado Excitado e de Emissão Estimulada, em Materiais Sólidos Dopados com Íons Terras Raras*. Química Nova, vol. 31, No. 8. São Carlos SP: USP, 2008.
- CARNALL, W.T.; FIELDS, P.R.; WYBOURNE, B.G. *Spectral Intensities of the Trivalent Lanthanides and Actinides in Solution. I. Pr³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, and Yb³⁺*. The Journal of Chemical Physics, vol. 42, No. 11. Argonne: Argonne National Laboratory, 1965.
- CONSTANTINO, M.G.; SILVA, G.V.J.; DONATE, P.M. *Fundamentos de Química Experimental*. 1 ed. São Paulo: USP, 2004.
- *Espectro Eletromagnético*. [online] Disponível: <http://www.universoracionalista.org/redshift-e-efeito-doppler/>. [acessado em 27 de agosto 2014].
- FIGUEIREDO, N.M.; VAZ, F.; CUNHA, L.; CAVALEIRO, A. *Revestimentos Decorativos Pelo Efeito SPR Obtido Pela Adição de Au a Matrizes Dielétricas*. Ciência & Tecnologia dos Materiais, vol. 23, No. 1/2. Coimbra, Braga: Universidade de Coimbra, Universidade do Minho, 2011.
- GALO, A.L.; COLOMBO, M.F. *Espectrofotometria de longo caminho óptico em espectrofotômetro de duplo-feixe convencional: uma alternativa simples para investigações de amostras com densidade óptica muito baixa*. Química Nova, vol. 32, No. 2. Rio Preto: UNESP, 2009.

- GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O; ALVES, O.L. *Transformação de Fase em Vidros*. [online]. Disponível: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_transformacao_vidro.pdf. [acessado em 12 de maio de 2012].
- HRUBÝ, A. *Evaluation of Glass-forming Tendency by Means of DTA*. Prague: Institute of Solid State Physics, 1972.
- IVANOVA, Z.G.; TONCHEV, D.; GANESAN, R.; GOPAL, E.S.R.; KASAP, S.O. *Temperature-Dependent Photoluminescence in Er-Doped Ge-S-Ga Glasses*. Revista Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, vol. 7, No. 4. Sofia: Institute of Solid State Physics, 2005.
- JAYASANKAR, C.K.; BABU, P. *Optical properties of Sm³⁺ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses*. Elsevier, vol. 307. Tirupati: Sri Venkateswara University, 2000.
- KAEWWISET, W.; KAEWKHAO, J.; LIMSUWAN, P. *UV-visible-NIR study of Er³⁺ doped soda lime silicate glass*. Asian Journal on Energy and Environment, vol. 11, No. 11. Bangkok, Nakhon Pathom: King Mongkut's University of Technology Thonburi, Nakhon Pathom Rajabhat University, 2010.
- KELLY, K.L.; CORONADO, E.; ZHAO, L.L.; SCHATZ, G.C. *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*. J. Phys. Chem. B, 107. Evanston: Northwestern University, 2002.
- LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. Tradução, 5 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.
- LINK, S.; EL-SAYED, M.A. *Optical Properties and Ultrafast Dynamics of Metallic Nanocrystals*. Annu. Rev. Phys. Chem. Atlanta: School of Chemistry and Biochemistry, 2003.

- LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M. G. *Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural: Photoluminescence in disordered materials*. Cerâmica, vol. 50,. João Pessoa: UFPB, 2004.
- MANRICH, S.; ZANOTTO, E. D.; HAGE JR, E. *Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos: UFSCar, 1992.
- MARTINS, M.A.; TRINDADE, T. *Os Nanomateriais e a Descoberta de Novos Mundos na Bancada do Químico*. Química Nova, vol. 35, No. 7. Aveiro: Universidade de Aveiro, 2012.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. *Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas*. Química Nova, vol. 28, No. 1. São Paulo: USP, 2005.
- MAZALI, I.O. *Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes*. [online] Disponível: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_densidade_arquimedes.pdf. [acessado em 30 de março 2012].
- MOUSTAFA, Y.M.; EL-EGILI, K. *Infrared spectra of sodium phosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, No. 240. Mansoura: Mansoura University, 1998.
- PAIVA, R. *Física: Reflexão da Luz*. Revista de Ciência Elementar, vol. 2, No. 1. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2014.
- PECORARO, E.; NUNES, L. A. O.; SAMPAIO, J.A.; GAMA, S.; BAESSO, M.L. *Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Contendo Nd³⁺*. Química Nova, vol. 23, No. 2. São Paulo: Universidade de São Paulo, 2000.
- PIASECKI, P.; PIASECKI, A.; PAN, Z.; MU, R.; MORGAN, S.H. BERNAL, C. *Formation of Ag nanoparticles and enhancement of Tb³⁺ luminescence in Tb*

- and Ag co-doped lithiumlanthanum-aluminosilicate glass*. Journal of Nanophotonics. Nashville: Fisk University, 2010.
- REDDY, N. M.; KOTHANDA, D.; LINGAM, S. C.; AHMAD, A. *A study on Refractive Index of plasma of blood of patients suffering from Tuberculosis*. *Internacional Journal of Innovative Technology and Creative Engineering*, vol. 2, No. 8. Chittor: Screenivasa Institute of technology and management studies, 2012.
 - RIBEIRO, C.T.M.; ZANATTA, A.R.; SARTORI, J.; NUNES, L.A.O.; MESSADDEQ, Y. *Espectroscopia Óptica de Vidros Fluoroindatos Dopados com Íons Er^{3+} e Yb^{3+}* . *Química Nova*, vol. 21, No. 4. São Carlos, Araranguera: USP, UNESP, 1998.
 - RIBEIRO, J. A. J.; *Características da Propagação em Fibras Ópticas*. Revista da INATEL, vol. 2, No. 1. Santa Rita do Sapucaí MG: INATEL, 1999.
 - SHARMA, Y.K.; SURANA, S.S.L.; SINGH, R.K.; DUBEDI, R.P. *Spectral studies of erbium doped soda lime silicate glasses in visible and near infrared regions*. *Optical Material*, vol. 29. Uttaranchal, Rajasthan: Elsevier, 2007.
 - SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; OVERTON, T.L.; ROURKE, J.P.; WELLER, H.T.; ARMSTRONG, F.A. *Química Inorgânica*. Tradução, 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
 - SOLÉ, J.G.; BAUSÁ, L.E; JAQUE, D. *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. 1 ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
 - *Tabela Periódica Completa*. [online] Disponível: <http://www.tabelaperiodicacompleta.com/>. [acessado em 05 de março 2015].
 - TOMMASO, D.D.; AINSWORTH, R.I.; TANG, E.; LEEUW, N.H. *Modeling the structural evolution of ternary phosphate glasses from melts to solid amorphous materials*. *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 1. 2013.

- WEIGERT, C. *Síntese e Caracterização do n-Decil-1-oxietilenosulfonato de Sódio e Estudo de suas Propriedades em Sistemas Liomesomórficos*. Dissertação. Santa Catarina: UFSC, 1996.
- ZACHARIASEN, W.H. *The Atomic Arrangement in Glass*. Chicago: University of Chicago, 1932.
- ZARZYCKI, J. *Glasses and Vitreous State*. 1 ed. New York: Cambridge: Cambridge University, 1991.

A maioria das figuras referenciadas foi adaptada e/ou refeita.