



UFAL

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Vitrocerâmicos baseados em vidros Teluretos Dopados com Íons de Érbio

por

Israel Roger Montoya Matos

W} ã^! • ãæ^ÁO^á^! æ^ÁOæ [æ

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57.072-970 - Maceió - AL.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

INSTITUTO DE FÍSICA

**Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Vitrocerâmicos
baseados em Vidros Teluretos dopados com Íons de Érbio**

ISRAEL ROGER MONTOYA MATOS

Maceió
2012

ISRAEL ROGER MONTOYA MATOS

**Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Vitrocerâmicos
baseados em Vidros Teluretos dopados com Íons Érbio**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Andre Rodrigues Cavalcanti de Alencar

Co-Orientador: Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann

Maceió
2012

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

M798c Montoya Matos, Israel Roger.

Caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicos baseados em vidros teluretos dopados com íons de érbio / Israel Roger Montoya Matos. – 2012.

78 f. : il.

Orientador: Márcio André.

Co-orientador: Jandir Miguel Hickmann.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 74-78.

Apêndices: f. 70-71.

1. Vitrocerâmicos. 2. Cristalização. 3. Difração de raios X. 4. Judd-Ofelt - Parâmetros. I. Título.

CDU: 535.343.2:535-34



**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***"Caracterização estrutural e espectroscópica de
vitrocerâmicos baseados em vidros teluretos dopados
com íons de érbio"***

por

Israel Roger Montoya Matos

A Banca Examinadora composta pelos professores Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Eduardo Jorge da Silva Fonseca, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e José Joatan Rodrigues Júnior, do Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe, consideram o candidato aprovado com grau "A".

Maceió, 31 de julho de 2012

Prof. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

Prof. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Prof. José Joatan Rodrigues Júnior

*Dedico este trabalho aos meus pais:
Marcos e Teresa, a expressão máxima
de dedicação e amor. Dedico também a
minha irmã Luz Teresa, por estar
sempre presente, pelo grande apoio e
amor.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Marcio Andre Rodrigues Cavalcanti de Alencar, pela orientação do presente trabalho, pela oportunidade que me proporcionou, pela paciência, confiança, motivação e amizade.

Ao Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann e ao Prof. Dr. Eduardo José da Silva Fonseca, pela ajuda nas situações acadêmicas e não acadêmicas.

Ao Prof. Dr. Gael Yves Poirier, da Universidade Federal de Alfenas pelas amostras investigadas nesta dissertação.

Ao Grupo de Óptica e Caracterização de Materiais (OPTMA), em particular. ao Fabio Lima pela ajuda no análises de absorção, à Geovana pelas discussões nas medidas de raios X e amizade, à Patrícia por tudo o que ela faz e à Ana pela ajuda no manuseio dos equipamentos do laboratório e amizade.

Ao Dr. Angel Bustamante Dominguez pela formação e incentivo na pesquisa.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Cerâmicos e Nanomateriais do Instituto de Física da UNMSM, em especial ao Daniel, ao Hugo, à Lizbet e ao Carlos pelos conselhos, discussão e amizade.

À maravilhosa Ester Magalhães Farias, secretaria do Instituto de Física da UFAL, por ter sempre um tempo para cada estudante e sua valiosa amizade.

À galera peruana e colombiana em Maceió: Marlon, Arturo, Walter, Jessica, Isela e Álvaro pela amizade.

A meus amigos Juan Carlos Acosta, Karlo Franco Calle, Eric Quispe e minha amiga Jossy Luna Amancio pelo apoio e amizade.

A minha namorada Ross Gissel Baygorrea Tineo uma pessoa especial para mim.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo da caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicas baseadas em um vidro telureto dopado com íons Er^{+3} , que apresenta a seguinte composição molar 99,9% (70TeO_2 - 15TiO_2 - 15BaO) - 0,1% (Er_2O_3). Estes materiais foram obtidos submetendo a matriz vítrea original a tratamentos térmicos realizados de dois modos distintos. No primeiro, o tratamento térmico é feito com diferentes tempos (10h30min, 16h, 20h, 40h e 70h), mas a uma temperatura de fixa 410°C . No segundo método, foram realizados tratamentos térmicos em duas etapas com temperaturas diferentes. Neste caso, primeiramente o material é aquecido a 410°C por 1 hora. Em seguida, ele é submetido a uma temperatura de 430°C por diferentes períodos de tempos (1h, 3h, 5h e 10h). A caracterização estrutural das vitrocerâmicas foi realizada utilizando-se difração de raios-X, método de pó. Destes resultados, identificamos fases cristalinas relativas ao TeO_2 , BaTeO_3 , TiO e BaTiO_3 , sendo esta última em maior quantidade. Realizamos também medidas de espectroscopia de absorção óptica. A partir dos espectros medidos, obtivemos a força de oscilador experimental para as transições associadas aos íons de érbio e calculamos os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt. Os resultados obtidos sugerem que este tipo de vitrocerâmica apresenta um excelente potencial para o desenvolvimento de aplicações fotônicas baseadas em emissão luminescente.

Palavras chaves: Vitrocerâmicas. Cristalização. Difração de Raios-X. Parâmetros de Judd-Ofelt.

ABSTRACT

This work presents a study about the spectroscopic and structural characterization of glass-ceramics based on a telluride glass doped with ions Er^{+3} , which presents the following molar composition 99,9% (70TeO_2 - 15TiO_2 - 15BaO) - 0,1% (Er_2O_3). These materials were obtained submitting the original vitreous matrix to thermal treatments, which were performed by two different procedures. In the first method, a single step thermal treatment was performed, using different time periods (10h30min, 16h, 20h, 40h e 70h), but at the same temperature, 410°C . For the second method, the thermal treatments were performed in two stages of different temperatures. In this case, firstly the material is heated at 410°C for one hour. Then, the material is submitted at 430°C for different periods of time (1h, 3h,5h e 10h). The glass-ceramics structural characterization was performed using x-ray diffraction (powder method). From these results, we identified crystalline phases related to TeO_2 , BaTeO_3 , TiO e BaTiO_3 , mainly the latter. Also, we perform measurements of optical absorption spectroscopy. From the measured spectra, we obtained the experimental oscillator strengths associated to the erbium ions transitions and calculated the Judd-Ofelt intensity parameters. The obtained results suggest that this kind of glass-ceramic presents an excellent potential for the development of photonic applications based on luminescent emission.

Keywords: Glass Ceramics. Crystallization. X-ray diffraction. Judd-Ofelt Parameters.

Lista de Tabelas

2.1 Óxidos Intermediários e modificadores [7].....	20
2.2 Comparação das propriedades ópticas e físicas dos vidros [46].....	27
3.1 Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos.....	34
3.2 Separação dos estados de energia do Er^{+3} para aproximação do campo cristalino.....	37
4.1 Média da força de oscilador experimental (f) e força de oscilador calculada.....	63
4.2 Média da força de oscilador experimental (f) e força de oscilador calculada (F) para as amostras produzidas com tratamento térmico de duas etapas.....	64
4.3 Parâmetros de Judd-Ofelt das vitrocerâmicas produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico de etapa única.....	64
4.4 Parâmetro de Judd-Ofelt das vitrocerâmicas tratadas termicamente em duas etapas, a 410°C por 1 hora e a 430°C com diferentes tempos.....	65

Lista de Figuras

2.1 Ilustração bidimensional do arranjo atômico de um (a) cristal e um (b) vidro.....	14
2.2 (a) Variação esquemática das taxas de nucleação (curva I) e de crescimento (curva U) com a temperatura; (b) Comparação entre os métodos de tratamentos térmicos de dois passos (curva A) e de um único passo (curva B) [3].....	16
2.3 Definição da temperatura de transição vítrea.....	18
2.4 Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição (T_g).....	18
2.5 Variação da energia livre de um núcleo esférico em função do raio.....	23
2.6 Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície.....	25
2.7 (a) Bipirâmide trigonal TeO_4 , (b) Poliedro TeO_{3+1} , (c) Pirâmide trigonal TeO_3	28
2.8 Estrutura dos diferentes polimorfos cristalinos TeO_2 : projeções bidimensional e tridimensional da rede cristalina (a) α - TeO_2 e (b) β - TeO_2 ; (c) estrutura espacial da rede γ - TeO_2	28
2.9 Estruturas cristalinas do Titanato do Bário ($BaTiO_3$).....	30
2.10 Esquema geométrico da condição de Bragg.....	31
2.11 Geometria de difração Bragg-Brentano.....	32
3.1 Extensão dos orbitais das terras raras.....	33
3.2 Diagrama de Diecke dos níveis de energia para os lantanídeos trivalentes em matriz de $LaCl_3$. [63].....	38
3.3 Níveis de energia para os íons do érbio (Er^{+3}).....	39
3.4 Esquema das partes do espectrofotômetro.....	46
4.1 Difractogramas de raios X para vitrocerâmicas não dopadas, produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a $410^\circ C$	49
4.2 Difractogramas de raios X para vitrocerâmicas dopadas com Er^{+3} produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a $410^\circ C$	50

4.3 Difratoograma de raios X com porta amostra rotatória das vitrocerâmicas na forma “bulk” não dopadas, produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a 410°C.....	51
4.4 Difratoograma de raios X com porta-amostra rotatória das vitrocerâmicas na forma “bulk” dopadas com Er ⁺³ , produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a 410°C.....	52
4.5 Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas não dopadas tratada termicamente por 1 hora a 410 °C e por 430 °C por diferentes tempos.....	53
4.6 Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas dopadas com Er ⁺³ tratadas termicamente por 1 hora a 410 °C e por 430 °C por diferentes tempos.....	54
4.7 Difratoograma de raios X com porta-amostra rotatória das vitrocerâmicas tratadas termicamente por 1 hora a 410 °C e por 430 °C por diferentes tempos.....	55
4.8 Difratoograma de raios X com porta-amostra rotatória das vitrocerâmicas dopadas com Er ⁺³ tratadas termicamente por 1 hora a 410 °C e por 430 °C por diferentes tempos.....	56
4.9 (a) e (b) medidas de absorção óptica nas regiões do visível para as amostras não dopadas; (c) e (d) medidas de absorção óptica nas regiões do infravermelho para as amostras não dopadas.....	58
4.10 Espectro de absorção na região de visível de íons de Er ⁺³ em vitrocerâmicas com diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura 410°C.....	59
4.11 Espectro de absorção na região infravermelho de íons de Er ⁺³ em vitrocerâmicas de telureto com diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura 410°C.....	60
4.12 Espectro de absorção na região do visível de íons de Er ⁺³ em vitrocerâmicas tratadas termicamente por 1 hora a 410°C e 430 °C por diferentes tempos.....	60
4.13 Espectro de absorção na região do infravermelho de íons de Er ⁺³ em vitrocerâmicas tratadas termicamente por 1 hora a 410°C e por 430°C com diferentes tempos.....	61

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 VIDROS E VITROCERÂMICAS	15
2.1 Vidros e sólidos amorfos	15
2.2 Os termos “vidro” e “vitrocerâmica”	16
2.3 A temperatura de transição vítrea	18
2.4 Critérios de vitrificação	20
2.5 Mecanismos de Cristalização	22
2.5.1 Cristalização em vidros.....	22
2.5.2 Nucleação em vidros.....	23
2.5.3 Nucleações homogênea e heterogênea.....	24
2.5.4 Vidros dopados com Metais de Transição (Titânio).....	27
2.6 Vidros Teluretos	27
2.6.1 História dos vidros teluretos.....	28
2.6.2 Propriedades e aplicações dos vidros teluretos.....	28
2.6.3 Vitrocerâmicas baseadas em vidros teluretos.....	29
2.6.4 Vitrocerâmicas no Sistema $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$	30
2.7 Fases Cristalinas: Titanato de Bário (BaTiO_3)	31
2.8 Caracterização estrutural de materiais sólidos por difração de raios-X	33
3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE SÓLIDOS DOPADOS COM ÍONS DE TERRAS RARAS	36
3.1 Propriedades gerais dos íons de terras raras	36
3.2 Mecanismos de transição dos íons lantanídeos	37
3.3 Propriedades espectroscópicas	39
3.3.1 Íons de Er^{+3}	41
3.4 Teoria de Judd-Ofelt	43
3.4.1 Transições dipolares elétricas forçadas.....	43
3.4.2 Calculo dos parâmetros de Judd-Ofelt.....	46
3.4.2.1 Técnica modificada de Judd-Ofelt.....	46
3.4.2.2 Espectroscopia de absorção.....	49

4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE VITROCERÂMICAS BASEADOS EM VIDROS 70TeO₂-15TiO₂-15BaO DOPADOS COM Er³⁺	50
4.1 Introdução	50
4.2 Síntese dos vitrocerâmicos	51
4.3 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas	51
4.4 Espectroscopia de absorção das vitrocerâmicas	59
4.5 Avaliação dos parâmetros de intensidade Judd-Ofelt	63
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
APÊNDICE A (lei de Lambert-Beer)	70
APÊNDICE B (tabela dos elementos de matriz reduzida)	71
REFERENCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

O vidro, do latim vitrum, refere-se a um material dos mais antigos conhecidos da humanidade. Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Existem vidros naturais formados quando alguns tipos de rocha são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Essas situações podem ocorrer nas erupções vulcânicas. Esses vidros naturais recebem os nomes de obsidiana e tektites, e permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e para sua defesa [9]. Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis História*, atribui aos fenícios à obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem na costa da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passando algum tempo em fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno. A partir daí, no império romano, começaram a fabricar vidros para utilização em utensílios de decoração como ânforas, vasos, joias, entre outros. No século XV, os vidros enfeitavam as catedrais, igrejas, palácios com grandes vitrais decorados [1,2]. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram importantes avanços na fabricação e aplicações de vidros.

De acordo com Zonotto por volta de 1930, um pesquisador francês por esquecimento deixou algumas garrafas de vidro em um forno, quando realizava determinados estudos sobre os vidros, e no dia seguinte descobriu que estas garrafas estavam opacas. O que ocorreu com essas garrafas foi um processo de cristalização descontrolada. A partir de impurezas que se encontravam na superfície do vidro, nasceram ou nuclearam cristais que cresceram em direção ao interior das garrafas, tornando-as opacas. Esse processo é chamado de devitrificação ou cristalização.

Segundo Braun no final dos anos 50, o norte-americano Donald Stookey, pesquisador da empresa Corning Glass, conduzia pesquisas com vidros fotocromáticos, que escurecem com a luz, pois têm minúsculos cristais de prata dispersos em seu interior. Numa dada altura de sua pesquisa, Stookey também por esquecimento, deixou uma amostra de vidro fotocromático durante toda a noite em um forno aquecido. Essa amostra ficou opaca, completamente cristalizada, pois havia se transformado em outro material, com alta resistência mecânica e um baixo coeficiente de expansão térmica, que ele acabou chamando de vitrocerâmica (glass-ceramics). A partir deste momento, os materiais vitrocerâmicos passaram a ter grande importância científica, pois o estudo e desenvolvimento deste tipo de material levaram a vários desenvolvimentos na área de cinética de transformações de fase.

Vários tipos de novos cristais foram desenvolvidos, como cristais sintéticos cuja obtenção só é possível por meio da cristalização controlada, pois não existem na natureza.

Existem vitrocerâmicos clássicos a base de silicatos e boratos, sendo que algumas matrizes vítreas a base de fosfatos e teluretos despertaram grande interesse entre os pesquisadores [5]. Estas matrizes apresentam algumas vantagens sobre as matrizes clássicas de silicatos e boratos, tais como baixa temperatura de transição vítrea, baixa temperatura de fusão, fácil fabricação de fibras ou guias de ondas, alta transparência, alta durabilidade química e térmica, e relativa dureza e rigidez [6,7]. Os vidros teluretos, em particular possuem diversas propriedades de interesse tecnológico como: alta transmissão no infravermelho, altos índices de refração linear e não linear estabilidade térmica, resistência à corrosão, altos coeficientes de expansão térmica e alto valor de sua constante elétrica em comparação com o valor para os vidros silicatos [8]. Devido a estes fatos, acreditamos ser possível desenvolver vitrocerâmicas baseadas em matrizes de vidros teluretos que possuam excelentes propriedades físicas e químicas para aplicações em óptica e fotônica.

Neste trabalho, busca-se investigar o efeito de cristalização sobre as vitrocerâmicas baseadas uma matriz de telureto dopadas e não dopadas com íons de érbio. Para o desenvolvimento do trabalho, foi utilizada uma combinação de técnicas experimentais tais como: difração de raios X e espectroscopia de absorção, que permitiu analisar e relacionar as propriedades estruturais e espectroscópicas das vitrocerâmicas preparadas por diferentes tempos de tratamento térmico.

Apresentamos inicialmente no capítulo 2 as características que distinguem um vidro de uma vitrocerâmica. Discorreremos também sobre os fundamentos de cristalização, os vidros teluretos e suas aplicações, assim como a técnica de caracterização de raios-X para a identificação das fases cristalinas presentes em nossas amostras. O capítulo 3 trata das propriedades espectroscópicas dos íons de terras raras na forma de dopantes em hospedeiros sólidos. Para a análises destas propriedades ópticas, utilizou-se a teoria de Judd-Ofelt e a espectroscopia de absorção. Os resultados obtidos e discussões da caracterização estrutural e espectroscópica das vitrocerâmicas de telureto são apresentados no capítulo 4. Por último as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros nesta área são resumidas no capítulo 5.

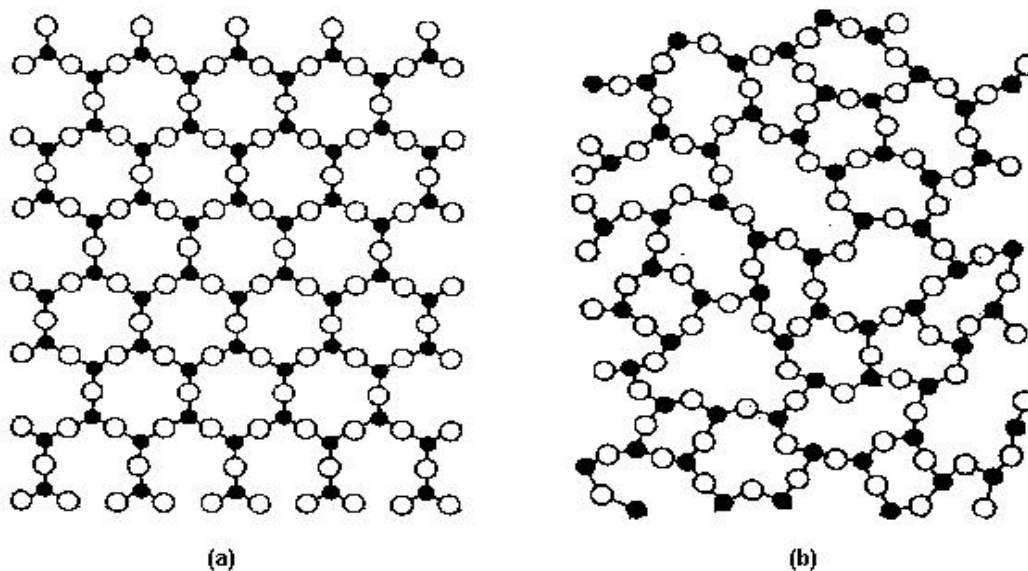
2. VIDROS E VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas são materiais policristalinos, que contêm uma fase vítrea residual, produzida a partir da cristalização de vidros selecionados e preparados para este propósito. Com o fim de entender o processo de formação das vitrocerâmicas apresentamos neste capítulo alguns conceitos gerais sobre formação de vidros e vitrocerâmicas aspectos estruturais e térmicos. Além disso, é apresentado o método de difração de raios-X como técnica de caracterização estrutural.

2.1 Vidros e sólidos amorfos

Um material é classificado como um sólido amorfo quando os átomos que o compõe não possuem organização de longo alcance em sua rede, ou seja, quando o material não apresenta periodicidade estrutural [1]. Apesar de existir esta diferença fundamental entre cristais e amorfos, Zachariasen propôs que um material na forma amorfa não deveria ter energia interna maior do que teria em sua forma cristalina, sugerindo ainda que ambas as formas deveriam apresentar ligações químicas semelhantes, mas com estruturas bem distintas [2]. Na figura 2.1 observa-se um esquema bidimensional para uma rede cristalina e um material amorfo, compostos pelos mesmos elementos.

Figura 2.1: Ilustração bidimensional do arranjo atômico de um (a) cristal e um (b) vidro.



Fonte: “Solid State Chemistry and its applications” A. R. West

Um vidro não apresenta ordem de longo alcance, ou seja, a regularidade no arranjo dos componentes moleculares em sua rede não é maior que algumas vezes o tamanho destes grupos. Por este motivo, os vidros são classificados como sólidos amorfos. Contudo, os vidros

possuem algumas propriedades características de líquidos, por exemplo, mediante a aplicação de forças moderadas eles podem apresentar escoamento [3]. Devido a tais características peculiares, estes materiais compõem uma classe especial dentre os materiais sólidos não cristalinos.

2.2 Os termos “vidro” e “vitrocerâmico”

A Associação Americana para Testes de Materiais (American Society for Testing Materials, ASTM), em 1945, definiu como vidro um “produto inorgânico de uma fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem sofrer cristalização” [4]. Em 1976, a U.S. National Research Council propôs uma definição mais geral: “Vidro é um material amorfo por espalhamento de raios-X e que exhibe a transição vítrea. A transição vítrea é definida como um fenômeno no qual uma fase amorfa sólida muda de súbito as propriedades termodinâmicas, por exemplo, a capacidade térmica e coeficientes de expansão passam por grandes variações quando o material passa pela região da sua temperatura de transição vítrea” [5]. De acordo com estas definições, os materiais vítreos não podem ser classificados na categoria de sólido cristalino e tampouco na de líquido, pois é carente de um arranjo atômico ordenado e periódico como a apresentada pelos cristais. Adicionalmente, apesar de apresentar semelhanças com o arranjo atômico de um líquido, sua condição não os permite ser classificados como tal [4].

Os vitrocerâmicos, por sua vez, são sólidos policristalinos que apresentam também uma fase vítrea, ou seja, eles são compostos simultaneamente por estruturas amorfas e cristalinas. Estes materiais são obtidos a partir da cristalização controlada de algum vidro. Este processo é realizado submetendo um vidro a tratamentos térmicos sucessivos, nos quais acontece a separação de uma fase cristalina a partir de formação de pequenos cristais [6].

Segundo Strnad [6], para uma boa preparação de uma vitrocerâmica, deve-se assegurar a formação de um número suficiente grande de núcleos a partir dos quais possa crescer a fase cristalina no seio da matriz vítrea. Estes núcleos devem-se desenvolver uniformemente no interior de todo o vidro e crescer continuamente, com o aumento da temperatura, até que a fase cristalina ocupe entre 50 e 100 % do volume do vidro inicial. Todavia, no presente trabalho, consideraremos vitrocerâmico um material inicialmente vítreo, que apresente qualquer porcentagem mensurável de volume ocupado por alguma fase cristalina.

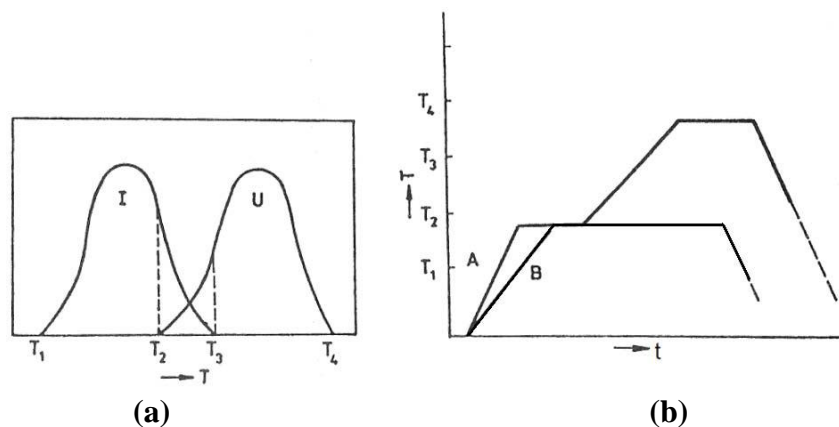
Um vitrocerâmico é, inicialmente, preparado como um vidro normal, ou seja, através de um arrefecimento rápido de um fundido, tipicamente de óxidos inorgânicos como uma composição formadora de vidro, até uma temperatura inferior a das zonas de nucleação e

crescimento, evitando-se, desta forma, que ocorra algum tipo de cristalização não controlada. Posteriormente a esse arrefecimento, é comum realizar-se uma etapa de recozimento em outro patamar de temperatura para eliminar algumas tensões internas que possam ter se formado devido ao resfriamento brusco. Na etapa de ceramização o vidro é aquecido para que no seu interior se desenvolvam fases cristalinas. Este processo de cristalização deve ser controlado e pode ser realizado de duas formas: através de um tratamento térmico de dois passos ou de um passo único.

Utilizando um tratamento térmico de dois passos, a cristalização pode ser completamente controlada se as curvas das taxas de nucleação e crescimento estiverem separadas, ou seja, se a diferença de temperaturas $T_3 - T_2$ da Figura 2.2 (a) for muito pequena ou negativa [7]. Desta forma é realizada uma primeira etapa de tratamento térmico num patamar de temperatura entre T_1 e T_2 , tendo como objetivo a nucleação da fase cristalina. Após algum tempo neste patamar a temperatura é aumentada até a temperatura de cristalização entre T_3 e T_4 , onde se completa o processo de cristalização do vidro cerâmico.

O método de tratamento térmico num passo único é utilizado quando a nucleação ocorre de forma simultânea com a cristalização, quando já existem alguns núcleos originados durante o processo de arrefecimento, ou durante o aquecimento até a temperatura na qual é realizada a cristalização. A diferença entre os procedimentos utilizados em cada um destes métodos está ilustrada na Figura 2.2 (b). Findada a etapa de cristalização, já se pode considerar o produto final como um vitrocerâmico.

Figura 2.2: (a) Variação esquemática das taxas de nucleação (curva I) e de crescimento (curva U) com a temperatura; (b) Comparação entre os métodos de tratamentos térmicos de dois passos (curva A) e de um único passo (curva B) [3].



Fonte: Schaffer, 1999:207

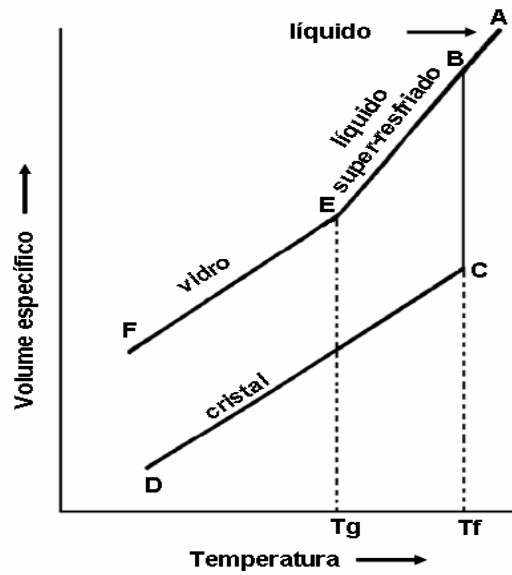
Resumindo, a preparação de vitrocerâmicos é então caracterizada pela formação de um vidro seguida de ceramização, originando, de preferência, grãos pequenos e com as propriedades desejadas, como resultado de um tratamento térmico controlado [6].

2.3 A temperatura de transição vítrea

Na obtenção ou caracterização de vidros, a temperatura de transição vítrea é um parâmetro muito importante a ser considerado para que um sólido amorfo seja classificado como vidro. Podemos entender este fenômeno se considerarmos um material no estado líquido inicialmente e decrescemos gradativamente sua temperatura até alcançar o ponto de fusão (ou solidificação), a uma temperatura de fusão, T_f . Como mostrado na Figura 2.3, quando se resfria lenta e gradualmente um material fundido, ocorre uma redução progressiva do volume específico deste (trecho A-B), até que se atinja um estado de equilíbrio em que sólido e líquido passam a coexistir ao mesmo tempo. Nesta temperatura, conhecida como temperatura de fusão, há uma forte redução no volume específico e a temperatura permanece constante enquanto ocorre a transformação líquido-sólido (trecho B-C). Após esta transformação, uma posterior redução na temperatura implica em uma contínua redução do volume específico (trecho C-D). Por outro lado, se o resfriamento for suficientemente rápido, não haverá tempo para ocorrer à cristalização e um material não ordenado será obtido, em um estado metaestável denominado líquido super-resfriado (trecho B-E) [8-9].

À medida que a temperatura decresce, há um aumento contínuo da viscosidade e a uma determinada temperatura, T_g que corresponde a uma viscosidade de $\sim 10^{13}$ dPa.s ocorre uma mudança de fase. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e, em virtude disso, a T_g é definida como a temperatura de transição vítrea. No gráfico, T_g é identificada como a temperatura em que se observa uma mudança na inclinação da curva volume específica versus temperatura. A partir desta temperatura, um sólido não cristalino ou material vítreo passa a existir e sua contração é similar àquela do sólido cristalino (trecho E-F) [9].

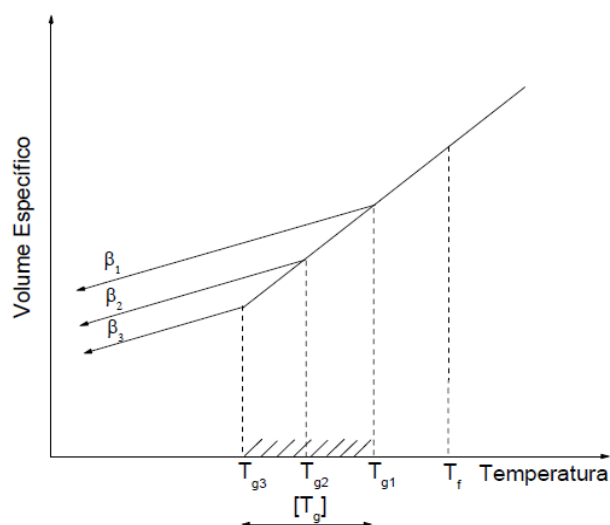
Figura 2.3: Definição da temperatura de transição vítrea.



Fonte: Schaffer, 1999:207

Vale a pena mencionar que, em pressão constante, a posição do ponto de transição vítrea (T_g) não é bem definida, ao contrário do que ocorre com a temperatura de fusão (T_f). O valor de T_g , na verdade, varia ligeiramente com a taxa de resfriamento (β) com que o líquido é resfriado. Um rápido resfriamento desloca a T_g para altas temperaturas, enquanto que resfriamento mais lento desloca T_g para baixas temperaturas [7], como pode ser visto na figura 2.4.

Figura 2.4: Influência da taxa de resfriamento na posição do ponto de transição (T_g).



Fonte: Schaffer, 1999:207

2.4 Critérios de Vitrificação

Ao longo dos anos, foram propostos critérios para se determinar quais são as condições necessárias e suficientes para se obter a vitrificação de óxidos simples.

De uma forma simplificada, pode se classificar estes critérios em três categorias baseadas em diferentes abordagens: geométricos cristalinos, energéticos e cinéticos [8]. Faremos uma breve descrição de alguns dos critérios geométricos cristalinos, pois estes abordam os aspectos mais importantes na formação de vitrocerâmicas como estruturais, composição química, etc.

Um dos primeiros critérios de vitrificação para óxidos simples, que apresentam fórmula estequiométrica A_mO_n foi proposto por Goldschmidt [9]. Este critério é baseado na razão entre os raios iônicos do cátion (A) e do oxigênio.

Para o óxido formador de vidro, esta razão deve ser entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas do cristal químico para estruturas iônicas, esta razão está diretamente relacionada com o número de coordenação do cátion central, considerando uma coordenação tetraédrica. Apesar de eficiente, este critério é incompleto, pois alguns óxidos que satisfazem esse critério não podem ser vitrificados, como, por exemplo, o BeO [8-9].

Em 1932, Zachariasen [2] publicou um trabalho no qual estendia as idéias de Goldshmidt e tentou explicar porque o número de oxigênios ao redor do cátion favorecia a formação de vidro. Adotando a hipótese que um vidro deve ter uma energia com quantidade correspondente a de um cristal, Zachariasen, considerou as condições para a construção de uma rede aleatória, tal como ilustrado na figura 1 e estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, sendo que estes são descritos abaixo [2]:

1. O átomo de oxigênio está ligado a não mais do que dois cátions;
2. O número de átomos de oxigênio ao redor dos cátions deve ser pequeno;
3. O poliedro do oxigênio compartilha vértices, mas não pelas arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros (tornando a rede tridimensional).

As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para óxidos do tipo A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A. Para os óxidos AO_2 e A_2O_5 estas mesmas regras são obedecidas quando os oxigênios formam um tetraedro. Por último, para os óxidos AO_3 e A_2O_7 , tais regras são satisfeitas quando os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Em seu trabalho, Zachariasen também observa que além das condições acima citadas, é necessário que o fundido seja resfriado de maneira adequada, antecipando as teorias

de formação vítrea baseadas na cinética do processo. Foi Zacharieasen que introduziu o termo “formadores de estrutura”, para designar os óxidos que participam da estrutura vítrea. Apresentamos na Tabela 2.1, os óxidos formadores e modificadores de estrutura clássicos [7, 9].

Tabela 2.1: Óxidos formadores e modificadores [7]

FORMADORES DE VIDRO	MODIFICADORES	INTERMEDIÁRIOS
SiO ₂	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
GeO ₂	Na ₂ O	PbO
TeO ₂	K ₂ O	ZnO
Be ₂ O ₃	CaO	CdO
As ₂ O ₃	BaO	TiO ₂

Fonte: Referência [7-9]

Outro critério que pode ser usado é do grau de polimerização [8]. Este estabelece que quanto maior seja a proporção de “O” incorporado por adição de modificadores, menor será o grau de polimerização da matriz vítrea e por tanto mais débil sua coesão e mais instável é o sólido produzido.

2.5 Mecanismos de Cristalização

Como dito anteriormente, podemos produzir vitrocerâmicas a partir de um sistema vítreo. Para isso, faz-se necessário induzir o surgimento de pelo menos uma fase cristalina, numa quantidade significativa, na matriz original a partir de um mecanismo de cristalização. De uma forma geral, a cristalização deve ser evitada na preparação de um vidro uma vez que provoca uma diminuição na sua transparência. No entanto, a cristalização controlada de vidros permite a obtenção de vitrocerâmicas que apresentem melhorias quanto às propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas em relação ao vidro precursor [10]

Os mecanismos de cristalização envolvem duas etapas: nucleação e crescimento de cristais. Para que ocorra cristalização num vidro de modo a obter-se um vitrocerâmico, é necessário que se forme, numa primeira fase, uma quantidade significativa de núcleos. Um núcleo é a forma mais incipiente de um cristal. Após esta etapa, ocorre uma fase de crescimento destes núcleos, completando o processo de cristalização. Vamos analisar com mais detalhes o processo de cristalização em vidros [11].

2.5.1 Cristalização em vidros

Considerando o resfriamento de um líquido ou de uma massa fundida, pode-se dizer que a cristalização é o fenômeno por meio do qual uma fase desordenada dá origem a um sólido estruturalmente ordenado e estável [7]. As substâncias vítreas sob condições apropriadas podem transformar-se em espécies cristalinas estáveis. Neste caso, o processo de cristalização é chamado de devitrificação, pois este fenômeno dá origem a um material com uma natureza distinta da do vidro.

A resistência dos vidros à devitrificação durante um processo de aquecimento está relacionada à sua estabilidade térmica. Como a cristalização pode alterar as propriedades dos vidros é necessário conhecer em que condições ela ocorre e qual o efeito causado no material. Conhecendo os processos de cristalização para cada material é possível inibir ou mesmo controlar a devitrificação.

Mencionamos acima que o processo de cristalização envolve duas etapas [12]. Enquanto que a nucleação é um processo altamente crítico na formação da estrutura cristalina em uma escala microcristalina, a cinética do crescimento de cristais é de considerável importância na determinação da morfologia do cristal [7]. Contudo, para termos uma melhor compreensão dos resultados obtidos neste trabalho, serão abordados apenas os processos de nucleação de cristais em vidros. A cinética do crescimento de cristais e a conseqüente morfologia originada a partir dela são tópicos importantes, principalmente para a caracterização e desenvolvimento de novos métodos de síntese, porém seu estudo está fora do escopo desta dissertação.

2.5.2 A nucleação em vidros

A nucleação ocorre porque os átomos estão constantemente em vibração e em movimento como resultado da energia térmica existente no sistema [11]. Ao fornecermos energia térmica ao sistema, a vibração atômica resultante pode propiciar as condições para que os átomos se aproximem e formem núcleos. Podemos quantificar este processo se considerarmos que as vibrações atômicas permitem que um átomo se junte a um núcleo, a taxa de nucleação por unidade de volume por segundo, I , dada por $n_{at}v$, onde n_{at} é número de átomos por unidade de volume e v é a frequência de vibração atômica. No entanto, existem duas barreiras para a nucleação. A primeira é a barreira cinética que corresponde à energia de ativação (ΔE_a) necessária para que um átomo atravesse a interface líquido-núcleo. A segunda é a barreira termodinâmica, W^* , que corresponde à variação da energia livre da rede no

sistema depois da formação do núcleo. Cada uma destas barreiras introduz um fator de probabilidade de Boltzmann à taxa máxima total de nucleação, $n_{at}v$. Ou seja, levando-se em conta estas barreiras, I pode ser expressa por [11].

$$I = n_{at} \cdot v \cdot e^{-\frac{NW^*}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_a}{RT}}, \quad 2.5.1$$

onde N é o número de Avogadro, R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura absoluta. As temperaturas elevadas favorecem rápida devitrificação porque há grande probabilidade de que qualquer ligação particular da rede possa ganhar a energia suficiente para sua ruptura, permitindo a formação de uma estrutura com ordem em grandes distâncias, mas de menor energia [12]. Porém, este processo apresenta uma velocidade máxima, de tal forma que, para temperaturas ainda mais elevadas, essa velocidade diminui, pois a cristalização não depende somente da probabilidade de ruptura de ligação e do ordenamento a grandes distâncias, mas também da formação de uma nova superfície entre as fases vítrea e cristalina [13].

2.5.3 Nucleação homogênea e heterogênea

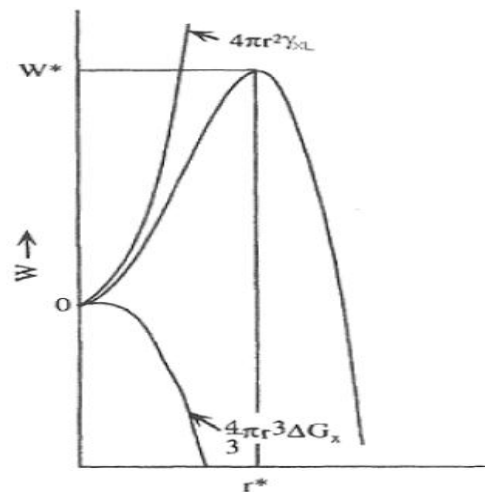
Independentemente do material vítreo, podemos classificar os processos de nucleação em duas categorias: homogênea e heterogênea. Caracterizaremos, a seguir, estes dois tipos de processos.

No processo de nucleação homogênea, quando os átomos de um líquido se juntam para formar um aglomerado (ou cluster), ocorrem dois efeitos sobre a energia do sistema que devem ser considerados: primeiro, a diminuição da energia livre de volume devido ao arranjo atômico sob uma forma cristalina, e, segundo, o aumento na energia de superfície causada pela separação de fases onde de um lado da interface se tem uma estrutura cristalina bem organizada, enquanto do outro lado da interface existe uma fase líquida desordenada. Se o aglomerado for aproximado a uma esfera de raio r, o primeiro termo que contribui para a energia total do sistema é dado por $\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_x$, onde ΔG_x é a variação de energia livre por unidade de volume de líquido transformado em cristal (energia de ativação), que apresenta valores negativos para temperaturas abaixo de T_f . O segundo termo é dado por $4\pi r^2 \gamma_{xl}$, onde γ_{xl} é energia da superfície da interface por unidade de área. A variação da energia da rede para a formação do aglomerado é dada por [11-14]:

$$W_{hom} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_x + 4\pi r^2 \gamma_{xl} \quad 2.5.2$$

Na figura 2.5 é mostrado o comportamento para a variação da energia de rede em função do raio. Note que, inicialmente, quando o raio r é pequeno, o termo correspondente à criação de uma superfície domina sobre o termo da diminuição de energia livre de volume, e, desta forma, a energia da rede tende a aumentar. Isto quer dizer os que pequenos conjuntos de átomos (embriões) não são estáveis e tendem a se dissolver de novo. Para valores superiores de r , o termo corresponde à energia livre de volume devido ao ordenamento atômico domina e conduz à nucleação estável. Em alguma parte no meio, num ponto r^* , a energia, W_{hom} , atinge um valor máximo, W^*_{hom} . Neste ponto, a probabilidade de sobrevivência de um embrião é de 50% e, a partir daí, um embrião pode ser chamado de núcleo.

Figura 2.5: Variação da energia livre de um núcleo esférico em função do raio.



Fonte: Schaffer, 1999:207

O raio crítico para a formação do núcleo, r^* pode ser determinado igualando a zero a taxa de variação da energia W_{hom} em relação ao r :

$$\frac{dW_{\text{hom}}}{dr} = 4\pi r^2 \Delta G_x + 8\pi r \gamma_{sl} = 0, \quad \text{para } r=r^*.$$

Resolvendo esta equação, obtemos que:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_x} \quad 2.5.3$$

Conjugando as equações Eq. 2.5.2 e Eq. 2.5.3 obtém-se o valor para W^*_{hom} , que pode ser chamado de “trabalho de nucleação” dado por [11]:

$$W^*_{\text{hom}} = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_x)^2} \quad 2.5.4$$

A nucleação homogênea pressupõe, então, o aparecimento aleatório de núcleos no interior do material, em todo o seu volume, traduzindo-se numa nucleação maciça.

Por outro lado, na nucleação heterogênea o trabalho para formação de núcleos é reduzido significativamente devido à presença de impurezas na matriz vítrea que diminuem a energia de superfície da interface e conseqüentemente, a variação da energia em relação ao processo de nucleação homogênea [14].

A influência da fase heterogênea é determinada pelo ângulo de contato θ , que é definido pela razão entre as tensões superficiais das diferentes fases [11]:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{IF} - \sigma_{IC}}{\sigma_{cf}} \quad 2.5.5$$

onde σ_{IF} é a tensão superficial entre a impureza e o fundido, σ_{IC} é a tensão superficial entre a impureza e a fase cristalina primária e σ_{cf} é a tensão superficial entre a fase cristalina primária e o fundido.

A variação máxima da energia livre para a nucleação heterogênea pode ser expressar em função da requerida para o processo homogêneo [11]:

$$(\Delta G_{\max})_{\text{het}} = \Delta G_{\max} \cdot f(\theta) \quad 2.5.6$$

sendo,

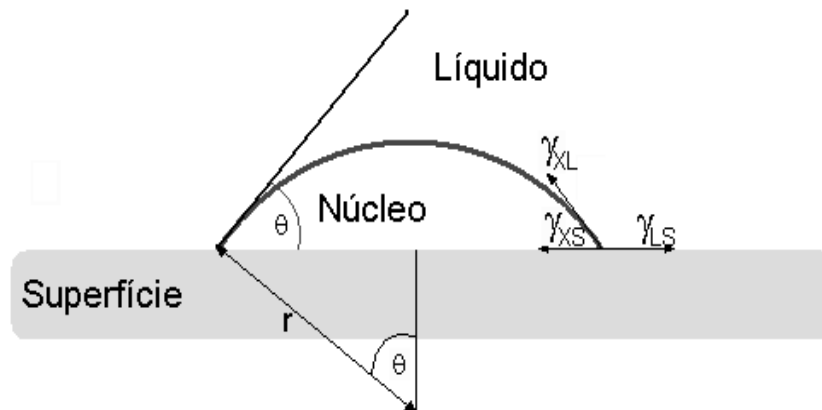
$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad 2.5.7$$

Assumindo a formação de um núcleo numa superfície pré-existente de uma fase sólida dentro do líquido sobreaquecido e que esse núcleo tem a forma de uma cúpula esférica de raio r (figura 2.6), o termo para a energia de volume de este núcleo é dado por $V_x \cdot \Delta G_x$, onde V_x é o volume do núcleo. Quanto ao termo correspondente à energia superfície obtemos [11].

$$A_{xl} \cdot \gamma_{xl} + [\pi r^2 \sin^2\theta (\gamma_{xs} + \gamma_{ls})] \quad \text{Eq. 2.5.8}$$

onde, γ_{xs} é a energia de superfície da interface núcleo-superfície, γ_{xl} é a energia de superfície da interfase núcleo-líquido, γ_{ls} é a energia de superfície da interface líquido-superfície, e A_{xl} é a área de superfície na fronteira líquido-núcleo.

Figura 2.6: Formação de um núcleo cristalino sobre uma superfície.



Fonte: Schaffer, 1999:207

2.5.4 Vidros dopados com Metais de Transição (Titânio).

Vidros dopados com metais de transição na configuração $3d^1$ tais como íons V^{4+} , Cr^{5+} , Mn^{+6} e Ti^{+3} têm sido tema de estudo de muitos trabalhos, devido às interessantes propriedades espectroscópicas que alguns materiais exibem quando dopados com estes íons, como o elevado ganho óptico na região entre 670-1100 nm do espectro eletromagnético [15-16]. Com uma configuração eletrônica $(Ar) 4s^2 3d^2$, o elemento titânio pode ser encontrado em vidros nas formas Ti^{4+} (d^0) e Ti^{3+} (d^1) dependendo da composição do vidro base e das condições de fusão [17-18]. O titânio é um dos mais importantes elementos entre os metais de transição em termos de absorção em vidros. Do ponto de vista prático, podemos destacar dois fatos: ele teve participação fundamental no desenvolvimento das fibras ópticas por aumentar o índice de refração do vidro base, devido à presença do Ti^{4+} em sua composição [19]; o titânio é muito investigado em misturas com outros metais de transição, pois pode provocar mudanças intensas nas ligações do vidro base, ocasionando um rearranjo estrutural no meio [20].

Teoricamente, o titânio também tem sido muito estudado por apresentar-se com uma configuração eletrônica mais simples de ser analisada segundo a teoria do campo ligante, porque possui apenas um elétron na camada eletrônica $3d$ [19-20].

Em nosso trabalho, a presença do TiO_2 será importante para que seja possível a nucleação de fases cristalinas nos vidros teluretos de partida, dando origem às vitrocerâmicas aqui investigadas.

2.6 Vidros Teluretos

As composições vítreas com maior porcentagem de óxido de telúrio (TeO_2) são denominadas de vidros teluretos. Utiliza-se o TeO_2 por ser a forma mais estável do óxido de telúrio, pois, o TeO é facilmente oxidado e o TeO_3 é decomposto quando submetido a altas temperaturas. É bem conhecido que os vidros teluretos possuem habilidade de formação vítrea apenas quando estão combinados com outros óxidos modificadores e são utilizadas taxas de resfriamento menores que $1\text{K}/\text{min}$ [21]. Por outro lado, a síntese de um vidro TeO_2 puro só é possível a taxas de resfriamento ultra rápidas, maiores que 200 K/s [21-23].

2.6.1 História dos vidros teluretos

Em 1834, Berzelius [24] reconheceu que óxido de telúrio (TeO_2) podia formar vidros binários com a adição de vários óxidos metálicos, como V_2O_5 , WO_3 , BaO , etc. A maior parte dos sistemas estudados era constituída de vidros binários de base de TeO_2 com outros óxidos de átomos metálicos alcalinos, alcalinos terrosos e de metais pesados, por exemplo, TeO_2 - Li_2O , TeO_2 - ZnO , etc.[25]

Também foram relatados vidros à base de óxido de telúrio em sistemas ternários, tais como, TeO_2 - P_2O_5 - BaO , TeO_2 - ZnO - B_2O_3 , TeO_2 - TiO_2 - BaO , etc., [25]. O precursor de estudos com vidros binários e ternários a base de telúrio foi Stanworth na década de 1950 [26-27]. Neste período, crescia o estudo da química e das propriedades físicas e térmicas dos vidros, sendo a principal motivação em pesquisas com vidros o interesse na obtenção de lasers e dispositivos ópticos. Atualmente existem vários grupos que pesquisam vidros a base de telúrio, estudando a região de formação vítrea, as propriedades ópticas, mecânicas, etc [28-29].

2.6.2 Propriedades e aplicações dos vidros teluretos

O dióxido de telúrio (TeO_2) amorfo é um material óptico interessante e atrativo para diferentes aplicações [28]. É um formador de vidro condicional, ou seja, não é capaz de vitrificar por si só ao se utilizar o método convencional de fusão de pós [29]. Esta dificuldade é superada ao combinar este material com um óxido modificador compatível, no qual a composição seja adequada.

Os vidros a base de TeO_2 apresentam valores elevados de índices de refração linear e não linear quando comparados com matrizes vítreas clássicas [30]. Esses vidros possuem

propriedades interessantes, entre elas, baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea e alta constante dielétrica [31].

Na tabela 2.2 são apresentados valores de algumas propriedades físicas para os vidros teluretos, colcogenetos e silicatos [31]. Pode-se destacar o alto valor do índice de refração, a baixa energia de fônons e o baixo valor da temperatura de transição vítrea dos vidros teluretos em relação aos silicatos [32].

Devido ao seu alto índice de refração e a presença de um par de elétrons livres na estrutura eletrônica, tais sistemas são promissores no desenvolvimento de instrumentos ópticos não lineares.

Tabela 2.2: Comparação das propriedades ópticas e físicas dos vidros.[46]

Propriedades	Teluretos	Fluretos	Calcogenetos	Silicatos
Índice de refração n , $\lambda=589,9$ nm	1,8-2,3	1,5	2,83	1,46
Índice de refração não linear, n_2 (m ² /W), $\lambda=1536$ nm	$2,5 \times 10^{-19}$	10^{-21}	Alto	10^{-20}
Energia de fônons mais alta (cm ⁻¹)	800	300	300	1100
Gap (eV)	≈ 3	-	1-3	≈ 10
Transição vítrea (T_g , °C)	300	300	300	1000
Densidade (g/cm ³)	5,5	5,0	4,51	2,2
Constante dielétrica (ϵ)	13-35	-	-	4,0

Fonte: Referência [31]

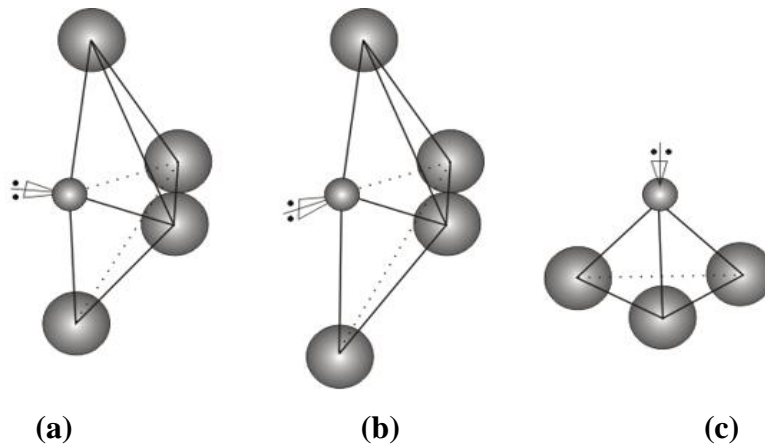
2.6.3 Vitrocerâmicas baseadas em vidros teluretos

Vidros teluretos parcialmente cristalizados (vitrocerâmicas) atualmente são estudados para aplicações ópticas, pois, apresentam propriedades ópticas não lineares, como a geração de segundo harmônico [33] e a geração de terceiro harmônico [34]. Desta forma, estudos têm sido desenvolvidos no sentido de compreender e interpretar as formas estruturais do TeO₂ que, em condições de pressão ambiente, pode ser encontrado na forma estruturais α -TeO₂ paratelureto e β -TeO₂ telureto [35].

A estrutura de TeO₂ cristalino, consiste de bipirâmides trigonais TeO₄ ligadas pelos vértices formando infinitas cadeias, o plano equatorial esta ocupado por elétrons solitários do átomo de telúrio e dois átomos de oxigênio (O_{ec}-Te-O_{ec}) e nas posições axiais estão ocupadas por dois átomos de oxigênio (O_{ax}-Te-O_{ax}) criando pirâmides trigonais de TeO₃. Em vidros

binários contendo óxidos alcalinos como modificadores de rede, a estrutura transforma-se de bipirâmides trigonais TeO_4 figura 2.7(a) para poliedro TeO_{3+1} figura 2.7(b) e então para pirâmides trigonais TeO_3 figura 2.7(c), de acordo com o aumento da concentração do óxido alcalino [36]. A figura 7 ilustra cada uma das unidades estruturais citadas [37].

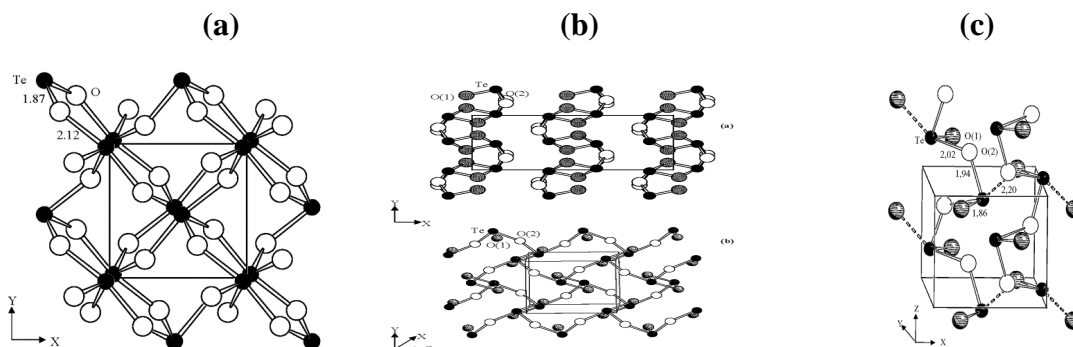
Figura 2.7: (a) Bipirâmide trigonal TeO_4 , (b) Poliedro TeO_{3+1} , (c) Pirâmide trigonal TeO_3 .



Fonte: Referência [37]

A figura 2.8 ilustra uma perspectiva em duas dimensões das fases cristalinas $\alpha\text{-TeO}_2$ (parateltureto) e $\beta\text{-TeO}_2$ (teltureto), e em três dimensões da fase $\gamma\text{-TeO}_2$. Na figura 2.8 (a) o átomo telúrio é representado pelas esferas em negrito e os átomos de oxigênio pelas esferas vazias [35]. Nas figuras 2.8 (b) e 2.8 (c) os átomos de telúrio também estão em negrito, os dois oxigênios do sitio O(1) são representados pelas esferas com linhas e dois do sitio O(2) pelas esferas vazias. As ligações Te-O(1) e Te-O(2) representam as ligações equatoriais e as ligações axiais, respectivamente.

Figura 2.8: Estrutura dos diferentes polimorfos cristalinos TeO_2 : projeções bidimensional e tridimensional da rede cristalina (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ e (b) $\beta\text{-TeO}_2$; (c) estrutura espacial da rede $\gamma\text{-TeO}_2$.



Fonte: Referência [35]

2.6.4 Vitrocerâmicos no Sistema $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$

Como vimos anteriormente, os vitrocerâmicos podem ser definidos como uma classe de materiais cerâmicos policristalinos, onde, dependendo da matriz vítrea e das fases cristalinas presentes, podem apresentar propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas otimizadas [35]. Neste sentido, o interesse no desenvolvimento de vitrocerâmicos contendo fases cristalinas com propriedades ópticas não lineares tem crescido nas últimas décadas devido ao seu enorme potencial para aplicações na área da fotônica, podendo integrar sistemas ópticos e optoeletrônicas, como guias de onda, conversores de comprimento de onda ou chaves ópticas [38-39]. Desta forma, vários foram os sistemas vítreos estudados nos quais se induziu a formação de fases cristalinas, com vista a aperfeiçoar a precipitação controlada da fase pretendida e a transparência óptica do material. No processo de cristalização, a obtenção de nanoestruturas, como nanocristais no interior do vidro é extrema importância no desenvolvimento de dispositivos para fotônica em uma escala nanométrica [40]. Os sistemas $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2\text{-BaO}$, vêm sendo estudados por diversos autores, tendo-se já conseguido obter vidros cerâmicos transparentes que apresentam geração de segundo harmônico [41-43].

No presente trabalho, estudamos as propriedades estruturais e espectroscópicas de vitrocerâmicas baseadas no sistema vítreo $70\text{TeO}_2\text{-15TiO}_2\text{-15BaO}$ (TTB) e $99\%(70\text{TeO}_2\text{-15TiO}_2\text{-15BaO})\text{-0,1\%}(\text{Er}_2\text{O}_3)$ (TTBE), com a finalidade de obter vidros-cerâmicos contendo nanocristais de titanato de bário (BaTiO_3) para aplicação como dispositivos fotônicos luminescentes.

2.7 Fase cristalina: Titanato de Bário (BaTiO_3)

O titanato de bário é um dos materiais ferroelétricos mais estudados devido à sua estrutura simples, em comparação com outros ferroelétricos conhecidos. Além disso, apresenta uma maior quantidade de aplicações devido à sua boa estabilidade química e mecânica, e por ser de relativamente fácil obtenção quando se utiliza os métodos convencionais de síntese [44].

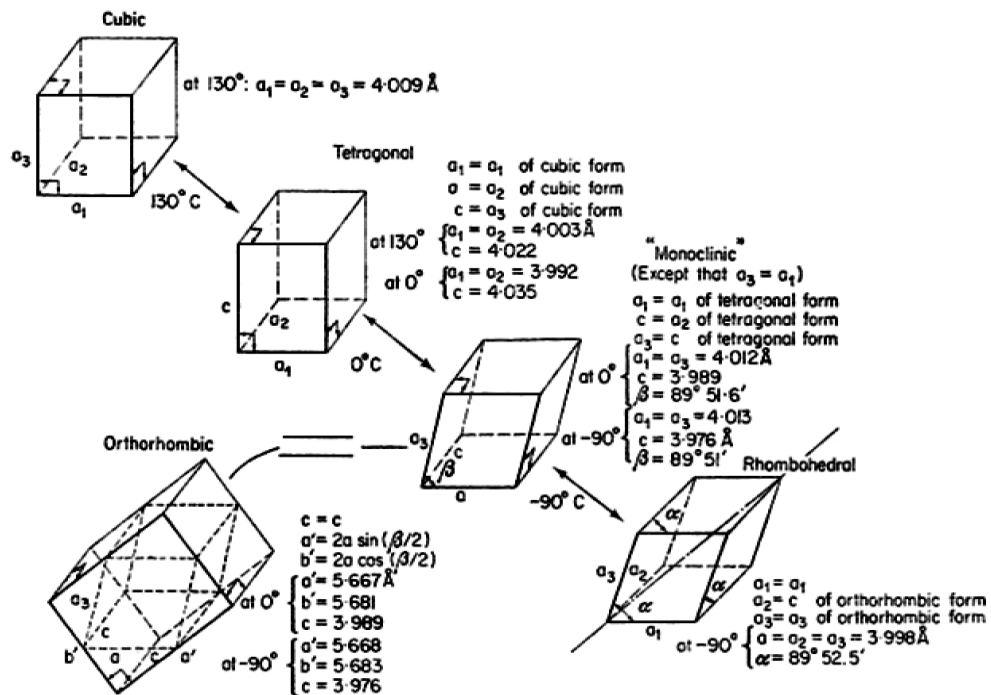
O titanato de bário apresenta quatro fases cristalinas: a cúbica (grupo pontual $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) que é estável a temperaturas maiores a 130°C ; a fase tetragonal (grupo pontual P4mm) estável entre 130°C e 5°C ; a ortorrômbica (grupo pontual C2mm) estável entre 5°C e -90°C e a romboedral (grupo pontual R3m) que ocorre por baixo de -90°C [44-45] Na figura 2.9 estão representadas estas diferentes estruturas.

Devido à alta constante dielétrica, baixas corrente de fuga e perdas dielétricas, o BaTiO₃ é usado no conformado de condensadores cerâmicos multicapa, memórias não volátil de baixa tensão de comutação, sensores do infravermelho, dispositivos eletro- ópticos, sensores de umidade e termistores com coeficientes positivo de temperatura.[44-46]

Devido às propriedades especiais do BaTiO₃ e suas diversas aplicações, atualmente tem aumentando o interesse pela obtenção de nanopartículas de BaTiO₃ com o fim de se explorar tecnologicamente este material [48].

Vale a pena mencionar que, para obter o BaTiO₃ pelo método convencional, promove-se uma reação de estado sólido envolvendo BaO, TiO₂, e TeO₂. O BaO é um composto muito estável e sua decomposição térmica, em presença de TiO₂, começa a temperaturas da ordem de 700 °C. Da mesma forma, a reação para produzir BaTiO₃ feita com a difusão do Ba⁺² no material, o que requer sua realização em altas temperaturas, acima de 1000°C, e tempos de reação longos. Estes processos propiciam a aparição de fases cristalinas secundárias [46-47].

Figura 2.9: Estruturas cristalinas do Titanato do Bário (BaTiO₃).



Fonte: Referência [44-45]

2.8 Caracterização estrutural de vitrocerâmicas: difração de raios X.

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen descobriu raios cuja natureza não era conhecida, fato que o levou a batizá-los raios X. Por volta de 1912, Max Von Laue concebeu a possibilidade de realizar difração de raios X, utilizando uma estrutura cristalina

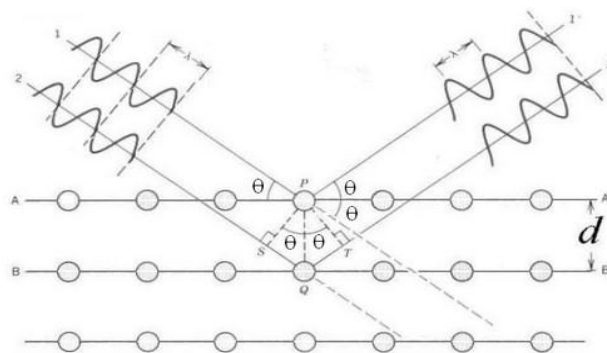
como rede de difração tridimensional. Logo depois, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg determinaram experimentalmente a constante de rede do reticulado cristalino de alguns cristais utilizando a difração de raios X [49]. Desde então, este fenômeno tem sido utilizado a principal ferramenta para a caracterização da estrutura cristalina de materiais sólidos.

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética, como o é a luz visível, ou as radiações ultravioletas e infravermelhas. O único aspecto que os diferencia das demais radiações eletromagnéticas é seu comprimento de onda, que é da ordem de 10^{-10} m. A aplicação fundamental da difração dos raios X é a identificação qualitativa da composição de uma amostra cristalina. Esta técnica está baseada nas interferências ópticas que ocorrem quando uma radiação monocromática passa através uma fenda cuja abertura tem dimensão comparável ao comprimento de onda da radiação [49-50]. Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, características das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg [50]. Admitindo que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, tem-se:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad 2.8.1$$

onde θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, “d” é a distância entre os planos de átomos e “n” a ordem de difração. A figura 2.10 representa a lei de Bragg.

Figura 2.10: Esquema geométrico da condição de Bragg



Fonte: Referência [49]

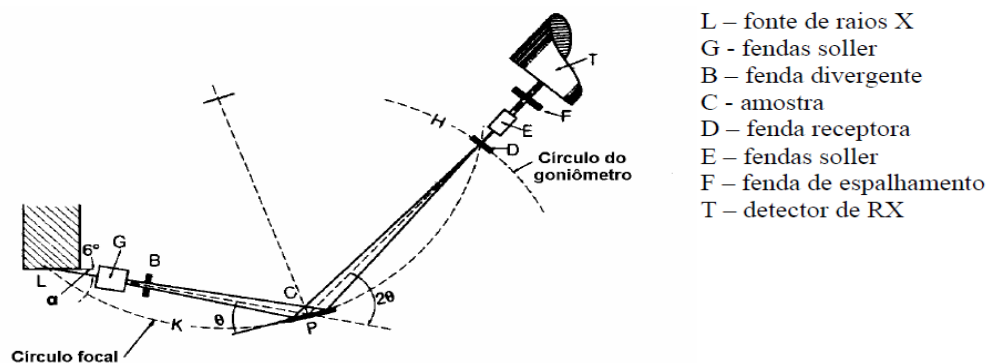
Existem três métodos para medir a difração de raios X: o método de Laue, o método de rotação e o método em pó, onde cada um apresenta uma diferente geometria. Neste trabalho utiliza-se o método em pó.

A difração de raios X pelo método de pó é uma poderosa técnica de ensaio não destrutivo para a determinação de diversas características físicas e químicas dos materiais. Ela é amplamente usada em todos os campos da ciência e tecnologia, e suas aplicações variam desde simples análise de fases até a quantização das mesmas. A técnica dá informação sobre a célula unitária, textura cristalográfica, como também o tamanho dos cristalitos. Utilizando esta técnica, foi possível identificar as diversas fases cristalinas presentes nos vitrocerâmicos investigados neste trabalho.

O método de pó, não é estritamente correspondente ao sentido usual do significado da palavra na linguagem comum. A amostra pode ser uma substância sólida dividida em partículas muito pequenas, mas também pode ser um bloco sólido, por exemplo, um metal, algum tipo de cerâmica, polímeros, vidros ou até mesmo filmes [50].

Para as medidas de difração utilizamos um difratômetro XRD-6000 (Shimadzu) com um arranjo geométrico denominado como Geometria de Bragg-Brentano. Esta geometria consiste na emissão de um feixe de radiação monocromático e colimado que incide em uma amostra na forma de pó. O ângulo de incidência θ é variado pela rotação da amostra, enquanto os dados são coletados por um detector móvel que se movimenta por um ângulo 2θ [51]. A figura 2.11 mostra o arranjo geométrico de Bragg-Brentano. O equipamento utilizado era composto por um tubo de raios-X de cobre (Cu), que emite radiação com um comprimento de onda $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. Foram utilizados conjunto de fendas divergente de espessura 1 mm, receptoras de espessura 0.15 mm e de espalhamento de espessura 1 mm. A faixa de medida foi feita de 10-80 em 2θ , com um angular passo 0.02° .

Figura 2.11: Geometria de difração Bragg-Brentano.

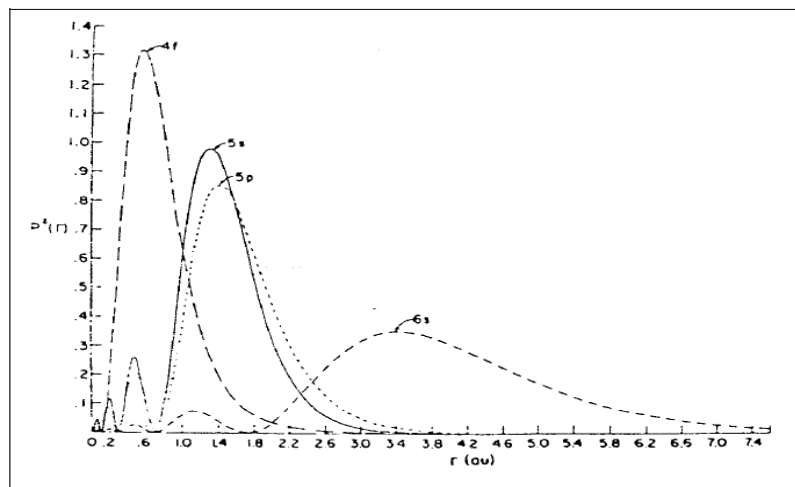


Fonte: Referência [49]

3 PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE SÓLIDOS DOPADOS COM ÍONS DE TERRAS RARAS

Conhece-se com o nome de terras raras os átomos que pertencem à família dos lantanídeos e mais dois metais de transição da família IIIB da tabela periódica, Escândio e o Ítrio. Os lantanídeos, em particular, são caracterizados por apresentarem, em seu estado neutro, a configuração eletrônica do xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 d^{10} 4s^2 4p^6 d^{10} 5s^2 5p^6$), seguida do preenchimento sequencial de suas demais camadas. Seu estado de oxidação mais estável é o trivalente [52]. Ao ionizar-se, perdem seus elétrons dos orbitais mais externos, 5d e 6s e alguns do 4f. As propriedades básicas dos lantanídeos estão relacionadas com o comportamento da parte radial das funções de onda eletrônicas mostrada na figura 3.1. Os elétrons 4f estão mais perto do núcleo que os elétrons 5s, 5p e 6s, conseqüentemente, encontram-se blindados eletrostaticamente pelos últimos. Por este motivo, as transições ópticas dos lantanídeos, em sólidos, apresentam uma largura espectral de $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$, comparável aos obtidos nos espectros atômicos [53].

Figura 3.1: Extensão dos orbitais das terras raras



Fonte: Referência [53]

3.1 Propriedades gerais dos íons terras-raras

Historicamente, os lantanídeos são chamados de terras raras porque se acreditava que estes elementos estavam distribuídos na natureza de maneira esporádica. A tabela 3.1 abaixo apresenta estes elementos e sua configuração eletrônica distinta etapas de ionização [54].

Tabela 3.1: Configuração eletrônica dos átomos e íons lantanídeos.

Número Atômico	Símbolo	Lantânido	Átomo I	Íon TR ⁺ II	Íon TR ²⁺ III	Íon TR ³⁺ IV
58	Ce	Cerio	$4f^2 5p^6 6s^2 (^1G_4)$	$4f^2 5d6s (^2G_{7/2})$	$4f^2 (^3H_4)$	$4f (^2F_{5/2})$
59	Pr	Praseodími	$4f^3 5p^6 6s^2 (^4I_{9/2})$	$4f^3 6s (^3I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$	$4f^2 (^3H_4)$
60	Nd	Neodímio	$4f^4 5p^6 6s^2 (^3I_4)$	$4f^4 6s (^6I_{7/2})$	$4f^4 (^5I_4)$	$4f^3 (^4I_{9/2})$
61	Pm	Promécio	$4f^5 5p^6 6s^2 (^6H_{5/2})$	$4f^5 6s (^7H_2)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$	$4f^4 (^5I_4)$
62	Sm	Samaríio	$4f^6 5p^6 6s^2 (^7F_0)$	$4f^6 6s (^8F_{1/2})$	$4f^6 (^7F_0)$	$4f^5 (^6H_{5/2})$
63	Eu	Europio	$4f^7 5p^6 6s^2 (^8S_{7/2})$	$4f^7 6s (^9S_4)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$	$4f^6 (^7F_0)$
64	Gd	Gadolínio	$4f^7 5d6s (^9D_2)$	$4f^7 5d6s (^{10}D_{5/2})$	$4f^7 5d (^9D_2)$	$4f^7 (^8S_{7/2})$
65	Tb	Terbio	$4f^8 5p^6 6s^2 (^6H_{15/2})$	$4f^8 6s (^7H_8)$	$4f^8 (^6H_{15/2})$	$4f^7 (^7F_6)$
66	Dy	Disprosio	$4f^9 5p^6 6s^2 (^5I_8)$	$4f^9 6s (^6I_{17/2})$	$4f^9 (^5I_8)$	$4f^8 (^6H_{15/2})$
67	Ho	Holmíio	$4f^{10} 5p^6 6s^2 (^4I_{15/2})$	$4f^{10} 6s (^5I_8)$	$4f^{10} (^4I_{15/2})$	$4f^9 (^5I_8)$
68	Er	Erbíio	$4f^{11} 5p^6 6s^2 (^3H_6)$	$4f^{11} 6s (^4H_{13/2})$	$4f^{11} (^3H_6)$	$4f^{10} (^4I_{15/2})$
69	Tm	Tulíio	$4f^{12} 5p^6 6s^2 (^2F_{7/2})$	$4f^{12} 6s (^3F_4)$	$4f^{12} (^2F_{7/2})$	$4f^{11} (^3H_6)$
70	Yb	Íterbíio	$4f^{14} 5p^6 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s (^2S_{1/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$	$4f^{13} (^3F_{7/2})$
71	Lu	Lutécio	$4f^{14} 5d6s^2 (^2D_{3/2})$	$4f^{14} 6s^2 (^1S_0)$	$4f^{14} 6s (^2S_{3/2})$	$4f^{14} (^1S_0)$

Fonte: Referência [54]

Os íons dos lantanídeos apresentam o efeito de contração, que consiste em diminuir de forma significativa e constante o tamanho dos átomos e dos íons à medida que se aumenta o número atômico e a etapa de ionização. A contração das funções de onda dos estados 4f provoca que estes orbitais fiquem protegidos das interações com forças exteriores, pelos elétrons dos orbitais 5s² e 5p⁶. Esta é a razão pela qual as propriedades ópticas dos íons lantanídeos trivalentes são pouco afetadas pelo ambiente e permanecem praticamente constantes quando estes íons são incorporados como impurezas em hospedeiros sólidos distintos [54].

Estes elementos, em particular, também possuem camadas eletrônicas incompletas, correspondentes aos orbitais 3d, 4d, e 5d. Porém, sem dúvida, do ponto de vista de propriedades ópticas, as características de maior relevância destes elementos estão relacionadas com a camada 4f, que é parcialmente preenchida. Além das propriedades químicas e físicas, outra característica importante é a abundância dos elementos terras raras que estão distribuídos por todo o planeta. O mais abundante é o Cério, sendo mais comum do que Boro, Cobalto, Germânio, Chumbo, Estanho e o Urânio. Além disso, os elementos terras raras aparecem compondo muitos minerais diferentes, dos quais os mais importantes são compostos pela monazita (X*PO₄), a bastnazita (XFCO₃) e a xenonita (YPO₄) [53].

3.2 Mecanismos de transição dos íons lantanídeos

Os mecanismos físicos relacionados com as transições 4f-4f, características das TR⁺³, têm sido objeto de um considerável número de estudos. Sabe-se que, para íon livre, as

transições de tipo dipolar elétrico entre estados da mesma configuração são estritamente proibidas pelas regras de seleção de paridade [54]. A regra de seleção de Laporte refere-se à mudança da paridade, que acompanha uma transição. Isto é, as transições entre orbitais g (*gerade* = par) e u (*ungerade* = ímpar) são permitidas, mas transições entre orbitais de mesma paridade, g-g ou u-u não são permitidas.

A regra de seleção de Laporte baseia-se no conceito de transição do dipolo elétrico, que provoca um momento dipolar elétrico transitório. A intensidade da transição desde um estado com função de onda ψ_i , a outro com outra função ψ_f é proporcional ao quadrado do momento dipolar da transição que é definida na integral [54-55].

$$\mu_0 = \int \psi_f' \mu \psi_i d\tau$$

onde μ é o operador momento dipolar elétrico. O momento dipolar da transição pode ser considerado como uma medida da quantidade de movimento de uma transição transmitida para o campo eletromagnético, um grande impulso corresponde a uma transição interna, um impulso zero corresponde a uma transição proibida.

Como as transições de tipo dipolar elétrico requerem de uma mudança na paridade entre o estado inicial e o estado final, as transições entre estados da mesma paridade pertencentes à configuração $4f^n$ são proibidas. No entanto, se o íon ocupa um sítio não centro simétrico na matriz, os termos ímpares do campo cristalino, estático ou dinâmico, combinam estados de diferentes paridades nos estados originais pertencentes à configuração $4f^n$, tornando possíveis as transições dipolares elétricas [56]. Em consequência, o espectro observado em cristais, vidros e em polímeros surge de interações não centro simétricas que conduzem a um combinado de estados de paridade oposta. O modelo mais popular para quantificar e descrever as propriedades ópticas das transições eletrônicas nos íons pertencentes à série dos lantanídeos trivalentes é a teoria de Judd-Ofelt. Esta teoria será abordada em detalhes no item 3.4.

Além das transições dipolo elétrico, também podem ocorrer transições dipolo magnético e de quadrupolo elétrico nestes sistemas. As transições por dipolo magnético são causadas pela interação dos íons ativos espectroscopicamente, no caso os íons lantanídeos com as componentes do campo magnético da luz por meio do dipolo magnético. Para que exista contribuição de dipolo magnético, é necessário que, durante a transição, as cargas se desloquem por um caminho curvo em uma região tão pequena quanto o tamanho de um íon. O

operador de dipolo magnético possui propriedades de uma transformação par sobre inversão e permite que ocorram transições entre estados de igual paridade.

As transições de quadrupolo elétrico originam-se dos deslocamentos de cargas que têm natureza quadrupolar. A definição de um quadrupolo elétrico é dada como um conjunto de quatro cargas pontuais dispostos de tal forma que a carga total e o momento dipolo são nulos. Um quadrupolo elétrico possui paridade par sendo que sua transição é muito mais fraca do que as transições de dipolo elétrico induzido e de dipolo magnético. Contudo, apesar da afirmação da existência deste tipo de transições, até agora não foi constada nenhuma evidência experimental de sua ocorrência [55-56]. Porém, as transições hipersensíveis com traços de transições quadrupolar são consideradas como transições pseudo-quadrupolo [56].

3.3 Propriedades espectroscópicas

A blindagem sofrida pelos elétrons da camada 4f dos íons TR^{+3} torna a influência do campo cristalino, presente no interior das matrizes, quase imperceptível a estes íons, além de fazer com que os níveis de energia se apresentem com caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Apesar de ser fraca a influência sobre esta camada eletrônica, ela é responsável pela estrutura fina espectral dos íons T-R. Isto faz com que a influência da matriz nas transições ópticas seja pequena, porém muito importante na determinação das características espectroscópicas dos materiais contendo tais íons [53].

Os níveis de energia de um íon em sólidos estão determinados pelo Hamiltoniano que descreve os estados de energia e que se escreve como:

$$H = H_0 + H_{EE} + H_{SO} + H_{CC}$$

onde H_0 , H_{EE} e H_{SO} são respectivamente os termos energia cinética, a interação elétron-elétron e a interação spin-órbita. O último termo, H_{CC} , é o Hamiltoniano de campo cristalino que representa o campo elétrico criado pela rede. No caso das terras raras este termo é muito pequeno e pode ser tratado como uma perturbação dos termos anteriores.

A interação colombiana (elétron-elétron) proporciona estados determinados pelos números quânticos L e S. Assim se obtém estados ^{2S+1}L que estão separados entre si por energias de ordem de 10^4 cm^{-1} . Se somarmos a interação spin-órbita, devemos procurar novos números quânticos, $J=L+S$, determinando assim os novos estados multipletos $^{2S+1}L_j$, separados entre si por diferenças de energias da ordem de 10^3 cm^{-1} . O último termo H_{CC} é o termo do campo cristalino e se produz devido ao campo eletrostático que o terra rara sente

devido à matriz. Isso se reflete na separação dos estados J em um máximo de $2J+1$ subníveis Stark. Estes subníveis Stark estão separados, em energia, em 10^2cm^{-1} . O número real de subníveis Stark em que se separa cada estado J depende do valor deste e da simetria do campo cristalino [56].

No caso de J inteiro, há a separação dos estados em níveis simples ou duplamente degenerados. No entanto, para J fracionário todos os subníveis são duplamente degenerados (o duplete Kramers)

No caso do Er^{+3} , que tem um número ímpar de elétrons na última camada, J é fracionário. Isto produz níveis duplamente degenerados. A tabela 3.2 resume as separações dos estados de energia do Er^{+3} .

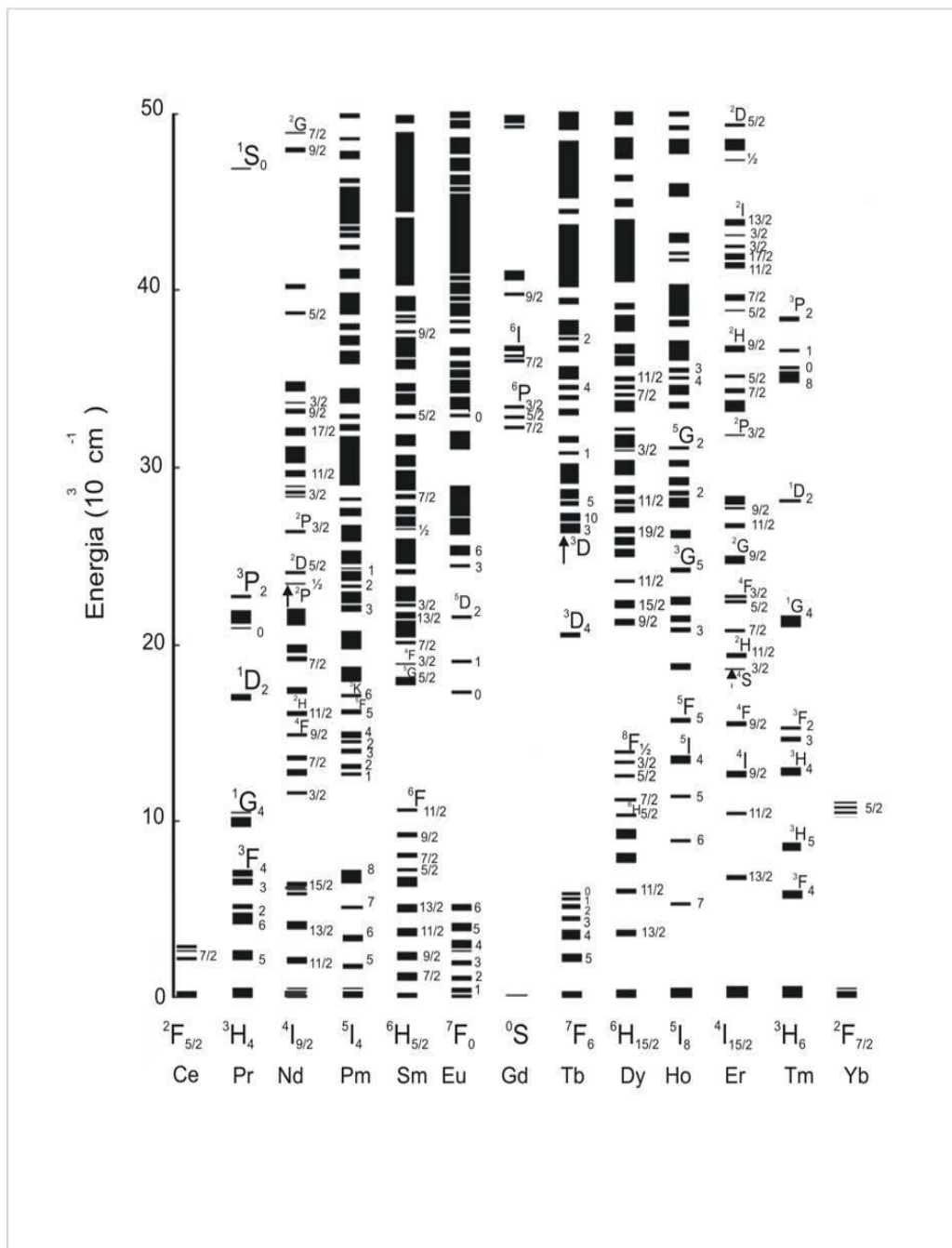
Tabela 3.2: Separação dos estados de energia do Er^{+3} para aproximação do campo cristalino.

Estado	Desdobramento	Estado	Desdobramento
$^4\text{I}_{15/2}$	8	$^4\text{F}_{7/2}$	4
$^4\text{I}_{13/2}$	7	$^4\text{F}_{5/2}$	3
$^4\text{I}_{11/2}$	6	$^4\text{F}_{3/2}$	2
$^4\text{I}_{9/2}$	5	$^2\text{H}_{9/2}$	5
$^4\text{F}_{9/2}$	5	$^4\text{G}_{11/2}$	6
$^4\text{S}_{3/2}$	2	$^2\text{K}_{15/2}$	8
$^2\text{H}_{11/2}$	6		

Fonte: Referência [56]

Os íons terras-raras possuem, então, muitos níveis de energia que podem proporcionar absorções e emissões nas regiões do ultravioleta (UV), infravermelho próximo (NIR) e também no espectro visível (VIS). A figura 3.2 abaixo apresenta os níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes obtidos por experimentos de absorção, onde é incidido, sobre os íons no estado fundamental, radiação com frequência variada continuamente.

Figura 3.2: Diagrama de Diecke dos níveis de energia para os lantanídeos trivalentes em matriz de LaCl_3 . [63]

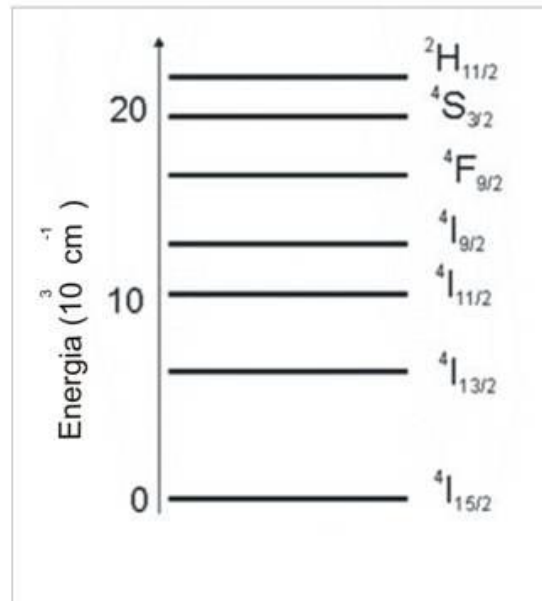


Fonte: Referência [63]

3.3.1 Íons de Érbio (Er^{+3})

Os íons de érbio trivalente são provenientes do elemento érbio da família dos lantanídeos, de número atômico $Z=68$ e configuração igual àquela mostrada na tabela 3.1. Este estado de oxidação do érbio, encontrado na configuração $4f^{11}$, pode apresentar muitos níveis de energia dos quais o $^4I_{15/2}$ é seu estado fundamental. Apresentamos na figura 3.3 um diagrama simplificado dos níveis de energia destes íons em materiais sólidos [58].

Figura 3.3: Níveis de energia para os íons do érbio (Er^{+3})



Fonte: Referência [68].

O érbio é um elemento maleável, relativamente estável no ar e não se oxida tão rapidamente como outros elementos terras raras. Ele apresenta um característico espectro de absorção nas regiões visível, ultravioleta e infravermelho próximo. Seu óxido é a érbia. As propriedades do érbio são muito influenciadas pela quantidade e tipo de impurezas presentes. Os cristais ou vidros dopados com érbio podem ser utilizados em amplificação óptica, onde os íons de érbio são bombeados opticamente com luz sintonizada em um comprimento de onda de 980 nm ou de 1480 nm e irradiam luz em um comprimento de onda da ordem de 1550 nm [58].

Como principais propriedades espectroscópicas, os íons de Érbio apresentam emissões que favorecem processo de conversão ascendente de frequências (upconversion) mais eficientes do que os demais íons TR, além de processos de transferências de energia, sendo intensamente explorados no desenvolvimento de dispositivos fotônicos luminescentes.

Nos processos de conversão ascendente infravermelho para visível, os níveis de energia mais relevantes no desenvolvimento de tais dispositivos são ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$ que correspondem às bandas de emissão com respectivos comprimentos de onda centrais 530, 550 e 650 nm.

Sua principal aplicação tecnológica se dá no campo das telecomunicações. Neste caso, a transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ relativa ao comprimento de onda 1550 nm é a mais relevante para aplicações em amplificação óptica. Por outro lado, as absorções ópticas em 800 nm e 980 nm

associadas às transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ respectivamente podem ser exploradas para o desenvolvimento de lasers [58].

3.4 Teoria de Judd-Ofelt.

Na análise das propriedades ópticas das terras raras, um dos pontos mais importantes é o cálculo da probabilidade de transição das distintas transições Stark entre os subníveis do íon. Algumas destas propriedades de transição podem ser obtidas diretamente a partir de dados experimentais, outras são muito difíceis, se não impossíveis, de obter experimentalmente. Por isso, é necessário utilizar algum tipo de formalismo mediante o qual, a partir de dados experimentais, algumas destas probabilidades de transição podem ser calculadas. Para resolver este problema, Judd [52] e Ofelt [53] desenvolveram simultaneamente e de forma independente uma teoria, que permite encontrar as probabilidades de transição entre subníveis Stark das terras raras a partir de três parâmetros Ω_k , chamados parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Nesta teoria, observa-se que as probabilidades de transição podem ser expressas como uma combinação linear dos parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$). Desta forma, conhecendo algumas destas probabilidades de transição e mediante um ajuste de mínimos quadrados, determina-se estes parâmetros. A partir destes, é possível calcular as probabilidades de transição entre os outros níveis.

A seguir, são descritos as principais conclusões desta teoria e um método de como calcular estes parâmetros a partir de medidas experimentais.

3.4.1 Transições dipolares Elétricas forçadas

Como já foi mencionado, as linhas observadas nos espectros de absorção óptica das terras raras em uma matriz cristalina são, principalmente, resultados de transições dipolares elétricas forçadas entre subníveis da configuração $4f^N$ destes íons [59]. O operador responsável por esta transição é o operador momento dipolar elétrico P , que pode ser definido como:

$$P = -e, r_i = -e, r_i (C_q^{(1)})_t = -eD^{(1)} \quad 3.4.1$$

onde r_i são os vetores posição dos elétrons de valência, sendo e a carga do elétron. A posição pode ser escrita em função $C^{(1)}$, com componentes $C_1^{(1)}, C_0^{(1)}$ e $C_{-1}^{(1)}$ sendo $C_q^{(1)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1}\right)^{1/2} Y_{1q}$

e onde Y_{lq} são os harmônicos esféricos [52]. Em notação tensorial o operador momento dipolar elétrico escreve-se como $eD^{(1)}$ com componentes $eD_q^{(1)}$, onde $q=0, \pm 1$.

A força do oscilador de uma transição dipolar elétrica, $P_{D,E}$, desde um estado inicial $|A\rangle$ a um estado excitado $|B\rangle$ é dada pela expressão:

$$P_{DE} = \chi \left| \frac{8\pi^2 m c v}{h} \right| |\langle A | D_q^{(1)} | B \rangle| \quad 3.4.2$$

onde m é a massa do elétron, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, v é a frequência da transição e $\chi = \frac{(n^2 + 2)^2}{9n}$, é o fator de correção do campo de Lorentz, e n é o índice de refração do meio. Os elementos da matriz do operador dipolar elétrico anulam-se entre estados da mesma paridade, ou seja, entre estados de mesma configuração eletrônica.

Na aproximação de Russell-Saunders os autoestados de íon livre da configuração $4f^N$ podem ser expressos na forma $|f^N \alpha S J L\rangle$, onde f^N é o orbital, α parâmetro de absorção, S é o número quântico do spin, J número quântico do momento angular total e L número quântico azimutal. Isto é válido quando se considera que não há mistura entre termos LS diferentes. Portanto, no esquema de Russel-Saunders, os níveis de energia, chamados multipletos, podem ser representados seguindo a notação ^{2S+1}L . Os autoestados que resultam ao considerar os estados misturados têm o nome de autoestados de acoplamento intermediário e são expressos como $|f^N \alpha [SL] J\rangle$. Estes podem ser descritos em termos dos estados Russell-Saunders ($|f^N \alpha S L J\rangle$)

$$|f^N \psi J\rangle \equiv |f^N \alpha [SL] J\rangle_{S,L} = A(S, L) |f^N \alpha S L J\rangle \quad 3.4.3$$

A notação $[SL]$ para o autoestado de acoplamento intermediário que se usa, é aquela que corresponde ao estado de Russell- Saunders de maior contribuição.

Para poder “forçar” uma transição dipolar elétrica é necessário misturar a configuração $4f^N$ com outra configuração que tenha paridade oposta. A mistura de configurações de paridade oposta leva-se a cabo se as interações dos elétrons do íon com o campo elétrico da rede contem termos de paridade ímpar [61]. O operador responsável desta interação é o operador campo cristalino, V_{CC} , que se descompõe em geral em operadores associado aos distintos termos multipolares da expansão:

$$V_{CC} = A_{t,p} r_i (C_p^{(t)})_i = A_{t,p} D_p^{(t)} \quad 3.4.4$$

onde, $A_{t,p}$ representam integrais radiais denominadas componentes de campo cristalino. Para ter uma transição dipolar elétrica forçada deve-se tomar t ímpar [52-53] na Eq. 3.4.4.

Se o campo cristalino atua como uma perturbação de primeira ordem e mistura estados tais que o de maior energia possui uma de paridade oposta (n_l), que definiremos $|\psi''\rangle = |\alpha''[S''L'']M''\rangle$, tem-se que os estado fundamental (A) e excitado (B), são dados por:

$$|A\rangle = |f^N \psi JM\rangle_k + \frac{|\psi''\rangle \langle f^N \psi JM | V_{CC} | \psi''\rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \quad 3.4.5$$

e

$$|B\rangle = |f^N \psi' J' M'\rangle_k + \frac{|\psi''\rangle \langle f^N \psi' J' M' | V_{CC} | \psi''\rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} \quad 3.4.6$$

onde k se refere a todos os últimos números quânticos da configuração excitada.

Considerando o potencial do campo cristalino como uma perturbação de primeira ordem, define-se a intensidade dipolar, D , para uma transição do estado fundamental A ao estado excitado B mediante a expressão:

$$D = e_{k,tp} A_{t,p} \left[\left| \frac{\langle f^N \psi JM | D_q^{(1)} | \psi \rangle \langle \psi | D_p^{(t)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J') - E(\psi'')} + \frac{\langle f^N \psi JM | D_p^{(t)} | \psi \rangle \langle \psi | D_q^{(1)} | f^N \psi' J' M' \rangle}{E(4f^N J) - E(\psi'')} \right|^2 \right] \quad 3.4.7$$

Pode-se reduzir os elementos de matriz da expressão anterior usando o teorema de Wigner-Eckart [53], com o qual mediante a equação 3.4.2 se obtém que a força de oscilador pode ser expressa por:

$$P_{D.E.} = \chi \left| \frac{8\pi^2 m c v}{h} \right| \left[(-1)^{p+q} (2\lambda + 1) A_{tp} \begin{pmatrix} 1 & \lambda & t \\ q & -p-q & p \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} J & \gamma & J' \\ -M & -p-q & M' \end{pmatrix} \Xi(t, \lambda) \langle f^N \psi J | U^{(\lambda)} | f^N \psi' J' \rangle \right]^2$$

Desta equação, obtemos a força de oscilador correspondente à transição entre um nível J a outro J' dentro do cristal, cujas funções de onda são expressas na aproximação de acoplamento intermediário. Esta última expressão pode ser escrita de maneira mais compacta como:

$$P_{D.E.} = \chi \left[\frac{8\pi^2 m c v}{h} \right] \frac{1}{3\lambda(2J+1)_{\lambda=2,4,6}} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \alpha [SLJ] | U^{(\lambda)} | f^N \alpha' [S'L'] J' \rangle \right|^2 \quad 3.4.8$$

onde

$$\Omega_{\lambda} = [\lambda]_{p,t} |A_{tp}|^2 \Xi^2(t, \lambda) (2t + 1)^{-1} \quad 3.4.9$$

são os parâmetros de Judd-Ofelt, expressos em cm^2 e $\bar{\lambda}$ é o centro de gravidade do multipletto JJ' considerado.

Ao aplicar a teoria de Judd-Ofelt às linhas de absorção de íons de terras raras, devemos ter em conta que cada banda de absorção entre dois estados $^{2S+1}L_j$ envolve as transições entre todos os subníveis Stark de cada estado. Como os subníveis do estado fundamental não estão em geral igualmente preenchidos deve-se corrigir este resultado por algum fator. Assumindo, como faz Judd, que o desdobramento do estado fundamental é de 250 cm^{-1} , neste caso, não se esperaria um erro importante ao supor que todos os níveis estão igualmente ocupados [53].

Com este formalismo, a partir dos experimentos de absorção óptica podemos descrever processos e obter os parâmetros das transições ópticas que ocorrem em sólidos dopados com íons terras raras.

3.4.2 Cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt

3.4.2.1 Técnica modificada de Judd-Ofelt [56]

A teoria de Judd-Ofelt é amplamente utilizada para caracterizar quantitativamente as transições ópticas de vidros e cristais dopados com íons de terras raras. Os três parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) são determinados medindo a força de oscilador para uma série de transições. A força de oscilador pode ser obtida experimentalmente a partir do coeficiente de absorção ou absortividade molar. A absortividade molar é calculada a partir da absorbância usando-se a lei de Lambert-Beer [anexo A]. O cálculo das áreas abaixo das bandas de absorção obtidas experimentalmente fornece as forças de oscilador experimentais, que podem ser calculadas pela seguinte equação [53-54]:

$$f = (4\pi\epsilon_0) \frac{m_e c}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad 3.4.10$$

onde, ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo, m_e corresponde à massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo, e corresponde à carga elementar, N é a concentração molar, α é o coeficiente de absorção e ν corresponde à frequência da transição. A força de oscilador teórica é obtida usando teoria de Judd-Ofelt a partir da equação [56];

$$F = \frac{8\pi^2 m_e v}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} \right] \times \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} [\langle \psi_J | U^{\lambda} | \psi'_{J'} \rangle]^2 \quad 3.4.11$$

onde m é a massa do elétron, h constante de Planck, J é número quântico do estado fundamental correspondente ao momento angular total, n corresponde ao índice de refração do meio, Ω_{λ} são os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e $\langle \psi_J | U^{\lambda} | \psi'_{J'} \rangle$ é o elemento de matriz reduzida do operador unitário U^{λ} com ($\lambda=2,4$ e 6) entre o estado fundamental e excitado de uma transição.

A forma de determinar os parâmetros de intensidade é análoga utilizada na teoria padrão de Judd, porém como o emprego de uma expressão de forma fechada. Assumindo que a equação. 3.4.11 admite uma relação linear com Ω_{λ} esta equação pode ser escrita para cada transição como [56]:

$$F_i = x_{2i}\Omega_2 + x_{4i}\Omega_4 + x_{6i}\Omega_6 \quad 3.4.12$$

Onde, os coeficientes x_2, x_4 e x_6 são dados por:

$$x_{2i} = K_i U_{2i}, \quad x_{4i} = K_i U_{4i}, \quad x_{6i} = K_i U_{6i} \quad 3.4.13$$

Nesta equação $U_{\lambda i}$ corresponde ao quadrado dos elementos de matrizes do operador unitário U^{λ} e K é um fator inteiro e expresso da seguinte forma:

$$K_i = (8\pi^2 m_e v) / 3n(2J + 1) \left[\frac{(n_i^2+2)^2}{9n_i} \right] \quad 3.4.14$$

O termo entre colchetes é conhecido como fator de correção do campo local, χ . O índice de refração n é tomado como função do comprimento de onda médio em cada transição.

Aplicando-se o método de mínimos quadrados para as forças de oscilador experimentais e teóricas, obtemos o seguinte sistema de equações:

$$\left\{ \begin{array}{l} (\sum_i x_{2i}^2)\Omega_2 + (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_4 + (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{4i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}^2)\Omega_4 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_6 \\ (\sum_i x_{2i}x_{6i})\Omega_2 + (\sum_i x_{4i}x_{6i})\Omega_4 + (\sum_i x_{6i}^2)\Omega_6 \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} (\sum_i x_{2i}f_i) \\ (\sum_i x_{4i}f_i) \\ (\sum_i x_{6i}f_i) \end{array} \right. \quad 3.4.15$$

Mas, em vez de resolver o sistema linear, utiliza-se uma simples expressão de forma fechada, que em outras palavras corresponde ao teorema de Cramer [57]. Logo os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são obtidos e expressos como;

$$\Omega_2 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} F_2 & X_{24} & X_{26} \\ F_4 & X_{44} & X_{46} \\ F_6 & X_{46} & X_{66} \end{vmatrix} \quad 3.4.16$$

$$\Omega_4 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{22} & F_2 & X_{26} \\ X_{24} & F_4 & X_{46} \\ X_{26} & F_6 & X_{66} \end{vmatrix} \quad 3.4.17$$

$$\Omega_6 = \frac{1}{D} \begin{vmatrix} X_{22} & X_{24} & F_2 \\ X_{24} & X_{44} & F_4 \\ X_{26} & X_{46} & F_6 \end{vmatrix} \quad 3.4.18$$

Os termos X_{jk} e F_j com $j,k= 2,4$ e 6 correspondem aos somatórios na equação (3.4.15) e são dados por:

$$x_{jk} = \sum_i x_{ji} x_{ki}$$

e

$$F_i = \sum_j x_{ji} f_j \quad 3.4.19$$

D equivale ao determinante da matriz formada pelos coeficientes de Ω_λ no primeiro membro da equação (3.4.15).

$$D = \begin{vmatrix} X_{22} & X_{24} & X_{26} \\ X_{24} & X_{44} & X_{46} \\ X_{26} & X_{46} & X_{66} \end{vmatrix} \quad 3.4.20$$

Esta forma para encontrar os parâmetros de Judd-Ofelt é muito útil, pois permite o cálculo rápido destes parâmetros, usando um simples programa de cálculo numérico [58].

O significado físico dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt ainda hoje é assunto de controvérsias. Alguns autores consideram que tais parâmetros relatam a interação entre o campo ligante e os estados eletrônicos do íon TR, enquanto outros afirmam que eles não tem significado físico [60]. Apesar disso, a maioria dos autores atribui as variações, nos valores dos parâmetros às mudanças no ambiente químico ao redor do íon TR [61].

3.4.2.2 Espectroscopia de Absorção

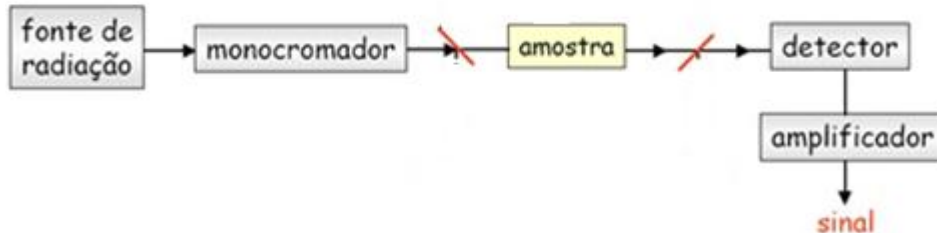
Neste trabalho, usamos a técnica modificada para o cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt descrita na seção 3.4.2.1. Para isto, foi medido o espectro de absorção dos vitrocerâmicos estudados. Estes espectros de absorção foram medidos em um espectrofotômetro UV-3600 UV-VIS-NIR da Shimadzu. Este dispositivo está equipado com três detectores (tubo fotomultiplicador, fotodiodo de InGaAs e elementos de PbS, figura 3.4) para conseguir uma alta sensibilidade na região NIR. Tem o menor nível de ruído do mercado

na atualidade a 1500 nm e opera no intervalo de 185 nm a 3300 nm. Dos seus detectores, a fotomultiplicadora é responsável pela medida do espectro nas regiões do UV e VIS. O InGaAs assim como o PbS são detectores para a região NIR, pois a sensibilidade do tubo fotomultiplicador diminui na região 850-1600 nm. No entanto, o UV-3600 utiliza o detector InGaAs que proporciona uma alta sensibilidade em essa área garantindo ao longo da região NIR.

O sistema é composto ainda por um duplo monocromador que garante alta resolução, da ordem de 0.1 nm e baixo nível de luz direta no intervalo de medida.

As medidas foram realizadas limitando a região de espectro analisado entre 450 e 1800 nm. Foram medidos 4 espectros para cada vitrocerâmica, em diferentes posições das amostras. Aplicamos o método modificado de Judd-Ofelt para cada espectro obtido das vitrocerâmicas dopadas com érbio, descontando a contribuição das matrizes não dopadas. Por fim, calculamos o valor médio e o desvio padrão da média para os parâmetros espectroscópicos obtidos experimentalmente das vitrocerâmicas investigadas.

Figura 3.4 Esquema das partes do espectrofotômetro.



Fonte: Imagem feita pelo autor.

4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ESPECTROSCÓPICA DE VITROCERÂMICAS BASEADOS EM VIDROS 70TeO₂-15TiO₂-15BaO DOPADOS COM Er⁺³

4.1 Introdução

Como visto nos capítulos anteriores, vitrocerâmicos são materiais promissores para o desenvolvimento de diversos tipos de aplicações tecnológicas [64]. A cristalização parcial de matrizes vítreas pode dar origem a materiais que exibem propriedades químicas e físicas superiores aos vidros que os originaram, graças à contribuição das fases cristalinas que são crescidas durante este processo. Nos últimos anos, diversos tipos de vitrocerâmicas foram produzidos e suas propriedades físicas, em particular, espectroscópicas vêm sendo cuidadosamente estudadas [64-65].

Dentre os sistemas vítreos mais promissores para o desenvolvimento de aplicações em fotônica, os vidros teluretos ocupam posição de destaque devido às propriedades químicas e físicas que apresentam [28]. Em particular, vidros baseados em TeO₂ dopados com íons terra rara são objetos de diversos estudos, objetivando sua aplicação em dispositivos luminescentes [66]. Mais recentemente, foi demonstrado que é possível obter vitrocerâmicos dopados com íons de terra rara a partir de dois tipos de vidros teluretos. Neste trabalho, Naito et al [66], obtiveram vitrocerâmicas baseadas em vidros com as composições 15K₂O-15Nb₂O₅-70TeO₂ e 10BaO-10Gd₂O₃-80TeO₂, dopados com érbio ou európio e estudaram suas propriedades espectroscópicas focando sua atenção sobre os parâmetros de Judd-Ofelt dos íons de Er⁺³ nas vitrocerâmicas de telureto. Foram avaliados os parâmetros Judd-Ofelt nos vidros precursores e nas vitrocerâmicas. A dopagem com íons Er⁺³ sob as vitrocerâmicas ajudou a obter uma cristalização boa e o tamanho dos nanocristais foi de aproximadamente 40 nm. Em ambos os sistemas estudados, observaram uma grande diminuição no parâmetro Ω_2 devido à cristalização, indicando que o grau de simetria dos sítios de Er⁺³ em vidros cristalizados é muito mais elevada do que nos vidros precursores. A diminuição dos parâmetros Ω_4 e Ω_6 devido à cristalização é pequena, o que sugere que a covalência da ligação Er⁺³-O em nanocristais não é tão diferente da matriz vítrea original.

Neste trabalho investigamos os efeitos de dopagem com íons érbio em vitrocerâmicas compostas por uma matriz vítrea a base de TeO₂ com composição molar 99,9% (70TeO₂-15TiO₂ -15BaO)- 0,1%(Er₂O₃) e cristalização de titanato de bário BaTiO₃. Realizamos sua caracterização estrutural e espectroscópica utilizando as técnicas de difração de raios X, espectrofotometria de absorção óptica nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho

próximo e cálculo dos parâmetros de Judd-Ofelt associados aos íons de Er^{+3} . Nossos resultados demonstram que esta nova composição de vitrocerâmicos é bastante promissora para o desenvolvimento de novos dispositivos luminescentes.

4.2 Síntese dos vitrocerâmicos

Os materiais estudados neste trabalho foram sintetizados pelo grupo de pesquisa do Prof. Gaël Y. Poirier, no Departamento de Ciência e Tecnologia da UNIFAL-MG, Campus de Poços de Caldas, em Poços de Caldas-MG. De uma forma resumida, a matriz vítrea foi sintetizada pelo método convencional partindo-se dos pós das substâncias TeO_2 , TiO_2 , BaO e Er_2O_3 (reagentes da Aldrich) os quais foram misturados no almofariz de ágata, transferido para um cadinho de platina e fundido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por aproximadamente 10 minutos. Finalmente o material fundido foi vertido em molde de aço inoxidável na temperatura de $285\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura abaixo da de transição vítrea) e mantida nesta temperatura por 6 horas a fim de minimizar o estresse mecânico resultante do gradiente de temperatura quando resfriado. Amostras de vidro na composição $70\text{TeO}_2\text{-}15\text{BaO}\text{-}15\text{TiO}_2$ e $99,9\%(70\text{TeO}_2\text{-}15\text{BaO}\text{-}15\text{TiO}_2)\text{-}0,1\%(\text{Er}_2\text{O}_3)$ foram sintetizadas. Para a obtenção das vitrocerâmicas, submeteu-se a matriz vítrea original a tratamentos térmicos realizados de dois modos distintos. No primeiro, o tratamento térmico é realizado com diferentes tempos (10h30min, 16h, 20h, 40h e 70h), mas a uma temperatura fixa de $410\text{ }^\circ\text{C}$. No segundo método foram realizados tratamentos térmicos em duas etapas com temperaturas diferentes. Neste caso, primeiramente o material é aquecido a $410\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora. Em seguida, ele é submetido a uma temperatura de $430\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes períodos de tempos (1h, 3h e 5h).

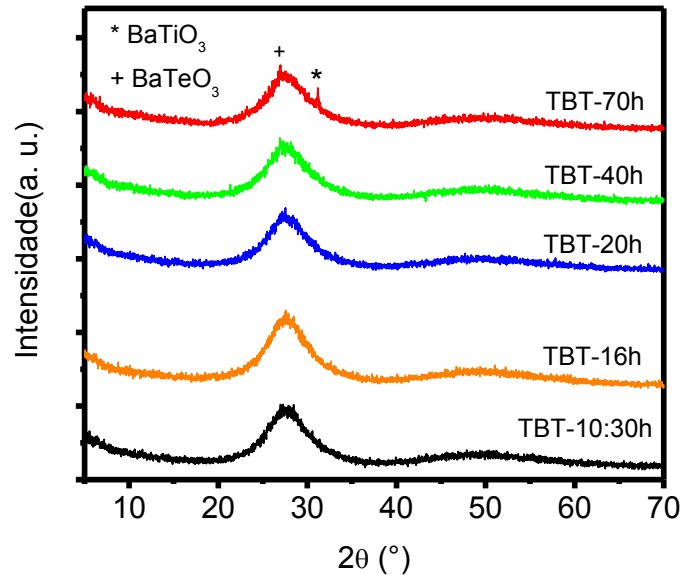
4.3 Caracterização estrutural das vitrocerâmicas

Como o intuito de verificar se as amostras estudadas neste trabalho apresentam estruturas cristalinas foram realizadas medidas de difração de raios X (XRD), método de pó, com amostras em duas formas distintas. Na UNIFAL, as medidas foram realizadas com o pó das vitrocerâmicas, obtidas pela pulverização do material produzido. Na UFAL, realizamos a medida com a amostra em sua forma “bulk”, metodologia que pode dar informações mais precisas das fases cristalinas em vitrocerâmicas, quando o processo de cristalização é decorrente de uma nucleação heterogênea [14]. As medidas com as amostras na forma “bulk” foram realizadas submetendo-as a uma rotação, objetivando minimizar efeitos associados a algum tipo de orientação preferencial dos cristalitos.

Nas figuras 4.1 e 4.2 são mostrados os difratogramas de raios X para as amostras pulverizadas, com e sem dopagem, tratadas termicamente a 410 °C em uma única etapa. Nota-se em todos os gráficos a presença de duas bandas largas associadas à componente amorfa dos vidros de partida. A medida que o tempo de tratamento térmico aumenta, é possível observar o surgimento de picos estreitos relativos duas fases cristalinas distintas que são crescidas nestes materiais.

Observa-se ainda que as amostras contendo érbio apresentam picos de cristalização melhores definidos em tempos de tratamento térmico menores do que as amostras não dopadas. Para as amostras dopadas, estes picos passam a ser visíveis para tempos de tratamento térmico acima de 40 horas enquanto que nas amostras não dopadas, observa-se o surgimento das fases cristalinas apenas para o tempo 70 horas. As baixas intensidades dos picos indicam que as amostras apresentam baixa cristalinidade.

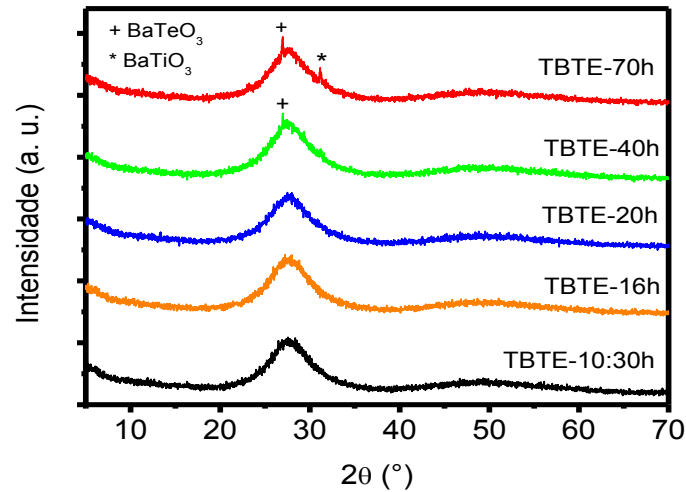
Figura 4.1: Difratogramas de raios X para vitrocerâmicas não dopadas, produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a 410°C.



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na amostra sem terra rara, dois picos aparecem no difratogramas depois de 70 horas de tratamento, em torno a $2\theta = 27,0^\circ$ e $2\theta = 31,2^\circ$. Estes picos estão associados a duas fases cristalinas distintas, identificadas como BaTiO_3 e BaTeO_3 respectivamente, a partir da comparação com os resultados apresentados por Narazaki et al [49].

Figura 4.2: Difratomogramas de raios X para vitrocerâmicas dopadas com Er^{+3} produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a 410°C .



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

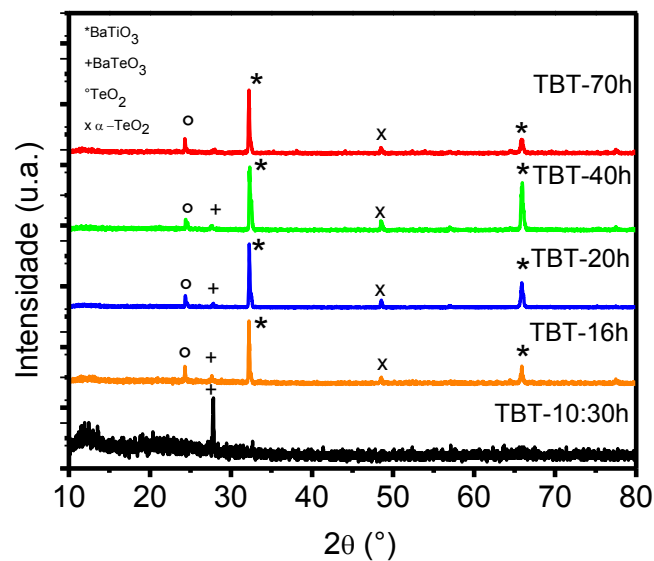
Para a amostra dopada com Er^{+3} e tratada termicamente por 40 horas, observa-se apenas um pico, associado à presença de telurito de bário BaTeO_3 . Porém, para 70 horas de tratamento térmico, há a presença das duas fases cristalinas, BaTeO_3 e o titanato de bário BaTiO_3 . Pode ser observado, a partir destes difratogramas, que a presença de érbio na matriz vítrea $70\text{TeO}_2-15\text{TiO}_2-15\text{BaO}$ favorece a ocorrência de cristalização, quando estas são submetidas a um tratamento térmico a 410°C .

Os resultados com as amostras na forma “bulk”, obtidas com etapa única de tratamento térmico, a 410°C , mas com diferentes tempos de tratamento, estão apresentados nas figuras 4.3 e 4.4. Usando esta metodologia, foi possível identificar fases cristalinas em todas as amostras produzidas, complementando os resultados obtidos com as amostras pulverizadas. Este comportamento revela que, não apenas houve cristalização em todas as amostras, mas que esta cristalização foi originada de um processo de nucleação heterogênea, com os núcleos concentrando-se principalmente em regiões próximas a superfície dos vitrocerâmicos formados [14].

Nota-se, ainda, que os picos das fases cristalinas presentes nas amostras na forma “bulk” estão deslocados aproximadamente 1° com relação às medidas realizadas com a vitrocerâmica na forma de pó. Por exemplo, o pico associado ao BaTiO_3 nas amostras em pó está em torno de $2\theta = 31,2^\circ$ enquanto que nas amostras em “bulk” esta em torno de $2\theta = 32,1^\circ$. Esta diferença pode ser atribuída ao desnível observado entre superfície das amostras “bulk” e o nível superior do porta amostra utilizado. Para identificar outras fases cristalinas, usamos

esta diferença entre os picos de BaTiO_3 para corrigir posição real dos picos e comparar com as cartas cristalográficas e outros resultados reportados na literatura.

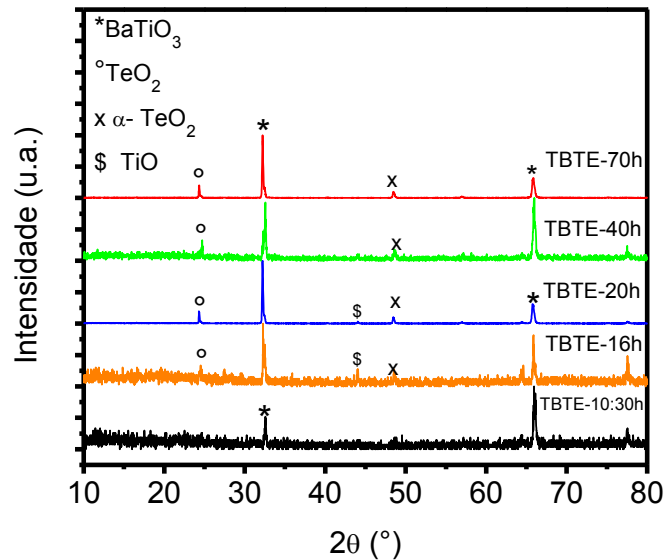
Figura 4.3: Difrátograma de raios X com porta amostra rotatória das vitrocerâmicas na forma “bulk” não dopadas, produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a 410°C .



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na figura 4.3 observa-se que todas as vitrocerâmicas produzidas exibem um pico em torno de $2\theta = 27.64^\circ$ que está associado à fase cristalina de telurito de bário BaTeO_3 . Para a amostra tratada termicamente por 10 horas e 30 minutos, apenas este pico é visível, enquanto que todas as outras apresentam picos associados a outros cristais, titanato de bário BaTiO_3 (picos $32,15^\circ$ e $65,8^\circ$), óxido de telúrio TeO_2 ($24,28^\circ$) e $\alpha\text{-TeO}_2$ ($48,50^\circ$). Nota-se ainda que para o pico de cristalização de $65,8^\circ$, ocorre um ligeiro incremento na medida de 40 horas. Atribuímos este fato a provável existência de orientação preferencial para esse plano.

Figura 4.4: Difratoograma de raios X com porta-amostra rotatória das vitrocerâmicas na forma “bulk” dopadas com Er^{+3} , produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico a 410°C .



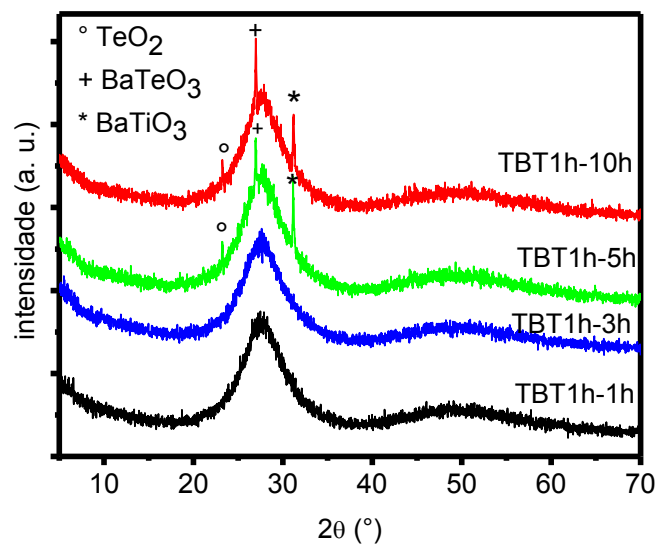
Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na figura 4.4, são mostrados os difratogramas para as amostras contendo Er^{+3} submetidas aos cinco diferentes tempos de tratamento térmico. Nestes casos, os picos de cristalização de maior intensidade, $32,15^\circ$ e $65,8^\circ$, correspondentes à fase do titanato de bário BaTiO_3 , estão presente em todas as medidas. Observamos ainda um pico de pequena intensidade, em torno a $43,9^\circ$, nas medidas de 16 e 10 horas. Este pode ser associado à formação de TiO , porém, não é observado nas amostras tratadas por tempos mais longos. Os picos associados à fase do óxido de telúrio, TeO_2 são observados nas amostras tratadas termicamente por 16 ou mais horas. Contudo, o pico relativo ao óxido de telúrio e bário BaTeO_3 não é observado nestas vitrocerâmicas dopadas com érbio, com tratamento térmico de etapa única.

Considerando que a sequencia típica para a preparação de vitrocerâmicas envolve a nucleação de uma fração pequena do volume do vidro seguida pelo crescimento dos cristais no interior da matriz vítrea e que a nucleação ocorre a baixas temperaturas (acima da T_g), a fim de se obter altas taxas de crescimento de cristais, devido a mais rápida difusão de espécies responsáveis pela cristalização dentro da matriz vítrea, usa-se temperaturas altas (porém abaixo da T_x) durante o processo de tratamento térmico. Por este motivo, objetivando obter vitrocerâmicas com cristais maiores, foram realizados tratamentos térmicos em duas etapas a

temperaturas distintas, sendo a primeira à 410°C por 1 hora, seguida por outra à 430°C por diferentes tempos. Nas figuras 4.5 e 4.6 são apresentados os resultados de XRD para as vitrocerâmicas pulverizadas, não dopadas e dopadas respectivamente. Pode ser observado que este método produz materiais vitrocerâmicos usando tempos de tratamentos térmicos muito menores do que o utilizado no método de etapa única.

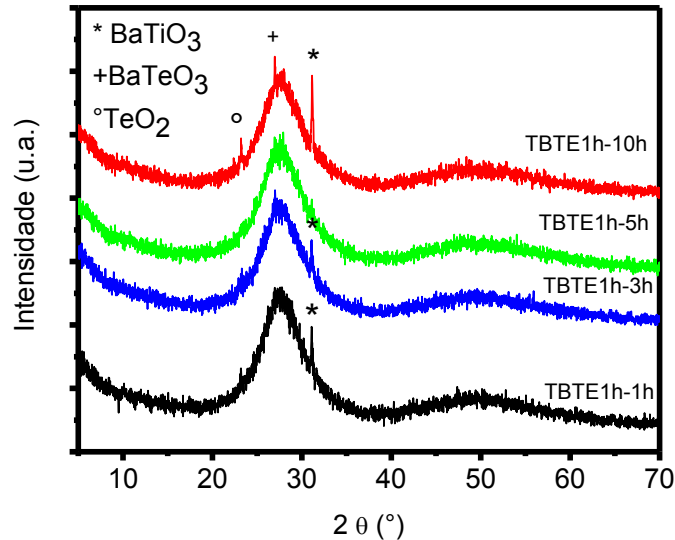
Figura 4.5: Difratoogramas de raios X das vitrocerâmicas não dopadas tratada termicamente por 1 hora a 410 °C e por 430 °C por diferentes tempos.



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

As amostras sem terra rara, cuja segunda etapa do tratamento térmico foi realizada por 5 e 10 horas, apresentaram três picos, centrados em 23,24°, 27,0° e 31,2° os quais estão associados às fases cristalinas TeO_2 , BaTeO_3 e BaTiO_3 , respectivamente. Os materiais cujos tempos da segunda etapa de tratamento térmico foram inferiores a 5 horas não exibiram nenhum pico característico a alguma fase cristalina. Mais uma vez, todas as amostras exibiram também as bandas largas associadas à fase amorfa do vidro precursor.

Figura 4.6: Difratogramas de raios X das vitrocerâmicas dopadas com Er^{+3} tratadas termicamente por 1 hora a $410\text{ }^\circ\text{C}$ e por $430\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.



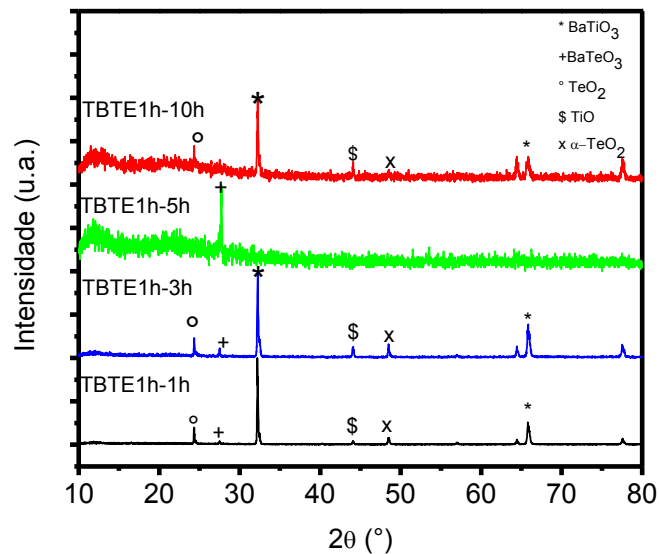
Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

As amostras com Er^{+3} , por sua vez, apresentaram um comportamento ligeiramente diferente. Além das bandas largas associadas às fases amorfas, foram observadas fases cristalinas para as amostras cuja segunda etapa de tratamento térmico durou 1, 3 e 10 horas. Enquanto que apenas um pico centrado em $2\theta=31,2^\circ$, referente à fase cristalina do BaTiO_3 , foi observado para as amostras tratadas pó 1 e 3 horas, a amostra tratada por 10 horas exibiu, além deste, dois picos centrados em $2\theta=26,9^\circ$ e $2\theta=23,15^\circ$ relativos às fases cristalinas do TeO_2 e BaTeO_3 . Para a amostra preparada usando um tempo de 5 horas de tratamento térmico, nenhuma fase cristalina foi observada. Creditamos esta observação ao fato de que o processo de maceração do vidro pode ter conduzido às fases ao estado amorfo.

As medidas com as amostras na forma “bulk” também revelaram comportamentos diferentes para as amostras dopadas e não dopadas, com pode ser observado nas figuras 4.7 e 4.8. Na figura 4.7, mostra-se as medidas realizadas para as amostras sem terra rara. Nos difratogramas dos materiais cujos tempos da segunda etapa de tratamento térmico foram 1h, 3h e 10h, observa-se picos de cristalização correspondentes ao TeO_2 , BaTeO_3 , BaTiO_3 e TiO com ângulos $24,43^\circ$, $27,78^\circ$, $32,2^\circ$ e $43,9^\circ$ respectivamente. Mais uma vez, para a amostra cuja segunda etapa de tratamento térmico durou 5h, identifica-se apenas a presença do BaTeO_3 . Observa-se ainda que, no pico de cristalização de $65,8^\circ$, acontece um desdobramento desse plano cristalino. Este efeito pode ser atribuído à reflexão dos planos e orientação preferencial.

Porém, conforme vai se aumentando a temperatura, a intensidade desse pico de cristalização é reduzida.

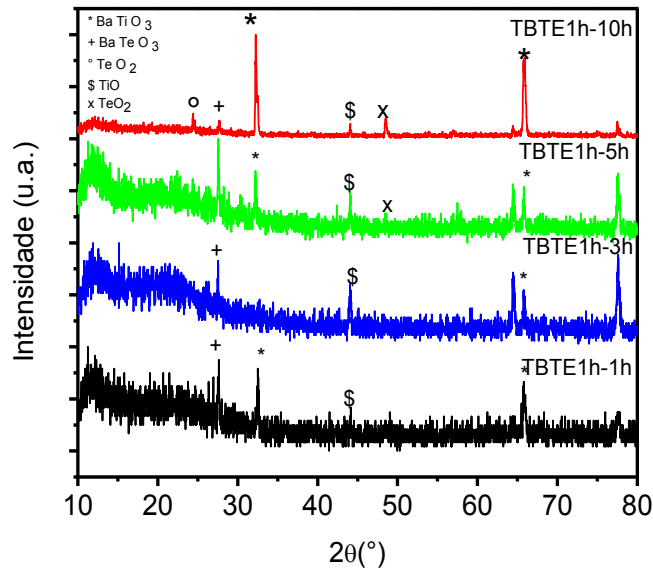
Figura 4.7: Difratoograma de raios X com porta-amostra rotatória das vitrocerâmicas tratadas termicamente por 1 hora a 410 °C e por 430 °C por diferentes tempos.



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na figura 4.8, apresenta-se as medidas realizadas para as amostras dopadas com terra rara. Pode-se identificar claramente os picos referentes à cristalização de BaTeO₃, TiO, e BaTiO₃, mesmo para tempos de tratamento térmicos curtos, fato este que indica que este método fornece informações mais precisas do que aquele que usa amostra pulverizada o processo de cristalização vê-se melhor na medida de 10 horas. O método de cristalização e a presença de íons de Er⁺³ faz que nos tempos menores apresentem fase amorfa e fases cristalinas.

Figura 4.8: Difratoograma de raios X com porta-amostra rotatória das vitrocerâmicas dopadas com Er^{+3} tratadas termicamente por 1 hora a $410\text{ }^\circ\text{C}$ e por $430\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Observamos ainda que, em algumas medidas, temos picos de cristalização em torno a $64,8^\circ$ e $77,5^\circ$, o primeiro $2\theta=64,8^\circ$ é devido à presença das fases cristalinas do titanato de bário (cúbica e tetragonal) e, o seguinte pico $2\theta=77,5^\circ$ não se conseguiu identificar último pico. No entanto, sua presença é mais significativa quando as amostras são as dopadas com érbio.

Como pode ser observado destes resultados, a fase cristalina principal em quase todas as amostras é o titanato de bário BaTiO_3 , a qual está presente em duas formas distintas: cúbica e tetragonal. Exceção feita para a vitrocerâmica não dopada, tratada termicamente em duas etapas, sendo de 5 horas o tempo usado na fase final de preparação. De acordo com JPCDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) o pico principal da fase cúbica do BaTiO_3 está localizado entre $31,2$ a $31,5^\circ$ e a fase tetragonal esta em torno a $31,5^\circ$ a $31,64^\circ$ respectivamente. Devido a esta proximidade e os resultados experimentais, podemos afirmar que as duas fases estão presentes, mas não foi possível quantificar a proporção de cada uma delas.

Mais uma vez, a diferença observada entre os resultados obtidos com as amostras preparadas por duas etapas de tratamento térmico na forma de pó ou “bulk” indica que o processo de nucleação é do tipo heterogêneo, no qual os núcleos surgem e crescem

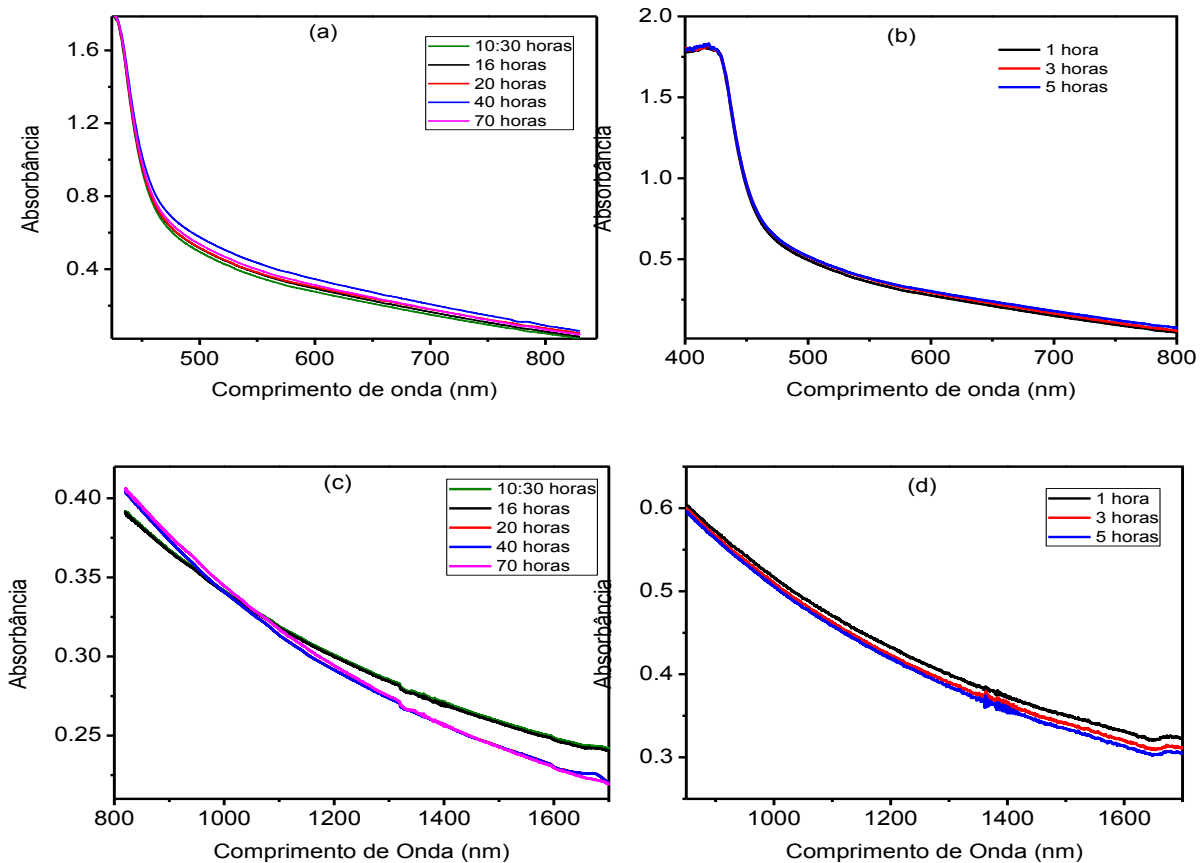
principalmente próximos à sua superfície, gerada, provavelmente, pela presença de impurezas na matriz vítrea.

Também, vê-se que a presença dos íons de Er^{+3} na matriz vítrea favorece à rápida cristalização do BaTiO_3 , fazendo com que este tipo de cristal esteja presente em todas as amostras produzidas por etapas, independentemente dos tempos de tratamento térmico utilizados. Este fato pode ser entendido se levamos em conta o raio iônico do dopante, que é o parâmetro principal para se determinar onde ocorre a substituição na rede cristalina do Titanato de Bário. Como o raio dos íons de Er^{+3} é da ordem 0.96 Å, este dopante deve substituir principalmente os íons de Ba^{+2} , que apresentam o raio iônico mais compatível com as dimensões do Er^{+3} , aproximadamente 1.35 Å. Isto faz que em alguns planos cristalinos tenham orientação preferencial [49]. Uma evidência experimental deste fato é que o pico em $65,8^\circ$ aparece em quase todas as amostras caracterizadas.

4.4 Espectroscopia de Absorção das vitrocerâmicas

Para caracterizar as propriedades espectroscópicas destes materiais, realizamos na UFAL, medidas de seu espectro de absorção na região entre 450 nm e 1800 nm, usando o espectrofotômetro descrito na seção 3.4.2.2. A figura 4.9 apresenta os espectros de absorção óptica das vitrocerâmicas não dopadas. Como podemos observar as amostras são transparentes na região entre 450 nm e 1700 nm, ideal para a maior parte das aplicações luminescentes que usam íons de érbio. Como visto na figura 4.9, apresentamos estes resultados separando em gráficos diferentes as medidas realizadas nas faixas de 450 nm a 850 nm e 850 nm a 1700 nm. Este procedimento foi adotado devido ao desnível observado no valor absoluto de absorbância associado à mudança do fotodetector do espectrofotômetro. Além disso, não foram descontados os efeitos de reflexão das interfaces das vitrocerâmicas com o ar, por isso as medidas mostram valores relativamente elevados de absorbância. Só se apresentam medidas de absorção das amostras de 1, 3 e 5 horas de tratamento térmico das vitrocerâmicas com duas etapas de preparação, já que não foi possível medir os espectros de absorção das amostras de 10 horas devido ao tamanho delas.

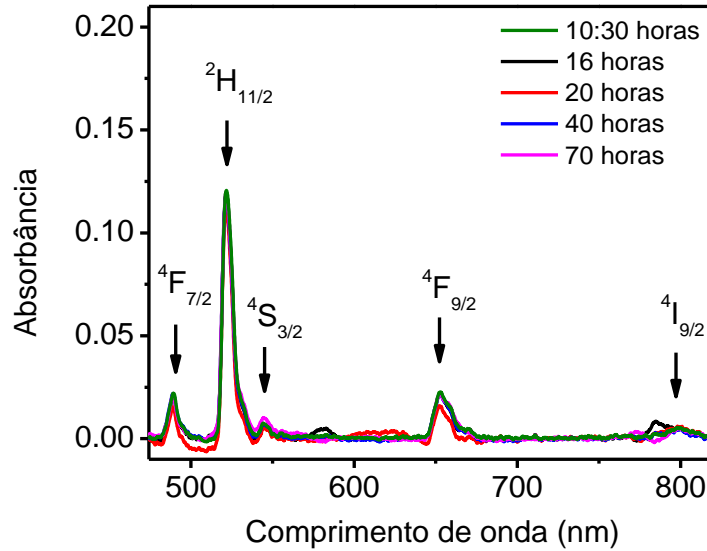
Figura 4.9: (a) e (b) medidas de absorção óptica nas regiões do visível para as amostras não dopadas; (c) e (d) medidas de absorção óptica nas regiões do infravermelho para as amostras não dopadas.



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

São apresentados, na figura 4.10, os espectros de absorção das amostras dopadas, produzidas por etapa única de tratamento térmico, mas com diferentes tempos, medidos no intervalo entre 450 nm e 850 nm, já descontada a contribuição da matriz hospedeira. As bandas de absorção associadas às transições dos estados excitados $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ e $^4I_{9/2}$, para o estado fundamental $^4I_{15/2}$, dos íons de Érbio estão identificadas na figura. Observa-se que todas as amostras apresentam uma absorção muito parecida nesta região do espectro.

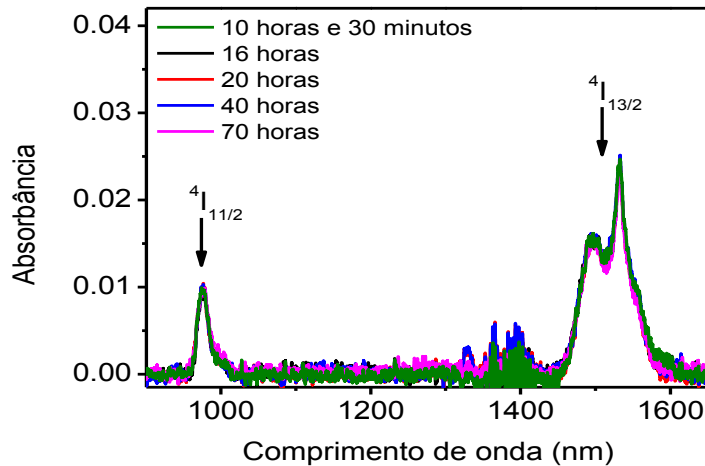
Figura 4.10: Espectro de absorção na região de visível de íons de Er^{+3} em vitrocerâmicas com diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura 410°C .



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na figura 4.11, mostra-se os espectros de absorção com os comprimentos de onda na região do infravermelho próximo, entre 975 e 1533 nm, e identifica-se as bandas de absorção relativas às transições entre os estados excitados $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ e o fundamental dos íons de Érbio presentes. Vê-se que os espectros das amostras são praticamente idênticos, independente dos tempos tratamento térmico de etapa única que a matriz vítrea foi submetida. Este comportamento é esperado devido aos seguintes fatos: os elétrons das camadas fechadas não contribuem para a emissão nesta região do espectro e os elétrons 4f são apenas fracamente afetados pelo campo ligante das vitrocerâmicas.

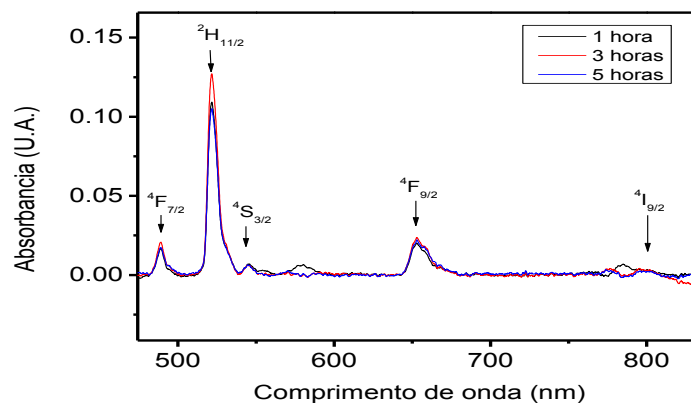
Figura 4.11 Espectro de absorção na região infravermelho de íons de Er^{+3} em vitrocerâmicas de telureto com diferentes tempos de tratamento térmico à temperatura 410°C .



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na figura 4.12 temos as medidas de espectroscopia de absorção das vitrocerâmicas que foram produzidas pelo tratamento térmico em duas etapas, a primeira a 410°C mantendo fixo o tempo de 1 hora e depois a 430°C com diferentes tempos 1, 3 e 5 horas de tratamento térmico. Observa-se que a amostra cuja segunda etapa de tratamento térmico durou 3 horas apresenta as bandas de absorção de maior intensidade.

Figura 4.12: Espectro de absorção na região do visível de íons de Er^{+3} em vitrocerâmicas tratadas termicamente por 1 hora a 410°C e 430°C por diferentes tempos.

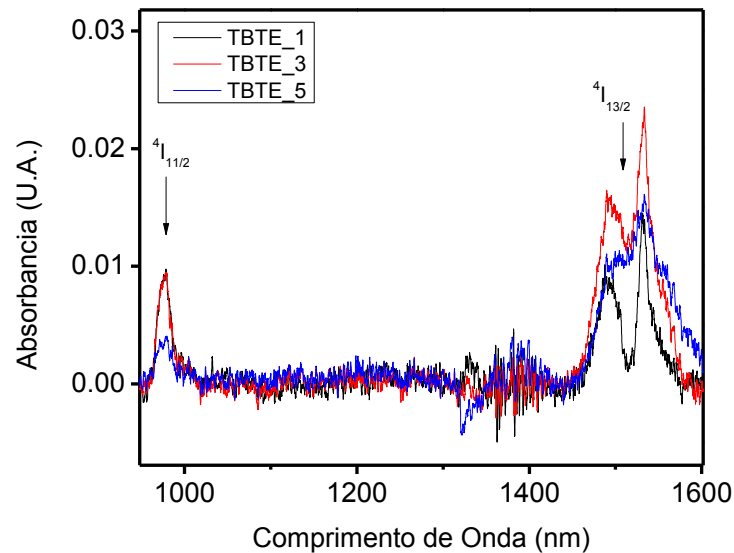


Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

Na figura 4.13, estão apresentados os espectros de absorção para o intervalo de comprimentos de onda de 900 a 1800 nm. Observa-se, neste caso, que as diferenças entre os

espectros medidos para as três amostras são muito significativas, tanto em largura espectral, forma de linha e magnitude. O fato de que a amostra tratada por 3 horas apresenta um espectro de absorção mais distinto das outras pode estar associado a distribuição não uniforme na amostra dos íons de Er^{3+} , bem como à presença da orientação preferencial dos planos que foi observada nas medias de raios X.

Figura 4.13: Espectro de absorção na região do infravermelho de íons de Er^{3+} em vitrocerâmicas tratadas termicamente por 1 hora a 410°C e por 430°C com diferentes tempos.



Fonte: Imagem feita pelo autor usando dados experimentais e o programa Origin Pro.

4.5 Avaliação dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt.

Completamos nossa investigação das propriedades espectroscópicas destas vitrocerâmicas com o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e das forças de oscilador referentes a cada uma das transições observadas nos espectros de absorção.

A força de oscilador experimental é obtida aplicando a equação 3.4.10 aos resultados experimentais. Em outras palavras, a partir das medidas de absorção óptica, calcula-se a área do espectro referente a cada banda de absorção.

O cálculo dos parâmetros de intensidade é realizado usando o método dos mínimos quadrados e o teorema de Cramer. Para os sistemas físicos investigados neste trabalho, podemos, então, reescrever as equações 3.4.13 e 3.4.14 como

$$K_i = \frac{1,25 \times 10^{10}}{\lambda_i} \text{ cm}^{-2} \quad \text{Eq. 4.3.1}$$

e

$$x_{ti} = \frac{1,25 \times 10^{10}}{\lambda_i} U_{ti} \text{ cm}^{-2} \quad \text{Eq. 4.3.2}$$

Vale a pena mencionar que o método dos mínimos quadrados consiste em aproximar um conjunto de pontos, ou dados, a uma função, usando como parâmetro de minimização a soma do quadrado da diferença entre os valores dos pontos e os valores correspondentes da função. Em nosso caso, definimos o conjunto de pontos como as forças de oscilador experimental obtidas. A função para aproximação é dada pela equação 3.4.11.

Além dos parâmetros descritos nas equações 4.3.1 e 4.3.2, também são requeridos o conhecimento de outros parâmetros do material como o índice de refração e os elementos de matriz reduzida dos íons de érbio. Em nosso caso, $n=1.9$ para todas as amostras. Este é o valor típico do índice de refração para esta matriz pura. Também foi desprezado o efeito de dispersão. Adotamos este procedimento porque todas as vitrocerâmicas são transparentes nesta região do espectro e apresentam baixo nível de cristalização. Os valores dos elementos de matriz reduzida utilizados foram obtidos dos trabalhos de W.T. Carnall [55] e estão listados no apêndice B desta dissertação.

As forças do oscilador experimental e as forças do oscilador calculadas estão apresentadas nas tabelas 4.1 e 4.2, para as vitrocerâmicas produzidas por tratamento térmico de etapa única e de duas etapas, respectivamente.

Tabela 4.1: Média da força de oscilador experimental (f) e força do oscilador calculada (F) para as amostras obtidas com tratamento térmico de etapa única.

Tempo	Força de oscilador	Transição					
		${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4F_{9/2}$	${}^4S_{3/2}$	${}^2H_{11/2}$	${}^4F_{7/2}$
10:30	f (10^{-6})	3.53±0.06	1.57±0.04	4.63±0.08	0.64±0.08	18.3±0.04	3.29±0.08
	F (10^{-6})	2.48	1.22	3.59	0.95	15.5	3.71
16h	f (10^{-6})	3.39±0.06	1.52±0.05	4.44±0.08	0.61±0.08	17.6±0.02	3.16±0.08
	F (10^{-6})	2.38	1.18	3.45	0.91	15	3,56
20h	f (10^{-6})	3.43±0.06	1.53±0.05	4.5±0.08	0.62±0.08	17.8±0.02	3.2±0.08
	F (10^{-6})	2.41	1.19	3.49	0.92	15.1	3.6
40h	f (10^{-6})	3.46±0.06	1.55±0.05	4.49±0.09	0.63±0.08	17.9±0.02	3.3±0.1
	F (10^{-6})	2.46	1.22	3.5	0.95	15.3	3.66
70h	f (10^{-6})	4.62±0.04	1.99±0.1	6.33±0.03	0.85±0.07	24.7±0.03	4.30±0.03
	F (10^{-6})	3.25	1.56	4.93	1.24	18.3	4.94

Fonte: Tabela feita pelo autor usando dados experimentais.

Para as amostras produzidas em uma única etapa de tratamento térmico notamos que os valores obtidos para a força de oscilador experimental são praticamente iguais se levarmos em conta o erro experimental, dado pelo desvio padrão da média. A exceção é feita para a amostra tratada termicamente por 70 horas, que apresentou, em sua maioria, valores mais elevados para as forças de oscilador experimentais quando comparadas com as outras amostras. Outro ponto importante a ser salientado é que os valores experimentais e teóricos são bastante próximos, indicando que obtivemos um bom ajuste e que os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt foram obtidos com boa precisão.

Comportamento análogo é observado para as amostras produzidas com tratamento térmico de duas etapas. Porém, dentre estas vitrocerâmicas, a amostra cujo tempo da segunda etapa de tratamento térmico foi igual a 3 horas apresentou os maiores valores para as forças de oscilador experimentais, sendo inclusive praticamente iguais às das amostras tratadas termicamente por 70 horas em etapa única.

Tabela 4.2: Média da força de oscilador experimental (f) e força de oscilador calculada (F) para as amostras produzidas com tratamento térmico de duas etapas.

Tempo	Força de oscilador	Transição					
		${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4F_{9/2}$	${}^4S_{3/2}$	${}^2H_{11/2}$	${}^4F_{7/2}$
1h-1h	f (10^{-6})	4.12±0.03	1.77±0.08	5.53±0.09	0.74±0.01	22.0±0.02	3.79±0.14
	F (10^{-6})	2.89	1.39	4.29	0.11	16.5	4.36
1h-3h	f (10^{-6})	4.75±0.16	2.0±0.02	6.45±0.06	0.89±0.2	24.8±0.06	4.45±0.23
	F (10^{-6})	3.34	1.6	4.96	0.13	18.4	5,05
1h-5h	f (10^{-6})	3.73±0.23	1.66±0.18	5.30±0.11	0.74±0.14	19.8±0.1	3.9±0.18
	F (10^{-6})	2.81	1.35	4.16	0.11	15.7	4.25

Fonte: Tabela feita pelo autor usando dados experimentais.

Nas tabelas 4.3 e 4.4 são mostrados os valores médios e o desvio padrão da media dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt calculados para as vitrocerâmicas produzidas. Observa-se que os parâmetros de intensidade encontrados apresentam-se na ordem $\Omega_2 > \Omega_4 \geq \Omega_6$ para estes materiais. A tendência do incremento de Ω_2 pode ser devido a mudanças da simetria local e também ao aumento da covalência dos íons Er^{+3} nas vitrocerâmicas. Isto ocorre devido à substituição dos íons de Ba^{+2} por íons de Er^{+3} , o que causa uma diminuição nos outros parâmetros. Observa-se também que a amostras cuja segunda etapa de tratamento térmico durou 3 horas apresenta o maior valor para o parâmetro Ω_2 . Estes resultados, em conjunto como o obtido nas medidas de XRD, sugerem a presença das fases cristalinas modifica sensivelmente as propriedades espectroscópicas dos íons de érbio.

Tabela 4.3: Parâmetros de Judd-Ofelt das vitrocerâmicas produzidas com diferentes tempos de tratamento térmico de etapa única

Amostras	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
TBTE 10h 30 min	8.0±0.8	1.70±0.05	1.80±0.04
TBTE 16h	7.5±0.7	1.80±0.05	1.80±0.02
TBTE 20 h	7.5±0.7	1.80±0.05	1.80±0.02
TBTE 40 h	7.8±0.7	1.90±0.05	1.90±0.02
TBTE 70 h	8.8±0.2	2.7±0.1	2.40±0.05

Fonte: Tabela feita pelo autor usando dados experimentais.

Tabela 4.4: Parâmetro de Judd-Ofelt das vitrocerâmicas tratadas termicamente em duas etapas, a 410°C por 1 hora e a 430°C com diferentes tempos.

Parâmetro	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
TBTE_1h- 1 hora	8.00±0.25	2.30±0.04	2.20±0.04
TBTE_1h- 3 h	8.90±0.15	2.70±0.05	2.50±0.03
TBTE_1h- 5 h	7.6±0.1	2.20±0.03	2.20±0.02

Fonte: Tabela feita pelo autor usando dados experimentais.

Numerosos estudos sobre os parâmetros de Judd-Ofelt de íons de terras raras em vitrocerâmicas foram realizados até agora e suas origens têm sido discutidas. Por exemplo, Jorgense e Reisfeld [67] propuseram que o parâmetro Ω_2 é fortemente afetado pela ligação química covalente e, em contraste o parâmetro Ω_6 , está relacionado com a rigidez do hospedeiro. Tanabe et.al [68] propuseram que a variação de Ω_2 do Er^{+3} em vidros de boratos baseados em metais alcalinos está relacionada com a mudança de assimetria das ligações, devido à mistura estrutural de grupos de borato, enquanto Ω_4 e Ω_6 estão relacionadas com a alcalinidade local de Er^{+3} .

Comparando nossos resultados com os obtidos pelos autores mencionados no parágrafo acima, observamos que os valores para os parâmetros Ω_2 obtidos nas vitrocerâmicas investigadas nesta dissertação são, em geral, maiores do que os reportados para outros sistemas baseados em vidros teluretos. Este fato indica que as vitrocerâmicas baseadas no vidro $70\text{TeO}_2\text{-}15\text{BaO}\text{-}15\text{TiO}_2$ apresentam um grau de simetria menor para os sítios dos íons de érbio do que nos materiais estudado anteriormente. Notamos ainda que as amostras tratadas termicamente em etapa única por 70 horas e em duas etapas por 3 horas apresentam valores para os parâmetros Ω_4 e Ω_6 mais elevados, o que sugere que nestas vitrocerâmicas as covalências da ligação $\text{Er}^{3+}\text{-O}$ são bastantes distintas do que é experimentado nestes outros sistemas teluretos anteriormente estudados.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Esta dissertação teve como objetivo apresentar o estudo da caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicas baseadas em vidros teluretos, cuja matriz tinha a seguinte composição $70\text{TeO}_2\text{-}15\text{TiO}_2\text{-}15\text{BaO}$ dopadas com íons de erbio. Estes materiais foram obtidos submetendo a matriz vítrea original a tratamentos térmicos realizados de dois modos distintos. No primeiro, o tratamento térmico é realizado em etapa única com diferentes tempos (10h30min, 16h, 20h, 40h e 70h), mas a uma temperatura de fixa 410°C . No segundo método foram realizados tratamentos térmicos em duas etapas com temperaturas diferentes. Neste caso, primeiramente o material é aquecido a 410°C por 1 hora. Em seguida, ele é submetido a uma temperatura de 430°C por diferentes períodos de tempos (1h, 3h e 5h).

Verificou-se que os íons de Er^{+3} contribuem para o processo de cristalização independentemente do tipo de tratamento térmico utilizado.

Medidas de absorção óptica das vitrocerâmicas não dopadas revelaram que estes materiais apresentam baixa absorção nas regiões do visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético. A partir dos espectros de absorção das amostras dopadas, determinamos os níveis de energia dos estados excitados do Érbio (Er^{+3}) em todos os sistemas estudados. Para as amostras produzidas usando o tratamento térmico de etapa única, observou-se que os espectros de absorção não mudaram significativamente com a temperatura de tratamento utilizada. Porém, nas amostras preparadas por um tratamento térmico de duas etapas, verificou-se que uma sensível variação nas bandas de absorção na região do infravermelho próximo.

A partir dos resultados de espectroscopia de absorção, determinamos as forças de oscilador experimentais e os três parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt de todos os sistemas dopados estudados. Encontramos que os parâmetros de intensidade para estas vitrocerâmicas apresentam a seguinte ordem $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$, resultado este que é corroborado por outros trabalhos descritos na literatura para vitrocerâmicos baseadas em vidros teluretos.

No primeiro sistema estudado, os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt. Das amostras 10:30horas, 16horas, 20horas e 40horas, são praticamente iguais. Porém, a amostra tratada termicamente por 70 horas apresentou os maiores valores $\Omega_2=8.8\pm 0.2$, $\Omega_4=2.7\pm 0.1$, $\Omega_6=2.40\pm 0.05$. Entre as amostras tratadas termicamente em duas etapas, a que foi tratada por 3 horas apresentou os maiores valores para os parâmetros $\Omega_2=8.90\pm 0.15$, $\Omega_4=2.70\pm 0.05$, $\Omega_6=2.50\pm 0.03$. Esta variação significativa dos parâmetros de Judd-Ofelt indica que a mudanças das fases cristalinas crescidas nestas vitrocerâmicas influenciam as propriedades

espectroscópicas obtidas, pois podem alterar tanto o grau de simetria dos sítios dos íons de érbio, quanto a covalência das ligações $\text{Er}^{+3}\text{-O}$.

Finalmente, os resultados deste trabalho mostram que a combinação das metodologias de caracterização estrutural com a espectroscopia de absorção óptica é fundamental para interpretar os mecanismos envolvidos de nucleação, cristalização e absorção das vitrocerâmicas dopadas com íons de Er^{+3} com potencial aplicação tecnológica.

Como perspectivas para a continuidade para este trabalho, podemos citar a caracterização morfológica dos cristalitos crescidos, usando tanto a microscopia eletrônica de transmissão, quanto os métodos de refinamento para os difratogramas de raios-X e o aprofundamento do estudo sobre a influência dos íons dopantes de Er^{+3} , usando amostras com novas concentrações de dopantes. Desta forma, poderemos elucidar de forma definitiva quais são os principais mecanismos responsáveis pelas mudanças nas propriedades estruturais e espectroscópicas observadas nestas vitrocerâmicas. Outro desdobramento natural será analisar a influência da estrutura cristalina formada sobre as propriedades luminescentes, por exemplo nos processos de conversão ascendente de frequências e suas aplicações.

APÊNDICE A

Lei de Lambert-Beer

A lei de Lambert-Beer é uma relação empírica que associa absorção da luz com as propriedades do material que interage com radiação eletromagnética. Ao se incidir radiação num determinado material este pode absorver luz e a intensidade de absorção segundo a lei de Lambert-Beer é dada por:

$$I = I_0 e^{-\sigma l N} \quad \text{Eq. I-1}$$

onde, I_0 é a intensidade da luz incidente em (W/m^2), σ a seção do choque de absorção em (cm^2), l é a espessura do material ou amostra atravessada pela luz em (mm) e N a concentração molar da substância absorvente no meio dada em ($\text{íons}/\text{cm}^3$).

Podemos ainda reescrever a equação I-1 de outra forma por:

$$I = I_0 e^{-\alpha l} \quad \text{Eq. I-2}$$

que é equivalente a equação anterior para:

$$\alpha = \sigma \times N \quad \text{Eq. I-3}$$

onde, α é o coeficiente de absorção ou absortividade molar em (cm^{-1}).

Vemos que a grandeza $l N$ ou αl é uma quantidade adimensional. Se tomarmos o logaritmo decimal da equação I-2 como a seguinte expressão:

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log(e^{-\alpha l})$$

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha l \cdot \log(e) \quad \text{Eq. I-4}$$

A grandeza no primeiro membro da equação acima também é adimensional e denominada de Absorbância (A). Assim podemos escrever para $e \approx 2,718$ uma relação entre a Absorbância e o coeficiente de absorção como:

$$A = 0,43429 \alpha l \quad \text{Eq. I-5}$$

APÊNDICE B

Elementos de matrizes reduzidas do Er^{+3}

A tabela a seguir mostra os elementos de matriz reduzida dos íons de Érbio (Er^{+3}) em solução aquosa e o comprimento de onda característico para as possíveis transições do estado fundamental ao estado excitado segundo o trabalho de W.T. Carnall (1968).

$2S+1L_J$	$2S'+1L'_J$	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	6500	0.0195	0.01173	1.4316
$^4I_{11/2}$	$^4I_{13/2}$	3600	0.0331	0.1708	1.0864
	$^4I_{15/2}$	10100	0.0282	0.0003	0.3953
$^4I_{9/2}$	$^4I_{11/2}$	2150	0.0030	0.0674	0.1271
	$^4I_{13/2}$	5750	0.0004	0.0106	0.7162
	$^4I_{15/2}$	12250	0	0.1732	0.0099
$^4F_{9/2}$	$^4I_{9/2}$	2900	0.1279	0.0059	0.0281
	$^4I_{11/2}$	5050	0.0704	0.0112	1.2839
	$^4I_{13/2}$	8650	0.0101	0.1533	0.0714
	$^4I_{15/2}$	15150	0	0.5354	0.4619
$^4S_{3/2}$	$^4F_{9/2}$	3200	0	0.0003	0.0264
	$^4I_{9/2}$	6100	0	0.0788	0.2542
	$^4I_{11/2}$	8250	0	0.0042	0.0739
	$^4I_{13/2}$	11850	0	0	0.3462
	$^4I_{15/2}$	18350	0	0	0.2211

$2S+1L_J$	$2S'+1L'_J$	$E_{JJ'} (\text{cm}^{-1})$	$t = 2$	$t = 4$	$t = 6$
${}^3H_{11/2}$	${}^4S_{3/2}$	800	0	0.1988	0.0101
	${}^4F_{9/2}$	4000	0.3629	0.0224	0.0022
	${}^4I_{9/2}$	6900	0.2077	0.0662	0.2858
	${}^4I_{11/2}$	9050	0.0357	0.1382	0.0371
	${}^4I_{13/2}$	12650	0.0230	0.0611	0.0527
	${}^4I_{15/2}$	19150	0.7125	0.4123	0.0925
${}^4F_{7/2}$	${}^3H_{11/2}$	1150	0.1229	0.0153	0.4017
	${}^4S_{3/2}$	1950	0.0001	0.0058	0
	${}^4F_{9/2}$	5150	0.0121	0.0342	0.0151
	${}^4I_{9/2}$	8050	0.0163	0.0954	0.4277
	${}^4I_{11/2}$	10200	0.0035	0.2648	0.1515
	${}^4I_{13/2}$	13800	0	0.3371	0.0001
	${}^4I_{15/2}$	20300	0	0.1468	0.6266
${}^4F_{5/2}$	${}^4F_{7/2}$	1650	0.0765	0.0503	0.1015
	${}^4S_{3/2}$	2800	0	0.0586	0.1825
	${}^3H_{11/2}$	3600	0.0082	0.0040	0
	${}^4F_{9/2}$	6800	0.0004	0.2415	0.3575
	${}^4I_{9/2}$	9700	0.0107	0.0576	0.1020
	${}^4I_{11/2}$	11850	0	0.0979	0.0028
	${}^4I_{13/2}$	15450	0	0.1783	0.3429
	${}^4I_{15/2}$	21950	0	0	0.2233
${}^4F_{3/2}$	${}^4F_{5/2}$	350	0.0618	0.0350	0
	${}^4F_{7/2}$	2000	0.0028	0.0584	0
	${}^3H_{11/2}$	3150	0	0.0005	0.0030
	${}^4S_{3/2}$	3950	0.0260	0	0
	${}^4F_{9/2}$	7150	0	0.0040	0.0595
	${}^4I_{9/2}$	10050	0	0.2299	0.0558
	${}^4I_{11/2}$	12200	0	0.0927	0.4861
	${}^4I_{13/2}$	15800	0	0	0.0345
	${}^4I_{15/2}$	22300	0	0	0.1272

${}^2H_{9/2}$	${}^4F_{3/2}$	2100	0	0.0208	0.0087
	${}^4F_{5/2}$	2450	0.0124	0.0259	0.0063
	${}^4F_{7/2}$	4100	0.1058	0.0488	0.0240
	${}^2H_{11/2}$	5250	0.0308	0.1828	0.0671
	${}^4S_{3/2}$	6050	0	0.0019	0.0025
	${}^4F_{9/2}$	9250	0.0055	0.0314	0.0369
	${}^4I_{9/2}$	12150	0.0147	0.0062	0.0043
	${}^4I_{11/2}$	14300	0.0428	0.0824	0.1128
	${}^4I_{13/2}$	17900	0.0780	0.1194	0.3535
	${}^4I_{15/2}$	24400	0	0.0190	0.2255
${}^4G_{11/2}$	${}^2H_{9/2}$	2000	0.2906	0.1170	0.1328
	${}^4F_{3/2}$	4100	0	0.0234	0.0923
	${}^4F_{5/2}$	4450	0	0.0378	0.0815
	${}^4F_{7/2}$	6100	0.0877	0.1287	0.0159
	${}^2H_{11/2}$	7250	0.0004	0.1539	0.0494
	${}^4S_{3/2}$	8050	0	0.1302	0.0044
	${}^4F_{9/2}$	11250	0.4252	0.0368	0.0122
	${}^4I_{9/2}$	14150	0.0716	0.0131	0.0235
	${}^4I_{11/2}$	16300	0.0003	0.0496	0.0134
	${}^4I_{13/2}$	19900	0.1013	0.2651	0.2594
${}^4I_{15/2}$	26400	0.9181	0.5261	0.1171	
${}^4G_{9/2}$	${}^4G_{11/2}$	950	0.0005	0.2021	0.1639
	${}^2H_{9/2}$	2950	0.0269	0	0.0452
	${}^4F_{3/2}$	5050	0	0.1710	0.1089
	${}^4F_{5/2}$	5400	0.1630	0.0824	0.0028
	${}^4F_{7/2}$	7050	0.6062	0.0088	0.1243
	${}^2H_{11/2}$	8200	0.0218	0.3274	0.1495
	${}^4S_{3/2}$	9000	0	0.1651	0.0100
	${}^4F_{9/2}$	12200	0.2201	0.3121	0.3765
	${}^4I_{9/2}$	15100	0.0051	0.0042	0.0027
	${}^4I_{11/2}$	17250	0.0894	0.1524	0.0144
	${}^4I_{13/2}$	20850	1.0908	0.3520	0.0160
	${}^4I_{15/2}$	27350	0	0.2415	0.1234

Fonte: Referência [55]

REFERÊNCIAS

- [1] S. R. Elliot. *Physics of Amorphous Materials*. Longman, London, (1990) p6.
- [2] W.H. Zachariase. Journal of American Chemist Society, v.**54**, p3841 (1932).
- [3] E. Martín, M. Reyes, H.R. Moisés, *Ingenierías*, v **II 9** (2000).
- [4] M. Yamane, Y. Asahara. *Glasses for Photonics*. Cambridge University Press (2000).
- [5] H. Rawson. *Properties and Applications of Glass*, Elsevier Scientific, Publishing Company. Amsterdam.
- [6] Strnad, Z., *Glass and Ceramics Materials*. Vol. **8**. (1986). Amsterdam: Elsevier Science Publisher.
- [7] Zarzycki, J. *Glasses and Vitreous State*, Cambridge University Press Cambridge (1982).
- [8] Paloma Fernandez Sanchez. Dep. Física de Materiales Universidad Complutense de Madrid.
- [9] Araújo, E. B. *Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia*. Revista Brasileira de Ensino de Física, São Paulo, v.**19**, n.3, p.325-329, (1997).
- [10] Goncalves, A.C., L.F. Santos, and R.M. Almeida. *Rare-earth-doped transparent glass-ceramics*. Comptes Rendus Chimie, 5(**12**): p. 845-854 (2002).
- [11] Varshneya, A.K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. New York: Academic Press, Inc.(1994)
- [12] Van Vlack, L.H. *Propriedades dos Materiais Cerâmicos*, Ed. Edgard Blucher Ltda. (1973).
- [13] Kissinger, H.E. *Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, v.**57**, p.217-221, (1956).
- [14] Guimarães, L. M.; Zanotto, E. D. *Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli (sebacato de decametileno)*. Química Nova, São Paulo, v. **26**, n. 2, p. 202-207, (2003).
- [15] E. Martín, M. Reyes, H.R. Moisés, *Ingenierías*, V. **III**, 9, (2000)
- [16] J. McCleverty, *Chemistry of the first-row Transition Metals*, Oxford University Press, **5**, (1999)
- [17] T. Bates, *In Modern Aspects of the Vitreous State*, J.D.Mackenzie, **2**, (1967).

- [18] P. Alberts, E. Stark, G. Huber, *Continuous-Wave laser operation and quantum efficiency of Titanium-doped Sapphire*. Journal of the Optical Society of America B Optical Physics. **3**, (1986) 134.
- [19] P. F. Moulton, *Spectroscopic and laser Characteristics of Ti-AL₂O₃*. Journal of the Optical Society of America B - Optical Physics. **3**, (1986) 125.
- [20] S. M. Jacobsen and H. U. Güdel. *Higher excited state luminescence in Ti²⁺:MgCl₂ Dynamics of radiative and nonradiative processes*. Journal of Luminescence. **43**, (1989) 125.
- [21] R.S. Singh, S. P. Singh, J. Mater. Sci., **36**, 1555 (2001)
- [22] R. El-Mallawany. *The optical properties of tellurite glasses*. J. Appl. Phys., vol. **72**, n. 5, p. 1774-1777, (1992).
- [23] H. Burger, K. Kneipp, H. Hobert, W. Vogel. *Glass formation, properties and structure of glasses in the TeO₂-ZnO system*. J. Non-Cryst. Sol. vol.**151**,p. 134-142, (1992).
- [24] Berzelius, J. J. Annal. Physik. Chem., v. **32**, p. 577, 1834.
- [25] Dimitriev, Y.; Bart, J. C.; Ivanova, I.; Dimiotrov, V. Z. Anorg. Allg. Chem., v. **562**, p. 175-185, (1988).
- [26] Stanworth, J. E. *Tellurite glasses*. Nature, London, v. **169**, n. 4301, p. 581-582, (1952).
- [27] Stanworth, J. E. *Tellurite glasses*. Journal of the Society of Glass Technology, Chapelton, v. **38**, p. 425, (19549).
- [28] Komatsu, T.; Kim, H. G.; Shioya, K.; Matusita, K.; Tanaka, K.; Hirao, K. *Transparent tellurite-based glass-ceramics with second harmonic generation*. Journal Non-Crystalline Solids, v.**208**, p. 303-307, (1996).
- [29] Shankar, M. V.; Varma, K. B. R. *Dielectric and optical properties of surface crystallized TeO₂-LiNbO₃ glasses*. Journal Non-Crystalline Solids, v.**243**, p. 192-203, (1999).
- [30] Dutton, W. A.; Cooper, W. C. *The oxides and oxyacids of tellurium*. Chemical Reviews, v. **66**, p. 657-674, (1966).
- [31] J. S. Wang, E. M. Vogel, E. Snitzer. *Tellurite glass: a new candidate for fiber devices*. Opt. Mater., vol. **3**, p. 187-203, (1994).
- [32] Murugan, G. S.; Ohishi, Y. *TeO₂-BaO-SrO-Nb₂O₅ glasses: a new glass system for waveguide devices applications*. Journal of Non-crystalline Solids, Oxford, v.**341**, n. 1-3, p. 86-92, (2004).
- [33] Tanaka, K. et al. *Second harmonic generation in electrically poled Li₂O-Nb₂O₅-TeO₂ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam, v. **185**, n. 1-2, p. 123-126, (1995).

- [34] Nasu, H. et al. *3rd harmonic-generation from $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam, v. **124**, n. 2-3, p. 275-277, (1990).
- [35] EL-Mallawany, R. *Tellurite glasses part 1: elastic properties*. Materials Chemistry and Physics, Lausanne, v. **53**, n. 2, p. 93-120, (1998).
- [36] Munemura, H. et al. *Network structure of $\text{M}_2\text{O-TeO}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{NaLi}_{0.62}, \text{Na}_{0.38}$) glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam, v. **293**, p. 700-704, (2001).
- [37] Noguera, O. et al. *Vibrational and structural properties of glass and crystalline phase of TeO_2* . Journal of Non-Crystalline Solids, Amsterdam, v. **330**, n. 1-3, p. 50-60, (2003).
- [38] Pernice, P., et al., *Crystallization of the $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2 \text{SiO}_2$ glass: evidences for existence of bulk nanocrystalline structure*. Journal of Non-Crystalline Solids, (2000). **275(3)**: p. 216-224.
- [39] Golubev, N.V., et al., *Nanosized structural transformation and nonlinear optical properties of lithium niobium germanate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, (2008). **354(17)**: p. 1909-1914.
- [40] Mizuno, S., et al., *Formation of nano-particle structures induced by ultraviolet laser irradiations in $\text{KNbO}_3\text{-TeO}_2$ glass*. Journal of the Ceramic Society of Japan, (2006). **114(1327)**: p. 293-295.
- [41] Narazaki, A., Tanaka, K., Hirao, K., *Poling-induced Crystallization of tetragonal BaTiO_3 and enhancement of optical second-harmonic intensity in $\text{BaO-TeO}_2\text{-TiO}_2$ glass system*. V **75** n 21 (1999).
- [42] Narazaki, A., Tanaka, K., Hirao, K., *Optical Second-order nonlinearity of transparent glass-ceramics containing BaTiO_3 precipitated via surface crystallization*. Journal of Materials Research. V **14** n 9 (1999).
- [43] Tanaka, K., Kuroa, H., Narazaki, A., Hirao, K., Soga, N., *Second harmonic geration in BaTiO_3 film crystallized on tellurite glass surface*. Journal of Materials Science Letters **17(1998)** 1063-1065.
- [44] J. Shirane. *Ferroelectric crystals*. Ed. Dover Publications Inc. New York. (1993). pp. 108-215.
- [45] M. H. Frey, D. A. Payne. *Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate*. The American Physical Society, physical review. Vol. **54**. (1996). pp. 3158-3168.
- [46] L. M. Levinson. *Electronic ceramics: properties, devices and applications*. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. (1988). pp. 191-274.

- [47] R. C. Buchanan. *Ceramic materials for electronics*. 3a. ed. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. 2004. pp. 141- 206.
- [48] G. Cao. *Nanostructures & Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Ed. Imperial College Press. London. (2004). pp. 126-357.
- [49] B. D. Cullity. *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley publishing company, (1956).
- [50] M. F. Perutz: *How W. L. Bragg Invented X-ray Analysis: a lecture given at the Royal institution in London on February 1990*, in celebration of the centenary of Bragg's birth on 31 de March 1890. Acta Cryst. A46: 633; (1990).
- [51] Mirtha Pillaca Quispe, *Tesis de Licenciatura*, UNMSM, Lima, Perú, (2011).
- [52] B. R. Judd. *Optical absorption intensities of rare earth ions*. Phys. Rev., vol. **127**, (1962).
- [53] G. S. Ofelt. *Intensities of crystal spectra of rare earth ions*. J. Chem. Phys., vol. **37**, (1962).
- [54] Brian G. Wybourne, *Properties of Rare Earths*, Interscience Publishers John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney (1965).
- [55] W. T. Carnall, H. Crosswhite, H. M. Crosswhite *In energy level structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF₃*. Chemistry division, Argonne national laboratory (Argonne, IL, USA), Special report, (1977).
- [56] R.S. Quimby, W.J. Miniscalco, *Modified Judd-Ofelt technique and application to optical transitions in Pr⁺³ doped glass* Phys, **75**, (1994).
- [57] PAIVA, Manoel. *Resolução de um sistema linear através de determinantes: Teorema de Cramer*. In: PAIVA, Manoel. Matemática 2. 1 ed. São Paulo: Moderna, (1995).p. 129-131.
- [58] CAPEK, P. et al. *Effect of divalent cations on properties of Er³⁺ -doped silicate glasses*. Opt. Mater. v. **27**, p. 331-336. (2004).
- [59] EHRMANN, P. R. et al. *Neodymium fluorescence quenching by hydroxyl groups in phosphate laser glasses*. J. Non-Cryst. Solids, v. **349**, p. 105-114. (2004).
- [60] G. F. Imbusch y B. Henderson *Optical spectroscopy of inorganics solids*. Clarenton press Oxford , (1989).
- [61] Gorller-Walrand, Christiane and Binnemans, Koen. *Spectral intensities of f-f transitions*. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Karl A. North-Holland: Gschneidner, Jr., and LeRoy Eyring, eds., (1998). v. **25**, p. 101-264.
- [63] G. H. Dieke; H. M. Crosswhite; *Applied Optics* 2, **675** (1963).

- [64] G.S. Murugan, K.B.R. Varma, Y. Takahashi, T. Komatsu, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 4019.
- [65] T. Fujiwara, R. Ogawa, Y. Takahashi, Y. Benino, T. Komatsu, J. Nishii, Phys. Chem. Glasses **43C** (2002) **213**.
- [66] K. Naito, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu. *Judd-Ofelt of Er^{+3} in transparente TeO₂-based nanocrystallized glasses*. Solid State Communications **131** (2004) 289-294.
- [67] C.K. Jorgensen, R. Reisfeld, J. Less-Common Met. **93** (1983) 107.
- [68] S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga, T Hanada, Phys. Ver. **B46** (1992-I) 3305.