

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CAMILA PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS VÍTREOS E
FILMES FINOS FLEXÍVEIS CONTENDO TELÚRIO PARA APLICAÇÃO EM
FOTÔNICA**

ALFENAS/MG

2016

CAMILA PEREIRA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS VÍTREOS E
FILMES FINOS FLEXÍVEIS CONTENDO TELÚRIO PARA APLICAÇÃO EM
FOTÔNICA**

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade
Federal de Alfenas como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química. Área de concentração:
Química Inorgânica
Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier
Co-Orientadora: Profa. Dra. Fábيا Castro Cassanjes

ALFENAS/MG

2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Pereira, Camila.

Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica / Camila Pereira. -- Alfenas/MG, 2016.
195 f.

Orientador: Gaël Yves Poirier

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2016.
Bibliografia.

1. Vidro. 2. Materiais óticos. 3. Elementos da Série dos Lantanoides.
4. Filmes finos. 5. Óptica e Fotônica. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD-546

CAMILA PEREIRA

"Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica"

A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 16/12/2016

Prof. Dr. Gael Yves Poirier
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: Marcelo G. Vivas

Profa. Dra. Tania Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: Tania Regina Giraldi

Profa. Dra. Andrea Stucchi de Camargo
Alvarez Bernardez
Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Assinatura: Andrea Camargo

Prof. Dr. Danilo Manzani
Instituição: Universidade Estadual Paulista -
UNESP

Assinatura: Danilo Manzani

Dedico este trabalho aos meus pais, minha irmã e minha Livinha que estiveram comigo nesta caminhada acreditando no meu sonho e não medindo esforços para que ele se realizasse.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Gaël Poirier, por estes 9 anos de orientação, por tudo que me ensinou sobre a Química de vidros, pelo otimismo sempre presente nas nossas discussões, pelas oportunidades proporcionadas, pela paciência com meu jeito “desesperado” de ser e pela grande amizade. Agradeço por ter sido este grande orientador que me guiou desde 2007, sem ficar me cobrando o tempo todo vale ressaltar, a um futuro que vivo hoje plenamente realizada. Com as suas aulas de Química Geral, Química Inorgânica Avançada, Vidros e Vitrocerâmicas e Materiais para Fotônica pude descobrir o que realmente queria fazer em minha carreira profissional, ensinar sendo professora e aprender mais sendo pesquisadora, você é um exemplo de como fazer os dois da forma mais eficiente que já vi.

A minha Co-orientadora Profª. Dra. Fábيا Castro Cassanjes, por todos os ensinamentos sobre vidros teluritos, pelas conversas, pela dedicação nesta orientação à distância que foi um sucesso e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Sidney Ribeiro e Dra Silvia Santagneli pela ótima recepção no Instituto de Química de Araraquara durante o tempo que trabalhei no Laboratório de Materiais Fotônicos. Sou muito orgulhosa por fazer parte do time dos Fotônicos. Agradeço também ao Prof. Dr. Edson Pecoraro pela ajuda no decorrer do trabalho. Não posso deixar de lembrar de todos os colegas de grupo em Araraquara (Karina, Danilo, Fernando, Rafael Miguel, Molíria, Laís Galvão, Gustavo) que me ajudaram nos equipamentos e discussão de resultados bem como na minha “adaptação” na cidade da laranja.

Aos técnicos e demais funcionários do Instituto de Química de Araraquara que me ajudaram nas dificuldades e me trataram muito bem durante o tempo que estive por lá.

A todos os professores do Instituto de Química da UNIFAL-MG por proporcionarem a minha formação na graduação, mestrado e doutorado. Aos técnicos e funcionários que contribuíram de forma indireta neste trabalho, indo desde os cafézinhos na cozinha até realização de análises. Às funcionárias do Programa de Pós graduação em Química da UNIFAL-MG por me aguentar tirando dúvidas a todo o tempo.

Aos meus colegas do Laboratório Interdisciplinar de Química, pelo companheirismo e amizade. Aos meus colegas do laboratório de Poços de Caldas, Lia, Cristiano e Juliana que foram meus companheiros nesta última etapa do doutorado. Queria agradecer principalmente

a Lia que foi minha companheira de viagens, pelas discussões de resultados, ajudas no laboratório e troca de experiências.

Às minhas amigas das antigas Gabbys, Talita, Iara e Ariadne pelo companheirismo e amizade durante estes muitos anos.

Ao meu namorado Filippo, que mesmo chegando no meio da luta do doutorado foi imprescindível para a finalização deste trabalho, me incentivando nas idas e vindas de Araraquara quando eu estava começando a vida docente.

Ao Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de São Paulo, campus São João da Boa Vista, instituição na qual sou professora efetiva. Agradeço todo apoio e incentivo prestado a minha capacitação, proporcionando o afastamento que foi de suma importância para a finalização deste belo trabalho.

Aos meus pais, minha irmã e minha sobrinha pelo amor, força e paciência pelas minhas idas e vindas de Alfenas, Araraquara e São João da Boa Vista. Obrigado por investirem e acreditarem no meu sonho.

A CAPES, pela bolsa concedida, no período de agosto de 2012 à abril de 2015.

A UNIFAL-MG, CNPq, e FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

“A esperança é o único sentimento mais forte que o medo”

RESUMO

A proposta principal desta tese foi o desenvolvimento de novas composições vítreas teluritos e teluretos para obtenção de materiais amorfos úteis para fotônica. Primeiramente foram explorados novos sistemas binários e ternários baseados em TeO_2 , Sb_2O_3 e GeO_2 , contendo fluoreto de chumbo para obtenção de vidros termicamente e quimicamente estáveis. Estas composições vítreas foram caracterizadas utilizando técnicas tradicionais no estudo de materiais não-cristalinos como Análise Térmica (DSC), espectroscopia vibracional (IV e Raman) e espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Os resultados obtidos por análise térmica permitiram a determinação das temperaturas características, que podem ser utilizadas para avaliar a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização. As investigações estruturais por espectroscopia vibracional, eletrônica e luminescência de Eu^{3+} utilizado como sonda estrutural foram fundamentais para avaliar as mudanças estruturais na rede vítrea em função da composição. Estudos de luminescência de íons terras raras para amostras dopadas com Er^{3+} , codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e dopadas com Eu^{3+} em composições mais promissoras também foram realizados com o intuito de investigar o efeito da composição na propriedade de emissão em comprimento de onda de interesse para aplicação em dispositivos ópticos. Uma outra linha de pesquisa desta tese foi a preparação de filmes finos em substratos flexíveis (celulose e fibroína), a partir da evaporação por diferentes técnicas de vidros calcogenetos com propriedades fotossensíveis já descritas na literatura. Neste caso, estudou-se a composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ já estabelecida para armazenamento de dados em CDs e DVDs. Também foram obtidos filmes finos a partir das composições de vidros óxidos estudados neste trabalho de doutorado. Esta linha do trabalho permitiu a obtenção de um material totalmente novo, inédito e flexível.

Palavras-chave: Vidros. Óptica. Lantanídeos. Filmes. Calcogenetos. Fotônica.

ABSTRACT

The main purpose of this thesis has been the development of new tellurite and telluride vitreous compositions to obtaining useful amorphous materials for optics. First new binary and ternary systems based on TeO_2 , GeO_2 , Sb_2O_3 and PbF_2 were explored in order to prepare thermally and chemically stable vitreous compositions. These glasses were characterized using traditional techniques in the study of non-crystalline materials such as thermal analysis (DSC), vibrational spectroscopy (Raman and IR) and electronic spectroscopy in the ultraviolet, visible and near infrared spectral regions. The results of thermal analysis allowed the determination of the characteristic temperatures, which can be used to evaluate the thermal stability of the glass against crystallization. Structural investigations by electronic and vibrational spectroscopy, used as a structural probe were useful to assess the structural changes in the vitreous network according to the composition. Luminescence studies of glass samples doped with Er^{3+} , codoped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and doped with Eu^{3+} , in the most promising compositions were also conducted in order to investigate the effect of composition on optical properties in wavelengths of interest for application as optical devices. Another research line in this thesis was the preparation of thin films on flexible substrates (cellulose and fibroin) from diverse evaporation techniques of chalcogenide glasses with photochromic properties already described in the literature, which in this case was the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ composition already established for data storage on CDs and DVDs. Thin films were also obtained from the compositions of oxide glasses studied in this work resulting in new flexible thin films with interesting optical properties.

Key words: Glass. Optics. Lanthanides. Films. Chalcogenides. Photonics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Curva de atenuação de fibra de SiO_2 e bandas da janela de telecomunicações.....	22
Figura 2-	Diagrama de volume versus temperatura: Diferenças entre um sólido cristalino e sólido não cristalino.....	24
Figura 3-	Esquema dos arranjos atômicos de um cristal e um vidro.....	25
Figura 4-	Micrografia de uma vitrocerâmica.....	26
Figura 5-	Ilustração de (a) Gangorra TeO_4 , (b) gangorra distorcida TeO_{3+1} e pirâmide trigonal TeO_3	29
Figura 6-	Estruturas dos polimorfos de Sb_2O_3 : a) Cúbico, b) ortorrômbico.....	32
Figura 7-	Microestados do átomo de carbono.....	37
Figura 8-	Níveis de energia da configuração $4f^n$ dos íons terras raras.....	39
Figura 9-	Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0 .	40
Figura 10-	Níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , demonstrando a transferência de energia entre os níveis $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e $^4I_{11/2}$ do Er^{3+}	42
Figura 11-	Níveis de energia dos íons Eu^{3+}	43
Figura 12-	Curva Típica de um DSC para uma amostra vítrea com as temperaturas características.....	53
Figura 13-	Espectro de transmissão para diversas composições vítreas.....	55
Figura 14-	Espalhamento Raman Stokes (a) anti-Stokes (b).....	59
Figura 15-	Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para a) um vidro e b) cristal.....	61
Figura 16-	Penetração do feixe de elétron durante uma medida de microscopia eletrônica de varredura.....	65
Figura 17-	Diagrama binário para o sistema TeO_2 - Sb_2O_3	67
Figura 18-	Diagrama ternário para o sistema vítreo TeO_2 - Sb_2O_3 - WO_3	68
Figura 19-	Diagrama ternário para o sistema vítreo TeO_2 - Sb_2O_3 - Nb_2O_5	68
Figura 20-	Diagrama ternário para o sistema vítreo TeO_2 - Sb_2O_3 - GeO_2	69
Figura 21-	Diagrama ternário para o sistema vítreo TeO_2 - GeO_2 - PbF_2	69
Figura 22-	Difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema binário TeO_2 - Sb_2O_3 - GeO_2	72

Figura 23-	Curvas DSC das amostras vítreas na forma de pó do sistema binário TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	75
Figura 24-	Espectros de Infravermelho das amostras do sistema vítreo TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ - GeO ₂	77
Figura 25-	Espectros de Espalhamento Raman das amostras do sistema vítreo TeO ₂ - Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	79
Figura 26-	Espectros De Absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras no sistema TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	81
Figura 27-	Coefficiente de absorção em função da energia da radiação incidente na ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras no sistema TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	82
Figura 28-	Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu ³⁺ variando a concentração de GeO ₂ , com emissão fixada em 612 nm.....	83
Figura 29-	Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu ³⁺ variando a concentração de GeO ₂ , com excitação fixada em 393 nm.....	85
Figura 30-	Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu ³⁺ variando a concentração de GeO ₂ , com excitação fixada em 494 nm.....	86
Figura 31-	Curvas de decaimento radiativo em função do tempo dos vidros estudados.....	86
Figura 32-	Varição do logaritmo neperiano da intensidade lnI em função do tempo para as amostras dopadas com Eu ³⁺	87
Figura 33-	Espectros de excitação dos vidros codopados da emissão em 1533 nm...	90
Figura 34-	Espectros de emissão sobrepostos dos vidros codopados com excitação em 980nm.....	91
Figura 35-	Espectros de emissão na região de 800 à 1700 nm com excitação em 520 nm.....	92
Figura 36-	Espectros de excitação com emissão fixada em 1533 nm para amostras do sistema TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	93
Figura 37-	Espectros de emissão na região de 1400 à 1700nm com excitação em 980 nm.....	94
Figura 38-	Curvas de decaimento radiativo em função do tempo das amostras xGeErYb para excitação em 520nm.....	95

Figura 39-	Curvas de decaimento radiativo em função do tempo das amostras xGeErYb para excitação em 980nm.....	96
Figura 40-	Espectros de absorção para as amostras xGe dopadas somente com Er ₂ O ₃	98
Figura 41-	Espectros de conversão ascendente de energia dos vidros no sistema TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	102
Figura 42-	Espectros de conversão ascendente de energia para a amostra 60 Ge com diferentes potências.....	103
Figura 43-	Cálculo do valor de número de fótons envolvidos na conversão ascendente de energia para a amostra vítrea 60Ge.....	104
Figura 44-	Representação dos níveis de energia e processo de absorção de fótons para o fenômeno de conversão ascendente de energia.....	105
Figura 45-	Difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema binário TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	109
Figura 46-	Curvas DSC das amostras vítreas na forma de pó do sistema binário TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	110
Figura 47-	Variação da Tg com a concentração de PbF ₂	112
Figura 48-	Espectros de Infravermelho das amostras do sistema vítreo TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	113
Figura 49-	Espectros de Espalhamento Raman das amostras do sistema vítreo TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	115
Figura 50-	Deconvolução das bandas relacionadas à conversão das unidades TeO ₄ em TeO ₃ , banda 1: TeO ₄ e banda 2 e 3 TeO ₃	115
Figura 51-	Difratogramas de raios X das amostras xPb totalmente cristalizadas por tratamento térmico e padrões obtidos a partir da base de dados ICSD.....	117
Figura 52-	Espectros de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.....	118
Figura 53-	Coefficiente de absorção em função da energia da radiação incidente na ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras no sistema TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	119
Figura 54-	Coefficiente de absorção em função da energia da radiação na região do infravermelho distante das amostras no sistema TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	120

Figura 55-	Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com emissão fixada em 612 nm.....	121
Figura 56-	Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com excitação fixada em 393 nm.....	122
Figura 57-	Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com excitação fixada em 464 nm.....	123
Figura 58-	Curvas de decaimento de radiativo em função do tempo para os vidros estudados.....	125
Figura 59-	Espectros de excitação dos vidros codopados da emissão em 1534 nm...	128
Figura 60-	Espectros de emissão sobrepostos dos vidros codopados com excitação em 980nm.....	128
Figura 61-	Espectros de emissão na região de 800 à 1700 nm com excitação em 520 nm.....	130
Figura 62-	Espectros de excitação de 400 a 1000 nm com emissão fixada em 1533 nm.....	131
Figura 63-	Espectros de emissão na região de 1400 à 1700 nm com excitação em 980 nm.....	132
Figura 64-	Curvas de decaimento de radiativo em função do tempo para os vidros estudados dopados com Er^{3+}	133
Figura 65-	Curvas de decaimento de radiativo em função do tempo para os vidros estudados codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	134
Figura 66-	Espectros de absorção para as amostras xPb dopadas somente com Er_2O_3	137
Figura 67-	Espectros de conversão ascendente de energia dos vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$	140
Figura 68-	Espectros de conversão ascendente de energia para a amostra 20 Pb com diferentes potências.....	141
Figura 69-	Cálculo do valor de número de fótons envolvidos na conversão ascendente de energia para a amostra vítrea 20Pb.....	142
Figura 70-	Fechamento de ampola de quartzo, fusão em rock furnace e vidro $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ preparado.....	145
Figura 71-	Esquema do processo de evaporação por feixe de elétrons.....	146
Figura 72-	Filmes finos obtidos pelas condições 1 e 2.....	147

Figura 73-	Difratogramas de raios X dos filmes sobre placa de vidro obtidos pela condição 1 e 2.....	148
Figura 74-	Imagens da secção transversal dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos pela condição 1.....	149
Figura 75-	Imagens da secção transversal dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos pela condição 2.....	150
Figura 76-	Imagens da superfície dos filmes em celulose e fibroína obtidos pela condição 1.....	151
Figura 77-	Imagens da superfície dos filmes em celulose e fibroína obtidos pela condição 2.....	151
Figura 78-	Esquema representativo das porcentagens em massa teórica para os filmes.....	151
Figura 79-	Resultados obtidos das proporções elementares dos filmes obtidos.....	152
Figura 80-	Alvo e filmes obtidos por evaporação por <i>sputtering</i>	153
Figura 81-	Difratogramas de raios X dos filmes sobre placa de vidro obtidos por <i>sputtering</i>	154
Figura 82-	Imagens da secção transversal dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos por <i>sputtering</i>	155
Figura 83-	Imagens da superfície dos filmes em celulose e fibroína obtidos por <i>sputtering</i>	156
Figura 84-	Resultados obtidos das proporções elementares dos filmes obtidos.....	157
Figura 85-	Imagens dos filmes sobre celulose irradiados com diferentes potências...	158
Figura 86-	Espectros raman para filme GST sobre celulose, obtidos a diferentes potencias de laser.....	158
Figura 87-	Imagens dos filmes sobre fibroína irradiados com diferentes potências...	159
Figura 88-	Espectros raman para filme GST sobre fibroína, obtidos a diferentes potencias de laser.....	159
Figura 89-	Difratogramas de raios X das amostras tratadas térmicamente com identificação de fases.....	161
Figura 90-	Espectros de espalhamento raman das amostras tratadas termicamente....	162
Figura 91-	Espectro na região UV-VIS-NIR do filme $Ge_2Sb_2Te_5$	163

Figura 92-	Filmes finos sobre substrato de celulose bacteriana e placa de vidro obtidos a partir da composição vítrea 70%TeO ₂ -10%GeO ₂ -20%PbF ₂ em diferentes tipos de condições.....	166
Figura 93-	Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR dos filmes obtidos por diferentes condições.....	167
Figura 94-	Filmes tratados termicamente a 300°C por diferentes tempos.....	168
Figura 95-	Difratogramas de raios X das amostras tratadas termicamente à 300°C....	169
Figura 96-	Espectros de espalhamento Raman das amostras tratadas termicamente, filme sobre celulose, filme sobre fibroína, vidro base e padrões metálicos.....	170
Figura 97-	Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR das amostras tratadas..	171
Figura 98-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 3 horas.....	172
Figura 99-	Coefficiente de absorção em função da energia da radiação incidente na ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras para os filmes 20Pb.....	173
Figura 100-	Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras sem tratamento térmico, tratada a 30 e 80 minutos.....	174

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Condições para cada tipo de medida de luminescência realizadas nas amostras.....	64 57
Tabela 2-	Relação das composições e seus aspectos visuais.....	71
Tabela 3-	Composição, temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras que foram feitas análises de DSC na forma de pó do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$	75
Tabela 4-	Tempos de vida para emissão em 612nm com excitação em 393nm para as amostras xGe.....	88
Tabela 5-	Comparação de valores de intensidade de emissão na região de 1,5 μm	94
Tabela 6-	Valores de tempos de vida para emissão em 1,5 μm com excitação em 520nm.....	97
Tabela 7-	Valores de tempos de vida para emissão em 1,5 μm com excitação em 980nm.....	97
Tabela 8-	Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 20Ge.....	99
Tabela 9-	Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 40Ge.....	99
Tabela 10-	Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 80Ge.....	100
Tabela 11-	Probabilidade de transição, tempo de vida radiativo calculado e experimental e eficiência quântica para as amostras xGe para a emissão em 1530 ($^4\text{I}_{13/2}$) com excitação em 520nm.....	101
Tabela 12-	Relação das composições e seus aspectos visuais sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$	108
Tabela 13-	Composição, temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras que foram feitas análises de DSC na forma de pó do sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$	111
Tabela 14-	Área das bandas provenientes da deconvolução.....	116

Tabela 15-	Razão da intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras com Eu^{3+} , variando a concentração de PbF_2 para os espectros obtidos com excitação em 393nm.....	124
Tabela 16-	Tempos de vida para emissão em 612nm para as amostras xPb.....	125
Tabela 17-	Valores de probabilidade, tempos de vida calculados e experimentais e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras xPb, considerando a excitação em 393nm.....	126
Tabela 18-	Comparação de valores de intensidade de emissão na região de 1,5 μm para as amostras codopadas e monodopada.....	132
Tabela 19-	Valores de tempos de vida para emissão em 1,5 μm com excitação em 520nm para amostras dopadas com Er^{3+}	134
Tabela 20-	Valores de tempos de vida para emissão em 1,5 μm com excitação em 520nm para amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	134
Tabela 21-	Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 5Pb.....	137
Tabela 22-	Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 10Pb.....	138
Tabela 23-	Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 20Pb.....	138
Tabela 24-	Probabilidade de transição, tempo de vida radiativo calculado e experimental e eficiência quântica para as amostras xPb para a emissão em 1530 (${}^4I_{13/2}$) com excitação em 520nm.....	139
Tabela 25-	Espessura dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2.....	150
Tabela 26-	Espessura dos filmes obtidos por sputtering.....	155
Tabela 27-	Composição dos filmes estudados obtidas por EDS.....	175

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	INTRODUÇÃO GERAL.....	21
1.2	DEFINIÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS.....	23
1.3	HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS TELURITOS.....	26
1.4	ESTRUTURA DOS VIDROS TELURITOS.....	28
1.5	HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS A BASE DE Sb_2O_3 e GeO_2	29
1.6	ESTRUTURA DOS VIDROS A BASE DE Sb_2O_3 e GeO_2	32
1.7	VANTAGEM DA ADIÇÃO DE FLUORETOS DE METAIS PESADOS EM VIDROS.....	33
1.8	LUMINESCÊNCIA DE ÍONS LANTANÍDEOS.....	34
1.9	CÁLCULOS DE JUDD-OFELT.....	43
1.10	FILMES FINOS E COMPOSIÇÃO FOTOSSENSÍVEL $Ge_2Sb_2Te_5$	47
2	OBJETIVOS.....	50
2.1	OBJETIVOS GERAIS.....	50
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	50
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.....	52
3.1	ANÁLISE TÉRMICA.....	52
3.1.1	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	52
3.1.2	Caracterizações térmicas realizadas nas amostras.....	54
3.2	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL.....	54
3.2.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	54
3.2.2	Espectroscopia de espalhamento RAMAN.....	57
3.2.3	Caracterizações estruturais realizadas nas amostras.....	59
3.3	ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA ATÉ O VISÍVEL.....	59
3.3.1	Caracterizações espectroscópicas realizadas nas amostras.....	60
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	61
3.4.1	Caracterização por difração de raios X das amostras.....	62
3.5	FOTOLUMINESCÊNCIA.....	62
3.5.1	Caracterizações por fotoluminescência realizadas nas amostras.....	63

3.6	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	64
3.6.1	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e EDS dos materiais.....	66
4	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS NO SISTEMA TeO₂-Sb₂O₃-GeO₂.....	67
4.1	PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	70
4.2	SISTEMA VÍTREO TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	70
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	72
4.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	73
4.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂ POR ESPECTROSCOPIA INFREVERMELHO.....	76
4.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	78
4.7	ESTUDO DA REGIÃO DE TRANSPARÊNCIA DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	80
4.8	LUMINESCÊNCIA DO EU ³⁺ UTILIZADO COMO SONDA ESTRUTURAL NO SISTEMA TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	82
4.8.1	Tempos de vida do íon Eu³⁺ nas composições estudadas.....	85
4.9	DISCUSSÃO ESTRUTURAL NO SISTEMA TeO ₂ -Sb ₂ O ₃ -GeO ₂	88
4.10	ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES NOS VIDROS DOPADOS COM 0,1% Er ³⁺ E 0,5% Yb ³⁺	89
4.10.1	Comparação das propriedades luminescentes nos vidros dopados somente com 0,1% Er₂O₃.....	93
4.10.2	Tempos de vida amostras codopadas Er³⁺/Yb³⁺ para emissão em 1,5 em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	95
4.10.3	Cálculos de Judd-Ofelt.....	97
4.10.4	Estudo de conversão ascendente de energia para as amostras codopadas com 0,1% Er₂O₃ e 0,5% Yb₂O₃.....	101

4.11	CONCLUSÃO.....	105
5	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS NO SISTEMA	
	TeO₂-GeO₂-PbF₂.....	107
5.1	PREPARAÇÃO DOS VIDROS.....	107
5.2	SISTEMA VÍTREO TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	107
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ - GeO ₂ -PbF ₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	108
5.4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ - GeO ₂ -PbF ₂ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	109
5.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ - GeO ₂ -PbF ₂ POR ESPECTROSCOPIA INFREVERMELHO.....	112
5.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO ₂ - GeO ₂ -PbF ₂ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	113
5.7	ESTUDO DAS FASES CRISTALIZADAS PELO TRATAMENTO DAS AMOSTRAS VÍTREAS NO SISTEMA TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	116
5.8	ESTUDO DA REGIÃO DE TRANSPARÊNCIA DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	117
5.9	LUMINESCÊNCIA DO EU ³⁺ UTILIZADO COMO SONDA ESTRUTURAL NO SISTEMA TeO ₂ -GeO ₂ -PbF ₂	120
5.9.1	Tempos de vida do íon Eu³⁺ nas composições estudadas.....	124
5.9.2	Cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Eu³⁺.....	125
5.10	ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES NOS VIDROS DOPADOS COM 0,1% Er ³⁺ E 0,5% Yb ³⁺	126
5.10.1	Comparação das propriedades luminescentes nos vidros dopados somente com 0,1% Er₂O₃.....	130
5.10.2	Tempos de vida amostras dopadas com Er³⁺ e codopadas Er³⁺/Yb³⁺ para emissão em 1,5µm com excitação em 520nm.....	132
5.10.3	Cálculos de Judd-Ofelt.....	135
5.10.4	Estudo de conversão ascendente de energia para as amostras codopadas com 0,1% Er₂O₃ e 0,5% Yb₂O₃.....	139
5.11	CONCLUSÃO.....	143

6	PARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE CALCOGENETOS OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS E SPUTTERING POR PLASMA DE ARGÔNIO EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS DE CELULOSE E FIBROÍNA.....	144
6.1	PREPARAÇÃO DO VIDRO CALCOGENETO FOTOSSENSÍVEL $Ge_2Sb_2Te_5$ PARA EVAPORAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS..	144
6.2	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SOBRE CELULOSE E FIBROÍNA A PARTIR DO VIDRO CALCOGENETO FOTOSSENSÍVEL $Ge_2Sb_2Te_5$ OBTIDO ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS.....	145
6.2.1	Investigações realizadas com condições diferentes de evaporação.....	146
6.2.2	Caracterização dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2 por difração de raios X.....	147
6.2.3	Caracterização dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2 por microscopia eletrônica de varredura e determinação de estequiometria por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	149
6.3	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SOBRE CELULOSE E FIBROINA A PARTIR DO VIDRO CALCOGENETO FOTOSSENSÍVEL $Ge_2Sb_2Te_5$ OBTIDO ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO POR SPUTTERING POR PLASMA DE ARGÔNIO.....	153
6.3.1	Caracterização dos filmes obtidos por sputtering por difração de raios X...	154
6.3.2	Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura e determinação da estequiometria por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	155
6.3.3	Estudos de gravação nos filmes $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) obtidos.....	157
6.4	CONCLUSÃO.....	163
7	CAPÍTULO 7: PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS BASEADOS NA COMPOSIÇÃO 70%TeO_2-10%GeO_2-20%PbF_2..	165
7.1	PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES A PARTIR DA COMPOSIÇÃO 70% TeO_2 -10% GeO_2 -20% PbF_2 OBTIDOS ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS.....	165

7.1.1	Investigações realizadas com condições diferentes de evaporação e caracterização dos filmes.....	165
7.2	CONCLUSÃO.....	176
8	CONCLUSÃO GERAL.....	177
	REFERÊNCIAS.....	179
9	APÊNDICE.....	190

1 INTRODUÇÃO

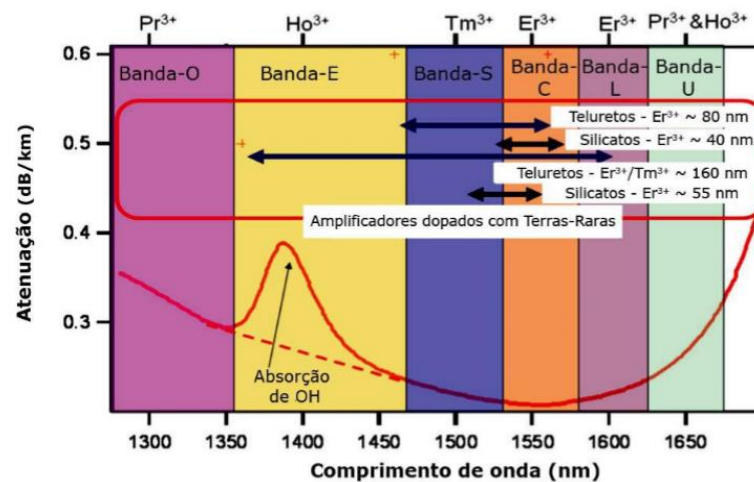
Esta seção apresenta o embasamento teórico e a revisão de literatura relacionada às características dos materiais que foram estudados.

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Um dos grandes problemas tecnológicos atuais está relacionado à transmissão de informações. A demanda de dados a serem transmitidos cresce a cada dia, com isso a necessidade de desenvolvimento de materiais para a fabricação de dispositivos de transmissão de dados vem se tornando mais necessária. As fibras ópticas são muito utilizadas para tal propósito devido à alta velocidade no transporte do sinal, no entanto as fibras ópticas de SiO_2 , possuem a característica de atenuação do sinal transmitido com a distância percorrida, assim é necessário a instalação de amplificadores ópticos ao longo do percurso da fibra óptica, muitas vezes a conexão destes amplificadores nas fibras ópticas é bem complicada e dispendiosa. Na figura 1 está apresentada a curva de atenuação das fibras a base de SiO_2 juntamente com as bandas da janela de telecomunicações.

A química de vidros neste sentido pode atuar no desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas candidatos a fabricação de novas matrizes para a construção de fibras ópticas mais eficientes. Atualmente as fibras ópticas são feitas de vidros a base de SiO_2 , este material possui uma região de atenuação de sinal que está em aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$. Existem íons terras raras que possuem linha de emissão característica em regiões próximas a $1,5 \mu\text{m}$. A figura 1 mostra que matrizes vítreas dopadas com íons terras raras específicos podem atuar na amplificação óptica. Neste contexto foram estudadas nesta tese de doutorado as propriedades fotoluminescentes de vidros dopados com Er^{3+} e codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Figura 1- Curva de atenuação de fibra de SiO₂ e bandas da janela de telecominações.



Fonte: AQUINO, F. T., (2013).

Diversas composições vítreas vêm sendo estudadas envolvendo vidros silicatos, boratos, fosfatos, germanatos, haletos, calcogenetos, teluritos, entre outros. A infinidade de composições a serem exploradas tem estimulado o desenvolvimento de novas aplicações destes novos materiais como a fabricação de dispositivos fotônicos ou até mesmo fibras ópticas.

Em relação às composições vítreas estudadas neste trabalho é possível caracterizá-las em três grupos.

O primeiro relacionado aos vidros teluritos (vidros a base de TeO₂), que são materiais que apresentam altos índices de refração linear e não linear, baixa energia de fônons (energia dos modos vibracionais) e boa estabilidade térmica frente a cristalização

O segundo envolve os vidros a base de Sb₂O₃ que possui boas propriedades ópticas não lineares, magnéticas, elétricas e luminescentes.

Já o terceiro grupo caracteriza os vidros germanatos que possuem grande região de transparência no infravermelho, alto índice de refração, baixa energia de fônons, durabilidade química elevada e boas resistências mecânica e térmica.

Assim a investigação de novos sistemas baseados nestas composições se torna pertinente pois além de gerar trabalhos científicos inéditos na literatura possibilita a preparação e caracterização (térmica, estrutural e luminescente) de materiais promissores para aplicação em fotônica.

Outra linha deste trabalho foi a preparação de filmes finos pela evaporação de vidros sobre substratos flexíveis (celulose bacteriana e fibroína). Estes materiais são novos na literatura e a preparação e caracterização inicial destes surge como um estímulo para o desenvolvimento de filmes com uma aplicação específica. Foram escolhidas duas composições vítreas para a preparação destes filmes.

A primeira foi a composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, que é um vidro calcogeneto com propriedades de gravação consolidadas. Os dispositivos de gravação atuais são baseados nesta composição. Assim a preparação e caracterização de filmes finos flexíveis deste material surge como um estudo inovador podendo dar origem a materiais com aplicação em fotônica. Já a segunda composição de filmes preparados e caracterizados foi a composição 70% TeO_2 -10% GeO_2 -20% PbF_2 , tal proporção foi escolhida com base nas propriedades térmicas e luminescentes dos vidros estudados nesta tese.

Este trabalho de preparação e caracterização destes novos materiais está dividido em 8 seções:

A seção 1 fornece informações a respeito de vidros a base de TeO_2 , Sb_2O_3 , GeO_2 , luminescência de íons terras raras, e filmes finos.

A seção 2 demonstra os objetivos desta tese.

A seção 3 fornece os fundamentos teóricos para as técnicas de caracterização utilizadas.

A seção 4 traz a preparação e caracterização dos vidros no sistema TeO_2 - Sb_2O_3 - GeO_2 .

A seção 5 traz a preparação e caracterização dos vidros no sistema TeO_2 - GeO_2 - PbF_2 .

A seção 6 traz a preparação e caracterização dos filmes finos de composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sobre substratos flexíveis.

A seção 7 traz a preparação e caracterização dos filmes finos de composição 70% TeO_2 -10% GeO_2 -20% PbF_2 sobre substratos flexíveis.

A seção 8 apresenta a conclusão geral sobre o trabalho.

As referências bibliográficas são apresentadas ao final desta tese.

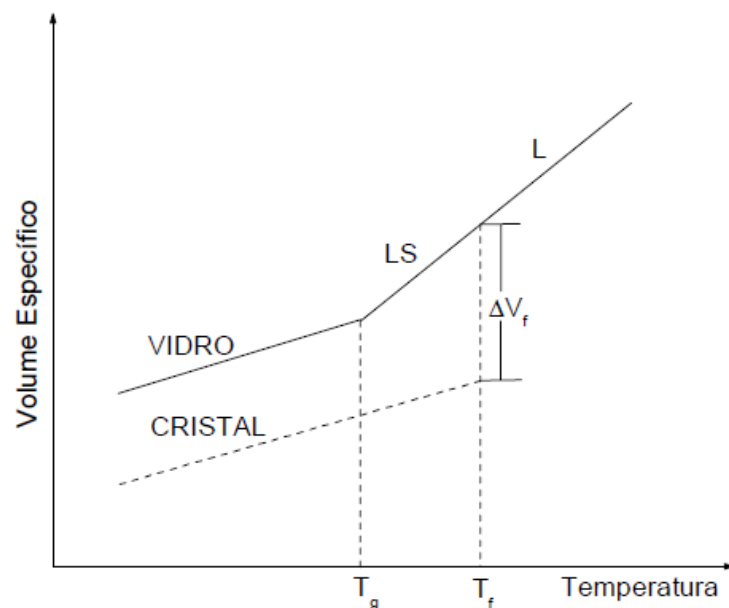
1.2 DEFINIÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS

A palavra vidro é derivada de “vitrium” do latim, termo usado para caracterizar um material transparente e com brilho (2). Existem várias outras definições propostas para o

vidro, mas uma definição que é amplamente aceita é a proposta pela American Society for Testing and Materials (A.S.T.M) que relata que o vidro é um produto inorgânico sólido que foi obtido do resfriamento de uma massa fundida, de modo a evitar a cristalização (3), vale ressaltar que essa definição não leva em consideração os materiais vítreos obtidos pelo processo sol-gel.

De uma forma mais geral pode-se definir vidro como um produto de fusão que foi resfriado até atingir uma condição de rigidez e que é um material sólido, não cristalino e que apresenta o fenômeno de transição vítrea. O ponto chave para a formação de um vidro reside na velocidade de resfriamento da massa fundida e esta afirmativa pode ser demonstrada através do diagrama representado na figura 2.

Figura 2- Diagrama de volume versus temperatura: Diferenças entre um sólido cristalino e sólido não cristalino.



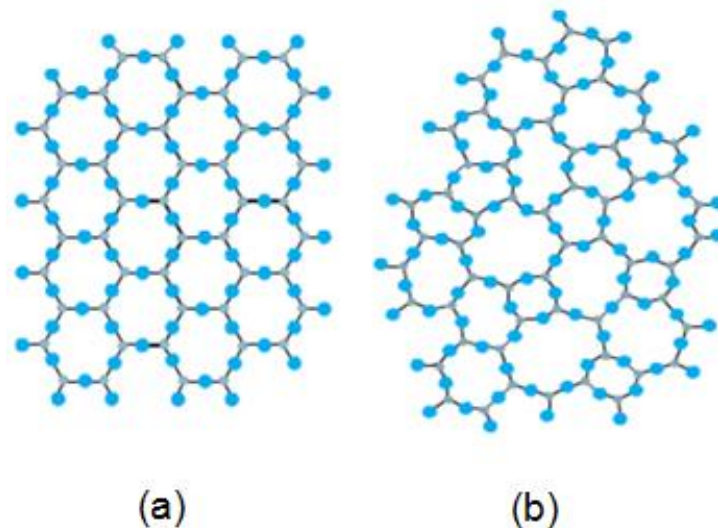
Fonte: ARAÚJO, (1997).

Este diagrama sugere que para a formação de um vidro, a taxa de resfriamento deve ser preferencialmente rápida. Em contrapartida, um resfriamento lento provavelmente levará a formação de um material cristalino, pois os componentes do material terão tempo de se rearranjar em uma estrutura periódica. Sendo assim, pode-se definir que um vidro é um material sólido que não possui periodicidade em sua estrutura.

A análise da figura 2, também permite perceber a presença de uma faixa de temperatura em que ocorre a transição entre o estado sólido (vítreo) e o viscoelástico. A faixa de temperatura em que acontece tal fenômeno é chamada então de temperatura de transição vítrea, mas comumente chamada abreviada Tg.

Portanto, a formação de vidros é muito mais um fenômeno cinético que termodinâmico, e qualquer substância pode formar um vidro, dependendo da velocidade de resfriamento de uma massa fundida. Já de uma maneira geral, o processo reverso chamado devitrificação (ou cristalização) pode ser facilmente induzido por tratamentos térmicos a temperaturas adequadas. Na figura 3 é mostrada a diferença entre a estrutura interna de um vidro (material não cristalino) e a de um cristal.

Figura 3- Esquema dos arranjos atômicos de um cristal e um vidro.



Fonte: ALVES; GIMENEZ; MAZALI, (2001).

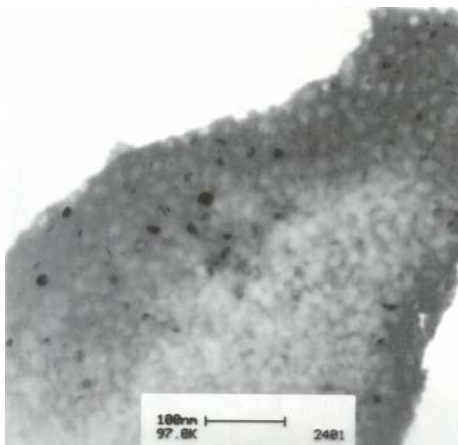
Legenda: (a) Arranjo atômico de um cristal
(b) Arranjo atômico de um vidro

Experimentalmente, podem-se controlar os processos de nucleação e crescimento de determinadas fases cristalinas em uma matriz vítrea. O composto resultante, formado por uma fase cristalina dispersa em uma fase não cristalina (vítreo), é conhecido como vitrocerâmica.

Vitrocerâmicas são, portanto definidas como “produtos policristalinos resultantes da cristalização controlada de vidros” (6), e o aspecto que distingue estes materiais das cerâmicas tradicionais, é justamente o fato que as fases cristalinas são produzidas pelo crescimento de

cristais a partir de uma fase vítrea homogênea. A figura 4 mostra uma micrografia de uma vitrocerâmica.

Figura 4- Micrografia de uma vitrocerâmica.



Fonte: BUENO, (2003).

1.3 HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS TELURITOS

Em 1834, Berzelius (8) 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. Mais tarde, em 1913, Lehner e colaboradores relataram partes da formação vítrea do sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ (9). Em 1952, Stanworth e colaboradores realizaram alguns trabalhos com vidros teluritos, após este período investigações sistemáticas foram realizadas por vários autores nesta época (10-12).

Após estes trabalhos iniciais sobre o óxido de telúrio como formador vítreo, foram reportados na literatura nas décadas de 60, 70 e 80 vários trabalhos envolvendo vidros a base de TeO_2 com diversos óxidos como: Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Na_2O , Ag_2O , CuO , Fe_2O_3 , PbO , WO_3 , MoO_3 , Nb_2O_5 , La_2O_3 , GeO_2 . Foram estudadas as regiões de formação vítrea, aspectos estruturais, propriedades ópticas e elétricas de materiais em sistemas vítreos com vários destes óxidos.

Já na década de 90 observa-se a publicação de mais trabalhos voltados para a aplicação óptica e estudos de cristalização de vidros teluritos tais como:

- Dopagem de matrizes vítreas com íons terras raras e estudo do fenômeno de conversão ascendente de energia (13).
- Investigação de geração de terceiro harmônico para a matriz $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$ (14).
- Investigação de matrizes vítreas para a fabricação de vitrocerâmicas com potencial aplicação em dispositivos ópticos (15).

Nos anos 2000 foram encontrados trabalhos relacionados à elucidação estrutural de matrizes de vidros teluritos, sendo um exemplo o sistema $(\text{TeO}_2)_{1-x}\text{-(Na}_2\text{O)}_x$, onde foram usadas as técnicas de difração de raios X, difração de nêutrons e ressonância magnética nuclear de ^{23}Na (16). Nesta época também foram estudados vidros teluritos contendo haletos, como o sistema $(\text{TeO}_2)_{1-x}\text{-(LiCl)}_x$ e neste trabalho foram feitas caracterizações estruturais, dopagem com Tm_2O_3 e estudo de cinética de cristalização (17).

Trabalhos onde o objetivo era o estudo de vitrocerâmicas a base de TeO_2 são encontrados. Vitrocerâmicas obtidas através de tratamentos térmicos da matriz $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ apresentaram propriedades ópticas não lineares interessantes (18).

Em relação às propriedades ópticas foram encontrados diversos trabalhos relacionados ao índice de refração não linear, fabricação de guias de onda e outros dispositivos fotônicos (19-20). Estudos de luminescência revelam que a simples troca de um componente de um sistema vítreo pode intensificar o fenômeno de conversão ascendente de energia de íons terras raras em uma certa matriz vítrea (21). A dopagem destes materiais com nanopartículas de metais nobres como Au, podem conferir intensificação de luminescência de íons terras raras e das propriedades não lineares. Isto é confirmado no estudo do sistema $\text{TeO}_2\text{-PbO-GeO}_2$ (22).

Atualmente existem muitas publicações voltadas para diversas vertentes da Química de materiais vítreos como: Caracterização térmica, caracterização estrutural, estudo de cristalização e preparação de vitrocerâmicas, luminescência e propriedades ópticas.

Dentro da área de caracterização térmica e estrutural são encontrados estudos nos sistemas $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CdO}$, $\text{TeO}_2\text{-CdF}_2\text{-WO}_3$, $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ (23-25). O intuito destes trabalhos foi encontrar uma ligação entre as propriedades microscópicas (estrutura) com as macroscópicas (propriedades térmicas) e assim poder explicar a influência da adição de diversos compostos a uma matriz vítrea.

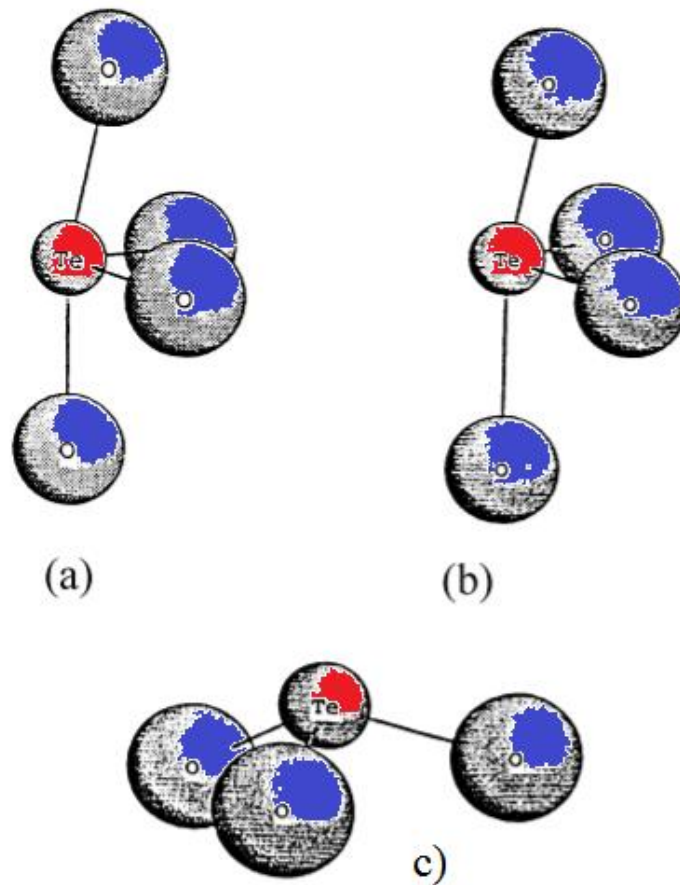
Na vertente de estudo de cristalização, é notada a realização de trabalhos relacionados à cinética de cristalização e estudo de fases cristalinas precipitadas em diversas composições vítreas. Estes estudos acabam por fornecer dados para a fabricação de vitrocerâmicas. Os sistemas vítreos $V_2O_5-Sb_2O_3-TeO_2$ e $V_2O_5-TeO_2-NiO$ foram estudados recentemente neste sentido, o objetivo foi elucidar como a temperatura de transição vítrea varia com a composição (26-27). O recente estudo da vitrocerâmica $ZnF_2-PbO-TeO_2$ dopada com TiO_2 mostrou que este material possui propriedades ferroelétricas e óticas não lineares (28-29).

Ao analisar o histórico de publicações envolvendo os vidros teluritos, pode-se notar que o interesse no estudo de vidros e vitrocerâmicas com esta composição é muito grande, este fato está relacionado às características científicas e tecnológicas referentes a estes materiais, como: baixos pontos de fusão (facilidade na obtenção de vidros), boa estabilidade térmica, alto índice de refração linear e não linear, alta constante dielétrica, excelente transmitância na região do infravermelho, baixa energia dos modos vibracionais (fônons) e boa durabilidade química (30).

1.4 ESTRUTURA DOS VIDROS TELURITOS

O TeO_2 ocorre em duas formas cristalinas, a α TeO_2 (paratelurito) com sistema cristalino tetragonal e a β TeO_2 (telurito) com sistema cristalino ortorrômbico (31). Várias técnicas experimentais foram utilizadas (raios X, espectroscopia raman, difração de nêutrons) para investigar a estrutura dos vidros teluritos. Conclui-se que existe uma similaridade da estrutura vítrea com aquelas encontradas nos polimorfos cristalinos de TeO_2 , que é relatada como uma distorção da estrutura cristalina do paratelurito, em três estruturas com diferentes números de coordenação, uma com o Te^{4+} com número de coordenação igual a 4, 3 e um intermediário entre 3 e 4, que estão apresentadas na figura 5 (31).

Figura 5- Geometria molecular das estruturas vítreas do óxido de telúrio.



Fonte: BRADDY, (1957).

Legenda: (a) Gangorra TeO_4

(b) gangorra distorcida TeO_{3+1}

(c) pirâmide trigonal TeO_3 .

1.5 HISTÓRIA E CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS A BASE DE Sb_2O_3 e GeO_2

O óxido de antimônio foi previsto como formador vítreo por Zachariasen em 1928 (33), ele possui a característica de não formar vidro sozinho, mas quando são adicionadas pequenas concentrações de outros reagentes pode ocorrer uma estabilização do vidro a base de Sb_2O_3 , um exemplo é adição de P_2O_5 (34,35).

Na literatura encontram-se trabalhos relativos ao estudo de vidros a base de Sb_2O_3 a partir dos anos 70, principalmente focando a análise da estrutura química em vidros nos sistemas $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ e $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$. Nestes trabalhos foram

utilizadas técnicas de cromatografia em papel e titulação para determinar o grau de polimerização e poder assim prever a estrutura química destes materiais (36-37). Já nos anos 80 e 90, são encontradas inúmeras publicações em diversas linhas: Vidros dopados com Sb_2O_3 exibem diferentes comportamentos de absorção óptica no ultravioleta, visível e infravermelho, indicando que a adição de pequenas quantidades deste óxido pode induzir diferentes mudanças estruturais (38). O Sb_2O_3 pode atuar como agente nucleador para a precipitação da fase ferrita em vidros no sistema $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (39). Vidros no sistema $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ possuem propriedades condutoras dependendo da composição. Este mesmo sistema também pode atuar no sensoriamento de gás oxigênio (40-41).

Sistemas vítreos contendo haletos também foram estudados e é relatado que sistemas $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MX}$ (M=metal, X= halogênio), são mais estáveis frente à cristalização quando estão presentes haletos de chumbo em sua composição, o mesmo ocorre em sistemas com WO_3 (42-43). Estudos revelam que a adição de Sb_2O_3 a sistemas $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$ aumenta a estabilidade térmica dos vidros (44).

Em relação ao sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ que foi proposto como alvo de estudo no doutorado, não são encontrados na literatura trabalhos relacionados a esta composição. Foi encontrado somente um trabalho relacionado ao sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4\text{-WO}_3$ (45), para para o qual foram estudados somente aspectos sobre o domínio vítreo, temperaturas características e estrutura por espectroscopia na região do infravermelho. Assim o estudo do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ se tornou justificável, pois foram feitos estudos mais detalhados deste sistema. Infelizmente não foi possível obter amostras vítreas de qualidade a partir desta composição. Estudos de óptica não linear revelaram que o sistema $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_2)_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ apresenta fenômenos de geração de segundo harmônico mais eficientes em relação a vidros a base de SiO_2 (46).

Nos últimos 5 anos houve um aumento nos trabalhos sobre vidros a base de antimônio, estudos de luminescência, vitrocerâmicas, vitrocerâmicas com íons metálicos e fibras ópticas. (47-53).

Vidros com Sb_2O_3 em sua composição apresentam boas propriedades ópticas não lineares, magnéticas, fotoestruturais, elétricas e luminescentes. Assim, os materiais vítreos e vitrocerâmicos obtidos a partir deste trabalho de doutorado poderão ter interessantes características científicas e tecnológicas.

Já em relação ao estudo de vidros a base de GeO_2 , existem relatos na literatura desde 1926 (54), mas somente nas últimas décadas, a partir dos anos 70 mais especificamente, os

estudos de vidros germanatos se intensificaram. Atualmente são encontrados trabalhos relacionados a estudo de cristalização, estrutura e luminescência. Nota-se ao longo dos anos que vidros germanosilicatos com diversos dopantes foram muito estudados para diversos fins como fabricação de fibras ópticas, lasers, filmes, entre outros (55-61).

Em relação aos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ propostos neste trabalho, não são encontrados trabalhos na literatura. Já em relação a vidros telurio germanatos de diversas outras composições são encontrados muitos estudos como:

- Propriedades ópticas e elétricas de vidros no sistema binário $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$, onde incrementos na concentração de TeO_2 favorecem a diminuição do *band gap* energético, favorecendo os processos de condução (62). Este mesmo sistema foi estudado também do ponto de vista estrutural por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de absorção de raios X de estrutura fina (EXAFS) para identificar as mudanças estruturais em função da composição (63,64). Estudos de luminescência de íons terras raras revelam que a matriz 90% TeO_2 -10% GeO_2 possui possível aplicação para a preparação de fibras dopadas (65). Em relação a sistemas ternários mais complexos, diversos trabalhos mostram que a adição de PbO à matriz telúrio de germânio causa maior estabilidade na formação vítrea e estabilidade térmica, onde nesta combinação a eficiência de íons luminescentes é aumentada (66). Neste mesmo sistema a adição de íons metálicos como Au, promovem o incremento da luminescência quando os íons terras raras estão em ambientes com nanopartículas de Au (67).

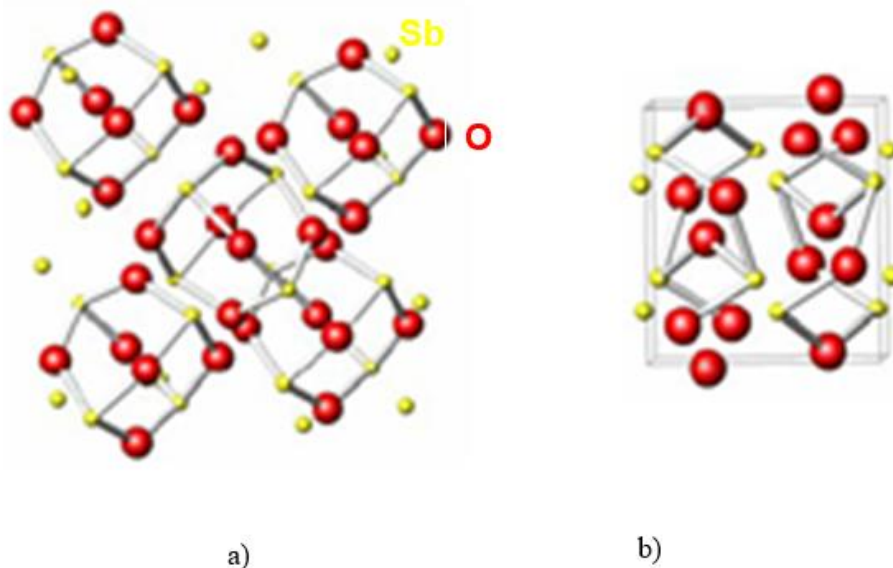
Atualmente foram encontrados também trabalhos envolvendo o estudo das propriedades ópticas de filmes finos dopados com íons terras raras, propriedades ópticas não lineares, fibras ópticas e lasers (68-70).

Através deste levantamento é possível notar que vidros a base de GeO_2 possuem diversas propriedades interessantes para aplicação tecnológica como: grande região de transparência no infravermelho, alto índice de refração, baixa energia de fônons, durabilidade química elevada, boa resistência mecânica e térmica, fazendo estes materiais promissores candidatos para aplicação em fotônica, para a produção de meios ativos para lasers, fibras ópticas dopadas, amplificadores, entre outros.

1.6 ESTRUTURA DOS VIDROS A BASE DE DE Sb_2O_3 e GeO_2

O óxido de antimônio existe em diversas formas como Sb_2O_3 , Sb_2O_4 e Sb_2O_5 . O Sb_2O_3 possui duas formas polimórficas, uma cúbica (α Sb_2O_3) e outra ortorrômbica (β Sb_2O_3), sendo a forma ortorrômbica a mais estável em altas temperaturas, as estruturas dos polimorfos de Sb_2O_3 estão apresentadas na figura 6 (71).

Figura 6- Estruturas dos polimorfos de Sb_2O_3 .



Fonte: ORMAN, (2005).

Legenda: a) Cúbico

b) ortorrômbico.

Estudos realizados por Difração de raios X mostram que a estrutura de vidros a base de Sb_2O_3 de composição simples (binária) é geralmente similar à estrutura do polimorfo ortorrômbico cristalino que ocorre a altas temperaturas.

Já o óxido de germânio (GeO_2) cristalino pode se apresentar de duas formas polimórficas, com sistema cristalino hexagonal ou tetragonal. Para o sistema cristalino hexagonal o número de átomos de oxigênio vizinhos ao átomo de germânio é 4, já para o tetragonal o número de oxigênios vizinhos é 6. A densidade do polimorfo do sistema cristalino tetragonal é maior em comparação ao hexagonal pois o arranjo octaédrico em torno

dos átomos de germânio promove um melhor empacotamento. Em relação ao GeO_2 na forma vítrea, diversas técnicas revelam que a estrutura vítrea é descrita pelo polimorfo hexagonal, assim a rede vítrea de GeO_2 é formada por tetraedros GeO_4 . Em sistemas vítreos onde cátions modificadores são adicionados a rede de GeO_2 pode ocorrer um fenômeno intitulado “anomalia do germanato”, onde dependendo da concentração de modificadores adicionados ocorre uma mudança progressiva do número de coordenação dos átomos de germânio de 4 para 6. Isto então acaba por influenciar nas propriedades dos vidros como índices de refração, densidade e etc (7,72).

1.7 VANTAGENS DA ADIÇÃO DE FLUORETOS DE METAIS PESADOS EM VIDROS

Em particular os vidros à base de fluoretos de metais pesados são interessantes uma vez que propiciam o aumento da eficiência de emissão radiativa de íons terras-raras na região do infravermelho (1-3 μm), e isso é muito importante do ponto de vista tecnológico. Este aumento de eficiência está relacionado a diminuição da energia de fônons da matriz que minimiza a ocorrência de relaxações não radiativas. O inconveniente que surge quando se trabalha com vidros se refere às características intrínsecas das propriedades espectroscópicas dos íons terras-raras nestes meios. Como o material é amorfo há uma distribuição de sítios para estes íons e como consequência as linhas de absorção e emissão sofrem um alargamento dito "não-homogêneo" (73), que, por exemplo, diminui a eficiência de emissão em determinado comprimento de onda. Este fenômeno obviamente não existe se o íon terra-rara estiver contido numa fase cristalina bem definida. A situação é ideal se esta fase for constituída de fluoretos de metais pesados. Desta forma alguns trabalhos têm procurado a obtenção de um material com tais características: envolvendo a relativa facilidade de obtenção de vidros e apresentando características espectroscópicas de fluoretos cristalinos. Por exemplo, (73,74) microscristais de $\text{La}_{1-x}\text{Er}_x\text{Zr}_3\text{F}_{15}$ são obtidos da cristalização controlada de vidros no sistema $\text{LaF}_3\text{-ZrF}_4\text{-AlF}_3$. O material apresenta elevado grau de transparência, porém visando aplicações laser, o nível de espalhamento de luz ainda é muito alto e o efeito laser não é observado (73).

Do ponto de vista destas aplicações em fotônica onde o nível de espalhamento de luz deve ser o mínimo possível, alguns sistemas vitrocerâmicos têm sido divulgados na literatura

apresentando transparência igual àquela observada para o vidro base. São os chamados sistemas mistos, envolvendo óxidos e fluoretos. Com a nucleação e tratamento térmico adequados é possível a obtenção de materiais perfeitamente transparentes constituídos de uma fase vítrea de óxidos e uma fase cristalina (PbF_2 ou LaF_3 por exemplo) com dimensões nanométricas dispersas no meio amorfo. Devido às extraordinárias propriedades ópticas, estes materiais têm sido diferenciados dos demais sistemas como uma nova classe com o nome de "Vidrocerâmicas Ultratransparentes" (75).

A proposta do presente trabalho, se baseou na incorporação de PbF_2 em matrizes vítreas, onde foi feita a verificação dos efeitos causados nas propriedades térmicas e estruturais com incrementos na concentração deste fluoreto em um sistema vítreo definido. É relatado (76) que incrementos na concentração de PbF_2 no sistema vítreo TeO_2 - PbF_2 , causa efeitos como a diminuição das temperaturas características, como a temperatura de transição vítrea. Isto ocorre provavelmente porque este fluoreto causa uma despolimerização da rede vítrea. Estudos de cristalização sobre este sistema vítreo mostram que o comportamento da cristalização depende da concentração de PbF_2 (77), onde as fases cristalinas foram caracterizadas por Difração de raios X, mostrando assim a possibilidade de preparação de vidrocerâmicas transparentes com fases cristalinas que apresentam baixa energia de fônons.

Em relação às propriedades luminescentes, é visto que à medida que é aumentada a proporção de PbF_2 , a eficiência de emissão de íons terras raras é aumentada, sugerindo que matrizes compostas por PbF_2 são interessantes para a preparação de matrizes dopadas com estes íons (78,79).

1.8 LUMINESCENCIA DE ÍONS TERRAS RARAS

Atualmente compostos de íons terras raras são utilizados em uma série de aplicações que vão desde catalisadores no craqueamento de petróleo, imãs, lasers e materiais luminescentes que por sua vez originam outra gama de aplicações, tais como amplificadores ópticos, telas de TV e monitores, biomarcadores, etc. Muitas destas aplicações são provenientes das propriedades ópticas únicas destes elementos. Os íons terras raras estão presentes na tabela periódica na região dos elementos de transição interna chamada série lantanídica do elemento lantânio até o lutécio.

Essa variedade de aplicações é decorrente da estrutura eletrônica particular destes íons, que consiste no preenchimento progressivo da camada interna $4f^n$ (onde n varia de 0 à 14 elétrons) resultando na configuração $[\text{Xe}] 4f^n 5d^1 6s^2$. Assim, os orbitais $4f^n$ são fortemente blindados pelos orbitais $5d$ e $6s$ e são pouco afetados pelo campo cristalino, apresentando um comportamento próximo ao do íon livre. Esses orbitais internos são fracamente afetados pelo campo externo fato que faz dos elementos lantanídeos tão singulares.

A valência mais comum desses elementos é $3+$, e eles apresentam propriedades luminescentes relacionadas as transições eletrônicas dentro da camada $4f$. Essas transições intraconfiguracionais $f-f$ não são permitidas pela regra de seleção de Laporte, que proíbe transições entre estados de mesma paridade. Mas esta regra pode ser relaxada quando o íon lantanídeo está na presença de um campo ligante com simetria sem centro de inversão. O fato do íon lantanídeo ocupar um sítio de simetria que não apresenta centro de inversão provoca uma distorção da simetria esférica do íon livre levando a uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas que acaba relaxando a regra de Laporte.

Para o estudo mais detalhado de como são gerados espectros de absorção e emissão de íons lantanídeos alguns conceitos são necessários serem buscados como: números quânticos, microestados e termos espectroscópicos, porque a partir destes conhecimentos é possível atribuir às bandas a determinadas transições em determinados níveis espectroscópicos (80, 81).

Os números quânticos definem o nível energético em que o elétron se encontra (o seu orbital), o número quântico principal, n , representa aos níveis ou camadas eletrônicas em que um certo elétron está, ele assume valores inteiros 1,2, 3 e assim por diante. O segundo número quântico é o secundário, l , este descreve o momento angular orbital ou a forma do orbital em que se encontra o elétron, ele possui valores de 0 à $(n-1)$ ($l=0$, orbital s ; $l=1$, orbital p ; $l=2$, orbital d e assim por diante). Já o número quântico magnético, m_l , mostra a orientação do orbital, apresentando valores de $-l$ até $+l$. Finalmente o ultimo número quântico é o número quântico de spin, m_s , que pode ser igual a $+1/2$ e $-1/2$, ressaltando que 2 elétrons não podem ter os 4 números quânticos iguais, eles podem ocupar mesma camada e mesmo orbital mais nunca podem ter spins iguais. Assim com base no conhecimento nestes números quânticos é possível então fazer a distribuição destes elétrons nos orbitais de acordo com o diagrama de Pauling. (80).

Em relação ao conceito de microestado nota-se que este caracteriza os possíveis modos em que elétrons podem se arranjar em orbitais. Podemos usar como exemplo o átomo

de carbono para simplificar o caso (mais este conceito pode ser aplicado a qualquer tipo de orbital). O carbono possui configuração $1s^2 2s^2 2p^2$, assim podemos distribuir os 2 elétrons dos orbitais p de diferentes maneiras, de acordo com a figura 7 (80, 81).

De acordo com as combinações obtidas é possível verificar microestados de menor energia que são equivalentes. Tendo em mente a ideia de microestados em que um elétron pode estar, vem a possibilidade que estes elétrons podem interagir uns com os outros dentro de um orbital dando origem a diversos acoplamentos. De posse do entendimento destes tipos de acoplamentos é possível chegar ao entendimento dos termos espectroscópicos. O acoplamento de momentos angulares orbitais é representado pelo símbolo L e mostra o acoplamento de um elétron com um certo valor de l com um outro elétron com um certo valor de l em um mesmo microestado (80, 81). Pela soma vetorial é possível calcular o valor de L, onde:

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$$

Termo espectroscópico = S P D F G H ...

Os spins de elétrons de um mesmo microestado também podem se acoplar, formando um número quântico de spin total S, que terá função para a determinação da multiplicidade do termo. Finalmente em um átomo os efeitos L e S podem se combinar dando origem ao acoplamento spin órbita, originando o novo número quântico J, momento angular total. Assim de posse destes parâmetros pode-se chegar aos termos espectroscópicos de forma $^{2S+1}L_J$. É desta maneira em que são determinados os termos espectroscópicos que definem os níveis eletrônicos de um átomo. É claro que a dinâmica para determinação para elétrons d e f se dá de maneira mais complicada pois o número de microestados é bem maior, mas o raciocínio é o mesmo (80, 81).

Figura 7- Microestados do átomo de carbono.

ml=1	ml=0	ml=-1
↓	↓	
	↑	↑
↑		↓
↓		↑
↓		↓
	↑	↓
	↓	↑
↑	↓	
↓	↑	
↑		↑
	↓	↓
↑	↑	
↑ ↓		
		↑ ↓
	↑ ↓	

Fonte: Do autor.

O surgimento de bandas nos espectros eletrônicos se explica pela promoção de elétrons de um nível energético (termo espectroscópico) para outro. Vale ressaltar que nem todas as transições f-f teoricamente possíveis são observadas na prática. Existem algumas regras de seleção que permitem ou não as transições, mas vale ressaltar que podem haver relaxações destas regras e bandas fracas “proibidas” podem aparecer no espectro. Dentre essas regras, existe a regra de laporte, que permite transições com $\Delta l = +1$, mostrando que os elétrons só podem ser promovidos para outros orbitais de valor de l diferente, mas na prática existe uma relaxação, pois a aproximação de ligantes a metais de transição podem “desdobrar” novamente os níveis. Uma outra regra é a regra de seleção de spin ($\Delta S = 0$) que permite inversão de spin em uma transição (80, 81).

Em um complexo que contém íon terra rara, os termos espectroscópicos se desdobram devido ao campo cristalino formado, originando uma grande quantidade de níveis com termos

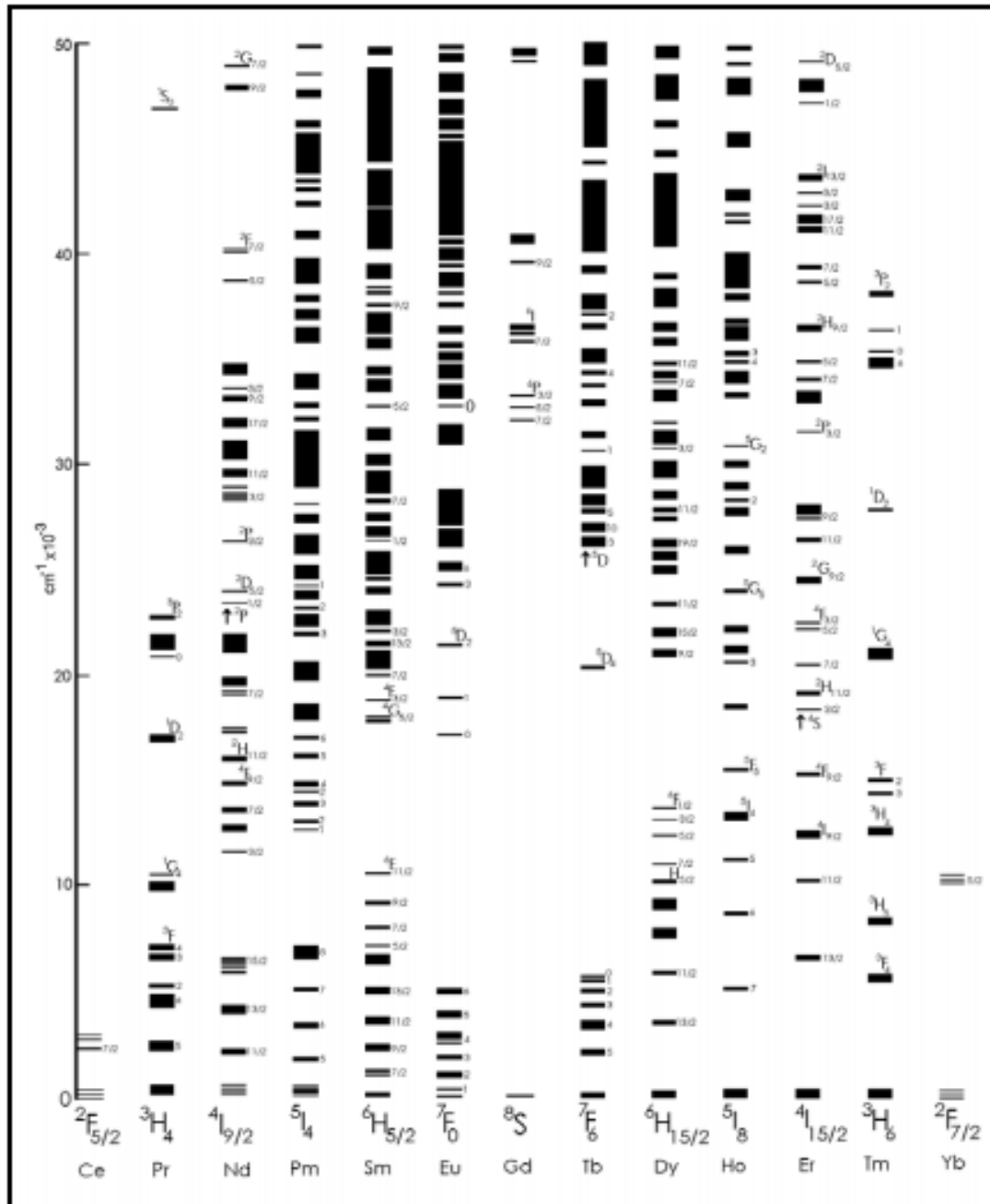
espectroscópicos específicos para cada íon. Os níveis de energia para cada íon terra rara são tabelados e se encontram na figura 8.

A equação de Schrödinger descreve os níveis energéticos de um íon ou átomo. Já no caso de íons lantanídeos que estão sendo analisados sistemas multieletrônicos, é possível usar a aproximação do campo central, onde cada elétron 4f sofre independentemente a influência do núcleo e demais elétrons. Assim é possível usar as funções de onda para o átomo de hidrogênio para prever funções de onda para o caso dos lantanídeos que são átomos multieletrônicos. Com isto é possível descrever o Hamiltoniano do campo central (H_0), que envolve as energias de diferentes configurações eletrônicas possíveis para cada íon lantanídeo.

A figura 9 traz um esquema de níveis de energia idealizado para íons lantanídeos, representando o H_0 e também suas perturbações (repulsão intereletrônica, acoplamento spin-órbita e campo ligante). Levando em conta estas perturbações, o Hamiltoniano que descreve a energia do íon livre (H_{IL}) é representado pela soma destas perturbações, onde a magnitude dessas perturbações da ordem de $H_0 > H_{RE} > H_{SO}$, como pode ser visto na figura 9.

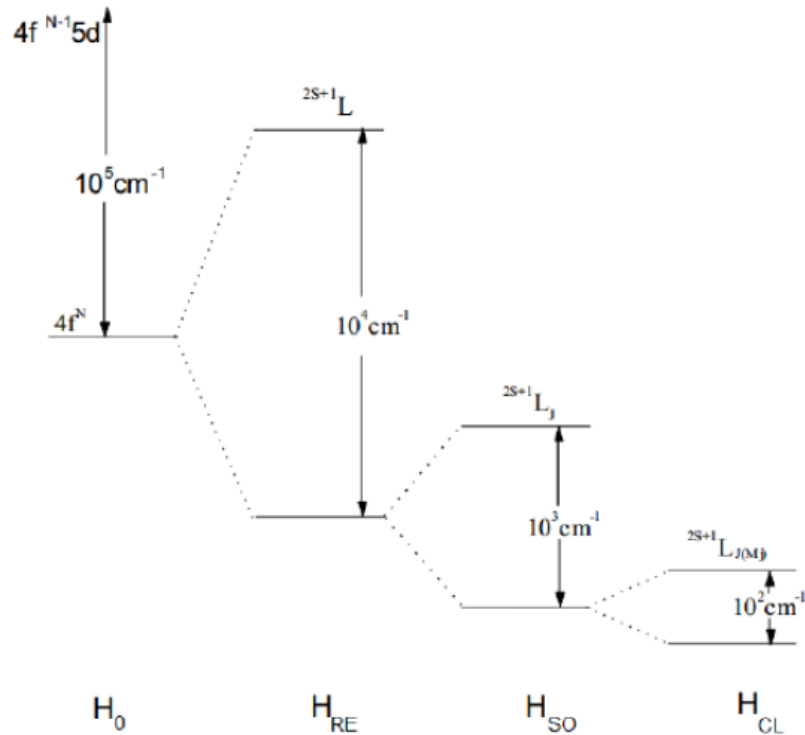
O Hamiltoniano de repulsão intereletrônica (H_{RE}) quebra a degenerescência dos íons lantanídeos nos termos ^{2S+1}L , onde L =momento orbital total e S =momento de spin total. O acoplamento spin-órbita, H_{SO} , é relacionado as interações spin-órbita. O acoplamento spin-órbita resulta na quebra da degenerescência $^{2S+1}L_J$ em diversos valores de J . Já o termo H_{CL} mostrado na figura 9 refere-se ao hamiltoniano do campo ligante. Quando o íon lantanídeo está em um ambiente químico sua simetria esférica é quebrada, neste caso os seus níveis de energia são influenciados pelo ambiente cristalino, ocorrendo uma quebra de degenerescência em $2J+1$ níveis Stark, isto de acordo com a simetria que os lantanídeos possuem. O Hamiltoniano total deste sistema é relacionado ao Hamiltoniano do íon livre e do campo ligante ($H=H_{IL}+H_{CL}$). Com isso é possível notar que a simetria ocupada pelos íons Ln^{3+} está intimamente relacionada às propriedades luminescentes, pois variando a simetria ocorre quebras de degenerescência que influenciam diretamente nas emissões. No caso de materiais vítreos este efeito ocorre da mesma maneira, assim o estudo de emissão de íons lantanídeos se torna interessante uma vez que ele pode revelar propriedades estruturais destes materiais, como no caso do íon Eu^{3+} , que possui transições dependentes da simetria do sítio em questão. Pode ser estudada a influência do ambiente estrutural e químico na eficiência de emissão de outros íons lantanídeos que no caso deste trabalho foi o estudo de emissão no infravermelho próximo do íon Er^{3+} .

Figura 8 – Níveis de energia da configuração $4f^n$ dos íons terras raras.



Fonte: BLASSE, G., (1994).

Figura 9- Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0 .



Fonte: MALTA, (2003).

De posse de todos esses conhecimentos agora é possível entender de onde surge a quantidade e complexidade dos níveis espectroscópicos dos íons terras raras e que influencia diretamente as suas propriedades ópticas. Outro ponto interessante é que as bandas presentes para íons lantanídeos são estreitas quando comparadas a bandas para complexos de metais de transição, este fato está ligado às transições f-f que sofrem muito pouco efeito do campo ligante ao redor do íon (blindagem).

As propriedades espectroscópicas dos íons terras raras estão diretamente ligadas a uma propriedade que é chamada de luminescência, que é um processo no qual em que a matéria gera radiação como consequência da absorção de luz. Existem vários mecanismos que podem gerar luminescência, assim os pesquisadores fazem uso destes mecanismos para preparar materiais com propriedades ópticas desejadas. Existem processos onde a radiação é emitida espontaneamente após a absorção de luz e processos onde a emissão é estimulada (laser).

Nos processos de luminescência existem dois tipos de componentes, um deles é um centro que pode agir como sensibilizador absorvendo a radiação incidente (componentes da matriz na qual o íon terra rara está disperso) e o íon lantanídeo no material pode agir como ativador, ou seja, deste íon que haverá a emissão de fótons, e justamente a energia necessária para haver esta emissão vem do sensibilizador que absorveu energia e transferiu para o íon ativador (82).

Os processos de transferência de energia entre sensibilizador e ativador também podem ocorrer em materiais codopados com dois ou mais tipos de íons terras raras. Um exemplo disto é o processo de transferência de energia entre Yb^{3+} e Er^{3+} . Como o íon Er^{3+} possui uma seção de choque menor, o íon Yb^{3+} é excitado por uma fonte (lâmpada ou laser) e como este íon possui nível espectroscópico ressonante com nível do Er^{3+} , pode ocorrer então transferência de energia do Yb^{3+} para Er^{3+} , possibilitando a população eletrônica do nível emissor do érbio gerando emissões na região do visível e infravermelho decorrente de seu decaimento radioativo, e estas emissões possuem aplicações em telecomunicações (emissão na região de $1,5\mu\text{m}$) e lasers.

Um outro processo interessante é o de conversão ascendente de energia, onde é feita uma excitação de uma amostra com uma radiação de baixa energia, por exemplo no infravermelho, e o material pode emitir radiação de energia maior, por visível.

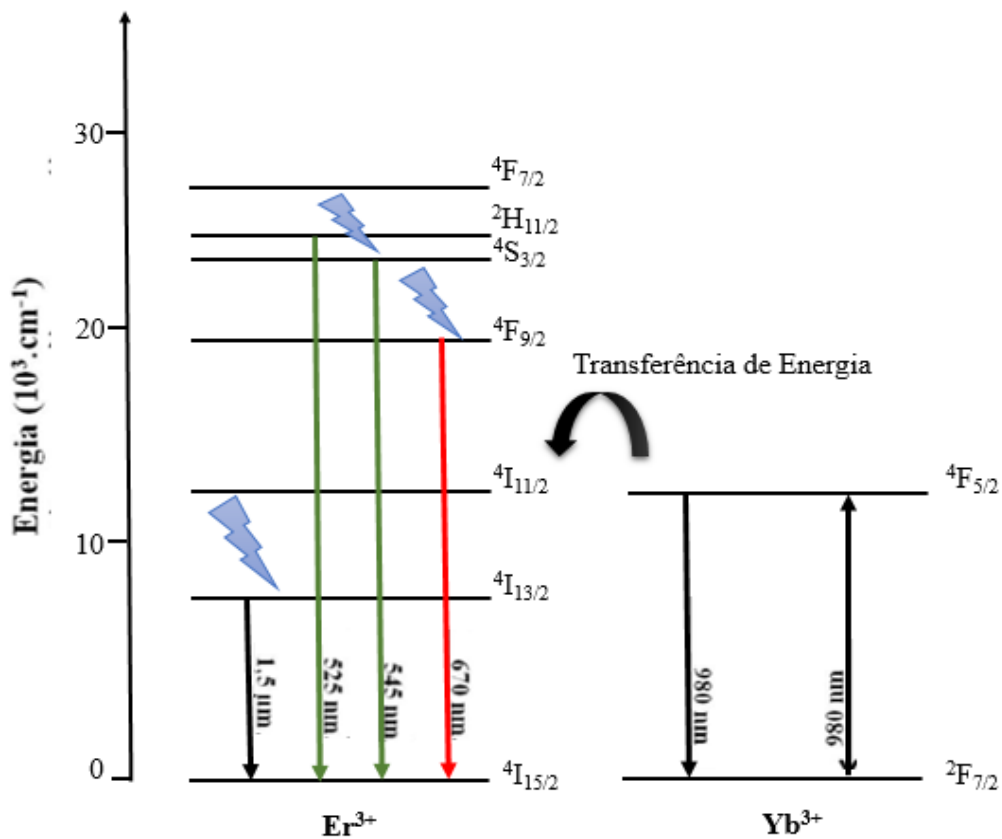
Neste trabalho foi estudada a luminescência em vidros pela dopagem de amostras de vidros teluritos com Er^{3+} e pela codopagem por $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Na figura 10 estão apresentados os níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} e o processo de transferência de energia.

A luminescência de íons terras raras também pode ser utilizada para a sondagem estrutural de materiais. Por exemplo, o íon lantanídeo Eu^{3+} , possui transições específicas, onde uma delas é sensível à simetria (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) em que este íon está, assim pela análise da banda referente a esta transição é possível avaliar a evolução estrutural de um material com a sua composição. Neste ponto surge a pergunta do porque somente o Eu^{3+} é utilizado como sonda estrutural, isto ocorre, pois ele possui transições com bandas bem definidas e intensas.

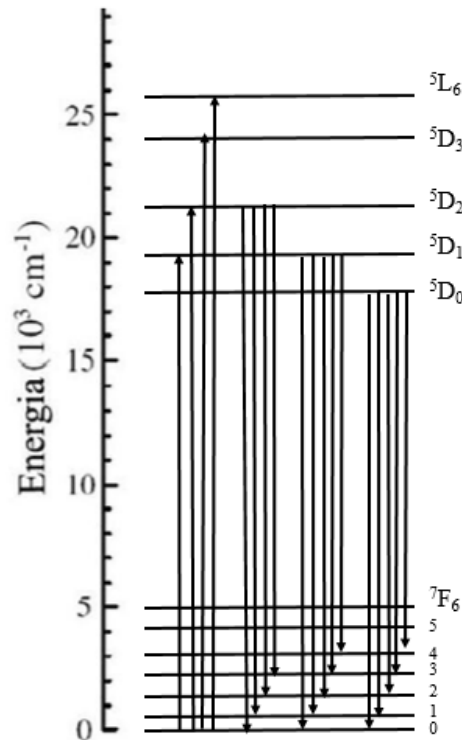
Mais detalhadamente o íon Eu^{3+} possui o nível ${}^5\text{D}_0$ que não se desdobra por influencia do campo cristalino, resultando assim em único centro emissor. A transição eletrônica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é do tipo dipolo magnético não sofrendo influência do ambiente em que o íon está presente, já a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é do tipo dipolo elétrico e é hipersensível à simetria do ambiente estrutural que Eu^{3+} está (mais comumente chamada de transição hipersensível) (83). Quando o Eu^{3+} está presente em sítios de baixa simetria a intensidade da transição

hipersensível é maior, pois ocorre uma maior quebra das regras de simetria. Assim, a avaliação da razão de intensidade entre as duas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, possibilita a obtenção de informações importantes da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . Valores próximos ou menores que 1 são relacionados à sítios com alta simetria, enquanto valores maiores (até 10) indicam baixa simetria para sítios do Eu^{3+} . A figura 11 mostra o diagrama de níveis de energia para o íon Eu^{3+} .

Figura 10- Níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , demonstrando a transferência de energia entre os níveis ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+}



Fonte: Do autor.

Figura 11- Níveis de energia dos íons Eu^{3+} .

Fonte: AQUINO, F. T., (2013).

1.9 CÁLCULOS DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT

Judd-Ofelt apresentaram um modelo para explicar as transições do tipo dipolo elétrico dos íons terras raras para diferentes matrizes. Este modelo considera que os estados $4f$ não são puros e assim acaba por ocorrer uma mistura de suas funções de onda com paridades opostas. Em 1962 foi proposta uma teoria que permite calcular a força de oscilador para estas transições. A obtenção das forças de oscilador também possibilita o cálculo das probabilidades de emissão radiativa e tempo de vida de um estado excitado (85-87). É possível fazer a análise da intensidade das transições pelos valores da força de oscilador, F_{exp} , que para íons terras raras possui valor de ordem 10^{-8} - 10^{-6} . Experimentalmente a força de oscilador é calculada pelo espectro de absorção dos íons terras raras. A equação 1 demonstra como a força de oscilador experimental pode ser calculada:

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (1)$$

Em que:

m = massa do elétron ($9,10904 \times 10^{-28}$ g)

c =velocidade da luz ($2,99 \times 10^{10}$ cm.s⁻¹)

N = concentração de íons por cm³

e = carga do elétron ($4,804 \times 10^{-10}$ esu)

α =coeficiente de absorção em cm⁻¹

ν =frequência da transição em Hz

$\int \alpha(\nu) d\nu$ é dada pela área integrada sob a banda da transição, onde α é o coeficiente de absorção.

Após este procedimento é possível calcular obter a força de oscilador calculada (F_{cal}) pela equação 2:

$$(2) \quad F_{cal} = \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \left[\frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{ed} + n S_{md} \right]$$

Em que:

h =constante de Planck

n =índice de refração do material hospedeiro

m =massa do elétron

Já S_{ed} e S_{md} são as forças de dipolo elétrico e dipolo magnético, respectivamente. S_{ed} e S_{md} são dadas pelas equações 3 e 4:

$$(3) \quad S_{ed}(\alpha J; \alpha' J') = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle f^N \alpha [SL] J | U^{(\lambda)} | f^{N'} \alpha' [S'L'] J \rangle^2$$

$$(4) \quad S_{md}(\alpha J; \alpha' J') = \beta^2 | \langle f^N \alpha [SL] J || L+2S || f^{N'} \alpha' [S'L'] J \rangle |^2$$

αJ e $\alpha' J'$, denotam os níveis de energia excitado e o estado fundamental, respectivamente.

$| \langle f^N \alpha [SL] J || L+2S || f^{N'} \alpha' [S'L'] J \rangle |^2$ são os elementos de matriz tabelados para cada íon lantanídeo (85).

Os parâmetros Ω obtidos podem ser utilizados para calcular a probabilidade de emissão radiativa entre dois níveis J e J' pela equação 5:

$$(5) \quad A(\alpha J; \alpha' J') = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \left[\frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{ed} + n' S_{md} \right]$$

De posse dos valores de probabilidades é possível obter o tempo de vida radiativo de um estado excitado pela equação 6:

$$\tau^l_J = \sum_{J'} A(J, J') \quad (6)$$

Os valores de eficiência quântica são obtidos pela equação 7:

$$q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{Rad}} \quad (7)$$

Assim, o formalismo matemático proposto por Judd-Ofelt torna possível a obtenção das propriedades espectroscópicas, tais como, probabilidade de transição, tempo de vida radiativo e eficiência quântica para um dado nível (85-87).

Já para o íon Eu^{3+} , devido a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ocorrer apenas por dipolo magnético, é possível utilizar os espectros de emissão do Eu^{3+} para o cálculo dos parâmetros Judd-Ofelt. As transições permitidas por dipolo magnético podem ser utilizadas para se obter a probabilidade de transição (A_{0J}), tempo de vida radiativo (τ_{rad}), eficiência quântica (q) e parâmetros de intensidade (Ω) (83, 84).

A probabilidade de transição (A_{0J}), por exemplo no caso da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (A_{01}), pode ser calculada a partir da probabilidade no vácuo ($A_{01\text{v\u00e1cuo}}$: $14,65\text{s}^{-1}$) e do índice de refração do material em que o Eu^{3+} está presente, segundo $A_{01\text{v\u00e1cuo}} = A_{01} n^3$. Existe também outra fórmula em que é possível obter o valor desta probabilidade: $A_{01} = 3,1 \cdot 10^{-12} \nu^{-3} n^3$, onde

ν = baricentro da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, em cm^{-1}

n = Índice de refração do meio

Constante $3,1 \cdot 10^{-12}$, característica do íon Eu^{3+}

É possível também calcular a probabilidade para as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (A_{02}) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (A_{04}), com isso é possível calcular a probabilidade total das transições (A_T). Outro ponto importante é que a intensidade das transições são diretamente proporcionais as áreas das suas respectivas bandas (S_{0J}), e depende diretamente das suas probabilidades de transição (A_{0J0}) e da população do nível emissor ${}^5\text{D}_0$ ($N({}^5\text{D}_0)$), assim pela equação 8 calcula-se a intensidade:

$$I_{0J} = hc\nu A_{0J} N({}^5\text{D}_0) = S_{0J} \quad (8)$$

Já a probabilidade total é dada pela equação 9:

$$(9) \quad A_T = \sum_{J=0}^6 A_{0J} = \frac{A_{01} h c \nu_{01}}{S_{01}} \times \sum_{J=0}^6 \frac{S_{0J}}{h c \nu_{0J}}$$

Assim a probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (A_{02}) é calculada na equação 10 por:

$$(10) \quad \frac{\nu_{02} \times A_{02}}{\nu_{01} \times A_{01}} = \frac{S_{02}}{S_{01}}$$

No caso da equação acima, os valores de ν_{01} e ν_{02} são os baricentros das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, respectivamente. Os valores S_{01} e S_{02} são os valores das áreas das bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, respectivamente.

Analogamente isso pode ser feito para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, segundo a equação 11:

$$(11) \quad \frac{\nu_{04} \times A_{04}}{\nu_{01} \times A_{01}} = \frac{S_{04}}{S_{01}}$$

Finalmente o valor de probabilidade total pode ser calculada pela equação 12:

$$(12) \quad A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{I}{\tau_{Rad}}$$

Com estes valores é possível mensurar a eficiência quântica (q) na equação 13:

$$(13) \quad q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{Rad}}$$

As probabilidade das transições pode ser descrita pela Teoria de Judd-Ofelt pela equação 14:

$$(14) \quad A_{0-J} = \frac{4e^2 \omega^3}{3hc^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4} \Omega_{\lambda} \langle {}^5D \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^7F \rangle^2$$

Nesta equação λ representa a energia da transição em cm^{-1} , J é o número quântico do nível emissor, n é o índice de refração do material, h é a constante de Planck, Ω_{λ} representa os parâmetros de intensidade e U^{λ} é o operador tensorial unitário nas equações 15, 16 e 17.

$$(15) \quad \Omega_{\lambda} = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 \nu^3} \frac{9}{n(n^2+2)^2} \frac{I}{\langle {}^5D \parallel U^{(\lambda)} \parallel {}^7F \rangle^2} A_{0J}$$

Portanto os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 podem ser calculados por:

$$(16) \quad \Omega_2 = \frac{l}{2,33 \times 10^8 \nu^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{02}$$

$$(17) \quad \Omega_2 = \frac{l}{2,33 \times 10^8 \nu^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{04}$$

1.10 FILMES FINOS E A COMPOSIÇÃO FOTOSSENSÍVEL $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Filmes finos são revestimentos sobre um substrato com pequena espessura, da ordem de micrômetros ou até mesmo nanômetros. O intuito de se depositar um filme fino sobre um substrato específico é o de promover novas propriedades físicas e químicas aos substratos, como por exemplo: Resistência ao desgaste e corrosão, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas (88, 89).

Um fato interessante é que os filmes finos “enriquecem” os materiais com novas propriedades e não ocasionando a perda da funcionalidade do substrato. Um exemplo de nosso convívio, é o recobrimento de vidros com filmes de TiO_2 , conferindo a propriedade autolimpante. No âmbito deste trabalho filmes finos também possuem aplicações em processadores, materiais para gravação (CDs e DVDs RAM), LEDs, celulares, capacitores, resistores e etc.

Já em relação ao processo de obtenção dos filmes finos é possível destacar que existem dois processos (88, 89):

- a) Processo baseado no crescimento dos filmes pela reação das substâncias precursoras da composição do filme (presentes no ambiente) com a superfície do substrato em que o filme será depositado.
- b) Processo que é baseado na deposição e crescimento dos filmes sem reação com a superfície do substrato.

O processo 2 baseado na deposição e crescimento de filmes envolve três possíveis tipos de técnicas de obtenção de filmes, sendo elas:

- a) Deposição química a partir da fase vapor: mais comumente chamado de CVD (Chemical Vapor Deposition), através do qual os filmes são obtidos pela reação química de espécies presentes na superfície do substrato.

- b) Deposição física a partir da fase vapor: as espécies que irão formar o filme são “desprendidas” fisicamente de uma fonte, normalmente chamado de alvo, isto por temperatura (evaporação) ou por impacto de íons (Sputtering ou Electron Beam), assim o vapor se desloca até o substrato e se condensa na forma de um filme. O ambiente neste tipo de processo é mantido em baixa pressão.
- c) Deposição a partir de líquidos: a espécie, em forma líquida, é gotejada e centrifugada sobre o substrato (Spin Coating) ou o substrato é imerso no líquido (Dip Coating).

Neste trabalho, os filmes foram preparados por deposição física, utilizando-se a técnica de evaporação por canhão de elétrons (*Electron Beam*) e *sputtering* por plasma de argônio. Foram obtidos filmes em substratos flexíveis de celulose bacteriana e fibroína que é uma proteína extraída do casulo do bicho da seda. Vale ressaltar que estes filmes são inovadores e inéditos na literatura, possibilitando a futura obtenção de dispositivos fotônicos híbridos orgânicos-inorgânicos com aplicação na área de gravação e amplificação óptica.

No contexto deste trabalho a obtenção de filmes finos amorfos a partir de vidros sobre substratos flexíveis de celulose bacteriana e fibroína obtida a partir do casulo do bicho da seda surge com uma idéia inovadora e desafiadora no campo da fotônica flexível, onde vidros com propriedades específicas, podem ser transferidos na forma de filme para estes substratos, gerando materiais totalmente novos que atualmente são chamados de vidros “flexíveis”. Na literatura não são encontrados relatos sobre materiais com mesmo arranjo (filmes depositados sobre celulose e fibroína), a idéia de deposição de filmes finos de vidros ópticamente ativos surgiu no Laboratório de Materiais Fotônicos.

A idealização de um dispositivo flexível de gravação surgiu então como um desafio para este trabalho, onde a composição fotossensível já consolidada de vidro calcogeneto $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ foi escolhida para a preparação dos filmes flexíveis. Esta composição é caracterizada por apresentar em sua estrutura uma mudança de fase fotoinduzida, ou seja, a interação deste material que pode estar em diferentes formas (filme, monolito e etc) com a radiação eletromagnética, gera uma transição de fase na região iluminada como uma transição amorfo/cristalino ou cristalino/amorfo. Esta propriedade faz então desta composição uma das melhores candidatas para a preparação de dispositivos de gravação devido a sua alta taxa de transição de fase, reversibilidade da transição de fase, grande diferença das propriedades ópticas e elétricas entre as regiões amorfas e cristalinas e baixo custo.

A primeira etapa de preparação dos CD-R (do inglês, *compact disc rewritable*) e DVD-R (do inglês, *Digital Versatile Disc rewritable*), é a obtenção de filme vítreo de composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ depositados pela técnica de *sputtering* em um substrato feito plástico com camada ativa de 10 a 15 nm, permitindo um rápido aquecimento e gravação. O filme vítreo é aquecido por um laser de potência não muito alta, onde a interação com o laser gera um aumento de temperatura local, chegando então a temperatura de cristalização do filme, neste caso a mudança fotoinduzida ocorre gerando a diferença de propriedades elétricas e ópticas entre as regiões iluminadas e não iluminadas, neste âmbito é que os dados são armazenados.

A produção destes materiais para gravação requer uma composição vítrea bem específica, onde os fenômenos fotoinduzidos levam a um rápido equilíbrio entre o vidro e o cristal, com pequenos valores entre T_x e T_g . O controle das marcas realizadas durante o processo de gravação e a posterior extinção dessas mesmas marcas (transição), também são fortemente dependentes da composição do vidro. Neste contexto, muitos trabalhos vem sendo desenvolvidos na identificação de composições mais promissoras e versáteis, um dos sistemas mais interessantes é o Ge-Sb-Te, onde a composição $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ (GST) é a mais utilizada principalmente nos CDs-RW. Assim para este trabalho de preparação de filmes regraváveis sobre substratos flexíveis (celulose e fibroína), o direcionamento e preparação da composição mais utilizada é essencial para obtenção de materiais mais promissores e com futuras aplicações na área da fotônica.

A última etapa deste trabalho foi a preparação de filmes a partir de evaporação por canhão de elétrons da composição $70\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-20\text{PbF}_2$, composição que apresentou propriedades ópticas e luminescentes consideráveis. Foi detectado por diversas técnicas que houve a evaporação em maioria do átomo de telúrio em sua forma Te^0 e não a composição inicial do vidro. De posse disto pode-se destacar que a obtenção de filmes de telúrio metálico não é um empecílio ao trabalho, e sim este resultado deve ser aproveitado diante das propriedades ópticas deste novo material.

Recentemente filmes finos a base de Te tem sido estudados como sensores de gás, fotocondutores, cristais fotônicos, detectores de ondas de ordem submilimétrica e como dispositivos termoeletrônicos (90-94). No quesito sensoriamento de gás filmes finos de Te podem detectar gases como NO_2 , CO, NH_3 e H_2S , é relatado que a espessura dos filmes influencia na sensibilidade, um exemplo é a amplificação em dez vezes na sensibilidade a NO_2 quando é feita a comparação entre um filme de 140nm com um de 40nm (90).

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos entre gerais e específicos.

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparar e caracterizar materiais vítreos em sistemas contendo TeO_2 , Sb_2O_3 , GeO_2 e filmes finos em substratos flexíveis a partir do vidro calcogeneto de composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ e da composição 70% TeO_2 -10% GeO_2 -20% PbF_2

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Explorar os seguintes sistemas vítreos binários e ternários:

- TeO_2 - Sb_2O_3
- TeO_2 - Sb_2O_3 - GeO_2
- TeO_2 - Sb_2O_3 - WO_3
- TeO_2 - GeO_2 - PbF_2
- TeO_2 - Sb_2O_3 - Nb_2O_5
- Composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

b) Caracterizar as propriedades térmicas em função da composição por Análise Térmica (DSC), para a obtenção das temperaturas características e consequentemente a obtenção da estabilidade térmica das amostras preparadas frente à cristalização.

c) Caracterizar a evolução estrutural dos vidros em função da composição. Essas caracterizações foram realizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e Raman para determinação dos grupos moleculares e principais ligações que formam a rede vítrea, assim como para determinar mudanças estruturais em função da composição.

- d) Dopagem e estudo de luminescência de vidros com íons terras raras: Nesta etapa, composições previamente selecionadas foram dopadas com íons terras raras. As amostras então foram analisadas em um espectrofotômetro de fluorescência para avaliação da emissão característica destes íons nos materiais preparados.
- e) Preparação e caracterização de filmes finos inéditos na literatura em substratos flexíveis (celulose bacteriana e fibroína): Filmes finos foram obtidos pela evaporação do vidro calcogeneto $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ por diferentes técnicas.
- f) Preparação e caracterização de filmes finos em substratos flexíveis a partir da composição $70\%\text{TeO}_2$ - $10\%\text{GeO}_2$ - $20\%\text{PbF}_2$ estudada neste trabalho.

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

Nesta seção estão apresentados os fundamentos teóricos e condições de medida das técnicas de caracterização utilizadas para os vidros preparados.

3.1 ANÁLISE TÉRMICA

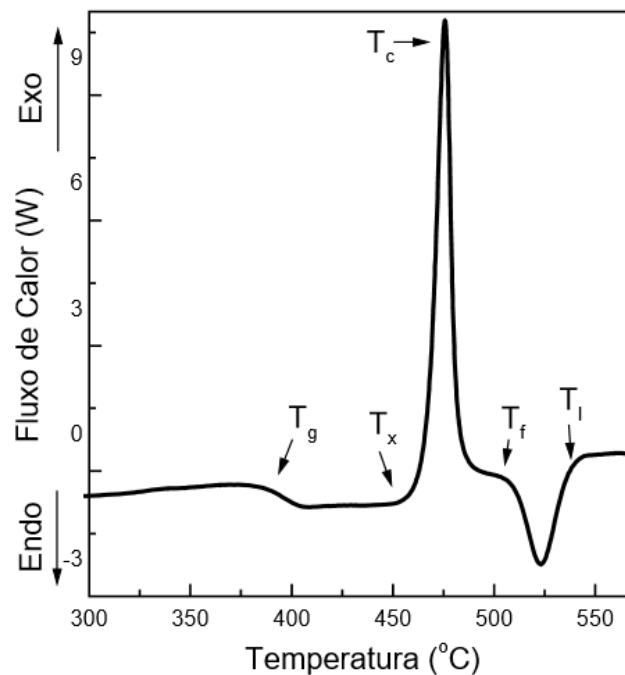
Para a caracterização térmica de vidros são mais comumente utilizadas às técnicas de análise térmica DSC (do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e DTA (*Differential Thermal Analysis*). Elas são um conjunto de técnicas baseadas na interação de calor com a matéria, onde, qualquer fenômeno com variação de entalpia ou de variação de capacidade calorífica do material pode ser detectado. Reações químicas ou mudanças no arranjo dos átomos na amostra vítrea são acompanhadas por liberação e absorção de energia na forma de calor (66,67,95,96).

3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta técnica consiste no aquecimento programado com uma razão de aquecimento constante de uma amostra e a referência. A amostra e a referência encontram-se no mesmo forno. Durante a análise é aplicada energia elétrica para que a diferença de temperatura entre a amostra e referência seja zero durante a rampa de aquecimento. E é justamente essa energia elétrica (medida em W) em quantidade de calor em função da temperatura que é medida pelo aparelho (66,67).

Uma curva DSC típica de uma amostra vítrea apresenta como primeiro fenômeno a mudança de linha base que corresponde à transição vítrea. Com o aumento contínuo da temperatura da amostra, é esperado o aparecimento de um pico exotérmico devido à cristalização do vidro, e a seguir um pico endotérmico, devido a fusão da fase cristalina. Uma curva DSC típica de amostra vítrea e temperaturas características é mostrada pela figura 12.

Figura 12- Curva Típica de um DSC para uma amostra vítrea com as temperaturas características.



Fonte: CASSANJES, (1999).

Legenda: T_g) Temperatura de transição vítrea.

T_x) Temperatura de início de cristalização

T_c) Temperatura de cristalização

T_f) Temperatura de fusão.

A temperatura de transição vítrea ($T_g \pm 1$) foi determinada neste trabalho, traçando-se duas tangentes à inflexão da linha base, o ponto em que estas tangentes se cruzavam foi considerado o valor de temperatura de transição vítrea, isto foi feito também para a temperatura de cristalização (T_x). Já a temperatura de cristalização foi determinada encontrando o valor de temperatura do pico (T_c). E T_f (temperatura de fusão), pode também ser determinado pelo método das tangentes, mas esse não foi utilizado para o cálculo dos parâmetros de estabilidade.

3.1.2 Caracterizações térmicas realizadas nas amostras

As caracterizações térmicas por DSC foram realizadas utilizando um calorímetro DSC/TG STA 449 F3 Jupiter da Netzch, situado no Instituto de Ciência e Tecnologia na UNIFAL-MG, campus Poços de Caldas. As análises foram realizadas com razão de aquecimento de 10°C/min entre 300°C e 1000°C para amostras em pedaço com cerca de 50 mg. O objetivo principal destas medidas foi à determinação das temperaturas características das amostras em função da composição. Com estas temperaturas foi possível obter valores de parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização.

3.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

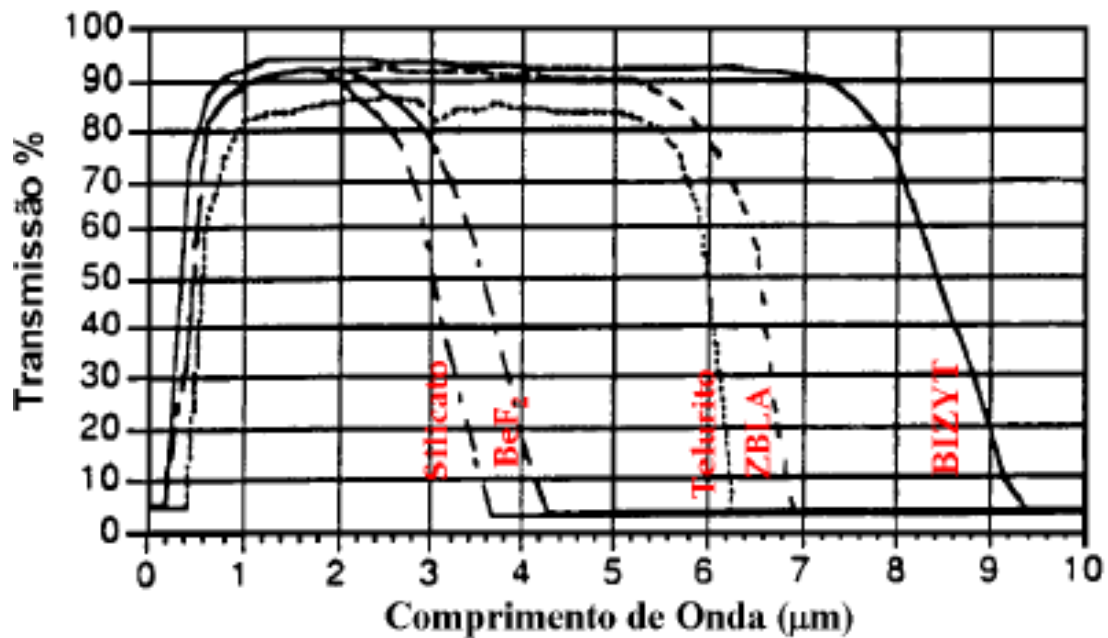
A espectroscopia nos permite estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria, onde essa interação pode gerar uma alteração na configuração das ligações químicas presentes no material em que está sendo analisado. Esta alteração de configuração gera uma alteração de população nos níveis eletrônicos, vibracionais ou rotacionais. Assim dependendo da energia da radiação incidente, poderão ocorrer transições eletrônicas, vibracionais ou rotacionais. As transições eletrônicas ocorrem com incidência de radiação na região do ultravioleta ao infravermelho próximo, as vibracionais ocorrem no infravermelho distante, já as rotacionais ocorrem na região de microondas ou infravermelho distante. Com aparelhagem adequada (espectrômetros com diferentes tipos de detectores e elementos dispersivos) é possível investigar esses diferentes tipos de transições (97,98).

3.2.1 Espectroscopia Vibracional na região do infravermelho

Esta técnica é baseada na interação radiação eletromagnética (região do infravermelho) com a matéria. A radiação desta região do espectro é responsável por gerar vibrações moleculares quando esta interage com a matéria, são obtidas bandas de absorção,

referentes a transições entre os níveis vibracionais, assim cada banda está relacionada a um tipo de ligação que alterou a sua configuração quando houve a interação com a radiação (68,69). Para vidros pode se atribuir algumas bandas a certas ligações e poder especular sobre a estrutura interna do vidro. Pode-se também avaliar a região de transparência que os vidros podem ter no infravermelho. Na figura 13 está mostrado um espectro de transmissão de diversos tipos de vidros na forma de pedaço (bulk), esta figura permite identificar que composições vítreas diferentes possuem janela de transparência diferente.

Figura 13- Espectro de transmissão para diversas composições vítreas.



Fonte: CASSANJES, (2003).

O espectro nesta região é gerado pela absorção (ou emissão) de radiação por um sistema (estruturas atômicas), e este efeito é devido a variação do momento de seu momento de dipolo elétrico. Se a variação do momento de dipolo μ em uma das suas três componentes (x, y e z) oscilar com a mesma frequência de uma radiação incidente, a molécula absorve esta radiação. O μ é determinado pela configuração nuclear, assim quando a molécula vibra, pode ocorrer uma variação de μ .

Para moléculas diatômicas a única coordenada do sistema coincide com a coordenada interna de ligação, q . Assim é possível expandir o momento de dipolo em série de Taylor da coordenada q , para cada componente μ_x, μ_y e μ_z , podendo ser representada pela forma condensada na equação 18:

$$(18) \quad \mu = \mu_0 \left(\frac{d\mu}{dq} \right) q \dots$$

Onde μ_0 é o vetor de momento de dipolo permanente (referente ao estado normal da molécula) e a derivada é corresponde a variação de momento de dipolo na coordenada q da ligação. Quando ocorre variação neste momento de dipolo em pelo menos umas das componentes μ_x, μ_y e μ_z , ocorre a absorção no infravermelho.

De acordo com a mecânica quântica, a transição entre dois estados, representados pelas funções ψ_m e ψ_n , pode se demonstrada pelo momento de transição de dipolo representado pela equação 19:

$$(19) \quad \mu_{mn} = \int \psi_m \mu \psi_n d\tau$$

e considerando as componentes nas equações 20, 21 e 22:

$$(20) \quad (\mu_x)_{mn} = \int \psi_m \mu_x \psi_n d\tau$$

$$(21) \quad (\mu_y)_{mn} = \int \psi_m \mu_y \psi_n d\tau$$

$$(22) \quad (\mu_z)_{mn} = \int \psi_m \mu_z \psi_n d\tau$$

Assim os valores destas integrais demonstram a intensidade no infravermelho, para que ocorra isto é necessário que pelo menos uma destas integrais seja diferente de zero. Expandindo em série de Taylor, é possível escrever uma equação que demonstra a variação de μ de um estado m para um estado n na equação 23:

$$(23) \mu_{mn} = \mu_0 \int \psi_m \psi_n d\tau \left(\frac{d\mu}{dq} \right) \int \psi_m q \psi_n d\tau$$

3.2.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Esta técnica é baseada no espalhamento da radiação depois da interação com a matéria, com este espalhamento pode ocorrer uma variação na frequência desta radiação inicial. A instrumentação é formada por um laser incidente na amostra de comprimento de onda e frequência fixos, a radiação espalhada depois da interação com a amostra é detectada pelo detector. Este tipo de espalhamento com alteração da frequência da radiação é chamado de espalhamento inelástico, podendo ser do tipo Stokes (ocorre com diminuição da frequência da radiação depois da interação) ou anti-Stokes (ocorre com o aumento da frequência da radiação depois da interação), a variação energética destes dois tipos de espalhamentos inelásticos estão esquematizados na figura 14 (97,98).

Essa variação de frequência causada pela interação com a amostra é responsável por gerar alteração de polarizabilidade nas ligações, podendo então relacionar cada frequência com um tipo de vibração molecular.

A atividade na espectroscopia Raman está ligada ao momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico de radiação, classicamente este momento pode ser escrito: $P = \alpha E$, sendo α a polarizabilidade da molécula e E o vetor de campo elétrico da radiação incidente. E pode ser descrito por $E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t$, assim $P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu t$. A polarizabilidade e a coordenada interna da ligação são descritos pela equação 24:

$$(24) \quad \alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q \quad e \quad q = q_0 \cos 2\pi \nu_i t$$

Assim substituindo as equações, o momento de dipolo induzido P será descrito pela equação 25

$$(25) \quad P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos 2\pi \nu t E_0 \cos 2\pi \nu_i t$$

Usando a transformação trigonométrica $\cos(a)\cos(b)$ a equação 26:

(26)

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q_0 E_0 \{ \cos [2\pi(\nu + \nu_i)t] + \cos [2\pi(\nu - \nu_i)t] \}$$

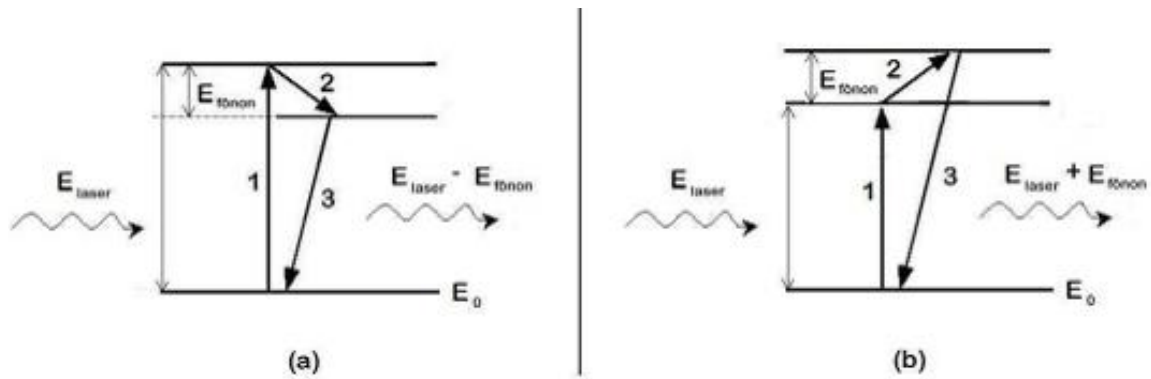
O primeiro termo é referente à frequência da radiação incidente e corresponde ao espalhamento Rayleigh (espalhamento elástico), no segundo termo os termos $\nu + \nu_i$ e $\nu - \nu_i$ referentes às radiações espalhadas anti-stokes e Stokes, respectivamente.

É visto nos espectros Raman de materiais amorfos que as bandas são alargadas em relação a bandas referentes a materiais cristalinos, esse alargamento se deve a falta de simetria presente em materiais amorfos, com esta falta de simetria os níveis vibracionais não são bem definidos como em cristais, assim as bandas não são definidas também. Mas um espectro Raman pode ser muito útil para se ter uma estimativa da estrutura amorfa. Para vidros é feita a comparação de bandas a uma referência de composição similar no estado cristalino. Na espectroscopia no infravermelho é possível aplicar este mesmo raciocínio quando o material possui bandas nessa região do espectro, e também nem todos os modos vibracionais das ligações são ativos simultaneamente no IV e Raman, isto também depende da simetria ao redor das ligações, assim essas técnicas podem fornecer dados complementares. A espectroscopia Raman possui algumas vantagens em relação ao infravermelho para a análise de materiais amorfos, tais como:

- a) Bandas geralmente mais definidas e menos numerosas;
- b) Espectros mais simples que dependem fortemente da composição;
- c) Espectros pouco sensíveis às contaminações de superfície e à presença de água;
- d) Medidas realizadas em amostras maciças: medida do volume;
- e) Medidas em altas temperaturas mais acessíveis.

A aplicação da espectroscopia Raman para a caracterização estrutural de materiais vítreos, se dá pela análise e comparação da presença de bandas relativas à vibração de fragmentos de formadores vítreos fazendo diferentes tipos de ligações. Assim é possível identificar por comparação das bandas de fragmentos já conhecidos na literatura qual tipo de estrutura está presente no material. A partir disso é possível prever se ocorre um aumento ou diminuição da conectividade da rede vítrea com a variação da composição. Também é possível fazer a quantificação de cada tipo de fragmento pela deconvolução das bandas, e a integração das áreas é igual à quantidade de cada fragmento.

Figura 14- Espalhamento RAMAN.



Fonte: NAKAMOTO, (2009).

Legenda: (a) stokes

(b) anti-stokes.

3.2.3 Caracterizações estruturais realizadas nas amostras

Foram realizadas caracterizações estruturais por espectroscopia IV e Raman nas amostras vítreas. As caracterizações por IV foram realizadas com um espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige na região de 400 a 4000 cm^{-1} em pastilhas de KBr, este equipamento é pertencente ao Grupo de Química do Estado Sólido da UNIFAL-MG. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas nas amostras vítreas maciças no Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação do Prof. Dr. Sidney J.L. Ribeiro e a Dra. Sílvia Santagneli, com um micro-raman LabRam Jobin-Yvon-Horiba operando com laser He-Ne em 632,8 nm, na região de 50 a 1200 cm^{-1} .

3.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA AO VISÍVEL

A absorção nestas regiões do espectro depende do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Assim a banda de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada. Isto pode ser visto no caso dos complexos de metais de transição (99).

A lei de Beer- Lambert, presente na equação 27, fornece a relação entre a intensidade da radiação que incide na amostra (I_0), e a intensidade da luz que transmite depois da interação com a amostra (I).

$$(27) \text{Log} (I_0/ I) =A=\varepsilon cl$$

A = absorvância

ε = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção

c = concentração do material absorvedor

l = espessura da amostra através da qual a luz passa.

Para vidros esta espectroscopia pode ser utilizada em conjunto com a espectroscopia na região do infravermelho para a determinação de toda a janela de transparência das amostras através dos valores de absorvância. A transparência dos materiais vítreos é limitada pelas absorções eletrônicas dos átomos de sua composição. A janela de transmissão ou de transparência pode então apresentar bandas de absorção referentes a impurezas ou íons absorvedores presentes na composição do material. Assim, a janela de transparência de um vidro é delimitada por duas fronteiras: a fronteira *band-gap*, ou comprimento de onda de corte que é referente às absorções da luz devido a transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do material; e a fronteira multifônon, de grandes comprimentos de onda, referentes às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos. Estes dois tipos de absorções são intrínsecas ao material, e dependem diretamente da composição.

3.3.1 Caracterizações ópticas realizadas nas amostras

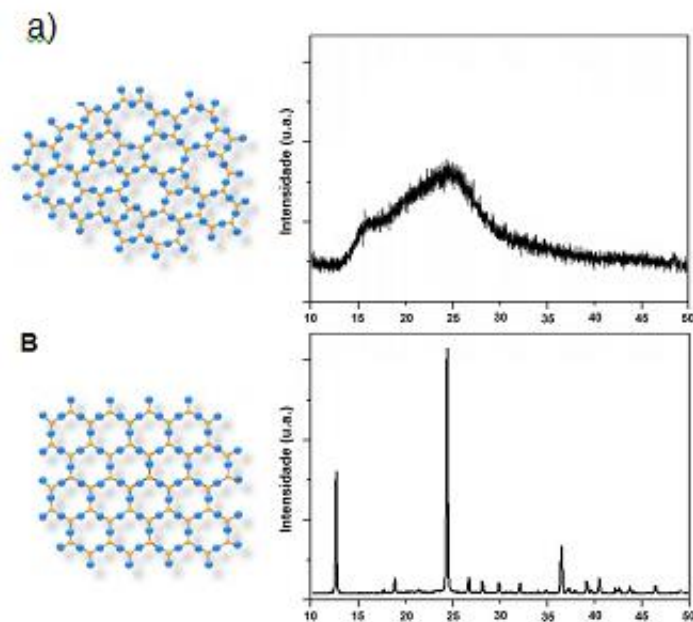
As amostras foram analisadas por espectroscopia de absorção óptica na região do UV, visível e infravermelho próximo, na região de 200 a 2200 nm, para identificar a janela de transparência do material. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 7000 Agilent com resolução de 0,5 nm. Este equipamento é pertencente ao Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL-MG Campus Poços de Caldas.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X além de permitir verificar o caráter não cristalino das amostras vítreas pode também ser útil para a identificação das fases cristalinas.

Os vidros apresentam uma desordem do arranjo atômico, demonstrada pela difração de raios X como mostrado na figura 15. Percebe-se a ausência de picos discretos de difração no difratograma de um vidro e sim a presença de um alargamento, chamado de halo-difuso de difração, característico da desordem inerente ao sólido amorfo. O aparecimento deste halo nos difratogramas revela que os materiais vítreos possuem uma certa organização somente a curto alcance. De posse destas informações a classificação do vidro como um material não cristalino se torna mais adequada.

Figura 15- Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração



Fonte: MANZANI, (2011).

Legenda: (a) vidro.

(b) cristal.

3.4.1 Caracterização por difração de raios X das amostras.

As medidas de difratometria de raios X de pó foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV pertencente ao Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas. As medidas foram realizadas utilizando o comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$). A medida de varredura contínua, fenda de 10 mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foi usada uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

3.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de fotoluminescência se baseiam na análise da radiação emitida por um material quando este é excitado por uma outra fonte de radiação com determinado comprimento de onda. Com isso ocorre a promoção dos elétrons para níveis mais energéticos, a energia necessária para esta promoção é quantizada e de valores específicos para cada nível. Quando os elétrons promovidos voltam ao estado inicial pode ocorrer emissão de energia que pode ser na forma de radiação, térmica ou sob a forma de energia (81,82).

Se a diferença de energia entre os dois níveis é bem maior que a energia de fônons da rede (maior que 3 a 4 vezes o valor máximo de energia de fônons da rede), a relaxação eletrônica ocorrerá predominantemente de maneira radiativa com perda de energia na forma de emissão de um fóton com energia exatamente igual ao ΔE entre os dois níveis de energia. Esse processo é denominado de emissão radiativa e é conhecido como fotoluminescência.

Um espectrofluorímetro é o equipamento utilizado para mensurar estes processos resultantes da excitação dos elétrons. Ele é geralmente constituído de uma fonte de excitação policromática, normalmente uma lâmpada de Xe contínua ou pulsada, um monocromador de excitação para sintonizar o comprimento de onda de excitação, um porta-amostra para posicionar a amostra em relação à fonte de excitação, um monocromador de emissão para separar os comprimentos de onda emitidos pela amostra e um detector para medir a intensidade de emissão em cada comprimento de onda separado pelo monocromador de emissão (82).

3.5.1 Caracterização por fotoluminescência das amostras

Na tabela 1 estão apresentadas as condições de medidas para cada tipo de amostra envolvidas neste trabalho. O equipamento utilizado foi um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, presente no Instituto de Química da UNESP-Arararquara. As amostras foram excitadas utilizando uma lâmpada de Xe contínua de 450W, obtendo assim os espectros de excitação e emissão. Para as medidas de *up conversion* (conversão ascendente de energia) foi utilizado como fonte de excitação um laser de diodo operando em 980 nm. A potência máxima do laser aplicada foi de 900 mW.

Tabela 1 - Condições para cada tipo de medida de luminescência realizadas nas amostras.

Amostra	λ excitação/nm	λ emissão/nm	Passo/nm	Tempo de integração/ms
GeEu Emissão	393/494	500 à 750	0,5	0,2
GeEu Excitação	250 à 550	612	0,5	0,2
GeEr/Yb Emissão	980	1400 à 1700	0,5	0,2
GeEr/Yb Emissão	520	800 à 1700	0,5	0,2
GeEr/Yb <i>Up Conversion</i>	Laser 980nm (Δ P)	500 à 700	0,5	0,2
GeEu Emissão	393/494	500 à 750	0,5	0,2
PbEu Excitação	250 à 550	612	0,5	0,2
PbEr/Yb Emissão	980	1400 à 1700	0,5	0,2
PbEr/Yb Emissão	520	800 à 1700	0,5	0,2
PbEr/Yb <i>Up Conversion</i>	Laser 980nm (Δ P)	500 à 700	0,5	0,2

Fonte: Do autor

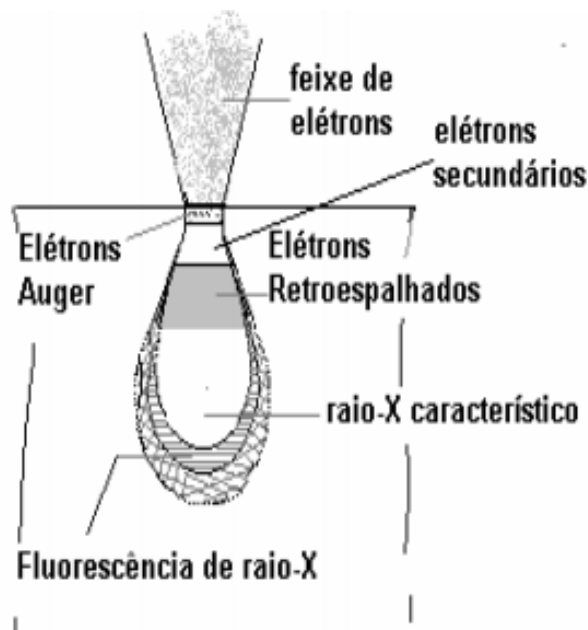
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura consiste na análise de imagens geradas pela interação entre o feixe de elétrons com estruturas presentes na amostra. Diferentemente da microscopia óptica que possui um aumento limitado até aproximadamente 2000 vezes, a microscopia eletrônica de varredura pode chegar até um aumento de 300.000 vezes. A

imagem obtida tem caráter topográfico, possibilitando uma avaliação rica em relação a morfologia da amostra (100).

Da interação do feixe de elétrons com a amostra, são gerados diferentes “tipos” de elétrons que penetram de formas diferentes nas microestruturas. Na figura 16 está apresentado um esquema ilustrativo dos fenômenos envolvidos (100).

Figura 16- Penetração do feixe de elétron durante uma medida de microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: CLARKE, A. R. (2012).

No equipamento existem detectores específicos para elétrons secundários (imagens de caráter topográfico) e retroespalhados (contraste composicional), possibilitando a formação de imagens pela análise da diferença de energia entre o feixe de elétrons inicial incidente na amostra.

São gerados também raios X característicos provenientes da transição eletrônica originadas por vacâncias na camada de valência causadas pela alta energia do feixe incidente. Como alguns elétrons são arrancados durante a interação, elétrons que estão em maiores níveis de energia saltam para níveis menores liberando energia. Esta energia liberada é característica para cada elemento químico, assim a análise desta energia permite identificar os

elementos presentes na amostra. Deste contexto surge então a análise dos raios X característicos pela espectroscopia de energia dispersiva, a qual juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, fornece informações sobre a composição das microestruturas em questão.

3.6.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura e EDS dos materiais

Para essas caracterizações foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e sistema de análise química qualitativa e quantitativa OXFORD para detecção de elementos entre Boro e Urânio. Este equipamento pertence ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Campus São Carlos.

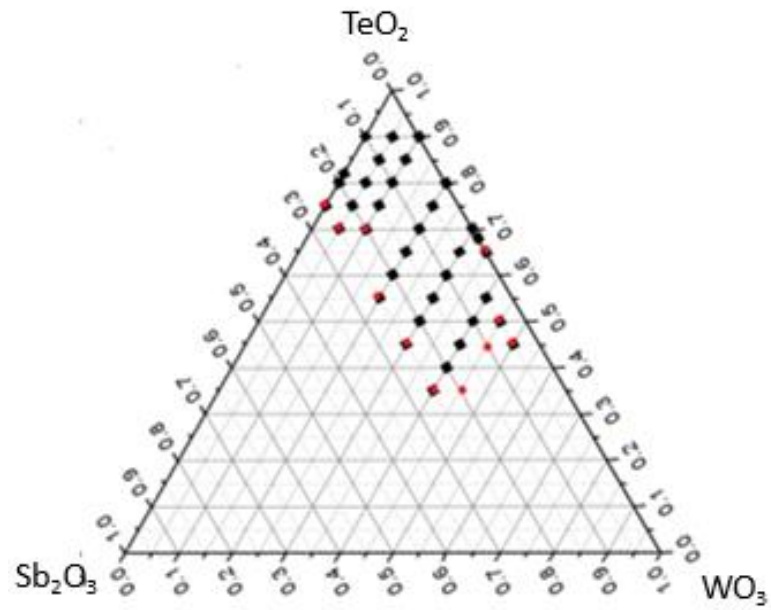
4 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$

Primeiramente foram investigados os sistemas $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$, $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ e $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Nas figuras 17, 18 e 19 estão apresentados, respectivamente os seus diagramas. Como os materiais vítreos obtidos a partir destas composições não foram de grande estabilidade térmica e qualidade óptica, optou-se pelo estudo de outros sistemas com amostras mais promissoras, como é o caso dos resultados a seguir apresentados. Foram estudados os sistemas ternários $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$, conforme as figuras 20 e 21.

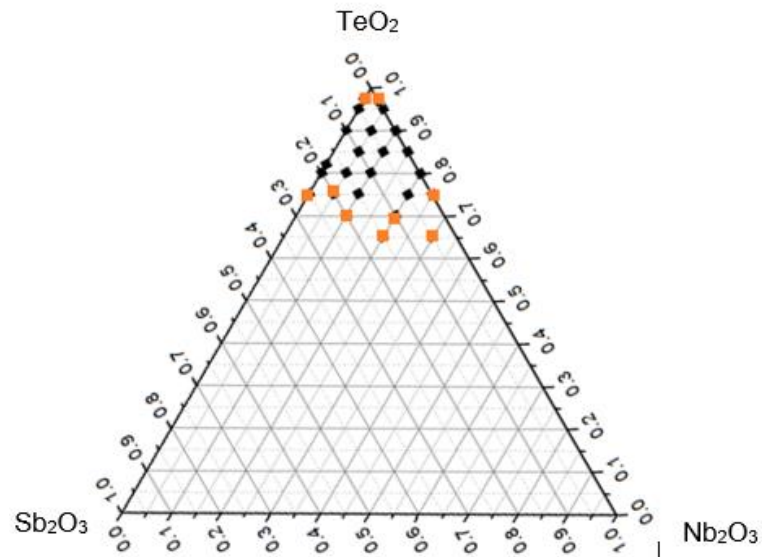
Figura 17- Diagrama binário para o sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$.



Fonte: Do autor.

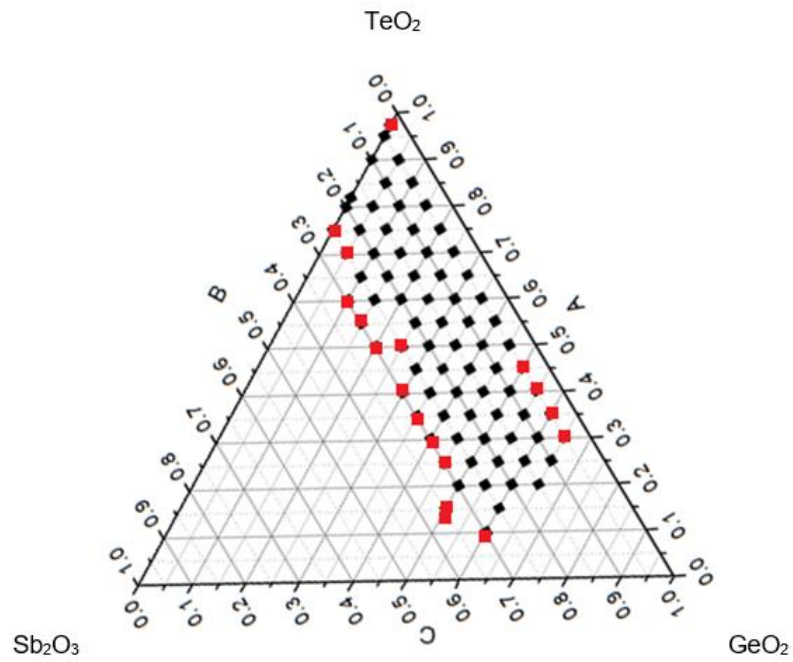
Figura 18- Diagrama ternário para o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$.

Fonte: Do autor.

Figura 19- Diagrama ternário para o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$.

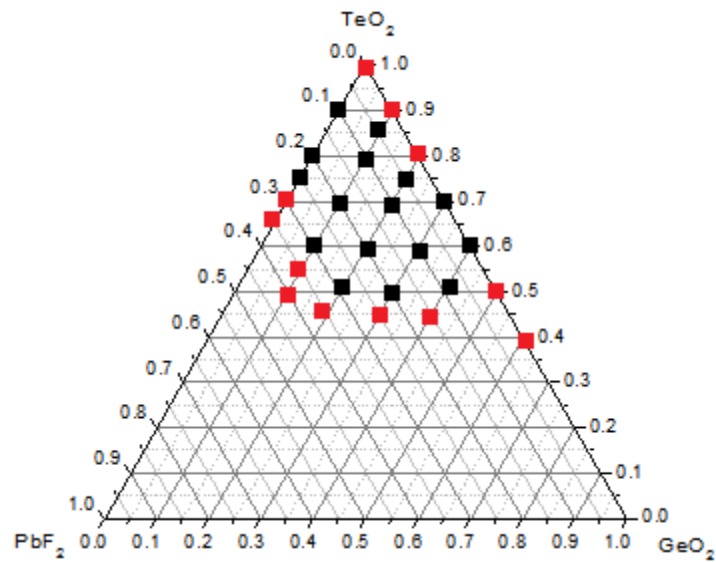
Fonte: Do autor.

Figura 20- Diagrama ternário para o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.



Fonte: Do autor.

Figura 21- Diagrama ternário para o sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$.



Fonte: Do autor.

Assim esta seção envolve a preparação e caracterização em vários âmbitos (térmica, estrutural, óptica e luminescente) dos vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.










4.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

Os reagentes de partida foram previamente pesados e transferidos para homogeneização em almofariz de ágata. Em seguida, a mistura foi introduzida em cadinho de ouro ou platina para fusão. Houve sempre a preferência do uso do cadinho de ouro, devido à reatividade do telúrio com a platina, entretanto, para temperaturas de fusão acima de 900°C, o cadinho de platina se fez necessário. Portanto, as composições mais concentradas em GeO₂ foram fundidas em cadinho de platina. O valor da temperatura de fusão foi dependente da composição vítrea, com temperaturas variando de 900 à 1200°C. Após o tempo de fusão necessário, que foi em torno de 30 minutos, o líquido foi vertido em uma placa de aço e prensado com outra placa a fim de promover um choque térmico eficiente (evitar cristalização) e facilitar a formação do vidro. Para obtenção de amostras maciças, o produto da fusão foi vertido em molde e levado para o recozimento (resfriamento lento) em outro forno pré-aquecido em temperaturas próximas as de T_g para eliminar as tensões internas do vidro causadas pelo choque térmico. Cessado o tempo de recozimento, o forno foi desligado e a amostra foi retirada do seu interior após o forno atingir a temperatura ambiente.

4.2 SISTEMA VÍTREO TeO₂-Sb₂O₃-GeO₂

Os vidros neste sistema foram preparados segundo a metodologia apresentada no item 4.1. Na tabela 2 estão relacionadas às composições preparadas e seu aspecto visual. Vale ressaltar que todas as composições do sistema foram investigadas no âmbito de formação vítrea. De posse destes resultados e características das amostras (aspecto visual e certa facilidade de obtenção) foi escolhida a proporção fixa 80TeO₂-20Sb₂O₃ com teores crescentes de GeO₂ no sistema (100-x)[0,8TeO₂-0,2Sb₂O₃]-xGeO₂, onde foram obtidos vidros estáveis com x variando de 10 a 90% em mol de GeO₂. As composições e as imagens das amostras estão listadas na tabela 2.

Tabela 2- Relação das composições e seus aspectos visuais

Amostra	$(100-x)[0,8\text{TeO}_2-20\text{Sb}_2\text{O}_3]-x\text{GeO}_2$	Aspecto Visual	Band Gap /eV	Índice de Refração (543nm)
10Ge	10		-	-
20Ge	20		3,12	2,0041
30Ge	30		3,18	1,9891
40Ge	40		3,24	1,9523
50Ge	50		3,33	1,9004
60Ge	60		3,37	1,8511
70Ge	70		3,44	1,8010
80Ge	80		3,51	1,7344
90Ge	90		3,63	1,6942

Fonte: Do autor.

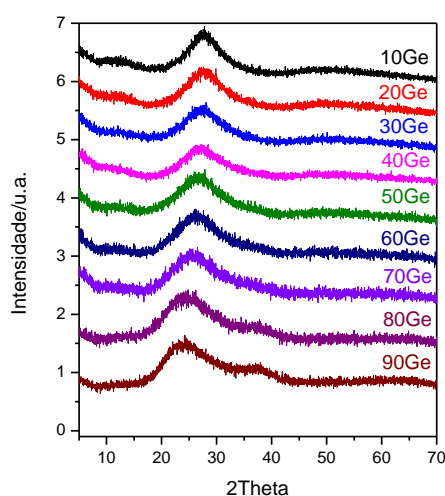
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na figura 22, estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ que permitiram confirmar o caráter amorfo dos materiais preparados. O difratograma de um vidro é marcado pela presença de um halo característico, sem a presença de picos, mostrando que o vidro é um material amorfo com organização somente a curto alcance.

Para todas as amostras deste sistema ternário, foi notada a presença deste halo característico. Portanto a técnica de difração de raios X comprovou a formação de amostras com caráter não cristalino.

É possível notar que para amostras muito concentradas em GeO_2 ocorre um pequeno deslocamento do halo, em 2θ , com relação a amostras menos concentradas. Juntamente com este comportamento ocorre o aparecimento de um outro halo em aproximadamente 35 graus. Isto indica que a inserção de GeO_2 na matriz $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ causa uma mudança nas primeiras esferas de coordenação do ponto que ocorre a periodicidade, estes resultados podem ser melhor investigados por absorção de raios X que daria uma visão mais detalhada da distribuição radial dos átomos em questão.

Figura 22- Difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.



Fonte: Do autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Para a caracterização das propriedades térmicas dos vidros foi realizada análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras do sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, como descrito no item 3.1.4. A figura 23 mostra os resultados obtidos para as amostras de diferentes composições para análises feitas com as amostras na forma de pedaço. Pelas curvas DSC é possível determinar as temperaturas características de cada amostra vítrea e com valores quando possível pode-se calcular também os parâmetros de estabilidade térmica frente à cristalização, são eles:

$$- T_x - T_g, - H = (T_x - T_g) / T_g, - S = (T_x - T_g)(T_p - T_x) / T_g$$

Vale ressaltar que no caso deste sistema vítreo, como não foram apresentadas T_x nem T_p , na faixa de temperatura estudada, não foi possível calcular os parâmetros de estabilidade frente a cristalização. Este fato é muito interessante e mostra que este sistema é altamente estável termicamente frente a cristalização.

A caracterização térmica (temperaturas características e parâmetros de estabilidade) das amostras do sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ está apresentada na Tabela 3. Vale ressaltar que para os vidros neste sistema só possível detectar a T_g .

Primeiramente ao fazer a análise dos valores da temperatura de transição vítrea T_g para as amostras, é visto que ocorreu uma variação do seu valor (328°C à 390°C) com incrementos na concentração de GeO_2 .

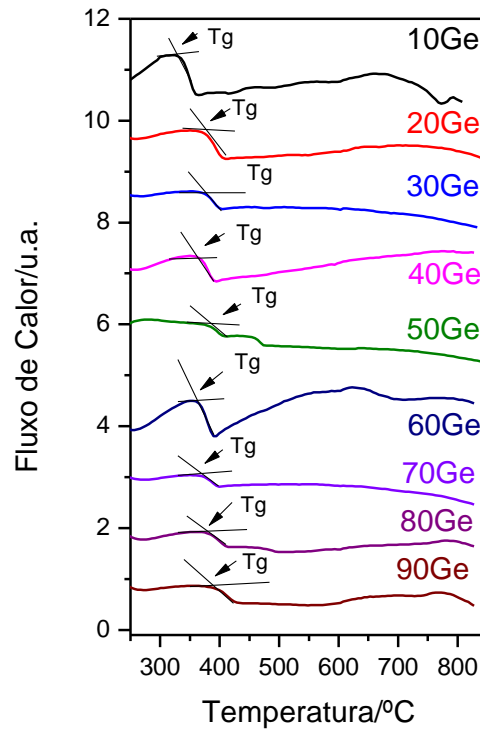
Esta variação do valor de T_g está ligada a um fator muito importante na química de vidros que é a conectividade da rede vítrea, onde altos valores de T_g indicam alta conectividade. É visto que com altas concentrações de TeO_2 (menor valor de x , 328°C), o valor de T_g é mais baixo, indicando que a conectividade é mais baixa. Já em composições com concentrações intermediárias de GeO_2 é visto que os valores de T_g são maiores quando comparados aos das amostras com elevadas concentrações de TeO_2 . Pode-se afirmar que a adição de GeO_2 causa um aumento de conectividade da rede vítrea, aumentando o valor de T_g . Este comportamento pode ser entendido pelo número de coordenação médio desses elementos formadores em compostos vítreos óxidos. De fato, o antimônio forma 3 ligações com oxigênio, as quais podem ser de ponte com outro elemento formador, o telúrio é conhecido por apresentar tanto a coordenação 3 de pirâmide trigonal e a coordenação 4 de

gangorra enquanto o germânio apresenta 4 ligações Ge-O. Portanto, o aumento do teor de GeO_2 deve aumentar ligeiramente a conectividade da rede vítrea. Além disso, a força de ligação Ge-O é maior que as demais ligações Sb-O e Te-O. Vale ressaltar que, de acordo com as curvas de DSC obtidas, os valores de T_g variam, mas não bruscamente com a composição, indicando que incrementos de GeO_2 afetam sim a conectividade da rede mas não tão bruscamente como visto em outros sistemas vítreos.

Em relação aos eventos de cristalização, para as amostras estudadas, não foi observada a presença de picos intensos e visíveis de cristalização nas curvas realizadas até a temperatura de 850°C . Vale ressaltar que durante a medida foi observado também o comportamento gravimétrico das amostras e após essa região máxima de temperatura começou haver perda de massa provavelmente ligada com a evaporação dos componentes do vidro, principalmente óxidos de telúrio e óxidos de antimônio conhecidos pela alta tendência em sublimar.

Com base nesta avaliação e pelos resultados pode-se concluir que estes vidros são muito estáveis termicamente frente à cristalização, abrindo leque principalmente para a manufatura de preformas para fibras ópticas, uma vez que para o preparo de fibras é necessário o aquecimento do material em temperaturas acima da T_g e abaixo da T_x . Neste caso, um vidro estável termicamente frente a cristalização é ideal para impedir esse evento durante o processo de puxamento de fibras.

Figura 23- Curvas DSC das amostras vítreas na forma de pó do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$



Fonte: Do autor.

Tabela 3- Composição, temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras que foram feitas análises de DSC na forma de pó do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.

Composição	T _g /°C	T _x /°C	T _{c1} /°C	T _{c2} /°C	T _x -T _g /°C	H	S
10Ge	328	-	-	-	-	-	-
20Ge	378	-	-	-	-	-	-
30Ge	381	-	-	-	-	-	-
40Ge	364	-	-	-	-	-	-
50Ge	388	-	-	-	-	-	-
60Ge	364	-	-	-	-	-	-
70Ge	370	-	-	-	-	-	-
80Ge	383	-	-	-	-	-	-
90Ge	390	-	-	-	-	-	-

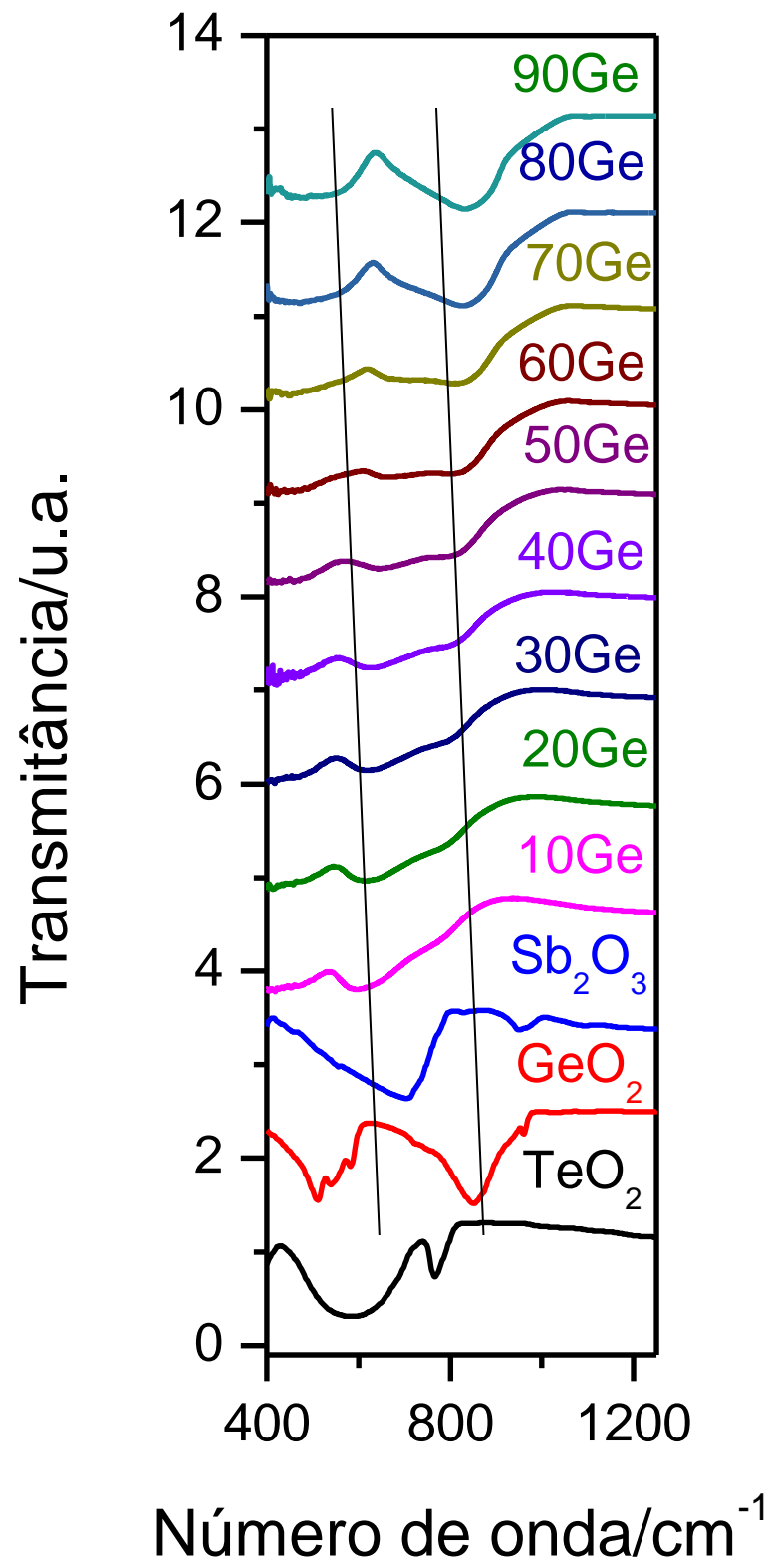
Fonte: Do autor.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho de todas as amostras do sistema vítreo ternário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ estão apresentados na figura 24. Pela análise é possível obter informações sobre a evolução estrutural dos materiais vítreos de acordo com a sua composição. A investigação é feita pela análise das bandas presentes no espectro.

Nos espectros é possível identificar uma banda larga na região de 620cm^{-1} para as amostras 10Ge até 50Ge. Esta banda é relativa à vibração das espécies TeO_4 (101-103). Entretanto, existem ainda possibilidades de presença de bandas nesta região devidas à vibrações relacionadas a GeO_2 , um exemplo é uma banda em 580cm^{-1} associada com vibrações das unidades deformadas O-Ge-O com o átomo de germânio tetracoordenado (104). Quando a concentração de GeO_2 foi aumentada de 10 para 20% em mol de GeO_2 , uma banda larga centrada em 850cm^{-1} relacionada com GeO_2 cristalino começa a aparecer em amostras de vidro a partir da adição de 50% em mol de GeO_2 . A banda em 850cm^{-1} está relacionada com alongamento assimétricos das vibrações das ligações Ge-O-Ge. Ao mesmo tempo, é possível identificar nesta banda larga, bandas em 760cm^{-1} e 890cm^{-1} que se relacionam com estiramento simétrico de Ge-O- em unidades GeO_4 e alongamento assimétrico de Ge-O- em unidades tetraédricas (GeO_4) com duas ligações com oxigênio na rede (104,105). Esses resultados apontam a incorporação de germânio na rede vítrea formada pelo óxido de telúrio formando vidros com rede mista germanato e telurito.

Figura 24- Espectros de Infravermelho das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.



Fonte: Do autor.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros Raman de todas as amostras do sistema vítreo ternário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ e de TeO_2 , Sb_2O_3 e GeO_2 cristalinos estão apresentados na figura 25. A caracterização foi realizada pela metodologia descrita no item 3.2.3. Pela análise das bandas Raman observadas, é possível obter informações sobre a evolução estrutural dos materiais vítreos de acordo com a sua composição. A investigação é realizada pela comparação de bandas com os respectivos precursores no estado cristalino e por dados obtidos na literatura.

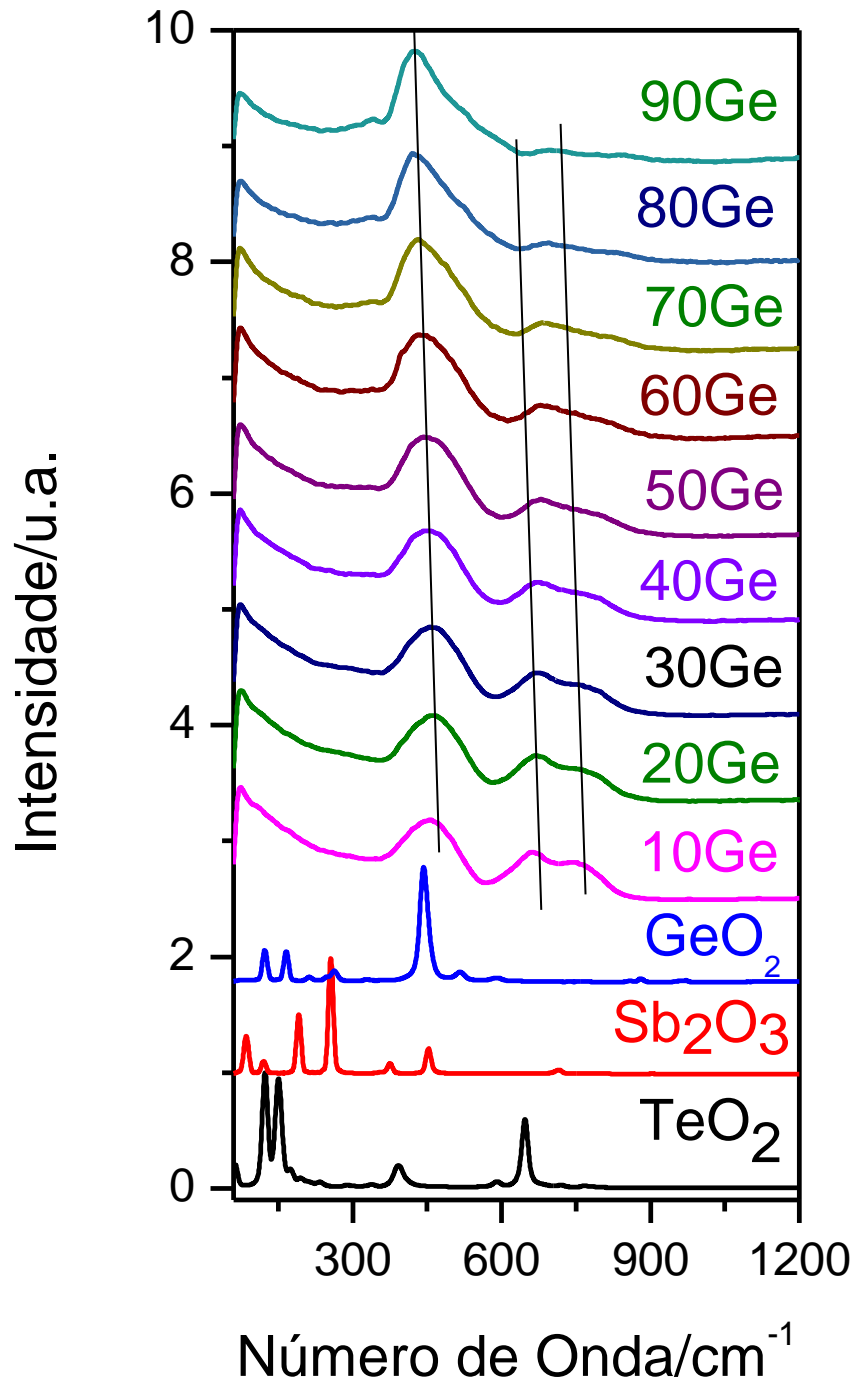
Para os espectros Raman, com base nos vidros TeO_2 , as técnicas de XANES, absorção de raios-X e espectroscopia Raman mostraram que o átomo de telúrio é rodeado por átomos de oxigênio, em três tipos de sítios com diferentes geometrias. Para a maior quantidade de TeO_2 , a estrutura de telúrio dominante é a de bipirâmides trigonais $[\text{TeO}_4]$ que são axialmente alongadas e parcialmente ligadas uns aos outros ocorrendo o compartilhamento dos átomos de oxigênio. Ao aumentar a quantidade de óxidos adicionais ocorre a formação de unidades $[\text{TeO}_{3+1}]$ que progressivamente são convertidas em pirâmides trigonais regulares $[\text{TeO}_3]$ via alongamento das ligações Te-O axiais ao mesmo tempo em que ocorrem a diminuição das ligações Te-O equatoriais (106- 116).

Nos espectros Raman para este sistema, apresentados na figura 17, ocorre uma banda na região de 460 cm^{-1} , o que está provavelmente relacionado com a vibração da espécie TeO_4 . Com a diminuição da concentração de $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ (incremento de GeO_2 , aumento de x) é observado um decréscimo na sua intensidade e ao mesmo tempo na amostra 90Ge esta banda é deslocada para menores valores de frequência. Neste caso, a banda larga centrada em 427 cm^{-1} é característico da vibração por estiramento simétrico de unidades Ge-O-Ge em anéis de seis membros formando tetraedros de GeO_4 , onde o ângulo Ge-O-Ge é estimado para ser $\theta = 130.1^\circ$ (117).

Para a região de 670 cm^{-1} , as amostras com maior concentração de TeO_2 , mostraram uma banda larga com intensidade decrescente com o aumento da concentração de GeO_2 , vindo a desaparecer para amostras de concentrações elevadas de GeO_2 . Esta banda é relacionada à vibração de espécies TeO_4 , evidenciando então a incorporação progressiva de GeO_2 na rede vítreo de TeO_2 . Uma outra banda centrada aproximadamente em 760 cm^{-1} apresenta o mesmo comportamento da banda presente em 670 cm^{-1} , esta banda é relativa a

vibração de espécies TeO_3 , este tipo de estrutura de TeO_2 surge devido à conversão de espécies TeO_4 em TeO_3 por adição de GeO_2 (117).

Figura 25- Espectros de espalhamento Raman das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.



Fonte: Do autor.

4.7 ESTUDO DA REGIÃO DE TRANSPARÊNCIA DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Na figura 26 estão apresentados os espectros de absorção das amostras em função da proporção de GeO₂. Observa-se que as amostras são transparentes em quase todo espectro até 2200nm com borda de absorção na região abaixo de aproximadamente 400 nm.

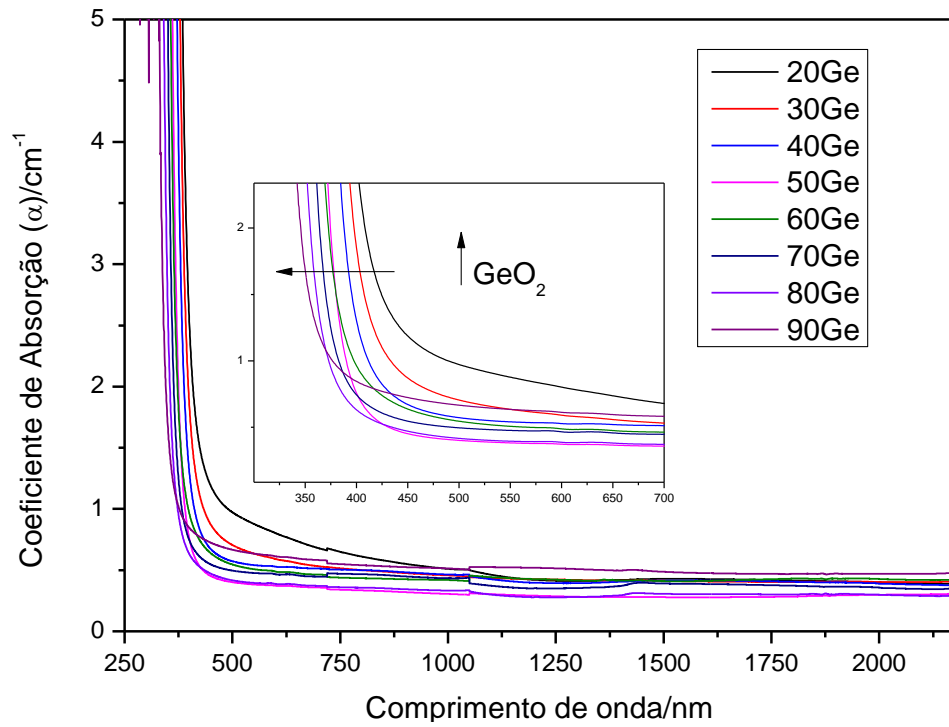
É possível também observar um deslocamento da borda de absorção para menores comprimentos de onda com o incrementos da concentração de GeO₂. Neste caso vale ressaltar que o limite de transparência de vidros na região do UV e visível conhecido como “*cut-off*” está relacionado com a absorção da radiação eletromagnética que promove transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução do material. A posição de comprimentos de onda de “corte” depende da diferença de energia entre essas duas bandas que na literatura é conhecido como “*band-gap*” óptico. Os valores de band-gap estão de acordo com o caráter isolante das amostras vítreas preparadas, onde a adição de GeO₂ confere uma maior região de transparência no UV. A partir dos espectros de absorção é possível calcular o valor do *Band Gap* óptico para cada amostra. Sendo assim o espectro de absorção inicial precisa ser normalizado pela espessura de cada amostra analisada, gerando um espectro em função do coeficiente de absorção (α). Para regiões de alta absorção a transmitância é relacionada com o coeficiente de absorção pela equação 28:

$$(28) T = A \exp(-\alpha d)$$

onde A é equivalente a borda de absorção e d é a espessura das amostras vítreas. A relação entre o coeficiente de absorção e a energia da radiação incidente ($h\nu$) permite calcular o band gap indiretamente por $\alpha h\nu = A(h\nu - E)^2$ onde A é uma constante e E o valor do *band gap* (118). A figura 27 mostra α em função da energia da radiação incidente, assim o valor do band gap é encontrado quando as linhas verticais cruzam o eixo x. Este tipo de comportamento pode ser relacionado com o menor número atômico do Ge quando comparado com Sb e Te, neste caso um menor número de orbitais estão disponíveis para construir orbitais moleculares em conjunto com as bandas de valência e de condução, resultando em uma lacuna de energia mais elevada entre estas bandas. Os índices de refração, apresentados na tabela 2 diminuíram com incrementos na concentração de GeO₂ como já esperado. Este

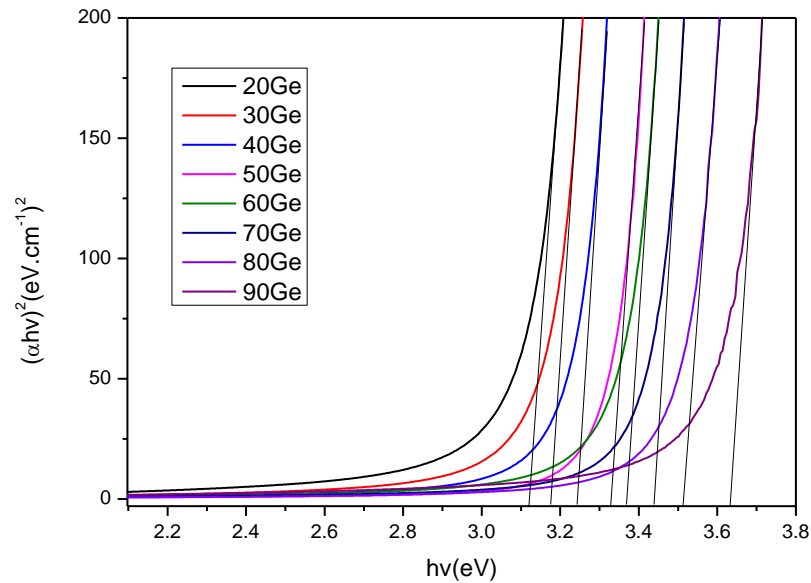
comportamento está relacionado com diminuição da polarizabilidade com incrementos em GeO_2 , isto porque o átomo de Ge possui menor número atômico que Sb e Te.

Figura 26- Espectros De Absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras no sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$



Fonte: Do autor.

Figura 27- Coeficiente de absorção em função da energia da radiação incidente.



Fonte: Do autor.

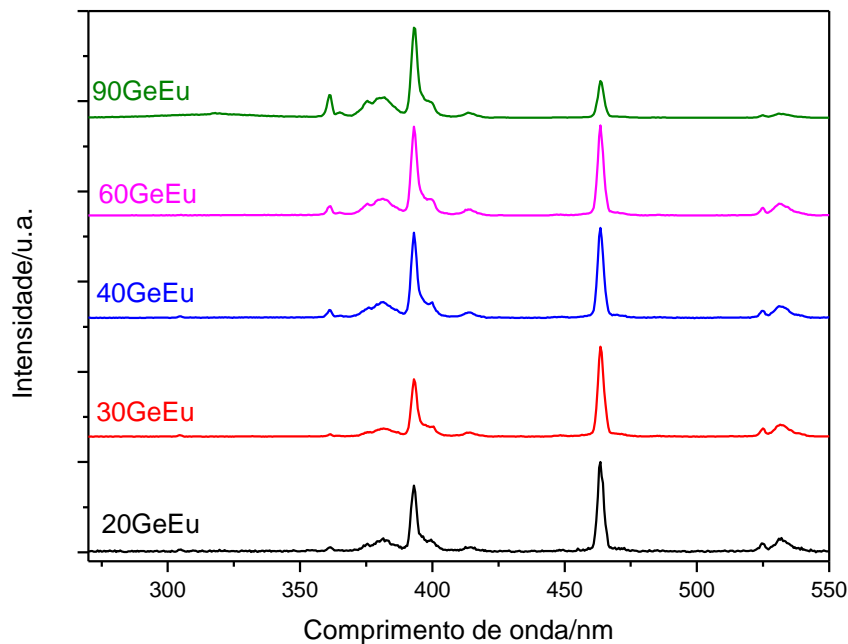
4.8 LUMINESCENCIA DO Eu^{3+} UTILIZADO COMO SONDA ESTRUTURAL NO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ (80)

A figura 28 apresenta os espectros de excitação fixando-se a emissão no pico de maior intensidade das amostras dopadas com Eu^{3+} em 612nm. De acordo com os resultados, nota-se a presença de bandas em 393nm, sendo esta a mais intensa, referente à transição eletrônica dos níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, já na região de 463nm ocorre também uma banda devido à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Também é possível observar o aparecimento de uma banda fraca na região de 412 nm, relativa à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Nota-se também que a intensidade relativa da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ diminui com o aumento da concentração de GeO_2 comparativamente com a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$.

Para a maioria das amostras (exceto a 20Ge) esses resultados indicam que a excitação mais efetiva para maximizar a emissão em 612 nm é aquela em 393 nm. Além disso, a diminuição da intensidade relativa da banda em 464nm em relação à banda em 393 nm indica um aumento relativo da intensidade de banda em 393nm com aumento da concentração em GeO_2 em relação à banda em 464nm. Isto significa que a excitação em 393nm é cada vez

mais eficiente para popular o nível 5D_0 que gera emissão em 612nm, com o incremento de GeO_2 . Como a excitação em 393nm corresponde à excitação de níveis eletrônicos de maior energia (5L_6), essa tendência sugere que os processos de relaxação não radiativa ocorrem com menor intensidade nas amostras mais concentradas em GeO_2 , resultando em maior eficiência na população do nível 5D_0 . Esse resultado está de acordo com a diminuição da energia de fónons do vidro com aumento da concentração de GeO_2 . Além disso, esse comportamento pode ainda ser relacionado com a transparência das amostras vítreas. De fato, as amostras mais concentradas em GeO_2 apresentam maior transparência em 393nm como observado na figura x, permitindo a absorção da radiação de excitação por um número maior de íons Eu^{3+} .

Figura 28- Espectros de excitação das amostras xGe dopadas com Eu^{3+} .
Espectros de excitação com emissão em 612 nm

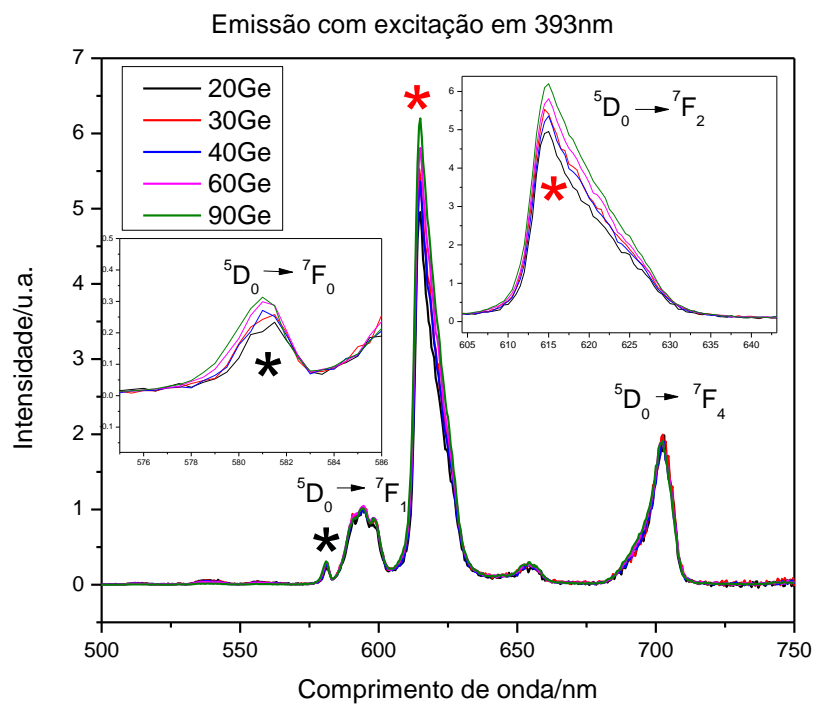


Fonte: Do autor.

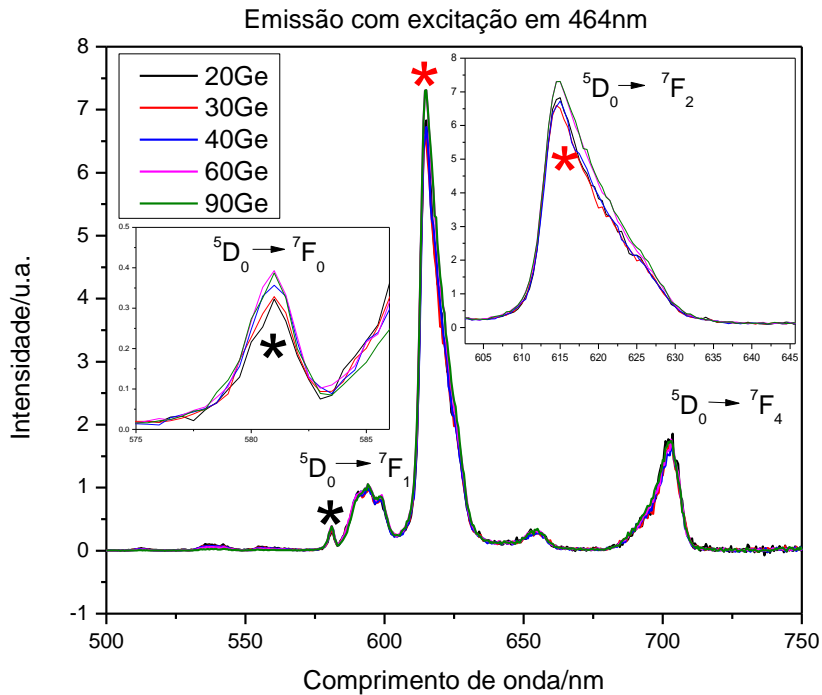
Os espectros de emissão com excitação em 393nm e 464nm estão apresentados nas figuras 29 e 30 respectivamente. Os espectros foram normalizados na banda relacionada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Foram observadas bandas de emissão em 577 nm relacionada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 591nm relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, 612nm relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e 703 nm relativa à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. De acordo com a introdução deste trabalho, a intensidade da transição radiativa $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ depende da simetria do sítio do Eu^{3+} , sendo proibida para sítios

centro-simétricos e a razão de intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ fornece ainda uma estimativa do grau de simetria do sítio do íon, visto que a primeira transição é de tipo dipolo elétrico e fortemente influenciada pelo campo cristalino (transição hipersensível) enquanto a segunda é de tipo dipolo magnético e praticamente independente da vizinhança do íon. As Figuras 29 e 30 permitem concluir que não há mudança considerável na simetria do Eu^{3+} com o aumento da concentração de GeO_2 . Apenas pode ser observado um pequeno aumento da intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ assim como um pequena variação na intensidade das bandas relativas transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, onde incrementos em GeO_2 levam, principalmente na figura 29, a um aumento na intensidade da banda, indicando uma possível diminuição de simetria em torno do Eu^{3+} . Vale ressaltar que esses resultados não significam que não há mudança da vizinhança do íon, mas apenas não há mudança significativa da simetria do sítio ocupado por ele. De fato, os resultados de fotoluminescência em amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentados neste trabalho evidenciam importantes variações nas propriedades de luminescência em função do teor de GeO_2 .

Figura 29- Espectros de emissão das amostras xGe dopadas com Eu^{3+}



Fonte: Do autor.

Figura 30- Espectros de emissão das amostras xGe dopadas com Eu^{3+} 

Fonte: Do autor.

4.8.1 Tempos de vida do íon Eu^{3+} nas composições estudadas

A figura 31 apresenta as curvas de decaimento radiativo para a emissão em 612nm com excitação no comprimento de onda mais efetivo que foi o de 394nm. Quando os elétrons deixam de ocupar um nível excitado e vão para um nível de menor energia ocorre o fenômeno chamado de relaxação radiativa. Em um experimento é possível cessar a fonte de excitação levando a diminuição das intensidades das bandas de emissão, no entanto, se todos os centros emissores (íons lantanídeos) estiverem em um mesmo ambiente químico, a variação da intensidade das bandas de emissão com o passar do tempo segue a seguinte relação pela equação 29 (81):

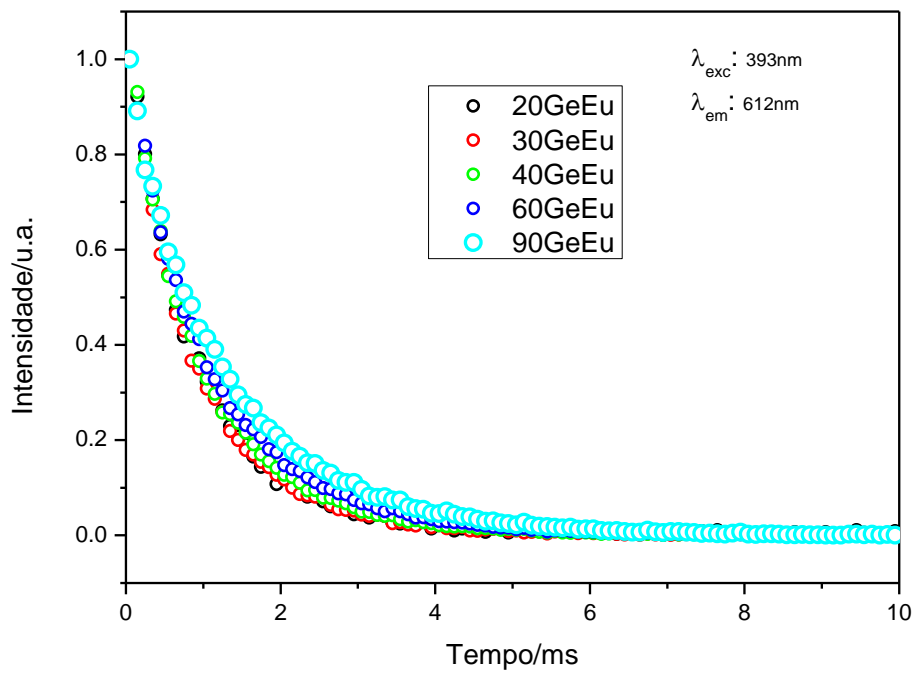
$$(29) \quad I = I_0 * e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Neste caso I representa a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 e τ é o tempo de vida para o decaimento de $1/e$ da população após o fim da excitação. É possível neste caso, realizar a linearização desta relação pela equação 30:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{t}{\tau} \quad (30)$$

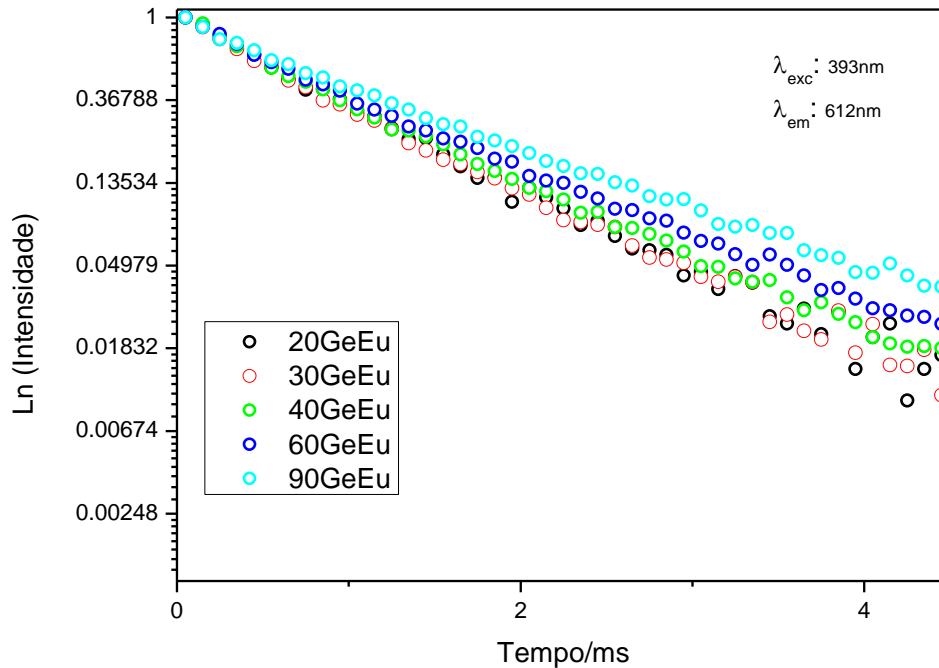
Assim o coeficiente angular da curva gerada pela linearização fornecerá o valor de $-1/\tau$. Na figura 32 estão representadas as linearizações para as amostras estudadas.

Figura 31- Curvas de decaimento radiativo em função do tempo dos vidros estudados.



Fonte: Do autor.

Figura 32- Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para as amostras dopadas com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

Os valores dos tempos de vida calculados pelas curvas de decaimento exponencial e pela linearização ($1/e$) estão apresentados na tabela 4. Foi feita uma comparação dos valores obtidos com sistemas vítreos similares. Para vitrocerâmicas no sistema $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-SrF}_2$ os valores foram próximos a 0.7 ms. Para o sistema $\text{TeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dopado com Eu_2O_3 os valores estiveram em torno de 0,8ms (119-120).

Uma observação importante a ser realizada é o aumento dos valores com o aumento da concentração de GeO_2 , variando de 0,98 à 1,25ms. Estes dados mostram que ocorre uma discreta mudança estrutural no ambiente do Eu^{3+} . Outro fato que é passível de explicar o aumento de tempo de vida é a energia de fônons da matriz que com a introdução de óxido de germânio diminui, levando uma minimização dos processos não radiativos.

Pelo ajuste com funções exponenciais de primeira ordem em todas as curvas apresentadas na figura 31 é possível afirmar que o íon Eu^{3+} ocupa somente um tipo de sítio dentro da rede vítrea para todas as amostras estudadas.

Tabela 4- Tempos de vida para emissão em 612nm com excitação em 393nm para as amostras xGe

Amostras	Tempo de vida(ms)	Tempo 1/e (ms)
20Ge	0,88	0,98
60Ge	0,87	0,92
40Ge	0,93	0,94
60Ge	1,04	0,95
90Ge	1,22	1,25

4.9 DISCUSSÃO ESTRUTURAL DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$

Com base na análise dos espectros de infravermelho, espalhamento Raman e luminescência de Eu^{3+} dos materiais vítreos do sistema binário $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ é possível sugerir um modelo de evolução estrutural deste sistema vítreo com a variação de composição.

Os espectros de infravermelho e espalhamento Raman sugerem que a incorporação progressiva de GeO_2 na matriz de $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ vítreo resulta na formação de unidades piramidais trigonais de TeO_3 . Esse fato indica que a conversão de TeO_4 em TeO_3 fornece um oxigênio em excesso para a rede de germanato. É notado que com incrementos na concentração de GeO_2 , ocorre a inserção das unidades estruturais relativas ao GeO_2 cristalino na rede, onde provavelmente o oxigênio em excesso gerado pela conversão de TeO_4 em TeO_3 leva a formação de unidades tridimensionais maiores relacionadas ao GeO_4 , como a formação de anéis de seis membros de tetraedros GeO_4 .

Pela luminescência de Eu^{3+} foram observadas pequenas variações nas intensidades das bandas sensíveis ao ambiente simétrico. Isto não significa que não ocorreu variação de simetria na rede com a variação de composição, o que ocorreu é que neste caso o ambiente do íon Eu^{3+} não foi drasticamente alterado. De uma forma geral pode-se constatar pela análise das bandas que houve uma ligeira diminuição da simetria com a adição de GeO_2 , fato totalmente correlacionado com a alta estabilidade térmica dos vidros frente a cristalização.

4.10 ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES NOS VIDROS DOPADOS COM 0,1%Er³⁺ E 0,5% Yb³⁺ (80)

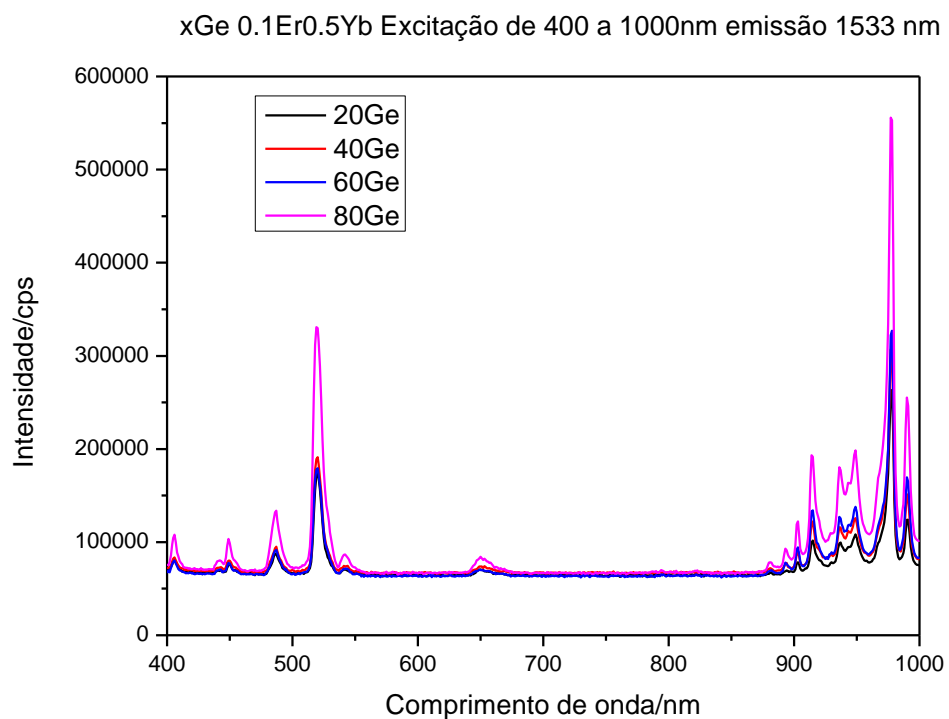
Foram realizadas medidas de fotoluminescência nas amostras codopadas com Er³⁺/Yb³⁺ na região do infravermelho próximo para identificar a influência do teor de GeO₂ nessas propriedades. O interesse principal foi avaliar a emissão dessas amostras na região de 1550nm para possíveis aplicações em telecomunicações. Foram estudadas as amostras 20Ge, 40Ge, 60Ge e 80Ge.

A figura 33 apresenta os espectros de excitação entre 400nm e 1100nm da emissão centrada em 1533 nm para as amostras 20Ge à 80Ge. Podem ser observadas 5 bandas principais no visível em 406 nm, 451 nm, 487 nm, 520 nm e 652 nm devido às transições eletrônicas do nível fundamental ⁴I_{15/2} para os estados excitados ²H_{9/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2} e ⁴F_{9/2} do íon Er³⁺ com subsequente emissão em 1533 nm. Entre 870 nm e 1000 nm, são observadas ainda diversas bandas no espectro de excitação resultando em emissão em 1533 nm. Entretanto, como a seção de choque do nível ²F_{5/2} do Yb³⁺ é aproximadamente 10 vezes maior essa banda é atribuída à absorção pelo Yb³⁺ com transferência de energia para o nível ⁴I_{11/2} do Er³⁺ e emissão em 1532nm devido à relaxação radiativa ⁴I_{13/2} para ⁴I_{15/2}. A presença de múltiplas bandas é atribuída à quebra de degenerescência do nível ⁴I_{11/2} do Er³⁺ pelo campo cristalino, resultando em diversas componentes Stark.

A figura 34 apresenta os espectros de emissão entre 1450nm e 1700nm para as amostras codopadas 20Ge à 80Ge com excitação em 980 nm. Essa emissão, que é muito conhecida para o Er³⁺, referente à transição ⁴I_{13/2} para ⁴I_{15/2} é de grande interesse para a amplificação óptica em sinais de telecomunicações que opera justamente nesta região espectral. O objetivo da codopagem com Yb³⁺ é a absorção da radiação de excitação em 980 nm com maior eficiência que a absorção direta do Er³⁺. De fato, o nível ²F_{5/2} do Yb³⁺ possui uma seção de choque mais alta que o nível emissor ⁴I_{11/2} do Er³⁺. Assim o Yb³⁺ age como sensibilizador transferindo energia para o íon Er³⁺ para efetuar a população do nível ⁴I_{11/2} via relaxação não radiativa para o nível emissor ⁴I_{13/2} e emissão na região de 1550nm devido à transição ⁴I_{13/2} para ⁴I_{15/2}. A primeira observação de fundamental importância nesses espectros é o aumento da intensidade da banda com aumento do teor em GeO₂. A tabela 9 apresenta os valores de intensidade para todas as composições, sendo observado um aumento de valor de intensidade em cps (do inglês, counts per second, contagem por segundo) de 256719 cps da a

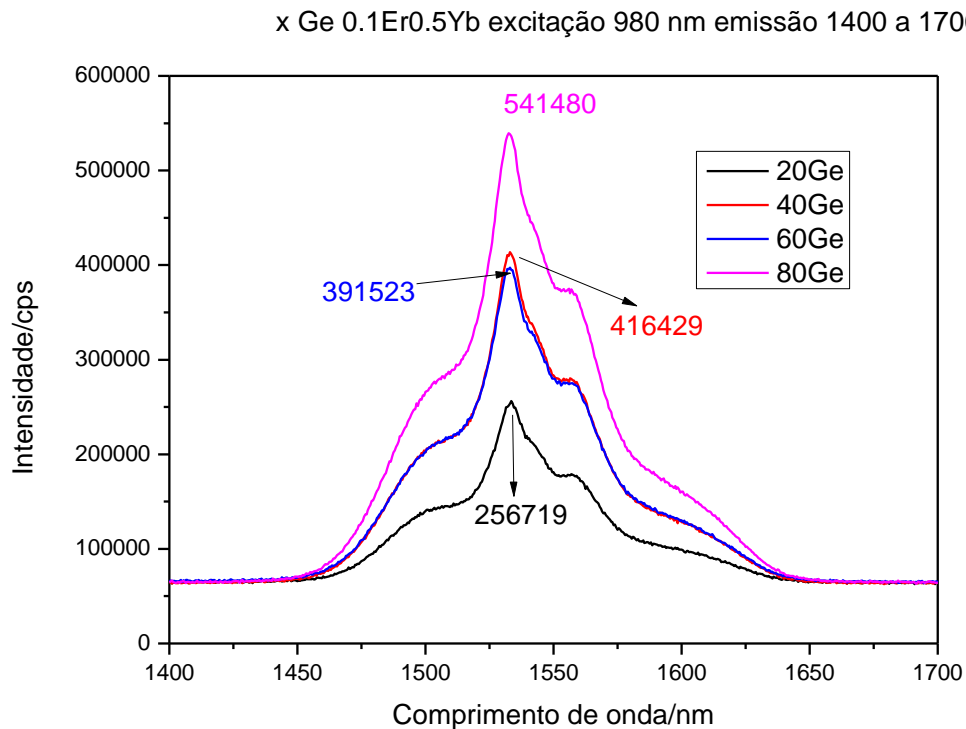
amostra 20Ge para 541480 cps para a amostra 80Ge. Um ponto importante a ser discutido é a comparação de intensidade de bandas. No caso deste trabalho, para minimização dos desvios de valor de intensidade decorrente a diferenças no volume e formato da amostra vítrea (largura, altura e comprimento), foram utilizadas para as medidas, amostras peneiradas com mesma granulometria e mesma quantidade, onde neste caso o efeito do volume e formato foi excluído.

Figura 33- Espectros de excitação dos vidros codopados com $\lambda_{em}=1533$ nm.



Fonte: Do autor.

Figura 34- Espectros de emissão sobrepostos dos vidros codopados com excitação em 980nm.



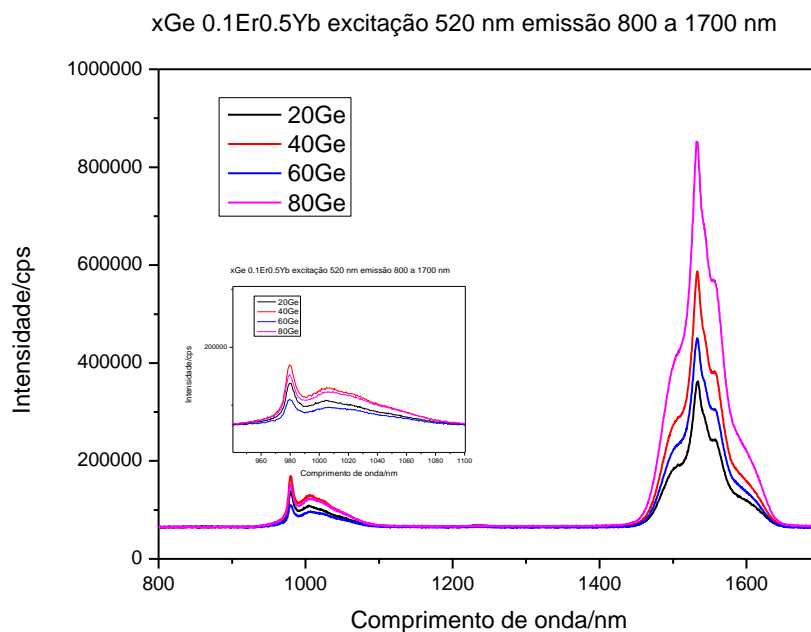
Fonte: Do autor.

Os resultados de aumento da intensidade de banda em função da composição são de fundamental importância visto que uma matriz pode ser utilizada para potencializar a emissão nesta região de grande interesse em telecomunicação bem como intensificar a intensidade de canais de comunicação relacionado a essa linha de emissão (1533 nm) que podem então ser amplificados. Portanto, esses vidros telúrio-germanatos contendo maiores concentrações de GeO_2 aparecem como materiais promissores para serem utilizados na forma de fibras para amplificadores ópticos devido às propriedades luminescentes descritas, bem como alta estabilidade térmica, compatibilidade de fibras germanatos com fibras de sílica para conexões ópticas entre a fibra transmissora e a fibra amplificadora e relativa baixa energia de fônons do vidro germanato.

A figura 35 apresenta os espectros de emissão entre 800nm e 1600nm das amostras codopadas com excitação em 520nm. Neste caso, ocorreu a excitação em 520nm resultante do nível $^2\text{H}_{11/2}$ do Er^{3+} . Foram observadas duas emissões na região de 980nm e 1530nm. A emissão em 1532nm é novamente atribuída à transição eletrônica $^4\text{I}_{13/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} . A

emissão em 980nm é decorrente da transição eletrônica $^2F_{5/2}$ para $^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} . De fato, essa emissão não pode ser atribuída à transição $^4I_{11/2}$ para $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , visto que a excitação do nível $^4I_{11/2}$ em amostras monodopadas com Er^{3+} levam à relaxação não radiativa para o nível $^4I_{13/2}$ e não emissão devido à proximidade energética dos dois níveis. Portanto, o mecanismo proposto é a excitação do nível $^2H_{11/2}$ do Er^{3+} por excitação em 520nm com sucessivas relaxações para o nível $^4I_{11/2}$. Em seguida, ocorre uma transferência de energia para o nível excitado $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e relaxação radiativa para o nível fundamental, levando à emissão em 980nm. A figura 30 também permite observar um aumento relativo da emissão em 980 nm com aumento do teor de GeO_2 no vidro. Esse resultado sugere que nas amostras mais concentradas, o processo de transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} é mais eficiente, levando à uma maior emissão em 980nm. Esse comportamento pode ser entendido pela menor energia de fônons das amostras mais concentradas em GeO_2 , levando à menores absorções da matriz vítrea e menor desativação do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . Esse resultado também é importante para as aplicações futuras almejadas, porque estes resultados demonstram maior eficiência da codopagem com Yb^{3+} nas amostras com maior teor de óxido de germânio, levando à uma maior intensidade de emissão em 1,5 μ m.

Figura 35 Espectros de emissão na região de 800 à 1700 nm com excitação em 520 nm.

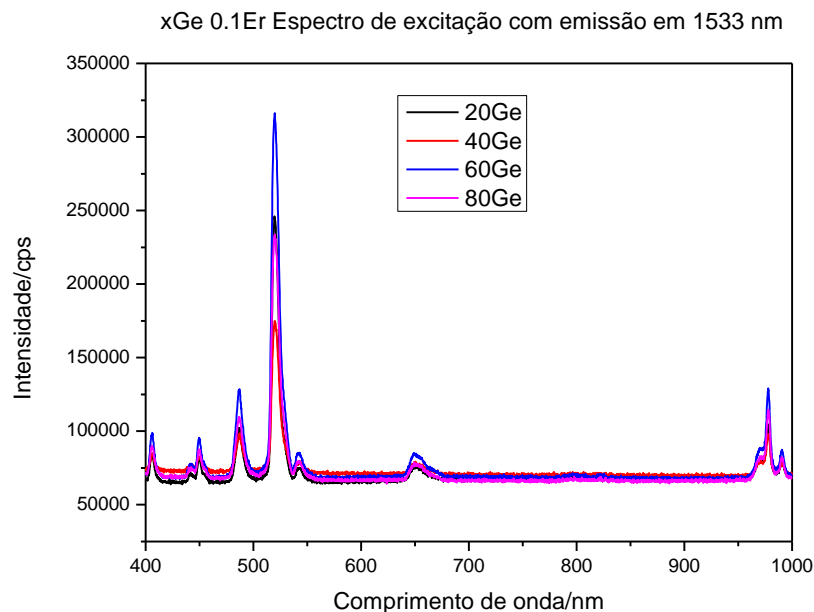


Fonte: Do autor.

4.10.1 Comparação das propriedades luminescentes para as amostras dopadas somente com 0,1% Er₂O₃

Como já foi comentado o íon Yb³⁺ neste caso age como um sensibilizador e permite a transferência de energia para o nível ressonante do íon Er³⁺. A fim de comparação, foram feitas as mesmas medidas (amostras peneiradas com mesma granulometria das amostras codopadas e mesmas condições de medida) com amostras monodopadas com somente 0,1 % em mol de Er³⁺. A figura 36 apresenta os espectros de excitação na região de 400 à 1000 nm com emissão fixada em 1533 nm.

Figura 36- Espectros de excitação com emissão fixada em 1533 nm para amostras do sistema TeO₂-Sb₂O₃-GeO₂.



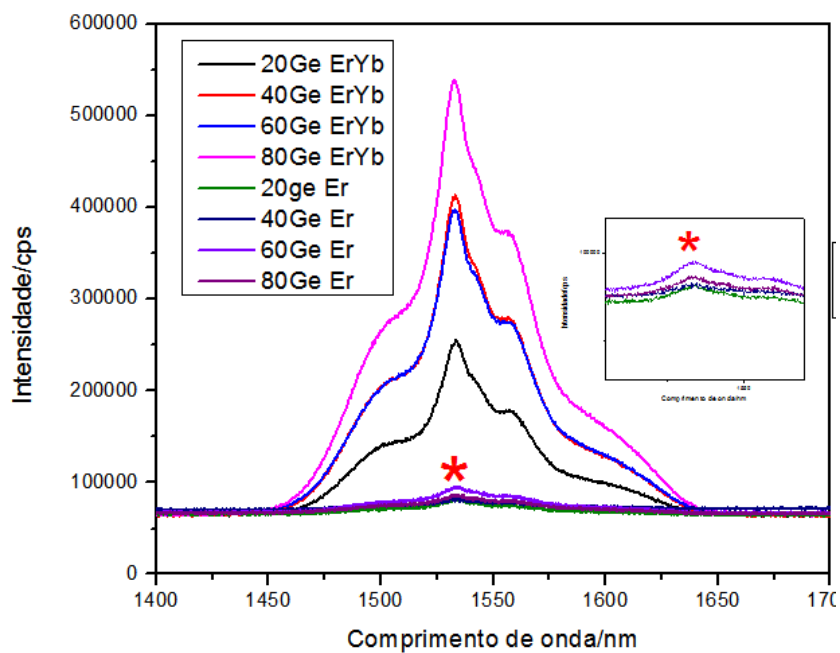
Fonte: Do autor.

Podem ser observadas 5 bandas no visível em 406 nm, 451 nm, 487 nm, 520 nm, 652 nm e 980nm devido às transições eletrônicas do nível fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ do íon Er³⁺. Nota-se que há incrementos na intensidade de emissão em todas as bandas, o que é provavelmente decorrente da diminuição da energia de fonões da matriz causada pela adição de GeO₂. Foi observada a inversão das

intensidades das bandas em 520 e 980 quando é feita a comparação para as amostras codopadas, onde no caso das amostras monodopadas a banda em 520 nm é favorecida em relação à banda em 980 nm, fato relacionado a baixa sessão de choque (capacidade de absorção de fótons) do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} .

Já para os espectros de emissão em 1533 nm na região de 1400 à 1700 nm, presentes na figura 37, nota-se que os valores de intensidade de emissão quando comparados com as amostras codopadas são bem inferiores, demonstrando neste caso que a adição de Yb^{3+} promove a sensibilização e transferência de energia. A comparação dos valores de intensidade de emissão na região de 1,5 μ m para as amostras codopadas e monodopadas estão apresentados na tabela 5.

Figura 37- Espectros de emissão na região de 1400 à 1700nm com excitação em 980 nm.



Fonte: Do autor;

Tabela 5- Comparação de valores de intensidade de emissão na região de 1,5 μ m.

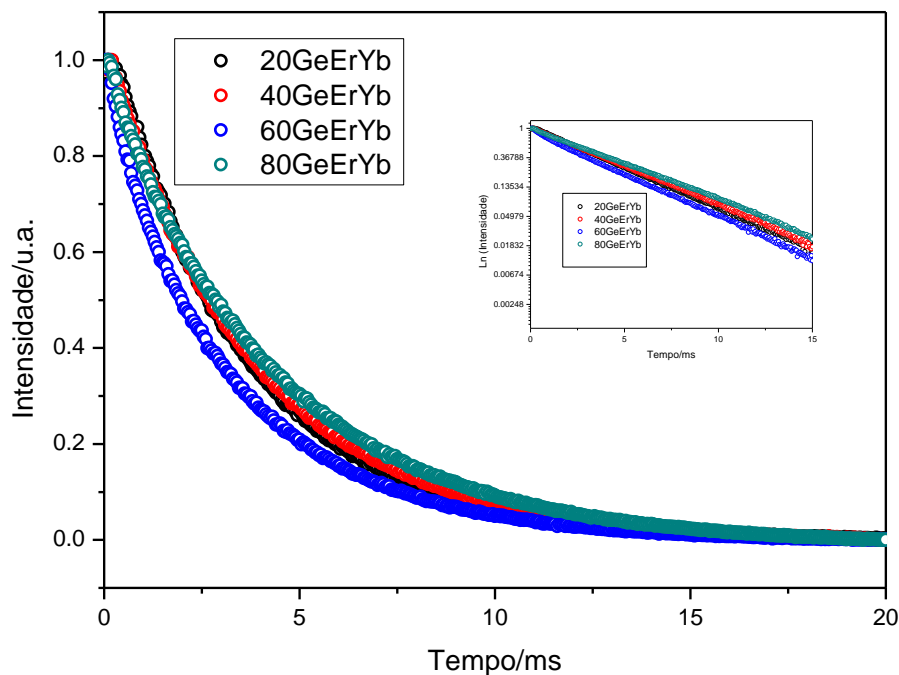
Amostras	Intensidade/cps $Er^{3+}Yb^{3+}$	Intensidade/cps Er^{3+}
20Ge	256719	81468
40Ge	416429	82583
60Ge	391523	94891
80Ge	541480	86658

Fonte: Do autor.

4.10.2 Tempos de vida das amostras codopadas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para emissão em 1,5 em diferentes comprimentos de onda de excitação

Na figura 38 estão apresentadas as curvas de decaimento radiativo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ e linearização para as amostras $x\text{Ge}$ codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ observando a emissão em $1,5\mu\text{m}$ com excitação em 520nm .

Figura 38- Curvas de decaimento radiativo em função do tempo das amostras $x\text{GeErYb}$ para excitação em 520nm e linearização.



Fonte: Do autor.

Foram obtidas também as mesmas curvas para excitação em 980nm . A figura 39 representa as curvas de decaimento radiativo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ e linearização para obtenção do valor de $1/e$.

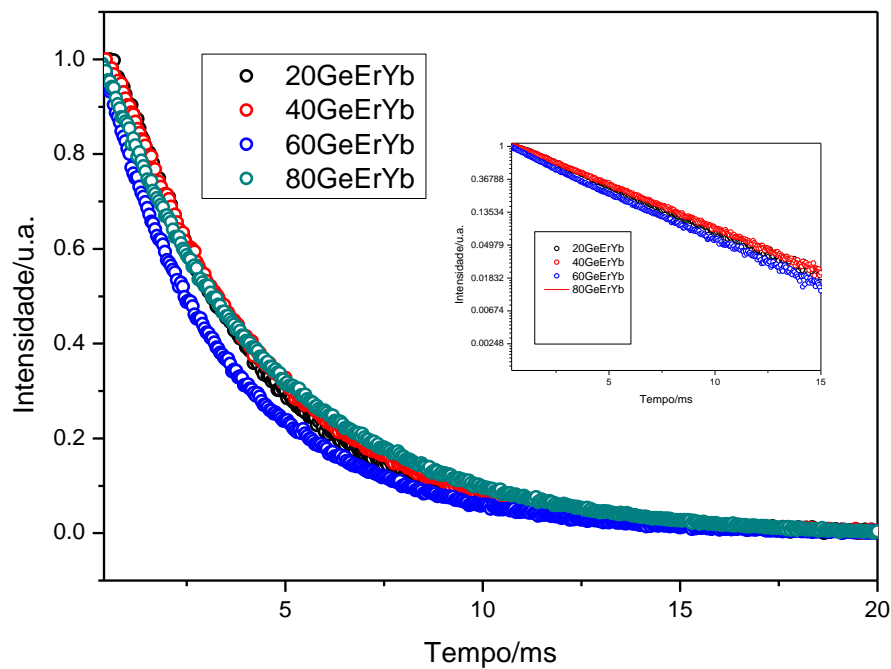
A partir dos resultados apresentados nas tabelas 5 e 6 a primeira observação que pode ser feita é o aumento do tempo de vida médio do nível emissor com o aumento de GeO_2 , fato

totalmente esperado devido a diminuição da energia de fônons do sistema que maximiza a população do nível $^4I_{13/2}$.

Ao realizar a comparação dos valores medidos para excitações em 520 e 980nm pode-se notar que novamente a excitação em 980 mostra-se efetiva na população do nível emissor concordando com a proposta da efetiva transferência de energia em Yb^{3+} e Er^{3+} na matriz estudada neste trabalho.

Pela avaliação dos valores de tempo de vida no quesito composição da amostra foi visto pelas duas excitações que o aumento de GeO_2 leva um aumento dos valores medidos. Isto está relacionado com o fato a diminuição da energia de fônons da matriz, diminuindo as perdas não radiativas.

Figura 39- Curvas de decaimento radiativo em função do tempo das amostras $xGeErYb$ para excitação em 980nm.



Fonte: Do autor.

Nas tabelas 6 e 7 estão apresentados os valores de tempos de vida calculado pelas curvas de decaimento radiativo, bem como os tempos obtidos pela linearização destas curvas, caracterizado como $1/e$.

Tabela 6- Valores de tempos de vida para emissão em $1,5\mu\text{m}$ com excitação em 520nm .

Amostras	Tempo de vida(ms)	Tempo $1/e$ (ms)
20Ge	3,57	3,57
40Ge	3,83	3,82
60Ge	3,14	3,13
80Ge	4,22	4,07

Fonte: Do autor.

Tabela 7- Valores de tempos de vida para emissão em $1,5\mu\text{m}$ com excitação em 980nm .

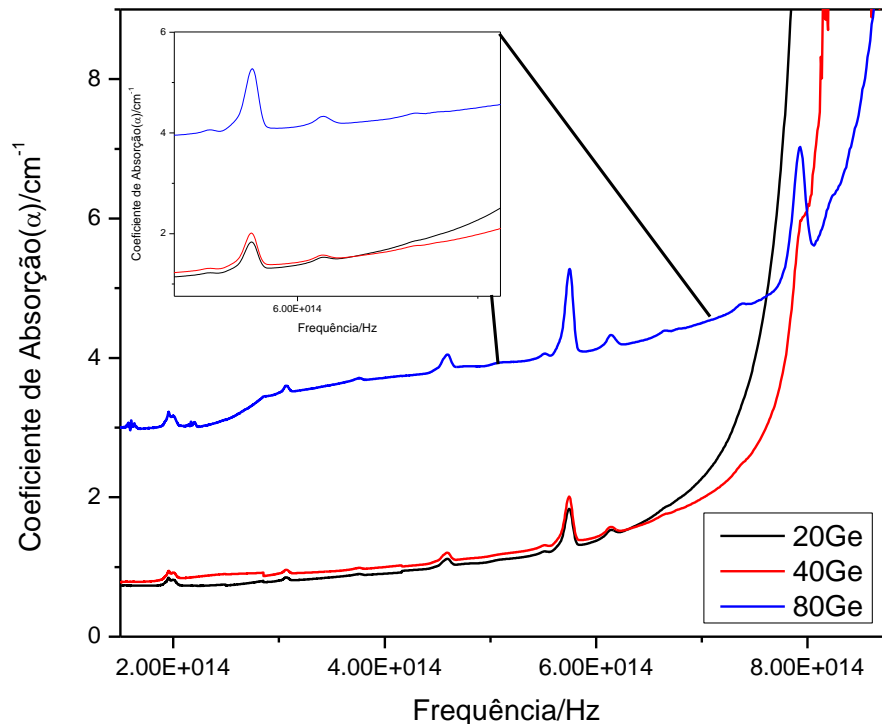
Amostras	Tempo de vida(ms)	Tempo $1/e$ (ms)
20Ge	4,01	4,01
40Ge	4,24	4,20
60Ge	3,30	3,33
80Ge	4,27	4,28

Fonte: Do autor.

4.10.3 Cálculos de Judd-Ofelt

A partir dos espectros de absorção, apresentados na figura 40, das amostras dopadas somente com Er^{3+} foram calculadas as forças de oscilador experimentais (f_{exp}) para cada banda relacionada a transições específicas (85-87). Os valores de força de oscilador experimental foram igualados aos valores de força de oscilador calculadas. Finalmente, a partir de um sistema com 8 equações (8 bandas presentes nos espectros) os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt foram encontrados e estes estão apresentados nas tabelas 8, 9 e 10 para as composições 20Ge, 40Ge, 80Ge, respectivamente.

Figura 40- Espectros de absorção para as amostras xGe dopadas somente com Er₂O₃.



Fonte: Do autor.

Na literatura o valor de Ω_2 é relacionado a covalência do ambiente que envolve o íon terra rara, no caso deste estudo os valores deste parâmetro aumentam com a inserção de GeO₂ na composição. Esta observação corrobora o fato do GeO₂ ser um óxido que aumenta consideravelmente a covalência da rede vítrea. Este parâmetro também confere indícios sobre a simetria ao redor do íon Er³⁺, onde maiores valores de Ω_2 indicam menores simetrias ao redor do íon terra rara, fato totalmente de acordo com a abordagem estrutural discutida neste trabalho. Já o valor de Ω_4 é relacionado com a intensidade da covalência da ligação específica entre o íon terra rara e o átomo de oxigênio, para o caso das amostras xGe, os valores aumentam com o aumento da concentração de GeO₂. Finalmente Ω_6 demonstra como a rigidez da matriz vítrea se altera, assim conclui-se que a adição de GeO₂ na rede de TeO₂-Sb₂O₃ confere um aumento da rigidez da rede covalente tridimensional formada.

Na tabela 11 estão apresentados os valores de probabilidade de transição, bem como o tempo de vida radiativo calculado, experimental e eficiência quântica para as amostras estudadas.

Finalmente foi possível identificar que o aumento de GeO₂ confere um aumento considerável na eficiência quântica de emissão em 1,5μm, fazendo destes materiais candidatos promissores para a manufatura de dispositivos que operem nesta região.

Tabela 8- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 20Ge.

Transições do Er ³⁺ 4I _{15/2} →	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
4I _{13/2}	1550	6450	2,03	1,98
4I _{11/2}	972	10288	0,53	0,43
4I _{9/2}	800	12500	0,29	0,32
4F _{9/2}	650	15385	1,75	1,7
4S _{3/2}	540	18450	0,25	0,21
2H _{11/2}	520	19268	12,33	12,30
4F _{7/2}	485	20619	1,02	1,34
4H _{9/2}	450	22222	0,13	0,33

$$\Omega_2: 5,89 \times 10^{-20}$$

$$\Omega_4: 1,19 \times 10^{-20}$$

$$\Omega_6: 3,76 \times 10^{-21}$$

Fonte: Do autor.

Tabela 9- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 40Ge.

(continua)

Transições do Er ³⁺ 4I _{15/2} →	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
4I _{13/2}	1550	6450	2,56	2,53
4I _{11/2}	972	10288	0,73	0,71
4I _{9/2}	800	12500	0,23	0,35
4F _{9/2}	650	15385	2,28	2,23

Tabela 9- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 40Ge. (conclusão)

Transições do Er ³⁺ ⁴ I _{15/2} →	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ S _{3/2}	540	18450	0,45	0,44
² H _{11/2}	520	19268	15,11	15,51
⁴ F _{7/2}	485	20619	1,96	1,91
⁴ H _{9/2}	450	22222	0,24	0,61
$\Omega_2: 7,53 \times 10^{-20}$ $\Omega_4: 1,34 \times 10^{-20}$ $\Omega_6: 8,20 \times 10^{-21}$				

Fonte: Do autor.

Tabela 10- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 80Ge.

Transições do Er ³⁺ ⁴ I _{15/2} →	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ I _{13/2}	1550	6450	4,29	4,25
⁴ I _{11/2}	972	10288	1,26	1,20
⁴ I _{9/2}	800	12500	0,54	0,67
⁴ F _{9/2}	650	15385	4,22	4,15
⁴ S _{3/2}	540	18450	0,89	0,80
² H _{11/2}	520	19268	23,25	23,21
⁴ F _{7/2}	485	20619	3,49	3,49
⁴ H _{9/2}	450	22222	0,58	1,10
$\Omega_2: 1,37 \times 10^{-19}$ $\Omega_4: 3,04 \times 10^{-20}$ $\Omega_6: 1,78 \times 10^{-20}$				

Fonte: Do autor.

Tabela 11- Probabilidade de transição, tempo de vida radiativo calculado e experimental e eficiência quântica para as amostras xGe para a emissão em 1530 (${}^4I_{13/2}$) com excitação em 520nm.

Amostra	$A_0(s^{-1})$	$\tau_{rad}(ms)$	$\tau_{exp}(ms)$	Eficiência Quântica %
20Ge	91,70	10,91	3,37	30,89
40Ge	155,40	6,44	3,59	55,74
80Ge	220,04	4,55	3,90	85,71

Fonte: Do autor.

4.10.4 Estudo de conversão ascendente de energia para as amostras codopadas 0,1%Er₂O₃ 0,5% Yb₂O₃

Para estas amostras foram também realizadas medidas da emissão na região de 500 à 700 nm pela excitação de um laser contínuo com comprimento de onda de 980 nm.

O fenômeno envolvido nesta etapa do trabalho é denominado conversão ascendente de energia (do inglês, up conversion), onde a excitação com radiação de menor energia gera emissão de radiação de maior energia. Este processo ocorre normalmente por absorções sequenciais de fótons que podem decair radiativa ou não radiativamente, dando origem a bandas de emissões na região do visível por exemplo (80, 121). Assim vidros dopados com íons terras raras podem agir como materiais conversores de luz pela interação com lasers específicos.

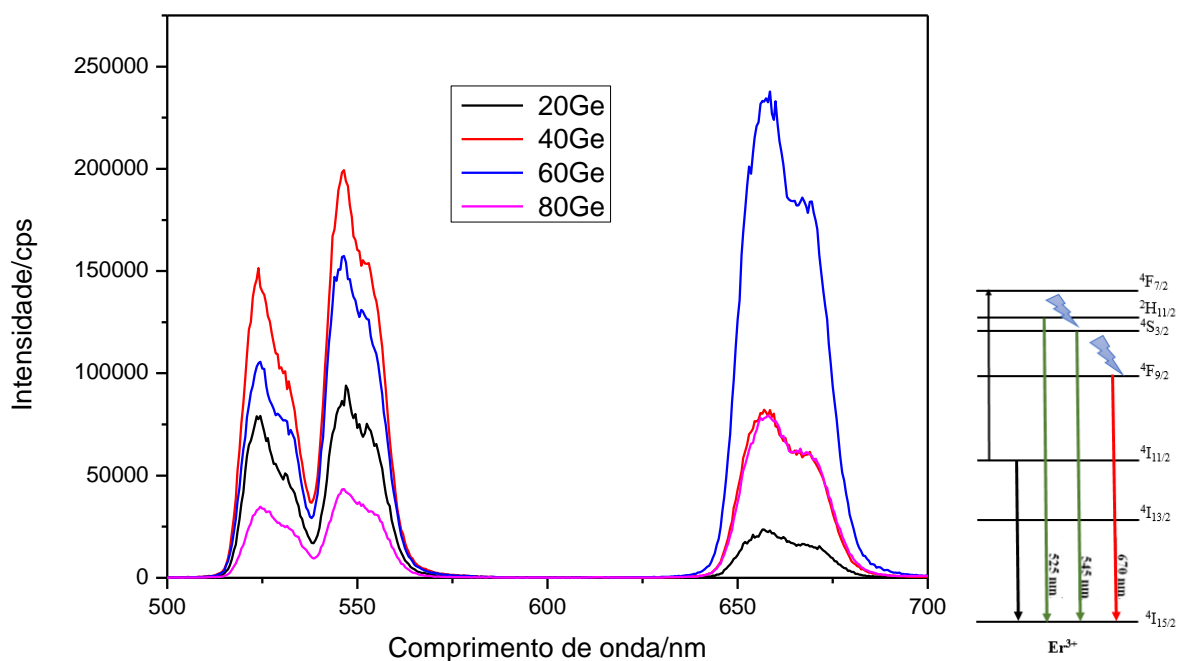
Na figura 41, estão apresentados os espectros de emissão para as amostras 20Ge à 80Ge, neste caso a potência utilizada foi de 500 μ W para todas as amostras.

Com base nos espectros da figura 41 observam-se 3 bandas centradas em 524, 546 e 657 nm, (transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) do vermelho (transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Vale ressaltar que também neste caso as medidas foram realizadas para todas as amostras peneiradas com a mesma granulometria, quantidade e condição de medida, assim a princípio a comparação de intensidades de emissão pode ser efetuada. Para as emissões na região do verde, é possível notar que no caso da amostra 20Ge para a 40Ge ocorre um aumento na intensidade de emissão. Já para as amostras 60Ge e 80Ge ocorreu uma diminuição desta intensidade. Para emissão no vermelho houve um aumento de intensidade da amostra 20Ge

para 40Ge, e um aumento significativo para a amostra subsequente 60Ge, no entanto a amostra 80Ge exibiu uma intensidade mais baixa em relação a 60Ge.

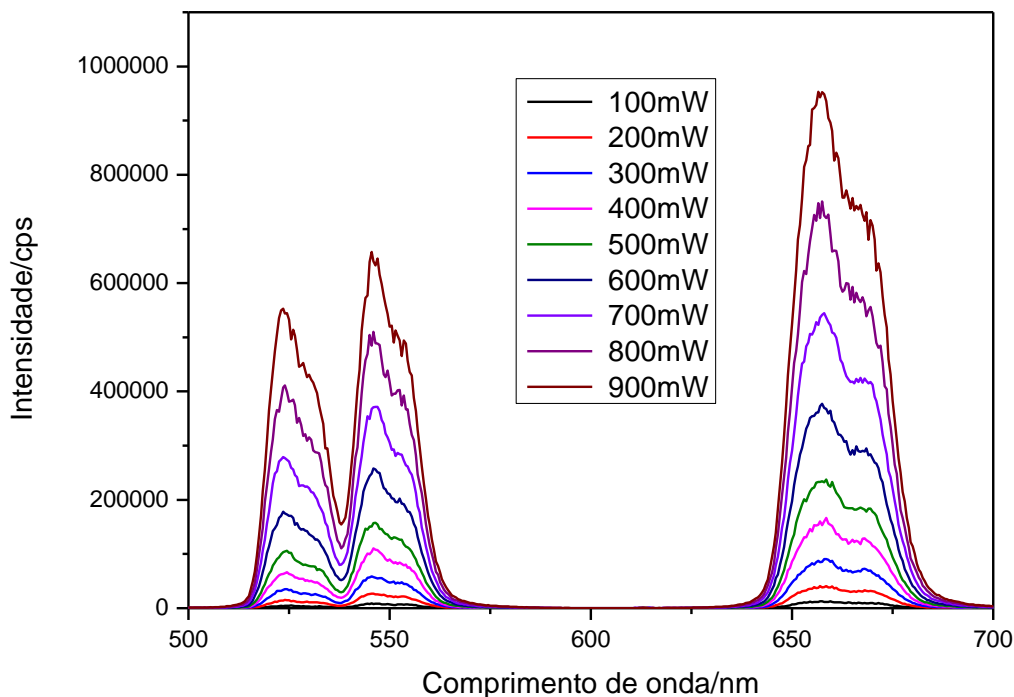
De acordo com mecanismos de conversão ascendente de energia é visto que a intensidade, I , de emissão neste fenômeno é proporcional a P^n , onde P é a potencia do laser e n é o número de fótons envolvidos na absorção e emissão (121). Assim o estudo da intensidade das bandas de emissão quando a amostra é excitada com um laser de mesmo comprimento de onda em diferentes potências fornece o valor de n pela linearização em um gráfico $\text{Log } I \times \text{Log } P$, onde n será o coeficiente angular da reta. A figura 42 apresenta os espectros para a amostra 60Ge, obtidos pela excitação em 980 nm com potência variando de 100 a 900 μ W.

Figura 41- Espectros de conversão ascendente de energia dos vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.



Fonte: Do autor.

Figura 42- Espectros de conversão ascendente de energia para a amostra 60 Ge com diferentes potências.

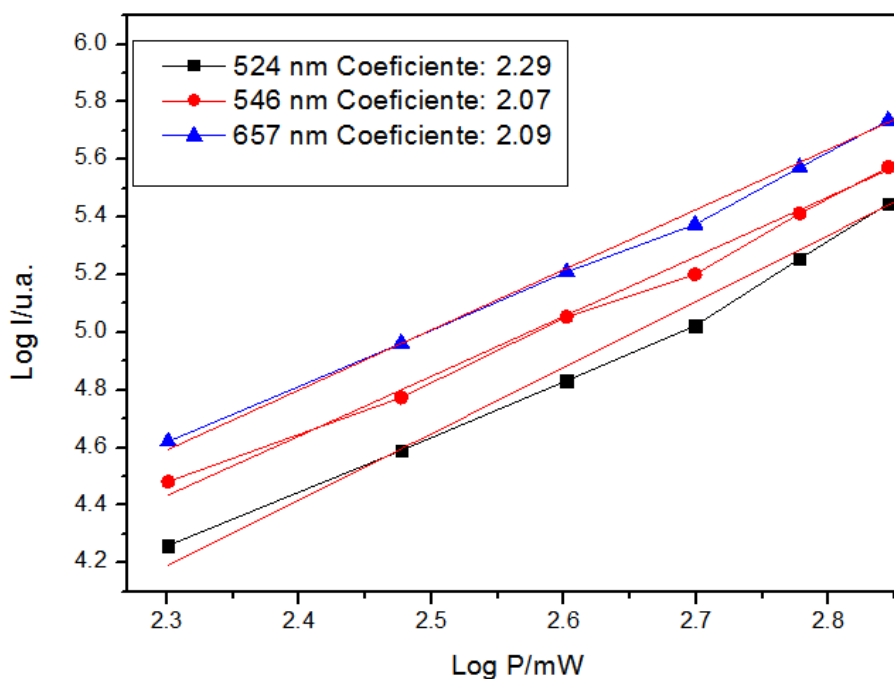


Fonte: Do autor.

Foram então determinados os valores de intensidade para cada banda de emissão centrada em 524, 546 e 657 nm e foi feito um gráfico de $\log I \times \log P$. Na figura 43 estão apresentados resultados juntamente com os valores de n obtidos pela linearização dos pontos.

Com base nos valores de número de fótons obtidos pode-se concluir que para todas as emissões no espectro o número de fótons envolvidos é 2. Considerando os níveis de energia de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e a dependência quadrática da potência com a intensidade de banda, é possível sugerir que as emissões na região do verde são originadas da absorção do estado excitado (do inglês, excited state absorption (ESA)) do íon Er^{3+} , a transferência de energia (do inglês, energy transfer (ET) entre Yb^{3+} para Er^{3+} e o processo de emissão não radiativa assistida por fônons (do inglês, phonon assistant nonradiative (NR)) (121), estão esquematizados na figura 44.

Figura 43- Cálculo do valor de número de fótons envolvidos na conversão ascendente de energia para a amostra vítrea 60Ge.



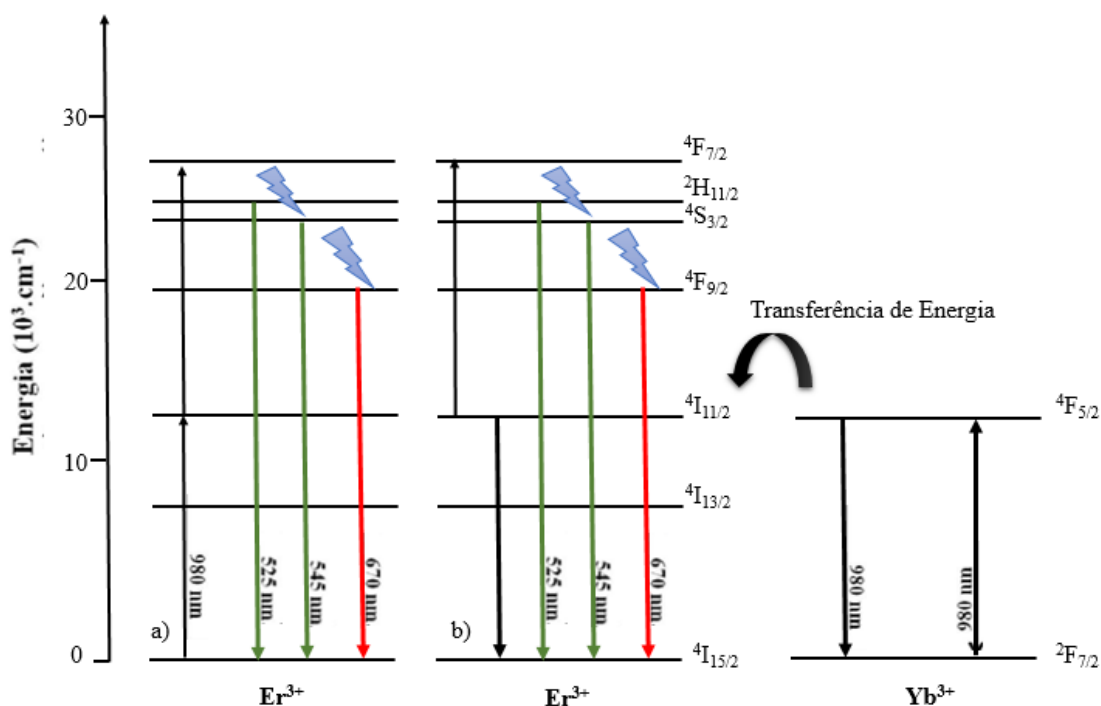
Fonte: Do autor

Os íons Yb^{3+} são excitados ao estado $^2\text{F}_{5/2}$ de onde transferem energia ao estado $^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . A partir desse estado podem ocorrer essencialmente dois processos. Um primeiro processo que pode ocorrer é um decaimento não radiativo ao estado $^4\text{I}_{13/2}$ e a intensificação da emissão em 1,5 μm . Pode ocorrer ainda a população do estado $^4\text{F}_{7/2}$ a partir da absorção de um segundo fóton no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ com consequente emissão nas regiões do verde e do vermelho devido a um processo de conversão ascendente.

No mecanismo proposto por ESA (Figura 44 (A)), os íons Er^{3+} são excitados ao estado $^4\text{I}_{11/2}$ a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ por interação com um laser à 980 nm, onde um segundo fóton de mesma energia é absorvido excitando-os ao estado $^4\text{F}_{7/2}$, de onde podem decair de forma NR para os estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, emitindo nos comprimentos de onda de 525 e 545 nm, respectivamente pelas transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Os íons excitados nos estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, também podem decair não radiativamente ao estado $^4\text{F}_{9/2}$, levando à emissão na região do vermelho em 670 nm pela transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. No mecanismo ET (Figura 44 (B)), pode haver dois possíveis processos. No primeiro, íons Er^{3+} populando o estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ pela

interação com um laser à 980nm a partir do estado fundamental $^4I_{15/2}$, podem realizar um processo de troca de energia e enquanto alguns deles são excitados ao estado $^4F_{7/2}$, os outros decaem para o estado fundamental $^4I_{15/2}$. Em uma outra abordagem, íons Yb^{3+} são excitados ao estado $^2F_{5/2}$ e os íons Er^{3+} são excitados ao estado $^4I_{11/2}$ pelo laser à 980nm. De posse disto, os íons Yb^{3+} transferem energia aos íons Er^{3+} que são excitados ao estado $^4F_{7/2}$. Para os dois casos os íons Er^{3+} excitados no estado $^4F_{7/2}$, decaem NR aos estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ na região do verde e subsequentemente decaem ao estado $^4F_{9/2}$, emitindo na região do vermelho nas transições já descritas para o mecanismo ESA e ilustradas na Figura 44.

Figura 44- Representação dos níveis de energia e processo de absorção de fótons para o fenômeno de conversão ascendente de energia.



Fonte: Do autor.

4.11 CONCLUSÃO

A partir da preparação e caracterização dos vidros no sistema $TeO_2-Sb_2O_3-GeO_2$ é possível concluir que:

- a) As amostras vítreas obtidas são fortemente estáveis termicamente frente a cristalização.
- b) As espectroscopias vibracionais forneceram informações importantes sobre a evolução estrutural dos materiais com a variação de composição. A inserção de óxido de germânio na forma GeO_4 foi identificada com concomitante conversão de unidades TeO_4 em TeO_3 .
- c) A espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho distante indicou que a inserção de GeO_2 leva o aumento da janela de transparência dos vidros.
- d) Os estudos das propriedades fotoluminescentes indicaram que a adição de GeO_2 na matriz TeO_2 - Sb_2O_3 confere um aumento da emissão na região de 1,5 μm , tempos de vida, eficiência quântica e processos de conversão ascendente de energia.

Com base nestas conclusões observa-se que os materiais desenvolvidos por esta tese são candidatos promissores a fabricação de fibras ópticas ou outros dispositivos fotônicos.

5 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$

Esta seção envolve a preparação e caracterização em vários âmbitos (térmica, estrutural, óptica e luminescente) dos vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$.






5.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

A preparação dos vidros no caso deste sistema seguiu a metodologia descrita no item 4.1, mas tomou-se o cuidado de tampar o cadinho utilizado para minimizar perdas por evaporação, uma vez que vidros com PbF_2 em sua composição exibem pressão de vapor muito alta quando fundidos. No caso deste sistema a temperatura e tempo de fusão foram menores, variando entre 750 à 850° (dependendo da composição) durante 15 minutos.

5.2 SISTEMA VÍTREO $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$

Os vidros neste sistema foram preparados segundo a metodologia apresentada no item 4.1. Na tabela 12 estão relacionados às composições preparadas e seu aspecto visual. Vale ressaltar que todas as composições do sistema foram investigadas no âmbito de formação vítrea. De posse destes resultados e características das amostras (aspecto visual e certa facilidade de obtenção) foi escolhida a proporção fixa $(90-x)\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}x\text{PbF}_2$, onde foram obtidos vidros estáveis com x variando de 5 a 35% em mol de PbF_2 .

Tabela 12- Relação das composições e seus aspectos visuais sistema TeO₂-GeO₂-PbF₂

Amostra	% TeO ₂	%GeO ₂	%PbF ₂	Aspecto Visual	Band Gap/eV	Índice de refração
5Pb	85	10	5		3,27	2,1394
10Pb	80	10	10		3,34	2,1238
20Pb	70	10	20		3,43	2,1196
30Pb	60	10	30		3,28	2,1076
35Pb	65	10	35		-	-

Fonte: Do autor.

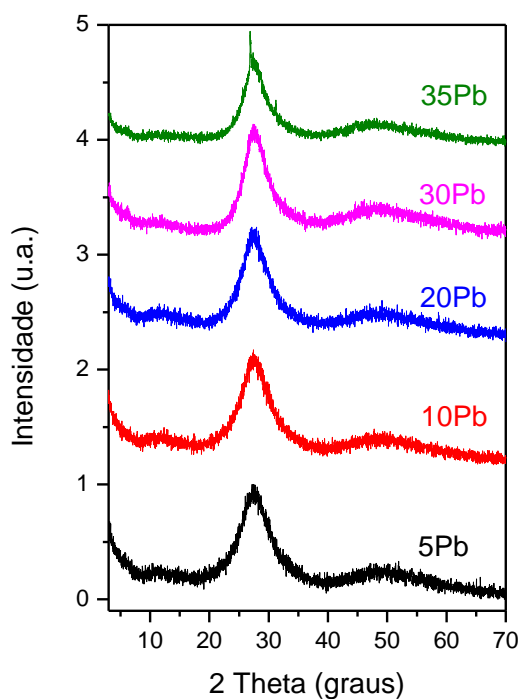
5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO₂-Sb₂O₃-PbF₂ POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na figura 45, estão apresentados os difratogramas de raios X das amostras vítreas do sistema TeO₂-Sb₂O₃-PbF₂ que permitiram confirmar o caráter amorfo dos materiais preparados. O difratograma de um vidro é marcado pela presença de um halo característico, sem a presença de picos, isto mostra que o vidro é um material amorfo com ordem somente a curto alcance.

Para todas as amostras deste sistema ternário, foi notada a presença deste halo característico. Portanto a técnica de difração de raios X comprovou a formação de amostras com caráter não cristalino. Para a amostra 35 Pb, observou-se a presença de um pico pouco intenso na região de 28 graus, onde pode-se concluir no caso desta amostra a formação de uma vitrocerâmica, com uma fração do volume cristalizada. A posição do pico de difração é

referente à fluoreto de chumbo cúbico β -PbF₂. Porém, conforme apresentado na tabela 5, essa fração cristalizada não compromete a transparência, sugerindo a presença de cristaltos nanométricos. Um fato importante sobre a amostra 35 Pb é que ela encontra-se na região de composição limite de formação vítrea, explicando o fato que as amostras dopadas com Eu³⁺ e codopadas com Er³⁺/Yb³⁺ apresentaram-se cristalizadas, fato esperado uma vez que a inserção de mais íons na rede covalente seria capaz de devitrificar, mesmo que sendo em pequenas quantidades.

Figura 45- Difratomogramas de raios X das amostras vítreas do sistema binário TeO₂-GeO₂-PbF₂.



Fonte: Do autor.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO₂-GeO₂-PbF₂ POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

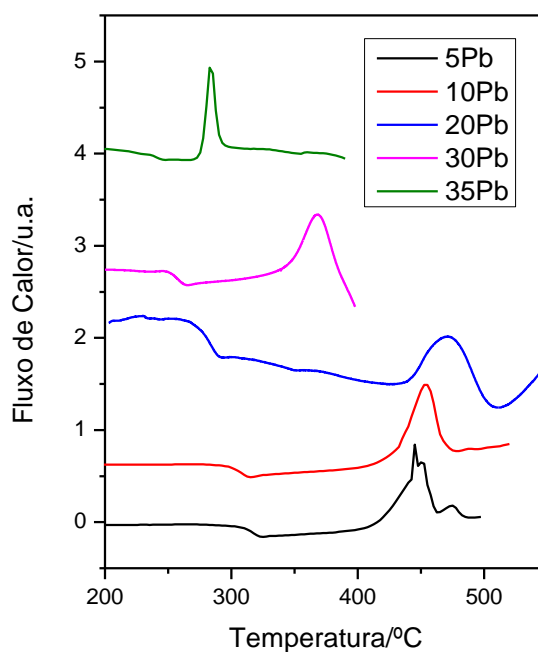
Para a caracterização das propriedades térmicas dos vidros foi realizada análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras do sistema ternário TeO₂-GeO₂-

PbF₂, segundo o item 3.1.4. A figura 46 mostra os resultados obtidos para as amostras de diferentes composições para análises feitas com as amostras na forma de monolito. Neste caso, pelas curvas DSC foi possível determinar as temperaturas características de cada amostra vítrea e com estas temperaturas características foi possível calcular também os parâmetros de estabilidade vítrea frente à cristalização, são eles:

$$- T_x - T_g, - H = (T_x - T_g) / T_g, - S = (T_x - T_g)(T_p - T_x) / T_g$$

Toda a caracterização térmica (temperaturas características e parâmetros de estabilidade) das amostras do sistema ternário TeO₂-Sb₂O₃-GeO₂ está apresentada na tabela 13.

Figura 46- Curvas DSC das amostras vítreas na forma de pó do sistema binário TeO₂-GeO₂-PbF₂.



Fonte: Do autor.

Tabela 13- Composição, temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras que foram feitas análises de DSC na forma de pó do sistema TeO₂-GeO₂-PbF₂

Composição	T _g /°C	T _x /°C	T _{c1} /°C	T _{c2} /°C	T _x -T _g /°C	H	S
5Pb	310	410	445	473	100	0,32	11,29
10Pb	300	420	452	-	120	0,40	12,80
20Pb	275	411	466	-	136	0,49	27,2
30Pb	250	313	374	-	63	0,25	15,37
35Pb	233	272	282	-	39	0,17	1,67

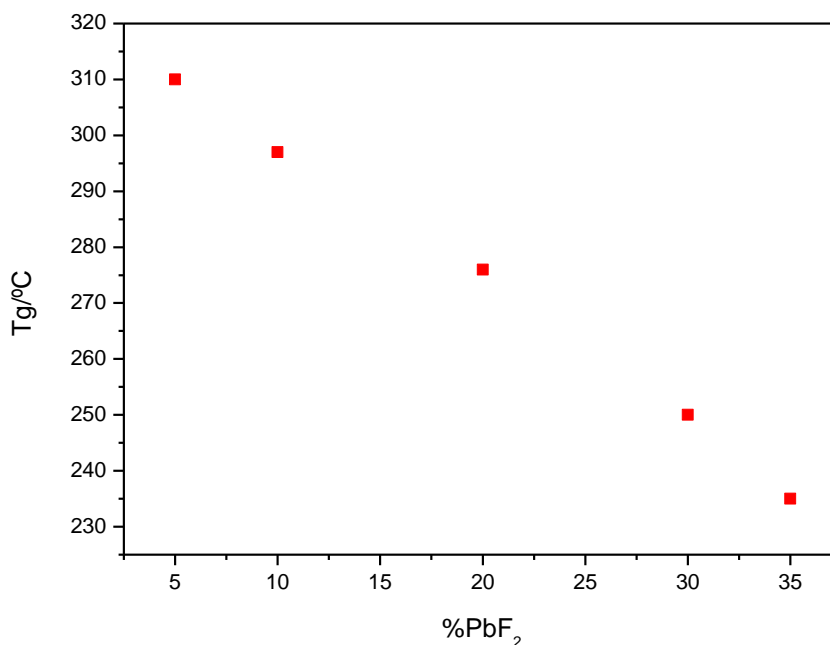
Fonte: Do autor.

Primeiramente ao fazer a análise dos valores da temperatura de transição vítrea T_g para as amostras, é visto que ocorreu uma variação do seu valor com incrementos na concentração de PbF₂. Como já foi comentado, o valor da T_g pode ser relacionado com a conectividade da rede vítrea. Foi observado que incrementos na concentração de PbF₂ nas amostras levou a uma diminuição dos valores de T_g, conforme figura 47. Isto indica que houve uma diminuição da conectividade da rede vítrea, chegando até o limite (amostra 40PbF₂) onde a conectividade diminuiu tanto a ponto de haver a formação de um composto cristalino.

O efeito da diminuição de conectividade causado pela adição de PbF₂ pode ser entendido de forma simples. A rede vítrea primeiramente era formada por TeO₂-GeO₂, uma rede essencialmente covalente. Com a adição de PbF₂, um composto iônico, ocorre então uma “quebra” das ligações covalentes, que vai então “diminuindo” a conectividade da rede, diminuindo a T_g, chegando em um ponto que esta quebra é tão pronunciada que os átomos ou grupos moleculares no material tem condições de se rearranjar gerando a cristalização.

Já em relação aos parâmetros de estabilidade frente a cristalização foi visto que houve um aumento da estabilidade até a amostra 20Pb e uma diminuição para as mostras 30 e 35Ge. Isto provavelmente é relacionado ao “limite” de adição de PbF₂ a matriz telúrio-germanato, onde acima de 30% de PbF₂, leva a uma depolimerização muito pronunciada na rede covalente, favorecendo o processo de cristalização.

Para as outras temperaturas características, é visto que a variação da composição causa aparecimentos de diferentes picos exotérmicos característicos de cristalização.

Figura 47- Variação da Tg com a concentração de PbF₂.

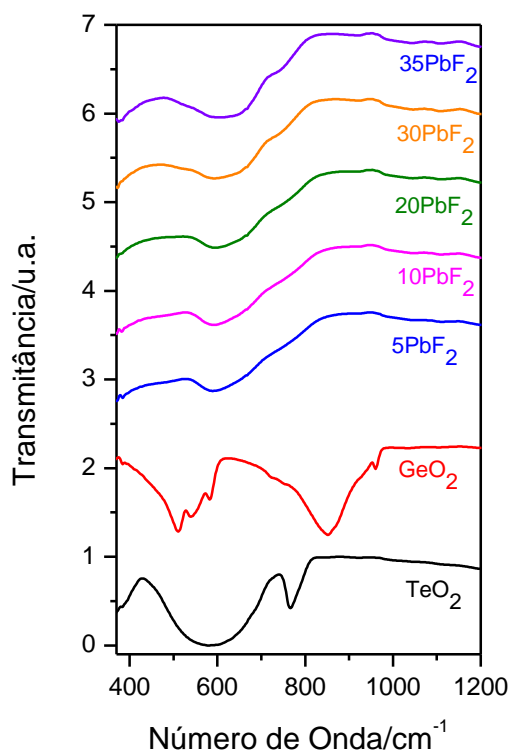
Fonte: Do autor.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA TeO₂-GeO₂-PbF₂ POR ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHO

Os espectros de infravermelho de todas as amostras do sistema vítreo ternário TeO₂-GeO₂-PbF₂ estão apresentados na figura 48, a caracterização foi realizada segundo o item 3.2.3. Igualmente ao caso do sistema TeO₂-Sb₂O₃-GeO₂ a análise estrutural é feita pela atribuição de bandas que são referente a certas vibrações presentes na rede vítrea.

Nos espectros é possível identificar somente uma banda larga na região de 600 cm⁻¹ para todas as amostras, esta banda é relativa à vibração das espécies TeO₄ (101-110). Com incrementos na concentração de PbF₂, nota-se a presença de uma banda bem fraca em aproximadamente 740cm⁻¹ que é relacionada a vibração das unidades TeO₃₊₁. Neste caso, a presença destas bandas indicam bem previamente a inserção de GeO₂ e PbF₂ na rede de telúrio com uma discreta conversão de unidades TeO₄ em TeO₃₊₁. Devido às bandas para este sistema se apresentarem bem largas, não foi possível fazer a atribuição mais detalhada na conversão estrutural com a variação na composição.

Figura 48- Espectros de Infravermelho das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$



Fonte: Do autor.

5.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VÍTREAS DO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ POR ESPECTROSCOPIA RAMAN E DISCUSSÃO ESTRUTURAL

Os espectros Raman de todas as amostras do sistema vítreo ternário $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ e de TeO_2 e GeO_2 cristalinos estão apresentados na figura 49 e a caracterização foi realizada segundo o item 3.2.3.

Nos espectros Raman para este sistema, ocorre uma banda na região de 460cm^{-1} , provavelmente relacionada à vibração da espécie TeO_4 . Com a diminuição da concentração de TeO_2 (incremento de PbF_2 , aumento de x) é observado um decréscimo na intensidade desta banda.

Para a região de 650cm^{-1} , as amostras com maior concentração de TeO_2 , apresentaram uma banda larga, mas a sua intensidade diminui com o aumento da concentração de PbF_2 . Esta banda é atribuída à vibração de espécies TeO_4 (117). Uma outra

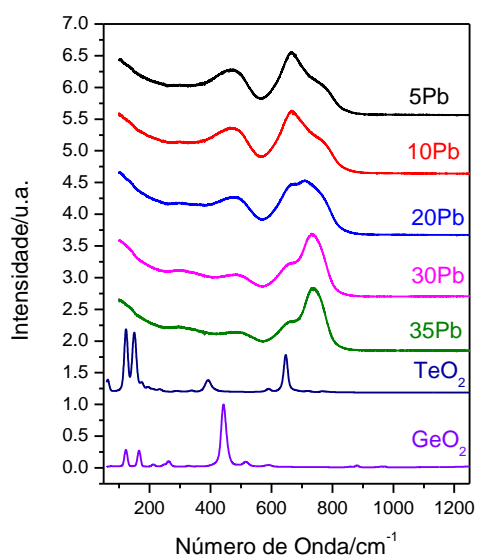
banda centrada em aproximadamente 760cm^{-1} apresenta comportamento inverso da banda presente em 650cm^{-1} e é relativa a vibração de espécies TeO_3 . Este tipo de estrutura de TeO_2 surge devido à conversão de espécies TeO_4 em TeO_3 por adição de PbF_2 (117). Assim pela análise de bandas é possível entender que ocorre a conversão de unidades estruturais TeO_4 em TeO_3 pela adição de PbF_2 . Não ocorreu a conversão de todas as unidades TeO_4 em TeO_3 . Mas com a adição de PbF_2 houve uma inversão das unidades estruturais predominantes na rede vítrea. Para amostras com menores concentrações de PbF_2 , as unidades TeO_4 eram predominantes na estrutura geral e após a adição de maiores quantidades de PbF_2 a unidade estrutural predominante passou a ser TeO_3 .

Esta evolução estrutural pode ser mostrada pelo esquema apresentado na figura 50, onde foram feitas deconvoluções do conjunto de bandas relativas a este fenômeno. Foi realizado o cálculo da área das bandas, enumeradas por 1, 2 e 3, relacionadas respectivamente com a vibração de ligações dos arranjos TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 . Estes valores apresentados na tabela 14 indicam claramente a quebra da rede covalente de TeO_2 e GeO_2 pela adição de PbF_2 .

O efeito da adição de PbF_2 na conversão de unidades da rede vítrea é bem claro de ser entendido, onde este modificador entra na rede “quebrando” as ligações Te-O em TeO_4 . Assim é gerado in situ um oxigênio remanescente que se ligou a outros vizinhos como Ge ou até mesmo ao íon de Pb^{2+} para balanceamento de cargas.

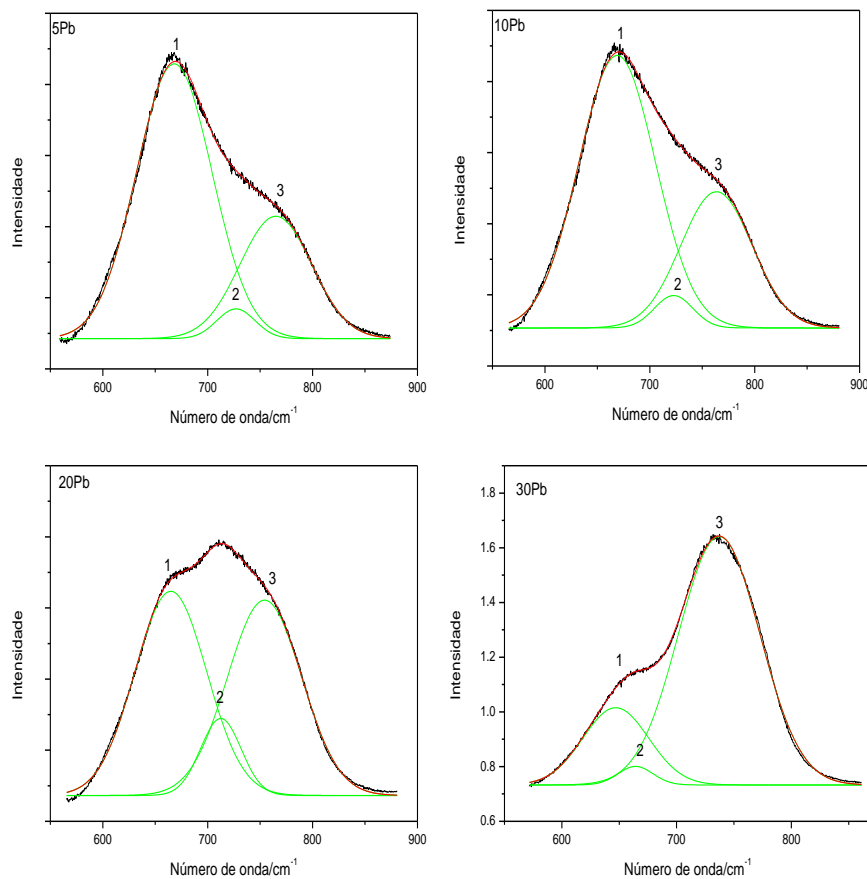
Em relação ao quesito conectividade, já abordado no item de análise térmica vale ressaltar que esta avaliação estrutural concorda perfeitamente com o que ocorre com os valores de T_g . A diminuição de conectividade está intimamente relacionada com a diminuição de T_g no caso desta matriz, quando ocorre a quebra das unidades TeO_4 , que podem fazer mais ligações na rede tridimensional (mais átomos de oxigênio que podem se ligar em ponte), a conectividade diminui, pois ao mesmo tempo ocorre a formação de unidades TeO_3 , que de uma certa forma apresentam “pontos de ligação” tridimensionalmente. Provavelmente neste caso, ocorre a formação de ligações terminais Te-F e Ge-F que contribuem para a “quebra” da rede covalente, diminuindo a conectividade.

Figura 49- Espectros de Espalhamento Raman das amostras do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$.



Fonte: Do autor.

Figura 50- Deconvolução das bandas relacionadas à conversão das unidades TeO_4 em TeO_3 , banda 1: TeO_4 e banda 2 e 3 TeO_3 .



Fonte: Do autor.

Tabela 14- Área das bandas provenientes da deconvolução.

Amostra	Área 1	Área 2	Área 3
5Pb	69,79	3,81	29,52
10Pb	70,35	4,18	32,67
20Pb	72,05	33,44	71,59
30Pb	20,32	2,60	80,93

Fonte: Do autor.

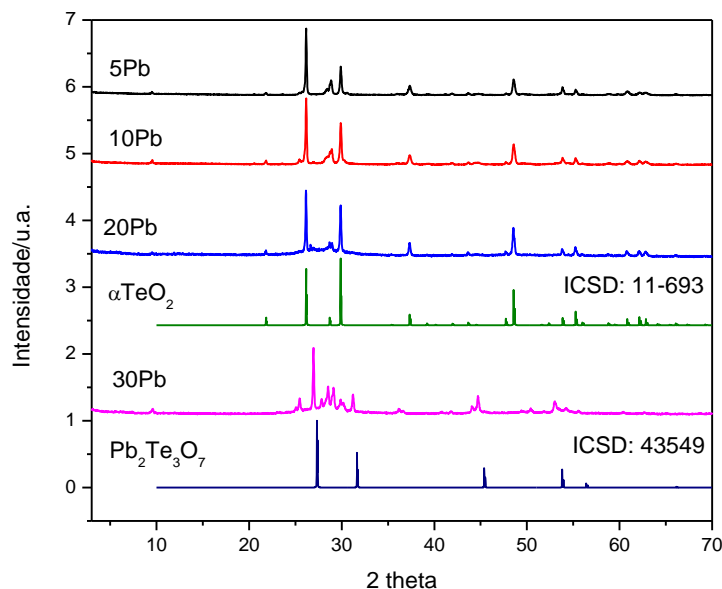
5.7 ESTUDO DAS FASES CRISTALIZADAS PELO TRATAMENTO DAS AMOSTRAS VÍTREAS NO SISTEMA $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$

Com o objetivo de investigar estruturalmente o efeito da adição de PbF_2 , algumas amostras deste sistema foram totalmente cristalizadas e as fases cristalinas foram identificadas por difração de raios X. Na figura 51, estão apresentados os difratogramas das amostras cristalizadas com indicação da respectiva fase cristalina identificada pela base de dados ICSD.

Foi observado que em baixa concentrações (vidros 5Pb, 10Pb e 20Pb) de PbF_2 , ocorreu a precipitação da fase alfa TeO_2 , já para a amostra 30Pb a fase precipitada foi a $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_7$.

Este estudo de cristalização e identificação das principais fases que precipitam na matriz vítrea $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ permitiu inferir as principais unidades estruturais básicas presentes no vidro, as quais são geralmente precursoras da fase cristalina a ser precipitada. Para as amostras com alta concentração de TeO_2 (menor concentração de PbF_2) a precipitação preferencial do $\alpha\text{-TeO}_2$ sugere que a estrutura do vidro precursor é dominada por unidades TeO_4 ligadas pelos vértices. Já a amostra 30Pb deu origem a uma fase cristalina $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_7$, demonstrando a inserção de PbF_2 na matriz e mudança estrutural. Este resultado sugere novamente que com a adição de PbF_2 nas amostras ocorre a formação de cadeias covalentes mistas com ligações Pb-O-Te.

Figura 51- Difratomogramas de raios X das amostras xPb totalmente cristalizadas por tratamento térmico e padrões obtidos a partir da base de dados ICSD.



Fonte: Do autor.

5.8 ESTUDO DA REGIÃO DE TRANSPARÊNCIA DAS AMOSTRAS POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA, VISÍVEL E INFRAVERMELHO

Na figura 52 estão apresentados os espectros de absorção das amostras em função da proporção de PbF₂, observa-se que as amostras são transparentes em quase todo espectro com absorbâncias maiores na região abaixo de 400 nm.

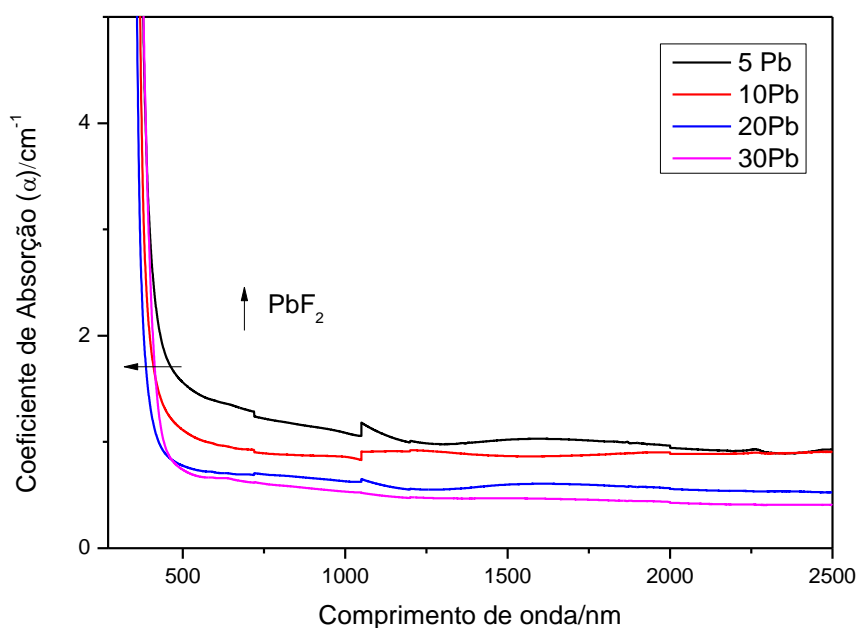
É possível também observar um deslocamento do limite de transparência para menores comprimentos de onda com o incremento da concentração de PbF₂. A posição de comprimentos de onda de “corte” depende da diferença de energia entre essas duas bandas que na literatura é conhecido como “*band-gap*” óptico. Os valores de *band-gap* estão de acordo com o caráter isolante das amostras vítreas preparadas. O aumento do valor de *band-*

gap com o aumento da concentração de PbF_2 confirmam o aumento do caráter iônico destes vidros, já que a adição de modificadores iônicos em matrizes vítreas covalentes costuma resultar na formação de orbitais moleculares ligantes de menor energia e orbitais moleculares antiligantes de maior energia com conseqüente aumento do ΔE entre o HOMO (do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (do inglês, Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Da mesma maneira apresentada para o sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, foram realizados os cálculos dos valores de Band Gap para cada amostra deste novo sistema, segundo a figura 53.

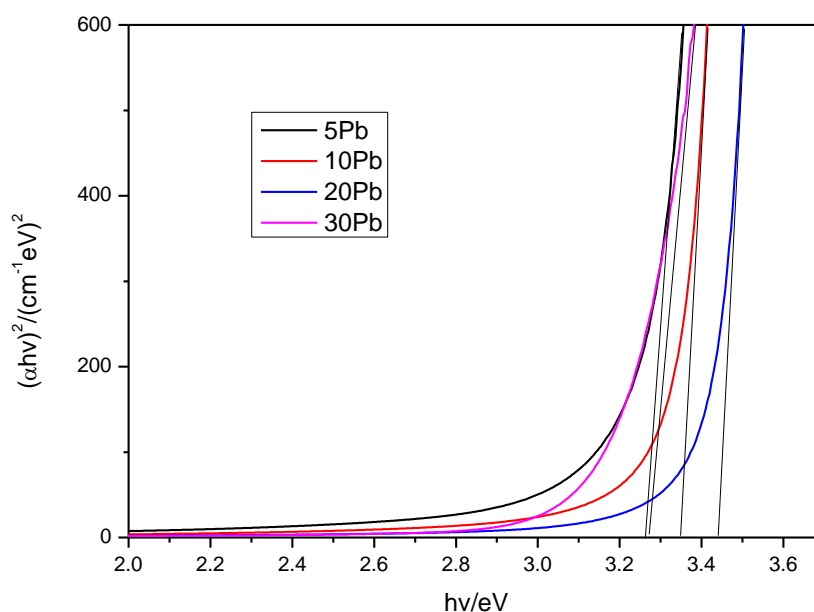
Foi observado que incrementos na concentração de PbF_2 leva a um aumento dos valores de Band gap indicando a diminuição de covalência do sistema corroborando com os dados estruturais anteriormente apresentados. Estes valores juntamente com os valores de índices de refração estão apresentados na tabela 12.

Figura 52- Espectros de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo.



Fonte: Do autor.

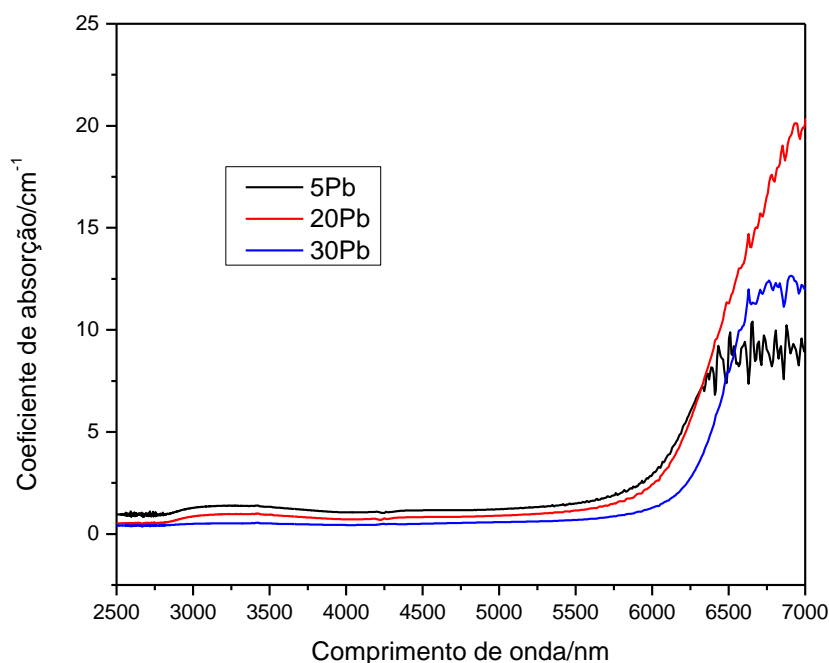
Figura 53- Coeficiente de absorção em função da energia da radiação incidente na ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$.



Fonte: Do autor.

Já na figura 54 estão apresentados os espectros na região do infravermelho distante para algumas amostras deste sistema. Inicialmente pode-se notar que incrementos em PbF_2 levam a um aumento na janela de transparência nesta região do espectro, o que é esperado, uma vez que a adição deste fluoreto resulta a diminuição de energia de fônons da matriz, estendendo assim o limite multifônon da janela de transparência dos vidros. Outro ponto que vale a pena ser discutido é ausência de bandas relacionadas as vibrações de OH^- no espectro. Neste caso com o aumento da concentração de PbF_2 ocorre uma diminuição no oxigênio residual na matriz, minimizando o aprisionamento de OH^- .

Figura 54- Coeficiente de absorção em função da energia da radiação na região do infravermelho distante das amostras no sistema TeO₂-GeO₂-PbF₂.



Fonte: Do autor.

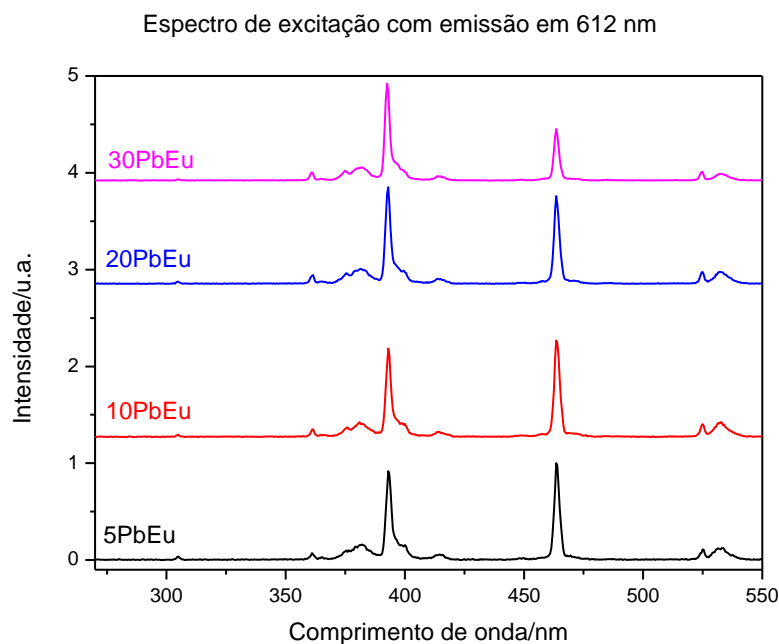
5.9 LUMINESCENCIA DO Eu³⁺ UTILIZADO COMO SONDA ESTRUTURAL NO SISTEMA TeO₂-GeO₂-PbF₂ (80)

Na figura 55 estão apresentados os espectros de excitação normalizados no pico de maior intensidade das amostras dopadas com Eu³⁺ para a emissão em 612 nm que é atribuída para a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Ocorreram o aparecimento de bandas em 393nm (sendo esta a mais intensa) referente à transição eletrônica dos níveis $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, e em 463 nm (transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$). Foi possível notar o aparecimento de uma banda discreta na região de 412 nm, relativa à transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$. Nota-se também que a intensidade relativa da transição $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ diminui com o aumento da concentração de PbF₂.

Assim, estes resultados indicam que a excitação mais efetiva para emissão em 612 nm é aquela em 393nm. Além disso, a diminuição da intensidade relativa da banda em 464 nm em relação a intensidade da banda em 393 nm indica um aumento relativo da última com

aumento da concentração em PbF_2 em relação à banda em 464 nm. Este comportamento indica que a excitação em 393 nm é cada vez mais eficiente para popular o nível $^5\text{D}_0$, que emite em 612nm, com o incremento de PbF_2 . Como a excitação em 393nm corresponde à excitação de níveis eletrônicos de maior energia ($^5\text{L}_6$), essa tendência sugere que os processos de relaxação não radiativa ocorrem com menor intensidade nas amostras mais concentradas em PbF_2 , resultando em maior eficiência na população do nível $^5\text{D}_0$. Esse resultado está de acordo com a diminuição da energia de fónons do vidro com aumento da concentração de PbF_2 .

Figura 55- Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} variando-se a concentração de PbF_2 , com emissão fixada em 612 nm.

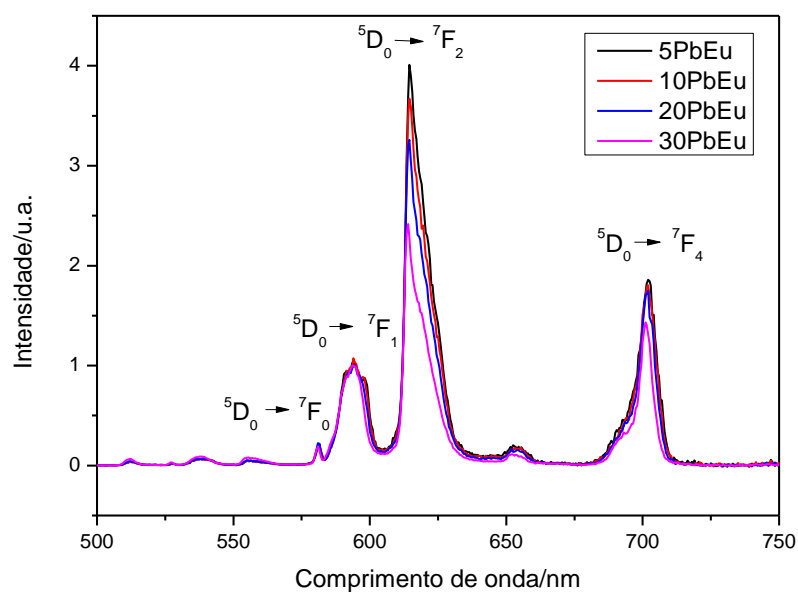


Fonte: Do autor.

Os espectros de emissão com excitação em 393nm e 464nm estão apresentados nas figuras 56 e 57, respectivamente. Os espectros foram normalizados na banda relacionada a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, transição esta que não sofre interferência pela simetria do ambiente do ion Eu^{3+} . Foram observadas bandas de emissão em 577 nm relacionadas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, 591nm relativa à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, 612 nm relativa à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e 703 nm relativa à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. De acordo com a introdução, a intensidade da transição radiativa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ depende da simetria do sítio do Eu^{3+} , sendo proibida para sítios centro-simétricos e a razão de

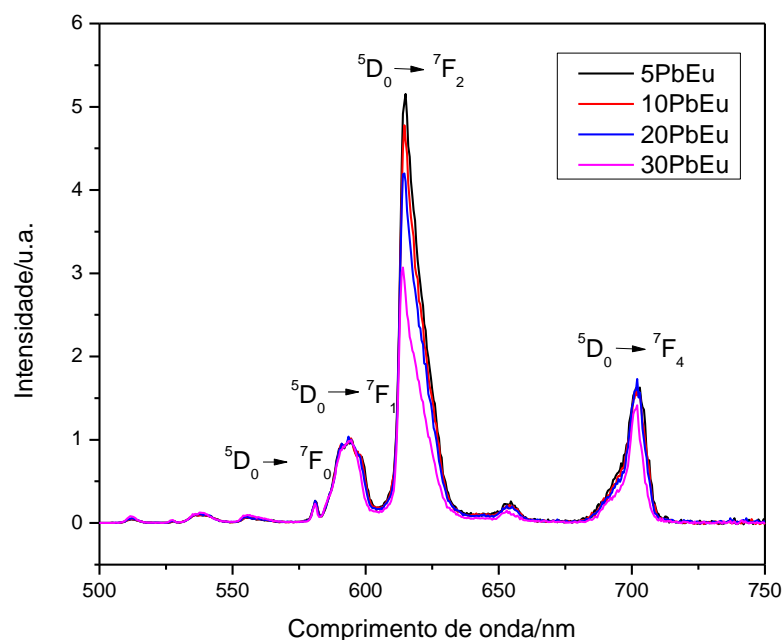
intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ fornece ainda uma estimativa do grau de simetria do sítio do íon, onde a primeira transição é do tipo dipolo elétrico e fortemente influenciada pelo campo cristalino (transição hipersensível) enquanto a segunda é do tipo dipolo magnético e praticamente independente da vizinhança do íon.

Figura 56- Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com excitação fixada em 393 nm.



Fonte: Do autor.

Figura 57- Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com excitação fixada em 464 nm.



Fonte: Do autor.

Valores menores que 1 ou próximos de 0 são indicativos de sítios altamente simétricos e valores próximos de 10 indicam sítios de baixa simetria. É visto nos espectros tanto para excitação em 393 nm como para 464 nm que a área da banda relacionada a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ diminui com incrementos em PbF_2 . As razões de intensidade para as amostras neste sistema estão apresentadas na tabela 15 em função da concentração em PbF_2 .

É visto que ocorre uma variação na simetria dos sítios ocupados pelos íons de Eu^{3+} de acordo com a mudança na concentração de PbF_2 . Amostras com maiores concentrações de PbF_2 apresentam uma razão de intensidade entre as bandas menor. Esse resultado sugere novamente que a simetria dos sítios onde os íons Eu^{3+} estão presentes aumenta com a concentração de PbF_2 e pode ser atribuída à presença progressiva de átomos de flúor substituindo o oxigênio ao redor do Eu^{3+} .

Esse resultado coincide perfeitamente com a diminuição de T_g e estabilidade vítrea frente a cristalização, onde a adição de PbF_2 promove diminuição destes parâmetros, como visto no item sobre análise térmica.

Tabela 15- Razão da intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras com Eu^{3+} , variando a concentração de PbF_2 para os espectros obtidos com excitação em 393nm.

Amostra	Relação ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
5Pb	3,16
10Pb	2,94
20Pb	2,70
30Pb	2,08

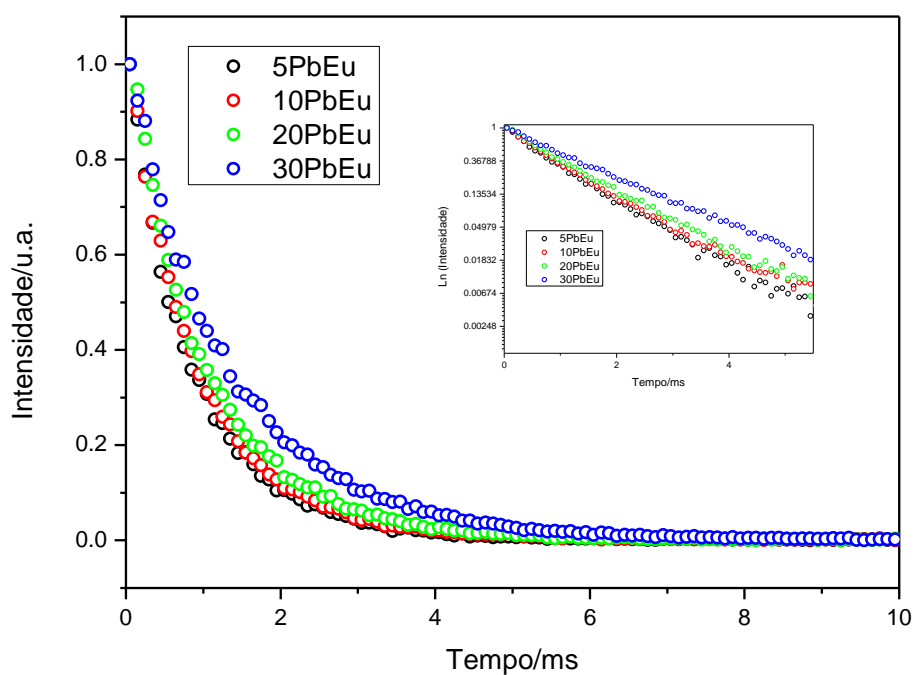
Fonte: Do autor

5.9.1 Tempos de vida do íon Eu^{3+} nas composições estudadas

Na figura 58 estão apresentadas as curvas de decaimento radiativo do nível 5D_0 e linearização para as amostras xPb dopadas com Eu^{3+} , observando a emissão em 612nm com excitação em 393nm.

Os valores dos tempos de vida calculados pelas curvas de decaimento e pela linearização (1/e) estão apresentados na tabela 16. Uma observação importante a ser realizada é o aumento dos valores com o aumento da concentração de PbF_2 , variando de 0,82 à 1,28ms. Estes dados mostram que ocorre uma mudança estrutural considerável no ambiente do Eu^{3+} . Resultados que corroboram com a avaliação do valor da razão entre as áreas das bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Outro fato passível de explicar o aumento de tempo de vida é a diminuição da energia de fônons da matriz que com a introdução de fluoreto de chumbo, levando uma minimização dos processos não radiativos.

Figura 58– Curvas de decaimento de radiativo em função do tempo para os vidros estudados.



Fonte: Do autor.

Tabela 16- Tempos de vida para emissão em 612nm para as amostras xPb

Amostras	Tempo de vida(ms)	Tempo 1/e (ms)
5Pb	0,84	0,82
10Pb	0,90	0,91
20Pb	0,98	1,01
30Pb	1,27	1,28

5.9.2 Cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Eu^{3+}

Os valores de probabilidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com o valor de $J=1,2$ e 4 , tempo radiativo calculado (τ_{rad}), tempo de vida experimental (τ_{exp}) e eficiência quântica estão presentes na tabela 17.

Tabela 17- Valores de probabilidade, tempos de vida calculados e experimentais e parâmetros de Judd-Ofelt para as amostras xPb, considerando a excitação em 393 nm.

Amostras	$A_{(0-1)}$ (s^{-1})	$A_{(0-2)}$ (s^{-1})	$A_{(0-4)}$ (s^{-1})	A_T (s^{-1})	τ_{exp} (ms)	τ_{rad} (ms)	Eficiência Quântica (%)	Ω_2 ($10^{-20}cm^2$)	Ω_4 ($10^{-20}cm^2$)
5Pb	145	479	188	813	0,82	1,23	68,25	4,75	3,75
10Pb	142	434	175	751	0,91	1,33	67,63	4,41	3,57
20Pb	141	398	165	704	1,01	1,42	69,07	4,14	3,36
30Pb	139	303	127	571	1,28	1,75	72,49	3,25	2,69

Fonte: Do autor.

De posse destes valores é possível observar primeiramente que a eficiência quântica de emissão aumentou discretamente para o ion Eu^{3+} com a mudança de composição da matriz. A afirmação que a diminuição da energia de fônons do ambiente do ion terra rara leva a um incremento na luminescência foi comprovada por estes resultados. Foi notado também que houve um aumento do tempo de vida com a introdução de PbF_2 na rede. Vale ressaltar que esta matriz possui valores de eficiência altos, sendo portanto candidatas a fabricação de dispositivos luminescentes.

Já em relação aos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , também calculados por este formalismo matemático nota-se que a covalência da ligação terra rara e elementos da matriz se torna menor, fato totalmente relacionado com a inserção de íons F^- , pois a diminuição dos valores de Ω_2 indica a diminuição da covalência e conseqüente formação de um ambiente iônico ao redor do ion Eu^{3+} . Ω_4 possui relação com a rigidez do ambiente químico, para estes vidros foi visto que a rigidez diminuiu com incrementos em PbF_2 , isto era esperado pois a matriz vai perdendo a conectividade das suas ligações como demonstrado no item de análise estrutural deste trabalho.

5.10 ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES NOS VIDROS DOPADOS COM 0,1% Er^{3+} E 0,5% Yb^{3+} (80)

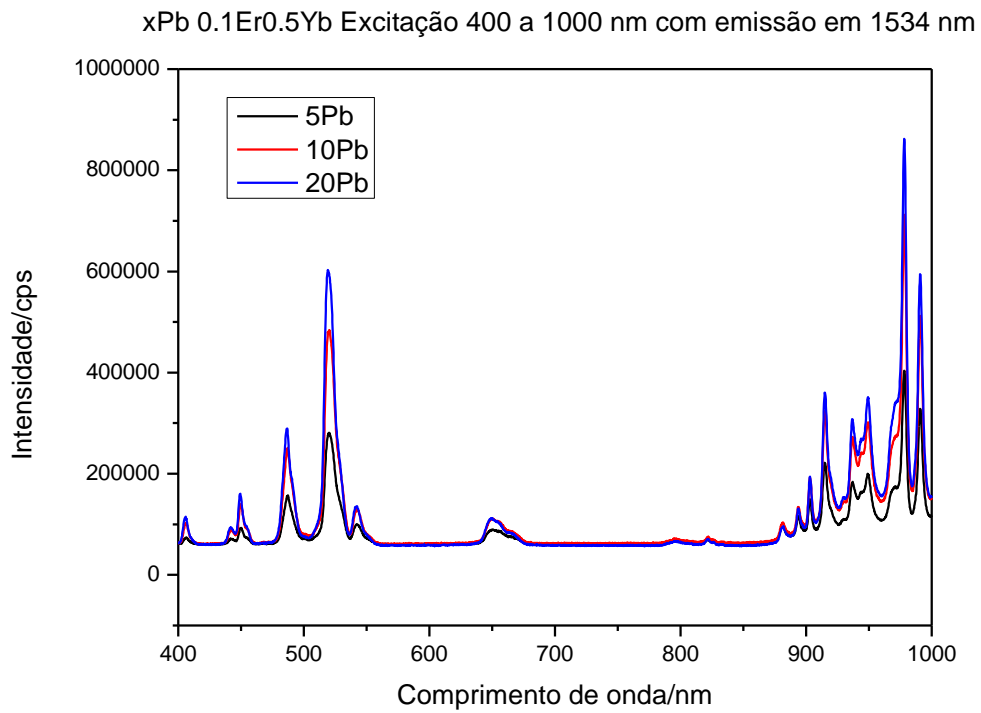
Foram realizadas também medidas de fotoluminescência na região do infravermelho próximo para as amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} para identificar a influência da

concentração de PbF_2 nessas propriedades. O objetivo foi avaliar a emissão dessas amostras na região de 1550nm para futuras aplicações em telecomunicações. Foram estudadas as amostras vítreas 5Pb, 10Pb e 20Pb dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , as amostras 30 e 35Pb apresentaram-se cristalizadas com adição de lantanídeos. Para este mesmo sistema sem dopagem com lantanídeos foram obtidas amostras vítreas até 35 % em mol de PbF_2 . Com a codopagem a região de formação vítrea diminuiu, isto provavelmente devido a inserção de íons terras raras que desestabilizam a rede vítrea covalente, agindo como núcleos de cristalização.

A figura 59 traz os espectros de excitação entre 400nm e 1000nm para a emissão em 1534 nm de as amostras 5Pb à 20Pb. Como no caso do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ foram observadas 5 bandas no visível em 406 nm, 451 nm, 487 nm, 520 nm e 652 nm devido às transições eletrônicas do nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os estados excitados $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ do íon Er^{3+} com emissão em 1534 nm. Na região de 870 nm até 1000 nm estão presentes diversas bandas no espectro de excitação que também resultam em emissão em 1534nm. Para este conjunto de amostras, tanto os níveis $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} quanto os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} absorvem na região de 970 nm e podem gerar a emissão em 1534nm. Como a seção de choque do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} é aproximadamente 10 vezes maior em comparação ao nível ressonante do Er^{3+} , esta banda é atribuída a absorção pelo Yb^{3+} com subsequente transferência de energia para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} e emissão em 1534 nm devido à relaxação com emissão de radiação $^4\text{I}_{13/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$.

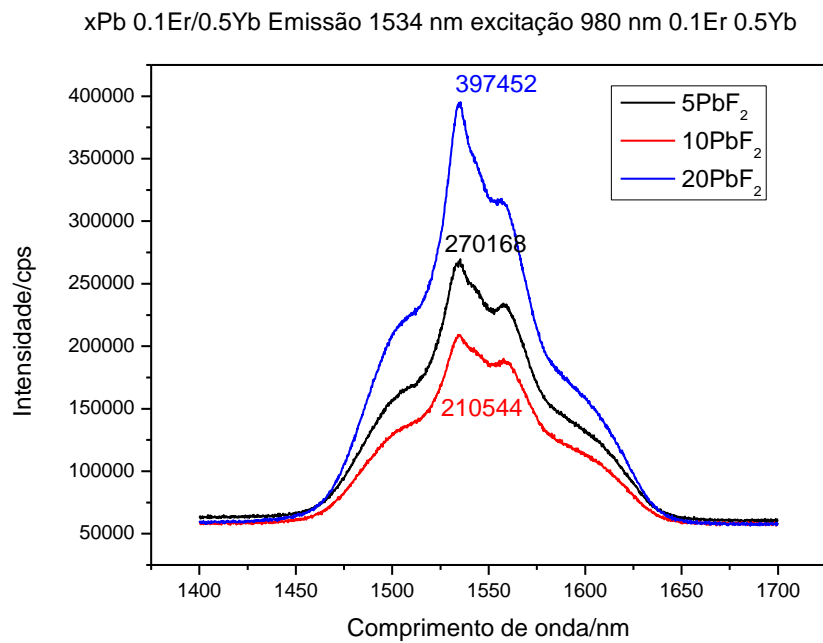
A figura 60 apresenta os espectros de emissão entre 1450nm e 1700nm para as amostras codopadas 5Pb à 20Pb com excitação em 980 nm. A emissão centrada em 1534 nm é muito conhecida para o Er^{3+} que é relacionada à transição $^4\text{I}_{13/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ sendo de grande interesse para a amplificação óptica, em telecomunicações. O objetivo da codopagem com Yb^{3+} foi o mesmo no caso do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. De início é possível observar um certo aumento da intensidade da banda com aumento do teor em PbF_2 . A tabela 8 apresenta os valores de intensidade para todas as composições, sendo observado um aumento não muito linear de valor de intensidade em cps de 210544 cps para a amostra 5Pb para 397452 cps para a amostra 20Pb. Novamente neste caso as medidas foram feitas para as amostras peneiradas com mesma granulometria e mesma quantidade, isto foi feito para a minimização do efeito de tamanho e volume, assim foi possível comparar os valores de intensidade para cada amostra.

Figura 59- Espectros de excitação dos vidros codopados da emissão em 1534 nm.



Fonte: Do autor.

Figura 60- Espectros de emissão sobrepostos dos vidros codopados com excitação em 980nm.

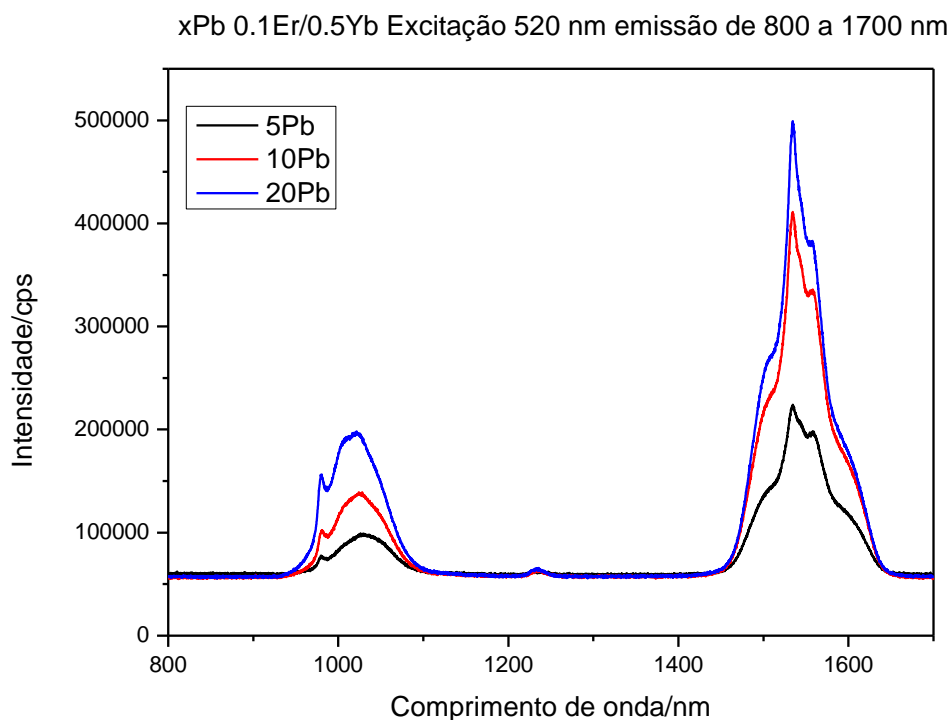


Fonte: Do autor.

A verificação do aumento da intensidade de emissão em função da composição é um dado muito instigante, pois esta matriz pode ser utilizada em telecomunicações para potencialização de emissão nesta região. Assim, estes vidros germanatos-oxifluoretos contendo maiores concentrações de PbF_2 surgem como materiais promissores na manufatura de fibras para amplificadores ópticos devido a estas propriedades luminescentes descritas anteriormente. A compatibilidade de fibras de teluritos com fibras de sílica para conexões ópticas entre a fibra transmissora e a fibra amplificadora e relativa baixa energia de fônons do vidro telurito e oxifluoreto, fazem destes vidros promissores para tal aplicação.

A figura 61 apresenta os espectros de emissão na região de 800nm à 1700nm das amostras codopadas com excitação em 520nm. Observam-se duas bandas referentes as emissões na região de 980nm e 1530nm. A emissão em 1534nm é novamente atribuída à transição eletrônica $^4\text{I}_{13/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} . A emissão em 980nm é decorrente da transição eletrônica $^2\text{F}_{5/2}$ para $^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} . De fato, essa emissão não pode ser atribuída à transição $^4\text{I}_{11/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , visto que a excitação do nível $^4\text{I}_{11/2}$ em amostras monodopadas com Er^{3+} levam à relaxação não radiativa para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ e não emissão devido à proximidade energética dos dois níveis. Assim, o mecanismo proposto é a excitação do nível $^2\text{H}_{11/2}$ do Er^{3+} por excitação em 520nm com sucessivas relaxações para o nível $^4\text{I}_{11/2}$. Subsequentemente, ocorre uma transferência de energia para o nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} e relaxação radiativa para o nível fundamental, levando à emissão em 980nm. A Figura 61 demonstra um aumento relativo da emissão em 980 nm com aumento do teor de PbF_2 no vidro. Este comportamento pode ser entendido pela menor energia de fônons das amostras mais concentradas em PbF_2 , levando à menores absorções da matriz vítrea e menor desativação do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . Esse resultado também é importante para as aplicações desejadas porque significa a maior eficiência da codopagem com Yb^{3+} nas amostras com maior teor de fluoreto de chumbo, levando à uma maior intensidade de emissão na região de 1,5 μm .

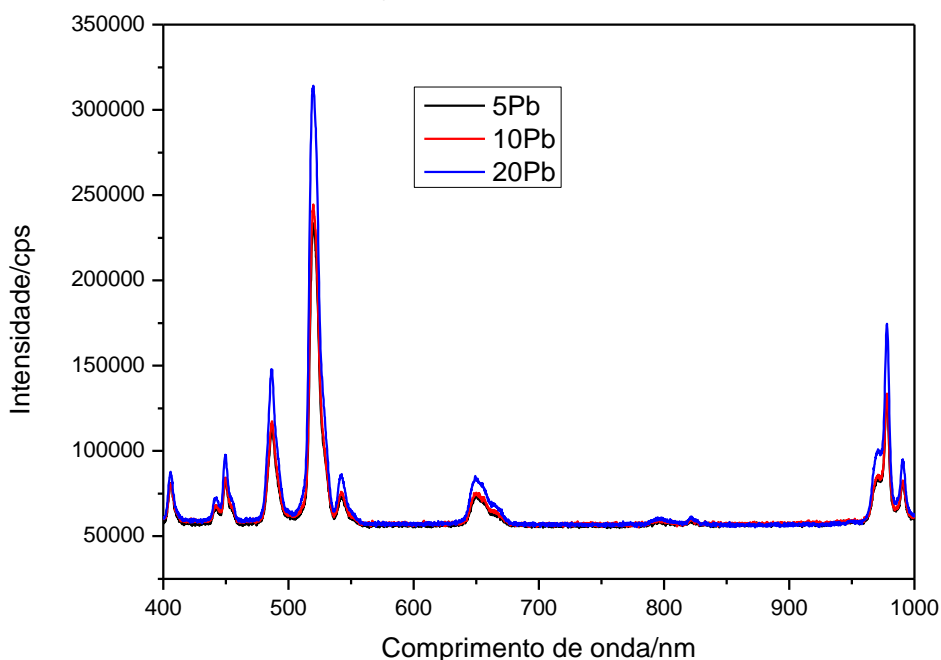
Figura 61- Espectros de emissão na região de 800 à 1700 nm com excitação em 520 nm.



5.10.1 Comparação das propriedades luminescentes para as amostras dopadas somente com 0,1% Er₂O₃

Como já foi comentado o íon Yb³⁺ neste caso age como um sensibilizador e faz a transferência de energia para o nível ressonante do íon Er³⁺. A fim de comparação, foram feitas as mesmas medidas (amostras peneiradas com mesma granulometria das amostras codopadas e mesmas condições de medida) para amostras monodopadas com somente 0,1 % em mol de Er³⁺. A figura 62 traz o espectro de excitação na região de 400 à 1000 nm com emissão fixada em 1534 nm.

Figura 62- Espectros de excitação de 400 a 1000 nm com emissão fixada em 1533 nm.
xPb 0.1Er Excitação de 400 a 1000 com emissão 1533 nm

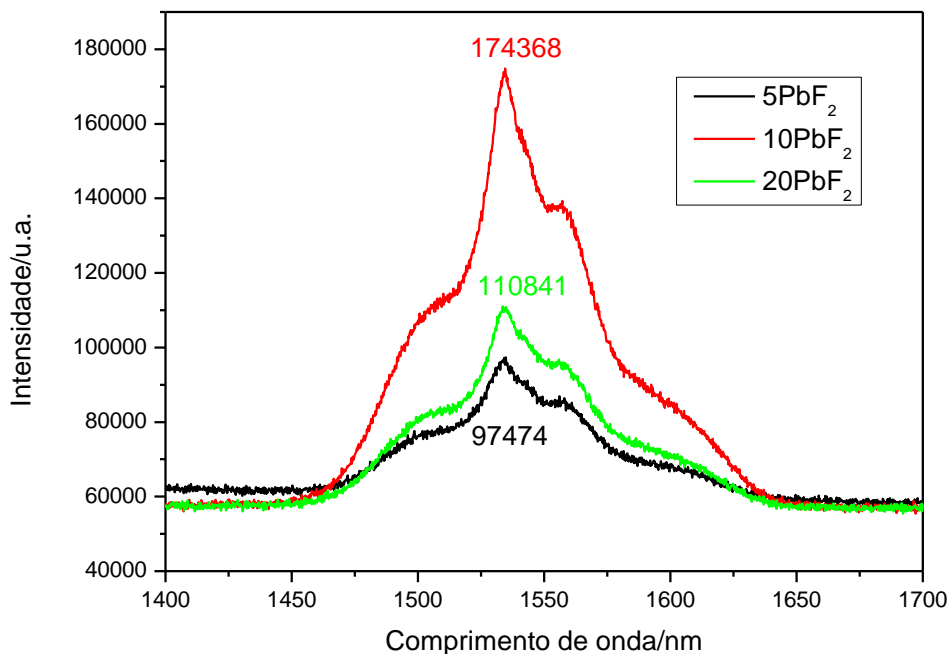


Fonte: Do autor.

Da mesma forma para o sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, podem ser observadas 5 bandas no visível em 406 nm, 451 nm, 487 nm, 520 nm, 652 nm e 980 nm devido às transições eletrônicas do nível fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4F_{9/2}$ e $^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} . Nota-se que há incrementos na intensidade de excitação em todas as bandas, isto provavelmente é recorrente da diminuição da energia de fonons da matriz causada pela adição de PbF_2 . Um fato interessante também é que ocorreu uma inversão das intensidades das bandas em 520 e 980 quando é feita a comparação para as amostras codopadas. No caso das amostras monodopadas a excitação em 520 nm é favorecida em relação à excitação em 980 nm, devido a baixa seção de choque (capacidade de absorção de fótons) do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} .

Já para os espectros de emissão em 1534 nm na região de 1400 à 1700 nm, presentes na figura 63, nota-se que os valores de intensidade de emissão quando comparados com as amostras codopadas são bem inferiores, demonstrando neste caso que a adição de Yb^{3+} promove a sensibilização e transferência de energia. A comparação dos valores de intensidade de emissão na região de 1,5 μm para as amostras codopada e monodopadas estão apresentados na tabela 18.

Figura 63- Espectros de emissão na região de 1400 à 1700 nm com excitação em 980 nm.
Emissão com excitação em 980nm xPb 0.1Er



Fonte: Do autor.

Tabela 18- Comparação de valores de intensidade de emissão na região de 1,5 μm para as amostras codopadas e monodopadas

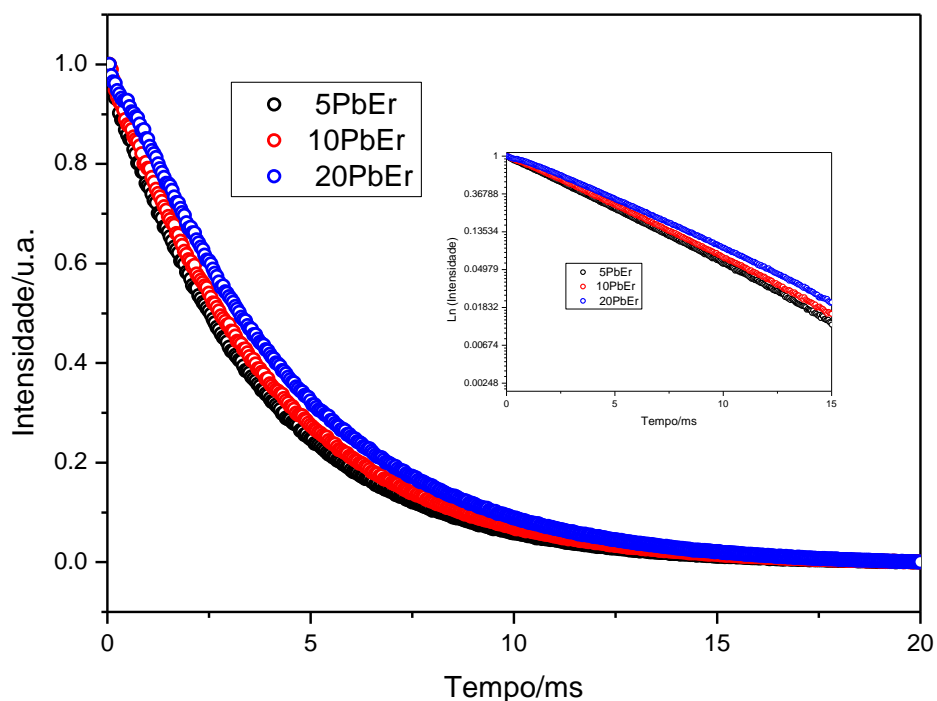
Amostras	Intensidade/cps $\text{Er}^{3+}\text{Yb}^{3+}$	Intensidade/cps Er^{3+}
5Pb	270168	97474
10Pb	210544	174368
20Pb	397452	110841

Fonte: Do autor

5.10.2 Tempos de vida amostras dopadas com Er^{3+} e codopadas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para emissão em 1,5 μm com excitação em 520nm

Na figura 64 estão apresentadas as curvas de decaimento radiativo do nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ e linearização para as amostras xPb dopadas com Er^{3+} observando a emissão em 1,5 μm com excitação em 520 nm. Conforme item 4.8.1 a linearização destas curvas, apresentadas na figura 60, leva a obtenção de $1/e$.

Figura 64- Curvas de decaimento de radiativo em função do tempo para os vidros estudados dopados com Er^{3+} .

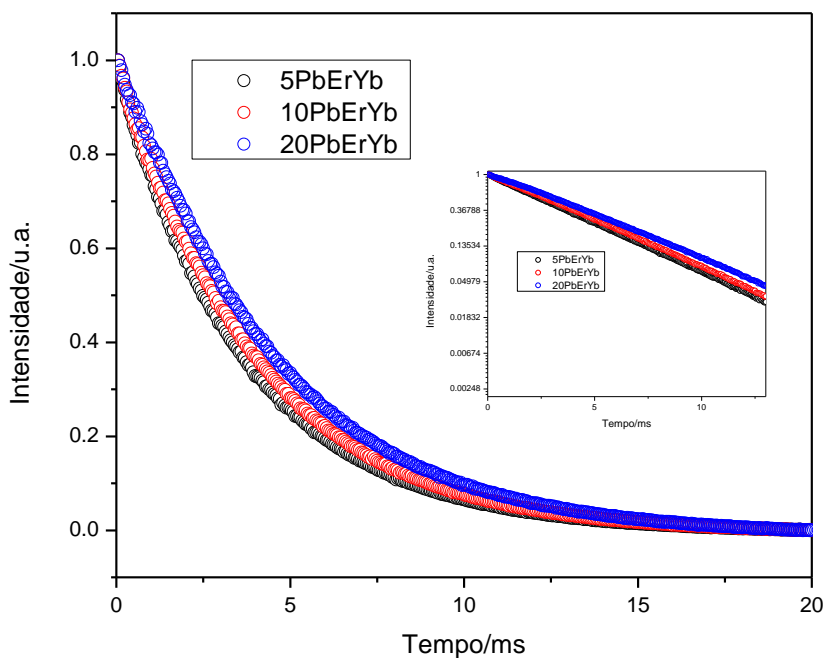


Fonte: Do autor.

Foram obtidas também as mesmas curvas para as amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com excitação em 520nm. A figura 65 representa as curvas de decaimento radiativo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ e linearização para obtenção do valor de $1/e$

Nas tabelas 19 e 20 estão apresentados os valores de tempos de vida calculado pelas curvas de decaimento radiativo, bem como os tempos obtidos pela linearização destas curvas, caracterizado como $1/e$.

Figura 65- Curvas de decaimento de radiativo em função do tempo para os vidros estudados codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Do autor.

Tabela 19- Valores de tempos de vida para emissão em $1,5\mu\text{m}$ com excitação em 520nm para amostras dopadas com Er^{3+} .

Amostras	Tempo de vida(ms)	Tempo 1/e (ms)
5Pb	3,64	3,58
10Pb	3,91	3,91
20Pb	4,42	4,42

Fonte: Do autor.

Tabela 20- Valores de tempos de vida para emissão em $1,5\mu\text{m}$ com excitação em 520nm para amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Amostras	Tempo de vida(ms)	Tempo 1/e (ms)
5Pb	3,71	3,61
10Pb	4,04	4,07
20Pb	4,57	4,58

Fonte: Do autor.

A partir dos resultados apresentados nas tabelas 19 e 20 a primeira observação que pode ser feita é o aumento do tempo de vida médio do nível emissor com o aumento de PbF_2 , fato totalmente esperado devido a diminuição da energia de fônons do sistema que maximiza a população do nível $^4\text{I}_{13/2}$ de forma mais efetiva juntamente com as perdas não radiativas minimizadas.

Outro ponto importante que corrobora estes resultados é relacionado ao índice de refração destes materiais, onde ambientes com maiores índices de refração levam ao decaimento dos tempos de vida. Este fato é comprovado por estes resultados, uma vez que amostras com menor concentração de PbF_2 , possuem alto índice de refração e valores mais baixos de tempo de vida. Com a inserção de PbF_2 , os valores de índice de refração começam a diminuir e conseqüentemente os tempos de vida aumentam.

Ao realizar a comparação dos valores medidos para excitações para as amostras dopadas e codopadas com excitação em 520nm pode-se notar que a a codopagem contribui para um aumento considerável nos tempos de vida, este fato concorda com a proposta da efetiva transferencia de energia em Yb^{3+} e Er^{3+} na matriz estudada neste trabalho, propiciando uma maior população do estado excitado devido ao ion Yb^{3+} ter maior seção de choque do que o ion Er^{3+} em 980 nm.

Na literatura para o sistema $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, incrementos em SiO_2 levam os tempos de vida para valores próximos de 3,0ms (122). O sistema $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ apresentou valores de tempos de vida similares ao sistema $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (123). Foi visto nas duas comparações que os valores de tempos de vida para as matrizes estudadas neste trabalho são superiores.

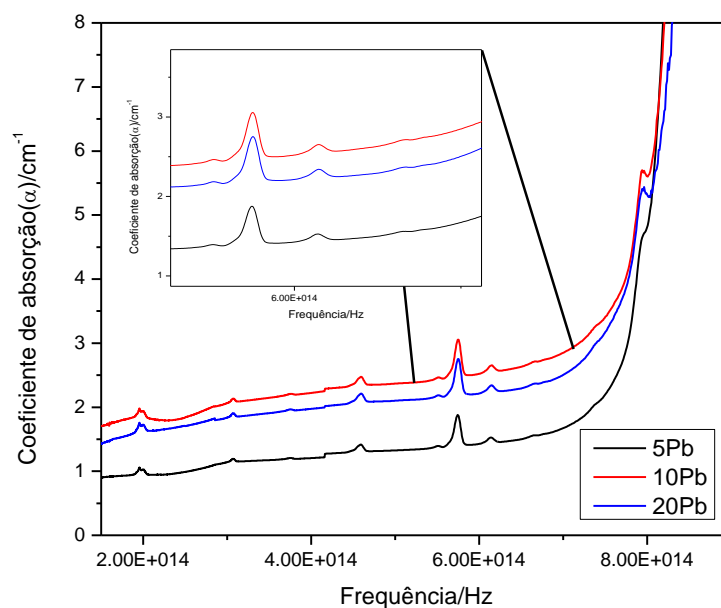
5.10.3 Cálculos de Judd-Ofelt

A partir dos espectros de absorção, apresentados na figura 66, das amostras dopadas somente com Er^{3+} foram calculadas as forças de oscilador experimentais (f_{exp}) para cada banda relacionada a uma transição específica. Os valores de força de oscilador experimental foram igualados aos valores de força de oscilador calculadas. Finalmente, a partir de um sistema com 8 equações (8 bandas presentes nos espectros) os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt foram encontrados e estes estão apresentados nas tabelas 21, 22 e 23 para as composições 5Pb, 10Pb, 20Pb, respectivamente.

Como demonstrado para o sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ o valor de Ω_2 é relacionado a covalência do ambiente que envolve o íon terra rara, no caso deste estudo os valores deste parâmetro não variam muito linearmente com a inserção de PbF_2 na composição, isto provavelmente está ligado ao fato de que o fluoreto de chumbo é iônico e altera a covalência do sistema inicial. Este parâmetro também confere indícios sobre a simetria ao redor do íon Er^{3+} , onde menores valores de Ω_2 indicam maiores simetrias ao redor do íon terra rara, fato totalmente de acordo com a abordagem estrutural discutida neste trabalho e Luminescência do íon Eu^{3+} . Já o valor de Ω_4 é relacionado com a intensidade da covalência da ligação específica entre o íon terra rara e o átomo de oxigênio, para o caso das amostras $x\text{Pb}$, os valores aumentam com o aumento de PbF_2 , este fato sugere que provavelmente o íon Er^{3+} está sendo circundado por íons O^{2-} . Finalmente Ω_6 demonstra como a rigidez da matriz vítrea se altera, neste sistema os valores não obedeceram a um comportamento específico, provavelmente decorrente da adição de fluoreto que altera a rigidez do sistema de uma forma não linear.

Na tabela 24 estão apresentados os valores de probabilidade de transição, bem como o tempo de vida radiativo calculado, experimental e eficiência quântica para as amostras estudadas.

Finalmente foi possível identificar que o aumento de PbF_2 confere um aumento considerável na eficiência quântica de emissão em $1,5\mu\text{m}$, fazendo destes materiais candidatos promissores para a manufatura de dispositivos que operem nesta região.

Figura 66- Espectros de absorção para as amostras xPb dopadas somente com Er₂O₃.

Fonte: Do autor.

Tabela 21- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 5Pb

Transições do Er ³⁺	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ I _{15/2} →				
⁴ I _{13/2}	1550	6450	1,71	1,65
⁴ I _{11/2}	972	10288	0,054	0,040
⁴ I _{9/2}	800	12500	0,27	0,35
⁴ F _{9/2}	650	15385	1,77	1,83
⁴ S _{3/2}	540	18450	0,35	0,19
² H _{11/2}	520	19268	9,02	8,98
⁴ F _{7/2}	485	20619	1,57	1,15
² H _{9/2}	450	22222	0,21	0,36

$$\Omega_2: 3,62 \times 10^{-20}$$

$$\Omega_4: 1,17 \times 10^{-20}$$

$$\Omega_6: 3,22 \times 10^{-21}$$

Fonte: Do autor.

Tabela 22- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 10Pb.

Transições do Er ³⁺ 4I _{15/2} →	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
4I _{13/2}	1550	6450	3,19	2,82
4I _{11/2}	972	10288	0,60	0,57
4I _{9/2}	800	12500	0,29	0,44
4F _{9/2}	650	15385	2,58	2,51
4S _{3/2}	540	18450	0,37	0,39
2H _{11/2}	520	19268	10,60	10,60
4F _{7/2}	485	20619	1,91	1,89
2H _{9/2}	450	22222	0,28	0,57
		$\Omega_2:4,41 \times 10^{-20}$		
		$\Omega_4:1,46 \times 10^{-20}$		
		$\Omega_6:6,44 \times 10^{-21}$		

Fonte: Do autor.

Tabela 23- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 20Pb.

(continua)

Transições do Er ³⁺ 4I _{15/2} →	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
4I _{13/2}	1550	6450	2,60	2,67
4I _{11/2}	972	10288	0,60	0,57
4I _{9/2}	800	12500	0,31	0,48
4F _{9/2}	650	15385	2,76	2,68
4S _{3/2}	540	18450	0,37	0,39
2H _{11/2}	520	19268	10,65	10,68
4F _{7/2}	485	20619	1,91	1,95
2H _{9/2}	450	22222	0,28	0,58
		$\Omega_2:4,20 \times 10^{-20}$		

Tabela 23- Forças de oscilador experimentais e calculadas e parâmetros de Judd-Ofelt para a amostra 20Pb. (conclusão)

Transições do Er ³⁺	λ (nm)	ν (cm ⁻¹)	f_{exp} (10 ⁻⁶)	f_{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ I _{15/2} →				
$\Omega_4: 1,61 \times 10^{-20}$				
$\Omega_6: 6,35 \times 10^{-21}$				

Fonte: Do autor.

Tabela 24- Probabilidade de transição, tempo de vida radiativo calculado e experimental e eficiência quântica para as amostras xPb para a emissão em 1530 (⁴I_{13/2}) com excitação em 520nm.

Amostra	A_0 (s ⁻¹)	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	Eficiência Quântica %
5Pb	98,69	10,13	3,58	35,34
10Pb	169,28	5,91	3,91	66,16
20Pb	168,11	5,95	4,42	74,29

Fonte: Do autor.

5.10.4 Estudo de conversão ascendente de energia para as amostras codopadas 0,1%Er₂O₃ 0,5% Yb₂O₃

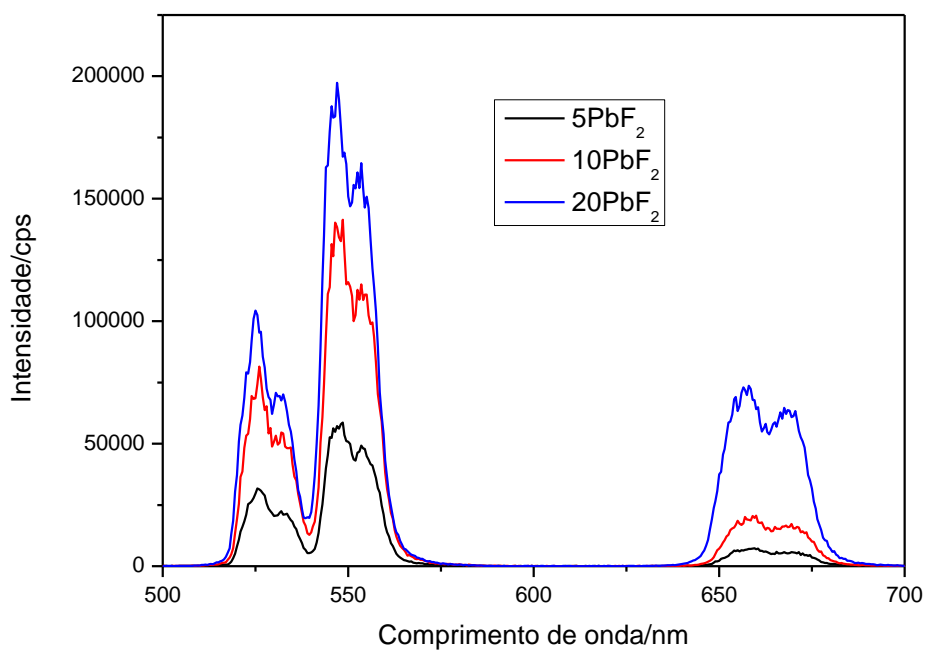
Para estas amostras foram também realizadas medidas da emissão na região de 500 à 700 nm pela excitação de um laser contínuo com comprimento de onda de 980nm.

Na figura 67, estão apresentados os espectros de emissão para as amostras 5Pb à 20Ge, neste caso a potência utilizada foi de 500 μ W para todas as amostras.

Os espectros da figura 67 mostram 3 bandas centradas em 525, 547 e 658 nm, nas regiões do verde para 525 nm e 547 nm (relativas as transições dos níveis de energia ²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} and ⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}) e vermelho para 658 nm (relativa a transição ⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}). Vale ressaltar que com o aumento na proporção de PbF₂ houve um aumento nas intensidades de emissão de todas as bandas do espectro indicando que incrementos na concentração de PbF₂ leva um aumento da eficiência da luminescência. Este resultado já era de esperar, uma vez que a adição de PbF₂ leva a diminuição de energia de fônons da rede vítrea, assim as

relaxações não radiativas são minimizadas levando a um processo de conversão mais eficiente.

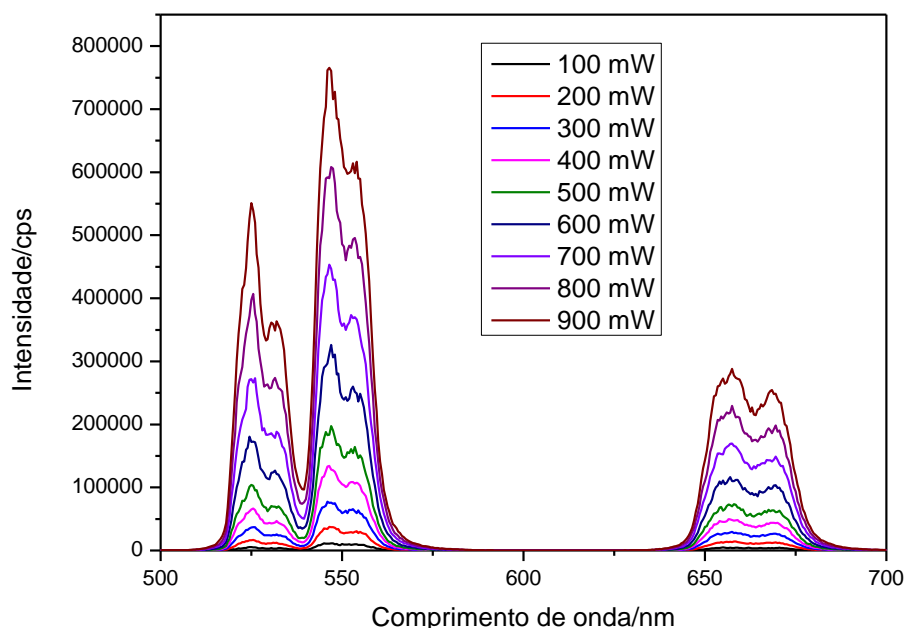
Figura 67- Espectros de conversão ascendente de energia dos vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$.



Fonte: Do autor.

De acordo com o item de conversão ascendente de energia apresentado no estudo dos vidros sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ a figura 68 apresenta os espectros para a amostra 20Pb, obtidos pela excitação do laser a 980 nm com potência variando de 100 a 900 μW .

Figura 68- Espectros de conversão ascendente de energia para a amostra 20 Pb com diferentes potências.



Fonte: Do autor.

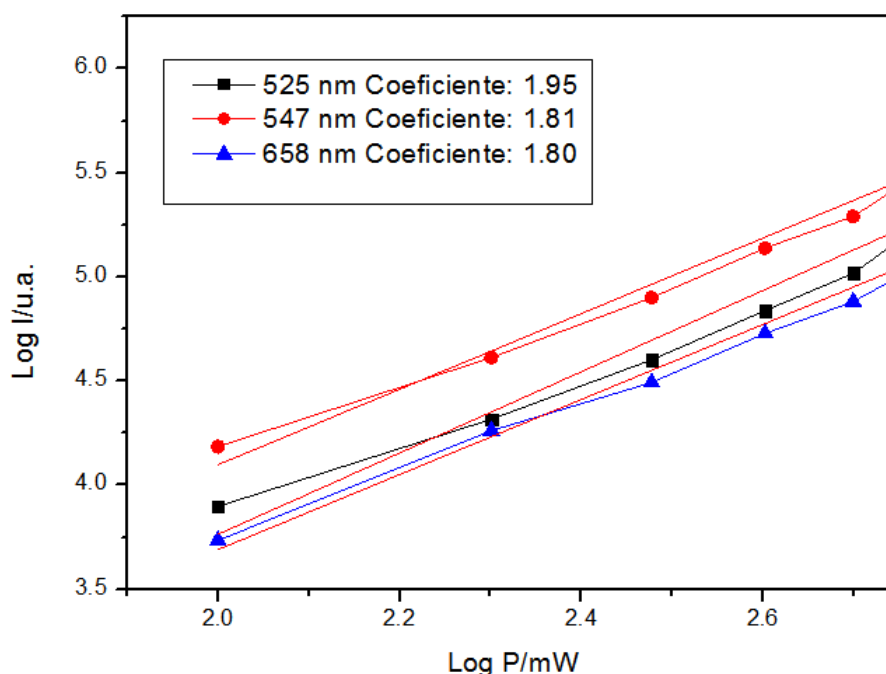
Assim, foram então determinados os valores de intensidade para cada banda de emissão centrada em 525, 547 e 658 nm e foi feito um gráfico de $\log I \times \log P$. Na figura 69 estão apresentados resultados juntamente com os valores de n obtidos pela linearização dos pontos.

Com base nos valores de número de fótons obtidos pode-se concluir que para todas as emissões no espectro o número de fótons envolvidos é 2. Considerando os níveis de energia de $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e a dependência quadrática da potência com a intensidade de banda, é possível comentar as emissões na região do verde são originadas da absorção do estado excitado (do inglês, excited state absorption (ESA)) do íon Er^{3+} , a transferência de energia (do inglês, energy transfer (ET) entre Yb^{3+} para Er^{3+} e o processo de emissão não radiativa assistida por fônons (do inglês, phonon assistant nonradiative (NR)). O esquema representativo destas emissões estão apresentados na figura 38 do item 4.10.2.

Da mesma forma no caso do sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, o mecanismo proposto por ESA (Figura 44 (A)), os íons Er^{3+} são excitados ao estado $^4\text{I}_{11/2}$ a partir do estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ por interação com um laser à 980 nm, onde um segundo fóton de mesma energia é absorvido excitando-os ao estado $^4\text{F}_{7/2}$, de onde podem decair de forma NR para os estados

$^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, emitindo nos comprimentos de onda de 525 e 545 nm, respectivamente pelas transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Os íons excitados nos estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, também podem decair não radiativamente ao estado $^4F_{9/2}$, levando à emissão na região do vermelho em 670 nm pela transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. No mecanismo ET (Figura 44 (B)), pode haver dois possíveis processos. No primeiro, íons Er^{3+} populando o estado excitado $^4I_{11/2}$ pela interação com um laser à 980nm a partir do estado fundamental $^4I_{15/2}$, podem realizar um processo de troca de energia e enquanto alguns deles são excitados ao estado $^4F_{7/2}$, os outros decaem para o estado fundamental $^4I_{15/2}$. Em uma outra abordagem, íons Yb^{3+} são excitados ao estado $^2F_{5/2}$ e os íons Er^{3+} são excitados ao estado $^4I_{11/2}$ pelo laser à 980nm. De posse disto, os íons Yb^{3+} transferem energia aos íons Er^{3+} que são excitados ao estado $^4F_{7/2}$. Para os dois casos os íons Er^{3+} excitados no estado $^4F_{7/2}$, decaem por NR aos estados $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ na região do verde e subsequentemente decaem ao estado $^4F_{9/2}$, emitindo na região do vermelho nas transições já descritas para o mecanismo ESA e ilustradas na Figura 44.

Figura 69- Cálculo do valor de número de fótons envolvidos na conversão ascendente de energia para a amostra vítrea 20Pb.



Fonte: Do autor.

5.11 CONCLUSÃO

A partir da preparação e caracterização dos vidros no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ é possível concluir que:

- a) As amostras vítreas obtidas são relativamente estáveis termicamente frente a cristalização;
- b) As espectroscopias vibracionais forneceram informações importantes sobre a evolução estrutural dos materiais com a variação de composição. A inserção de PbF_2 foi identificada com concomitante conversão de unidades TeO_4 em TeO_3 ;
- c) O modelo estrutural proposto foi capaz de explicar a variação da conectividade com a composição, bem como suas propriedades macroscópicas;
- d) A espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho distante indicou que a inserção de PbF_2 leva o aumento da janela de transparência dos vidros. Foi identificado que estes vidros são estáveis frente a absorção de íons OH^- ;
- e) Os estudos das propriedades fotoluminescentes indicaram que a adição de PbF_2 na matriz $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ confere um aumento da emissão na região de $1,5 \mu\text{m}$, tempos de vida, eficiência quântica e processos de conversão ascendente de energia.

Com base nestas conclusões é possível comentar que esta composição pode originar materiais promissores para aplicação em fotônica.

6 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS DE CALCOGENETOS OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS E SPUTTERING POR PLASMA DE ARGÔNIO EM SUBSTRATOS FLEXÍVEIS DE CELULOSE E FIBROÍNA

Esta seção descreve as etapas envolvidas na preparação e caracterização dos filmes finos da composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sobre substratos de celulose bacteriana, fibroína extraída do casulo do bicho da seda e placas de vidro.

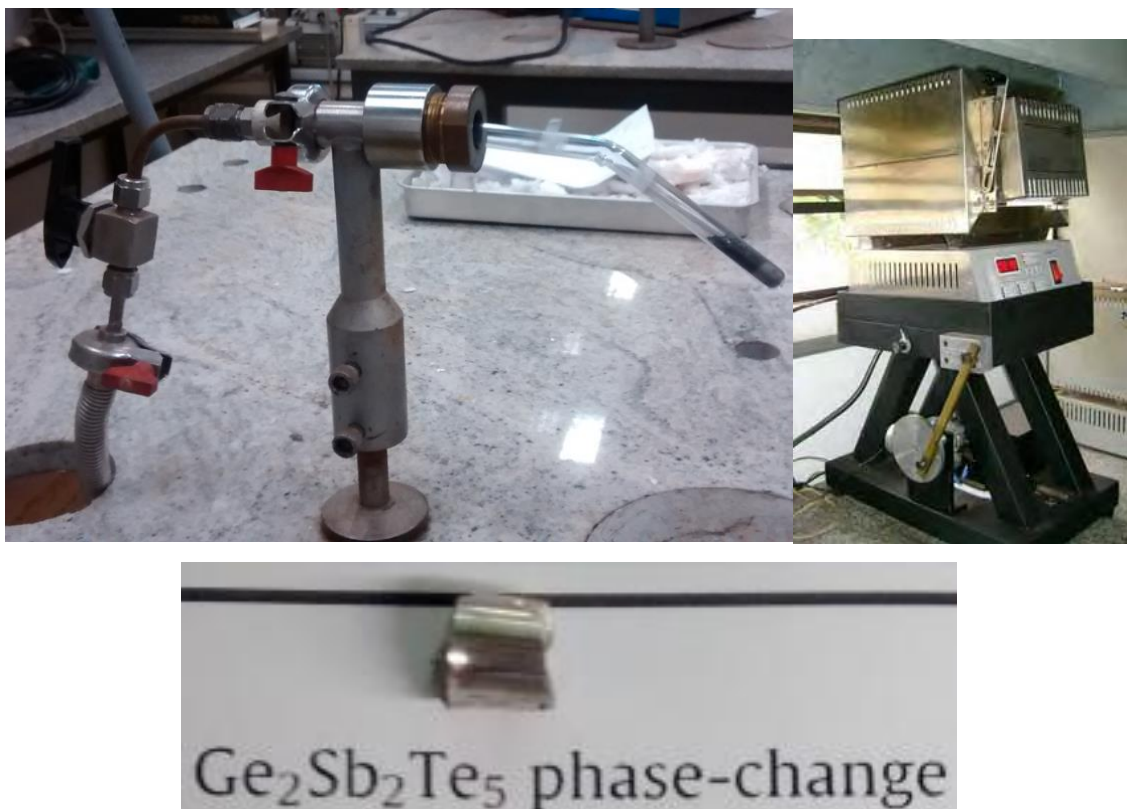
6.1 PREPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO CALCOGENETO FOTOSSENSÍVEL $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ PARA EVAPORAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS

Para preparação dos filmes finos em substratos flexíveis (celulose bacteriana e fibroína), foi necessário primeiramente preparar a composição fotossensível que possui propriedades de gravação já bem consolidadas na literatura (124). Para a preparação dos filmes a composição preparada foi utilizada como alvo para evaporação sobre os substratos (previamente preparados).

O processo de composições calcogenetos consiste na fusão dos elementos metálicos em proporção molar definida em forno convencional. Um fato interessante é que a fusão dos elementos metálicos deve ser feita em uma ampola de quartzo selada á vácuo que bloqueia a contaminação por oxigênio durante a fusão. No laboratório de materiais fotônicos existe um sistema chamado rock furnace, que consiste em um sistema de agitação do forno como um todo por um suporte mecânico, onde neste caso propicia também a agitação da ampola selada levando a formação de vidros mais homogêneos com melhores propriedades.

Em relação aos parâmetros de preparação, a composição inicial foi levada a fusão por 24 horas a temperatura de 1050°C e o choque térmico foi realizado pelo contato da ampola com gelo. Na figura 70 estão apresentados os processos de fechamento de ampola, fusão em rock furnace e o vidro $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ preparado.

Figura 70- Fechamento de âmpola de quartzo, fusão em rock furnace e vidro $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ preparado.



Fonte: Do autor

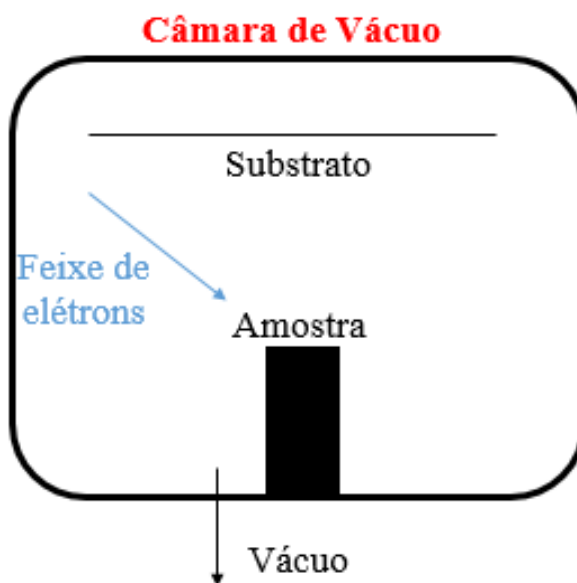
Vale ressaltar que esta composição preparada foi utilizada como alvo de evaporação tanto para a evaporação por feixe de elétrons e para evaporação por sputtering.

6.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SOBRE CELULOSE E FIBROÍNA A PARTIR DO VIDRO CALCOGENETO FOTOSSENSÍVEL $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ OBTIDO ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS

Primeiramente foi decidido realizar a preparação dos filmes pela evaporadora presente no Laboratório de Materiais Fotônicos da Unesp-Araraquara. O processo de evaporação nos substratos de celulose bacteriana e fibroína consistiu na interação de um feixe de elétrons com um pedaço do material de composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. É esperado que ocorra a evaporação do material devido ao aquecimento local pela interação com o feixe de elétrons e posterior

transferência e aderência para o substrato. A figura 71 mostra um esquema representativo do processo de evaporação.

Figura 71- Esquema do processo de evaporação por feixe de elétrons.



Fonte: Do autor.

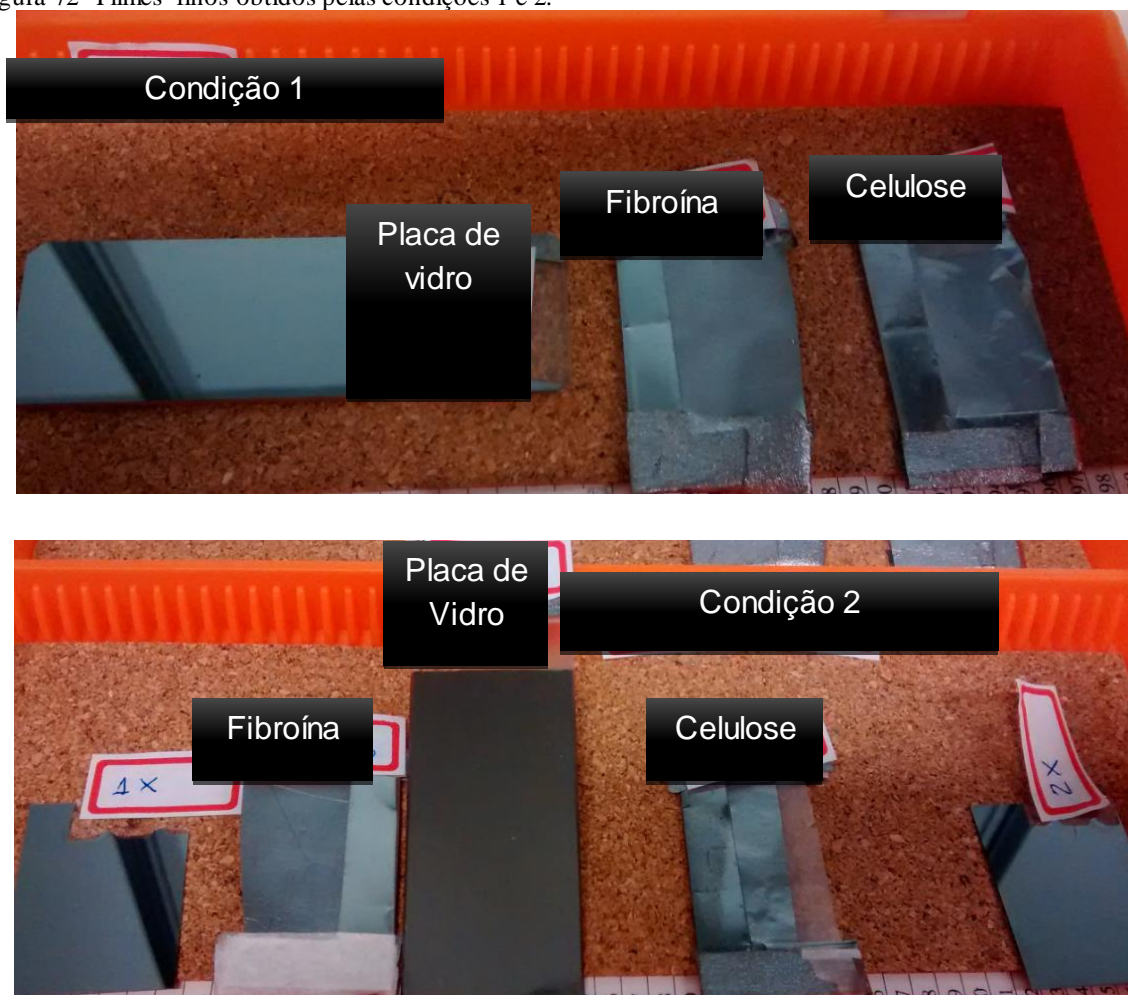
6.2.1 Investigações realizadas com condições diferentes de evaporação

Um dos desafios no processo de preparação de filmes finos reside na transferência estequiométrica de todos os componentes do material que está sendo evaporado (alvo). Assim a investigação nos parâmetros de evaporação se torna interessante, pois variando os parâmetros de evaporação, podem ocorrer variações de taxa de evaporação de cada elemento e portanto, desvios de composição. No caso deste tipo de evaporação (feixe de elétrons) o parâmetro avaliado foi a corrente do feixe de elétrons aplicada.

Dois tipos de condições foram testadas. A primeira onde foi aplicada uma corrente contínua e de mesmo valor durante vinte minutos de evaporação (11mA por 20 minutos), e a segunda onde foi aplicada uma corrente crescente ao longo dos vinte minutos de evaporação,

por exemplo de 0 à 2 minutos a corrente foi de 2 mA, de 2 à 7 minutos a corrente foi de 4 mA, de 7 à 14 minutos a corrente foi de 8 mA e de 14 à 20 minutos a corrente foi de 11 mA. Essas condições foram chamadas separadamente de condição 1 e 2. Na figura 72 estão apresentados filmes obtidos por estas duas condições.

Figura 72- Filmes finos obtidos pelas condições 1 e 2.



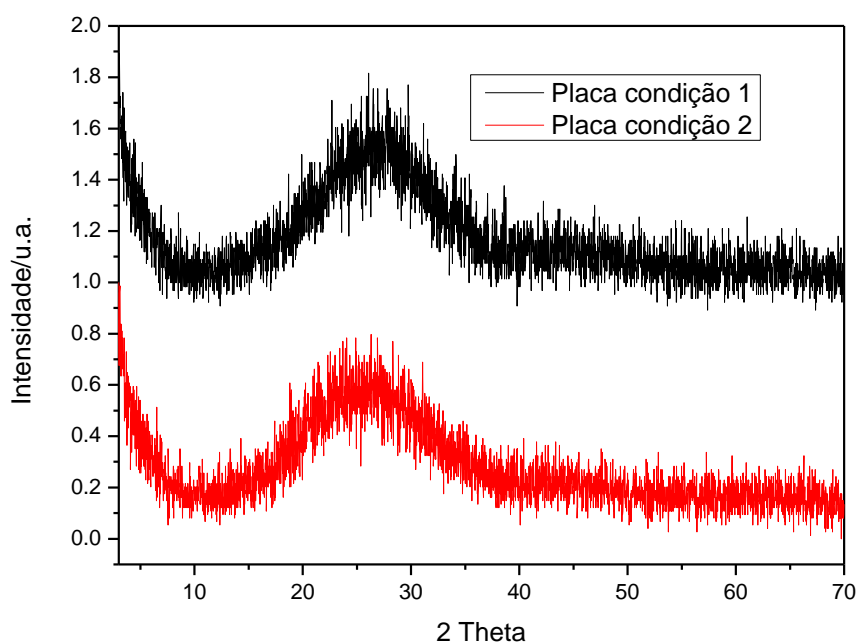
Fonte: Do Autor.

6.2.2 Caracterização dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2 por difração de raios X.

Primeiramente para se verificar o caráter amorfo dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2 foi realizada difração de raios X nos filmes depositados sobre a placa de vidro. Vale ressaltar que para garantir que fosse analisado somente os filmes depositados e não os seus

substratos (celulose e fibroína), foi feita então a medida no filme depositado sobre placa de vidro, neste caso como o substrato é de vidro de uma certa forma pode-se garantir que o difratograma do vidro não influencia no difratograma do filme. Como os filmes sobre a placa de vidro, celulose e fibroína foram depositados na mesma sessão de evaporação a comparação de resultado pode ser feita. Ou seja, como mostrado na figura 73. O difratograma teve caráter amorfo, mostrando então que todos os filmes obtidos nesta condição não cristalizaram durante o processo de transferência da composição do pedaço de vidro para os substratos. Já para o filme obtido pela condição 2, o mesmo caráter amorfo foi observado e o mesmo está também apresentado na figura 73.

Figura 73- Difratogramas de raios X dos filmes sobre placa de vidro obtidos pela condição 1 e 2.



Fonte: Do autor.

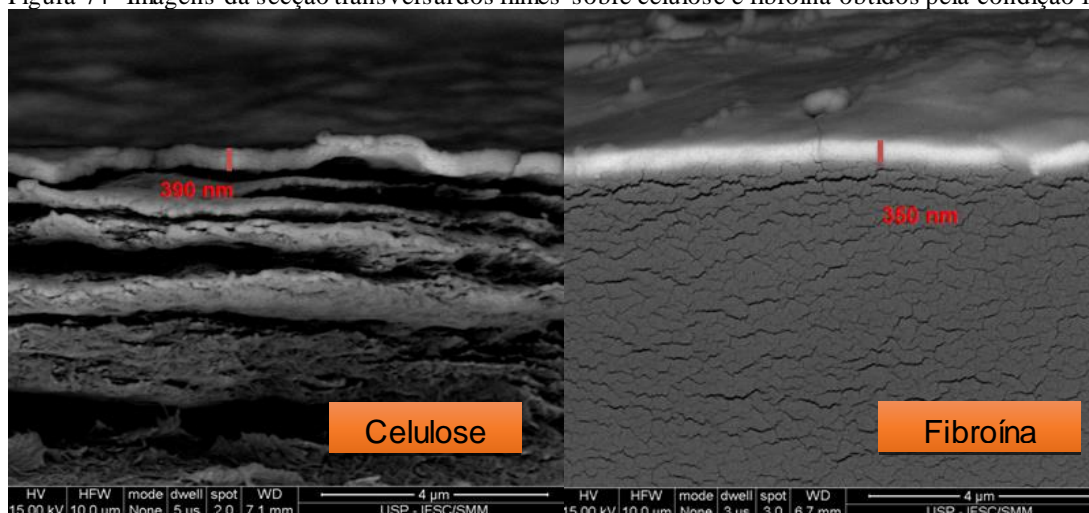
6.2.3 Caracterização dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2 por microscopia eletrônica de varredura e determinação de estequiometria por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

No estudo de filmes finos, é necessária a investigação da sua estrutura, morfologia e também espessura, uma vez que todas estas características vão influenciar nas propriedades finais do material.

Primeiramente foi avaliada a espessura do filme obtido, esta etapa foi feita com o auxílio de um analisador de imagens que promoveu a medida da espessura dos filmes. Nas figuras 74 e 75 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos pelas condições 1 e 2, respectivamente.

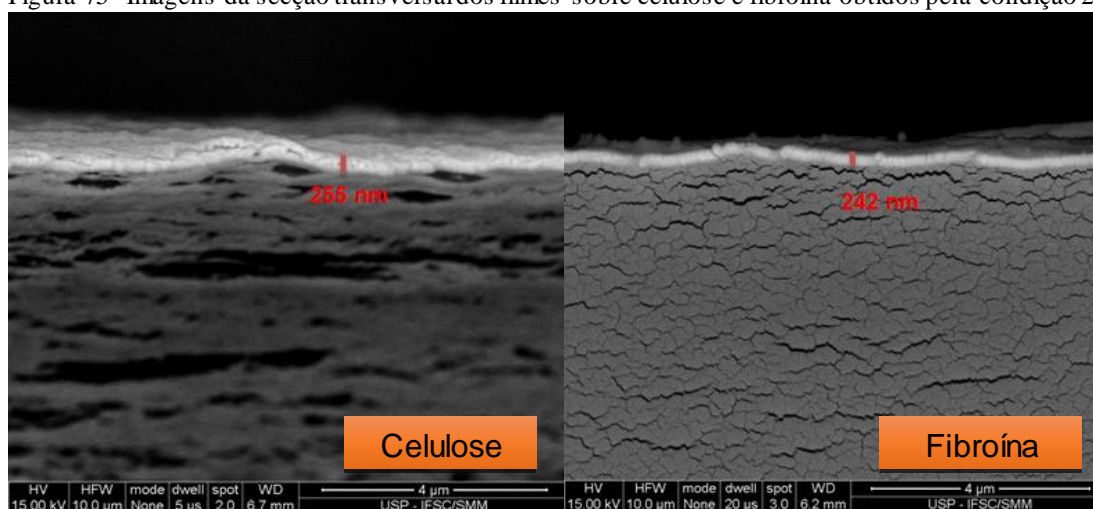
Ao analisar o parâmetro de corrente do feixe de elétrons é possível imaginar que os filmes obtidos pela condição 1 deveriam ser teoricamente mais espessos do que os obtidos pela condição 2, isto porque na condição 1 uma corrente alta foi mantida durante todo o tempo da evaporação, já na condição 2 isto não ocorreu. Neste caso os resultados obtidos concordam plenamente com os dados esperados, onde a espessura dos filmes obtidos pela condição 1 é maior do que os da condição 2. Os resultados estão demonstrados na tabela 25.

Figura 74- Imagens da secção transversal dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos pela condição 1.



Fonte: Do autor.

Figura 75- Imagens da secção transversal dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos pela condição 2.



Fonte: Do autor.

Tabela 25- Espessura dos filmes obtidos pelas condições 1 e 2.

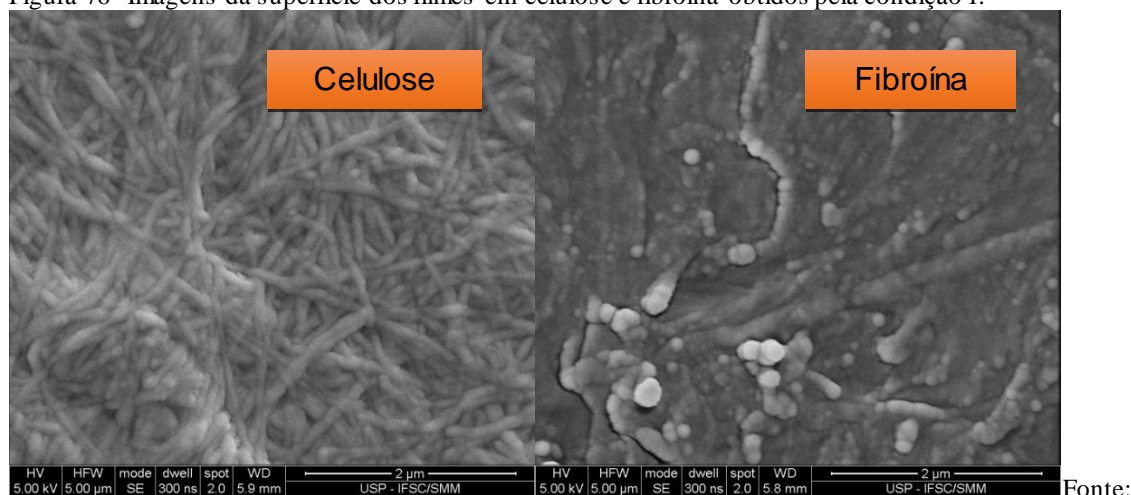
Filmes	Espessura do filme (nm)
Celulose condição 1	390
Fibroína condição 1	350
Celulose condição 2	255
Fibroína condição 1	242

Fonte: Do autor.

Foram obtidas também algumas imagens da superfície destes filmes, apresentadas nas figuras 76 e 77. Elas mostraram em sua totalidade a obtenção de filmes homogêneos que se aderiram muito bem à superfície de celulose e fibroína.

Para a investigação da composição estequiométrica dos filmes depositados a espectroscopia de energia dispersiva foi uma ferramenta essencial para este trabalho. Os resultados fornecidos foram em proporções em massa de cada elemento presente. Para isto é preciso conhecer a composição esperada teórica a partir do vidro evaporado, como a composição é $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, a relação pode ser feita da maneira apresentada no esquema da figura 78. O equipamento de EDS possui um programa chamado EDAX, onde são feitos os cálculos das proporções de cada elemento. Os valores obtidos de proporção em massa para Te, Ge e Sb estão apresentados na figura 79.

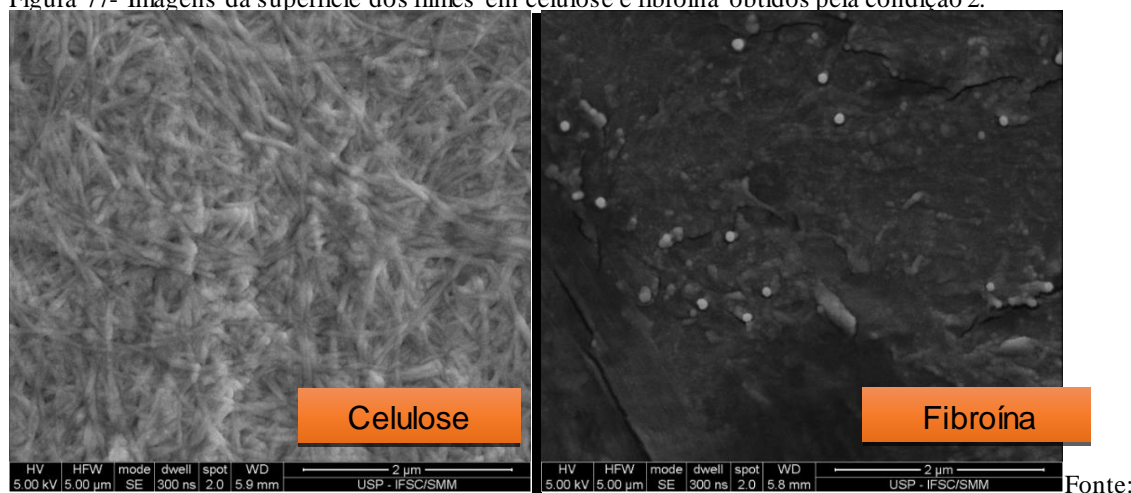
Figura 76- Imagens da superfície dos filmes em celulose e fibroína obtidos pela condição 1.



Fonte:

Do autor.

Figura 77- Imagens da superfície dos filmes em celulose e fibroína obtidos pela condição 2.



Fonte:

Do autor.

Figura 78- Esquema representativo das porcentagens em massa teórica para os filmes.

Ge	1026,78 g ---100%	Sb	1026,78 g ---100%	Te	1026,78 g ---100%
	145,26 g --- X		243,52 g ----X		638 g --- X
	X= 14,15%		X=23,72%		X= 62,14%

Fonte: Do autor.

Figura 79- Resultados obtidos das proporções elementares dos filmes obtidos.

Element	Wt %	Atomic %	Error %	Net Int.	Net Error %	K Ratio	Z	R	A	F
Ge L	10.55	16.94	6.65	362.58	0.98	0.0840	1.1438	0.9198	0.9990	0.9957
Sb L	31.26	29.92	6.94	278.65	1.96	0.3129	1.0002	1.0047	0.9982	1.0026
Te L	58.19	53.14	6.58	418.04	1.25	0.5623	0.9878	1.0061	0.9989	0.9997

Celulose Condição 1
Esperada Ge: 14,15% Sb:23,72% Te:62,14%

Element	Wt %	Atomic %	Error %	Net Int.	Net Error %	K Ratio	Z	R	A	F
Ge L	10.51	16.88	6.61	337.34	0.93	0.0836	1.1442	0.9197	0.9986	0.9957
Sb L	29.89	28.64	7.99	249.12	3.02	0.2994	1.0007	1.0047	0.9982	1.0027
Te L	59.60	54.48	7.37	400.31	2.08	0.5762	0.9881	1.0061	0.9990	0.9997

Fibroína condição 1
Esperada Ge:14,15% Sb:23,72% Te:62,14%

Element	Wt %	Atomic %	Error %	Net Int.	Net Error %	K Ratio	Z	R	A	F
Ge L	13.54	21.49	6.62	270.32	0.99	0.1085	1.1451	0.9221	0.7029	0.9957
Sb L	10.59	10.02	14.04	54.54	9.06	0.1061	1.0006	1.0061	0.9976	1.0042
Te L	75.87	68.49	7.02	314.74	1.72	0.7337	0.9879	1.0073	0.9994	0.9997

Celulose Condição 2
Esperada Ge:14,15% Sb:23,72% Te:62,14%

Element	Wt %	Atomic %	Error %	Net Int.	Net Error %	K Ratio	Z	R	A	F
Ge L	13.89	21.99	6.64	258.05	1.03	0.1114	1.1445	0.9224	0.7039	0.9957
Sb L	10.56	9.97	14.38	50.56	9.40	0.1058	0.9999	1.0062	0.9976	1.0042
Te L	75.55	68.04	7.05	291.25	1.75	0.7301	0.9872	1.0075	0.9994	0.9997

Fibroína condição 2
Esperada Ge:14,15% Sb:23,72% Te:62,14%

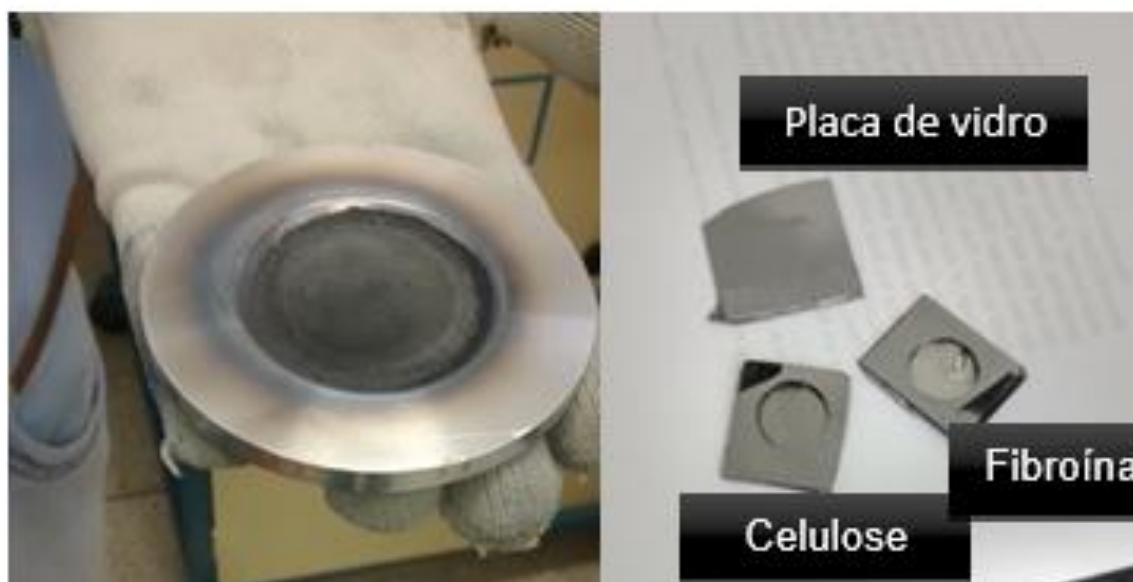
Fonte: Do autor.

A partir das composições obtidas e comparação com os dados teóricos foi possível concluir que a condição 1 foi mais efetiva para evaporação estequiométrica, considerando o erro do equipamento.

6.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES SOBRE CELULOSE E FIBROÍNA A PARTIR DO VIDRO CALCOGENETO FOTOSSENSÍVEL $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ OBTIDO ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO POR *SPUTTERING* POR PLASMA DE ARGÔNIO

É descrito na literatura que diferentes modos de evaporação podem levar a filmes com diferentes propriedades, tanto estruturais, morfológicas e composicionais. Com base nisto foi decidido nesta etapa investigar também as propriedades de filmes obtidos por sputtering, preparados em cooperação com o Prof. Dr. Ricardo Zanatta do IFSC, USP-São Carlos. Neste caso espera-se evaporação estequiométrica muito mais efetiva, pois o ambiente do plasma durante evaporação promove um caminho muito mais efetivo para os elementos do alvo chegarem e se aderirem ao substrato. Vale ressaltar que o alvo neste caso foi feito na forma de uma “bolacha” feita do vidro $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ finamente dividido. Na figura 80 estão apresentados os filmes obtidos (celulose, fibroína e placa de vidro) e o alvo utilizado.

Figura 80- Alvo e filmes obtidos por evaporação por *sputtering*.

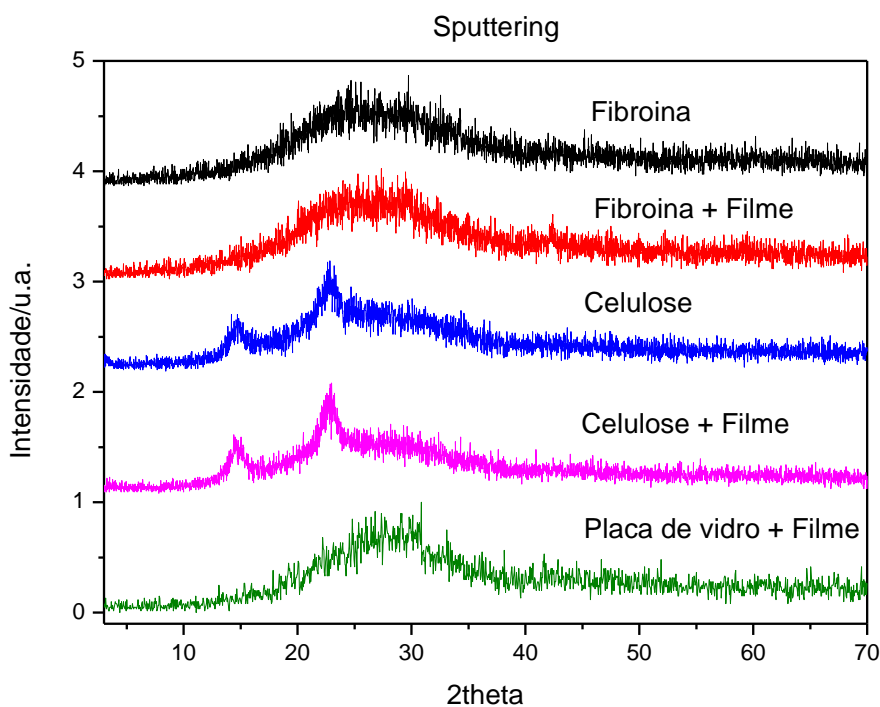


Fonte: Do autor.

6.3.1 Caracterização dos filmes obtidos por sputtering por difração de raios X.

Para se verificar o caráter amorfo dos filmes obtidos por esta técnica foi realizada também difração de raios X tanto nos filmes sobre placa de vidro, celulose e fibroína. Na figura 81 estão apresentados todos os difratogramas dos filmes e os substratos sem os filmes. Foi verificado por comparação o caráter amorfo de todos os filmes depositados. Ao analisar o difratograma para a celulose, pode-se observar a presença de halos de difração referentes a falta de periodicidade da estrutura da celulose, existem também no difratograma alguns picos discretos que revelam que a celulose utilizada neste trabalho apresenta pontos organizados em sua estrutura.

Figura 81- Difratogramas de raios X dos filmes sobre placa de vidro obtidos por *sputtering*.



Fonte: Do autor.

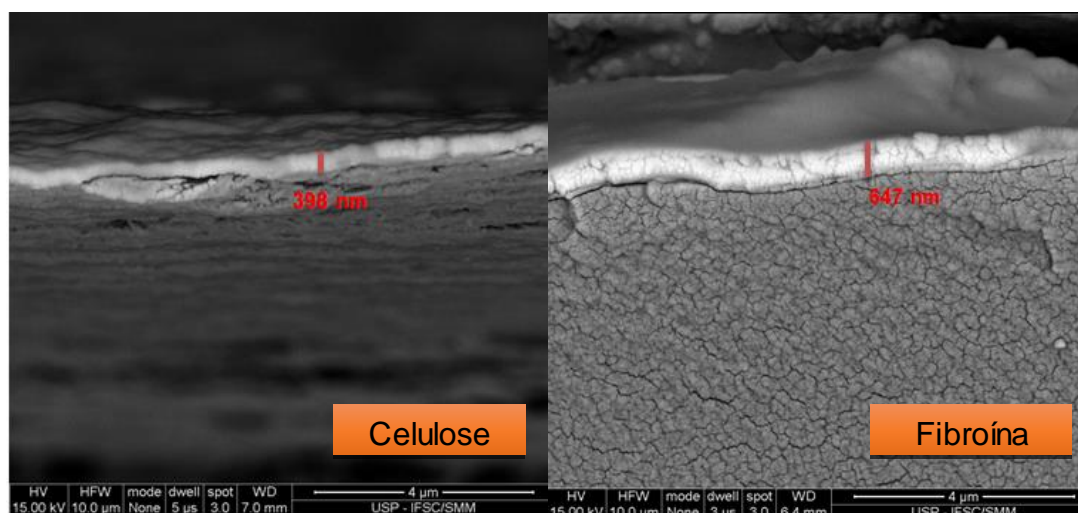
6.3.2 Caracterização dos filmes por microscopia eletrônica de varredura e determinação da estequiometria por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Foi necessária a investigação da sua estrutura, morfologia e também da espessura, uma vez que todas estas características vão influenciar nas propriedades futuras do material.

Primeiramente foi avaliada a espessura do filme obtido, esta etapa foi feita com o auxílio de um analisador de imagens. Na figura 82 estão apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos.

Ao realizar a comparação dos valores de espessura (tabela 26) para os filmes obtidos por evaporação por feixe de elétrons e sputtering, é possível notar que no caso em substrato de celulose os valores de espessura são próximos. Já no caso da fibroína, o filme obtido por sputtering é mais espesso, isto provavelmente é relacionado a algum fator referente ao plasma que propiciou maior aderência de material na sua superfície.

Figura 82- Imagens da secção transversal dos filmes sobre celulose e fibroína obtidos por sputtering.



Fonte: Do autor.

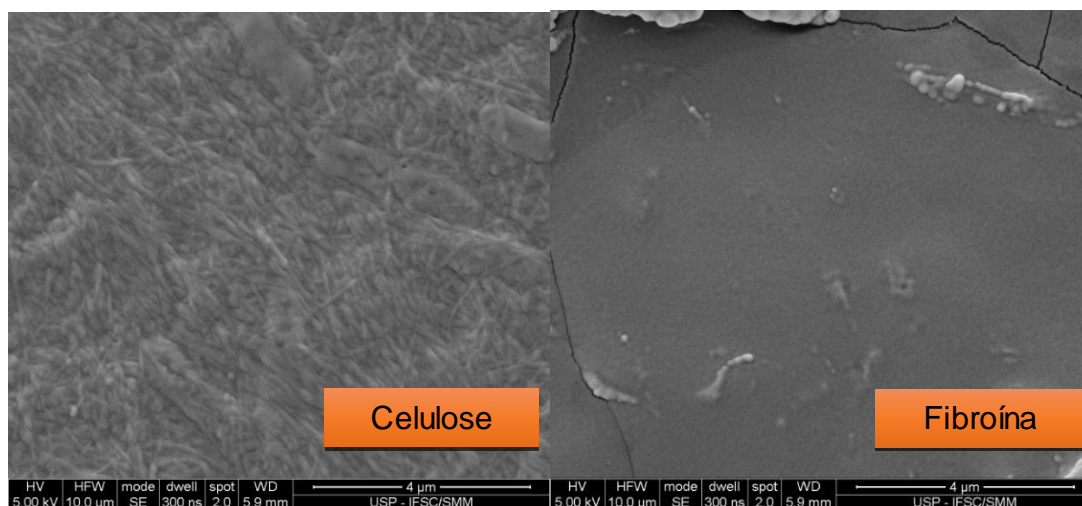
Tabela 26- Espessura dos filmes obtidos por sputtering.

Filmes	Espessura do filme/nm
Celulose	398
Fibroína	647

Fonte: Do autor.

Foram obtidas imagens da superfície destes filmes, apresentadas na figura 83. Elas mostraram em sua totalidade a obtenção de filmes homogêneos que se aderiram muito bem à superfície de celulose e fibroína.

Figura 83- Imagens da superfície dos filmes em celulose e fibroína obtidos por sputtering.



Fonte: Do autor.

Para a investigação da composição estequiométrica dos filmes depositados a espectroscopia de energia dispersiva foi novamente utilizada como uma ferramenta essencial para este trabalho. Os resultados fornecidos foram em proporções em massa de cada elemento presente. Na figura 84 estão apresentados os resultados obtidos.

Com base nos valores obtidos foi visto que foram alcançados valores muito próximos ao ideal para uma evaporação estequiométrica. Em comparação com os valores obtidos para a evaporação por feixe de elétrons é possível concluir que a evaporação por sputtering foi superior quanto à proximidade dos valores ideais. Assim a evaporação por sputtering foi técnica escolhida para consolidação de um método efetivo para evaporação estequiométrica da matriz $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Um ponto importante que deve ser ressaltado é a necessidade de uma evaporação estequiométrica desta composição, pois esta apresenta as propriedades de gravação almejadas neste trabalho. O próximo item que se refere ao estudo de gravação prévio dos filmes obtidos.

Figura 84- Resultados obtidos das proporções elementares dos filmes obtidos.

Element	Wt %	Atomic %	Error %	Net Int.	Net Error %	K Ratio	Z	R	A	F
Ge L	11.53	18.47	6.65	326.96	0.99	0.0920	1.1455	0.9204	0.8994	0.9957
Sb L	20.47	19.56	9.92	150.57	4.94	0.2053	1.0016	1.0051	0.9979	1.0034
Te L	68.00	61.96	6.91	402.94	1.62	0.6581	0.9690	1.0064	0.9992	0.9997

Celulose sputtering
Esperada Ge:14,15% Sb:23,72% Te:62,14%

Element	Wt %	Atomic %	Error %	Net Int.	Net Error %	K Ratio	Z	R	A	F
Ge L	13.43	21.18	6.19	695.04	0.58	0.1076	1.1398	0.9225	0.7080	0.9958
Sb L	26.44	24.87	7.26	351.09	2.28	0.2635	0.9958	1.0063	0.9980	1.0027
Te L	60.13	53.95	6.63	643.33	1.33	0.5784	0.9832	1.0075	0.9990	0.9996

Fibroína sputtering
Esperada Ge:14,15% Sb:23,72% Te:62,14%

Fonte: Do autor.

6.3.3 Estudos de gravação nos filmes $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) obtidos

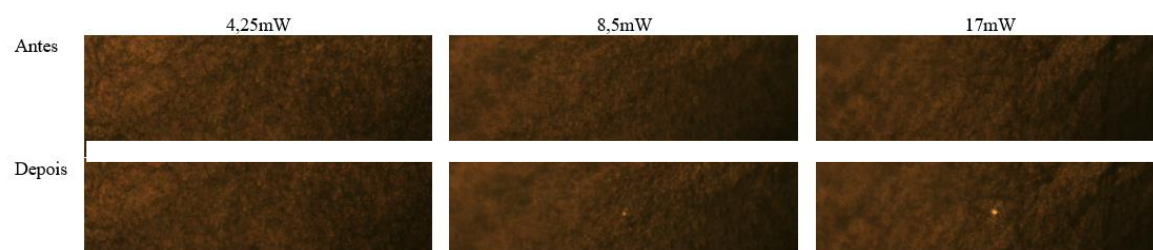
Após estudos iniciais por espectroscopia de espalhamento Raman, chegou-se a conclusão de que a interação com o laser do espectrômetro Raman levava a modificação local nos filmes analisados, ou seja, se não fosse tomado o devido cuidado com uso de filtros para diminuir a potência do laser, a cristalização do filme (inicialmente amorfo) acabava ocorrendo. No início do trabalho, a caracterização por espectroscopia Raman teve o objetivo de investigar se houve ou não evaporação estequiométrica, pois para isto era esperado que o espectro Raman do material utilizado como alvo “deveria” possuir o mesmo perfil dos espectros dos filmes. Esta sondagem pela espectroscopia Raman foi realizada inicialmente, pois as medidas de EDS ocorreram alguns meses depois do início do trabalho, e como o espectrômetro Raman era de fácil acesso, ele foi usado como alternativa inicial para efetuar a sondagem de composição.

Com esta etapa então foi descoberta que dependendo da potência do laser aplicada ocorria a transição amorfo cristalino (princípio base para gravação na matriz GST). Assim foi decidido realizar um estudo de gravação onde os filmes foram expostos por 1 hora a radiação de 632nm em diferentes potências que eram controladas pelos filtros. Após o término do tempo de exposição, foram obtidos os espectros das áreas irradiadas. Foram esperados

diferentes efeitos de cristalização (transição) nas amostras, onde maiores potências de laser geravam maior cristalização local, fato identificado pelas bandas no espectro raman.

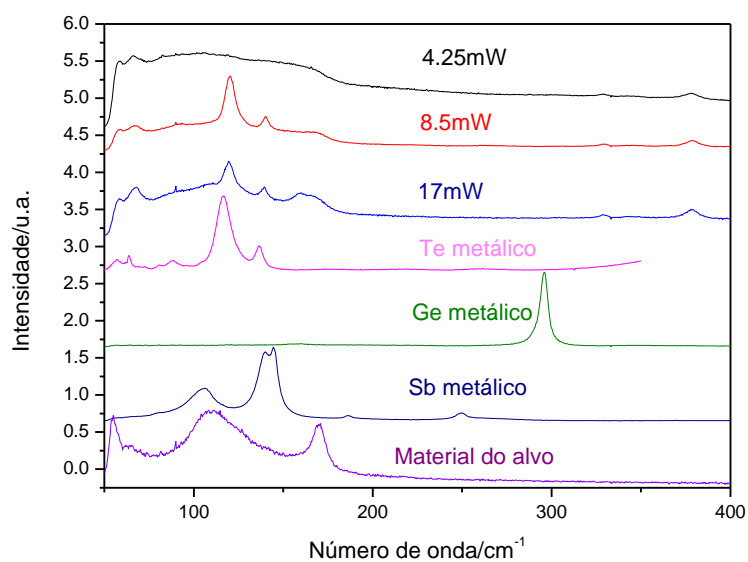
Nas figuras 85 e 86 e 87 e 88 estão apresentadas as imagens antes e após a irradiação e os espectros Raman obtidos para diferentes filtros nos filmes obtidos por sputtering sobre celulose e fibroína, respectivamente. Nas próprias figuras estão indicadas as potências de laser utilizadas.

Figura 85- Imagens dos filmes sobre celulose irradiados com diferentes potências.



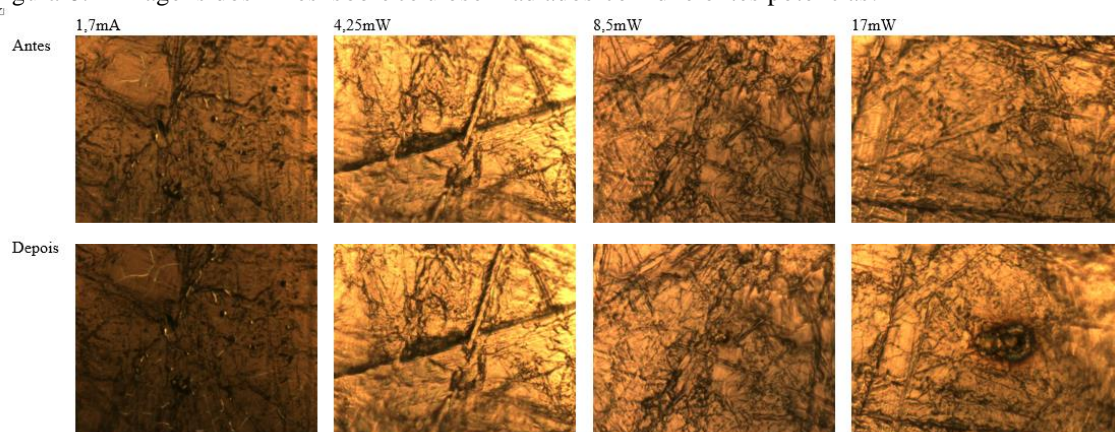
Fonte: Do autor.

Figura 86- Espectros raman para filme GST sobre celulose, obtidos a diferentes potências de laser.



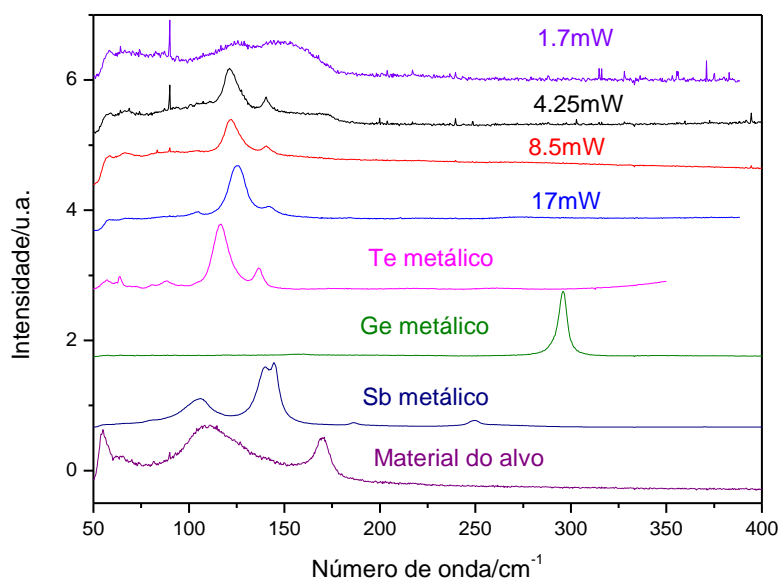
Fonte: Do autor.

Figura 87- Imagens dos filmes sobre celulose irradiados com diferentes potências.



Fonte: Do autor.

Figura 88- Espectros raman para filme GST sobre fibroína, obtidos a diferentes potencias de laser.



Fonte: Do autor.

Pode-se observar no caso do estudo feito para a placa de vidro e celulose o efeito de cristalização com aumento de potência é mais proeminente, ou seja neste caso, ocorre o aparecimento de bandas mais estreitas no espectro Raman, mostrando a cristalização do filme inicial amorfo (presença de bandas Raman largas no espectro). As bandas mais proeminentes

comuns em todos os espectros ocorreram em 120 cm^{-1} , 140 cm^{-1} e 165 cm^{-1} . A banda na região de 120 cm^{-1} é referente à deformação angular das ligações Te-Te em triângulos com átomos de Te nos vértices e também a estruturas do tipo GeTe_{4-n} ($n=1,2$), a banda em 140 cm^{-1} é relacionada a vibração das ligações Te-Te em ambiente amorfo, já a banda em 165 cm^{-1} mostra a cristalização da fase $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ e também a deformação do fragmento tetraédrico $\text{Ge}-(\text{Te}-\text{Te})_{3/4}$ (125, 126). Estas bandas mostram a tendência de cristalização de fases mais complexas que vão desde telúrio metálico até $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, e este aumento de complexidade é relacionado com o aumento da potência do laser. Vale ressaltar que este processo de gravação é fototérmico, ou seja, ele acontece devido a interação de radiação que causa um aquecimento do local. A presença de telúrio amorfo ainda foi detectada, fato que era de se esperar uma vez que a potência máxima utilizada não foi suficiente para cristalizar totalmente o filme.

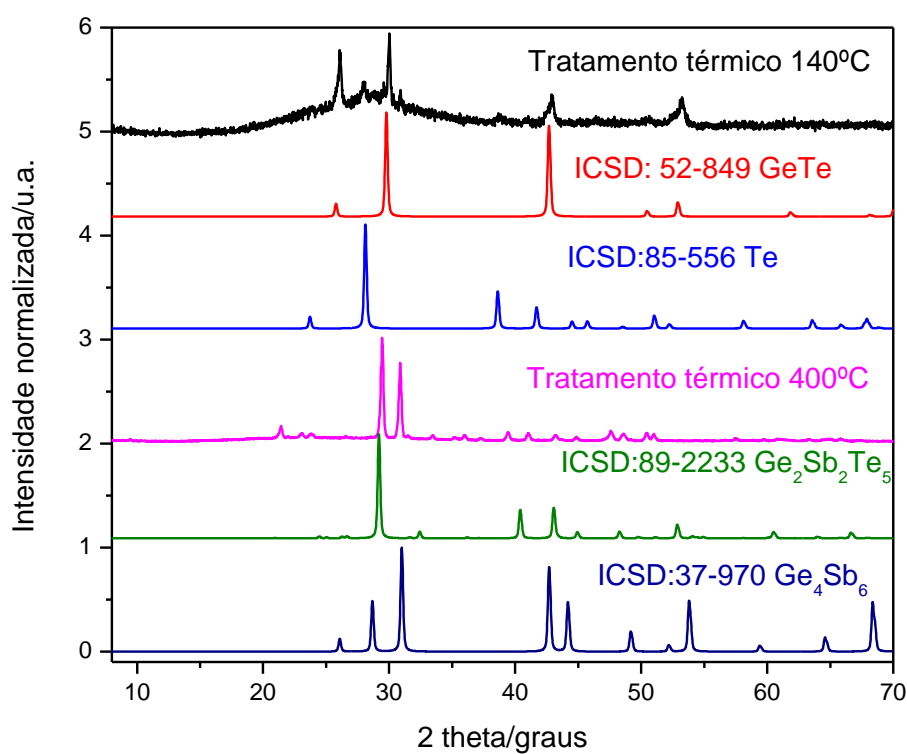
Com base na literatura foram realizados também tratamentos térmicos a diferentes temperaturas (140°C e 400°C) durante 1 hora para avaliar as fases cristalizadas (127). Este procedimento experimental teve o intuito de avaliar como se dá a cristalização por aquecimento feito em forno, que pode ser igual ou diferente da cristalização realizada quando a amostra é exposta a um certo tipo de radiação. Na figura 89 estão apresentados os difratogramas dos filmes sobre placa de vidro tratados a 140°C e 400°C , juntamente com a identificação das fases cristalinas. Não foram realizados tratamentos térmicos para os filmes sobre celulose e fibroína devido ao substrato ser degradado nesta faixa de temperatura.

Pela análise da figura 89 é possível destacar que a temperatura de tratamento térmico influenciou a precipitação de fases cristalinas distintas. Primeiramente o tratamento térmico à 140°C deu origem a um filme parcialmente cristalino com a precipitação das fases telureto de germânio (GeTe) e Te. Com o aumento temperatura de tratamento térmico, um filme mais cristalizado foi obtido, onde fases cristalinas mais complexas como $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ e Ge_4Sb_6 foram obtidas.

Já na figura 90 estão apresentados os espectros Raman para estas amostras cristalizadas. Novamente foi identificado que temperatura de tratamento térmico influencia na cristalinidade dos filmes. Por comparação é possível notar que os espectros das amostras cristalizadas são bem semelhantes ao espectro do telúrio metálico, nota-se um deslocamento das bandas para maiores números de onda, fato que corrobora com os resultados de difração de raios X que mostram que além de telúrio as fases cristalinas também contém Ge e Sb que contribuem para a diminuição da massa reduzida da vizinhança do átomo de Te levando a formação de bandas em maiores números de onda.

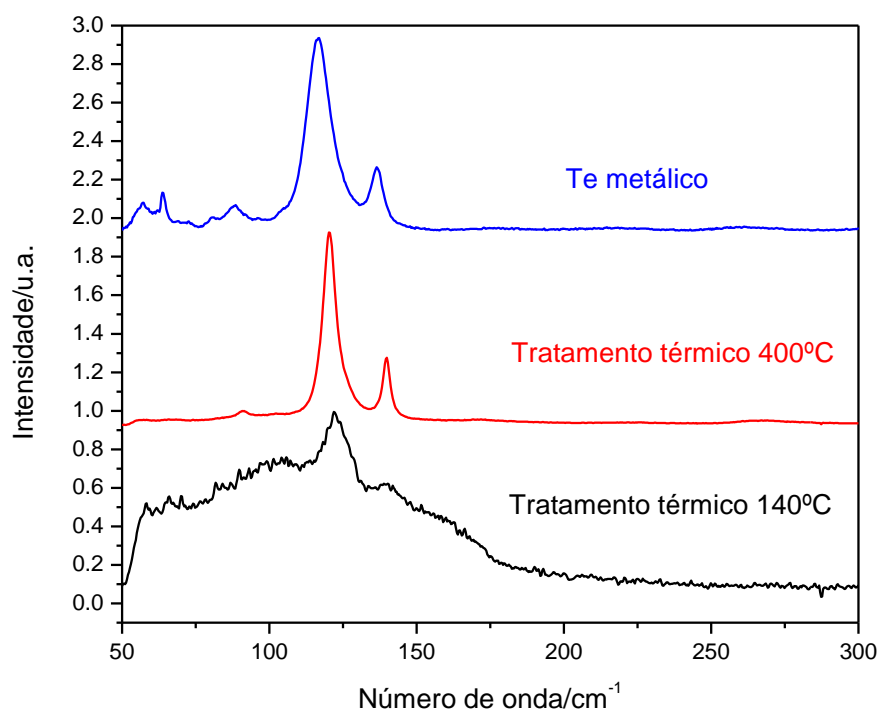
Finalmente é possível concluir que o aumento de temperatura de tratamento térmico contribui para a formação de fases cristalinas diferentes, fato observado também para a cristalização via laser, assim é necessário avaliar a potência ou temperatura empregada para a precipitação de fases cristalinas almejadas.

Figura 89- Difratomogramas de raios X das amostras tratadas térmicamente com identificação de fases.



Fonte: Do autor

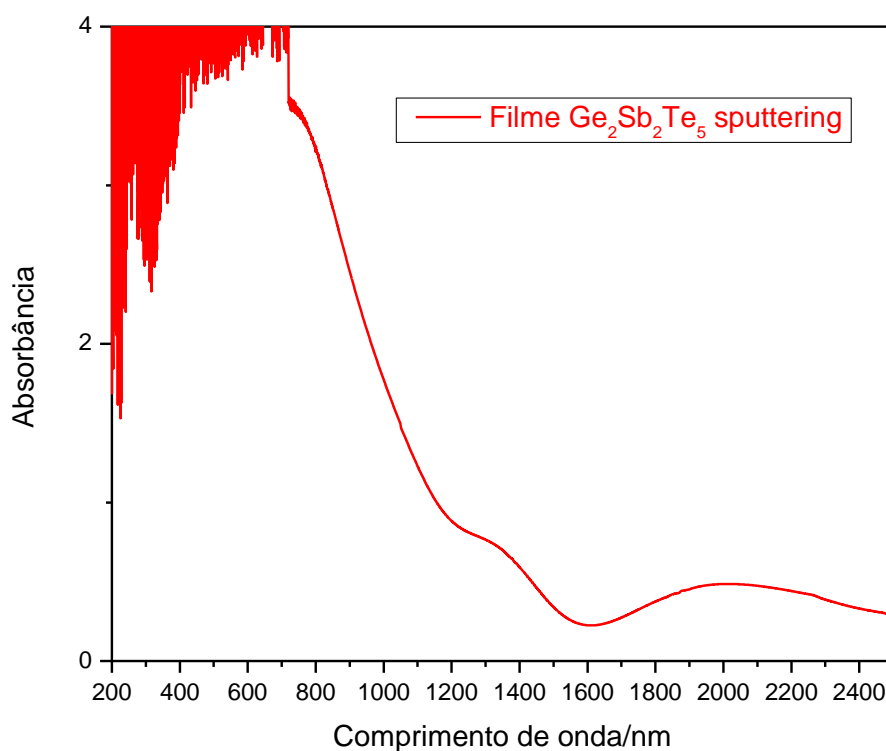
Figura 90- Espectros de espalhamento raman das amostras tratadas termicamente.



Fonte: Do autor.

Para avaliar a transparência destes filmes e possível aplicabilidade foi realizada espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo do filme depositado sobre placa de vidro. A figura 91 demonstra que este filme possui uma considerável transparência a partir de 1500nm, fato este que possibilita a aplicação destes filmes na área de telecomunicações.

Até o momento, os resultados obtidos nesse capítulo indicam a possibilidade de obtenção de composições fotossensíveis em substratos flexíveis que possam encontrar aplicações como mídias de armazenamento de dados flexíveis ou dispositivos fotônicos como guias de onda planares ou canais para uso no infravermelho assim como possíveis propriedades ópticas não lineares devido a possibilidade de precipitação de fases cristalinas como Te metálico no meio amorfo. Os resultados obtidos abrem ainda possíveis estudos sobre luminescência desses materiais dopados com íons opticamente ativos pra uso como displays flexíveis emissores de luz.

Figura 91 - Espectro na região UV-VIS-NIR do filme $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Fonte: Do autor.

6.4 CONCLUSÃO

A partir da preparação destes filmes finos flexíveis é possível concluir que:

- Os filmes de composição $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ foram preparados com sucesso sobre substratos flexíveis de celulose e fibroína. Estes materiais são totalmente novos na literatura, portanto este trabalho foi pioneiro na preparação destes materiais;
- A evaporação pela técnica de *sputtering* se mostrou mais efetiva para uma evaporação estequiométrica do alvo utilizado;
- Os filmes apresentaram propriedades de gravação pela interação com laser na região de 632nm. A gravação no caso destes materiais ocorre pela transição amorfo-cristalino (precipitação de fases cristalinas) causada pelo efeito fototérmico do laser.

- d) A difratometria de raios X mostrou que precipitação de fases cristalinas específicas depende da potência do laser.
- e) Estes filmes possuem boa região de transparência no infravermelho distante.

De posse destas características é observado que estes filmes flexíveis são inovadores e futuramente podem ser candidatos a materiais com aplicação em fotônica.

7 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS BASEADOS NA COMPOSIÇÃO 70%TeO₂-10%GeO₂-20%PbF₂

Esta seção descreve as etapas envolvidas na preparação e caracterização dos filmes finos da composição 70%TeO₂-10%GeO₂-20%PbF₂ sobre substratos de celulose bacteriana, fibroína extraída do casulo do bicho da seda e placas de vidro.

7.1 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES A PARTIR DA COMPOSIÇÃO 70%TeO₂-10%GeO₂-20%PbF₂ OBTIDOS ATRAVÉS DA EVAPORAÇÃO POR FEIXE DE ELÉTRONS

Os filme foram preparados utilizando a evaporadora presente no Laboratório de Materiais Fotônicos da Unesp-Araraquara. O processo de evaporação nos substratos de celulose bacteriana, fibroína e placa de vidro consistiu na interação de um feixe de elétrons com um pedaço do vidro de composição 70%TeO₂-10%GeO₂-20%PbF₂ já estudado neste trabalho. É esperado que ocorra a evaporação do material devido ao aquecimento local pela interação com o feixe de elétrons e posterior transferência e aderência para o substratos.

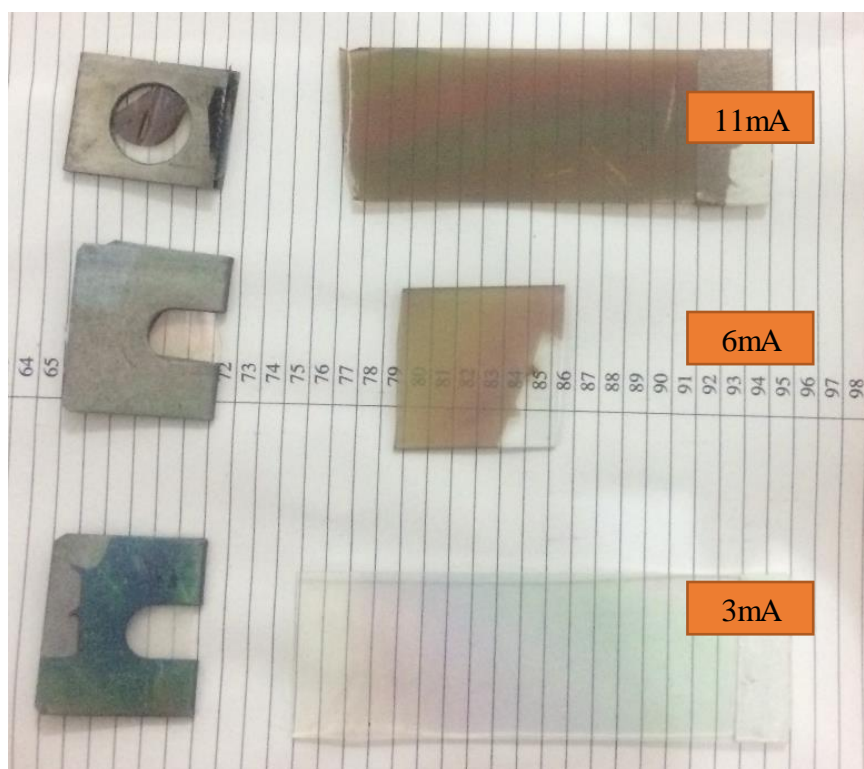
7.1.1 Investigações realizadas com condições diferentes de evaporação e caracterização dos filmes

Um dos desafios no processo de preparação de filmes finos reside na transferência estequiométrica de todos os componentes do material que será evaporado (alvo). Assim a investigação nos parâmetros de evaporação se torna interessante, pois variando os parâmetros de evaporação, pode ocorrer a formação de um filme da mesma composição do alvo ou não. No caso deste tipo de evaporação (feixe de elétrons) o parâmetro avaliado foi a corrente do feixe de elétrons aplicada.

Três tipos de condições foram testadas. Na primeira foi aplicada uma corrente contínua de 3mA, na segunda 6mA e na terceira 11mA, todas com o mesmo período de

evaporação que neste caso foi 10 minutos. Na figura 92 estão apresentados filmes obtidos por estas três condições.

Figura 92- Filmes finos sobre substrato de celulose bacteriana e placa de vidro obtidos a partir da composição vítrea 70%TeO₂-10%GeO₂-20%PbF₂ em diferentes tipos de condições.



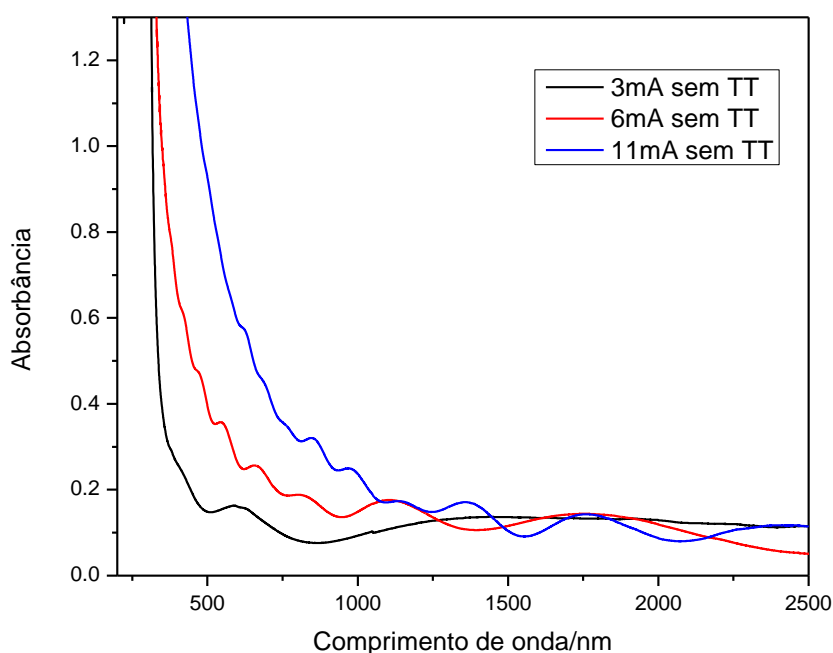
Fonte: Do autor.

É possível identificar pela visualização que a corrente aplicada no feixe de elétrons durante a evaporação influencia na aparência do filme obtido. Para a evaporação realizada a 3mA, houve a formação de um filme muito fino de difícil percepção a olho nú. A condição de 6mA possibilitou a formação de um filme mais visível. Já para a condição de 11mA houve a formação de um filme bem perceptível. Para verificar a região de transparência destes filmes foi realizada medidas de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo, que estão apresentados na figura 93.

De posse da avaliação dos filmes obtidos por diferentes condições e de seus espectros de absorção foi decidido estudar mais profundamente as propriedades das amostras obtidas

pela condição com corrente de 6mA, pois esta possibilita a formação de filmes de melhor qualidade e com maior região de transparência.

Figura 93- Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR dos filmes obtidos por diferentes condições.

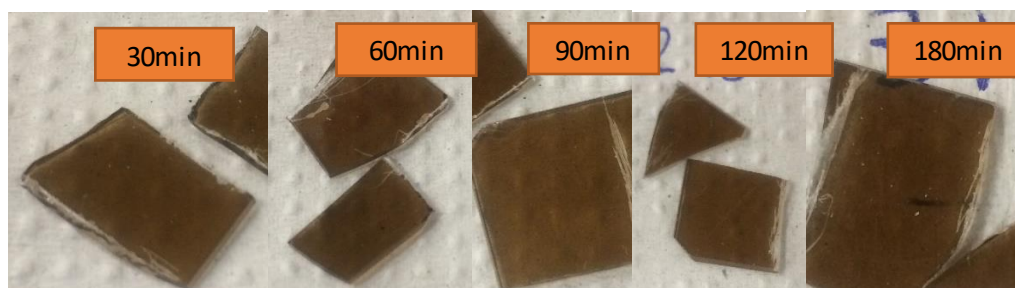


Fonte: Do autor.

Através de medidas iniciais por espectroscopia de espalhamento raman foi visto que os filmes obtidos por estas diferentes condições apresentaram espectros parecidos com o do telúrio metálico. Nesta etapa foi decidido então aplicar tratamentos térmicos no filme sobre placa de vidro obtido pela condição de 6mA a fim de promover alguma formação de óxido que fazia parte da composição do material evaporado, ou seja, esta etapa teve o objetivo de tentar reestabelecer a composição almejada. Este tratamento térmico foi aplicado a 300°C (temperatura acima da Tg do vidro que era o material do alvo) em diferentes tempos.

Na figura 94 estão apresentados os filmes depois dos tratamentos térmicos aplicados. A figura 95 apresenta os difratogramas de raios X destas mesmas amostras com a atribuição das fases cristalinas precipitadas.

Figura 94- Filmes tratados termicamente a 300°C por diferentes tempos.



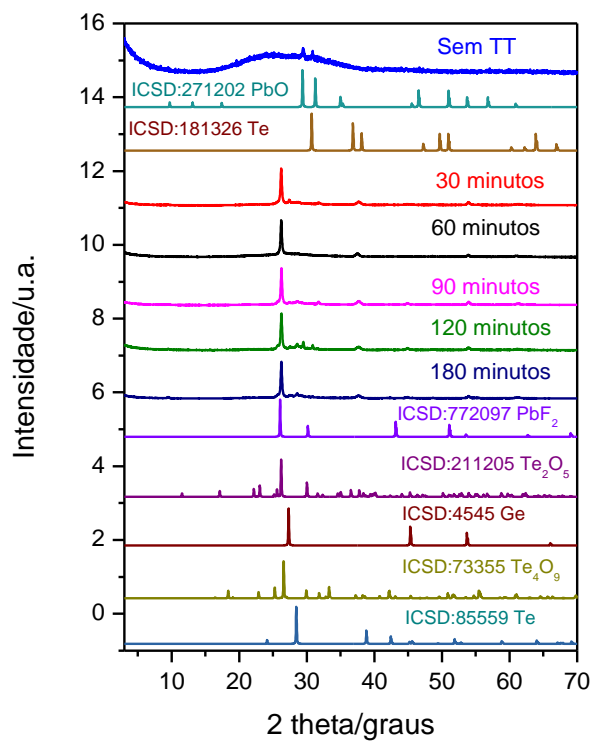
Fonte: Do autor.

Pelos difratogramas de raios X apresentados na figura 95 foi visto que o filme sem tratamento térmico possui um caráter vitrocerâmico com a presença de picos cristalinos relacionados as fases PbO e Te metálico. Já o tratamento térmico induz nas amostras a precipitação de uma mistura de fases cristalinas que foram PbF₂, Te₂O₅, Ge, Te₄O₉ e Te. Estes resultados sugerem que o calor induz a aglomeração dos átomos no filme formando fases cristalinas mais complexas.

Já na figura 96 estão apresentados os espectros de espalhamento raman deste mesmo conjunto de amostras.

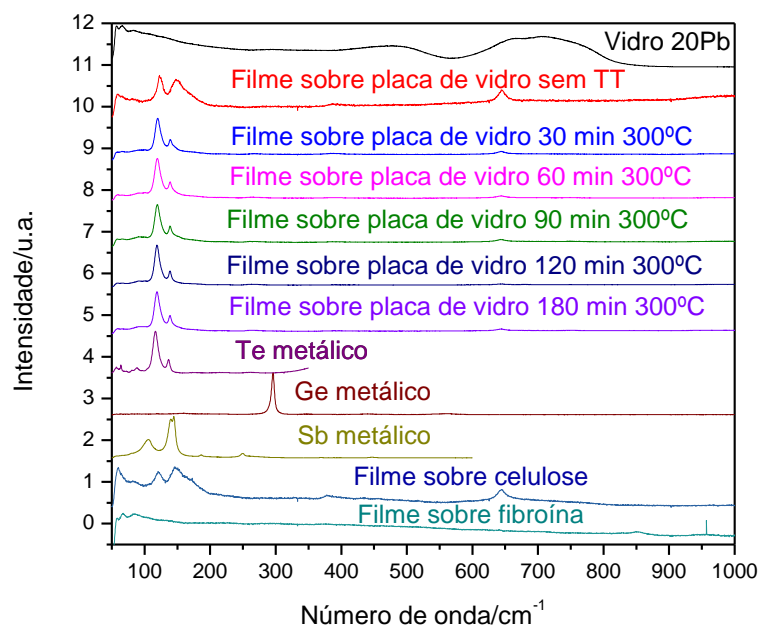
Para o espectro raman do filme sem tratamento térmico foi visto que suas bandas eram um poucos mais largas do que para os espectros das amostras tratadas, isto corrobora com os resultados de difração de raios X que mostra que o aumento no tempo de tratamento térmico leva a cristalização total do filme que inicialmente possuía um caráter vitrocerâmico. As bandas mais proeminentes comuns em todos os espectros ocorreram em 120cm⁻¹ e 140cm⁻¹. A banda na região de 120cm⁻¹ é referente à deformação angular das ligações Te-Te em triângulos com átomos de Te nos vértices e também a estruturas do tipo GeTe_{4-n} (n=1,2), a banda em 140cm⁻¹ é relacionada a vibração das ligações Te-Te em ambiente amorfo (125-126). A banda relacionada a ligações Te-Te em ambiente amorfo apresentou uma diminuição na sua intensidade com o aumento do tratameto térmico, fato esperado uma vez que as amostras se tornaram mais cristalinas. Estas bandas mostram a tendência de cristalização de Te metálico e fases relativas ao átomo de germânio ligado a rede de telúrio. Devido ao filme ser muito fino foi difícil identificar alguma alteração estrutural nas amostras tratadas por espectroscopia Raman, mas juntamente com os difratogramas obtidos foi possível observar a tendência de precipitação de outras fases mais complexas com a indução de tratamento térmico.

Figura 95- Difratoogramas de raios X das amostras tratadas termicamente à 300°C.



Fonte: Do autor.

Figura 96- Espectros de espalhamento Raman das amostras tratadas termicamente, filme sobre celulose, filme sobre fibroína, vidro base e padrões metálicos.



Fonte: Do autor.

Para estas amostras foram também realizadas medidas de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. A figura 97 demonstra que aumentos no tempo de tratamento térmico contribui consideravelmente para a diminuição da região de transparência destas amostras, fato totalmente esperado, uma vez que o aumento do tempo do tempo de tratamento leva a formação de cristais maiores que contribuem para a diminuição da transparência.

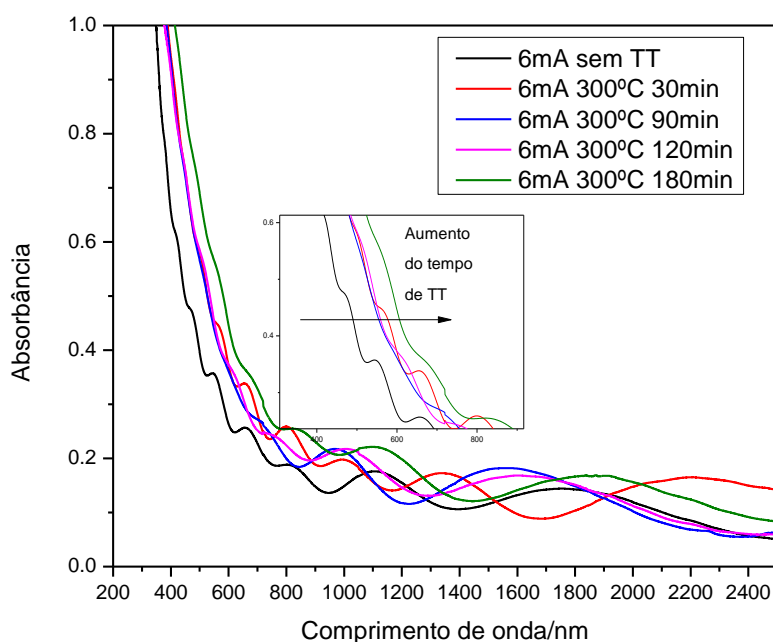
De posse dos espectros de absorção foi possível efetuar o cálculo do band gap óptico (segundo o item 4.7 deste trabalho) das amostras sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 3 horas. A espessura dos filmes foi determinada por microscopia eletrônica de varredura, a figura 98 apresenta as imagens da seção transversal onde foi possível estimar o valor de espessura desses filmes que foi da escala de nanômetros.

A figura 99 mostra α (coeficiente de absorção) em função da energia da radiação incidente, assim o valor do band gap é encontrado quando as linhas verticais cruzam o eixo x.

Os valores de band gap encontrados foram de 3,76eV para a amostra sem tratamento e de 3,49eV para a amostra tratada, isto sugere que o tratamento térmico induz a diminuição da covalência do sistema com a precipitação de fases cristalinas mais complexas.

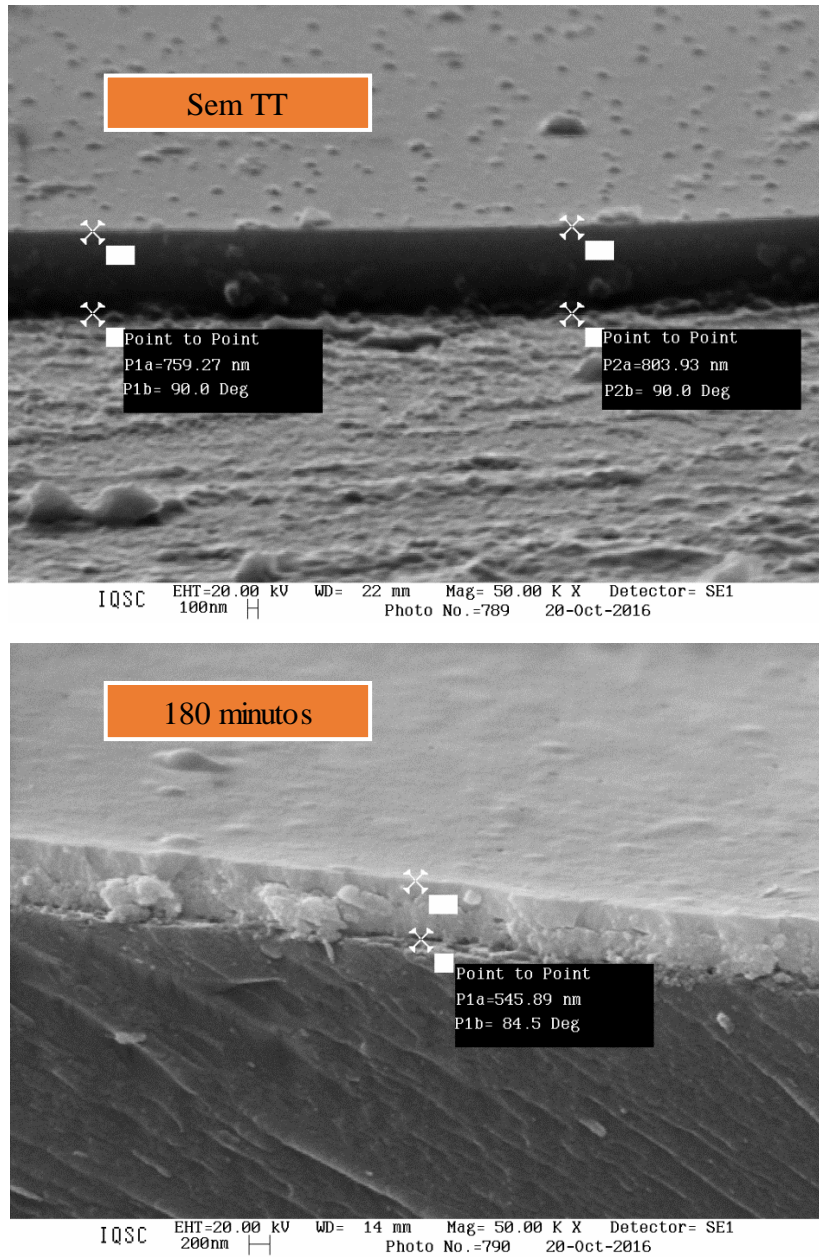
É possível também notar pela figura 98 que com o aumento do tempo de tratamento térmico houve uma diminuição na espessura do filme, resultado que sugere que o tratamento térmico à 300°C induz uma transformação nas microestruturas com formação de fases cristalinas mais compactas.

Figura 97- Espectros de absorção na região do UV-VIS-NIR das amostras tratadas.



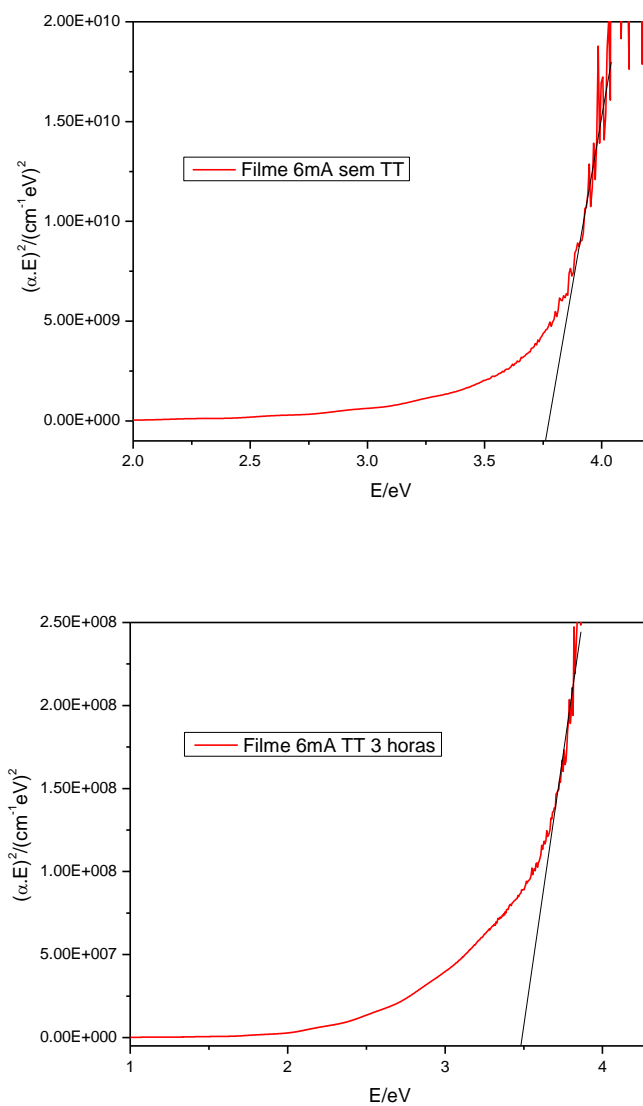
Fonte: Do autor.

Figura 98- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra sem tratamento térmico e com tratamento térmico de 3 horas.



Fonte: Do autor.

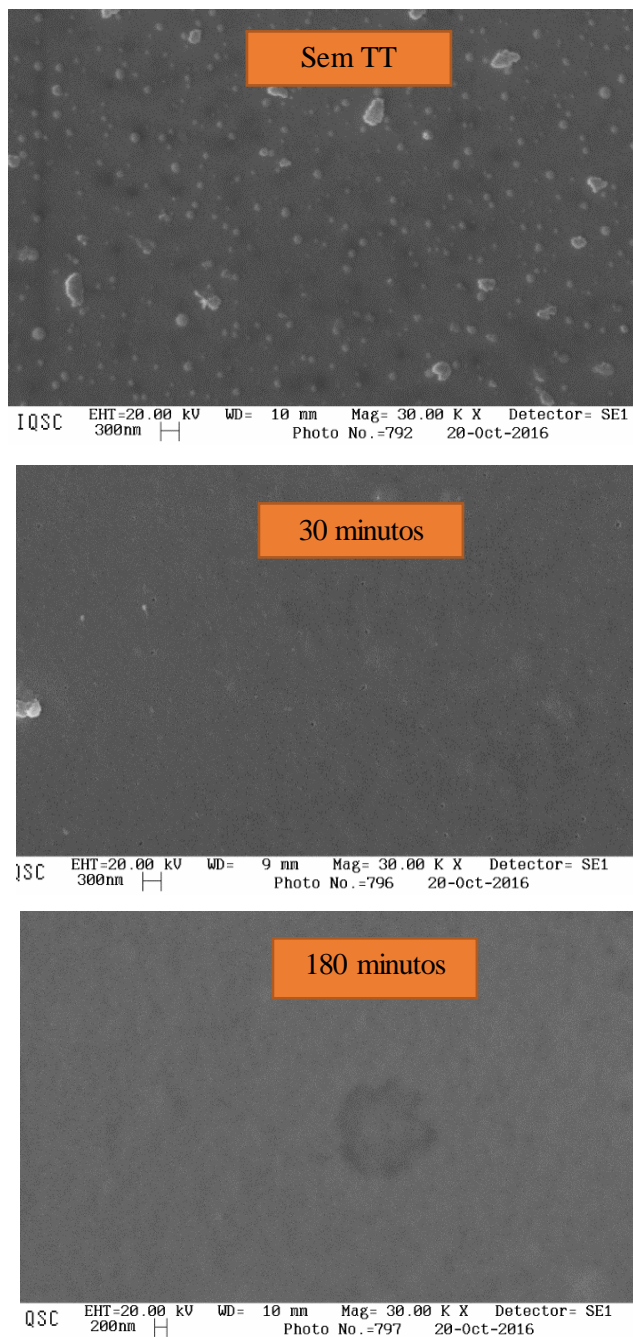
Figura 99- Coeficiente de absorção em função da energia da radiação incidente na ultravioleta, visível e infravermelho próximo das amostras para os filmes 20Pb.



Fonte: Do autor.

Foi realizada também a obtenção de imagens da superfície destes filmes tratados termicamente, a figura 100 traz as imagens para as amostras tratadas por 0, 30 e 180 minutos.

Figura 100- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras sem tratamento térmico, tratada a 30 e 80 minutos.



Fonte: Do autor.

Finalmente para investigar a composição destes filmes foram realizadas espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para quantificação dos átomos presentes nos filmes, a tabela 27 mostra os valores obtidos para algumas amostras estudadas.

Tabela 27- Composição dos filmes estudados obtidas porEDS.

Amostra	%Te	%Ge	%O	%Pb	%F
Composição do vidro inicial	52,17	4,24	14,95	24,20	4,44
Sem TT	48,73	0,66	29,30	5,55	15,76
Sem TT (região cristais)	49,91	0,29	32,65	4,34	12,81
180 minutos	51,22	0,58	33,55	5,62	9,03

Fonte: Do autor.

A partir dos dados composicionais é possível notar que o tratamento térmico feito em forno levou a uma modificação da composição dos filmes. Inicialmente para o filme sem tratamento térmico, foi visto que a composição região localizada ao redor dos cristais (de acordo com a figura 100) não é muito diferente da composição dos aglomerados cristalinos. Finalmente para a amostra tratada por 180 minutos nota-se que a porcentagem de telúrio aumenta e a de oxigênio também, isto sugere que o tratamento térmico por este tempo induziu uma oxidação do filme. E voltando a questão do tratamento térmico em forno induzir o reestabelecimento da composição do alvo, pode-se constatar que houve uma oxidação dos filmes com o aumento de tratamento térmico pois a porcentagem de oxigênio aumentou.

Os resultados iniciais obtidos sobre filmes obtidos à partir da composição $70\text{TeO}_2-10\text{GeO}_2-20\text{PbF}_2$ indicam a possibilidade de obtenção de filmes finos amorfos com composição próxima do vidro precursor inicial. Entretanto, a técnica de evaporação escolhida promove precipitação de Te metálico, provavelmente responsável do aspecto escuro dos filmes preparados. O tratamento térmico não permite uma reoxidação total dessas espécies reduzidas mas promove a precipitação de outras fases cristalinas. Uma possível exploração desses materiais reside nas caracterizações ópticas (plasmons, óptica não linear), uma vez que partículas de Te metálico apresentam grande interesse devido à suas propriedades ópticas específicas, porém são de difícil síntese e estabilização. Outro ponto de interesse consiste na dopagem desses filmes com íons lantanídeos e estudo de propriedades luminescentes nos filmes amorfos iniciais e filmes vitrocerâmicos tratados termicamente. Além disso, o resultados mostram novamente a possibilidade de uso de substratos flexíveis de celulose ou fibroina para desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

7.2 CONCLUSÃO

A partir da preparação destes filmes finos flexíveis é possível concluir que:

- a) Os filmes foram preparados com sucesso sobre substratos flexíveis de celulose e fibroína. Estes materiais são totalmente novos na literatura, portanto este trabalho foi pioneiro na preparação destes materiais;
- b) As condições de preparação dos filmes influenciam no aspecto final do material preparado;
- c) Estes filmes possuem boa região de transparência no infravermelho próximo e distante.
- d) Por tratamentos térmicos ocorre a precipitação de Te^0 que possui aplicações como sensores de gás e fotônica

De posse destas características é observado que estes filmes flexíveis são inovadores e futuramente podem ser candidatos a materiais com aplicação em fotônica.

8 CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foram estudados sistemas vítreos baseados em TeO_2 . Especificamente, os sistemas ternários $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ se mostraram promissores para aplicações em fotônica. Foram realizadas caracterizações térmicas para as amostras de ambos os sistemas e estas apresentaram caráter vítreo e relativamente altos parâmetros de estabilidade térmica frente a cristalização. Para o sistema $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, notou-se que a adição de GeO_2 confere alta estabilidade térmica aos vidros preparados. O mesmo não pode ser relatado para o sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$, pois a adição de PbF_2 diminui a conectividade da rede vítrea.

Foi possível realizar a caracterização estrutural para os dois sistemas vítreos estudados. Em ambos os casos o modelo estrutural proposto foi eficiente para explicar a alteração da conectividade da rede vítrea, assim foi possível explicar a variação das propriedades macroscópicas (temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica) com a variação da propriedade microscópica (arranjo dos átomos na estrutura vítrea).

No quesito caracterização das propriedades fotofísicas, foram realizados estudos nos dois sistemas vítreos para amostras dopadas com Eu^{3+} , dopadas com Er^{3+} e codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. A luminescência de Eu^{3+} foi capaz de fornecer informações sobre a evolução estrutural com a composição. Já com o estudo de luminescência das amostras dopadas com Er^{3+} e codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, foi possível detectar o fenômeno de transferência de energia entre o Yb^{3+} para o Er^{3+} . Pôde-se verificar que a introdução de GeO_2 ou PbF_2 causa um aumento da intensidade de emissão e eficiência quântica para a região de $1,5\mu\text{m}$, fato provavelmente ligado a diminuição da energia de fônons do sistema.

Finalmente foram realizados estudos preliminares de obtenção de filmes finos em substratos de vidro e substratos flexíveis de celulose e fibroina da composição fotossensível $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ e composição ternária óxido $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}20\text{PbF}_2$. Em ambos os casos, foi evidenciada a possibilidade de obtenção de filmes finos estáveis em substratos flexíveis, fato importante para desenvolvimento de dispositivos fotônicos flexíveis. No caso de filmes obtidos da composição fotossensível $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, os filmes apresentaram composição próxima do material precursor e comportamento fotossensível por irradiação laser com obtenção de diferentes fases cristalinas controladas pela potência de irradiação utilizada. Os filmes obtidos da composição ternária $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}20\text{PbF}_2$ apresentaram composição próxima ao vidro

precursor, porém com precipitação de Te metálico no meio amorfo. Tratamentos térmicos favorecem a precipitação de diversas fases cristalinas óxidos e metálicas dependentes das condições de tratamento. Possíveis futuros trabalhos incluem o estudo das propriedades ópticas das partículas de Te metálico no meio amorfo assim como avaliação de propriedades de guias de luz ou armazenamento de dados em dispositivos flexíveis.

REFERÊNCIAS

- 1 AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 203f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – USP, Ribeirão Preto, 2013.
- 2 VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**, New York : Academic Press, 1993.
- 3 WINTER, A. Glass formation. **Journal of American Ceramic Society**, v. 40, p.55-59, 1957.
- 4 ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, p.325-330, 1997.
- 5 ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v.1, p. 12, 2001.
- 6 MCMILLAN, P.W. **Glass-Ceramics**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1979.
- 7 BUENO, L. A. **Vidros e Vitrocerâmicas em Sistemas Oxyfluoretos**. 2003. 225f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara. 2003.
- 8 BERZELIUS, J. J. Tellurite Glasses. **Annal. Physik. Chem**, v. 32, p.577, 1834.
- 9 LEHNER, V.; WOLENSKY, E. A study of the metallic tellurites. **Journal American Chemical Society**, v. 35, p.718-733, 1913.
- 10 DALE, A. E.; STANWORTH, J. E. The Development of Some Very Soft Glasses. **Journal of the Society of Glass Technology**, v. 33, p.167-175, 1949.
- 11 STANWORTH, J. E. Tellurite Glasses. **Journal of the Society of Glass Technology**, v. 36, p.217-241, 1952.
- 12 BAYNTON, P. L.; RAWSON, H.; STANWORTH, J. E. Gallium oxide glasses. **Nature**, v. 179, p.434-435, 1957.

- 13 TANABE, S.; HIRAO, K.; SOGA, N. Upconversion fluorescences of TeO₂ and GeO₂ based oxide glasses containing Er³⁺. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 122, p.79-82, 1990.
- 14 NASU, H. et al. Third harmonic generation from Li₂O-TiO₂-TeO₂. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 124, p.275-277, 1990.
- 15 KOMATSU, T. et al. Properties and crystallization behaviors of TeO₂-LiNbO₃ glasses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 135, p.105-113, 1991.
- 16 MCLAUGHLIN, J.C. et al. The structure of tellurite glass: a combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 274, p.1-8, 2000.
- 17 OVEÇOCLU, M. L. et al. Microstructural characterization and crystallization kinetics of (1-x)TeO₂-zLiCl (x=0.6-0.4 mol) glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p.177-183, 2001.
- 18 TORRES, F.; BENINO, Y.; KOMATSU, T. Mechanical and elastic properties of transparent nanocrystalline TeO₂ based glass-ceramics. **Journal of materials science**, v. 36, p.4961-4967, 2001.
- 19 YOUSEF, E.; HOTZEL, M.; RUSSEL, C. Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasse in the system TeO₂-ZnF₂-WO₃. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 342, p.82-88, 2004.
- 20 MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. TeO₂-BaO-SrO-Nb₂O₅ glasses: a new glass system for waveguide devices application. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 341, p.86-92, 2004.
- 21 KUMAR, K.; RAI, S. B.; RAI, D. K. Enhancement of luminescence properties in Er³⁺ doped TeO₂-Na₂O-PbX (x= O and F) ternary glasses. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p.1052-1057, 2007.
- 22 ALMEIDA, R. et al. Eu³⁺ luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. **Optics Communications**, v. 281, p.108-112, 2008.
- 23 PAVANI, P. G.; SURESH, S.; MOULI, V. C. Studies on boron cadminum tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 34, p.215-220, 2011.

- 24 TATAR, D.; OVEÇOĞLU, M. L.; OZEN, G. Effects of CdF₂ and WO₃ additions on the microstructural and thermal properties of TeO₂-CdF₂-WO₃ glass system. **Ceramics International**, v. 38, p.1927-1935, 2012.
- 25 MOSNER, P.; VOSEJPKOVA, K.; KOUDELKA, L. Thermal properties and stability of TeO₂ containing phosphate glasses. **Thermochimica Acta**, v. 522, p.155-160, 2011.
- 26 SOURI, D. Study of the heating rate effect on the glass transition properties of (60-x)V₂O₅-xSb₂O₃-40TeO₂ oxide glasses using differential scanning calorimetry (DSC). **Measurement**, v. 44, p.2049-2053, 2011.
- 27 SOURI, D. Investigation of glass transition temperature in (60-x)V₂O₅-40TeO₂-xNiO glasses at different heating rates. **Journal Material Science**, v. 46, p.6998-7003, 2011.
- 28 RAO, N. N. et al. Dc field induced optical effects in ZnF₂-PbO-TeO₂:TiO₂ glass ceramics. **Ceramics International**, v. 38, p.2551-2562, 2012.
- 29 RAO, N. N. et al. Piezoelectric and elastic properties of ZnF₂-PbO-TeO₂:TiO₂ glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p.702-710, 2012.
- 30 SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2. ¹²⁵Te nmr study of M₂O-TeO₂ (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 243, p.13-25, 1999.
- 31 DUTTON, W. A.; COOPER, C. The oxides and oxyacids of tellurium. **Noranda Research Centre**, v. 1, p.657-675, 1966.
- 32 BRADDY, G. W. Structure of tellurium Oxide Glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 27, p.300-303, 1957.
- 33 ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **Journal of American Chemical Society**, v. 54, p.3841-3851. 1932.
- 34 HASEGAWA, H.; SONE, M.; IMAOKA, M. X- ray diffraction study of structure of vitreous antimony oxide. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 19, p.28-33, 1978.
- 35 ELLISON, A. J. G.; SEN, S. Role of Sb³⁺ as a network-forming cation in oxide glasses. **Physical Review B**, v. 67, p.052203.1- 052203.4, 2003.

- 36 WATANABE, M. et al. The chemical structures of Glasses of the $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system. **Bulletin of the chemical Society of Japan**, v. 44, p.712-715, 1971.
- 37 WATANABE, M.; KATO, M. The chemical structures of Glasses of the $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ and $\text{NaPO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_5$ systems. **Bulletin of the chemical Society of Japan**, v. 45, p.1058-1060, 1972.
- 38 OYAMADA, R.; KISHIOKA, A.; SUMI, K. Optical absorption spectra of Ni^{2+} ions and IR spectra in PbO-GeO_2 glasses containing Ga_2O_3 , As_2O_3 or Sb_2O_3 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 112, p.282-285, 1989.
- 39 BRAHMA, P. et al. Crystallization of Ba-M ferrite in a glass with Sb_2O_3 as nucleation catalyst. **Journal of materials science letters**, v. 8, p.540-542, 1989.
- 40 MORI, H.; KITAMI, T.; SAKATA, H. Electrical conductivity of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 168, p.157-166, 1994.
- 41 MORI, H.; SAKATA, H. Oxygen gas-sensing properties of $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ glass. **Materials Chemistry and Physics**, v. 45, p.211-215, 1996.
- 42 POIRIER, G.; POULAIN, M.; POULAIN, M. Copper and lead halogeno-antimoniate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, p.117-122, 2001.
- 43 NALIN, M. et al. Antimony oxide based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, p.110-116, 2001.
- 44 SUDARSAN, V.; KULSHESHTHA, S. K. Study of structural aspects of $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-SbO}_3$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 286, p.99-107, 2001.
- 45 ARMAND, P.; CHARTON, P. New ternary tellurite glasse: $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$ and $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 43, p.291- 295, 2002.
- 46 FERREIRA, B. et al. Second harmonic generation in poled tellurite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 332, p.207-218, 2003.
- 47 SOM, T.; KARMAKAR, B. Structure and properties of low-phonon antimony glasses and nano glass-ceramics in $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$ system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p.987-999, 2010.

- 48 SOM, T.; KARMAKAR, B. Enhanced frequency upconversion of Sm^{3+} ions by elliptical Au nanoparticles in dichroic Sm^{3+} : Au antimony glass nanocomposites. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 75, p.640-646, 2010.
- 49 KOSTKA, P. et al. Preparation and optical characterization of PbCl_2 - Sb_2O_3 - TeO_2 glasses doped with rare earth elements. **Physica Status solid**, v. 208, p.1821-1826, 2011.
- 50 MING, C. et al. Single color upconversion emission in $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped P_2O_5 - MgO_2 - Sb_2O_3 - MnO_2 - AgO glasses. **Optics Communications**, v. 284, p.3304-3307, 2011.
- 51 REDDY, M. C. S. et al. Emission characteristics of Dy^{3+} ion in lead antimony borate glasses. **Applied Physics B**, v. 108, p.455-461, 2012.
- 52 MASHINSKY, V. M. et al. Microfluorescence Analysis of Nanostructuring Inhomogeneity in Optical Fibers with Embedded gallium Oxide Nanocrystals. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, p.259-265, 2012.
- 53 NOUADJI, M. et al. Glass formation, physicochemical characterization and photoluminescence properties of ne Sb_2O_3 - PbO - ZnO and Sb_2O_3 - PbO - ZnS systems. **Journal of alloys and compounds**, v.
- 54 MARGARYAN, A.; PILIAVIN, M. A. **Germanate Glasses: Structure, Spectroscopy and Properties**. Artech House, Boston, 1993.
- 55 RIEBLING, E. F.; KOTIAN, V. Infra-red detection of depolymerization in TiO_2 - GeO_2 - SiO_2 glasses. **Journal of Materials Science**, v. 8, p.1145-1152, 1973.
- 56 GAUTHIER, F.; GOMBERT, J. Evolution of microstructure in a glass of the system Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 49, p.157-163, 1982.
- 57 SPIERINGS, G. A. C. M.; Properties and structure of glasses in the system $10\text{K}_2\text{O}.20\text{BaO}.70(\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{B}_2\text{O}_3)$. **Journal of Materials Science**, v. 18, p. 2963-2968, 1983.
- 58 CHAKABORTY, I. N.; CONDRATE, A. Vibrational Spectra of B_2O_3 - GeO_2 - SiO_2 glasses. **Journal of Materials Science**, v. 5, p.361-364, 1986.

- 59 BARNES, W. L.; MORTEL, P. R.; TOWNSEND, J. E. Detailed characterization of Nd³⁺ doped SiO₂-GeO₂ glass fibre laser. **Optics communications**, v. 82, p.282-288, 1991.
- 60 HOGARTH, C. A.; ISLAM, M. H.; RAHMAN, A. S. M. S. D. c. and a.c. electrical properties of vacuum evaporated thin SiO/GeO₂ films. **Journal of Materials Science**, v. 28, p.518-528, 1993.
- 61 POUMELLE, B. et al. **Germanium implantation into substrates for integrated optics.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, v. 86, p. 279-287, 1994.
- 62 AHMED, M. M.; HOGARTH, C. A.; KHAN, M. N. A study of the electrical and optical properties of the GeO₂-TeO₂ glass system. **Journal of Materials Science**, v. 19, p.4040-4044, 1984.
- 63 ARNAUDOV, M. et al. IR-spectral investigation of glasses of the TeO₂-GeO₂ system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 21, p.215-22, 1989.
- 64 OSAKA, A. et al. EXAFS of germanium in glasses of the GeO₂-TeO₂ system. **Journal of Non-Crystalline solids**, v. 191, p.339-345, 1995.
- 65 MATTARELLI, M. et al. Optical spectroscopy of TeO₂-GeO₂ glasses activated with Er³⁺ and Tm³⁺ ions. **Journal of Non-Crystalline solids**, v. 351, p.1759-1763, 2005.
- 66 PAN, Z.; MORGAN, S. H. Optical transitions of Er³⁺ in lead – tellurium – germanate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 75, p.301-308, 1997.
- 67 ALMEIDA, R. et al. Eu³⁺ luminescence in tellurite glasses with gold nanostructures. **Optics Communications**, v. 281, p.108-112, 2008.
- 68 SHIVACHEV, B. et al. Synthesis and nonlinear optical properties of TeO₂-Bi₂O₃-GeO₂ glasses. **Scripta Materialia**, v. 61, p.493-496, 2009.
- 69 RACHKOVSKAYA, G. E.; ZAKHAREVICH, G. B. Germanate lead tellurite glasses for optical light filters. **Glass and ceramics**, v. 68, p.385-388, 2011.
- 70 JHA, A. et al. Rare earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials. **Process in Materials Science**, v. 57, p.1426-1491, 2012.

- 71 ORMAN, R. G. **Phase Transition in Antimony Oxides and related Glasses**. 2005. 88f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, University of Warwick, Warwick, 2005.
- 72 HENDERSON, G. S.; WANG, H. M. Germanium coordination and the germinate anomaly. **Eur. J. Mineral**, v. 14, p.733-744, 2002.
- 73 CASSANJES, F. C. **Síntese e Caracterização de vidros no sistema TeO₂-Nb₂O₅-0,5(K₂O-Li₂O)**. 1999. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 1999.
- 74 SANTA-CRUZ, P.A. **Développement, Étude Structurale et Spectroscopie de Vitrocéramiques Transparentes à dopage localisé em vue d'Application Laser**. 1995. 168 f. Tese (Doutorado em Física) - Université de Paris-Sud Orsay, Orsay, 1995.
- 75 ALLAIN, J. Y.; MONERIE, M.; POIGNANT, H. Blue upconversion fluorzirconate fiber laser. **Electronics Letters**, v. 26, p.166-168, 1990.
- 76 OVEÇOGLU, M.L. et al. Microstructural characterization of (1-x)TeO₂-xPbF₂ (x=0,10 and 0,25 mol) glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p.1801-1804, 2007.
- 77 KABALCI, I. et al. Thermal study and linear optical properties of (1-x)TeO₂-xPbF₂ (x=0,10, 0,15 and 0,25 mol) glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 419, p.294-298, 2008.
- 78 KUMAR, K.; RAI, S.B., RAI, D.K. Enhancement of luminescence properties in Er³⁺ doped TeO₂-Na₂O-PbX (X= O and F) ternary glasses. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p.1052-1057. 2007.
- 79 XU, S. et al. Composition dependent upconversion of Er³⁺ doped PbF₂-TeO₂ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 336, p.230-233, 2004.
- 80 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São paulo: Edgard blucher, 1999.
- 81 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent material**, Berlin: Springer, 1994
- 82 MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, p.889-895, 2003.

- 83 WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p.1542-1548, 2002.
- 84 CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing Light-Emitting Organic-Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. **Advanced Materials**, v. 21, p.509-534, 2009.
- 85 CARNALL W. T., CROSSWHITE H., CROSSWHITE H. M. **Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3** . Apostila Argonne National Laboratory: USA. 1977.
- 86 JUDD B. R. Optical absorption intensities of rare earth ions. **Physical Review**. v. 127. n.3. p.750-761, 1962.
- 87 OFELT, G. S. Intensities of spectra oh rare-earth. **Journal Chemical Physical**. v. 37. n.37. p.511-520, 1962.
- 88 MONTANARI, **Filmes finos preparados a partir da matriz vítrea a base de WO_3 Propriedades e aplicações**. 2005. 110f. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química-Unesp, Araraquara, 2005.
- 89 ALENCAR, M. A. S. **Estudo de composições vítreas no sistema ternário Ga-Ge-Te para armazenamento de dados**. 2012. 163f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química-Unesp, Araraquara, 2012.
- 90 TSIULYANU, D.; MOCREAC, O. Concentration induced damping of gas Sensitivity in ultrathin tellurium films. **Sensor and Actuators B; Chemical**. v.177, p.1128-1133, 2013.
- 91 LI, H. H. et al. Facile electrochemical synthesis of tellurium nanorods and their photoconductive properties. **Crystal Research and Technology**. v.47, p.1069-1074, 2012.
- 92 PAN, T.; ZHUANG, F.; LI, Z-Y. Absolute photonic band gaps in a two-dimensional photonic crystal with hollow anisotropic rods. **Solid State Communications**. v. 129, p.501-506, 2004.
- 93 GORTZ, W.; GERSTENHAUER, E.; GROSSE, P. Photoconducting tellurium for submillimeterwave detectors. **Applied Physics A**, v. 27, p.35-38, 1982.

- 94 BODIUL, P. et al. Thermoelectric Properties of films and Monocrystalline whiskers of Tellurium. **Thermoelectrics**. v. 06, p.607-610, 2006.
- 95 IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. 2. ed. Araraquara: Giz, 2004. p. 10-79.
- 96 GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. 2. ed. Iowa: Blackwell, 2008. p. 1-86.
- 97 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds part A: Theory and applications in inorganic chemistry**. 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. p. 1-8.
- 98 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. 2. ed. Araraquara: Editora UNESP, 1996. p. 15-40.
- 99 MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 226 f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 2011.
- 100 CLARKE, A. R. e EBERHARDT, C. N., **Microscopy Techniques for Materials Science**, Ed.CRC, 2002.
- 101 MALLAWANY, R. A. El-. **Infrared Phys**. v. 29, p.781-785, 1989.
- 102 DIMITRIEV, Y.; DIMITROV, V.; ARNAUDOV, M. IR spectra and structure of tellurite glasses. **Journal of Materials Science**, v. 18, p.1353-1358, 1983.
- 103 PAVANI, P. G.; SADHANA, K.; MOULI, V. C. Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. **Physica B**, v. 406, p.1242–1247, 2011.
- 104 BŁASZCZAK, K.; JELONEK, W.; ADAMCZYK, A. Infrared studies of glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2(\text{SiO}_2)$ systems. **Journal of molecular structure**, v. 511, p.163–166, 1999.
- 105 P.M. VINAYA TEJA, et al. Structural and electrical properties of $\text{ZnF}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ glasses doped with CoO. **Journal of molecular structure**, v. 1014, p.119–125, 2012.

- 106 RONG Q. J, et al. Infrared and Raman spectra of binary tellurite glasses containing boron and indium oxides. **J. Mater Sci** v. 27, p. 3793-3798, 1992.
- 107 SOULIS M, et al. The role of modifier's cation valence in structural properties of TeO₂ based glasses. **J. Non-Cryst Solids**, v. 354, p.143-149, 2008.
- 108 CHARTON, P.; ARMAND, P. Glasses in the TeO₂-Sb₂O₄ system. **J. Non-Cryst Solids**, v. 316, p.189-197, 2003
- 109 CHARTON. P.; THOMAS, P.; ARMAND, P. Raman and crystallization behaviors of TeO₂-Sb₂O₄ glasses. **J. Non-Cryst Solids**, v. 321, p.81-88, 2003.
- 110 NAZABAL, V, et al. Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties. **J. Non-Cryst Solids**, v. 325, p.85-102, 2003.
- 111 KAWASAKI. S, Writing of crystal-dots and lines by YAG laser irradiation and their morphologies in samarium tellurite glasses. **J.Non-Cryst Solids**, v. 325, p.61- 69, 2003.
- 112 LI. H, et al. Raman spectroscopic study of Nd-doped 10Na₂O-90TeO₂ glasses. **J. Non-Cryst Solids**, v. 293, p.402-409, 2001
- 113 SABADEL, J. C, et al. Structural and nonlinear optical characterizations of tellurium oxide-based glasses. **J. Solid Stat Chem**, v. 132, p.411-410, 1997.
- 114 KOMATSU, T, et al. Properties and crystallization behaviors of TeO₂-LiNbO₃ glasses. **J. Non-Cryst Solids**, v. 135, p.105-113, 1991.
- 115 YANG, Z. et al. Thermal analysis and optical properties of Yb³⁺/Er³⁺ codoped oxyfluoride germanate glasses. **Journal of the optical society of America B**, v. 21, p.951-957, 2004.
- 116 DIMITROVA-PANKOVA M, et al. IR spectral investigation of glasses of the TeO₂-GeO₂ system. **Phys. Chem. Glasses**, v. 30, p. 260-270, 1989.
- 117 MONTEIRO, G. et al Local structure around Er³⁺ in GeO₂-TeO₂-Nb₂O₅-K₂O glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.377, p.129-136, 2013.

- 118 A. J. BARBOSA, et al. Er³⁺ doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties. **Phys. Condens. Matter**. v. 20, p.1-8, 2008.
- 119 WALAS, M. et al. Eu³⁺ doped tellurite glass ceramics containing SrF₂ nanocrystals: Preparation, structure and luminescence properties. **Journal of alloys and compounds**. v. 696, p.619-626, 2017.
- 120 STAMBOULI, W. et al. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. **Journal of luminescence**. v. 138, p.201-28, 2013.
- 121 AUZEL, F. Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids. **Chemical Reviews**, v. 104, p.139-174, 2004.
- 122 XU, T. et al. Effect of SiO₂ content on the thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite borate glasses. **Physica B**. v. 389, p.242-247, 2007.
- 123 BILIR, G. et al. Spectroscopic investigation of zinc tellurite glasses doped with Yb³⁺ and Er³⁺ ions. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. V. 165, p.183-190, 2016.
- 124 MAHMOUD, S. T. Novel preparation methods of electrical contacts in Ge–Sb–Te thin films. **Applied Surface Science**. v.253, p. 7242–7245, 2007.
- 125 TORRIE, B. H. Raman spectrum of tellurium. **Solid State Communications**, v. 8, p.1899-1901, 1970.
- 126 SEN, S.; GJERSING, E. L.; AITKEN, B. G. Physical properties of Ge_xAs_{2x}Te_{100–3x} glasses and Raman spectroscopic analysis of their short-range structure. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p.2083–2088, 2010.
- 127 FU, J. et al. Structural evolution of Ge₂Sb₂Te₅ under 488nm laser irradiation. **Materials Letters**. v.88. p.148-151, 2012.

APÊNDICE A– Dados curriculares**1 DADOS PESSOAIS**

Nome: Camila Pereira

Nome em citações bibliográficas: PEREIRA, C.

Endereço: Universidade Federal de Alfenas, Campus Alfenas.

Instituto de Química

Rua Gabriel Monteiro da Silva nº700

Centro, Alfenas – MG

CEP: 37130-000

Telefone: (19) 98150-5668

e-mail: pereiracquimica@gmail.com

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

2012-2016: Doutorado em Química

Área de concentração: Química Inorgânica.

Título: Preparação e Caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Co-Orientadora: Profa. Dra. Fabia Castro Cassanjes

Universidade Federal de Alfenas, Campus Alfenas.

2010 – 2012: Mestrado em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Título: Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicas oxifluoretos baseados em TeO₂ e Pb(PO₃)₂

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Co-Orientadora: Profª. Dra. Fabia Castro Cassanjes

Universidade Federal de Alfenas, Campus Alfenas.

2006 – 2010: Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas.

Título: Preparação e Caracterização de materiais vítreos com elevada porcentagem de óxido de telúrio

Orientadora: Profª. Dra. Fabia Castro Cassanjes

Universidade Federal de Alfenas, Campus Alfenas.

3 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

2015-Atual: Professora Efetiva de Química no Ensino Básico, Técnico e Tecnológico do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus São João da Boa Vista-SP.

4 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos publicados em periódicos

- **PEREIRA, C.**; BARBOSA, J.; CASSANJES, F. C.; GONÇALVES, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; POIRIER, G. Thermal, structural and optical properties of new TeO₂-Sb₂O-GeO₂ ternary glasses. *Optical Materials*, v. 62, pag. 95-103, 2016.

-DE PIETRO, G. M.; **PEREIRA, C.**; GONÇALVES, R. R.; FRESCHI, C. D.; CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Thermal, structural and crystallization properties of new tantalum alkali-germanate glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 98, pag. 2086-2093, 2015

-NARDI, R. R. D.; BRAZ, C. E.; **PEREIRA, C.**; FRESCHI, C. D.; FERRARI, J. L.; CAMARGO, A. S. S.; ECKERT, H. CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Crystallization in Lead Tungsten Fluorophosphate Glasses, *Materials Research*, v. 18, pag. 228-232, 2015.

-CORDEIRO, L.; SILVA, R. M.; DE PIETRO, G. M.; **PEREIRA, C.**; FERREIRA, E. A.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y.; CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Thermal and structural of tantalum alkali-phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 402, pag. 44-48, 2014.

-**PEREIRA, C.**; SANTAGNELI, S. H. CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Thermal and structural study of glasses in the binary system $\text{TeO}_2\text{-Pb(PO}_3)_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 379, pag. 180-184, 2013.

- FERNANDES, R.; **PEREIRA, C.**; BERTHOLDO, R.; CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Glasses and glass-ceramics in the oxyfluoride ternary system $\text{Pb(PO}_3)_2\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 357, pag. 3345-3350, 2011.

Artigos submetidos para publicação

-PEREIRA, C.; CASSANJES, F. C.; GONÇALVES, R. R.; RIBEIRO, S. J. L.; POIRIER, G. Structural study of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ ternary system. 2016.

Trabalhos publicados em eventos

PEREIRA, CAMILA; FRANCO, D. F. ; SILVA, M. A. ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Preparação e Caracterização de vidros no sistem $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. 2014.

PEREIRA, CAMILA; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. . Thermal and structural properties of new glasses in the system $\text{TeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$. 2014.

LIMA, C. L. J. ; PEREIRA, CAMILA ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. . Synthesis and properties of phosphate glasses containing Nb_2O_5 and WO_3 . 2014. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

PEREIRA, CAMILA; RIBEIRO, SIDNEY J.L. ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. . Novos vidros no sistema TeO_2 - GeO_2 - PbF_2 . 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

POIRIER, G. Y ; CASSANJES, F. C. ; PEREIRA, C. . Comportamento térmico e luminescente de novas composições vítreas germanatos contendo Ta_2O_5 e dopadas com íons lantanídeos. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y ; PEREIRA, C. . Propriedades Térmicas e Luminescentes de vidros de fosfato de tungstênio contendo fluoreto de chumbo. 2014. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PEREIRA, C.; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Estudo térmico e estrutural de vidros no sistema TeO_2 - $Pb(PO_3)_2$. 2013. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PEREIRA, C.; FERREIRA, E. A ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Synthesis, thermal characterization and structural study of glass in the $(100-x)TeO_2$ - $xPb(PO_3)_2$ binary system. 2012. (Apresentação de Trabalho/Simpósio).

PEREIRA, C.; FERREIRA, E. A ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Preparação, caracterização térmica e estrutural de materiais vítreos no sistema TeO_2 - $Pb(PO_3)_2$. 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

POIRIER, G. Y ; CASSANJES, F. C. ; PEREIRA, C. . New oxide and oxyfluoride glasses and glass-ceramics based on TeO_2 . 2012. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

BERTHOLDO, R. ; PEREIRA, C. ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Preparação de Materiais Vítreos no sistema TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2 . 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

FERNANDES, R. G. ; PEREIRA, C. ; BERTHOLDO, R. ; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Preparação de vidros e vitrocerâmicas transparentes no sistema ternário $Pb(PO_3)_2-WO_3-PbF_2$. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PEREIRA, C.; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Preparação e Caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicas oxifluoretos baseados em TeO_2 e $Pb(PO_3)_2$. 2011. (Apresentação de Trabalho/Outra).

CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y ; PEREIRA, C. ; SILVA, L. H. . Glass and glass-ceramics based on TeO_2-WO_3 . 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PEREIRA, C.; POIRIER, G. Y ; CASSANJES, F. C. ; BERTHOLDO, R. ; SILVA, L. H. . Estudo de Cristalização no sistema vítreo TeO_2-WO_3 . 2010. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PEREIRA, C.; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Materiais Vítreos e Vitrocerâmicas com alta porcentagem de óxido de telúrio. 2009. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

PEREIRA, C.; CASSANJES, F. C. ; POIRIER, G. Y . Materiais Vítreos e Vitrocerâmicas com Alta porcentagem de Óxido de Telúrio. 2009. (Apresentação de Trabalho/Outra).

ESTEVES, L ; PEREIRA, C. ; POIRIER, G. Y . Preparação de Nanopartículas Cristalinas Luminescentes. 2008. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

ESTEVES, L ; PEREIRA, C. ; POIRIER, G. Y . Preparação de Nanopartículas Cristalinas Luminescentes. 2008. (Apresentação de Trabalho/Outra).

4 ORIENTAÇÕES CONCLUÍDAS

Trabalho de conclusão de curso de graduação

Aline de Carvalho Gomes e Tamires Menzanotti Fugi. Síntese e Caracterização de vidros e vitrocerâmicos dopados com óxidos de terras raras. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal de Alfenas. Orientadora : Camila Pereira.

Iniciação científica

Aline de Carvalho Gomes. Caracterização das propriedades térmicas e ópticas dos vidros com a composição 80%TeO₂-10%Nb₂O₅-5%K₂O-5%Li₂O codopados com Nd³⁺/Ag ou Nd³⁺/Au. 2014. Iniciação Científica. (Graduando em Química Bacharelado) - Universidade Federal de Alfenas, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais. Orientadora: Camila Pereira.