

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

FABIO DE LIMA OLIVEIRA

**ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM VIDROS
TELURETOS DOPADOS COM ÍONS DE ÉRBIO E EURÓPIO**

MACEIÓ

2013

FABIO DE LIMA OLIVEIRA

**ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM VIDROS
TELURETOS DOPADOS COM ÍONS DE ÉRBITO E EURÓPIO**

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

Orientador: Prof. Dr. Márcio A. R. Cavalcanti de Alencar

MACEIÓ

2013

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

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

O48e Oliveira, Fábio de Lima.
Estudo da fluorescência de vitrocerâmica baseadas em vidros teluretos dopados com íons de érbio e európio / Fábio de Lima Oliveira. – 2013.
81 f. : il. tabs., graf.

Orientador: Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar.
Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) –
Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 76-81.

1. Óptica. 2. Vitocerâmica. 3. Terras raras. 4. Luminescência. 5. Fase cristalina. I. Título.

CDU: 535.241.44

FABIO DE LIMA OLIVEIRA

**ESTUDO DA FLUORESCÊNCIA DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM VIDROS
TELURETOS DOPADOS COM ÍONS DE ÉRBITO E EURÓPIO**

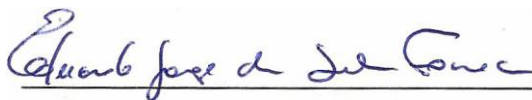
Dissertação de mestrado apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas na área de ciências exatas e da terra como requisito à obtenção do título de mestre em Ciências.

BANCA EXAMINADORA



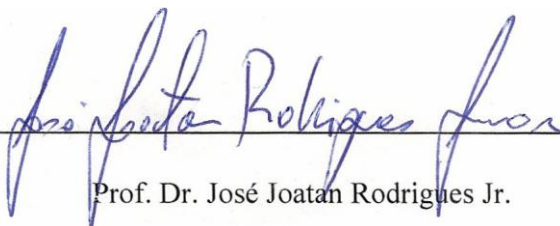
Prof. Dr. Márcio A. R. C. de Alencar

Universidade Federal de Alagoas



Prof. Dr. Eduardo J. S. Fonseca

Universidade Federal de Alagoas



Prof. Dr. José Joatan Rodrigues Jr.

Departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe

A todas aquelas pessoas que tiveram a minha pessoa como inspiração e me admiram pela persistência, dedicação, esforço e vontade de correr atrás dos sonhos, como meus primos Gustavo e Diego e meu amigo Manoel.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem fé e esperança as coisas boas que me aconteceram não seria possível.

A meu Orientador Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar por todo auxílio, paciência, orientação, apoio e conselhos que complementaram minha formação profissional e também contribuiu na minha formação como pessoa.

A todos os integrantes do grupo OPTMA, em particular a Patrícia, pela acessória prestada, a Ana, pela ajuda na operação de algum equipamento do grupo.

Ao grupo do Prof. Dr. Gael Yves Poirier, pelos materiais aqui estudados.

Aos colegas que iniciaram junto comigo esta nova etapa, Pedro Juvêncio, Beliato Campos, Robenilson, entre muitos outros.

Aos colegas que entraram na metade do curso, Job Saraiva, Andre Sanches, Ana Isabela, Carlos Henrique, Messias...

Agradeço principalmente a minha família, em especial a minha avó Antonia, a meus pais e as minhas irmãs.

A meu grande amigo Manoel Severo pelas grandes conversas construtivas do dia-a-dia.

Ao colega de laboratório Geraldo Sobral pela ajuda nos experimentos, bem como a Israel Montoya.

Aos amigos Antonio Carlos, Alcenísio, Túlio.

A Aline Santos, uma grande amiga que teve um valor inestimável para mim.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre vitrocerâmicas a base de um vidro telureto dopadas de íons de érbio e európio, de composição molar 99,9%(70TeO₂ – 15TiO – 15BaO) – 0,1%(Er₂O₃) e 99,9%(70TeO₂ – 15TiO – 15BaO) – 0,1%(Eu₂O₃) respectivamente. Estes materiais foram obtidos submetendo a matriz vítrea de composição 70TeO₂ – 15TiO – 15BaO a tratamentos térmicos realizados de duas maneiras diferentes. O primeiro modo foi realizado mantendo a matriz vítrea a temperatura de 410 °C e tratando-as por diferentes períodos de tempos (10h30min, 16h, 20h, 40h e 70h). No segundo tratamento, a matriz foi mantida a temperatura de 410 °C por um período de tempo de 1 hora e em seguida levada a temperatura de 430 °C e tratada por diferentes tempos (1h, 3h, 5h e 6h). Caracterizamos estes materiais estruturalmente por meio da técnica de difração de raios X e espectroscopicamente através da absorção óptica e também da fotoluminescência. Os resultados a partir da difração de raios X mostraram que as fases cristalinas associadas ao TeO₂, BaTeO₃, TiO e BaTiO₃ foram identificadas em todas as amostras estudadas, sendo BaTiO₃ a fase em maior quantidade. As medidas de absorção apresentaram as bandas de absorção características de érbio nas vitrocerâmicas dopadas com érbio enquanto que nas vitrocerâmicas dopadas de európio não observamos alguma banda do európio. A fotoluminescência realizada para as amostras dopadas de európio apresentou as maiores intensidades de emissão nas vitrocerâmicas onde foram identificadas a fase BaTiO₃. Também realizamos medidas de fluorescência para as vitrocerâmicas dopadas de érbio e um vidro fosfato utilizando um laser Ti:Safira CW sintonizável. Verificamos o fenômeno de conversão ascendente de frequências no qual o processo dominante foi a absorção sequencial de dois fótons. A partir do fenômeno observado, usamos a técnica de razão de intensidade de fluorescência para avaliar nossos materiais como sensores ópticos de temperatura. Os resultados indicam que estas vitrocerâmicas podem ser usadas como sensores de temperatura, com desempenhos equivalentes ao vidro fosfato estudado.

Palavras chave: Vitrocerâmica. Terras raras. Luminescência. Fase cristalina. Conversão ascendente de frequência.

ABSTRACT

This work presents a study of a tellurite glass-based glass ceramics doped with erbium and europium ions, with 99.9% (70TeO₂ - 15TiO - 15BaO) - 0.1% (Er₂O₃) and 99.9% (70TeO₂ - 15TiO - 15BaO) - 0.1% (Eu₂O₃) molar compositions of respectively. These materials were obtained by subjecting the glassy matrix composition 70TeO₂ - 15TiO - 15BaO to heat treatments performed in two different ways. The first mode was carried out keeping the glass matrix temperature at 410 ° C and treating them for different periods of times (10h30min., 16h, 20h, 40h and 70h). In the second treatment, the temperature was maintained at 410 ° C for a period of 1 hour and then brought to a temperature of 430 ° C and treated for different times (1h, 3h, 5h and 6h). We structurally characterized these materials using X-ray diffraction and by optical absorption and photoluminescence, spectroscopically. The results from X-ray diffraction showed the crystalline phases associated with TeO₂, BaTeO₃, BaTiO₃ and TiO were identified in all samples, being BaTiO₃ the phase with the largest quantity. The absorption measurements showed the characteristic absorption bands of erbium in the glass ceramics doped with erbium while the europium doped glass ceramics did not displayed any band of europium. The photoluminescence held for europium doped samples showed the highest emission intensities in the glass ceramics, in which were identified the BaTiO₃ phase. We also perform fluorescence measurements for erbium doped glass ceramics and glass phosphate using a CW and tunable Ti:Sapphire laser. We observed the frequency upconversion phenomenon and that sequential absorption of two laser photons was the dominant process. From the observed phenomenon, we used the technique of fluorescence intensity ratio to evaluate our materials as temperature optical sensors. The results indicate that these glass ceramics can be used as temperature sensors and have equivalent performance to the studied phosphate glass.

Keywords: Glass ceramics. Rare earths. Luminescence. Crystalline phase. Upconversion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição radial de cargas para o íon de Gd^{3+}	18
Figura 2 – Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.....	19
Figura 3 – Níveis de energia para os íons de érbio Er^{3+}	20
Figura 4 – Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de európio trivalente.	22
Figura 5 – Relaxação cruzada entre dois íons vizinhos.....	28
Figura 6 – Absorção sequencial de dois fótons.	29
Figura 7 – Absorção simultânea de dois fótons.....	30
Figura 8 – Luminescência cooperativa entre dois íons.....	30
Figura 9 – Absorção cooperativa entre dois íons.	31
Figura 10 – Transferência de energia entre dois íons.....	31
Figura 11 – Arranjos bidimensionais, (a) de uma rede cristalina e (b) da rede de um vidro. ...	36
Figura 12 – Volume específico em função da temperatura a partir da fase líquida passando para a fase sólida.....	36
Figura 13 – Projeção bidimensional da rede (a) α - TeO_2 e (b) β - TeO_2 ; (c) Estrutura espacial da rede γ - TeO_2	40
Figura 14 – Estruturas cristalinas do Titanato de Bário.	41
Figura 15 – Rede cristalina sob a condição de Bragg.....	43
Figura 16 – Níveis de energia para um material qualquer.....	45
Figura 17 – Esquema ilustrativo do processo de formação de vitrocerâmicas.....	47

Figura 18 – Esquema ilustrativo da geometria de Bragg-Brentano empregue no XRD.	48
Figura 19 – Padrão de difração de raios X para amostras de vitrocerâmicas não dopadas tratadas a 410 °C por diferentes tempos em forma ‘bulk’’.	49
Figura 20 – Padrão de difração de raios X para amostras de vitrocerâmicas não dopadas tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por diferentes tempos em forma ‘bulk’’.	50
Figura 21 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas não dopadas em forma de pó tratadas a 410 °C por diferentes tempos.	51
Figura 22 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas dopadas com íons de Európio tratadas a 410 °C para diferentes tempos em forma ‘bulk’’.	52
Figura 23 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas dopadas com íons de Európio tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C para diferentes tempos em forma ‘bulk’’.	53
Figura 24 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas na forma de pó dopadas com íons de Európio tratadas a 410 °C por diferentes tempos.	54
Figura 25 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas na forma de pó dopadas com íons de Európio tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C para diferentes tempos.	54
Figura 26 – Espectro de absorbância de vidro precursor e vitrocerâmicas dopadas com íons de Er ³⁺ tratadas a 410 °C.	56
Figura 27 – Espectro de absorbância de vidro precursor e vitrocerâmicas dopadas com íons de Er ³⁺ tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C para tempos diferentes.	56
Figura 28 – Espectro de absorbância do vidro precursor e de vitrocerâmicas dopadas com íons de európio tratadas a 410 °C por diferentes tempos.	58
Figura 29 – Espectro de emissão de vitrocerâmicas dopadas com íons de európio tratadas a 410 °C por diferentes tempos.	59
Figura 30 – Arranjo experimental para medidas de intensidade de fluorescência.	61

Figura 31 – Espectros de excitação para emissões em 525 nm (quadrados preto), 547 nm (círculos vermelhos) para a vitrocerâmica tratada a 410 °C por 70 horas.....	62
Figura 32 – Espectro de fluorescência de vitrocerâmicas tratadas a 410 °C para tempos diferentes.....	63
Figura 33 – Espectro de fluorescência de vitrocerâmicas tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por tempos diferentes com íons de érbio.....	63
Figura 34 – Espectro de excitação para a banda de emissão em 525 nm e seção de choque de absorção elevada ao quadrado.	64
Figura 35 – Espectro de excitação para a banda de emissão em 547 nm e seção de choque de absorção elevada ao quadrado.	65
Figura 36 – Espectro de excitação para a banda de emissão em 659 nm e seção de choque de absorção elevada ao quadrado.	65
Figura 37– Intensidade de fluorescência em função da potência de excitação da vitrocerâmica tratada a 410 °C por 10,5 horas em escala log-log, para emissões em 525 nm (quadrado preto) 547 nm (circulo vermelho) e 659 nm (triângulos azuis). As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares.....	66
Figura 38 – Diagrama de níveis de energia e possíveis processos de conversão ascendente de frequência de vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio.....	67
Figura 39 – Arranjo experimental para medidas de fluorescência variando temperatura de vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio.	68
Figura 40 – Espectros de fluorescência da vitrocerâmica dopada de íons de érbio tratadas a 410 °C por 10,5 horas medidos para temperaturas de 298 K (linha preta) e 343 K (linha vermelha).....	69

Figura 41– Espectros de fluorescência da vitrocerâmica dopada com íons de érbio tratadas a 410 °C por 16 horas, medidos para temperaturas de 298 K (linha preta) e 343 K (linha vermelha).....	70
Figura 42 – Espectros de fluorescência do vidro fosfato dopado com íons de érbio medidos para temperaturas de 298 K (linha preta) e 343 K (linha vermelha).	70
Figura 43 – Logaritmo da razão de intensidade de fluorescência da emissões centradas em 525 e 547 nm (A525/A547 para vitrocerâmicas tratadas a 410 °C por 10,5 horas (quadrados preto), 16 horas (círculos vermelhos) e para vidro fosfato (triangulo azuis). As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares.....	71
Figura 44 – Curvas de sensibilidade para as vitrocerâmicas de tempos de tratamento 10,5 horas (linha preta) e 16 horas (linha vermelha) e para o vidro fosfato (linha azul).....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos elementos terras raras.	17
Tabela 2 – Parâmetros de Judd-Ofelt para vitrocerâmicas dopadas com íons de Érbio.....	57
Tabela 3 – Número de fótons de excitação de vitrocerâmicas dopadas com íons Er^{3+}	66
Tabela 4 – Parâmetros experimentais para vidro e vitrocerâmicas.	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	TERRAS RARAS	16
2.1	Histórico	16
2.2	Propriedades	17
2.3	Íons terras raras em materiais hospedeiros	20
2.4	Íons de érbio	20
2.5	Íons de európio	21
2.6	Mecanismos de transição eletrônica dos íons terras raras	23
2.7	Transições eletrônicas	24
2.7.1	Transições radiativas	24
2.7.2	Transição não radiativa.....	26
2.7.2.1	Transição multifonônica	26
2.7.2.2	Relaxação cruzada	28
2.8	Conversão ascendente de frequências	29
2.9	Sensoriamento óptico de temperatura	32
2.9.1	Razão de intensidade de fluorescência	33
3	VIDROS E VITROCERÂMICAS	35
3.1	Vidros	35
3.1.1	Definição e propriedades	35
3.1.2	Vidros Teluretos: propriedades e aplicações	37
3.2	Vitrocerais	38
3.2.1	Preparação de vitrocerais	39
3.2.2	Propriedades e aplicações das vitrocerais	39
3.2.3	Vitrocerais a base de vidros teluretos no sistema $\text{TeO}_2 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$	40
3.3	Técnicas de caracterização de vitrocerais	42
3.3.1	Difração de raios X.....	42
3.3.2	Absorção óptica	43
3.3.3	Fotoluminescência	45
4	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM VIDROS $\text{TeO}_2 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ DOPADAS COM ÍONS DE ÉRBIO E EURÓPIO	46

4.1	Introdução	46
4.2	Síntese das vitrocerâmicas	46
4.3	Caracterização estrutural	47
4.3.1	Introdução	47
4.3.2	Resultado e discussões.....	48
4.4	Espectroscopia de absorção	55
4.4.1	Introdução	55
4.4.2	Resultado e discussão	55
4.5	Fotoluminescência de vitrocerâmicas dopadas com íons de európio	58
4.5.1	Introdução	58
4.5.2	Resultado e discussão	59
4.6	Conversão ascendente de frequência de vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio	60
4.6.1	Introdução	60
4.6.2	Arranjo experimental	61
4.6.3	Resultado e discussão	62
4.7	Sensoriamento óptico de temperatura de vitrocerâmicas a base de vidros teluretos dopadas com íons de érbio (Er³⁺)	68
4.7.1	Introdução	68
4.7.2	Arranjo experimental	68
4.7.3	Resultado e discussão	69
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	73
	REFERÊNCIAS	76

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, materiais vítreos vêm sendo estudados e desenvolvidos. Uma de suas principais finalidades, quando dopados de íons terras raras, é a sua aplicação em áreas científico-tecnológicas, tais como fotônica [1, 2], optoeletrônica [3], telecomunicações [4], etc. Dentre estes materiais, os vidros cristalizados ou simplesmente vitrocerâmicas vêm ganhando posição de destaque devido a algumas propriedades mecânicas, químicas e elétricas apresentadas. Alguns sistemas tipo $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ se destacaram por apresentarem baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência a choque térmico e boas propriedades dielétricas [5]. Porém, com o desenvolvimento de novos sistemas vítreos, outros tipos de vitrocerâmicas a base de vidros fosfatos e teluretos se destacaram por apresentarem vantagens como baixa temperatura de transição vítrea, alta transparência, durabilidade química e térmica, etc. [6, 7].

Vitrocerâmicas a base de vidros teluretos são materiais promissores para aplicações no ramo da óptica, uma vez que os vidros teluretos possuem propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e térmicas que são de grande interesse tecnológico. Por exemplo, estes vidros possuem alta transmissão nas regiões do ultravioleta e do infravermelho próximo [8], são resistentes à corrosão, possuem constante dielétrica elevada [9] e boa estabilidade térmica [10]. Estas propriedades fazem das vitrocerâmicas a base de vidros teluretos dopados com íons de terras raras candidatos promissores no desenvolvimento de dispositivos para a aplicação em óptica e fotônica.

Neste trabalho estudamos vitrocerâmicas a base de um vidro telureto de composição $70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2$. Analisamos dois conjuntos de amostras, um dopado com érbio cuja composição foi de $99,9\%(70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2) - 0,1\% \text{Er}_2\text{O}_3$ e outro dopado de európio composta por $99,9\%(70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2) - 0,1\% \text{Eu}_2\text{O}_3$. Estas vitrocerâmicas foram produzidas por dois diferentes modos sendo que, em um deles, os vidros foram submetidos à temperatura de 410°C e tratados por tempos distintos. Para o segundo modo, os vidros foram submetidos a 410°C por um período de 1 hora e em seguida levados a 430°C e tratados por tempos diferentes. Empregamos em nosso estudo o uso de algumas técnicas experimentais como a difração de raios-X, espectroscopia de absorção e fotoluminescência de modo a relacionar as propriedades estruturais e espectroscópicas observadas nestes materiais.

No capítulo 2, discorremos sobre os elementos terras raras de modo geral, em particular, os elementos estudados neste trabalho, apresentando algumas propriedades e aplicações dos íons de érbio e európio. Também falamos um pouco sobre os mecanismos de transição eletrônica dos elementos terras raras e ainda comentamos sobre os tipos de transição que podem ocorrer tal qual as transições radiativas e não radiativas. Destacamos, também, um importante fenômeno óptico observado para alguns elementos terras raras, que é a conversão ascendente de frequências. Por fim discorremos brevemente a respeito de sensoriamento óptico de temperatura onde tratamos em particular da técnica de razão de intensidade de fluorescência.

No capítulo 3 estudamos os vidros e as vitrocerâmicas, apontando algumas definições dadas a estes materiais ao longo da história. Apresentamos algumas das propriedades e aplicações de vidros teluretos bem como de vitrocerâmicas baseadas nestes vidros. No final deste capítulo, apresentamos ainda as técnicas experimentais empregues nesta dissertação.

No capítulo 4, apresentamos o estudo detalhado sobre vitrocerâmicas baseadas em vidros teluretos dopadas com íons de érbio e európio realizado neste trabalho. Inicialmente falamos sobre a síntese destes materiais e depois caracterizamos estruturalmente nossas vitrocerâmicas, identificando algumas fases cristalinas presentes. Em seguida, fazendo uso da Fotoluminescência, caracterizamos o espectro de emissão luminescente das vitrocerâmicas dopadas de európio e discutimos os resultados. Mais adiante, usando um sistema laser sintonizado no infravermelho, observamos o efeito de conversão ascendente de frequências nas vitrocerâmicas dopadas com érbio e discutimos sobre os possíveis mecanismos que levaram a este fenômeno. Aproveitando esta propriedade, exploramos a técnica de razão de intensidade de fluorescência para avaliar o desempenho das vitrocerâmicas tratadas a 410 °C para os tempos de 10,5 e 16 horas como sensor de temperatura, comparando estes resultados com os de um vidro fosfato.

No capítulo 5, apresentamos as principais conclusões deste trabalho e também enfatizamos algumas de nossas perspectivas futuras.

2 TERRAS RARAS

Segundo a IUPAC, os átomos classificados como terras raras (TR) correspondem aos elementos da tabela periódica pertencentes à família dos lantanídeos além de mais dois elementos da família IIIB, a saber, o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y). Estes elementos vêm sendo explorados frequentemente em todo mundo em diversas áreas do conhecimento, principalmente em pesquisa básica e aplicada, por apresentarem propriedades ópticas importantes. A seguir é apresentada um pouco da história dos elementos TR bem como algumas de suas propriedades e aplicações.

2.1 Histórico

A história dos elementos TR inicia-se em 1794 com as descobertas do químico e mineralogista finlandês Johan G. Gadolin. Em suas pesquisas pela universidade de Turku, Gadolin isolou um óxido, desconhecido da época, de um mineral encontrado nas proximidades de um vilarejo sueco chamado de Ytterbita e o chamou de Itérbia em homenagem a este local. Posteriormente o óxido denominado de Itérbia passou a ser chamado de Ítria, e logo após o ano de 1800 passou a ser chamado de Gadolinita por causa de seu descobridor Gadolin. Três anos após, Jons Berzelius e Wilhelm Hisinger descobriram outro mineral e o denominaram de Cerita. Martin Klaproth, independentemente, descobriu o mesmo óxido. Em 1801, este óxido veio a ser chamado de Céria, em homenagem ao asteroide Céres (1801). Na linguagem química da época, os óxidos eram comumente chamados de terra e pelo fato destes elementos serem encontrados em minerais raros eles ficaram conhecidos como *terras raras*. [11, 12, 13]

Algum tempo depois, entre os anos de 1839 e 1843, melhorias nas técnicas de separação de óxidos permitiram, com o tratamento da Gadolinita, o isolamento de outros elementos: Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Érbio, Lutécio, Túlio, Hólmio, Térbio e Disprósio. Da mesma forma, em anos posteriores, o tratamento da Cerita levou a descobertas dos elementos: Cério, Lantânio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio. Em 1876, Lars Fredrik Nilson descobriu o Escândio quando estudava o minério *Euxnite* na Suécia e, mais tarde, em 1945 Marinsky, Glendenin e Coryell descobriram o Promécio. É importante destacar que até o início do século vinte, pouca coisa se conhecia, ou mesmo quase nada, sobre os elementos TR. Somente a partir de 1913, a descoberta da relação direta entre o número atômico dos elementos e a frequência de raios X feita por Henry Moseley possibilitou que estes elementos

fossem localizados na tabela periódica. Somente na década de 1950, a obtenção dos elementos terras raras como elementos puros permitiu a realização de pesquisas de caráter físico e químico. [11, 13]

2.2 Propriedades

Uma das principais características dos elementos terras raras está na configuração eletrônica que eles possuem. Para simplificar a representação de suas configurações eletrônicas, é comum apresentá-las em termos da configuração de alguns gases nobres. A tabela 1 mostra as configurações eletrônicas dos elementos TR.

Tabela 1 – Configuração eletrônica dos elementos terras raras.

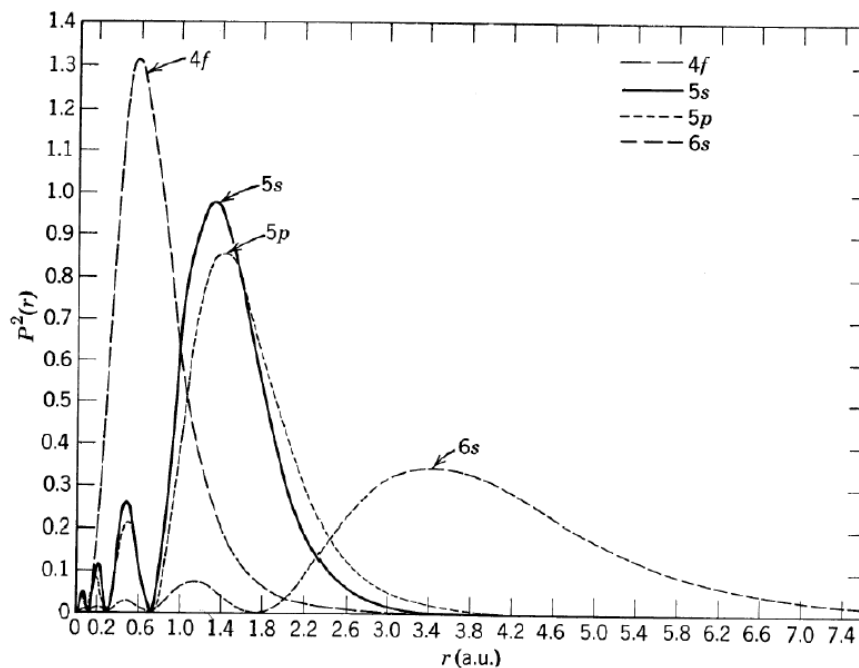
Elemento	Símbolo	Número atômico	Configuração
Escândio	Sc	21	[Ar]3d ¹ 4s ²
Ítrio	Y	39	[Kr]4d ¹ 5s ²
Lantânio	La	57	[Xe]5d ¹ 6s ²
Cério	Ce	58	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²
Praseodímio	Pr	59	[Xe]4f ³ 6s ²
Neodímio	Nd	60	[Xe]4f ⁴ 6s ²
Promécio	Pm	61	[Xe]4f ⁵ 6s ²
Samário	Sm	62	[Xe]4f ⁶ 6s ²
Európio	Eu	63	[Xe]4f ⁷ 6s ²
Gadolínio	Gd	64	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Térbio	Tb	65	[Xe]4f ⁹ 6s ²
Disprósio	Dy	66	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²
Hólmio	Ho	67	[Xe]4f ¹¹ 6s ²
Érbio	Er	68	[Xe]4f ¹² 6s ²
Túlio	Tm	69	[Xe]4f ¹³ 6s ²
Itérbio	Yb	70	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²
Lutécio	Lu	71	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Fonte: Autor, 2011.

Observando a tabela 1 acima, vemos que, as configurações eletrônicas do Escândio e do Ítrio obedecem à configuração dos gases Argônio ([Ar] = 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶) e Criptônio ([Kr] = 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶) respectivamente. Por outro lado, os demais elementos seguem a mesma configuração do gás Xenônio ([Xe] = 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p⁶). Vemos ainda que os elementos TR, com exceção do Escândio, Ítrio, Lantânio, Itérbio e

Lutécio, o subnível 4f é parcialmente preenchido, sendo que para os elementos Itérbio e Lutécio este nível é preenchido totalmente, isto é, n , o número de elétrons é igual a 14. No entanto, $n = 0$ para o Escândio, Ítrio e Lantânio. Nestes elementos, os elétrons destes subníveis 4f são blindados devido às camadas eletrônicas mais externas, que são preenchidas totalmente. A figura 1 ilustra a probabilidade de se encontrar elétrons em função do raio médio para o íon Gadolínio em seu estado trivalente.

Figura 1 – Distribuição radial de cargas para o íon de Gd^{3+} .

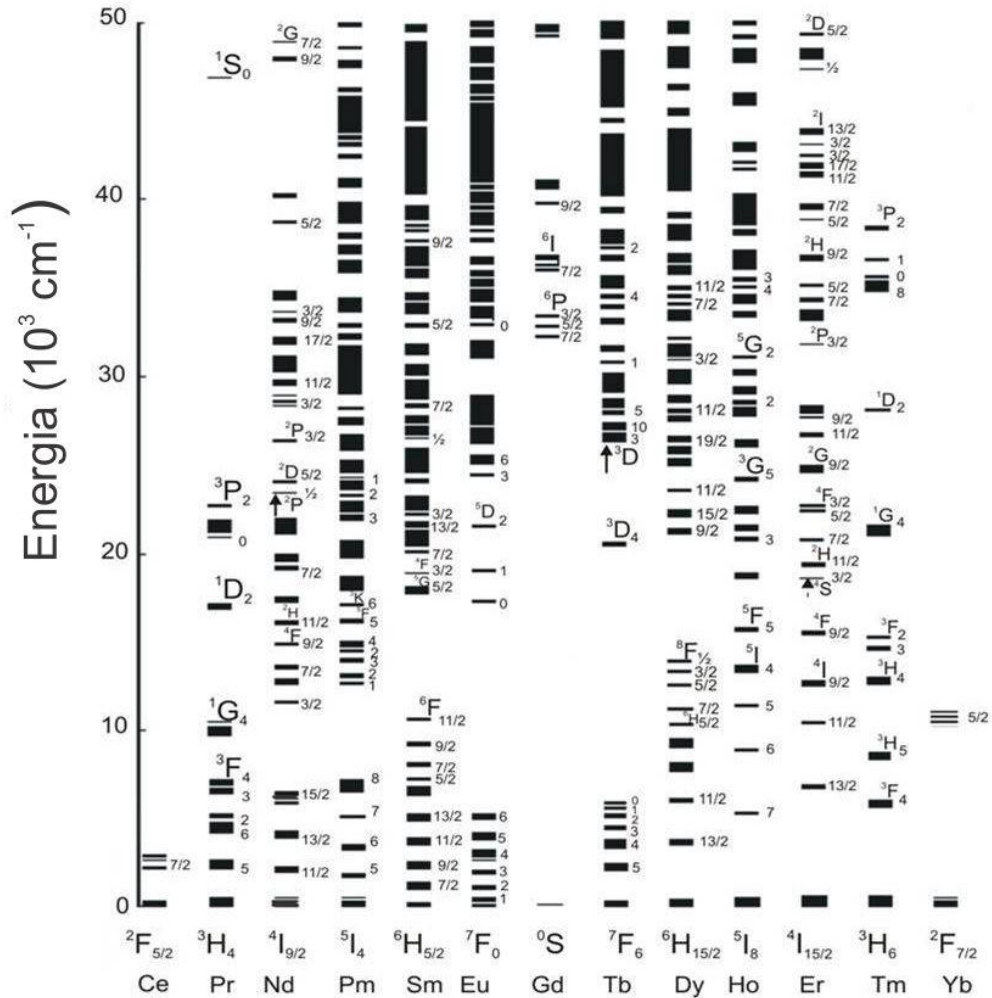


Fonte: Jesus, 2011.

Geralmente, pode-se encontrar os elementos terras raras em forma de íons nos estados de oxidação bivalente (2+), trivalente (3+) e tetravalente (4+). Dentre os possíveis estados de valência, o trivalente é o mais comum. Quando inserido em matrizes hospedeiras sólidas, este efeito de blindagem experimentado pelos elétrons da subcamada 4f dos íons TR trivalentes torna a influência do campo cristalino, presente no interior das matrizes, quase imperceptível a estes íons, além de fazer com que os estados de energia se apresentem com caráter atômico em diferentes ambientes químicos. Apesar desta influência ser fraca sobre esta camada eletrônica, ela é responsável pela estrutura fina espectral dos íons TR. Algumas propriedades, tais como absorção e emissão de radiação, surgem a partir das transições eletrônicas da subcamada 4f, quando está preenchida parcialmente. Naquelas transições envolvendo processos de emissão, os TR possuem muitos níveis de energia que podem proporcionar

emissões nas regiões do ultravioleta (UV) e infravermelho próximo (NIR) e também no espectro visível (VIS). A figura 2 apresenta o diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes obtidos por experimentos de absorção [13].

Figura 2– Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.



Fonte: Autor, 2011

É importante destacar que os elementos terras raras não são na verdade raros. Eles são encontrados em abundância na natureza e estão distribuídos por todo planeta. Devido a suas propriedades químicas e físicas, estes elementos são de grande importância tecnológica no mundo moderno, pois estão sendo empregados em variadas aplicações, como, por exemplo, nas áreas de óptica e eletroeletrônica, bem como nas indústrias automobilísticas, nuclear, petroquímica, etc.

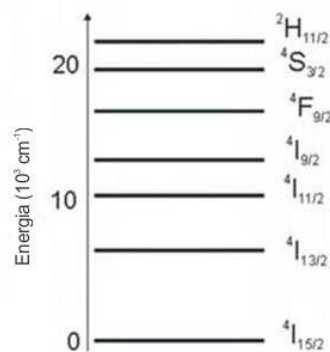
2.3 Íons terras raras em materiais hospedeiros

Os elementos terras raras são amplamente utilizados na forma de dopantes em materiais sólidos, tais como cristais, vidros e fibras ópticas, por meio de sua inserção nestes hospedeiros através de processos químicos. Devido ao efeito de blindagem eletrostática, os estados eletrônicos do subnível 4f sofrem pouca influencia da rede cristalina dos materiais hospedeiros. Por isso, algumas propriedades espectroscópicas, tais como absorção e emissão, não variam de forma drástica quando comparamos as repostas dos mesmos íons presentes em hospedeiros distintos.

2.4 Íons de érbio

O elemento terra rara denominado Érbio corresponde a um dos elementos da família dos lantanídeos e possui número atômico igual 68. A configuração eletrônica para os íons de Érbio no estado trivalente é dada por $[\text{Xe}]4f^{11}5s^25p^6$. Estes elementos possuem vários níveis energéticos sendo que o nível $^4I_{15/2}$ é o seu nível de energia mais baixo. Um diagrama de energia simplificado para o Érbio em seu estado trivalente é mostrado na figura 3. O Érbio apresenta algumas características que possibilitam sua aplicação nos mais diversos ramos tecnológicos. Por exemplo, ele apresenta-se como material de fácil manuseio e não se oxida facilmente como alguns elementos terras raras. Quando exposto ao ar, ele se mantém relativamente estável. Quando exposto a radiação, ele pode absorver e emitir luz na região do ultravioleta, do visível e infravermelho próximo.

Figura 3– Níveis de energia para os íons de érbio Er^{3+} .



Alem destas características, o Érbio possui algumas propriedades espectroscópicas que o distinguem dos demais elementos, dentre estas, o processo de conversão ascendente de frequências é mais eficiente para este elemento do que para outros TR [15]. De grande importância tecnológica é o processo de conversão ascendente observado quando um meio hospedeiro dopado com este íon é excitado por uma radiação infravermelha, cuja energia de fóton coincide com a de alguma das transições eletrônicas do érbio [16]. Neste processo, os íons após serem excitados decaem para o estado fundamental, emitindo luz principalmente nas regiões do verde e do vermelho do espectro eletromagnético. Os níveis de energia associados às emissões luminescentes são ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4F_{9/2}$, cujos decaimentos para o estado fundamental dão origem a bandas de emissão centradas em 530, 550 e 650 nm, respectivamente.

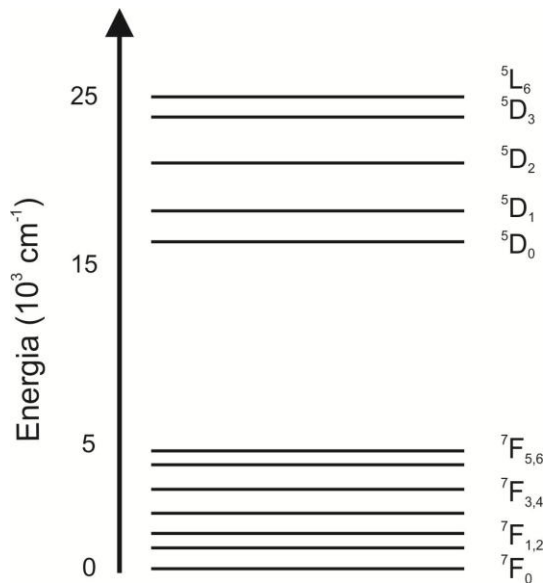
O emprego do Érbio vem sendo explorado tanto no desenvolvimento de dispositivos fotônicos como no campo das telecomunicações. No campo das telecomunicações a principal aplicação é o desenvolvimento de amplificadores ópticos a fibra (EDFA) para as bandas C e L [17, 18]. Nestes dispositivos, os íons, em geral inseridos em fibras ópticas, são bombeados opticamente por radiação sintonizada no infravermelho e emite radiação no comprimento de onda da ordem de 1550 nm correspondente a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Por outro lado, além das emissões, as bandas de absorção destes íons são importantes no desenvolvimento de dispositivos fotônicos luminescentes. Estas podem ser usadas para o desenvolvimento de lasers onde as possíveis transições para isto são ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ao redor de 800 nm e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ por volta de 980 nm [19]. Alem destas aplicações os íons de érbio podem ainda serem empregues na construção de sensores ópticos [20, 21], explorando o fenômeno de conversão ascendente de frequências de infravermelho para verde mencionado acima.

2.5 Íons de európio

O Európio é um dos elementos terras raras correspondente aos metais de transição interna, também é da família dos lantanídeos e possui numero atômico igual a 63. A configuração deste elemento no estado trivalente é dada por $[Xe]4f^65s^25p^6$. Os níveis de energia dos íons trivalentes do Európio são bem característicos, sendo 7F_0 o nível de energia para o seu estado fundamental. Nota-se que há uma distância energética relativamente grande entre o nível 5D_0 e 7F_6 quando comparamos com a diferença de energia entre os níveis imediatamente acima de 5D_0 e também para aqueles abaixo de 7F_6 . Esta característica permite que excitações feitas acima do nível 5D_0 decaiam não radiativamente para ele próprio e da

mesma forma, excitações para o nível 7F_6 ou níveis inferiores a ele decaia não radiativamente para o estado fundamental implicando numa limitação dos processos radiativos podendo ocorrer do nível 5D_0 para o nível 7F_6 ou inferiores. A figura 4 apresenta alguns dos níveis de energia para o Európio (Eu^{3+}).

Figura 4– Diagrama simplificado de níveis de energia para íons de európio trivalente.



Fonte: Autor, 2013.

O Európio é o elemento terra rara mais reativo, que sofre oxidação com o ar bem mais rápido que os demais, e ainda apresenta ductilidade elevada, sendo tão duro quanto o ferro. Possui, também, a capacidade de absorver nêutrons e por isso é utilizado no revestimento de reatores nucleares. Do ponto de vista espectroscópico, é o elemento que apresenta o espectro de emissão mais bem definido.

Algumas das aplicações do Európio se dão, na indústria nuclear, empregado como absorvente de nêutrons no controle de reatores nucleares, na indústria de televisores, empregado em telas de alta definição e também em lâmpadas tri-cromáticas. Ainda vem sendo utilizados no desenvolvimento de dispositivos luminescentes tais como lasers, LEDs e dispositivos de armazenamento de dados [22]. Há também a utilização deste material no campo da medicina em aplicações no sistema de detecção do câncer de mama, de próstata, de leishmaniose e de células cancerígenas [22].

2.6 Mecanismos de transição eletrônica dos íons terras raras

Quando materiais hospedeiros, contendo íons terras raras, são expostos a algum tipo de radiação eletromagnética, estes absorvem tal radiação e em seguida podem emití-las com a mesma característica ou não. Os processos de absorção e emissão dos íons terras raras estão relacionados às transições eletrônicas que podem ocorrer entre níveis de energia da subcamada 4f. Geralmente em cristais dopados de terras raras, o espectro de absorção ou emissão é formado por linhas estreitas, ao passo que em soluções e em vidros estas linhas se alargam e dão lugar a bandas de absorção ou emissão. Estas linhas estão relacionadas à transição eletrônica entre dois níveis do campo cristalino do hospedeiro. Por outro lado, as bandas estão relacionadas a transições entre dois níveis dos íons livres no hospedeiro. Estas transições podem ocorrer em consequência de três mecanismos físicos distintos, denominados *mecanismos de transições eletrônicas* que são: mecanismo de transição via dipolo elétrico, mecanismo de transição via quadrupolo elétrico e mecanismo de transição via dipolo magnético. Apresentamos a seguir algumas de suas características.

As transições via dipolo elétrico ocorrem devido às interações de íons ativos com o campo elétrico por meio de um dipolo elétrico. Na presença deste dipolo elétrico, cargas se movimentam linearmente e as transições de dipolo elétrico possuem paridade ímpar. Sabe-se que estas transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte, no entanto, as interações com o campo cristalino do hospedeiro originam uma mistura entre estados eletrônicos de paridade opostas, tornando possível a ocorrência destas transições, mesmo que para isto, a intensidade da mesma seja menor comparado com aquelas transições que estão de acordo com a regra de Laporte. Este tipo de transição é quantificada e descrita pela teoria de Judd-Ofelt [23, 24].

As transições via quadrupolo elétrico são provocadas por deslocamentos de cargas de natureza quadrupolar. As transições de quadrupolo elétrico são de paridade par e bem menos intensas do que as transições de dipolo elétrico e magnético. Por isto, é raro se observar este tipo de transição. Contudo, uma classe especial de transições, denominadas transições hipersensíveis, possui traços semelhantes às destas transições e por isto são consideradas como transições pseudo-quadrupolo [25].

As transições via dipolo magnético são semelhantes às transições de dipolo elétrico, pois são provocadas pelas interações entre íons ativos e as componentes do campo magnético

por meio do dipolo magnético. Este tipo de transição possui, geralmente, intensidades relativamente baixas se comparadas com transições de dipolo elétrico. Além disso, a paridade destas transições é par. No entanto, o operador de dipolo magnético possui propriedades de transformação de paridades e permite a ocorrência destas transições para estado de igual paridade.

2.7 Transições eletrônicas

As transições eletrônicas podem ser identificadas como mudanças de níveis energéticos de átomos, moléculas ou íons. Uma transição pode ocorrer de um estado mais baixo de energia a um mais alto, neste caso o processo envolvido denomina-se *absorção*, ou de um estado mais alto para um mais baixo, denominado de *emissão*. Para os íons terras raras, as transições eletrônicas ocorrem para os elétrons da subcamada 4f e apenas são permitidas quando há interação destes íons com o campo cristalino do material hospedeiro, que podem ser cristais ou vidros. Podemos classificar estas transições como *transições radiativas*, *transições não radiativas* e *relaxação cruzada*. A seguir são descritos estes três tipos de transições que podem ocorrer para os íons terras raras.

2.7.1 Transições radiativas

As transições radiativas são aquelas que envolvem processos de absorção e emissão de luz, podendo ocorrer por meio dos três mecanismos descritos acima. No entanto, as transições via dipolo elétrico são mais comuns de serem observadas. Este fato foi observado por Broer, Gorter, e Hoogschgen em 1945 [26], ao verificarem que estes tipos de transições apresentavam amplitudes consideravelmente intensas e que por isso não poderiam ser explicadas pelos mecanismos de transição via quadrupolo elétrico e dipolo magnético, em oposição às idéias de Van Vleck [27] que atribui a natureza destas transições aos três mecanismos de transição. Em 1962, uma teoria completa foi formulada para quantificar e descrever a natureza das intensidades das transições via dipolo elétrico. Bryan R. Judd [23] formulou sua teoria tomando como base as intensidades de transições relativas ao espectro de absorção, enquanto que G. S. Ofelt [24], independentemente, buscou explicar a intensidade das transições relativa ao espectro de emissão. A união dos dois trabalhos ficou sendo conhecida como *teoria de Judd e Ofelt*. Uma das principais definições desta teoria é à *força de oscilador forçado*. Esta grandeza é uma forma de se quantificar as intensidades das transições via dipolo elétrico. Matematicamente, podemos expressá-la como [23]

$$f_{dip.el.}(\alpha, J; \alpha', J') = \chi \frac{8\pi^2 m_e v}{3h} \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{\Omega_\lambda}{(2J+1)} |\langle \alpha, J | U^\lambda | \alpha', J' \rangle|^2, \quad 1$$

onde, χ é o fator de correção de campo de Lorentz e depende da natureza da transição e do índice de refração n do hospedeiro. Se o processo que envolve a transição é o de absorção, o fator de correção é, $\chi_{abs.} = (n^2 + 2)^2 / 9n$. Se for um processo de emissão, $\chi_{emis.} = n(n^2 + 2)^2 / 9$. h é a constante de Planck, J é o número quântico do estado fundamental correspondente ao momento angular total, n corresponde ao índice de refração do meio absorvedor, Ω_λ são os parâmetros de intensidades de Judd-Ofelt e $\langle \alpha, J | U^\lambda | \alpha', J' \rangle$ é o elemento de matriz reduzida do operador tensorial unitário U^λ (com $\lambda = 2, 4$ e 6) entre os estados fundamental e excitado de uma transição.

Quando as transições de dipolo elétrico são pouco intensas ou inexistentes, é possível que as transições de dipolo magnético ocorram. Neste caso a força de oscilador é dada por [24]

$$f_{dip.mag.}(\alpha, J; \alpha', J') = \chi' \frac{2\pi^2 v}{3hmc^2} \frac{|\langle \alpha, J | L + 2S | \alpha', J' \rangle|^2}{(2J+1)}, \quad 2$$

onde, χ' é fator de correção de Lorentz e agora vale $\chi'_{abs.} = n$ e $\chi'_{emis.} = n^3$ e L e S são os operadores de momento angular orbital e de spin respectivamente.

Sem dúvida, a teoria de Judd e Ofelt se mostrou eficiente em quantificar as intensidades das transições radiativas para os íons terras raras. Contudo, nos processos de absorção e emissão é mais conveniente utilizar os coeficientes de Einstein para determinar a probabilidade destas transições. Broer conseguiu demonstrar uma expressão que relacionasse tais coeficientes com a força de oscilador [26]

$$A(\alpha, J; \alpha', J') = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{mc^3} f(\alpha, J; \alpha', J'), \quad 3$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Ainda se pode extrair outras grandezas associadas a esta probabilidade, como a probabilidade de relaxação radiativa total que é o somatório sob todas as possíveis probabilidades de transição radiativa e dada por [28]

$$A_T(\alpha, J) = \sum_{\alpha' J'} A(\alpha, J; \alpha', J'), \quad 4$$

e, também o tempo de vida radiativo da transição [28]

$$\tau_R(\alpha, J) = \frac{1}{A_T(\alpha, J)} \quad 5$$

Outra expressão que pode ser bem útil para análises das intensidades relativas de picos de fluorescência é a razão de ramificação de fluorescência que pode ser escrita como [28]

$$\beta_R(\alpha, J) = \frac{A(\alpha, J; \alpha', J')}{A_T(\alpha, J)}. \quad 6$$

2.7.2 Transição não radiativa

As transições de níveis energéticos que não envolvem os processos de absorção e emissões de luz são consideradas *transições não radiativas*. Tais transições ocorrem quando há interação entre íons e a matriz hospedeira, sendo caracterizada pela transferência de energia para modos vibracionais da rede do hospedeiro, ou da rede cristalina para os íons, sendo, por isto, denominadas de processos de transição multifônon. Outras formas de transição não radiativa ocorrem devido à interação entre os próprios íons. Estes processos são caracterizados pela transferência de energia entre os íons envolvidos, podendo ocorrer por mecanismos de relaxação cruzada e migração de energia. Consideremos a seguir os processos de relaxação multifônon e de relaxação cruzada.

2.7.2.1 Transição multifonônica

Para compreendermos as transições multifonônica é importante definirmos o conceito de fônon. Aqui definimos *fônons* como modos de vibração da rede hospedeira. Tais vibrações podem ser quantizadas de tal forma que um quantum de sua energia é dada por $\hbar\omega$, onde ω é frequência de vibração de um determinado modo da rede.

As transições não radiativas por relaxação multifônon consistem na excitação de fônons da rede cristalina devido a uma transferência de energia dos íons para o hospedeiro. Neste processo, os íons decaem para um estado de menor energia, enquanto ocorre uma elevação da temperatura do meio hospedeiro.

O processo inverso à relaxação multifonônica também pode ocorrer. Neste caso, a rede cristalina perde energia, ocasionando a aniquilação de fônons e a redução da temperatura da matriz, transferindo esta energia diretamente para os íons. Estes por sua vez, absorvem esta energia, passando de um estado menos energético para outro mais excitado.

Para que estes processos ocorram é necessário que a energia total do sistema seja conservada. Isto significa que a quantidade de energia perdida (recebida) pelos íons seja exatamente igual à quantidade de energia dos fônons da rede criados (aniquilados). Contudo, cada material sólido possui modos de vibração específicos, com um espectro de fônons próprio. Por exemplo, em alguns cristais, a energia dos fônons mais energéticos pode variar de 250 a 350 cm^{-1} , enquanto que nas matrizes vítreas mais empregadas em aplicações luminescentes, este valor está compreendido entre 500 a 1500 cm^{-1} . No caso mais direto de transição eletrônica dos íons dopantes assistida por fônons da rede, a diferença de energia entre os níveis de energia do íon é exatamente igual a um quantum da energia de um fônnon do material hospedeiro. Contudo, se a diferença de energia entre os níveis do íon é maior que a energia máxima que um fônnon da rede pode ter o processo de transição mediado por fônons ainda pode ocorrer, mas nesse caso, para que ocorra a conservação de energia, é necessário que vários fônons da rede estejam envolvidos.

A relaxação multifônnon desempenha papéis importantes, uma vez que permite a redução do tempo de vida de estados excitados tornando este tipo de transição um mecanismo mais eficaz do que os mecanismos de relaxação radiativa. No entanto, se a demanda de fônons é superior a quatro fônons a probabilidade de transição diminui consideravelmente fazendo com que os mecanismos de transição radiativa sejam mais eficientes. De um modo geral o tempo de vida de um estado excitado quando há o envolvimento de mecanismos radiativos e não radiativos numa transição tipo relaxação é dado por [28]

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}. \quad 7$$

O tempo de vida não radiativo (τ_{NR}) está relacionado à taxa de decaimento não radiativo entre dois estados eletrônicos dado por:

$$W_T(\alpha, J) = \frac{1}{\tau_{NR}}. \quad 8$$

Esta taxa de decaimento foi demonstrada empiricamente por Riseberg e Moos em 1968 quando estudavam amostras de LaF_3 , LaCl_3 e LaBr_3 [27]. Mas foi em 1970 que Moos conseguiu determinar empiricamente a taxa de decaimento não radiativo dependendo somente da temperatura e da diferença de energia da transição. Esta expressão é conhecida por *lei do gap de energia* e dada por [28]

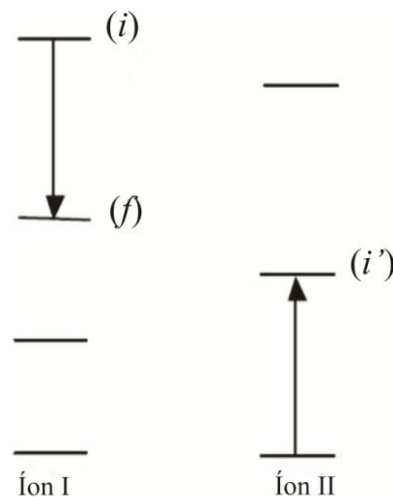
$$\tau_{NR} = B \exp(-\alpha \Delta E), \quad 9$$

onde B e α são constantes características da rede hospedeira, e ΔE diferença de energia entre os níveis da transição.

2.7.2.2 Relaxação cruzada

A relaxação cruzada é um caso muito simples de transferência de energia entre dois íons próximos. Este processo de transferência ocorre através da interação Coulombiana e, portanto, depende fortemente da concentração de íons, ou seja, quanto maior a concentração, maior é o efeito da relaxação cruzada. De modo bastante simples, a figura 5 ilustra este processo de transferência de energia entre dois íons vizinhos (I e II).

Figura 5 – Relaxação cruzada entre dois íons vizinhos.



Fonte: Maciel, 1999].

Neste, um íon I, inicialmente num de seus estados excitados i , decai para um nível de energia mais baixo f , transferindo parte de sua energia para o outro íon II que, por sua vez, pula de um estado de menor energia para outro estado mais energético i' . Nesta situação, a

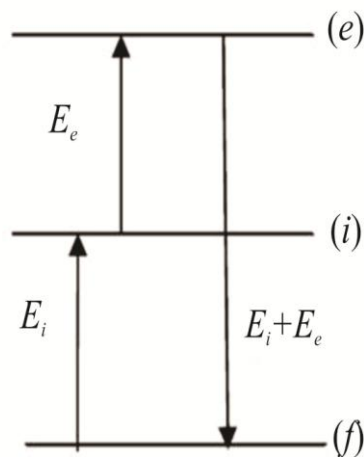
diferença de energia entre os estados do íon I deve ser aproximadamente igual à diferença de energia entre os estados inicial e final do íon II. O fato de se ter decaimento do estado i para o estado f no íon I ocasiona o que se chama de supressão de fluorescência, também conhecido como “*quenching*”, além de reduzir o tempo de vida daquele estado excitado.

2.8 Conversão ascendente de frequências

Um processo de conversão ascendente de frequências é um efeito não linear em que um meio material após ser excitado por uma radiação de frequência ν , emite radiação com uma frequência ν' , onde $\nu' > \nu$. Em geral, para que este fenômeno não linear ocorra é necessário que dois ou mais fótons da fonte de excitação interajam com o meio material. Dentre os vários tipos de mecanismos que podem gerar o processo de conversão ascendente de frequências, a absorção seqüencial de fótons ou absorção de estado excitado, absorção simultânea de dois fótons, absorção cooperativa, luminescência cooperativa e transferência de energia são alguns dos principais e podem ser observados tanto em íons isolados como em agregados iônicos. A seguir são descritos todos estes processos.

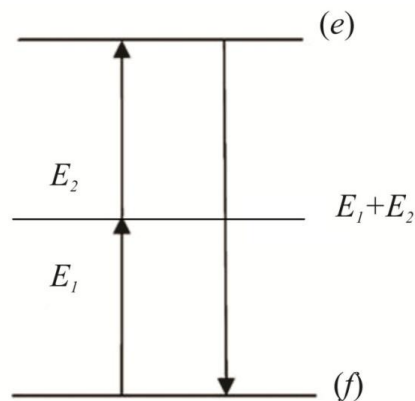
Na absorção seqüencial de dois fótons, um íon em seu estado de menor energia (f) absorve um fóton e é promovido para um estado excitado intermediário (i). Logo depois, outro fóton é absorvido e o íon passa para o estado excitado (e). A partir desta configuração energética, o íon emite um fóton, cuja energia corresponde à soma das energias dos estados (i) e (e). A figura 6 mostra este processo.

Figura 6 – Absorção seqüencial de dois fótons.



No processo de absorção simultânea de dois fótons um íon em seu estado fundamental (f) é promovido diretamente para o seu estado excitado (e) ao absorver dois fótons de excitação, sem que haja estados intermediários entre eles, ou seja, o íon absorve simultaneamente os fótons. Logo em seguida o íon decai para o estado fundamental liberando um fóton com energia mais alta que as energias dos fótons originais, como está apresentado esquematicamente na figura 7.

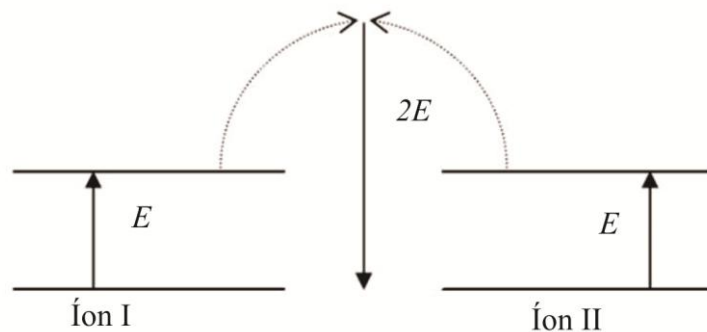
Figura 7 – Absorção simultânea de dois fótons.



Fonte: Maciel, 1999.

Na figura 8 apresentamos um processo de luminescência cooperativa que envolve a participação de dois íons. Cada um deles absorve um fóton de igual energia passando para um estado excitado (e), e logo em seguida liberam energia igual à soma das energias absorvida inicialmente.

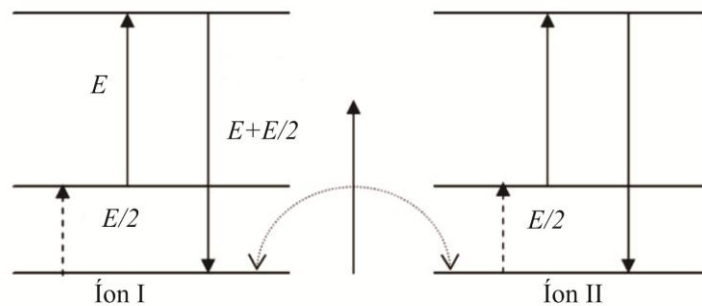
Figura 8 – Luminescência cooperativa entre dois íons.



Fonte: Maciel, 1999.

Na absorção cooperativa, dois íons em conjunto absorvem um fóton de energia E passando para um estado de energia $E/2$, como mostrado na figura 9. Logo depois, cada um dos íons absorve um novo fóton de energia E , passando a um estado mais excitado com energia $E + E/2$ e finalmente decaem para o estado fundamental. Na figura abaixo temos uma visão mais detalhada deste processo.

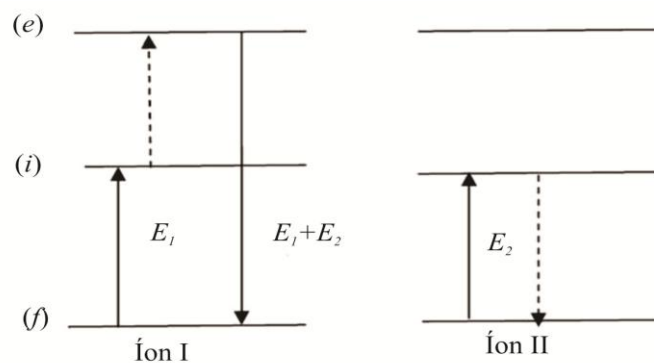
Figura 9 – Absorção cooperativa entre dois íons.



Fonte: Maciel, 1999.

A transferência de energia também envolve a participação de dois ou mais íons, sendo que um deles cede energia ao outro. A figura 10 apresenta um exemplo deste tipo de processo, envolvendo apenas dois íons. Neste, os íons absorvem fótons e passam a um estado intermediário (i). Depois, um dos íons transfere energia para o outro e decai para seu estado fundamental. O outro íon é promovido a outro estado excitado (e) e em seguida volta a seu estado fundamental liberando energia em forma de luz ou não.

Figura 10 – Transferência de energia entre dois íons.



Fonte: Maciel, 1999.

2.9 Sensoriamento óptico de temperatura

Uma das possíveis aplicações que podem ser desenvolvidas com a exploração do efeito de conversão ascendente de frequências é o sensoriamento óptico de temperatura. Um sensor é definido como um dispositivo capaz de realizar medidas de alguma quantidade física ou química e gerar informações que possam ser transformadas e posteriormente interpretadas. No caso de um sensor óptico, estas informações são transformadas em sinais ópticos e analisadas por um computador. O sistema básico de um sensor é constituído por elementos tais como fonte de radiação, detectores e elementos ópticos. Quando comparados com sensores elétricos este tipo de sensor apresenta características relevantes como alta sensibilidade à medição, baixo nível de ruído e pouca influência do ambiente. Os maiores avanços neste tipo de sensoriamento surgiram com o aparecimento das fibras ópticas e o desenvolvimento de vidros para aplicações em fotônica. Contudo, o sensoriamento óptico vem sendo usado em diferentes áreas de aplicações tecnológicas e hoje podemos encontrar diversos tipos de sensores ópticos, tais como sensores de fibras ópticas, sensores de monitoramento de vibração, pressão, chuva, deslocamento, temperatura, etc.

Em particular, o sensoriamento óptico de temperatura constitui uma ampla classe de sensores ópticos, sendo principalmente utilizados em situações nas quais sensores convencionais são incapazes de atuar. Um exemplo disto é o uso de sensores ópticos de temperatura em ambientes que existe a presença de interferência eletromagnética. Em favor destes tipos de sensores, diversos métodos foram desenvolvidos empregando o uso de das fibras ópticas e de vidros. Alguns destes métodos abrangem técnicas que envolvem a radiação de corpo negro, absorção, espalhamento, interferometria, grades de Bragg e fluorescência [30]. Dentre estas, as técnicas que envolvem processos de fluorescência têm ocupado lugar de destaque [30]. Nestas, a dependência do tempo de vida da fluorescência e da razão de intensidades de fluorescência em função da temperatura são os princípios básicos de funcionamento mais explorados [30]. Nesta dissertação, investigamos esta última metodologia para medição de temperatura usando vitrocerâmicas dopadas com íons de terras raras, por este motivo, vamos limitar nosso estudo acerca de sensores ópticos de temperatura baseados no método da razão de intensidade de fluorescência.

2.9.1 Razão de intensidade de fluorescência

Razão de intensidade de fluorescência é um dos métodos mais eficientes para aferição óptica de temperatura. Seu princípio de funcionamento básico está associado à variação da razão das intensidades de fluorescência oriundas de um par de estados eletrônicos, que estão termicamente acoplados. Este tipo de técnica é geralmente utilizado explorando estados eletrônicos correspondes aos níveis energéticos do(s) íon(s) dopante(s) (íons terras raras) imersos em hospedeiros sólidos. Em princípio, a intensidade de fluorescência observada a partir de um estado eletrônico qualquer ao estado fundamental de um íon num meio hospedeiro pode depender de algumas propriedades tais qual o tipo de material hospedeiro, as dimensões do material, a concentração do íon dopante e ainda as formas como o material é excitado e como a fluorescência é coletada. Levando em conta estes aspectos e tendo em mente que alguma mudança de intensidade de fluorescência com a variação de temperatura se deve a taxas de emissões não radiativas, que dependem da mudança de temperatura, é possível determinar a temperatura do sistema, se for possível medir a intensidade de fluorescência de um determinado nível de energia. Em todo caso, este é um processo simples e direto e pode levar a falhas uma vez que se estabelecem medidas para somente um nível energético. No entanto, se levarmos em consideração a medida de intensidades de fluorescência para dois níveis de energia diferentes o problema de falha é resolvido e podemos relacionar a razão entre estas duas intensidades e a temperatura.

Para estados eletrônicos próximos as populações relativas destes níveis obedecem à distribuição de Boltzmann o que implica no quasi-equilíbrio termodinâmico. Então, se a intensidade de fluorescência é proporcional à população do estado eletrônico, podemos expressar a razão de intensidade de fluorescência (RIF) como [31]

$$RIF = \frac{I_{2j}}{I_{1j}} = \frac{c_2 (v_{2j}) p_2^r v_{2j} g_2 \tau_2(T)}{c_1 (v_{1j}) p_1^r v_{1j} g_1 \tau_1(T)} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right] = B \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right], \quad 10$$

onde,

$$B = \frac{c_2 (v_2) p_2^r v_2 g_2 \tau_2(T)}{c_1 (v_1) p_1^r v_1 g_1 \tau_1(T)}. \quad 11$$

$c_i(v_i)$ é a eficiência de coleção de fluorescência para emissão na frequência v_i , p_i^r é a taxa de emissão radiativa espontânea a partir do nível i , N_i e τ_i são a densidade de população e o

tempo de vida do nível i respectivamente, ΔE é a diferença de energia entre os níveis termicamente acoplados, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Um aspecto muito importante na construção de um dispositivo tal qual um sensor é a capacidade de sensibilização. Um sensor só é completamente caracterizado quando podemos quantificar sua sensibilidade. Para um sensor óptico de temperatura baseado na técnica de razão de intensidade de fluorescência, esta sensibilidade pode ser definida como a taxa de variação da própria razão com a temperatura e expressamos esta grandeza do seguinte modo [28]

$$S = \frac{d(RIF)}{dT} = B \frac{\Delta E}{kT^2} \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right], \quad 12$$

onde consideramos, em primeira aproximação, que todas as grandezas que constituem o coeficiente B na equação variam muito pouco com a temperatura. Para verificar o quanto um sensor pode ser eficiente, basta determinarmos a sensibilidade máxima deste sensor. O modo mais simples de se fazer isto é determinar a temperatura no qual esta sensibilidade é máxima. Para isto, devemos tomar a equação acima como função analítica e igualar sua derivada a zero. Obtemos assim que a temperatura onde ocorre a sensibilidade máxima é

$$T = \frac{\Delta E}{2k}. \quad 13$$

Vemos que esta temperatura depende exclusivamente da diferença de energia entre os níveis eletrônicos termicamente acoplados. Usando este valor, obtemos que a sensibilidade máxima deste sensor é dada por

$$S_{Máx} = \frac{4Bk}{\Delta E} e^{-2}. \quad 14$$

Na seção 4.6 voltaremos a falar um pouco sobre sensoriamento óptico de temperatura e trataremos também do uso da técnica de razão entre intensidades de fluorescência.

3 VIDROS E VITROCERÂMICAS

3.1 Vidros

Os vidros são conhecidos pela humanidade desde a antiguidade. Ao longo deste tempo, diversas formas de fabricação e aplicação destes materiais foram desenvolvidas e empregadas no cotidiano do homem. Os primeiros métodos de produção foram a técnica do sopro, que a partir de 20 a.C. utilizou moldes padronizados permitindo grandes avanços na produção de vidros [32], o método de prensagem e o método de fusão e resfriamento (*melt quenching*) [33], um dos mais utilizados na produção de matrizes vítreas. Outros métodos mais recentes como sol-gel, deposição de vapor químico, etc., são bastante utilizados hoje em dia. Os vidros têm sido empregues em diversas áreas, desde a utilização em utensílios domésticos, bem como em áreas industriais e no campo científico tecnológico. Uma das principais aplicações se dá no campo científico tecnológico, onde materiais vítreos são intensamente estudados e utilizados na fabricação de amplificadores ópticos [34], guias de ondas [35], displays coloridos [36], lasers de estado sólido [34,36,58], fibras ópticas [39], etc.

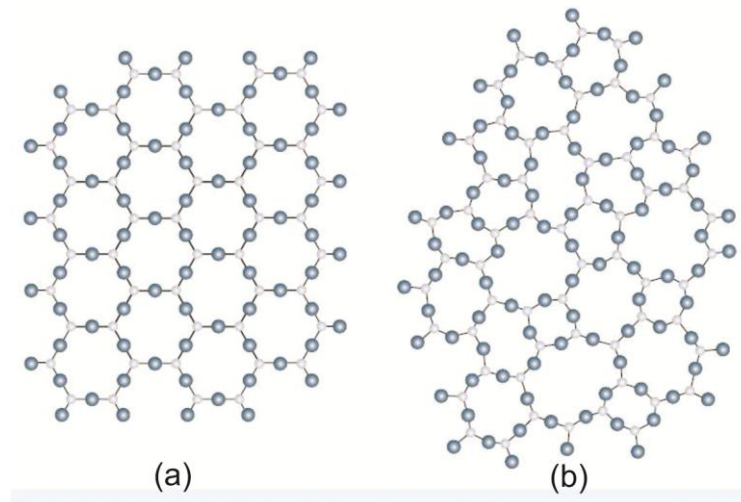
3.1.1 Definição e propriedades

Definimos como vidro, um material sólido que não apresenta fase cristalina (sólido não cristalino) e que exhibe o fenômeno de transição vítrea [40]. Entendem-se como sólidos não cristalinos materiais nos quais seus átomos não exibem a periodicidade (ou organização periódica) e nem simetria de cristais [32]. A figura a seguir mostra recortes bidimensionais de uma rede cristalina e de um vidro. Notamos claramente a simetria e periodicidade na figura 11(a), típicas de um cristal. Por outro lado, na figura 11(b) isto não se verifica, pois a rede do vidro não apresenta algum grau de simetria e, sobretudo, o arranjo é aleatório se mostrando uma rede desordenada.

No processo de formação de vidros, o fenômeno de transição vítrea ocorre durante o resfriamento de um líquido. Enquanto o meio é resfriado, a viscosidade do líquido aumenta até certo ponto, de tal forma que as moléculas sofrem redução em seu movimento e isto faz com que o material solidifique, transformando-se assim num material vítreo. A transição vítrea corresponde à fase amorfa sólida caracterizada por apresentar mudanças bruscas em algumas propriedades termodinâmicas como calor específico e coeficiente de expansão. A

temperatura em que ocorre este fenômeno é denominada de temperatura de transição vítrea (T_g). [41, 42]

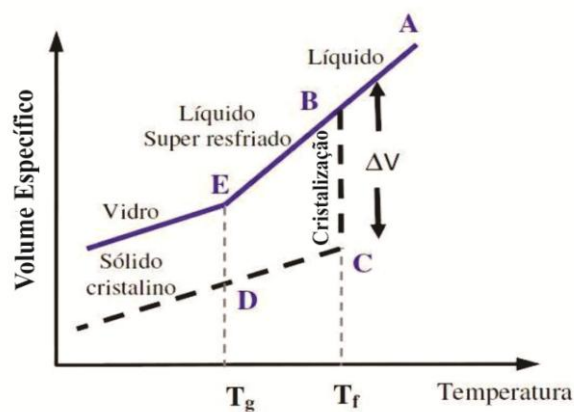
Figura 11 – Arranjos bidimensionais, (a) de uma rede cristalina e (b) da rede de um vidro.



Fonte: Alves, 2001.

Para termos um melhor entendimento do fenômeno de transição vítrea, a análise de algumas propriedades físicas ou termodinâmicas deve ser realizada. A figura 12 mostra o comportamento de uma destas propriedades, o volume específico, em função da temperatura, comparando um material amorfo e um sólido cristalino.

Figura 12 – Volume específico em função da temperatura a partir da fase líquida passando para a fase sólida.



Fonte: Zarzycki, 1991.

Na interpretação da figura acima, temos inicialmente um líquido à temperatura elevada, que é resfriado do ponto A ao ponto B e apresenta, conseqüentemente, uma diminuição no seu volume. Em B, dois fenômenos podem ocorrer com o material, se sua temperatura continua a ser reduzida. No primeiro deles, ao atingir a sua temperatura de fusão (T_f), o meio reduz drasticamente seu volume e se solidifica formando um material cristalino. Caso, isto não ocorra, o líquido passa por um estado de super-resfriamento, apresentando uma taxa de redução de volume mais lenta que no processo de cristalização e aumentando sua viscosidade até atingir sua temperatura de transição vítrea (T_f). A partir deste ponto (E), o meio se “solidifica”, formando o vidro.

Além das características apresentadas acima, os vidros apresentam outras propriedades importantes tais como: não possuem ponto de fusão definido, não são estáveis a altas temperaturas, são maus condutores de calor e eletricidade. Outra característica importante é que os vidros são bem mais fáceis de produzir do que os cristais, que necessitam de técnicas mais rigorosas para sua produção.

3.1.2 Vidros Teluretos: propriedades e aplicações

Os vidros teluretos começaram a ser estudados na década de 70 a partir da busca pelo desenvolvimento de materiais que pudessem ter algum tipo de aplicação em dispositivos acústico-ópticos [43]. Porém, é na década de 80 que os vidros teluretos ganham lugar como matriz hospedeira promissora ao se desenvolver dispositivos ópticos tais como fibras, amplificadores e lasers dopados a altas concentrações de Érbio [44]. Desde então, diversos estudos e variadas aplicações levaram a identificação de muitas propriedades dos vidros a base de óxido de telúrio.

Estes vidros apresentam baixa temperatura de fusão, resistência à corrosão, ótima estabilidade térmica, ampla faixa de transmitância, entre 0,4 e 6 μm , alto índice de refração, alta solubilidade para íons terra raras e a mais baixa energia de fônon (cerca de 700 cm^{-1}) entre os vidros óxidos. Além destas propriedades, alguns sistemas de vidros teluretos podem apresentar geração de segundo harmônico, quando sujeitos a radiação muito intensa [45, 46] e respostas ópticas não lineares de terceira ordem bastante elevadas [47], maiores, inclusive que os vidros silicatos e boratos [37].

O número de aplicações tecnológicas que exploram as propriedades físicas destes vidros também vem crescendo bastante, desde o desenvolvimento de sensores de temperatura [48], chaves ópticas [22], até em equipamentos para utilização nas áreas de medicina [37] e telecomunicações [49].

3.2 Vitrocerâmicas

Quando um vidro é submetido a algum tipo de tratamento térmico pode ocorrer à formação de pequenos cristais na matriz vítrea. Este novo material, parcialmente cristalizado, é denominado de vitrocerâmica [22, 48, 50]. Podemos então definir um vitrocerâmico como um sólido policristalino obtido a partir da cristalização controlada de vidros. Esta cristalização controlada envolve dois processos, denominados de nucleação e cristalização. Na nucleação ocorre a formação de pequenos núcleos de fases cristalinas, enquanto que a cristalização corresponde ao crescimento destas na matriz vítrea. Ambos os processos são importantes e, para obter novos materiais cujas propriedades mecânicas, químicas ou elétricas são superiores aos vidros originais, os parâmetros de nucleação e cristalização devem ser determinados de modo a se obter a microestrutura desejada.

Embora os vidros sejam materiais conhecidos desde tempos remotos, os vitrocerâmicos foram descobertos apenas no final da década de 50 por Donald Stookey, ao deixar as lentes de um par de óculos sob aquecimento durante horas. As lentes ficaram opacas transformando-se num material completamente cristalizado e bem mais resistente. Desde então materiais vitrocerâmicos vem sendo estudados e aplicados em diversos ramos científicos tecnológicos [5, 51 - 53]. Nos últimos anos, muitos materiais vitrocerâmicos a base de vidros vêm sendo desenvolvidos e suas propriedades físicas e químicas analisadas por diversas técnicas tais como difração de raios-X, espectroscopias de absorção e emissão, análise térmica diferencial (DTA), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, dentre muitas outras, com o objetivo de se estabelecer algum tipo de aplicação tecnológica.

Em particular, devido às suas propriedades químicas, físicas, elétricas e mecânicas, vitrocerâmicas a base de vidros teluretos dopados de íons de terras raras vêm ganhando posição de destaque em comparação com outros materiais vitrocerâmicos construídos a partir de outras matrizes vítreas, como fosfatos, boratos e silicatos [54]. Os vidros teluretos são bastante estudados por apresentar, excelente janela de transparência, alto índice de refração,

baixa energia de fônon, natureza não higroscópica e baixa temperatura de fusão [55-57]. Estes materiais também apresentam propriedades espectrais que permitem aplicação no desenvolvimento de dispositivos luminescentes, por exemplo, sistemas vítreos a base de telúrio possuem grande potencial para emissão laser em 0,62 μm [58] e são materiais promissores no desenvolvimento de dispositivos ópticos como displays, sensores de infravermelho, fontes de radiação de infravermelho e dispositivo para detecção [4, 52, 59, 60].

3.2.1 Preparação de vitrocerâmicas

A preparação de uma vitrocerâmica se dá a partir de um vidro previamente produzido, como por exemplo, o método de fusão e resfriamento. Esta matriz vítrea é submetida a tratamento térmico, isto é, submetida a altas temperaturas e mantida, assim, por algum período de tempo. Durante o tratamento térmico ocorre o processo de cristalização controlada que envolve duas etapas, a nucleação e o crescimento de cristais.

Na etapa de nucleação ocorre a formação de pequenos núcleos cristalinos. Esta etapa está relacionada ao constante movimento e vibração dos átomos que ao receberem energia térmica podem se aproximar e, conseqüentemente, se agrupar formando estes núcleos. Por outro lado, na etapa de crescimento de cristais, os núcleos aumentam de tamanho, mesmo quando o material é submetido a temperaturas diferentes daquelas utilizadas na etapa de nucleação. Deste modo, controlando o tempo na temperatura de nucleação, pode-se controlar o número de cristais e, em contra partida, controlando o tempo de tratamento e a temperatura de crescimento, pode-se controlar o tamanho dos grãos cristalinos e a fração de fase cristalina produzida. Por este motivo, denomina-se este processo de *cristalização controlada*. [61]

3.2.2 Propriedades e aplicações das vitrocerâmicas

Materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, constituídos por uma combinação de metais e não metais, que apresentam ligações iônicas e covalentes possuindo alta temperatura de fusão, boa estabilidade química e mecânica, e ainda são bons isolantes elétricos e térmicos. Em geral, estes materiais são de baixo custo de produção e bastantes resistentes a corrosão e a temperaturas elevadas. Por estes motivos, diversas aplicações empregam materiais vitrocerâmicos. Na indústria de equipamentos para uso doméstico são usados em modernos fogões elétricos. No campo da medicina, podem substituir ossos humanos, como dentes artificiais, etc. Na área da fotônica, vitrocerâmicas são usadas para

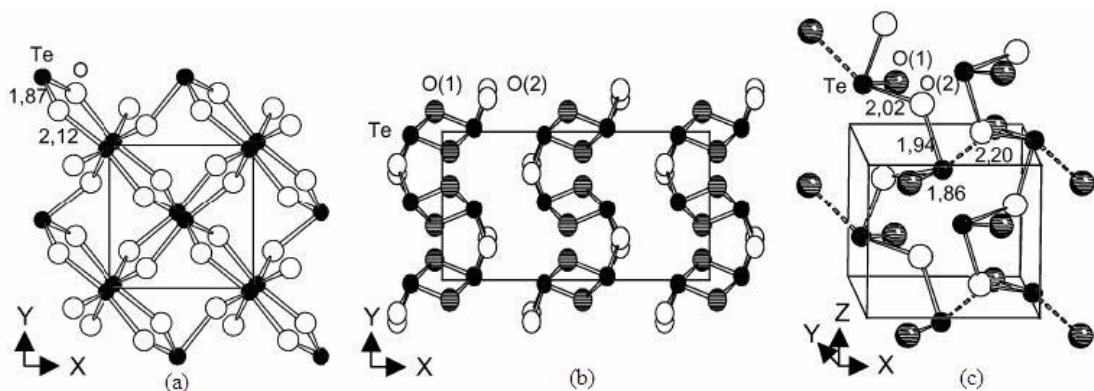
integrar sistemas ópticos e optoeletrônicos, tais como guias de onda, chaves ópticas, etc. [62, 63].

3.2.3 Vitrocerâmicas a base de vidros teluretos no sistema $\text{TeO}_2 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$

Vitrocerâmicas a base de vidros teluretos visando aplicações ópticas vêm sendo estudadas com frequência nos últimos anos, em virtude das propriedades ópticas não lineares apresentadas por estes materiais, tais como geração de segundo e terceiro harmônico [64, 65]. Algumas destas propriedades ópticas estão intimamente associadas à rede cristalina formada nestas matrizes [66].

Em particular, o TeO_2 em condições de pressão ambiente se apresenta sob a forma paratelueto ($\alpha\text{-TeO}_2$) [67] e também na forma telureto ($\beta\text{-TeO}_2$) [68]. Outras fases como $\delta\text{-TeO}_2$ e $\gamma\text{-TeO}_2$ foram descobertas recentemente [69, 70]. A figura 13 ilustra um esquema simplificado de algumas destas fases.

Figura 13 – Projeção bidimensional da rede (a) $\alpha\text{-TeO}_2$ e (b) $\beta\text{-TeO}_2$; (c) Estrutura espacial da rede $\gamma\text{-TeO}_2$.



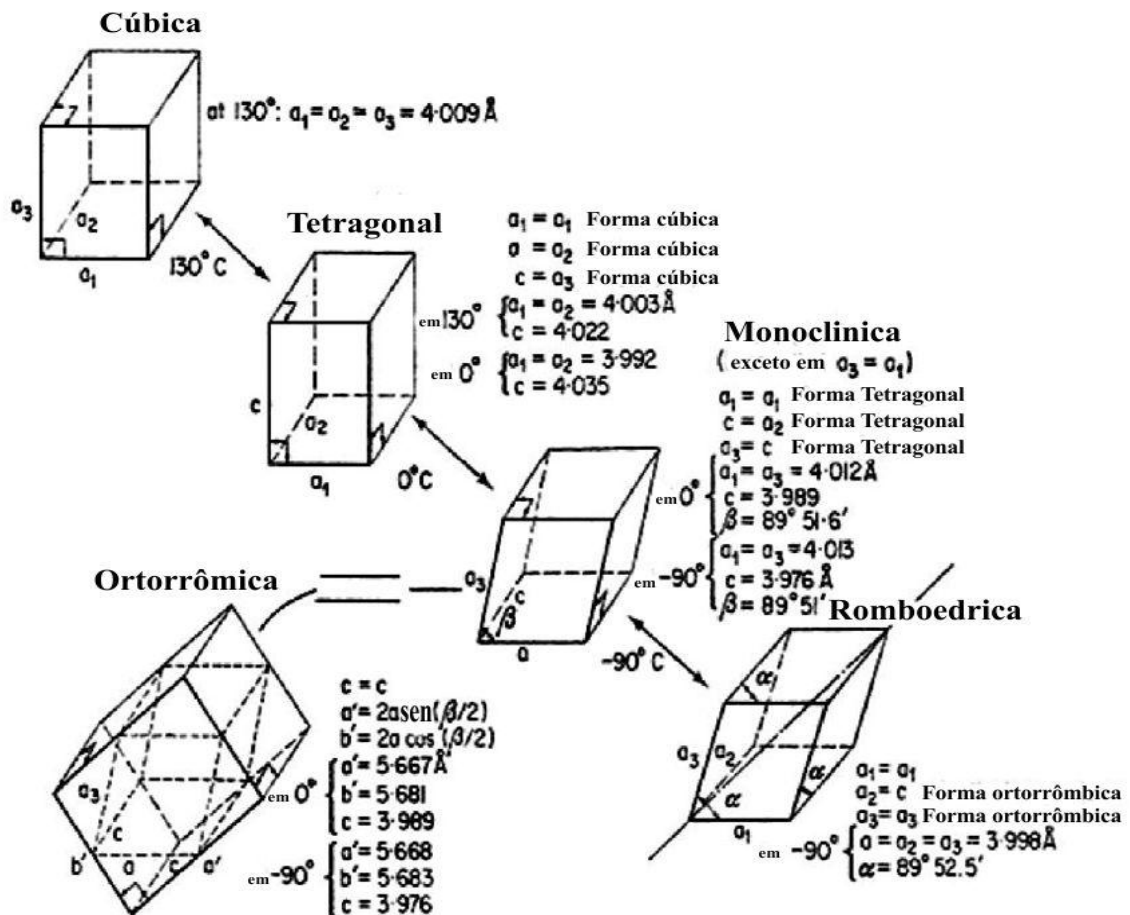
Fonte: Matos, 2012.

Desde a descoberta das primeiras vitrocerâmicas, muitos sistemas vítreos foram investigados tal que estudos sobre a formação de fases cristalinas permitiu o aperfeiçoamento da precipitação controlada de determinadas fases bem como o melhoramento da transparência óptica destes materiais. No sistema $\text{TeO}_2 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ temos por finalidade obter vitrocerâmicas contendo nanocristais de titanato de bário (BaTiO_3) para aplicações fotônicas.

Os cristais de titanato de bário apresentam características peculiares, pois possuem vasta aplicação por causa de sua excelente estabilidade química e mecânica e, é claro, por ser facilmente obtido por métodos convencionais de síntese [72]. Do ponto de vista estrutural o BaTiO_3 apresenta quatro fases cristalinas, a fase cúbica estável a temperaturas acima de 130°C , a fase tetragonal estável entre 5 e 130°C , a ortorrômbica estável entre -90 e 5°C e a romboedrica ocorrendo abaixo dos -90°C [72, 73]. A figura 14 abaixo mostra estas fases.

As propriedades apresentadas pelos cristais de titanato de bário permitem diversas aplicações tecnológicas. Por isso, um grande número de trabalhos vem sendo desenvolvidos buscando a obtenção de nanopartículas de BaTiO_3 para possíveis aplicações, tais como, sensores de infravermelho, dispositivos eletro-ópticos, sensores de umidade, termistores com coeficiente positivo de temperatura, etc. [74]

Figura 14 – Estruturas cristalinas do Titanato de Bário.



3.3 Técnicas de caracterização de vitrocerâmicas

Neste trabalho caracterizamos vitrocerâmicas a base de vidros teluretos estruturalmente por meio da técnica de difração de raios X e espectroscopicamente através das técnicas de absorção óptica e de fotoluminescência. A seguir são descritas detalhadamente essas técnicas de caracterização.

3.3.1 Difração de raios X

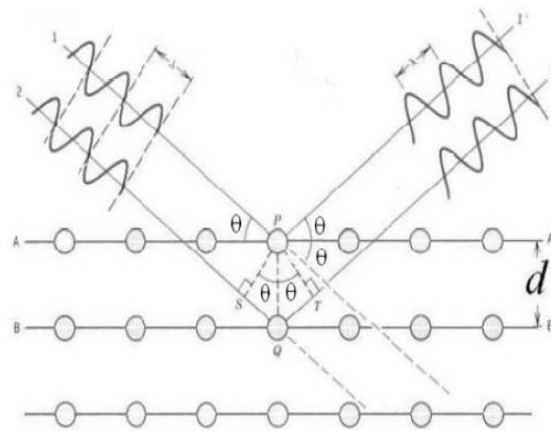
A difração de raios X é uma técnica utilizada para a caracterização da estrutura cristalina de materiais sólidos. Esta técnica foi desenvolvida a partir da descoberta dos raios X, por Wilhelm Konrad Roentgen em 1895, e da observação, feita em 1912 por Max Von Laue, ao utilizar uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Neste trabalho, Von Laue percebeu que era possível realizar difração com os raios X, que na verdade é um tipo de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da ordem de 10^{-10} nm.

A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização de materiais sólidos mais utilizadas, podendo ser aplicada para a identificação de compostos de uma amostra cristalina que pode ser um sólido, um pó, etc. Seu princípio básico de funcionamento é o fenômeno de interferência óptica que pode ocorrer quando uma radiação monocromática passa através da abertura de uma fenda de dimensão comparável ao comprimento de onda de radiação. A formação deste padrão de interferência satisfaz uma relação matemática, conhecida como Lei de Bragg. Assim quando um feixe monocromático de comprimento de onda λ incide em um cristal formando um ângulo θ , a diferença de caminho óptico entre planos da rede do cristal pode ser expressa por [75]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad 15$$

onde d é a distância entre os planos na rede e n é a ordem de difração. A figura 15 ilustra uma radiação monocromática de comprimento de onda λ incidindo numa rede cristalina. Os raios 1 e 2 de comprimento de onda λ incidem nos planos A e B nos pontos P e Q respectivamente fazendo um ângulo θ . A distância entre os planos A e B é igual d . Note que os raios são refletidos pelo mesmo ângulo θ e também com o mesmo comprimento de onda verificando-se assim a lei de reflexão.

Figura 15 – Rede cristalina sob a condição de Bragg.



Fonte: Matos, 2012.

É possível fazer medidas de difração de raios X usando três diferentes métodos, o método de Laue, o método de rotação e o método do pó. A diferença entre eles se dá na geometria de cada método. Aqui comentamos brevemente sobre o método do pó, por ser o método utilizado neste trabalho.

O método do pó é uma poderosa técnica que permite determinar algumas características físicas e químicas de materiais sólidos. As aplicações deste método viabilizam a identificação de fases cristalinas, bem como sua quantificação. Esta técnica pode fornecer, também, outras informações importantes sobre o meio analisado, tais como sua textura cristalográfica e o tamanho de cristalitos. Outra importante característica é que este método pode ser utilizado para analisar amostras de substância sólidas bem distintas, como cerâmicas, polímeros, vidros, filmes, etc. Nesta dissertação, utilizamos a técnica de difração de Raios X, pelo método de pó, para identificar as diferentes fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas estudadas.

3.3.2 Absorção óptica

Ao expor certos materiais à radiação eletromagnética, estes podem absorver parte da energia da radiação e transferi-la para os constituintes da matéria, tais como átomos, moléculas e íons. Os materiais, em geral, apresentam um comportamento particular frente a uma excitação óptica, sendo, por este motivo, possível caracterizá-los por meio de sua absorção em diferentes faixas do espectro eletromagnético.

Ao incidirmos um feixe de luz em um meio material, se o feixe possui inicialmente intensidade I_0 , ao passar pela amostra esta intensidade é modificada, de tal forma que a intensidade I do feixe transmitido é distinta à incidente. Esta modificação pode ocorrer devido à absorção da luz e também a outros processos ópticos, tais como emissão, reflexão e espalhamento.

O processo de absorção óptica pode ser observado quando ocorrem transições entre níveis eletrônicos de certos materiais. Para que isto aconteça, é necessário que a energia absorvida seja igual à diferença de energia entre os níveis eletrônicos do meio. Esta energia é expressa por

$$E_2 - E_1 = h\nu, \quad 16$$

onde E_1 e E_2 são as energias do estado fundamental e excitado respectivamente, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação.

De uma forma simplificada, pode-se descrever o processo de absorção pela lei de Lambert-Beer. Considere inicialmente que um campo óptico se propaga por um meio material ao longo de um eixo x . Devido à interação entre o campo e o meio, a intensidade do campo é modificada ao longo desta propagação, tal que

$$\frac{dI}{dx} = -\gamma I \quad 17$$

onde dI é a variação infinitesimal da intensidade devido à propagação deste feixe por uma porção de espessura infinitesimal dx da amostra. Ao se resolver a equação diferencial acima, obtém-se que

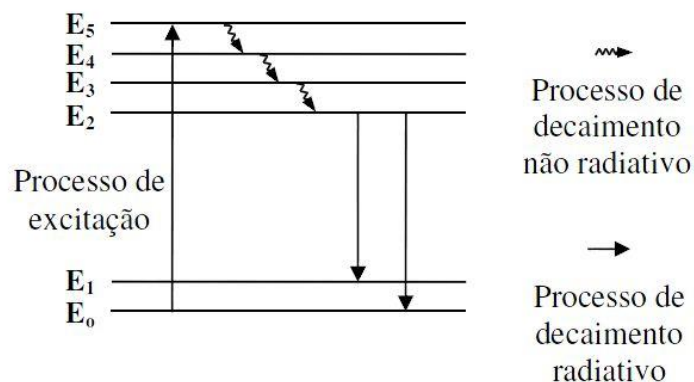
$$I = I_0 e^{-\gamma x} \quad 18$$

onde, I_0 é a intensidade de luz incidente na amostra; α é o coeficiente de absorção óptica e geralmente é expresso como $\alpha = \epsilon C$, onde ϵ é o coeficiente de absorção molar e C é a concentração em mol/litro. Esta equação é conhecida como a lei de Lambert-Beer. É comum em medidas experimentais de absorção óptica usando um espectrofotômetro, encontrar o termo *Absorbância* que é definido como $\log(I_0/I)$ [13].

3.3.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência ou simplesmente luminescência, semelhantemente ao processo de absorção, ocorre a partir da absorção de energia de certos materiais quando excitados por alguma fonte de luz e em seguida emite radiação com mesma energia ou não, sendo que o comprimento de onda da radiação emitida é característico deste material. A luminescência não acontece de modo isolado numa amostra excitada opticamente. Neste processo, o decaimento energético de um nível excitado a um mais baixo pode ocorrer de forma radiativa, no caso emitindo luz, ou não radiativa, emitindo fônons. A figura 16 mostra um esquema simples de um processo de excitação e emissão de um material. Ela ilustra o processo de excitação do nível fundamental E_0 ao nível excitado E_5 e também processos de decaimento para outros níveis intermediários e o fundamental. Vemos que neste exemplo o material ao absorver luz passa para seu nível mais energético e logo em seguida decai não radiativamente para os estados E_4 , E_3 e E_2 seguidamente podendo decair de forma radiativa para o estado E_1 ou para seu estado fundamental.

Figura 16 – Níveis de energia para um material qualquer.



Fonte: Martins, 2009.

As técnicas de absorção e de fotoluminescência são bastante empregadas para a caracterização espectroscópica de materiais. Com estas técnicas podemos visualizar a partir dos espectros de absorção e emissão bandas ou picos que podem ser associados a alguma transição eletrônica características de um íon ou elemento químico presente numa composição, tal como uma solução, uma matriz vítrea, uma cerâmica, um polímero, etc. Neste trabalho usamos estas técnicas para identificar as possíveis bandas de absorção ou emissão de vitrocerâmicas dopadas com dois íons terras raras: Érbio e Európio.

4 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE VITROCERÂMICAS BASEADAS EM VIDROS $\text{TeO}_2 - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ DOPADAS COM ÍONS DE ÉRBIO E EURÓPIO

4.1 Introdução

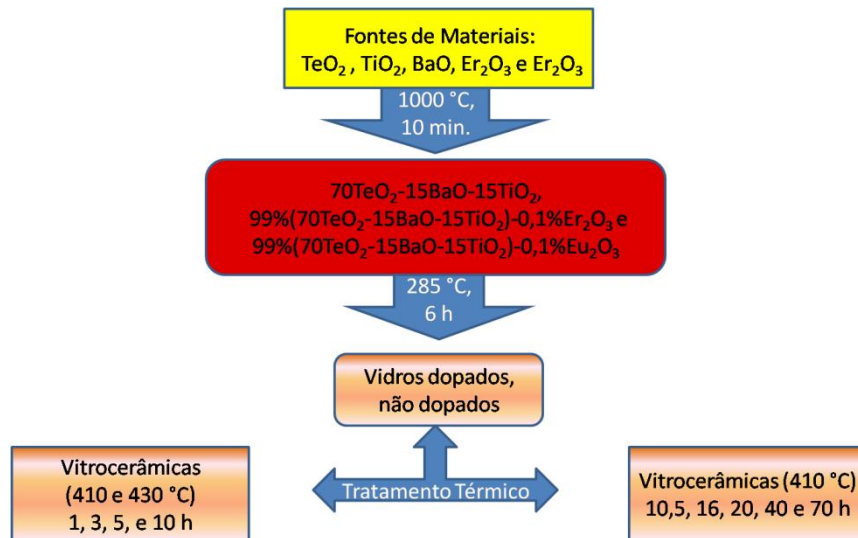
Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos na realização desta dissertação. Inicialmente, mostramos o processo de síntese das amostras de vitrocerâmicas a base de vidros teluretos, bem como dos vidros precursores. Os resultados obtidos nas caracterizações estrutural e espectroscópicas destes sistemas serão expostos e discutidos nas seções e subseções que se seguem.

4.2 Síntese das vitrocerâmicas

A síntese e parte da caracterização estrutural dos materiais investigados nesta dissertação foi realizada pelo Grupo de Química de Materiais, do Departamento de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas – MG, no Campus Poços de Caldas em Poços de Caldas - MG, liderado pelo professor Gael Y. Poirier. Foi utilizado o método convencional de síntese a partir dos reagentes TeO_2 , TiO_2 , BaO , Er_2O_3 e Eu_2O_3 da Aldrich. Estes reagentes, em forma de pó, foram misturados em um almofariz de ágata e em seguida transferidos para um cadinho de platina ao qual foram fundidos a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de aproximadamente 10 minutos. Após este processo, o material fundido foi vertido em molde de aço inoxidável a uma temperatura de $285\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida por um intervalo de tempo de 6 horas com o objetivo de minimizar o estresse mecânico oriundo do gradiente de temperatura ao ser resfriado. Foram produzidas duas categorias de amostras vítreas, aquelas sem dopagem e aquelas dopadas com íons de Érbio e Európio, cujas respectivas composições são $70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2$, $99,9\%(70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2) - 0,1\% \text{Er}_2\text{O}_3$ e $99,9\%(70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2) - 0,1\% \text{Eu}_2\text{O}_3$. As vitrocerâmicas foram obtidas submetendo-se estas matrizes a dois tipos de tratamentos térmicos, cujas etapas são detalhadas a seguir. No primeiro destes, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de etapa única, sendo mantidas a uma temperatura de $410\text{ }^\circ\text{C}$ por períodos de tempo de 10 horas e 30 minutos, 16 horas, 20 horas, 40 horas e 70 horas. No segundo método, foi utilizado um tratamento térmico de duas etapas, onde inicialmente amostras foram submetidas a uma temperatura de $410\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora e em seguida esta temperatura foi elevada para $430\text{ }^\circ\text{C}$, por intervalos de tempos de 1 hora, 3

horas, 5 horas e 10 horas. A figura a seguir ilustra todo este processo e também o processo de formação de uma vitrocerâmica.

Figura 17 – Esquema ilustrativo do processo de formação de vitrocerâmicas.



Fonte: Autor, 2013.

4.3 Caracterização estrutural

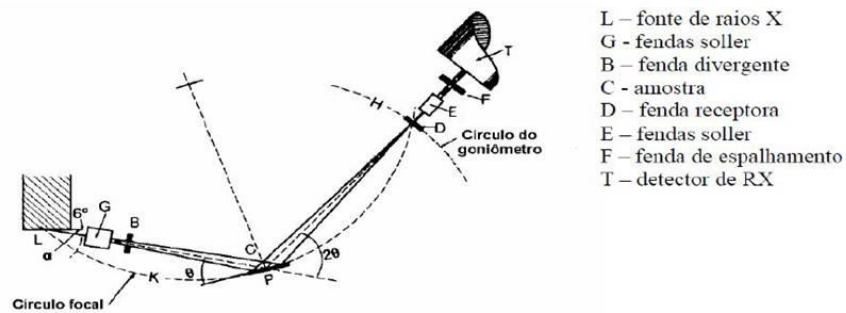
4.3.1 Introdução

As medidas de difração de raios-X foram realizadas de forma independente pelos grupos de UNIFAL e da UFAL, objetivando a obtenção de informações distintas acerca da estrutura cristalina formada nestes materiais. Em Alfenas, as medidas de difração de raios-X usando o método de pó foram realizadas utilizando amostras pulverizadas, enquanto que na UFAL, também pelo mesmo método, as amostras foram analisadas na forma volumétrica, isto é, o próprio vidro que chamamos aqui de forma "bulk". Enquanto que na primeira forma a resposta da difração é uma média que envolve as fases formadas em todo o meio, o método empregado na UFAL nos dá informações principalmente das fases formadas próximas à superfície do material.

Na UFAL, as medidas foram feitas num difratômetro XRD6000 da Shimadzu, no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais (LCMMat) do Grupo de Óptica e Materiais (OPTMA). O equipamento constituído por um tubo de raios-X de cobre emite

radiação de comprimento de onda $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (Angstrom) e funciona de acordo com o arranjo geométrico de Bragg-Brentano mostrado na figura abaixo:

Figura 18 – Esquema ilustrativo da geometria de Bragg-Brentano empregue no XRD.



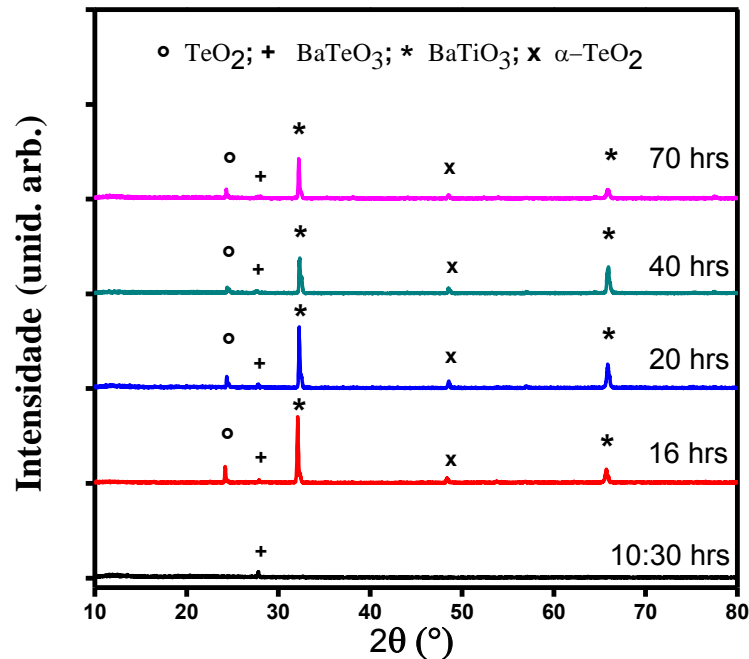
Fonte: Matos, 2012.

Na realização destas medidas, foi utilizado um conjunto de fendas com as seguintes espessuras: fenda divergente de 1 mm, receptora de 0,15 mm e espalhamento de 1 mm. A faixa de varredura foi entre 10 e 80°, com um passo angular de 0,02°. Realizamos as medidas usando um porta-amostra rotatório com o intuito de minimizar os efeitos de algum tipo de orientação preferencial dos cristais na matriz vítrea.

4.3.2 Resultado e discussões

As figuras abaixo mostram os padrões de difração de raios X de vitrocerâmicas não dopadas, com composição $70\text{TeO}_2 - 15\text{BaO} - 15\text{TiO}_2$ (TiBaTe) tratadas termicamente em etapa única, 410 °C para diferentes tempos, e em duas etapas, 410 °C por 1 hora e 430 °C por 1, 3, 5 e 10 horas. A figura 19 mostra as várias fases cristalinas presentes nas amostras tratadas em etapa única, na sua forma "bulk". Destacamos a existência das fases TeO_2 (24, 28°), BaTeO_3 (27, 64°), BaTiO_3 (32, 15 e 65,8°) e a fase $\alpha\text{-TeO}_2$ (48, 50°). Verificamos que TeO_2 está presente em todas as vitrocerâmicas, sendo mais intensa na amostra de 10h e 30min. Destacamos ainda a acentuada intensidade do pico em 32,15° associado a BaTiO_3 nas vitrocerâmicas de 16, 20, 40 e 70h.

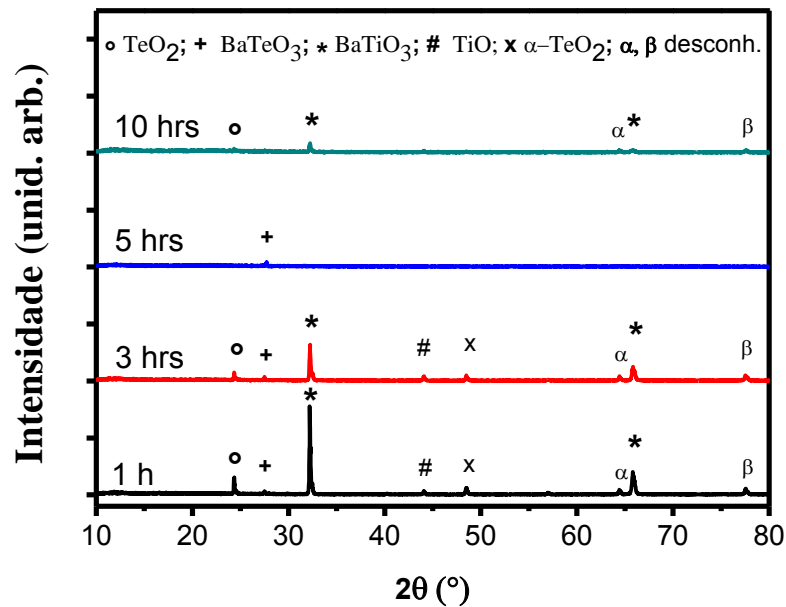
Figura 19 – Padrão de difração de raios X para amostras de vitrocerâmicas não dopadas tratadas a 410 °C por diferentes tempos em forma ‘bulk’.



Fonte: Autor, 2013.

Por outro lado, as vitrocerâmicas produzidas por tratamentos térmicos de duas etapas, nas medidas realizadas em sua forma "bulk", além das fases cristalinas apresentadas pela vitrocerâmicas feitas em uma única etapa de tratamento, apresentaram, também, outras fases distintas, como podemos ver na figura 20. Do padrão de difração, identificamos o óxido de titânio TiO, associado ao pico em 43,9°, e mais dois picos, um em 64,8° associado a fase α e outro em 77,5° correspondente a β , que não conseguimos identificar até o presente momento. Destacamos aqui que somente a vitrocerâmica tratada por 5 horas na segunda etapa não apresentou a fase de Titanato de Bário, observando-se apenas a fase correspondente ao BaTeO₃. Notamos também que para a vitrocerâmica tratada por apenas 1 hora na segunda etapa, a fase de titanato de Bário se apresenta em maior quantidade dentre os outros vidros cristalizados.

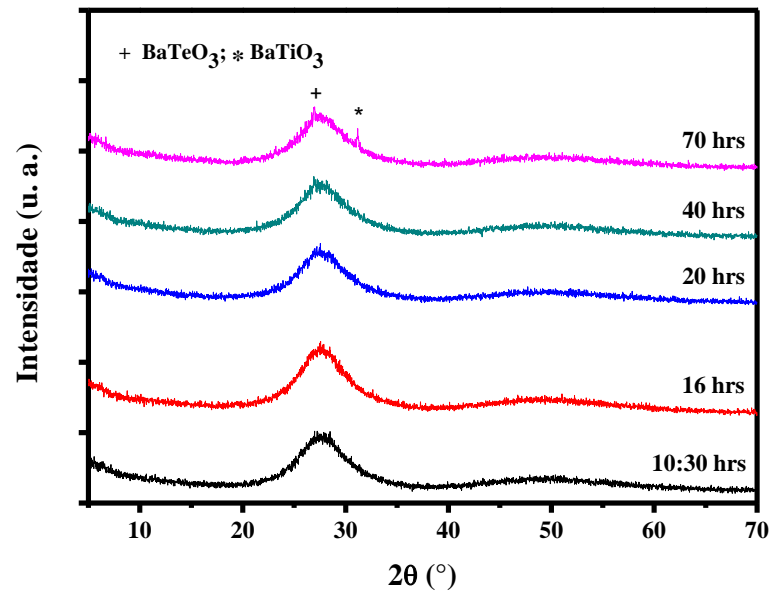
Figura 20 – Padrão de difração de raios X para amostras de vitrocerâmicas não dopadas tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por diferentes tempos em forma ‘bulk’.



Fonte: Autor, 2013.

É importante destacar que os picos encontrados em nossos resultados se encontram deslocados por aproximadamente 1° quando comparados com resultados extraídos de vitrocerâmicas em forma de pó. A figura abaixo mostra medidas de difração de raios-X de vitrocerâmicas em forma de pó produzidas pelo grupo do professor Gael Poirier. Tais vitrocerâmicas possuem a mesma composição e tratamento térmico que as vitrocerâmicas na forma de "bulk" estudadas aqui. Nesta figura apenas as fases correspondente a BaTeO_3 e BaTiO_3 se encontram presentes, identificadas pelos picos em torno de $27,0^\circ$ e $31,2^\circ$ respectivamente. Como podemos notar o pico associado ao titanato de Bário no "bulk" é de $32,1^\circ$ deslocado aproximadamente de 1° . Este deslocamento pode ser atribuído ao desnível entre a superfície do "bulk" e o porta amostras que utilizamos. A posição real dos picos é obtida tomando esta diferença como correção e também comparando com dados cristalográficos e outros resultados da literatura.

Figura 21 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas não dopadas em forma de pó tratadas a 410 °C por diferentes tempos.



Fonte: Matos, 2012.

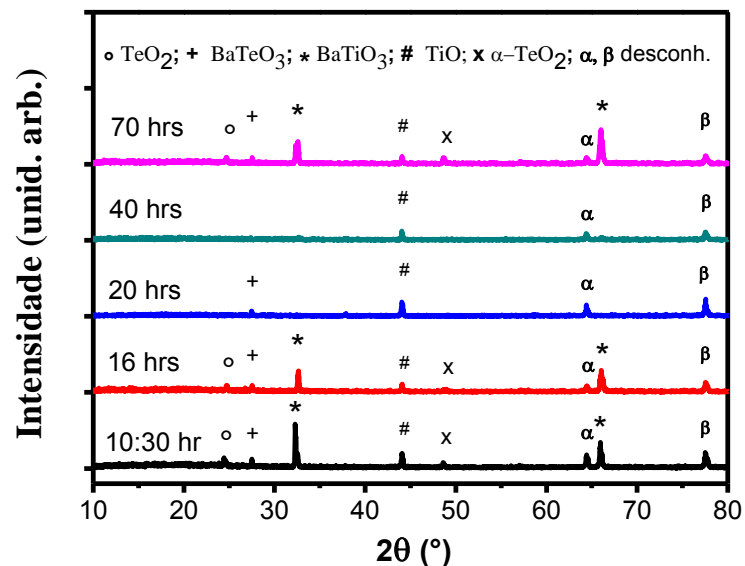
Verificamos que quando comparado os difratômetros das amostras em bulk e em pó, os resultados dados pelo "bulk" nos dá informações a mais sobre as fases cristalinas das vitrocerâmicas. Estas informações sugerem que no processo de cristalização destes materiais houve uma nucleação heterogênea [77], dando origem, desta forma, a fases cristalinas distintas quando em porções diferentes na amostra.

A caracterização estrutural das vitrocerâmicas dopadas com íons de Érbio foi realizada por Israel R. Montoya Matos, por este motivo não mostramos os resultados sobre difração de raios-X neste trabalho, maiores detalhes sobre este estudo pode ser encontrado na referência [71]. A seguir, mostramos em detalhes as medidas de difração de raios-X para as amostras dopadas de Európio de composição 99,9%(70TeO₂ – 15BaO – 15TiO₂) – 0,1% Eu₂O₃ de acordo com os dois tipos de tratamento térmico utilizado na síntese das amostras.

A figura 22 abaixo apresenta as medidas de difração de raios-X para vitrocerâmicas tratadas termicamente a 410 °C por diferentes tempos, na sua forma "bulk". Constatamos a formação de várias fases cristalinas em todas as amostras, além do surgimento de outros picos que não ocorreram para as vitrocerâmicas não dopadas. Observamos o aparecimento da fase

crystalina associadas ao TiO em $43,9^\circ$, o pico em $64,8^\circ$ associado a fase α e em $77,3^\circ$ a fase β , ambas ainda desconhecidas. Verificamos também que estas fases já estão presentes na amostra de 10h e 30min, fato este não observado para a vitrocerâmica não dopada submetida ao mesmo tempo de tratamento. Destacamos ainda, a ausência da fase relacionada ao titanato de bário nas vitrocerâmicas de tempos 20 e 40 horas. Também temos a presença das fases TiO, α e β , sendo que para o tempo de 20 horas os picos de intensidade associados a estas fases são maiores que na vitrocerâmica de 40 horas.

Figura 22 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas dopadas com íons de Európio tratadas a 410°C para diferentes tempos em forma ‘bulk’.

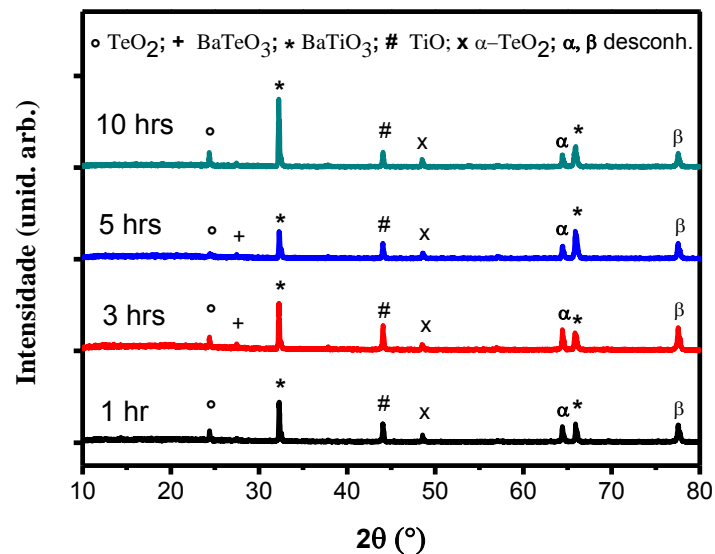


Fonte: Autor, 2013.

Para as amostras dopadas com európio e tratadas por duas etapas de tratamento térmico, as medidas de difração de raios-X são mostradas a seguir. Para estas amostras, temos a presença de novas fases apenas nas vitrocerâmicas de 5 e 10 horas quando comparamos com as amostras não dopadas de correspondentes tempos de tratamento. Na amostra de 5 horas surgem as fases TeO₂, BaTiO₃, TiO, α - TeO₂ e as fases α e β . Enquanto que na amostra de 10 horas as fases TiO e α - TeO₂ são identificadas. Nota-se também que na maioria das vitrocerâmicas dopadas e não dopadas, os picos são mais intensos para o titanato de bário do que para as demais fases cristalinas. É evidente que, para as amostras dopadas de Európio a cristalização do BaTiO₃ é favorecida uma vez que verificamos sua presença em todas as

vitrocerâmicas, seja em sua forma cúbica ($31,2^\circ$) ou em qualquer outra. Contudo, não foi possível determinar as dimensões dos cristais crescidos nestes materiais, tampouco a distância entre estes planos cristalinos.

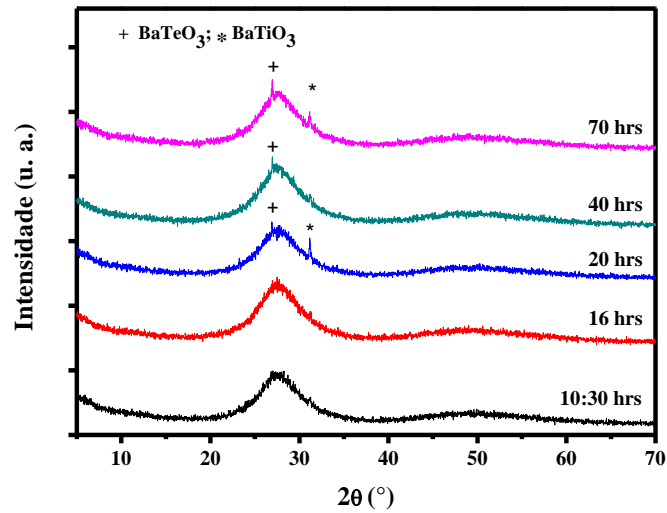
Figura 23 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas dopadas com íons de Európio tratadas a 410°C por 1 hora e a 430°C para diferentes tempos em forma ‘bulk’.



Fonte: Autor, 2013.

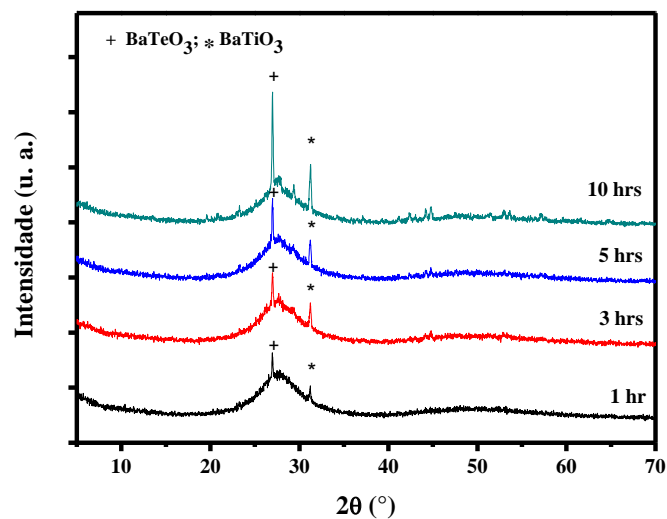
Agora discutimos um pouco a respeito dos padrões de difração de raios X mostrados nas figuras 22 e 23 e os padrões de difração para as vitrocerâmicas na forma de pó mostradas nas figuras 24 e 25 abaixo. Observando os espectros de difração mostrados nas figuras 22 e 24 correspondentes às amostras produzidas por etapa única de tratamento verificamos que a fase correspondente ao titanato de bário surge apenas no interior (forma de pó) das vitrocerâmicas de 20 e 70 horas, sendo mais intensa para a amostra de 20 horas, enquanto que na superfície (bulk) está fase se apresenta nas demais vitrocerâmicas exceto nas de tempos de 20 e 40 horas. Ainda verificamos que a fase associada ao telureto de bário (BaTeO_3) se encontra presente na superfície de quase todas as vitrocerâmicas na forma ‘bulk’ (10,5, 16, 20 e 70 horas) e a partir da amostra de 3 horas na forma de pó. Por outro lado, nas amostras de duas etapas de tratamento, tanto na superfície (bulk) quanto no interior (forma de pó) os difratogramas mostram que a fase BaTiO_3 está presente. Porém a fase BaTeO_3 se mostra em todas as vitrocerâmicas na forma de pó e é mais perceptível nas amostras de 3 e 5 horas na forma ‘bulk’.

Figura 24 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas na forma de pó dopadas com íons de Európio tratadas a 410 °C por diferentes tempos.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 25 – Padrão de difração de raios X de vitrocerâmicas na forma de pó dopadas com íons de Európio tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C para diferentes tempos.



Fonte: Autor, 2013.

4.4 Espectroscopia de absorção

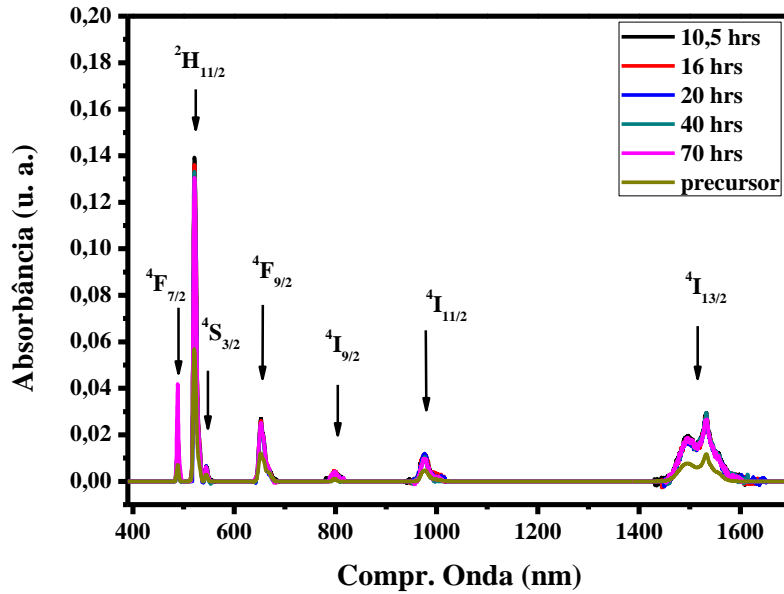
4.4.1 Introdução

Nesta seção falamos sobre as medidas de absorção óptica das vitrocerâmicas e também das amostras precursoras. Tais medidas foram realizadas num espectrofotômetro UV-VIS-NIR modelo UV3600 da Shimadzu. Usamos uma faixa de varredura espectral de 390 a 1700 nm nas vitrocerâmicas dopadas de érbio e 260 a 1700 nm nas vitrocerâmicas dopadas de európio. Realizamos medidas para as amostras de vitrocerâmicas tratadas termicamente a 410 °C para diferentes tempos tanto para as amostras dopadas com Érbio quanto para as dopadas de Európio. As vitrocerâmicas dopadas de Európio tratadas termicamente a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por diferentes tempos possuíam dimensões extremamente pequenas para que pudessem ser usadas no porta-amostra que dispúnhamos. Isto impossibilitou a realização de medidas de absorção para estas amostras e por isto não mostramos algum resultado para este conjunto de vitrocerâmicas.

4.4.2 Resultado e discussão

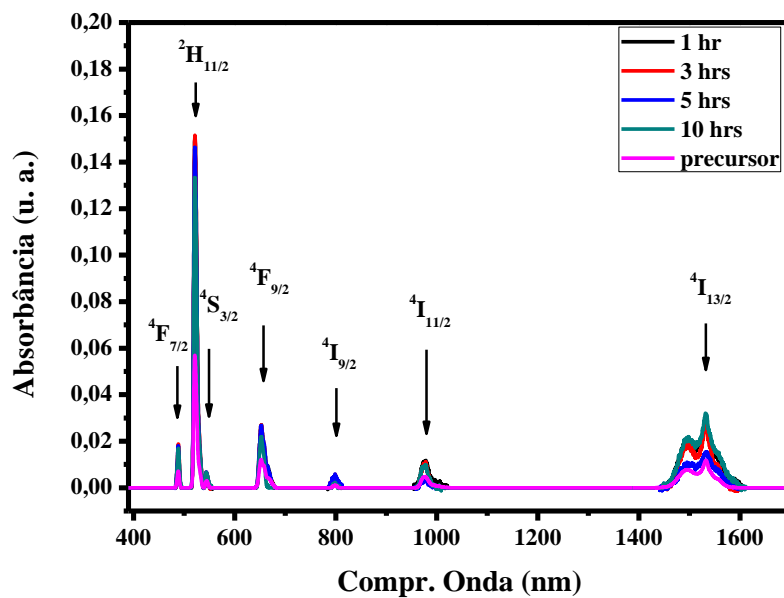
As figuras a seguir apresentam os espectros de absorbância para vitrocerâmicas dopadas com Érbio para os dois tipos de tratamentos térmicos mais o espectro de absorbância para o vidro precursor. A figura 26 apresenta os espectros de absorbância de vitrocerâmicas tratadas a 410 °C. Estes materiais absorvem luz nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho. Na região do visível identificamos bandas de absorção relacionadas às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ em 489 nm, $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ em 521,6 nm, $^4I_{15/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ em 544,8 nm e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ em 653 nm. Para o infravermelho próximo observamos uma banda de absorção associada à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ em 796 nm e na região do infravermelho, duas bandas atribuídas as seguintes transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ em 978 nm e $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$ em 1532 nm. Verificamos que os espectros de absorbância destas vitrocerâmicas são praticamente idênticos, no entanto, não podemos afirmar que são independentes do tempo de tratamento térmico. Devemos destacar que os gráficos apresentados abaixo mostram apenas as bandas de ‘absorção’ dos íons de Er^{3+} , uma vez que descontamos a contribuição da absorbância da matriz hospedeira.

Figura 26 – Espectro de absorvância de vidro precursor e vitrocerâmicas dopadas com íons de Er^{3+} tratadas a $410\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 27 – Espectro de absorvância de vidro precursor e vitrocerâmicas dopadas com íons de Er^{3+} tratadas a $410\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora e a $430\text{ }^\circ\text{C}$ para tempos diferentes.



Fonte: Autor, 2013.

Na figura 27 temos o espectro de absorvância para as amostras tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C e também o espectro do vidro precursor. Verificamos que não há grandes diferenças nestes espectros e da mesma forma como as vitrocerâmicas tratadas a 410 °C estas amostras apresentaram bandas de absorção nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho. Na região do visível os espectros são praticamente idênticos. No entanto, para a região do infravermelho as larguras e intensidades das bandas de absorção diferem um pouco sendo que em particular, para a transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ observamos que as intensidades de absorção das amostras de 3 e 5 horas são menores quando comparadas com a intensidade da amostra de 1 horas. Notamos nos espectros acima que embora o vidro precursor apresente todas as bandas de absorção como as vitrocerâmicas, à intensidade destas bandas são bem menores indicando que este vidro absorve menos luz e, por isto, é pouco eficiente quando comparado às vitrocerâmicas produzidas.

As forças de oscilador e os parâmetros de Judd-Ofelt para estas vitrocerâmicas foram calculados e podem ser encontrados na referência [71]. Foi observado que os valores da força de oscilador experimental apresentada pelas vitrocerâmicas produzidas por etapa única de tratamento (10,5, 16, 20 e 40 horas) foram praticamente iguais quando o erro experimental é levado em conta, sendo estes valores bem próximos dos valores teóricos calculados. Da mesma forma, nas vitrocerâmicas produzidas por duas etapas de tratamento as amostras de 1 e 5 horas apresentaram valores semelhantes para a força de oscilador experimental e ainda o valor encontrado para a vitrocerâmica de 5 horas foi idêntico ao de 70 horas. Por outro lado, os parâmetros de intensidade se apresentaram na ordem $\Omega_2 > \Omega_4 > \Omega_6$ como mostra a tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de Judd-Ofelt para vitrocerâmicas dopadas com íons de Érbio

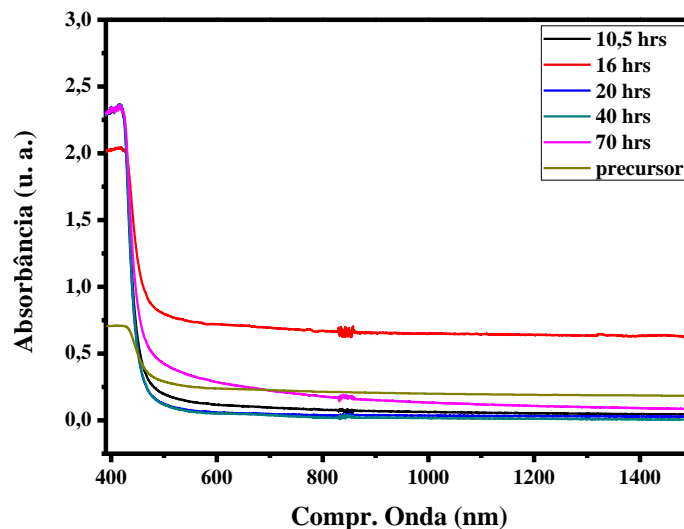
Vitrocerâmica	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_6 (10^{-20} \text{ cm}^2)$
Er:TiBaTe_410 °C_10,5 hrs	8.0±0.8	1.70±0.05	1.80±0.04
Er:TiBaTe_410 °C_16 hrs	7.5±0.7	1.80±0.05	1.80±0.02
Er:TiBaTe_410 °C_20 hrs	7.5±0.7	1.80±0.05	1.80±0.02
Er:TiBaTe_410 °C_40 hrs	7.8±0.7	1.90±0.05	1.90±0.02
Er:TiBaTe_410 °C_70 hrs	8.8±0.2	2.7±0.1	2.40±0.05
Er:TiBaTe_430 °C_1 hr	8.00±0.25	2.30±0.04	2.20±0.04
Er:TiBaTe_430 °C_3 hrs	8.90±0.15	2.70±0.05	2.50±0.03
Er:TiBaTe_430 °C_5 hrs	7.6±0.1	2.20±0.03	2.20±0.02

Fonte: Autor, 2013.

Nesta tabela o valor de Ω_2 é maior do que outros valores relatados em outros trabalhos da literatura referentes a vidros telureto [71].

Apresentamos na figura 28 os espectros de absorbância do vidro precursor e das vitrocerâmicas dopadas com íons de európio tratadas a 410 °C. Verificamos que estas amostras não apresentaram as bandas de absorção características dos íons de európio. Na figura abaixo notamos um ruído em torno de 820 nm que surge devido à mudança de grade do espectrofômetro nesta região.

Figura 28 – Espectro de absorbância do vidro precursor e de vitrocerâmicas dopadas com íons de európio tratadas a 410 °C por diferentes tempos.



Fonte: Autor, 2013.

4.5 Fotoluminescência de vitrocerâmicas dopadas com íons de európio

4.5.1 Introdução

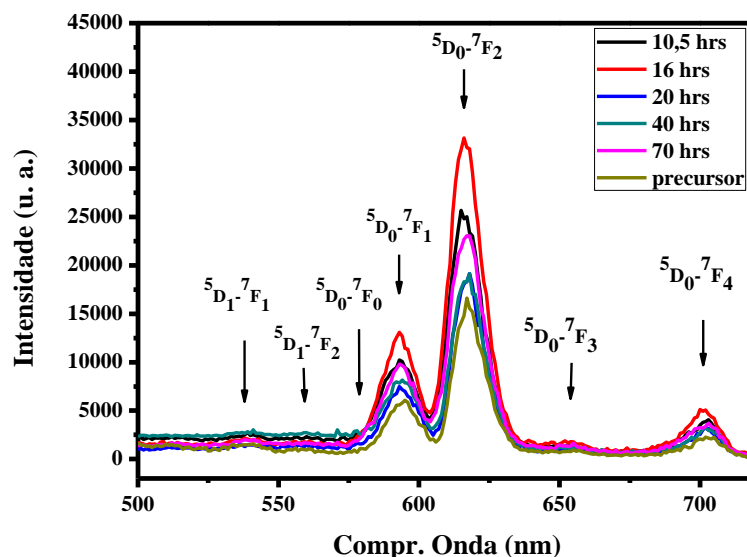
Nesta seção tratamos das medidas de fotoluminescência das amostras de vitrocerâmicas dopadas de európio e tratadas termicamente a 410 °C por diferentes tempos. Estas medidas foram feitas num espectrofluorímetro – fluorolog 3, da Horiba utilizando uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação. As medidas foram realizadas com um comprimento de onda de excitação de 395 nm e uma faixa de análise espectral da fluorescência entre 500 a 720 nm. Nestas medidas usamos uma íris entre a luz incidente da

lâmpada e a amostra com o objetivo de iluminar a mesma área em todas as vitrocerâmicas analisadas, uniformizando o volume de amostra excitado, uma vez que a forma e tamanho das diferentes vitrocerâmicas eram distintos. Como dito anteriormente, as amostras tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por tempos de 1, 3, 5 e 10 horas possuíam dimensões que tornavam difícil sua fixação no porta-amostra utilizado e, desta forma, também impossibilitou que realizássemos medidas de fotoluminescência. Também fizemos medidas para o vidro precursor. Os resultados são mostrados a seguir.

4.5.2 Resultado e discussão

As medidas de fotoluminescência para as vitrocerâmicas dopadas de európio são apresentadas na figura 29. Identificamos para estas medidas algumas bandas de emissão do európio na região do visível associadas às transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ em 539 nm, $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ em 556 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, em 581 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em 593 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 617 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ em 654 nm e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ em 702 nm. No entanto, alguns trabalhos da literatura relatam que certas vitrocerâmicas não apresentam tais transições, como é o caso de Tian et al [78]. Por outro lado, algumas vitrocerâmicas podem ter o aumento ou decréscimo (quenching) da intensidade de emissão com o aumento do tempo de tratamento térmico [52, 78 - 82].

Figura 29 – Espectro de emissão de vitrocerâmicas dopadas com íons de európio tratadas a 410 °C por diferentes tempos.



Em nosso caso verificamos que a intensidade de emissão não varia monotonicamente com o aumento do tempo de tratamento. Notamos ainda que as intensidades de fluorescências obtidas nas vitrocerâmicas tratadas por 10,5, 16 e 70 horas são maiores, enquanto que as de 20 e 40 horas são praticamente iguais. Em princípio, atribuímos as maiores intensidade de luminescência a presença de cristais de titanato de bário (BaTiO_3) nas vitrocerâmicas. Como podemos perceber na figura 22 com exceção das vitrocerâmicas de 20 e 40 horas todas as outras apresentam a fase de titanato de bário, no entanto quando observamos a figura 24 para as amostra em forma de pó esta fase se apresenta nas vitrocerâmicas de tempos de tratamento 20 e 70 horas. Desta forma podemos dizer que os cristais de BaTiO_3 presentes na superfície das vitrocerâmicas pode influenciar significativamente a intensidade de emissão destes materiais.

Na medida de fotoluminescência do vidro precursor verificamos que as bandas de emissão encontradas nas vitrocerâmicas acima estão todas presentes. No entanto, as intensidades destas emissões se mostram bem menores para o vidro precursor, como podemos constatar, por exemplo, observando a intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ que é quase o dobro para as vitrocerâmicas. Isto confirma que a presença de BaTiO_3 contribui para o aumento da eficiência luminescente destes materiais.

4.6 Conversão ascendente de frequência de vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio

4.6.1 Introdução

A conversão ascendente de frequências é um processo observado em muitos sistemas vítreos quando dopados com íons de terras raras. Nesta seção apresentamos um estudo sobre conversão ascendente de frequência em vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio para amostras tratadas a 410 °C por diferentes tempos e também para as amostras tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por diferentes tempos.

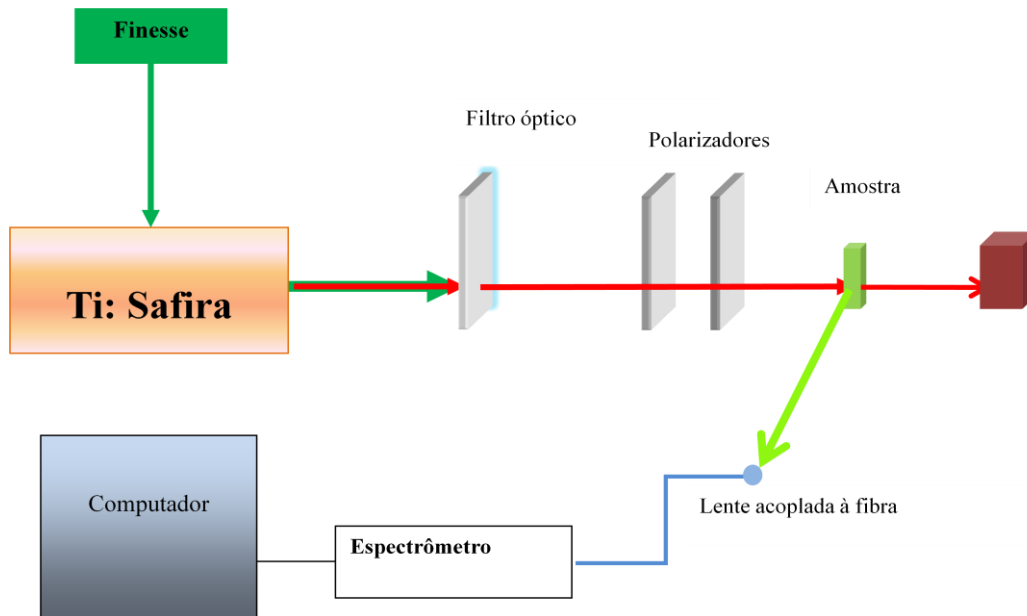
Inicialmente, fizemos medidas de intensidade de fluorescência variando o comprimento de onda de excitação com a finalidade de encontrar o comprimento de onda de excitação mais eficiente, isto é, o comprimento de onda no qual as amostras emitiam luz com maior intensidade. Em seguida realizamos medidas de intensidade de fluorescência variando a potência do feixe de saída mantendo o comprimento de onda fixo. Isto possibilita-nos identificar a quantidade de fótons do laser envolvidos no processo. Por fim apresentamos um

diagrama de níveis de energia com o intuito de indicar quais os possíveis mecanismos que levaram a conversão ascendente de frequências.

4.6.2 Arranjo experimental

Na realização de nossas medidas utilizamos como fonte de excitação um laser de titânio-safira contínuo (Ti: safira) da BRLabs sintonizado no infravermelho. Este laser usava como fonte de bombeamento um laser de estado sólido (Finesse, 6 Watts, Laser Quatum) sintonizado em 532 nm e com potência de bombeamento de 5 Watts. Em nossas medidas a máxima potencia de saída foi 300 mW. A figura a seguir mostra o aparato experimental utilizado, no qual fazemos uso de um filtro óptico para permitir somente a passagem de luz infravermelha e dois polarizadores a fim de variar continuamente a potência de excitação. Também usamos uma lente acoplada a uma fibra óptica para coletar a fluorescência. Esta fluorescência era coletada pela lateral das amostras e transmitida pela fibra até um espectrômetro (Ocean Optic 4000) conectado a um computador para análise.

Figura 30 – Arranjo experimental para medidas de intensidade de fluorescência.

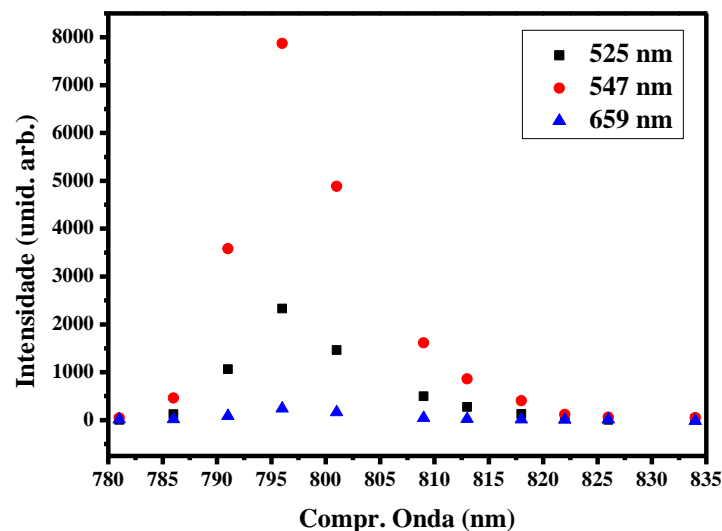


Fonte: Autor, 2013.

4.6.3 Resultado e discussão

Como dito anteriormente, realizamos medidas de intensidade de fluorescência variando o comprimento de excitação mantendo a potência de saída do laser fixa em torno de 200 mW. A princípio, medimos apenas a fluorescência para a vitrocerâmica tratada a 410 °C por 70 horas. Assim a partir dos picos de maiores intensidade para cada medida com comprimento de onda de excitação diferente obtivemos a figura 31. Vemos claramente que o comprimento de onda de excitação que gera a fluorescência mais intensa ocorre em torno de 796 nm.

Figura 31 – Espectros de excitação para emissões em 525 nm (quadrados preto), 547 nm (círculos vermelhos) para a vitrocerâmica tratada a 410 °C por 70 horas.

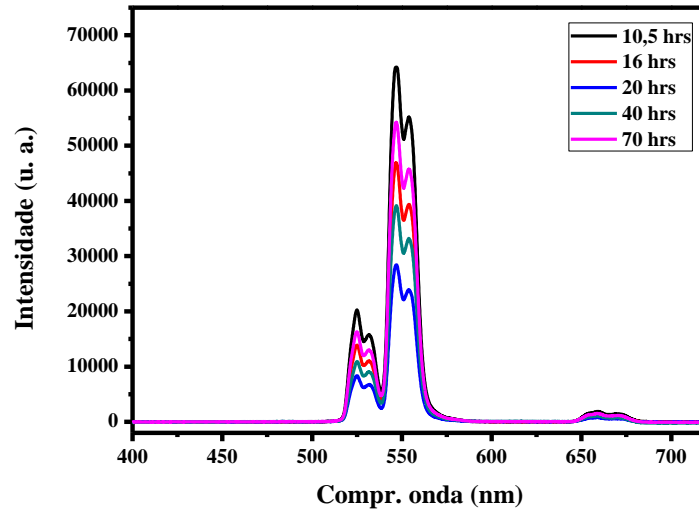


Fonte: Autor, 2013.

Agora, apresentamos os espectros de fluorescência de vitrocerâmicas quando excitadas com radiação de comprimento de onda de 796 nm e potência do laser de 300 mW. Nestes espectros, observamos intensas emissões na região do visível em torno de 525 e 547 nm (verde) e 659 nm (vermelho) associadas às transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ respectivamente. Notamos que, as intensidades de fluorescências mostradas nas figuras 32 e 33 abaixo, aparentemente apresentam alguma dependência com o aumento de tempo de tratamento térmico, contudo não podemos fazer uma comparação destes espectros, uma vez

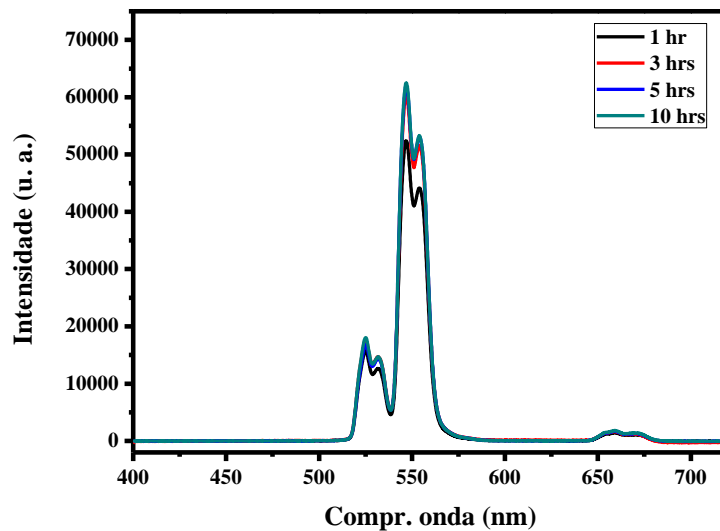
que o volume iluminado nas amostras não eram exatamente igual por causa de suas dimensões diferentes.

Figura 32 – Espectro de fluorescência de vitrocerâmicas tratadas a 410 °C para tempos diferentes.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 33 – Espectro de fluorescência de vitrocerâmicas tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por tempos diferentes com íons de érbio.



Fonte: Autor, 2013.

Os espectros de emissão acima revelam claramente que ocorre o processo de conversão ascendente de frequência ao verificarmos emissões com frequências superiores àquelas que originaram o processo de emissão. Então, para compreendermos melhor o mecanismo responsável por esta conversão, comparamos o espectro de excitação com o quadrado da seção de choque de absorção [11]. Conforme o trabalho de P. Babu et al [83] este procedimento permite identificar se a transferência de energia entre íons pode ocorrer ou não. Nesta comparação, se o espectro de excitação e o quadrado da seção de choque de absorção forem suficientemente parecidos devemos ter que o processo de transferência de energia é predominante. Caso contrário, o processo de absorção sequencial de dois fótons deve ser o mecanismo principal que dá origem ao efeito observado.

Aqui nossa comparação é feita a partir do espectro de excitação dado na figura 29 da vitrocerâmica de 70 horas e também a partir de seu espectro de absorvância dado na figura 26 onde tomamos a banda de absorção atribuída à transição eletrônica $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ por se encontrar numa região semelhante aquela do espectro de excitação observado. A seguir apresentamos o espectro de excitação para as três bandas de emissão observadas e o quadrado da seção de choque. Nas três figuras abaixo, apesar de serem bem semelhantes, podemos verificar que não há uma "perfeita" superposição entre as curvas obtidas a partir do espectro de excitação e do quadrado da seção de choque de absorção, sugerindo que o processo de transferência de energia não é dominante. Desse modo acreditamos que o processo de absorção sequencial de dois fótons deve ser o principal mecanismo responsável pela conversão ascendente de frequência observada.

Figura 34 – Espectro de excitação para a banda de emissão em 525 nm e seção de choque de absorção elevada ao quadrado.

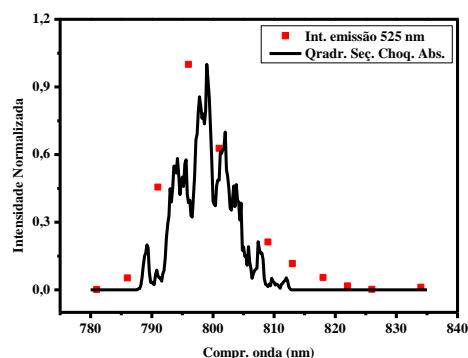
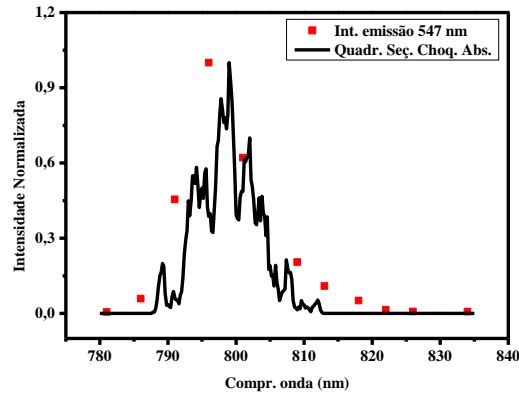
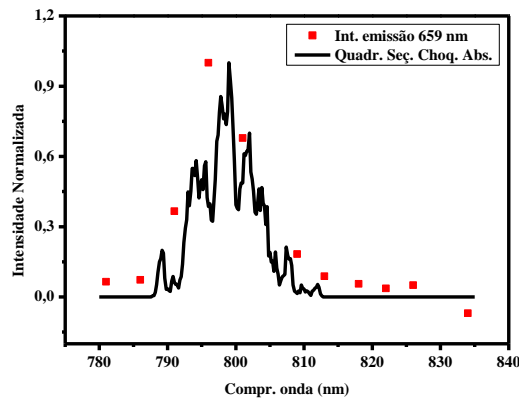


Figura 35 – Espectro de excitação para a banda de emissão em 547 nm e seção de choque de absorção elevada ao quadrado.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 36 – Espectro de excitação para a banda de emissão em 659 nm e seção de choque de absorção elevada ao quadrado.

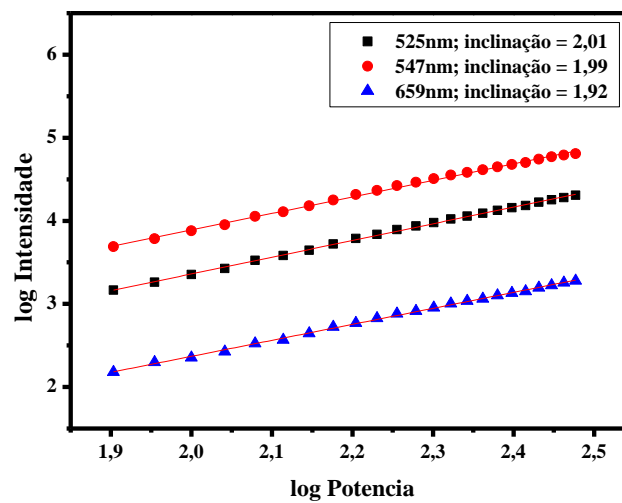


Fonte: Autor, 2013.

Para termos certeza de que houve a absorção de dois fótons, consideremos agora as medidas de intensidade de fluorescência, variando-se a potência de excitação. Em um processo de emissão fluorescente, a intensidade de luminescência depende da intensidade do feixe de excitação, obedecendo a uma lei de potência, tal que $I_F \propto I_{Laser}^N$, onde I_F é a intensidade de fluorescência, I_{Laser} é a intensidade de excitação e N é a quantidade de fótons do laser envolvidos no processo [84]. Desse modo, tomando o logaritmo das curvas de intensidade em função da potência de excitação e representando em escala bi-logarítmica,

obtemos o número de fótons envolvidos no processo a partir da inclinação da curva encontrada. Por simplicidade mostramos o gráfico em escala log-log apenas para amostras de 10,5 horas. Os demais resultados estão dispostos na tabela 37 abaixo.

Figura 37– Intensidade de fluorescência em função da potência de excitação da vitrocerâmica tratada a 410 °C por 10,5 horas em escala log-log, para emissões em 525 nm (quadrado preto) 547 nm (circulo vermelho) e 659 nm (triângulos azuis). As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares.



Fonte: Autor, 2013.

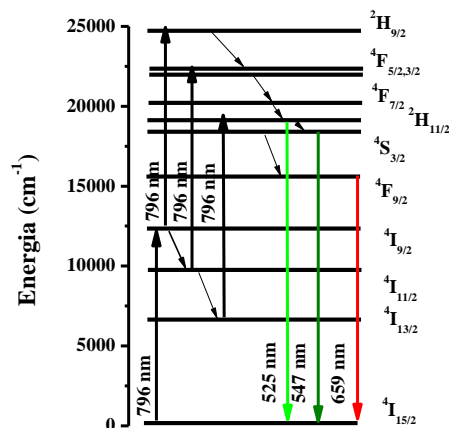
Tabela 3 – Número de fótons de excitação de vitrocerâmicas dopadas com íons Er³⁺.

Vitrocêrâmica	Inclinação 525 nm	Inclinação 547 nm	Inclinação 659 nm
Er:TiBaTe_16 hrs	1,75	1,74	1,64
Er:TiBaTe_20 hrs	2,13	2,13	1,997
Er:TiBaTe_40 hrs	1,72	1,71	1,65
Er:TiBaTe_70 hrs	1,799	1,78	1,81
Er:TiBaTe_1 hr	1,89	1,88	1,79
Er:TiBaTe_3 hrs	1,70	1,67	1,68
Er:TiBaTe_5 hrs	1,77	1,74	1,70
Er:TiBaTe_10 hrs	1,79	1,77	1,71

Fonte: Autor, 2013.

Como podemos ver na figura e na tabela acima, a inclinação está compreendida entre 1,64 e 2,13 indicando que o processo de conversão ocorre a partir da absorção de dois fótons do laser pelas vitrocerâmicas. Assim podemos descrever a conversão ascendente de frequência por meio da absorção sequencial de dois fótons da seguinte maneira: um íon no estado fundamental absorve um fóton de comprimento de onda de 796 nm emitido pelo laser e passa para o estado excitado $^4I_{9/2}$, cuja energia deste nível eletrônico está em torno de 12500 cm^{-1} . Em seguida o íon absorve outro fóton e vai para o seu estado mais excitado $^4H_{9/2}$. Após absorver o primeiro fóton, o íon pode decair sem emitir luz para um dos estados $^4I_{11/2}$ ou $^4I_{13/2}$ e em seguida absorver outro fóton e saltar para o estado $^4F_{5/2,3/2}$ ou para o estado $^4S_{3/2}$. Assim, pode haver três processos no qual se pode ocorrer a absorção de dois fótons e, desse modo, uma vez que o íon se encontra em um dos estados excitados ($^4H_{9/2}$, $^4F_{5/2,3/2}$ e $^4S_{3/2}$), o processo de conversão ascendente de frequência pode ser observado a partir da relaxação ao estado fundamental emitindo luz na região do visível correspondente ao verde (524 e 547 nm) e vermelho (659 nm). No primeiro processo, o íon no estado mais excitado $^4H_{9/2}$ pode decair não radiativamente a um dos estados $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ ou $^4F_{9/2}$ e depois emitir fluorescência. Da mesma forma, no segundo processo o íon no estado excitado $^4F_{5/2,3/2}$ decai para um dos estados $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ ou $^4F_{9/2}$ e então emite luz. Enquanto que no terceiro processo o íon pode emitir luz verde a partir do estado $^2H_{11/2}$ ou então pode relaxar a um dos estados $^4S_{3/2}$ ou $^4F_{9/2}$ e emitir luz verde ou luz vermelha. A figura ilustra os três processos descritos acima.

Figura 38 – Diagrama de níveis de energia e possíveis processos de conversão ascendente de frequência de vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio.



4.7 Sensoriamento óptico de temperatura de vitrocerâmicas a base de vidros teluretos dopadas com íons de érbio (Er^{3+})

4.7.1 Introdução

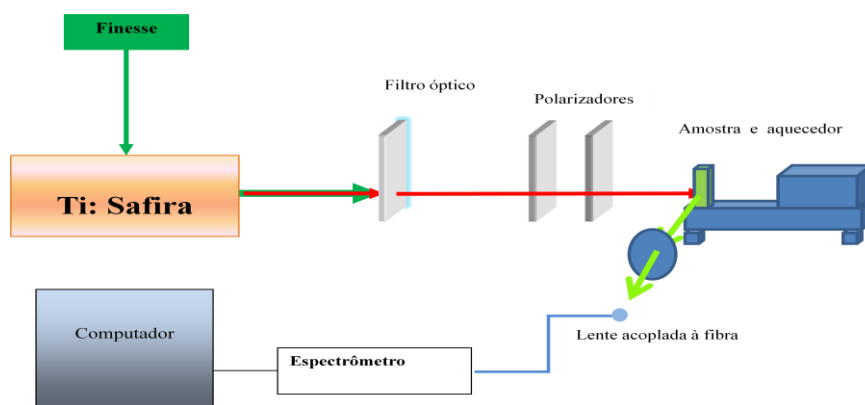
Diante das propriedades luminescentes apresentadas pelas vitrocerâmicas estudadas, nesta seção apresentamos um estudo sobre sensoriamento óptico de temperatura utilizando vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio como elemento sensor. Para esta aplicação, exploramos as emissões em 525 e 547 nm, correspondentes às transições dos estados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ ao estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de érbio, que estes materiais exibem. Medimos a intensidade de fluorescência variando temperatura e usamos a técnica da razão de intensidade de fluorescência descrita em detalhes na seção 2.5 desta dissertação.

Em nosso estudo analisamos somente as vitrocerâmicas tratadas a $410\text{ }^\circ\text{C}$ de tempos 10, 5 e 16 horas, uma vez que, por problemas técnicos com o sistema laser utilizado, não conseguimos estender este estudo para as demais vitrocerâmicas. Por fim, fazemos uma comparação entre sensores a base de vitrocerâmicas e a base do vidro fosfato de composição $70\text{Pb}(\text{PO}_3)_2 - 29,75\text{WO}_3 - 0,25\text{Er}_2\text{O}_3$ (Er:PbW).

4.7.2 Arranjo experimental

A figura a seguir ilustra o aparato experimental utilizado na realização do experimento.

Figura 39 – Arranjo experimental para medidas de fluorescência variando temperatura de vitrocerâmicas dopadas com íons de érbio.



Nesta nova etapa de medidas usamos praticamente a mesma configuração de aparato experimental usados na seção anterior, sendo que as principais diferenças estão na utilização de um dispositivo para elevar a temperatura da amostra e a adição de mais uma lente no sistema de coleção de fluorescência. O controlador de temperatura usado era capaz de elevar a temperatura da amostra até 70 °C. Em nossas medidas variamos a temperatura em 5 °C, iniciando em 25 °C até os 70 °C.

4.7.3 Resultado e discussão

A figura 40 mostra os espectros de fluorescência para a amostra tratada por 10,5 horas para as temperaturas de 298 e 343 K. Como podemos observar, à medida que se aumenta a temperatura, a intensidade de fluorescência também muda, porém esta mudança é diferente para as duas bandas de emissão na região verde do espectro eletromagnético. O mesmo efeito é observado para a amostra de 16 horas e também a matriz vítrea a base de fosfato, como mostrado nas figuras 41 e 42. Esta composição de vidro fosfato foi caracterizada como sensor de temperatura por Ricardo Momberg Romão e colaboradores em um trabalho anterior [84] e foi utilizado nesta dissertação apenas para fins comparativos.

Figura 40 – Espectros de fluorescência da vitrocerâmica dopada de íons de érbio tratada a 410 °C por 10,5 horas medidos para temperaturas de 298 K (linha preta) e 343 K (linha vermelha).

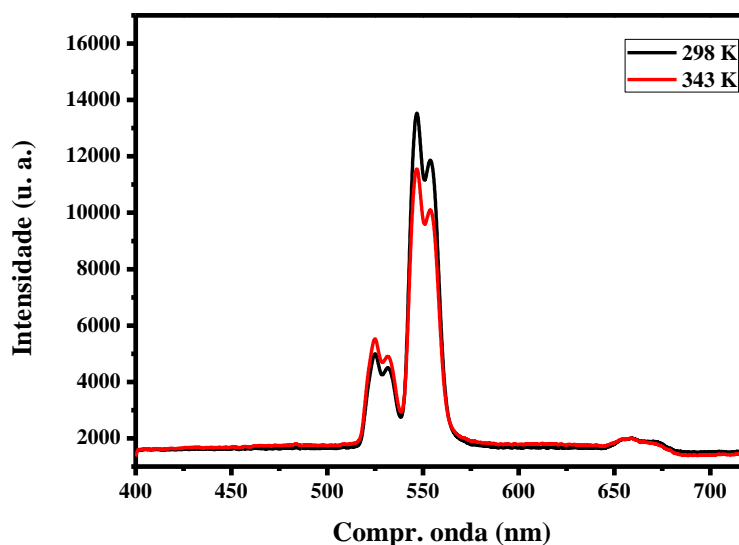
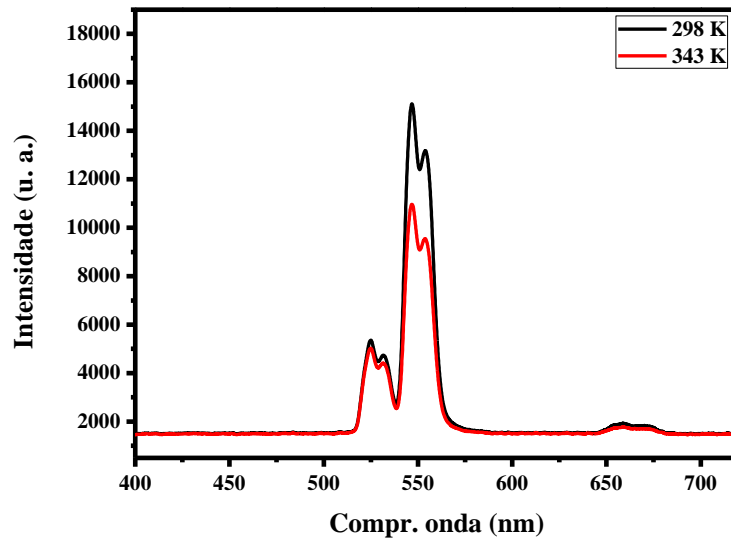
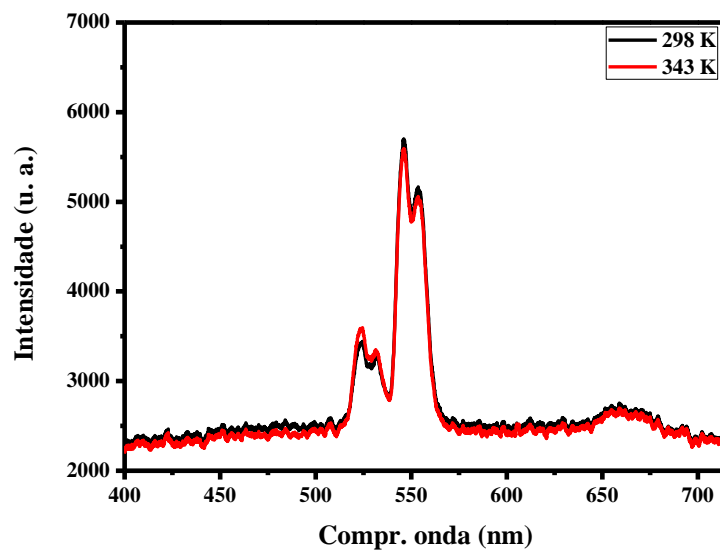


Figura 41– Espectros de fluorescência da vitrocerâmica dopada com íons de érbio tratadas a 410 °C por 16 horas, medidos para temperaturas de 298 K (linha preta) e 343 K.



Fonte: Autor, 2013.

Figura 42 – Espectros de fluorescência do vidro fosfato dopado com íons de érbio medidos para temperaturas de 298 K (linha preta) e 343 K (linha vermelha).



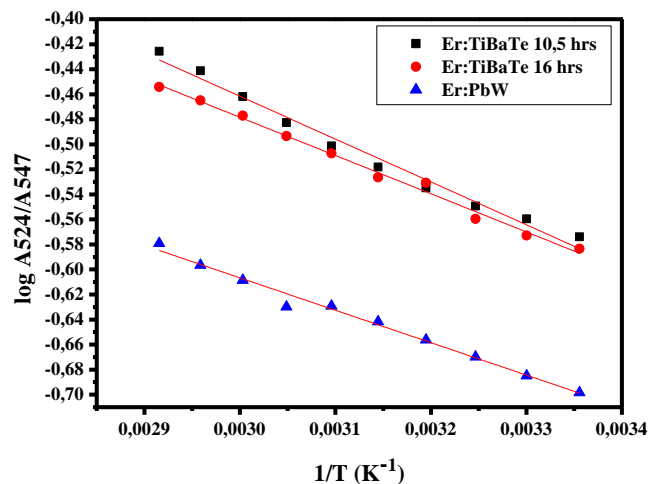
Fonte: Autor, 2013.

Para caracterizar nossos materiais como sensor de temperatura óptico, a partir dos resultados obtidos nas figuras 40, 41 e 42, calculamos a razão entre as áreas das bandas de fluorescência em 525 e 547 nm (A_{I525}/A_{I547}), medidas nos diferentes valores de temperatura a qual a amostra é submetida. Rearranjando a equação 10 obtemos uma nova expressão que mostra que o logaritmo desta razão é inversamente proporcional à temperatura

$$\ln \frac{A_{I525}}{A_{I547}} = -\frac{\alpha}{T} + \beta. \quad 19$$

Nesta equação, α e β são parâmetros obtidos a partir do ajuste da curva da razão de intensidade de fluorescência em função da temperatura obtida experimentalmente. Na figura 43 são apresentados às curvas RIF obtidas experimentalmente para as vitrocerâmicas e o vidro fosfato e seus respectivos ajustes.

Figura 43 – Logaritmo da razão de intensidade de fluorescência da emissões centradas em 525 e 547 nm (A_{525}/A_{547} para vitrocerâmicas tratadas a 410 °C por 10,5 horas (quadrados preto), 16 horas (círculos vermelhos) e para vidro fosfato (triângulo azuis). As linhas vermelhas correspondem aos ajustes lineares.



Fonte: Autor, 2013.

Os parâmetros α e β são mostrados na tabela 4. Usando estes valores, podemos determinar as curvas de sensibilidade para cada sistema. Esta curva é obtida a partir da equação 12 apresentada no capítulo 2. Aqui Reescrevemos esta equação em função dos parâmetros experimentais do sensor e obtemos

$$S = \frac{\alpha}{T^2} \exp \left[\beta - \frac{\alpha}{T} \right] \quad 20$$

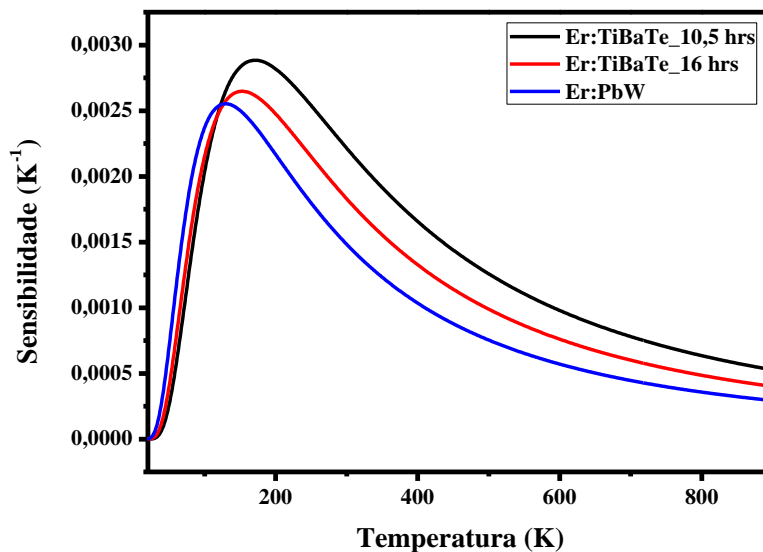
Tabela 4 – Parâmetros experimentais para vidro e vitrocerâmicas.

Materiais	α	β
Er:TiBaTe_10,5 hrs	$342 \pm 15,3$	$0,6 \pm 0,05$
Er:TiBaTe_16 hrs	$305 \pm 9,1$	$0,4 \pm 0,03$
Er:PbW	$259 \pm 10,1$	$0,2 \pm 0,03$

Fonte: Autor, 2013.

As curvas de sensibilidade são apresentadas na figura 44.

Figura 44– Curvas de sensibilidade para as vitrocerâmicas de tempos de tratamento 10,5 horas (linha preta) e 16 horas (linha vermelha) e para o vidro fosfato (linha azul).



Fonte: Autor, 2013.

Verificamos que as sensibilidades máximas ocorrem para as vitrocerâmicas de tempos 10,5 e 16 horas a temperaturas de 171 e 152,5 K respectivamente, enquanto que para o vidro fosfato a temperatura de 129,5 K. Os valores máximos para sensibilidade são $0,0028 \pm 0,0001 \text{ K}^{-1}$ para a vitrocerâmica de 10,5 horas, $0,0027 \pm 0,00008 \text{ K}^{-1}$ para a vitrocerâmica de 16 horas e de $0,0026 \pm 0,0001 \text{ K}^{-1}$ para o vidro fosfato. Estes resultados indicam que não só estas vitrocerâmicas podem ser usadas como sensor de temperatura óptico, mas que seu

desempenho é equivalente ao do vidro fosfato estudado quando levamos em conta o erro experimental das medidas. Contudo, as vitrocerâmicas apresentam um desempenho superior ao vidro fosfato para faixa de temperatura entre 129,5 e aproximadamente 200 K quando comparamos com a vitrocerâmica de 16 horas e entre 129,5 e aproximadamente 250 K quando comparado com a vitrocerâmica de 10,5 horas.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, realizamos um estudo sobre vitrocerâmicas à base de vidros teluretos dopados com íons de Érbio e Európio sendo que dois grupos de materiais foram analisados. No primeiro grupo, os materiais foram preparados mantendo-se a temperatura fixa de 410 °C e tratados por diferentes tempos iguais a 10,5, 16, 20, 40 e 70 horas. Para o segundo grupo, as vitrocerâmicas foram inicialmente mantidas a 410 °C e tratadas por 1 hora e em seguida levadas a 430 °C e tratadas por tempos de 1, 3, 5 e 10 horas. Estas amostras foram obtidas a partir da matriz vítrea de composição $70\text{TeO}_2 - 15\text{TiO} - 15\text{BaO}$, que foi produzida pelo método convencional de fusão e resfriamento.

Caracterizamos nossas vitrocerâmicas estruturalmente e espectroscopicamente a partir da difração de raios X, absorção óptica, fotoluminescência e ainda mostramos um estudo sobre sensoriamento óptico para algumas vitrocerâmicas e um vidro. A difração de raios X revelou que diferentes fases cristalinas estão presentes em todas as amostras, tais como a fase associada ao titanato de bário (BaTiO_3), telureto de bário (BaTeO_3), óxido de Telúrio (TeO_2) e a fase α - TeO_2 . No entanto, para as vitrocerâmicas dopadas com európio observamos a presença da fase cristalina associada ao óxido de titânio (TiO) e mais duas fases α e β que são desconhecidas, indicando que a presença dos íons de európio favorece a formação de novas fases cristalinas. Por outro lado, verificamos que a fase cristalina BaTiO_3 possui os maiores picos de intensidade e portanto apresenta-se em maior quantidade dentre as fases observadas.

A espectroscopia de absorção mostrou que as vitrocerâmicas dopadas com érbio apresentaram bandas de absorção nas regiões do visível (489, 521, 545 e 653 nm), infravermelho próximo (796 nm) e infravermelho (978 e 1532 nm). Nas amostras onde o tratamento térmico foi feito numa única etapa, tivemos diferenças muito sutis nas intensidades de absorção e deste modo não podemos identificar com clareza se o tempo de tratamento térmico alterou significativamente os parâmetros espectroscópicos destas vitrocerâmicas. Em contrapartida, nas vitrocerâmicas produzidas em duas etapas de tratamento, notamos que na

região infravermelha as intensidades de absorção se apresentam diferentes. Para as amostras dopadas de európio não observamos as bandas características dos íons de európio.

A fotoluminescência das vitrocerâmicas dopadas de európio de tempos 10,5, 16, 20, 40 e 70 horas apresentou algumas bandas de emissão características dos íons de európio verificado-se que as intensidades de emissão destas bandas não seguem uma ordem de aumento ou diminuição com o aumento do tempo de tratamento térmico como outros trabalhos da literatura. Ao observarmos a figura 29, identificamos que as amostras de tempos 10,5, 16 e 70 horas apresentaram as maiores intensidades de luminescência enquanto que as de 20 e 40 horas são praticamente iguais. Atribuímos este fato a presença da fase de titanato de bário uma vez que esta fase se encontra nas demais vitrocerâmicas dopadas de európio exceto nas amostras de tempos 20 e 40 horas. E, deste modo, à presença dos cristais de titanato de bário influencia a intensidade de luminescência nestas vitrocerâmicas. Ainda verificamos que a intensidade de luminescência das vitrocerâmicas é bem maior que a intensidade do vidro precursor e, portanto estes materiais possuem eficiência luminescente superior.

O espectro de fluorescência das vitrocerâmicas dopadas com érbio mostrou que estes materiais emitem luz na região do visível quando excitados com radiação de comprimento de onda de 796 nm. Verificamos que o principal mecanismo responsável pela conversão ascendente de frequência foi à absorção de estado excitado, ou absorção sequencial de dois fótons, bem como descrevemos os possíveis caminhos pelo qual este mecanismo poder ocorrer.

Por fim, analisamos o comportamento de vitrocerâmicas dopadas com érbio (amostras tratadas a 410 °C por tempos de 10,5 e 16 horas) e comparamos com uma matriz vítrea a base de fosfato, também dopada de érbio, quando variamos a temperatura destes materiais. Fizemos uso da técnica da razão de intensidade de fluorescência e determinamos os parâmetros experimentais α e β característicos de sensores de temperatura baseados nesta técnica. Observamos que os parâmetros experimentais se apresentaram maiores para as vitrocerâmicas (Tabela 4) e, portanto, as curvas de sensibilidade destes materiais apresentam a sensibilidade máxima maiores do que aquela do vidro. Encontramos que estes valores são de $0,0028 \pm 0,0001 \text{ K}^{-1}$ para a vitrocerâmica de 10,5 horas, $0,0027 \pm 0,00008 \text{ K}^{-1}$ para a vitrocerâmica de 16 horas e de $0,0026 \pm 0,0001 \text{ K}^{-1}$ para o vidro fosfato. Estes resultados sugerem que as sensibilidades máximas são praticamente idênticas ao levarmos em conta o

erro experimental. Por outro lado, constatamos que em determinadas faixas de temperatura, as vitrocerâmicas apresentam eficiência superior ao vidro fosfato estudado.

Como trabalhos futuros, pretendemos analisar o vidro precursor, as vitrocerâmicas de 20, 40 e 70 horas tratadas a 410 °C e aquelas tratadas a 410 °C por 1 hora e a 430 °C por diferentes tempos e comparar quais destes materiais podem apresentar melhor desempenho como um sensor de temperatura.

REFERÊNCIAS

- [1] LIN, H. et al. Infrequent blue and green emission transitions from Eu^{3+} in heavy metal tellurite glasses with low phonon energy. **Physics Letters A**, v. 358, p. 474-477, 2006.
- [2] BREGADIOLLI, B. A. et al. Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. **Química nova**, v. 35, n. 4, p. 755-761, 2012.
- [3] LIU, K.; PUN, E.Y.B. Modeling and experiments of packaged Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped glass waveguide amplifiers. **Optics Communications**, v. 273, n 2, p.413-420, 2007.
- [4] GIRIDHAR, P. et al. Spectroscopic investigations of Eu^{3+} and Tb^{3+} : Cadmium lead boro tellurite glasses. **Glasses Physics and Chemistry**, v. 38, n. 1, p. 77-84, 2012.
- [5] CADIOLI, L. P.; BAITILO, L. G. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 4, n. 4, p. 147-161, 2009.
- [6] STRNAD, Z. **Glass ceramics materials, glass science and technology**. Amsterdam: Elsevier, 1996. v. 8.
- [7] ZARZYCKI, J. **Glasses and vitreous state**. Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
- [8] WENG, L.; HODGSON, S. N. B.; MA, J. Preparation of TeO_2 - TiO_2 thin films by sol-gel process. **Journal Materials Science Letters**, v. 18, p. 2037-2039, 1999.
- [9] MECSEKI, A.; FOLDVARI, I.; VOSZKA, R. Mathematical statistical method for fitting the Urbach parameters of TeO_2 . **Acta Phys. Acad. Sci. Hung.**, v. 53, n.1/2, p. 15-23, 1982.
- [10] RAJU, K. V. et al. Optical characterization of Eu^{3+} and Tb^{3+} ions doped cadmium lithium alumino fluoro boro tellurite glasses. **Spectrochimica Acta Part A**, vol. 79, p. 87-91, 2011.
- [11] MOMBERG, R. **Termometria óptica baseada em vidros fosfatos dopadas com Er^{3+}** . 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
- [12] PEIXOTO, Alexandre. **Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro**. 80 f. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2007.
- [13] OLIVEIRA, F. L. **Propriedades espectroscópicas de vidros fosfatos: Parâmetros de Judd – Ofelt**. 71 f. 2011. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Física: Licenciatura) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.
- [14] JESUS, R. F. **Aplicação de modelos de campo cristalino a materiais microporosos dopados com európio**. 67 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2011.

- [15] TSUDA, M. et al. Upconversion mechanism in Er^{3+} - doped fluorozirconate glasses under 800 nm excitation. **Journal of Applied Physics**, v. 85, n. 1, p. 29-37, 1999.
- [16] MOMBERG, R. et al. Frequency upconversion of erbium-doped metaphosphate glasses. In: ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 32., 2009, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia, 2009. p. 3-3.
- [17] YAMANDA, M.; ONO, H; OHISHI, Y. Low-noise, broadband Er^{3+} -doped silica fiber amplifiers. **Electronics Letters**, v. 34, n. 15, p. 1490-1491, 1998.
- [18] PEDERSEN, B. et al. The design of Erbium-doped fiber amplifiers. **Journal of Lightwave technology**, v. 9, n. 9, p. 1105-1112, 1991.
- [19] SILVA, L. M. O. **Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônica**. 122 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- [20] MACIEL, G. S. et al. Temperature sensor based on frequency upconversion in Er^{3+} doped fluorindate glass. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 7, n. 12, p. 1474-1476, 1995.
- [21] MORGAN, C. G.; MITCHELL, A. Prospects for applications of lanthanide-based upconverting surfaces to bioassay and detection. **Biosensores and Bioelectronics**, v. 22, n. 8, p. 1769-1775, 2007.
- [22] PINTO, R. A. **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} com nanopartículas metálicas**. 134 f. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola politécnica/USP, São Paulo, 2009.
- [23] JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, New York, v. 127, n. 3, p. 750-761, Dec. 1962.
- [24] OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. **J. Chem. Phys.**, v. 37, p. 511-520, 1962.
- [25] GORLLER-WALRAN, C.; BINNEMANS, K. Spectral intensities of f-f transitions. In: GSCHENIDNER, K. A.; LEROY, E. (Ed.). **Handbook on the physics and chemistry of rare earth**. North-Holland: Elsevier Science, 1998. v. 25, p. 101-264.
- [26] BROER, L. J. F.; GORTER, C. J.; HOOGSCHAGEN, J. On the intensities and the multipole character in the spectra of the rare earth ions. **J. Physica**, v. 11, n. 4, p. 231-250. 1945.
- [27] VLECK, J. H. V. The Absorption of radiation by multiple periodic orbits, and its relation to the correspondence principle and the Rayleigh-Jeans Law. **Phys. Rev.**, v. 23, p. 330-365, 1924.
- [28] FILHO, E. L. F. **Conversão ascendente de energia em vidros fluorindatos co-dopados com Nd^{3+} e Pr^{3+}** . 2000. 94 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2000.

- [29] MACIEL, G. S. **Espectroscopia não linear em sistemas desordenados**. 1999. 124 f. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1999.
- [30] ALENCAR, M. A. R. C. **Efeitos não-lineares em líquidos orgânicos e meios nanoestruturados**. 2004. 176 f. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- [31] MACIEL, G. S. et al. Upconversion emission of BaTiO₃:Er³⁺ nanocrystals: influence of temperature and surrounding medium. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, p. 2143-2148, 2010.
- [32] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 13, p. 13-24, maio, 2001.
- [33] YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glasses for Photonics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [34] YASUTAKE, O. et al. Tellurite glass, optical amplifier, and light source. **Nippon telegraph and telephone corporation**. Tokyo, 2001.
- [35] DEL CACHO, V. D. **Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica**. 2010. 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica/USP, São Paulo, 2010.
- [36] AMÂNCIO, C. T. **Produção e caracterização de vidros telureto tridopados com íons de terras raras e nanopartículas metálicas para uso em displays coloridos**. 115 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica/USP, São Paulo, 2011.
- [37] IDALGO, E.; ARAÚJO, E. B. Propriedades estruturais e térmicas de vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂. **Cerâmica**, v. 53, p. 325, 2007.
- [38] Bell Communications Research, Inc. (Livingston, NJ). SNITZER, Elias Snitzer Piscataway et al. **Tellurite glasse and fiber amplifier**. US n. PI 5251062, 15 Oct. 1992, 5 Oct. 1993.
- [39] PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. São Paulo: Hemus, 2007
- [40] ZARZYCKI, J. **Les verres et l'état vitreux**, Paris: Masson, 1982
- [41] Rao K. J. The phenomenon of glass trasintion. **Bull. Mater. Sci.**, v. 1, n. 3 and 4, p. 181-193, 1979.
- [42] WONG, J.; ANGELL, C. A. **Glass structure by spectroscopy**, New York: M. Dekker, 1976.
- [43] IMMANUIL, L.; FABELINKII, L. **Molecular scattering of light**, New York: Plenum, 1968.

- [44] GONZALEZ, R. E. R. **Guias de ondas por troca iônica em vidros teluretos dopados com érbio**. Campinas, 2003. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [45] VRILLET, G. et al. Second harmonic generation in optically poled tellurite glasses doped with heavy metal oxides. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 345/346, p. 417-421, 2004.
- [46] NARAZAKI, A. et al. Induction and relaxation of optical second-order nonlinearity in tellurite glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 85, n. 4, p. 2046-2051, 1999.
- [47] SOUZA, R. F. et al. Femtosecond nonlinear optical properties of tellurite glasses. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 171917-171921, 2006.
- [48] STRNAD, Z. Glass ceramics materials. **Glass Science and Technology**, Amsterdam: Elsevier, 1996. v. 8.
- [49] QU, S. et al. Optical nonlinearities of space selectively precipitated Au nanoparticles inside glasses. **Chemistry Physics Letters**, v.368, n. 7, p. 352-358, 2003.
- [50] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. New York: J. Wiley, 1976.
- [51] NARAZAKI, A.; TANAKA, K.; HIRAO, K. Poling-induced crystallization of tetragonal BaTiO₃ and enhancement of optical second-harmonic intensity in BaO-TiO₂-TeO₂ glass system. **Appl. Phys. Lett.**, v. 75, n. 21, p. 3399-3401, 1999.
- [52] CHEN, B. J.; PUN, E. Y. B.; LIN, H. Photoluminescence and spectral parameters of Eu³⁺ in sodium-aluminum-tellurite ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 479, p. 352-356, 2009.
- [53] TARAFDER, A. et al. Structural, dielectric and optical properties of Nd³⁺-doped LiTaO₃ transparent ferroelectric glass-ceramic nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 489, p. 281-288, 2010.
- [54] VEMASEVANA, R. et al. Optical characterization of Eu³⁺ and Tb³⁺ ions doped cadmium lithium alumino fluoro boro tellurite glasses. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 79, p. 87-91, 2011.
- [55] SUEHARA, S. et al. Bonding nature in tellurite glasses. **Physics Review B**, v. 51, p. 14919-14922, 1995
- [56] NARAYANAN, R. A.; ZWANZIGER, J. The glass forming ability of tellurites: a rigid polytope approach. **Journal Non-Crystals Solids**, v. 336, p. 273-280, 2003.
- [57] KOSUGE, T. et al. Heat capacity changes and structural relaxation at glass transition in mixed-alkali tellurite glasses. **Journal Non-Crystals Solids**, v. 242, p. 154-164, 1998.
- [58] BABU, A. M. et al. Optical properties of Eu³⁺ ions in lead tungstate tellurite glasses. **Solid State Sciences**, v. 13, p. 574-578, 2011.

- [59] WANG, N. Q. et al. Optical and spectral characterization of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped NAT ceramics. **Physica B**, v. 404, p. 1255-1258, 2009.
- [60] DOUSTI, M. R. et al. Up-conversion enhancement in Er^{3+} -Ag co-doped zinc tellurite glass: Effect of heat treatment. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, p. 2939-2942, 2012.
- [61] RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. **Glasses-ceramics: their production from wastes: a review**. **J. Mater Science**, v. 41, p. 733-761, 2006.
- [62] PERNICE, P. et al. Crystallization of the $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-2SiO}_2$ glass: evidences for existence of bulk nanocrystalline structural. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 275, n. 3, p. 216-224, 2000.
- [63] GOLUBEV, N. V. et al. Nanosized structural transformation and nonlinear optical properties of lithium niobium germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v. 354, n. 17, p. 1909-1914, 2008.
- [64] TANAKA, K. et al, Second harmonic generation in electrically poled $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 185, n. 1-2, p. 123-126, 1995.
- [65] NASU, H. et al, 3rd harmonic generation from $\text{Li}_2\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 124, n. 2-3, p. 275-277, 1990.
- [66] BISPO, A. P. **Fabricação e caracterização dos sistemas vítreos $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ e $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ para dispositivo ópticos na janela de 1,3 e 1,5 micrometro**. Campinas, 1998. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.
- [67] THOMAS, P. A. The crystal- structure and absolute optical chirality of paratellurite, $\alpha\text{-TeO}_2$. **Journal of Physics C – Solids State Physics**, Oxford, v. 21, p. 4611-4627, 1988.
- [68] BEYER, V. H. Verfeinerung der Kristallstruktur von tellurit. **Zeitschrift für Kristallographie**, Munich, v. 124, p. 228-237, 1967.
- [69] MIRGORODSKY, A. P. et al. Dynamics and structure of TeO_2 polymorphs: model treatment of paratellurite and tellurite; Raman scattering evidence for new γ - and δ -phases, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 61, p. 501-509, 2000.
- [70] CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. et al. Crystal structure, Raman spectrum and lattice dynamics of a new metastable form of tellurium dioxide: $\gamma\text{-TeO}_2$, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, v. 61, n. 9, p. 1499-1507, 2000.
- [71] MATOS, I. R. M. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicos baseados em vidros teluretos dopados com íons de Érbio**. 2012. 78 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.
- [72] SHIRANE, J. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover, 1993. p. 108-215.

- [73] FREY, M. H.; PAYNE, D. A. Grain-size effect on structure and phase transformations for barium titanate. **Physical Review**, v. 54, p. 3158-3168, 1996.
- [74] LEVINSON, L. M. **Electronic ceramics: properties, devices and applications**. New York: M. Dekker, 1988. p. 191-274.
- [75] PERUTZ, M. F., HOW W. L. Bragg invented X-ray analysis: a lecture given at the royal institution in London on February 1990, in celebration of the centenary of Bragg's birth on 31 March 1980. **Acta Cryst. A**, v. 46, p. 633-643, 1990.
- [76] MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras**. 2009. 151 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- [77] GUIMARÃES, L. M.; ZANOTTO, E. D. Cristalização e taxa crítica de resfriamento para vitrificação do poli (sebacato de decametileno). **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 2, p. 202-207, 2003.
- [78] TIAN, P. et al. Crystallization and luminescence properties of Eu^{2+} doped diopside glass ceramics. **Glass Physics and Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 431-435, 2010.
- [79] YU, H. et al. Investigation of the crystallization process in oxyfluoride glass ceramics codoped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 3649-3652, 2008.
- [80] CHALIHA, R. S. et al. Structure, dielectric and optical properties of transparent $\text{Nd}^{3+}:\text{KNbO}_3$ nanocrystalline glass-ceramics. **Optical Materials**, v. 32, p. 1202-1209, 2010.
- [81] ASSUMPÇÃO, T. A. A. et al. Influence of heat treatment on the nucleation of silver nanoparticles in Tm^{3+} doped PbO-GeO_2 glasses. **Applied Physics B**, v. 103, p. 165-169, 2011.
- [82] TARAFDER, A. et al. Effects of nano-YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) crystallization on the structure and photoluminescence properties of Nd^{3+} -doped $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses. **Solids State Sciences**, v. 12, p. 1756-1763, 2010.
- [83] BABU, P. et al. Optical spectroscopy, 1.5 μm emission, and upconversion properties of Er^{3+} -doped. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 24, p. 2218, 2007.