

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CRISTIANO RAMOS DA CUNHA

Vidros e Vitrocerâmicas Luminescentes de Germanato de Tântalo

Alfenas/MG

2018

CRISTIANO RAMOS DA CUNHA

Vidros e Vitrocerâmicas Luminescentes de Germanato de Tântalo

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química – Área de concentração “Química Inorgânica”, pelo programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier.

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas.

Alfenas/MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

C972v Cunha, Cristiano Ramos da.
Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de germanato de tântalo /
Cristiano Ramos da Cunha. -- Alfenas/MG, 2018.
139 f. –

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.
Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas,
Alfenas, 2018.
Bibliografia.

1. Vidro. 2. Vidro-cerâmica. 3. Luminescência. 4. Germânio. 5.
Tântalo. 6. Terras raras. 7. Espectroscopia de emissão. I. Poirier,
Gaël Yves. II. Título.

CDD – 546

Cristiano Ramos da Cunha

“Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de germanato de tântalo”

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

Aprovado em: 12/12/2018

Prof. Dr. Gael Yves Poirrier

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Profa. Dra. Simone Stucchi de Camargo Alvarez
Bernardez

Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Assinatura: _____

Prof. Dr. Marcelo Nalin

Instituição: Universidade Estadual Paulista -
UNESP

Assinatura: _____

Dedico aos meus pais e minha esposa,
por todo amor, apoio e paciência durante
os anos de dedicação à este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, José e Maria Elisa, pois sem vocês eu não seria nada do que sou hoje, por sempre terem me apoiado em tudo. Amo vocês!

À minha esposa Priscila, por ter me dado todo apoio, compreensão e motivação para continuar, principalmente nos momentos em que eu achava que não conseguiria. E principalmente pelo amor e paciência durante os anos de dedicação ao desenvolvimento da pesquisa que levou à esta Tese. Te amo!

Aos professores Gaël Yves Poirier e Marcelo Gonçalves Vivas pela orientação, ensinamentos, puxões de orelha e todos os conselhos dados, muito obrigado!

À Lia, minha sempre parceira nos estudos e nas “quimicagens”, muito obrigado!

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas pelo suporte.

Aos órgãos de fomento, FINEP, CNPq, FAPEMIG e CAPES, pelo suporte financeiro na compra de reagentes e fornecimento de equipamentos.

À Professora Rogéria Rocha Gonçalves, do Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nano Estruturados, da USP-Ribeirão Preto, por me receber durante 8 semanas, e tudo o que aprendi. Também ao eterno amigo Felipe Thomaz Aquino, Fábio Caixeta e Mateus, entre outros colegas do Materlumen, pela ajuda nos estudos e análises, obrigado a todos!

Ao Fabrício e ao pessoal da república pelos papos e pela hospedagem.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Vidros e Laboratório de Materiais pelos estudos e crescimento juntos.

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia, pelo afastamento fornecido.

Aos colegas de trabalho, os Técnicos de Laboratório do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL, por me cobrirem durante o período afastado e me aturarem durante os momentos de estresse com o doutorado.

A todos os meus amigos que de alguma forma contribuíram com conselhos e apoio.

“Ipsa scientia potestas est”.

- Autor desconhecido

RESUMO

Novos vidros, homogêneos e estáveis, foram preparados a partir do formador vítreo GeO_2 com incorporação de Ta_2O_5 em altas concentrações (até 20%), e da adição de agentes fundentes como óxidos alcalinos M_2O , $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs para avaliação da influência do modificador na formação vítrea do sistema ternário. Os diferentes óxidos alcalinos foram comparados para avaliar sua eficiência relativa e as misturas iniciais foram fundidas em cadinho de platina em forno de alta temperatura e resfriados por choque térmico. As vitrocerâmicas dos vidros com potássio foram preparadas por tratamento térmico em forno, com tempo de nucleação de 10 h sob $770\text{ }^\circ\text{C}$; para posterior crescimento dos cristais em $830\text{ }^\circ\text{C}$ por 20, 40, 60 e 100 h. Vidros com sódio foram tratados por 2 h a $724\text{ }^\circ\text{C}$ para nucleação e $734\text{ }^\circ\text{C}$ por 25 h para crescimento. Estudos estruturais foram realizados por FTIR, Raman, DRX e análise térmica (DSC). Foi determinada a formação nas vitrocerâmicas de fase cristalina de $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ e de uma fase similar, de $\text{K}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$. Cálculos e imagens obtidas por MET de alta resolução confirmaram a escala nanométrica da fase cristalina precipitada. As caracterizações ópticas foram realizadas por espectroscopia UV-Vis-NIR, para obtenção da janela de transparência das amostras preparadas. Os vidros preparados foram dopados com íons opticamente ativos (Eu^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+}), e codopados em $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Eu^{3+} foi utilizado com sonda estrutural, e mostrou o deslocamento deste de sítios com simetria C_s para sítios de simetria C_{2v} . As propriedades luminescentes investigadas mostraram clara influência da adição de tântalo na emissão no visível e infravermelho nos vidros e vitrocerâmicas, como o dobro da largura de banda em 1550 nm (variação de 42 nm para até 87 nm). Foram realizados cálculos para a determinação da seção de choque e ganho óptico das amostras, que indicaram potencial para amplificação óptica. Fenômenos de conversão ascendente de energia também foram observados e caracterizados. Os parâmetros de Judd-Ofelt foram calculados para os íons Eu^{3+} e Er^{3+} em diferentes matrizes.

Palavras-chave: Vidros germanatos. Vitrocerâmicas. Luminescência. Óxido de tântalo. Conversão ascendente. Terras-raras. Amplificação óptica. Parâmetros de Judd-Ofelt.

ABSTRACT

New stable, homogeneous and transparent glasses were obtained from glass former GeO_2 with incorporated Ta_2O_5 in concentrations up to 20%, with the addition of M_2O alkali oxides; $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ for evaluation of the modifier's influence in the glass formation of the ternary system. The different alkali oxides were compared to evaluate their relative efficiency and the first compositions were melted in platinum crucible in high temperature oven and quenched. The potassium containing glass-ceramics were prepared by annealing in oven, with nucleation time of 10 h at 770 °C and growth at 830 °C for 20, 40, 60 and 100 h. Sodium based glass-ceramics were obtained after annealed at 724 °C for 2 h for nucleation and growth at 734 °C for 25 h. Structural investigations were performed by FTIR, Raman, XRD and thermal analysis (DSC). The glass-ceramics contain the crystal phase $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ or an analogous phase of $\text{K}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$. Calculation and high-resolution transmission electron microscopy confirmed the nanoscale of these formed phases. Optical characterization were performed by UV-Vis-NIR spectroscopy to obtain the transmission window for prepared samples. Glasses doped with optically active ions (Eu^{3+} , Er^{3+} e Tm^{3+}) and co-doped $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ glasses were prepared. Eu^{3+} was used as a probe, showing a shift from C_s to C_{2v} symmetry sites. The investigated luminescent properties clearly showed the tantalum influence in the glasses and glass-ceramics visible and infrared emission, such as doubling the bandwidth around 1550 nm (from 42 nm to 87 nm). The cross-section and optical gain were calculated, showing potential for optical amplification. Up-conversion phenomena from IR to visible was observed and characterized. The Judd-Ofelt parameters were determined for the Eu^{3+} and Er^{3+} for different matrices.

Keywords: Germanate glasses. Glass-ceramics. Luminescence. Tantalum oxide. Up conversion. Rare earths. Optical amplification. Judd-Ofelt parameters.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|--------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 10 |
| 2 | REVISÃO DA LITERATURA | 11 |
| 2.1 | VIDROS | 11 |
| 2.2 | VITROCERÂMICAS..... | 14 |
| 2.3 | VIDROS GERMANATOS | 15 |
| 2.4 | ÓXIDO DE TÂNTALO | 16 |
| 2.5 | LUMINESCÊNCIA | 18 |
| 2.5.1 | Elementos Terras-Raras..... | 19 |
| 2.5.2 | Íon Eu^{3+} | 21 |
| 2.5.3 | Íon Er^{3+} | 23 |
| 2.5.4 | Íon Yb^{3+} | 24 |
| 2.5.5 | Íon Tm^{3+} | 25 |
| 2.6 | CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA..... | 25 |
| 2.7 | TEORIA DE JUDD OFELT | 27 |
| 2.8 | AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA..... | 29 |
| 3 | OBJETIVO GERAL | 31 |
| 3.1 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 31 |
| 4 | METODOLOGIA | 33 |
| 4.1 | SÍNTESE DOS VIDROS | 33 |
| 4.2 | ANÁLISE TÉRMICA | 36 |
| 4.3 | SÍNTESE DAS VITROCERÂMICAS..... | 36 |
| 4.4 | DIFRAÇÃO DE RAIOS-X | 36 |
| 4.5 | ESPECTROSCOPIA | 37 |
| 4.5.1 | Região do infravermelho | 37 |
| 4.5.2 | Região do ultravioleta-visível..... | 37 |
| 4.5.3 | Espalhamento Raman | 38 |
| 4.6 | FOTOLUMINESCÊNCIA | 38 |
| 4.7 | ÍNDICE DE REFRAÇÃO | 38 |
| 4.8 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)..... | 39 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 40 |
| 5.1 | VIDROS OBTIDOS | 40 |

| | | |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1.1 | Sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$ | 40 |
| 5.1.1.1 | <i>Composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}$</i> | 40 |
| 5.1.1.2 | <i>Composições $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$ e $75\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$</i> | 41 |
| 5.1.1.3 | <i>Composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$</i> | 41 |
| 5.1.1.4 | <i>Composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Rb}_2\text{O}$</i> | 42 |
| 5.1.1.5 | <i>Composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Cs}_2\text{O}$</i> | 42 |
| 5.1.2 | Discussão sobre as composições $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$ | 42 |
| 5.1.3 | Domínio vítreo | 46 |
| 5.2 | VIDROS DOPADOS | 47 |
| 5.3 | ANÁLISE TÉRMICA DOS VIDROS | 48 |
| 5.4 | VITROCERÂMICAS | 50 |
| 5.5 | ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MATERIAIS | 60 |
| 5.5.1 | Difração de raios-X | 60 |
| 5.5.2 | Análise estrutural morfológica | 67 |
| 5.5.3 | Espectroscopia de espalhamento Raman | 68 |
| 5.6 | JANELA DE TRANSPARÊNCIA | 71 |
| 5.7 | ENERGIA DE BANDA | 73 |
| 5.8 | ÍNDICE DE REFRAÇÃO | 75 |
| 5.9 | LUMINESCÊNCIA | 76 |
| 5.9.1 | Vidros e vitrocerâmicas dopadas com Eu^{3+} | 76 |
| 5.9.1.1 | <i>Tempos de vida</i> | 83 |
| 5.9.1.2 | <i>Parâmetros de Judd-Ofelt</i> | 87 |
| 5.9.2 | Vidros e vitrocerâmicas dopadas com Er^{3+} codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ | 89 |
| 5.9.2.1 | <i>Tempos de vida</i> | 101 |
| 5.9.2.2 | <i>Conversão ascendente de energia na região do visível</i> | 103 |
| 5.9.2.3 | <i>Seção de choque e ganho óptico</i> | 111 |
| 5.9.2.4 | <i>Parâmetros de Judd-Ofelt</i> | 115 |
| 5.9.3 | Vidros e vitrocerâmicas dopadas com Tm^{3+} e codopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ | 119 |
| 5.9.3.1 | <i>Conversão ascendente de energia</i> | 123 |
| 5.9.4 | Vidro tridopado em $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ | 126 |
| 6 | CONCLUSÃO | 129 |
| | REFERÊNCIAS | 131 |

1 INTRODUÇÃO

As fibras ópticas com baixas perdas, desenvolvidas a partir da década de 1970, formam a base para as telecomunicações (1). Com o advento da Internet e o intenso uso das mesmas para a transmissão de dados, novas matrizes vítreas com boa transparência na região do infravermelho que é mais utilizada para isso, são investigadas como amplificadores dos sinais nestes canais. Os motivos dessa procura variam, entre os de destaque estão a melhoria do custo-benefício da produção destes amplificadores, da eficiência da amplificação e consequente melhoria na velocidade da transmissão.

Óxido de germânio é um formador vítreo que tem sido estudado devido a algumas propriedades mais vantajosas quando comparado com óxido de silício, como a transparência na região do infravermelho médio enquanto o SiO_2 é transparente no infravermelho próximo ao mesmo tempo que tem propriedades químicas similares (2, 3), e é a matriz base escolhida para o desenvolvimento deste estudo. Por motivos similares, o óxido de tântalo também foi escolhido por suas conhecidas características, em particular as relacionadas ao aprimoramento das propriedades ópticas do material, quando comparado à matriz onde este é inserido, além de aumentar a solubilidade de terras-raras que serão inseridas nos vidros (4, 5). Espera-se que estas propriedades ainda possam ser modificadas quando o vidro é convertido em uma vitrocerâmica.

Um estudo detalhado sobre diversas propriedades luminescentes dos materiais obtidos e dopados com terras-raras também é apresentado. Estas propriedades possuem aplicações diversas, e são discutidas conforme são apresentadas no decorrer deste trabalho. Esses estudos são importantes para se avaliar a aplicabilidade dos materiais sintetizados não apenas como amplificadores, mas também como lasers ou sensores.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Aqui são revisados os tópicos teóricos mais pertinentes relacionados a este trabalho, como vidros, vitrocerâmicas, propriedades luminescentes de alguns íons terras raras e amplificação óptica.

2.1 VIDROS

Os vidros, ou materiais vítreos, podem ser considerados um dos materiais mais antigos feitos pelo homem, com extrema flexibilidade de produção e aplicação, pois dependendo da necessidade, o material vítreo pode ser manipulado e aplicado de acordo com o uso desejado (6, 7).

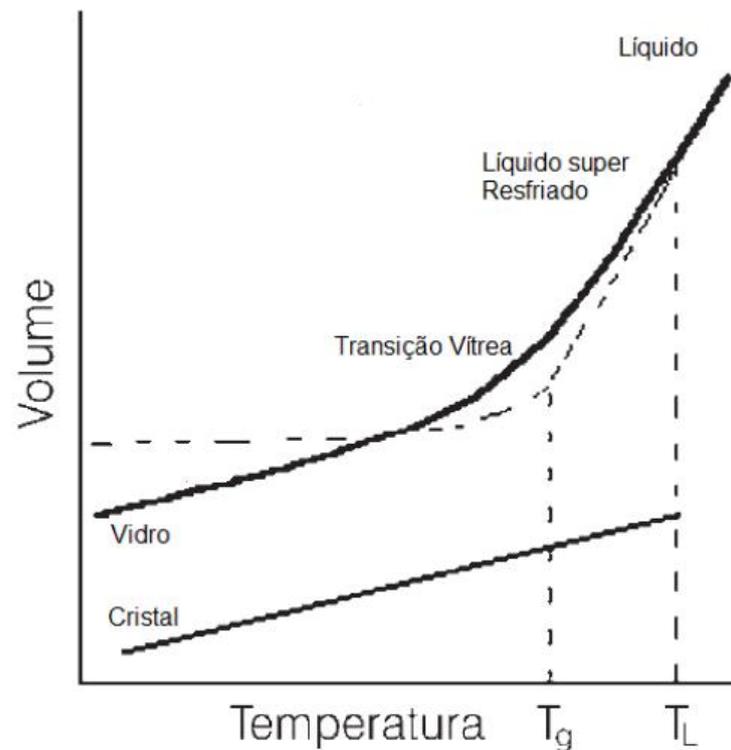
Os vidros eram utilizados principalmente como ornamentos e utensílios; porém, nos últimos 35 anos, houve um avanço no interesse na aplicação dos materiais vítreos em outras áreas, devido às suas propriedades de atividade óptica, em particular no ramo das telecomunicações na forma de fibras ópticas (6).

A definição mais atual para se determinar se um material é ou não um vidro, é:

Vidro é um estado condensado da matéria, não cristalino, não equilibrado e que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à do seu líquido super-resfriado (LSR) precursor, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, em um limite de tempo infinito, é cristalizar (7).

O processo de formação de um vidro pode ser representado, simplificadamente, de acordo com a Figura 1.

Figura 1 – Diagrama com o processo de formação vítrea.



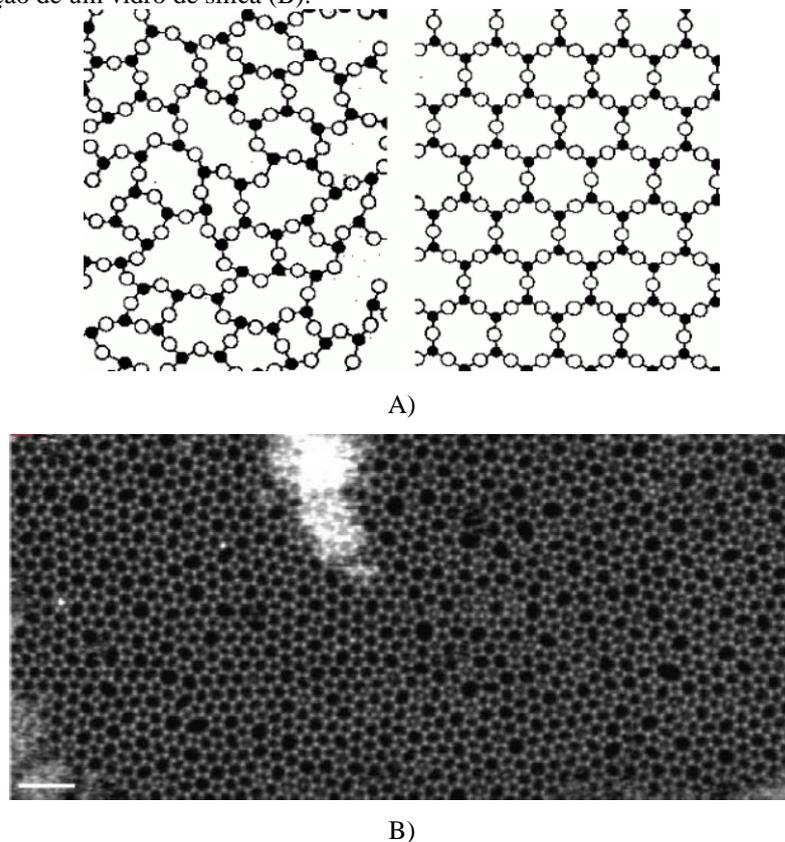
Fonte: Adaptado de (8).

De acordo com a Figura 1, um líquido resfriado pode seguir dois caminhos distintos de acordo com a velocidade do resfriamento. Em um resfriamento lento, ao atingir o ponto de fusão T_L , o líquido se solidifica e passa para a fase sólida com o retículo cristalino apropriado da composição e com uma redução considerável no volume. Porém, se o resfriamento é rápido o suficiente, o líquido não se solidifica, e continua a se comportar como um líquido mesmo abaixo de T_L , um líquido super-resfriado (LSR). LSR existem em condição metaestável entre a T_g e o líquido. Em uma dada temperatura, a inclinação da curva mostra que há uma variação mais sutil do volume em função da temperatura, indicando assim que mesmo se resfriado o suficiente, o material jamais atingirá um volume igual ou menor em relação ao cristal numa dada temperatura. A temperatura onde ocorre essa inclinação é a temperatura de transição vítrea, T_g , onde o material passa por uma ligeira alteração em algumas de suas propriedades, como entalpia e volume. Na T_g , a viscosidade do líquido é da ordem de 10^{12} Pa.s, e equivale à de um sólido e, abaixo desta temperatura, o material mantém uma estrutura desordenada similar à existente no estado líquido. A partir deste ponto o material se comporta como um sólido amorfo, e relaxa espontaneamente em direção ao estado de LSR, e em um tempo longo o suficiente, cristaliza. De fato, é possível que qualquer material possua a capacidade de formar

um vidro, desde que seja resfriado com velocidade suficiente, ainda que algumas sejam impraticáveis (7, 8).

Os vidros possuem uma estrutura desordenada, com uma primeira proposição de seu arranjo feito por Zachariasen (9), que foi confirmada recentemente por estudos com microscopia eletrônica de alta resolução de sílica sobre filmes de grafeno (10), reproduzidos na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura de um vidro, segundo Zachariasen (A), e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um vidro de sílica (B).



Fonte: Adaptado de (9, 10).

Os vidros podem conter proporções não estequiométricas de seus componentes base, levando assim à uma infinidade de possíveis composições para um vidro (8). Os compostos utilizados são classificados de acordo com sua contribuição para a formação vítrea. Os formadores são as substâncias que podem formar vidro facilmente, mesmo quando puros. A maior parte desses formadores vítreos são óxidos de semi-metais ou não-metais, principalmente pela capacidade de formação de uma rede covalente tridimensional de ligações entre o oxigênio e o semi-metal ou não-metal. Essa rede confere uma viscosidade alta ao líquido, o que favorece a formação do vidro, pois os átomos possuem uma mobilidade limitada que dificulta a reorganização dos mesmos em uma estrutura cristalina ordenada. Outros compostos atuam

como modificadores da rede vítrea; sendo que, individualmente, são incapazes de formar vidros, mas podem ser inseridos nos mesmos, rompendo a rede covalente e formando oxigênios terminais. O resultado direto disso é uma diminuição no ponto de fusão do formador, assim como uma diminuição na viscosidade do líquido, sendo os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos os modificadores mais comuns. Alguns compostos possuem comportamento intermediário. Estes não formam vidros individualmente, mas podem ser inseridos na rede covalente, onde podem auxiliar na formação do vidro, assim como aumentar a solubilidade de outros compostos no material, entre eles dopantes ou metais que atuem como centros de cor.

Vidros podem ser classificados de acordo com os componentes formadores precursores – óxidos, calcogenetos, haletos, metálicos e orgânicos. Este trabalho foca-se em vidros óxidos, com o componente formador dos vidros sendo o GeO_2 , com Ta_2O_5 atuando como intermediário, óxidos de metais alcalinos como modificadores, e óxidos de lantanídeos (terras-raras) como dopantes, com variadas composições selecionadas de acordo com a intenção do estudo.

2.2 VITROCERÂMICAS

Vitrocerâmicas são materiais inorgânicos obtidos através da cristalização controlada de um vidro, sendo que contêm pelo menos uma fase cristalina contida em um vidro residual. Essas fases cristalinas precipitadas podem variar de algumas poucas partes por milhão até a quase a totalidade do material formado (11).

Combinam a facilidade do preparo dos vidros sob diferentes tipos de formas com as propriedades termomecânicas e ópticas dos cristais. Essa combinação faz com que as vitrocerâmicas sejam muito úteis para aplicações onde seja necessário um baixíssimo índice de expansão térmica, como fogões e lentes de telescópios, e também em materiais para fotônica, pois muitas apresentam propriedades de óptica não-linear e luminescência. Outras aplicações incluem portas antifogo, odontologia e medicina (implantes de biovitrocerâmicas) (12).

As vitrocerâmicas são sintetizadas através do tratamento térmico da matriz vítrea. Há três técnicas para isso: a primeira envolve duas etapas em dois patamares, uma temperatura T_1 para a nucleação e outra, T_2 , para o crescimento desses núcleos. A segunda envolve um tratamento em apenas um patamar, com temperatura constante variando-se o tempo, no intervalo entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura onde se inicia a cristalização. A terceira técnica é feita sem patamar, com uma rampa de aquecimento lenta ($\sim 1^\circ\text{C}/\text{min}$) até uma temperatura determinada (13). Em todos os casos, parte da matriz vítrea passa por uma desvitrificação (cristalização), que pode ocorrer no volume do material ou a partir da superfície,

passando por uma separação de fases, resultando numa amostra heterogênea contendo cristais dispersos no material vítreo. O tempo e a temperatura são determinados a partir de estudos de análise térmica, variando-se a rampa, tempo e temperatura.

A determinação da estrutura é feita principalmente por difração de raios-X (DRX), que identifica a formação dos cristalitos (nanocristais) dentro da matriz vítrea. Assim, DRX e análise térmica mostram-se indispensáveis nos estudos sobre o preparo das vitrocerâmicas.

Algumas vitrocerâmicas apresentam perdas óticas por espalhamento pelos cristalitos, e muitas são transparentes na região do visível, que pode diminuir de acordo com o tamanho dos cristalitos. De interesse para a transmissão de dados, estão as vitrocerâmicas transparentes na região do infravermelho, de modo que o sejam na faixa de 400 nm a 1000 nm.

Para ótica não-linear, as vitrocerâmicas são geradas com uma fase cristalina com alto índice de refração não-linear, devido à quebra da isotropia característica do vidro (14).

Outra característica importante é a aquisição de algumas propriedades mecânicas das cerâmicas. É comum apresentarem uma dureza alta, assim como tenacidade (energia total necessária para provocar a fratura ou a capacidade de o mesmo absorver energia até sua fratura), e, assim como nas cerâmicas, são materiais considerados frágeis.

2.3 VIDROS GERMANATOS

Vidros preparados com óxido de germânio como base possuem estrutura similar aos vidros de sílica, com unidades tetraédricas Q^4 Ge-O. O raio do íon germânio é maior que o silício, com comprimento da ligação com o oxigênio em torno de 0,173 nm, com ângulo da ligação Ge-O-Ge menor que Si-O-Si, e também um menor volume de difusão do gás do vidro de germânio (15).

GeO_2 é um formador vítreo bem conhecido, e vem sendo estudado com mais frequência devido algumas propriedades mais vantajosas em relação aos vidros de sílica para algumas aplicações em ótica, como menor ponto de fusão e viscosidade, maior índice de refração (16, 17) e menor energia de fônons do que de silicatos (18).

A estrutura desses vidros foi estudada com a intenção de determinar o que ocorre com a rede covalente após a adição de modificadores. Estudos indicam que ocorrem uma descontinuidade nas curvas de densidade do vidro, atribuída à formação de GeO_6 octaédrico quando os modificadores estão presentes com até 0 – 15% (mol); e GeO_4 tetraédrico quando os modificadores são maiores que 15% (mol) da composição. Essa modificação estrutural foi chamada de “anomalia do germanato” (19, 20), ocorre apenas em vidros germanatos após

adição de metais alcalinos, e é responsável por alterar algumas das propriedades físicas do vidro, como densidade e índice de refração, com um máximo em uma concentração intermediária existente para cada metal (21).

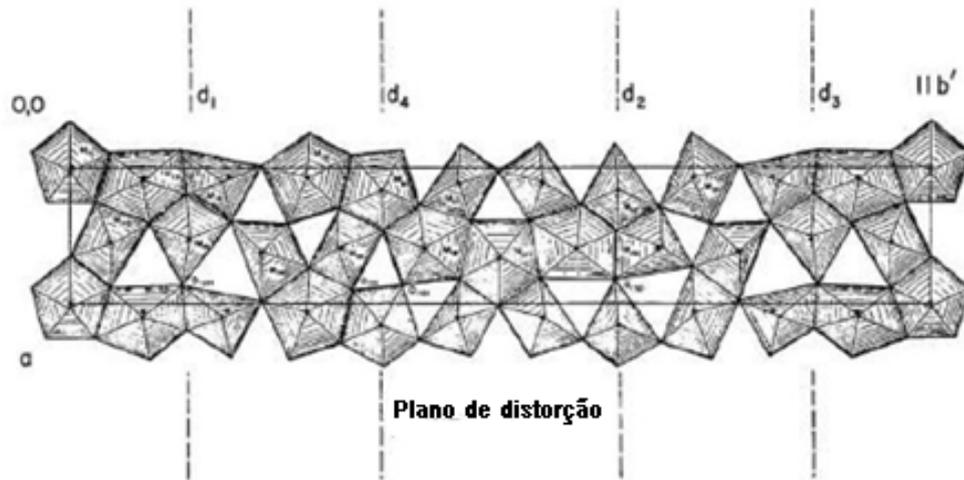
Vidros germanatos possuem viscosidade intermediária entre os vidros de sílica e boratos, com considerável diminuição com a adição de modificadores, como metais alcalinos, com composições acima de 17% (mol) M_2O (M = metal alcalino) variando a viscosidade na ordem $Na > K > Rb > Cs$ (15).

2.4 ÓXIDO DE TÂNTALO

O elemento Tântalo é um metal, mais comumente encontrado na forma de óxido no mineral tantalita, $(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$, e é muito comum ser encontrado juntamente com o Nióbio (columbita), sendo a maior diferença entre esses minerais o teor de Ta presente. Possui aplicações na indústria eletrônica (22), e em vidros pode ser utilizado para aumentar o índice de refração. O Brasil contém algumas das maiores jazidas de tântalo do mundo, sendo o 3º maior exportador do minério (23). Ta_2O_5 também vem sendo estudado em vidros para próteses ósseas, inclusive mostrando ação antifúngica e antibacteriana sem oferecer riscos ao paciente por ser não-tóxico (24, 25).

Nb e Ta são quimicamente similares, com o mesmo raio iônico quando possuem número de coordenação 6 ou 8 (26). Na forma de um óxido, Ta_2O_5 , apresenta ponto de fusão maior que o restante dos elementos do grupo 5, de 1800°C. Ta_2O_5 possui estrutura ortorrômbica, e existe em duas formas possíveis que dependem da temperatura. A fase L- Ta_2O_5 (baixa temperatura) e H- Ta_2O_5 (alta temperatura) (27). A Figura 3 mostra a estrutura da fase L.

Figura 3 – Estrutura da fase L do Ta₂O₅.



. Fonte: Adaptado de (28).

A estrutura consiste em oito cadeias de pentágonos ligados entre si lateralmente, com uma cela unitária contendo 22 átomos de Ta e 58 átomos de O (27). Suas fases cristalinas foram estudadas devido às suas propriedades óticas, térmicas e elétricas (29). Ele também serve como matriz hospedeira para íons luminescentes, em particular íons lantanídeos Ln³⁺, que tem sua luminescência aprimorada (aumento da eficiência quântica) em relação ao vidro precursor quando convertida em uma vitrocerâmica, com mecanismo proposto de que o íon Ln³⁺ migra para a fase cristalina precipitada no vidro, o que também abaixa a energia dos fônons; juntamente com o alto índice de refração. Também ocorre alargamento na banda de emissão do íon Ln³⁺ por causa da existência de sítios variados que substituem o íon Ta⁵⁺ (30).

Esses fatores levaram à escolha do Ta₂O₅ como complemento ao vidro germanato para este trabalho, somado ao fato de haver poucas referências na literatura em que o Ta₂O₅ é utilizado como um intermediário para a formação do vidro e um dos principais componentes (31), sendo mais comumente usado em vidros silicatos, boratos ou fosfatos com concentrações variadas (32 – 34).

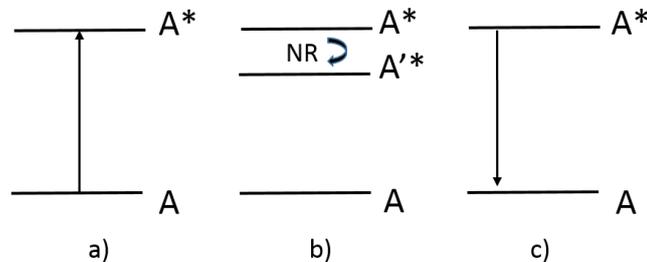
Em vidros silicatos o Ta₂O₅ é facilmente incorporado através do processo de sol-gel. Porém, este tipo de preparo de vidro tem limitações quanto ao resultado final desejado na forma do monólito obtido, custo elevado de reagentes precursores, e não é muito eficiente para matrizes diferentes da sílica (27). Apesar disso, o método sol-gel tem suas vantagens, como a possibilidade de incorporação de altas concentrações de Ta₂O₅, e já foi demonstrado que íons Ln³⁺ migram preferencialmente para a fase cristalina em vitrocerâmicas de sílica contendo Ta₂O₅, devido às similaridades químicas entre os metais do grupo V, com amplificação nas propriedades luminescentes desses íons, devido ao alto índice de refração e baixa energia de

fônons do Ta_2O_5 , indicando potencial para a aplicação em fotônica e amplificação ótica na região de 1550 nm, de interesse em telecomunicações (35, 36).

2.5 LUMINESCÊNCIA

Entende-se um material como luminescente, também chamado de luminóforo, geralmente como um sólido que converte energia (ex: térmica, elétrica, química, radiação) em radiação eletromagnética, particularmente na região do ultravioleta ao infravermelho, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 – Mecanismos de processos de luminescência possíveis para um íon: a) excitação; b) decaimento não-radiativo; c) decaimento radiativo.

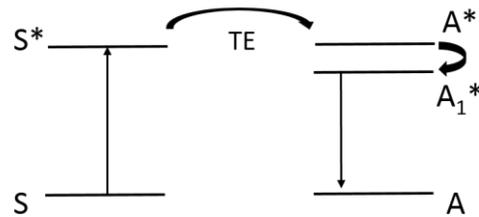


Fonte: Do autor.

O íon que absorve a energia é chamado de Ativador (A), que passa a um estado excitado A^* . Ao retornar para o estado fundamental emite radiação eletromagnética na forma de um fóton com energia igual à diferença entre os níveis A e A^* , chamado de transição radiativa. Porém, o retorno pode ocorrer através da conversão da energia absorvida em calor, chamada de transição (ou relaxação) não-radiativa (NR). Pode ainda ocorrer um retorno ao estado fundamental por um passo curto de transição não-radiativa para um estado A_1^* , seguida de uma transição radiativa; esse processo é muito comum e é alvo da maior parte dos estudos que envolvem aprimorar a luminescência do material, reduzindo-o. Todos esses mecanismos sofrem influência da matriz hospedeira do íon Ln^{3+} , que pode favorecer ou não um ou mais deles (37).

Um estado excitado também pode retornar ao estado fundamental ao transferir a energia absorvida para um outro centro. A espécie que transfere a energia para o centro Ativador, A , é chamada de Sensibilizador, S . A espécie A pode decair de maneira não-radiativa; nesse caso, diz-se que a espécie A suprime a emissão de S (37). A Figura 5 mostra um breve diagrama desse mecanismo.

Figura 5 – Diagrama simplificado do mecanismo de sensibilização entre duas espécies diferentes.



Fonte: Do autor.

A transferência de energia entre S e A ocorre somente quando uma condição de ressonância é estabelecida, isto é, se a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado de ambos forem iguais, ou muito próximos, e se houver interação entre eles. Essa interação pode ser de sobreposição de função de onda, ou ainda uma interação multipolar magnética, ou elétrica. Na prática, é possível verificar essas condições se forem observadas sobreposição espectral entre o espectro de emissão de S e o de absorção de A (37).

Se a distância entre centros idênticos luminescentes for suficientemente curta, pode ocorrer também transferência de energia (TE) entre eles. Isso pode levar a energia absorvida para outro local na matriz por migração. Se essa migração passa por um sítio onde ela possa ser dissipada, a eficiência da luminescência do material é reduzida. Este fenômeno é chamado de supressão por concentração, e pode ser reduzido, ou evitado, com baixas concentrações dos íons terras-raras em questão (37).

2.5.1 Elementos Terras-Raras

Estes elementos estão no grupo III da Tabela periódica, que inclui Y, Sc e os lantanídeos, que contêm os íons luminescentes que foram estudados neste trabalho. Receberam este nome pois acreditava-se que se tratavam de elementos muito raros; mas hoje sabe-se que estão bem distribuídos pela crosta terrestre, porém com poucas jazidas exploráveis com viabilidade econômica. Os íons Ln^{3+} possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n 5d^0 6s^0$, com os orbitais 4f sendo blindados pelos orbitais atômicos mais externos, razão pela qual esses íons sofrem pouca influência do campo cristalino dos ligantes, o que gera espectros menos alargados (37).

Esses níveis eletrônicos pertinentes das terras-raras são descritos na forma de termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, onde L é o número quântico de momento angular total da camada 4f, J é o número quântico de momento angular total (S+L), e S é número quântico de *spin* total. A compreensão e descrição desses níveis são fundamentais para os estudos de suas propriedades luminescentes. Os níveis têm suas energias descritas através do operador hamiltoniano de

campo central, \hat{H}_0 , que considera um campo uniforme onde cada elétron sofre influência do núcleo atômico independentemente (38). \hat{H}_0 pode ser expresso como

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1)$$

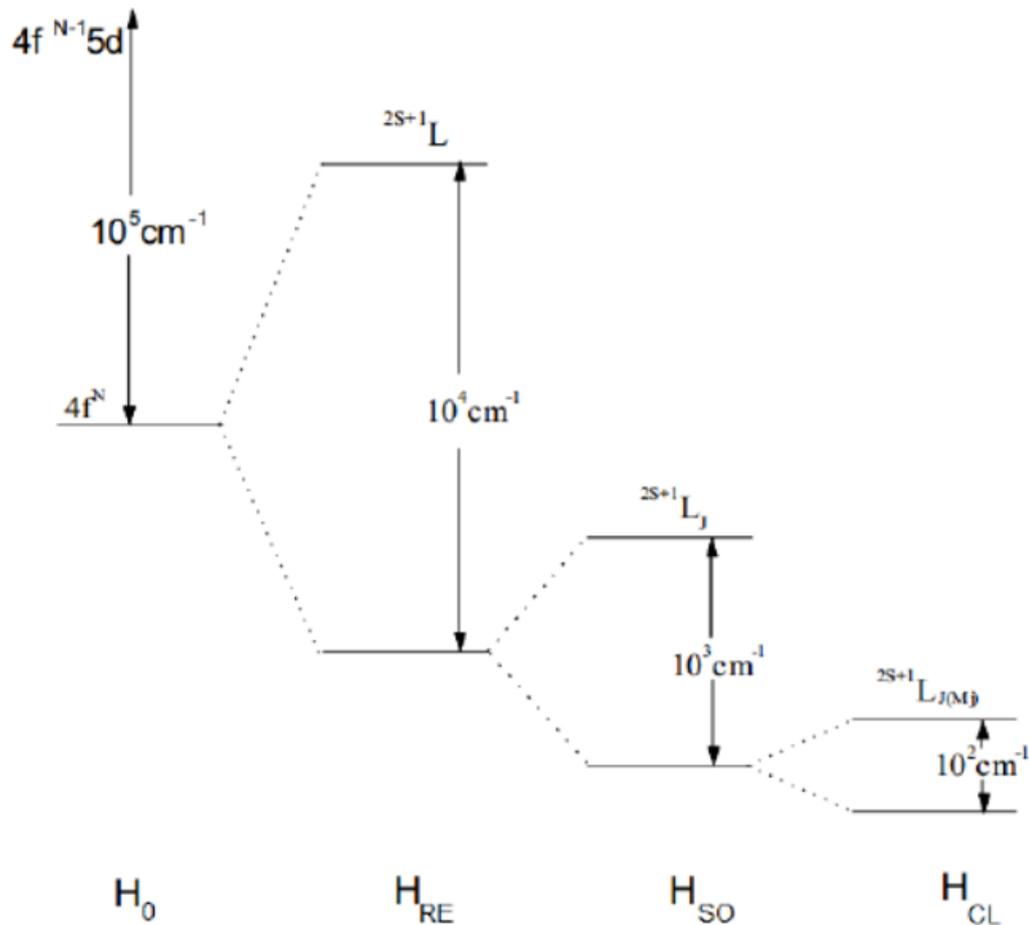
Entretanto, \hat{H}_0 não está totalmente correto, pois outros fatores influenciam a energia do íon em questão. O primeiro é a interação elétron-elétron, que quebra a degenerescência dos níveis f em $2S+1$ termos L. O acoplamento *spin*-órbita desdobra os níveis de energia em J níveis $^{2S+1}L_J$, que por sua vez podem se desdobrar em $2J+1$ níveis Stark devido à influência do campo cristalino gerado pelos ligantes. Assim, a energia total do íon é expressa pela soma dos hamiltonianos das contribuições individuais citadas (Equação 2) (38).

$$\hat{H}_{\text{ion}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{RE}} + \hat{H}_{\text{SO}} + \hat{H}_{\text{CL}} \quad (2)$$

A Figura 6 representa os desdobramentos possíveis conforme descrito acima, com a indicação das magnitudes das energias dos mesmos.

As propriedades de emissão das terras-raras têm como origem as transições f-f da camada 4f. Porém, essas transições são proibidas pelas regras de seleção de Laporte (39), que estabelece que não ocorre transição entre estados de mesma paridade. No entanto, essa regra se aplica ao íon na fase gasosa, e em um ambiente com outros íons, é relaxada se estes estiverem na presença de um campo ligante e com simetria sem centro de inversão; sendo isto uma das causas responsáveis pelos espectros com bandas finas e pouco intensas (quando comparadas com transições de orbitais d), característicos das terras-raras, assim como as cores pálidas observadas nos compostos formados pelas mesmas. Algumas das aplicações, inclusive, devem-se às emissões quase monocromáticas que algumas matrizes hospedeiras proporcionam (40).

Figura 6 – Desdobramentos causados pelas perturbações no Hamiltoniano de campo central, \hat{H}_0 .

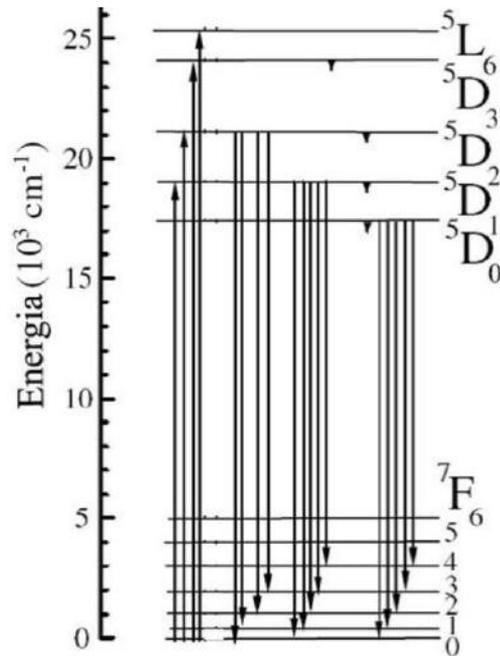


Fonte: Adaptado de (34).

2.5.2 Íon Eu^{3+}

A luminescência na região do visível do íon európio, Eu^{3+} , é bastante estudada como sonda estrutural por causa da especificidade dos seus níveis de energia (Figura 7). As transições de interesse são as referentes aos estados excitados $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) da configuração $4f^6$. As bandas de emissão observadas em um espectro para o Eu^{3+} mostram os desdobramentos dos níveis 7F_J do campo cristalino, já que o nível 5D_0 não é desdobrado, e resulta em apenas um nível emissor (porque $J = 0$; $2J+1 = 2 \times 0 + 1 = 1$). Se o íon terra-rara ocupa um sítio de simetria com centro de inversão, as transições óticas entre os níveis $4f^n$ são estritamente proibidas como transição induzida de dipolo-elétrico, DE (regra de seleção de paridade). Neste caso, as transições DE são chamadas de “induzidas” porque quando observadas são muito mais fracas que transições DE ordinárias (41 – 43).

Figura 7 – Transições eletrônicas do íon Eu^{3+} .



Fonte: Adaptado de (44).

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ não sofre influência do campo cristalino, e é do tipo dipolo-magnético, DM, por ser causada pela interação do íon com o campo magnético da radiação absorvida, via um dipolo magnético; e é constante em uma primeira aproximação, independente do ambiente onde o íon se encontra (41). Essa transição é permitida pela regra de Laporte, porém sua intensidade geralmente é muito fraca e comparável às outras transições induzidas de DE.

Entre as transições induzidas de DE, a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é particularmente interessante por ser extremamente sensível ao ambiente onde o íon se encontra, chamada de transição hipersensível, que aumenta muito de intensidade quando o Eu^{3+} encontra-se num sítio com baixa simetria (46). Assim, a razão entre as intensidades das bandas correspondentes às transições, ${}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, fornece informações a respeito da simetria do íon na matriz hospedeira; com valores próximos a 1 indicando sítios com alta simetria, inclusive com possível centro de inversão, enquanto valores mais altos e distantes de 1 podem indicar sítios com baixa simetria (47).

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ também fornece informações a respeito da simetria do íon terra-rara; indicando a possibilidade de o mesmo encontrar-se em um sítio com simetria C_{nv} , C_n ou C_s (48), mesmo tratando-se de uma emissão muito fraca na maior parte dos compostos (49). Porém, em vidros, essa transição aparece bem mais larga devido ao alargamento não-homogêneo; com largura à meia altura em vidros silicatos e germanatos de até 149 cm^{-1} ,

levando a concluir que pode haver até 50 sítios levemente diferentes de simetria C_s em comparação com os 2 cm^{-1} correspondente ao Eu_2O_3 , atribuídas à pequenas diferenças entre as distâncias e ângulos metal-ligantes (50).

Outros fatores que indicam que o íon Eu^{3+} é muito útil como sonda estrutural são: o estado fundamental 7F_0 também não se desdobra devido ao campo cristalino ($J = 0$), o que facilita a interpretação dos dados de absorção e luminescência; as principais transições pertinentes para os estudos são do estado excitado 5D_0 para os níveis 7F_J com baixo valor de J ($J = 0, 1, 2$), o que também facilita a interpretação dos espectros; as funções de onda dos níveis 7F_J e dos estados excitados ${}^5D_0, {}^5D_1$ e 5D_2 são bem conhecidas, e J é um bom número quântico, com sobreposição limitada de tal modo que haja apenas uma pequena relaxação das suas regras de seleção e uma descrição teórica da estrutura dos níveis de energia para o Eu^{3+} é possível; as linhas referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ são bem separadas, tanto que há pouco ou nenhuma sobreposição entre os diferentes níveis 7F_J ; os compostos de európio costumam apresentar intensa luminescência devido ao *gap* de energia entre o nível excitado 5D_0 e o nível mais distante presente, 7F_6 ; e o íon Eu^{3+} possui fraco acoplamento vibracional, assim, os espectros são obtidos com larguras de linhas relativamente finas, mesmo em temperatura ambiente (51).

Uma transição intraconfiguracional f-f ocorre, ou não, de acordo com algumas regras de seleção, resumidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Regras de seleção para transições f-f.

| Transições induzidas de dipolo-elétrico | Transição de dipolo-magnético |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $ \Delta S = 0$ | $\Delta S = 0$ |
| $ \Delta L \leq 6$ | $\Delta L = 0$ |
| $ \Delta J \leq 6$ e $ \Delta J = 2, 4, 6$ se J ou $J' = 0$ | $\Delta J = 0, \pm 1$, mas $0 \leftrightarrow 0$ é proibida |

Fonte: Adaptado de (51)

2.5.3 Íon Er^{3+}

O íon érbio, Er^{3+} , é bastante estudado em fotônica para aplicação como amplificador em telecomunicações devido à emissão do estado excitado, indicada pela transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ em 1550 nm, muito próximo ao mínimo de atenuação da sílica nas fibras óticas (causada por espalhamento e absorção). A amplificação ótica ocorre quando o sinal interage com um meio dopado com íon terra-rara, que é mantido em um estado excitado por um laser, de 980 nm na maioria dos amplificadores, que mantém o Er^{3+} excitado no nível ${}^4I_{11/2}$, e que passa então por

relaxação não-radiativa para o nível $^4I_{13/2}$, que emite o fóton ao retornar para o estado fundamental (52).

As transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ na região do verde, e $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ na região do vermelho são muito estudadas, particularmente nos fenômenos de conversão ascendente (27, 39). Também há uma emissão do Er^{3+} na região de 2700 nm, correspondente à transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$, com aplicação em equipamentos hospitalares (53). Existem também estudos com a aplicação da transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (4500 nm) como laser (54).

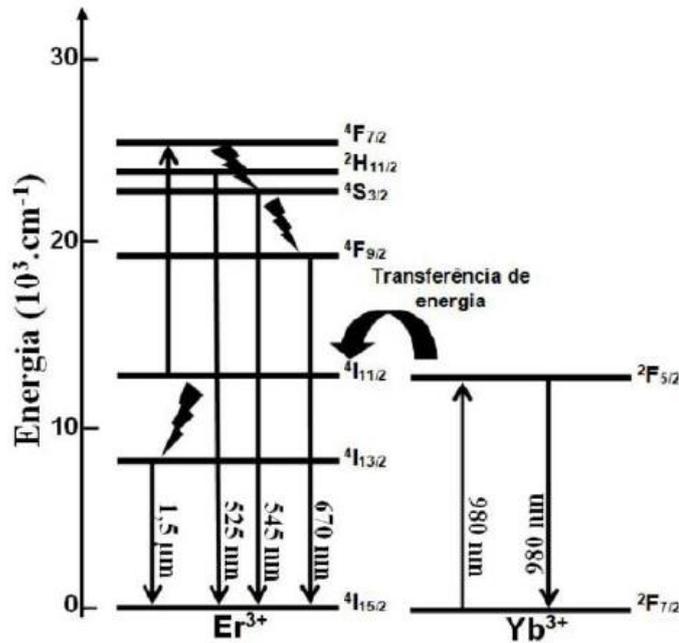
2.5.4 Íon Yb^{3+}

Conforme descrito no item 2.5.3, o íon Er^{3+} é utilizado como amplificador de sinal em telecomunicações; porém, a eficiência da absorção deste íon é muito baixa, definida como seção de choque de absorção, resultando em baixa luminescência no comprimento de onda desejado na região de 1550 nm. Faz-se necessário utilizar um íon Sensibilizador, conforme descrito no item 2.5.

O íon itérbio, Yb^{3+} , é utilizado como sensibilizador para o Er^{3+} (que é o Ativador) por possuir uma banda de absorção muito forte (alta seção de choque) na região dos 980 nm. A Figura 8 representa um mecanismo para os possíveis processos de absorção, transferência de energia e emissão para esses íons (37).

O processo principal envolve a absorção da radiação em 980 nm pelo Yb^{3+} , representado pela transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$, seguido de transferência de energia para o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} , que está em ressonância com o nível $^2F_{5/2}$ excitado do itérbio. Há então a relaxação não-radiativa para o nível $^4I_{13/2}$, que então decai para o nível fundamental $^4I_{15/2}$ pela emissão de um fóton com energia correspondente à região de 1550 nm. Ao final deste processo, a emissão do Er^{3+} será muito mais eficiente (37).

Figura 8 – Mecanismo para a luminescência do Er^{3+} , quando ativado por sensibilização do Yb^{3+} .



Fonte: Adaptado de (55).

2.5.5 Íon Tm^{3+}

O íon túlio, Tm^{3+} , é conhecido por possuir luminescência na região do azul, conversão ascendente e em amplificadores óticos, dependendo da matriz hospedeira (56 – 58), como, por exemplo, em vidros tungstatos fluorofosfatos (57).

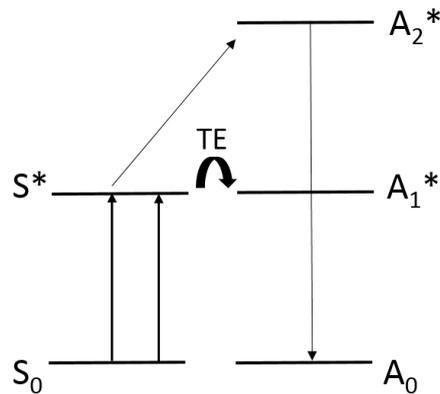
É comum que Tm^{3+} tenha uma emissão relativamente fraca, cuja intensidade pode ser ampliada através de processos de conversão ascendente para o azul e infravermelho próximo, quando codopado com Yb^{3+} (58), ou Nd^{3+} (57, 59, 60). Tm^{3+} possui emissão laser de 3 a 5 μm se excitado adequadamente (61), mas é mais eficiente como sensibilizador para Ho^{3+} em lasers em 2 μm (18). Tm^{3+} também está presente em alguns tipos de amplificadores óticos, que cobrem a faixa de 1460 a 1510 nm (62).

2.6 CONVERSÃO ASCENDENTE DE ENERGIA

O fenômeno da conversão ascendente de energia (*up conversion*) foi descrito pela primeira vez por Auzel, em 1966, para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} como dopantes em uma matriz de CaWO_4 (63, 64).

O princípio básico consiste na emissão de um fóton com energia superior ao fóton absorvido. A Figura 9 representa um diagrama genérico para esse processo.

Figura 9 – Conversão ascendente por transferência de energia entre dois íons diferentes.



Fonte: Do autor.

Um íon sensibilizador S absorve a energia incidente, e a transfere para um íon Ativador, deixando-o em um estado excitado A_1^* , conforme descrito nos itens 2.5, 2.5.4 e 2.5.5. Se o tempo de vida da emissão $A_1^* \rightarrow A_0$ for maior que o tempo em que um segundo fóton é novamente absorvido por S e tem sua energia transferida para A, o íon passa para o estado excitado A_2^* , se a diferença de energia entre A_1^* e A_0 for igual à diferença entre A_2^* e A_1^* . A_2^* decai então rapidamente para o nível fundamental A_0 . Desta maneira, o fóton emitido possui o dobro da energia do fóton absorvido. Esse processo em particular é chamado de Conversão Ascendente por Transferência de Energia, APTE (do francês, *Addition de Photons par Transfers d'Énergie*). Outros processos de conversão ascendente existem, mas o descrito acima é o mais relevante para este trabalho (37).

Nem todo material dopado com íons terras-raras apresenta conversão ascendente, ou, se apresentarem, não será com a mesma intensidade ou eficiência; ainda que as mesmas concentrações dos mesmos íons sejam utilizadas, indicando que esse processo depende fortemente da matriz hospedeira onde os íons se encontram (37).

O íon Er^{3+} codopado com Yb^{3+} é muito estudado nos processos de conversão ascendente de energia (65), com uma aplicação muito promissora como sensor de temperatura baseado na emissão na região do verde (66). As transições mais comuns envolvendo conversão ascendente do Er^{3+} estão representadas mais adiante, no item 5.9.2.2.

2.7 TEORIA DE JUDD-OFELT

Em 1962, B.R. Judd e G. S. Ofelt desenvolveram, independentemente, um modelo teórico para descrever as transições eletrônicas observadas em íons terras raras (42, 43). A maior parte das transições em lantanídeos ocorrem por um mecanismo de dipolo elétrico, mesmo estas sendo proibidas pela regra de Laporte (mesma paridade). Ainda que transições com mecanismo de dipolo magnético ou quadrupolo magnético, sua contribuição tende a ser menor e menos considerada. A teoria de Judd-Ofelt em geral considera apenas transições radiativas, ignorando os processos não-radiativos. Ela baseia-se no estudo dos espectros de absorção de dos íons Ln^{3+} para estabelecer as forças do oscilador das transições a partido do nível fundamental, isto é, a força de uma transição entre dois níveis distintos. Este parâmetro é determinado experimentalmente direto do espectro de coeficiente de absorção através da equação:

$$f_{exp} = \frac{2,303mc^2}{N\pi e^2} \int (\sigma) d\sigma = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon_i(\sigma) d\sigma \quad (3)$$

onde m é massa do elétron, c é a velocidade da luz, N o número de íons $\text{Ln}^{3+}/\text{cm}^3$, e a carga do elétron, e a integral de $(\sigma)d\sigma$ é a área da banda da transição no espectro. f_{exp} é força do oscilador experimental, e é uma grandeza adimensional.

A teoria de Judd-Ofelt também estabelece que a força das linhas, S_{DE} das transições de dipolo elétrico pode ser descrita pela expressão:

$$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle f^N \Psi J || U^{\lambda} || f^N \Psi' J' \rangle|^2 \quad (4)$$

onde Ω_{λ} são os parâmetros de densidade de Judd-Ofelt característicos do acoplamento do íon Ln^{3+} e da matriz $|\langle f^N \Psi J || U^{\lambda} || f^N \Psi' J' \rangle|^2$, que são os elementos de matriz reduzida do operador tensorial irredutível de nível λ . Estes elementos foram calculados por Carnall (67).

As forças de transição de dipolo magnético, S_{DM} , são calculados através dos elementos de matriz reduzida com o operador $L+2S$, onde L é o operador momento angular total e S o operador momento angular de *spin* total, pela expressão:

$$S_{DM} = \frac{e^2}{4m^2c^2} |\langle f^N \Psi_J || L+2S || f^N \Psi_{J'} \rangle|^2 \quad (5)$$

As equações 4 e 5 são a base para a determinação da força do oscilador teórica, f_{cal} , descrita pela equação:

$$f_{cal} = \frac{8\pi^2 m c \sigma}{3h(2J+1)e^2} [\chi_{DE} S_{DE} + \chi_{DM} S_{DM}] \quad (6)$$

onde $\chi_{DE} = (n^2 + 2)^2/9$ é o fator de correção do campo elétrico local pela absorção, como uma função do índice de refração do meio, n , $\chi_{DM} = n$ é o fator de correção do campo magnético, σ é a diferença de energia entre dois níveis (cm^{-1}), h é a constante de Planck, e J o número quântico de momento angular total do nível fundamental do íon.

A probabilidade de ocorrer uma transição eletrônica entre dois níveis de energia aJ e bJ' , $A_{JJ'}$, é dada por:

$$A_{JJ'} = \frac{64\pi^4 v^3 e^2}{3h(2J+1)c^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} (\Omega_\lambda |\langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle|^2) \quad (7)$$

$A_{JJ'}$ está relacionado ao tempo de decaimento de meia vida radiativa da transição do estado excitado para o estado fundamental através da equação 8. Este tempo leva em consideração todas as transições possíveis entre esses níveis, incluindo os fenômenos não radiativos.

$$\tau_R = \frac{1}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (8)$$

A eficiência quântica de um material é a razão entre o tempo de vida experimental da transição e do tempo de vida teórico,

$$q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R} \times 100 \quad (9)$$

Finalmente, a razão de ramificação, $\beta_{JJ'}$, que considera a probabilidade de haver uma transição entre o estado excitado e outro nível de menor energia, mas que não seja o fundamental, é dado pela expressão:

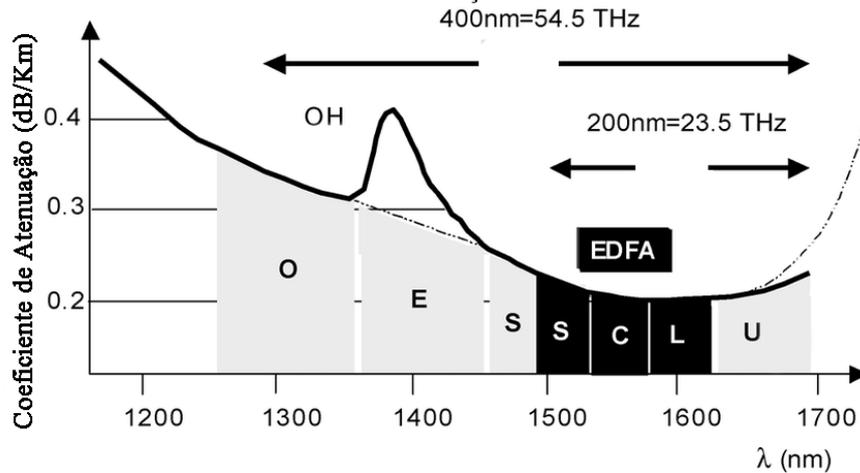
$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_{J'} A_{JJ'}} \quad (10)$$

2.8 AMPLIFICAÇÃO ÓPTICA

Amplificadores ópticos foram desenvolvidos inicialmente para que pudessem substituir os primeiros amplificadores elétricos de sinais, que tinham um custo cada vez mais elevado conforme o volume de bits dos dados da transmissão aumentava, e que não eram capazes de detectar e repetir os sinais enviados em distâncias muito longas. No fim dos anos 1980, as primeiras fibras amplificadoras dopadas com Érbio (EDFA, do inglês, *Erbium-doped Fiber Amplifier*) mudaram a maneira como a transmissão de dados seria feita a partir de então, tornando obsoletos os repetidores elétricos, que já estavam em seu máximo de capacidade. Estes amplificadores tornaram-se, assim, um dos grandes responsáveis pela próxima revolução tecnológica nas telecomunicações, viabilizando a transmissão de um volume maior de informação (68). A amplificação é necessária por não ser possível transmitir um pulso luminoso através de uma fibra em longas distâncias sem que ocorra perda deste sinal. As perdas ocorrem em sua maioria por espalhamento Rayleigh (69).

Os sinais de telecomunicações são transmitidos em canais (bandas) variadas, e cada banda corresponde à uma faixa de comprimento de onda. As bandas conhecidas e utilizadas são: O (*Original*) – 1260 a 1360 nm; E (*Extended*) – 1360 a 1460 nm; S (*Short*) – 1460 a 1530 nm; C (*Conventional*) – 1530 a 1565 nm; L (*Long*) – 1565 a 1625 nm; e U (*Ultralong*) – 1625 a 1675 nm. A Figura 10 ilustra a janela de transmissão para uma fibra de sílica, com a atenuação do sinal em função do comprimento de onda. Grupos OH da água são responsáveis por uma perda considerável do sinal, devido à absorção destes na região da banda E. As bandas S, C e L correspondem à região do Érbio, e são as faixas onde a grande maioria dos dados são transmitidos, pois além de serem as bandas que permitem a transição do íon Er^{3+} responsável pela amplificação, são parte da região com a mais baixa atenuação do sinal através da fibra (69, 70).

Figura 10 – Coeficiente de atenuação VS comprimento de onda, para uma fibra óptica de sílica. Estão também indicados os canais utilizados em telecomunicações.



Fonte: Adaptado de (70).

Com o aumento da demanda por uma transmissão de dados cada vez mais veloz e eficiente, novos métodos foram pesquisados e desenvolvidos. Um dos principais é o sistema óptico multicanais, com divisão pelo comprimento de onda (WDM – do inglês, *Wavelength-Division Multiplexing*) aplicado comercialmente a partir de 1996. Esse sistema consiste essencialmente em transmitir sinais ópticos com pequenos incrementos nos intervalos dos comprimentos de onda dos pulsos luminosos utilizados, chegando a intervalos tão curtos quanto 0,1 nm, permitindo alcançar velocidades de até 50 Tbit/s. Os materiais utilizados inicialmente como amplificadores permitem utilização de uma faixa de intervalo de comprimento de onda (chamado de largura de banda) de cerca de 40 nm, e a busca por materiais com uma largura de banda maior levou à inúmeras pesquisas, inclusive abrangendo simultaneamente as bandas S, C e L (69), e é uma das motivações deste trabalho.

3 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo principal a obtenção de vidros germanatos no sistema $(100-x-y)\text{GeO}_2 \cdot x\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot y\text{M}_2\text{O}$, onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; pelo processo de fusão em alta temperatura e choque térmico. As novas composições vítreas obtidas foram caracterizadas do ponto de vista térmico (Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC – do inglês, *Differential Scanning Calorimetry*); estrutural [Espalhamento Raman, Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier-transform Infrared*) e difração de raios-X (DRX)]; e óptico (Espectroscopia de absorção/excitação/emissão na região do ultravioleta até o infravermelho próximo). As vitrocerâmicas foram caracterizadas da mesma maneira que os vidros precursores, e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês, *Transmission Electronic Microscopy*). Os vidros preparados foram dopados com íons opticamente ativos.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos estão relacionados abaixo.

- a) Preparar vidros estáveis por fusão em alta temperatura e choque térmico nos sistemas: $(100-x-y)\text{GeO}_2 \cdot x\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot y\text{M}_2\text{O}$, onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Preparar também vidros dopados e codopados com óxidos de terras-raras (Eu, Er, Tm, Er/Yb, Tm/Yb e Er/Tm/Yb) a partir das melhores composições selecionadas após estudos e caracterizações. Os parâmetros de síntese, como tempo, temperatura e quantidade de reagentes são otimizados;
- b) Caracterizar as propriedades térmicas das amostras obtidas por DSC;
- c) Caracterizar as variações estruturais em função da composição (% em Tântalo) por espectroscopia eletrônica no UV-visível, espectroscopia FTIR, Raman e DRX;
- d) Realizar um estudo de cristalização para determinar as fases cristalinas precipitadas nos vidros em função da composição, assim como determinar e otimizar as condições para controlar a formação de nano cristais;

- e) Sintetizar vitrocerâmicas contendo nanopartículas de Ta_2O_5 dopadas ou não com os íons terras-raras;
- f) Caracterizar as propriedades estruturais (DRX, Raman) e ópticas (UV-Vis-NIR) das vitrocerâmicas preparadas;
- g) Estudar as propriedades óticas e luminescentes dos vidros e das vitrocerâmicas dopadas e codopadas, através de espectros e excitação e emissão na região do UV-Vis-NIR.

4 METODOLOGIA

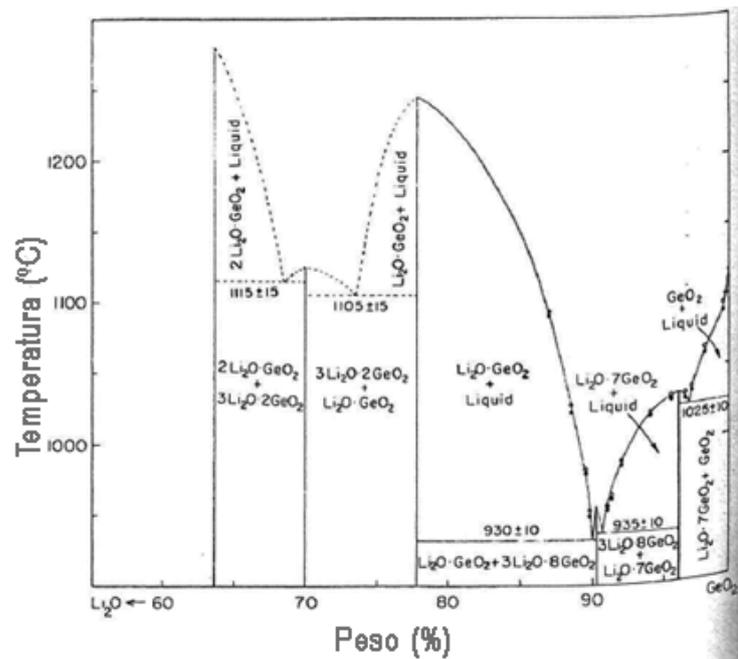
A metodologia usada para o preparo das amostras está descrita abaixo. Os métodos utilizados para as análises são brevemente descritos, e foram realizados na UNIFAL, exceto quando especificada outra localização.

4.1 SÍNTESE DOS VIDROS

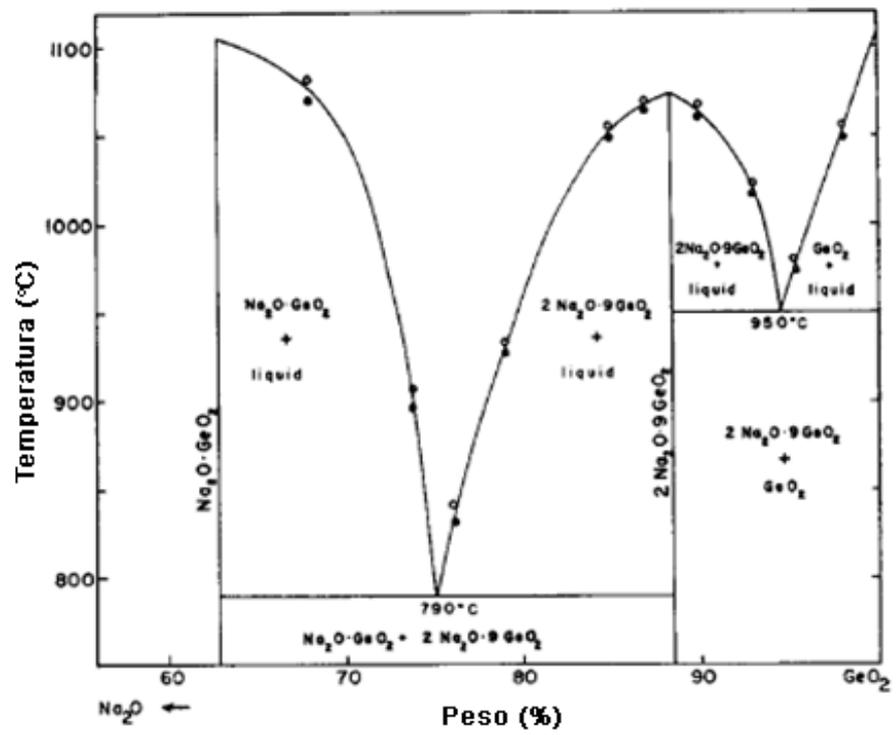
Os vidros foram preparados a partir dos óxidos de alta pureza, GeO_2 , Ta_2O_5 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 (Sigma Aldrich); e para os metais alcalinos foram utilizados carbonatos, Li_2CO_3 (VETEC), Na_2CO_3 (VETEC), K_2CO_3 (Isotar), Rb_2CO_3 (VETEC), Cs_2CO_3 (VETEC) de grau analítico, uma vez que é inviável trabalhar diretamente com os óxidos de metais alcalinos. Os óxidos e carbonatos foram pesados em balança analítica, na proporção estequiométrica calculada de interesse para cada composição.

As proporções estequiométricas dos metais alcalinos foram selecionadas com base em um estudo prévio, que determinou que a melhor concentração para o potássio seja de 10% (mol) de K_2O na composição do vidro (31). Para o lítio, sódio e cério, fez-se um estudo dos diagramas de fase do sistema binário $\text{GeO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$) (71 – 74).

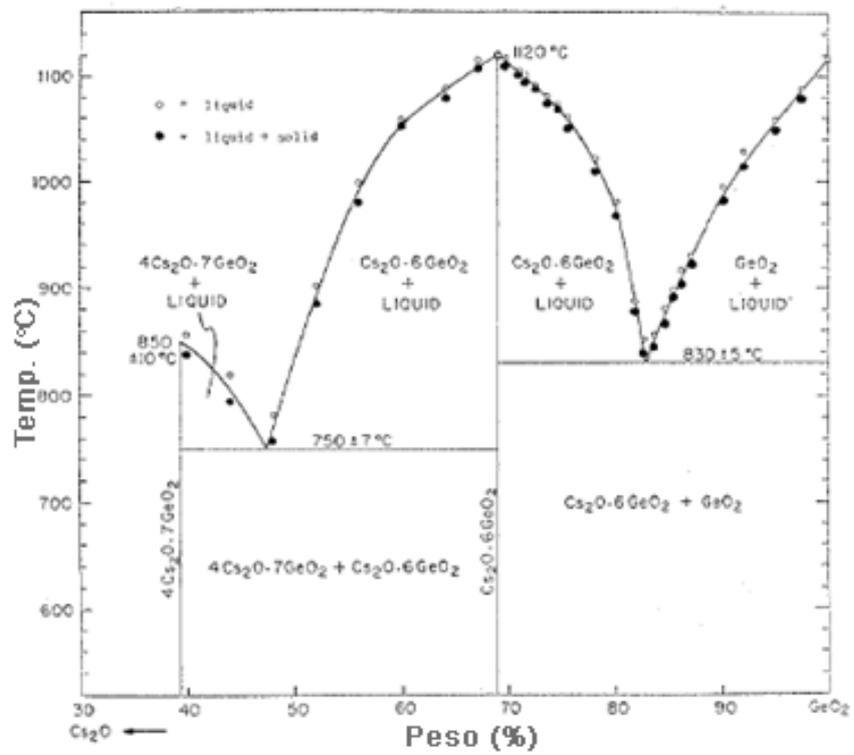
Figura 11 – Diagramas de fases dos sistemas $\text{M}_2\text{O-GeO}_2$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$.



A)



B)



C)

Fonte: Adaptado de (71 – 74).

Percebe-se que nesses sistemas mostrados nas Figuras 11 (A – C) existem pontos eutéticos, com valores de concentração do óxido do metal alcalino próximos a 10% (mol). De posse destas informações, estabeleceu-se um teor de 10% de M_2O para todas as composições, inclusive para o rubídio. Desta forma, foi possível estabelecer uma melhor comparação entre os diferentes metais alcalinos, com a mesma concentração.

A concentração de Ta_2O_5 foi estabelecida em 20% (mol), visto que é de interesse preparar um vidro com a maior concentração possível de tântalo, e que concentrações maiores tendem a formar cristais, ou vidros heterogêneos com uma fase vítrea e uma fase cristalina (31). Também foram preparados vidros sem Ta_2O_5 , para efeito de comparação.

Após a pesagem, os pós dos reagentes foram triturados em almofariz de ágata, colocados em cadinho de platina e fundidos previamente a 1450 °C, em forno EDG 1800, com resistência de dissiliceto de molibdênio, $MoSi_2$, por 30 min para a dissolução completa dos óxidos no líquido. Em uma primeira etapa, a temperatura foi elevada a 1600 °C por 10 min para que o líquido fosse vertido em um molde de aço inoxidável sob temperatura ambiente, devido à alta viscosidade do líquido. No início, foram preparados vidros com massa total de 5 g, para verificação da formação do vidro, elaboração do diagrama do domínio vítreo, e obtenção de amostras iniciais para análise térmica; sendo observada a formação de vidros homogêneos e transparentes. Posteriormente, todas as composições selecionadas foram preparadas de modo que se obtivessem 30 g de vidro. Para estes vidros de maior massa, a elevação da temperatura para que se pudesse verter o líquido foi até 1500 °C, e o molde foi pré-aquecido a 500 °C. Isso é discutido com mais detalhes no item 5.1.1 e seus sub-itens. Os vidros preparados foram submetidos a recozimento, por 5 horas a 500 °C, e resfriados lentamente no interior do próprio forno até temperatura ambiente, pois, durante a execução deste trabalho, notou-se que os vidros submetidos a esse processo apresentaram resistência mecânica maior, tornando mais seguro o polimento e o corte final das peças.

Os monólitos obtidos foram lixados com lixas d'água de granulação 400, 800, 1200 e 2400, e então cortados em peças menores de aproximadamente 0,9 cm² (9 x 10 mm). As espessuras variaram de acordo com o polimento necessário para que a peça atingisse a qualidade desejada. Em cada preparo, devido à alta viscosidade do líquido, boa parte do material ficou retido no interior do cadinho. Esse material foi removido de modo que fosse recuperada a maior parte possível, e esses fragmentos foram utilizados nas análises onde é necessária a destruição do vidro para a obtenção dos resultados.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

As caracterizações por DSC foram realizadas em um calorímetro Netzsch STA 449 F3 Jupiter, que opera até altas temperaturas (1550 °C). As análises foram realizadas em monólitos com massa entre 30 e 45 mg, em cadinho de Pt/Rh, tampado e em atmosfera de N₂, com um cadinho do mesmo tipo e vazio como referência. Também foram realizadas algumas medidas com amostras em pó, para comparação. As varreduras foram feitas de 200 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 K/min. Também foi realizado um estudo de cristalização com taxas de 5, 15 e 20 K/min; assim como um estudo da cristalização em função do tempo.

4.3 SÍNTESE DAS VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas de composição 70GeO₂.20Ta₂O₅.10K₂O foram preparadas a partir dos vidros, após polimento e corte dos mesmos, através do tratamento térmico de cada monólito em uma temperatura de nucleação de 770 °C; para posterior crescimento dos núcleos dos cristalitos sob um segundo tratamento térmico a 830 °C por 20, 40, 60 e 100 h. O mesmo procedimento foi realizado em fragmentos dos vidros para as análises pretendidas. Também foram preparadas vitrocerâmicas a partir do vidro de composição 70GeO₂.15Ta₂O₅.15Na₂O, em temperatura de nucleação de 724 °C por 2 h, e crescimento em 734 °C por 25 h. Nas amostras de sódio dopadas com terras-raras, alguns destes parâmetros variam, conforme descrito mais adiante.

Os tratamentos foram feitos em forno EDG 3000, com aferimento da temperatura feito por um controlador externo.

4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X foi utilizada tanto para a caracterização dos vidros, como para a identificação das fases cristalinas nas vitrocerâmicas. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata até que um pó fino fosse obtido, e analisadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV. O comprimento de onda da radiação incidente CuK α é $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, com medição feita em varredura contínua, fenda de 10 nm e passo de 0,02° em 2 θ , de 10° a 70°; com tensão de 40 KV e corrente de 30 mA.

4.5 ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia baseia-se na interação do material com radiação eletromagnética, conforme descrito abaixo. As medidas foram realizadas com o objetivo de se determinar a faixa do espectro onde ocorre absorção de energia, do infravermelho ao ultravioleta. A espectroscopia Raman fornece informações a respeito da estrutura do material.

4.5.1 Região do infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho, IV, baseia-se na interação da radiação eletromagnética com as vibrações das ligações das moléculas. O material absorve a energia, levando a transições entre os diferentes níveis vibracionais (75, 76). Cada ligação química possui uma faixa de comprimento de onda correspondente, permitindo que essa técnica possa ser utilizada na identificação de compostos, e da sua estrutura.

Para as análises, as amostras foram utilizadas inteiras, polidas e na forma de monólito. As medições de absorção na região de 2500 a 4000 nm foram feitas em um Espectrofotômetro Cary 630 FTIR; e para as medições de absorção no IV próximo, de 700 a 2500 nm em um espectrofotômetro Cary 7000 Agilent.

4.5.2 Região do ultravioleta-visível

A espectroscopia na região do ultravioleta-visível detecta a interação da radiação com os elétrons nas camadas mais externas. Quando energia com valor igual à diferença entre dois níveis de energia diferentes interage com o centro em questão, a mesma é absorvida e eleva o elétron ao nível superior. O equipamento detecta essa absorção na forma de uma queda na transmitância da radiação através da amostra. Para um espectro de absorção, a transmitância é convertida em absorbância pela Lei de Lambert-Beer, $A = -\log T$ (onde A é a absorbância e T a transmitância) (77).

As medições de absorção na região do UV-Vis, de 200 a 700 nm, foram feitas em um espectrofotômetro Cary 7000 Agilent. As amostras foram utilizadas inteiras, polidas e na forma de monólito.

4.5.3 Espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman baseia-se na medição da variação da radiação inicial (um laser), que é espalhada após interagir com a amostra. Essa variação altera a polarizabilidade das ligações químicas na amostra, sendo então possível relacionar as frequências com cada tipo de vibração molecular. Esta técnica é complementar à espectroscopia na região do IV (75, 78).

Em vidros, as bandas de absorção são alargadas, devido à menor simetria dos materiais amorfos; sendo utilizados materiais similares, conhecidos e cristalinos como referência (79).

As medições foram realizadas em amostras inteiras, polidas e na forma de monólito, em um equipamento micro-Raman LabRam Jobin-Yvon-Horiba, utilizando um LASER de He-Ne de 632,8 nm, na faixa de 50 a 1200 cm^{-1} , calibrado com um padrão de Si. Estas medidas foram realizadas no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

4.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

O fenômeno da luminescência está descrito mais detalhadamente no item 2.5. As medições de luminescência dos íons Er^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , em um fluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, com uma lâmpada contínua de Xe de 450 W para a obtenção dos espectros de excitação e de emissão, e uma lâmpada pulsada de Xe de 20 W para a obtenção dos tempos de vida. Para o íon Eu^{3+} , foi utilizado um fluorímetro Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX Fluorolog 3, com monocromador duplo de excitação F182D, fotomultiplicadora Hamamatsu R928P sem refrigeração, e detecção em 22,5°. As medições foram realizadas na Universidade de Franca – UNIFRAN para luminescência e medição de tempos de vida, e na USP-Ribeirão Preto para as medições para o íon Eu^{3+} e de conversão ascendente das amostras que apresentaram este fenômeno.

4.7 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração depende diretamente da polarizabilidade dos átomos, sendo que os mais polarizáveis tendem a aumentar o valor. Desta maneira, o índice depende diretamente do meio. Existe também uma relação com o comprimento de onda da luz incidente, e se a radiação é absorvida ou não, ao invés de apenas refratada.

Para a medição do índice de refração dos vidros foi utilizado um equipamento Metricon, modelo 2010, com polarização no componente elétrico e magnético, LASER com comprimento de onda de 543 nm e de 1538 nm, e um prisma com índice de refração 1,9648. A medida é feita pela técnica M-Line, pelo acoplamento do prisma com a superfície da amostra, que giram até que o ângulo limite entre a reflexão total e refração ocorra, também conhecido como ângulo de Brewster (ou ângulo de polarização). As medidas foram realizadas na USP – Ribeirão Preto.

4.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Para a obtenção das micrografias, foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM-100CX II 100KV. Foram utilizadas amostras na forma de pó, trituradas em suspensão de etanol. Em seguida, a mistura foi adicionada à uma grade de cobre recoberta com carbono amorfo na suspensão, que foi mantida em contato por 30 min. O equipamento utilizado encontra-se na Universidade de Bordeaux – França.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão descritos nesta seção, divididos sequencialmente em relação aos vidros e vitrocerâmicas (e suas propriedades estruturais), seguido das discussões dos resultados das propriedades ópticas e luminescência das amostras dopadas e codopadas. Parte destes resultados foram publicados no periódico *Journal of Non-Crystalline Solids*, 499, p. 401-407, 2018, sob o título “Alkali metal tantalum germanate glasses and glass-ceramics formation”.

5.1 VIDROS OBTIDOS

Vidros germanatos com tântalo e potássio já foram objetos de um estudo anterior (31), mas é interessante conhecer a influência da natureza do óxido do metal alcalino utilizado na formação vítrea. Assim, vidros contendo concentrações fixas de GeO_2 e Ta_2O_5 , variando-se o teor de metal alcalino, foram preparados.

5.1.1 Sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$

As composições para os vidros foram selecionadas e preparadas conforme descrito no item 3.1. Os vidros deste sistema seguem a fórmula geral $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$, com $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$. Os índices na fórmula em todos os vidros deste trabalho referem-se à concentração em porcentagem molar dos respectivos óxidos. As composições descritas são nominais, ou seja, descritas conforme sua composição calculada e antes do preparo. Os vidros foram fundidos por 30 min nas temperaturas indicadas para cada composição, para a verificação da fusão completa, e foram submetidos a temperaturas superiores ao ponto de fusão para que fosse possível verter o líquido formado, devida à alta viscosidade do mesmo. Foi considerada a fusão completa quando não se observa fase sólida no fundo do cadinho e se obtém um líquido visualmente homogêneo. Alguns dos vidros obtidos tem fotografias inclusas na Tabela 2.

5.1.1.1 Composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}$

Foram preparados 5 g desta composição. Esta mistura apresentou ponto de fusão em torno dos 1450 °C, com alta viscosidade. O líquido formado apresentou-se pouco viscoso, porém para de fluir muito rapidamente, com cristalização quase instantânea assim que o cadinho

foi removido do forno e observado; e foi aquecido a 1600°C por 10 min, e vertido em placa de aço inoxidável em temperatura ambiente. A maior parte do líquido restante no interior do cadinho cristalizou imediatamente, pois resfriou mais lentamente do que o vidro sobre a placa de aço. Foi obtido um material amarelado, transparente e homogêneo em algumas partes, porém uma quantidade considerável de separação de fases, sendo muito comum a formação de linhas brancas no interior de gotas maiores, sugerindo a formação de cristais, envoltos por uma camada de vidro.

5.1.1.2 Composições $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$ e $75\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$

Primeiramente, foram preparados 10g da composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$. Foi obtido um material amarelado, transparente e homogêneo. O ponto de fusão é de aproximadamente 1400 °C, e o líquido formado apresentou a menor viscosidade aparente entre todos os metais alcalinos. O líquido foi aquecido até 1500 °C por 10 min, e vertido em molde de aço pré-aquecido a 500° C. Mesmo assim, uma porção do monólito apresentou separação de fase em seu interior, mesmo com choque térmico em molde à temperatura ambiente.

Como o sódio se mostrou promissor na formação do vidro, foram preparados 30 g de vidro com composição com uma concentração menor, de 15% de Ta_2O_5 ; $75\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$, que é a menor concentração possível de tântalo de interesse para este trabalho (31). O vidro obtido tem coloração levemente amarelada, e ponto de fusão em torno de 1350 °C. O líquido foi aquecido até 1500 °C por 10 min, e vertido em molde de aço pré-aquecido a 500 °C; mantido a 500 °C por 5 horas para recozimento ainda no interior do molde.

Outra motivação para o preparo de uma série de composições com sódio como modificador é a possibilidade para aplicação em ótica não linear, e na formação de guias de onda planares, através da substituição dos íons Na^+ por K^+ , após os devidos tratamentos (65).

Foi preparada também uma série de composições dopadas com terras-raras, que passaram exatamente pelo mesmo processo descrito acima. As observações sobre estes vidros estão descritas mais adiante.

5.1.1.3 Composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$

Como esta composição já era conhecida (31), foi o alvo principal deste trabalho. Foram preparados 30 g desta composição. O vidro obtido é amarelo, transparente e homogêneo. O

ponto de fusão é de aproximadamente 1400 °C, e o líquido apresenta alta viscosidade, e foi aquecido até 1600 °C por 10 min, e vertido em molde de aço pré-aquecido a 500 °C. O vidro foi recozido a 500 °C por 5 horas no interior do molde. Amostras dopadas com terras-raras foram preparadas de maneira similar; diferindo apenas na temperatura em que o líquido foi aquecido antes de se verter no molde; as temperaturas para essas amostras foi de 1500 °C. Em uma etapa posterior, foi preparado novamente este mesmo vidro, sem dopantes, com elevação da temperatura até 1500 °C, como foi feito para as amostras dopadas. As observações para os vidros dopados estão no item 5.2.

5.1.1.4 Composição 70GeO₂.20Ta₂O₅.10Rb₂O

Foram preparados 5 g desta composição. A amostra obtida é amarela, transparente e homogênea. O ponto de fusão é de aproximadamente 1450 °C, com alta viscosidade aparente para o líquido, e foi aquecido até 1600 °C para que pudesse ser vertido em molde de aço inoxidável em temperatura ambiente. Apesar de apresentar uma boa parte homogênea, houve cristalização no centro de algumas regiões durante um preparo prévio, e em fragmentos menores que resfriaram um pouco mais lentamente, resultando num material heterogêneo.

5.1.1.5 Composição 70GeO₂.20Ta₂O₅.10Cs₂O

Foram preparados 5 g desta composição. A amostra obtida é amarela, transparente e homogênea. O ponto de fusão é de aproximadamente 1500 °C, com alta viscosidade aparente para o líquido, e foi aquecido até 1600 °C para que pudesse ser vertido e prensado entre duas placas de aço inoxidável, em temperatura ambiente, para um resfriamento ainda mais rápido. Além de fragmentos homogêneos, foram obtidos também alguns com sinais de separação de fase.

5.1.2 Discussão sobre as composições 70GeO₂.20Ta₂O₅.10M₂O

A preparação de amostras com variação do óxido de metal alcalino presente na composição mostrou que a natureza do mesmo claramente influencia na formação vítrea. Apesar dos sinais de cristalização em todas as amostras, é possível afirmar que todos podem formar vidros homogêneos, desde que resfriados na velocidade adequada. No entanto, não é viável formar vidros uniformes em monólitos grandes para os vidros contendo lítio, sódio com

alta concentração de Ta_2O_5 , rubídio e céσιο. O vidro com potássio com teor de 20% de Ta_2O_5 possui algumas particularidades técnicas para sua obtenção, mas é perfeitamente viável para a obtenção de monólitos com tamanho excelente para a confecção de várias peças para análises óticas a partir da mesma amostra. Também foram preparados diversos vidros com sódio, com concentração de Ta_2O_5 de 15% (mol) para estudos de luminescência.

O ponto de fusão foi determinado aproximadamente, aquecendo-se o forno até que os óxidos precursores fundissem completamente. Conforme mencionado anteriormente, foi necessário elevar a temperatura do líquido até que fosse possível removê-lo do cadinho e verter em molde. A temperatura selecionada para cada composição foi a mínima possível, pois foi observado evaporação de material em temperaturas acima de 1550 °C, mas é possível afirmar que a evaporação ocorre até antes disso, ainda próximo ao ponto de fusão. A melhor hipótese é que o GeO_2 começa a evaporar até que o Ta_2O_5 também funda (31), o que diminui, mas não cessa esse processo. Por isso, os tempos de fusão e aquecimento para verter o líquido foram fixados no máximo em 30 min e 10 min, respectivamente.

Todos os vidros apresentaram coloração amarela, com tons mais intensos conforme o vidro era preparado em temperaturas maiores, sendo que os líquidos aquecidos até 1600 °C são os mais amarelos, e os aquecidos até abaixo deste valor apresentam tons mais pálidos. Ao se preparar a mesma composição duas vezes em ocasiões diferentes ($70GeO_2.20Ta_2O_5.10K_2O$), observou-se que a cor de fato depende mais da temperatura de preparo do vidro do que da natureza da composição; com cor amarela no vidro vertido a 1600 °C, e amarelo pálido no vidro aquecido até 1500 °C. A hipótese levantada é de há incorporação de ouro oriundo do cadinho, visto que o germânio pode atacar a liga Pt/Au em altas temperaturas, ainda que esta incorporação seja mínima. Outra hipótese é que o vidro preparado apresente defeitos em sua estrutura, que podem servir como centros de cor. No entanto, a hipótese da incorporação de Au foi reforçada após o preparo bem sucedido de uma pequena quantidade de um vidro incolor e transparente de composição $70GeO_2.20Ta_2O_5.10Na_2O$ em cadinho de platina pura. Mais testes ainda se fazem necessários para comprovar ou refutar essas hipóteses.

A espessura dos vidros formados possui um limite aparente de 4 mm, para o modo como foram preparados. Espessuras maiores que 4 mm apresentavam cristalização no interior do monólito, atribuído ao fato de que nos vidros, a taxa de resfriamento na superfície e no centro são diferentes, sendo que no interior são mais lentas; e em vidros muito espessos essa velocidade deve ser inferior à temperatura crítica de resfriamento da composição em questão. A espessura na formação foi ajustada na montagem do molde. Por essa razão, optou-se por preparar os vidros de interesse em moldes pré-aquecidos, pois isso diminui a taxa de

resfriamento da superfície da peça, mas ainda resfriando o líquido rápido o suficiente para que forme um vidro. Os vidros com espessuras maiores que 2 mm também passaram por recozimento, para eliminar as tensões que se formam devido às taxas de resfriamento não uniformes, garantindo melhor resistência mecânica para a peça final. A temperatura de pré-aquecimento foi estabelecida em 500 °C por este ser o limite de trabalho de molde, segundo recomendação do fabricante. Isso não interfere na formação dos vidros, já que para a formação dos mesmos, o importante é que o resfriamento seja rápido o suficiente para que o líquido seja levado abaixo da temperatura de transição vítrea.

Também se notou diferença na viscosidade do líquido no preparo dos vidros, percebida visualmente conforme o cadinho de platina era agitado, e enquanto era vertido. O vidro que apresentou menor viscosidade foi o que contém sódio. Em um teste preliminar, variando a concentração de tântalo, percebeu-se que este também influencia na viscosidade do líquido, aumentando conforme se seguiu para concentrações maiores. Em ordem crescente, a viscosidade aparente do vidro de composição $70\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{M}_2\text{O}$ cresce na ordem: $\text{Na} \cong \text{Li} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. A viscosidade do vidro com lítio é baixa, mas devido à cristalização quase instantânea do líquido, tem-se a impressão de que a viscosidade é maior; por isso a observação para este caso foi repetida cinco vezes, para melhor embasamento desta afirmação. Como trata-se de um resultado baseado na observação enquanto os vidros eram preparados, não é possível afirmar com precisão se o líquido menos viscoso é o que contém lítio ou sódio.

A viscosidade também se mostrou como um fator limitante para a espessura mínima possível. Monólitos com espessuras inferiores a 2 mm não podem ser obtidos facilmente, pois dependendo da maneira como o líquido é vertido no molde, a alta viscosidade tende a diminuir a fluidez do mesmo, que aumenta ainda mais enquanto ocorre o resfriamento. É comum também que o líquido pare de escorrer para o interior do molde, impedindo a saída do ar de seu interior, resultando em peças deformadas, indesejáveis para o preparo de peças menores a partir de um monólito maior.

A presença de cristalização durante o preparo dos vidros também foi atribuída à viscosidade do líquido. Sabe-se que, para o vidro com potássio, a concentração limite de Ta_2O_5 é 20% (mol) (31), razão da qual esse foi teor escolhido para este trabalho. Os vidros com lítio e sódio são mais fluidos, o que provavelmente permite maior mobilidade dos íons pelo líquido, favorecendo o rearranjo destes em cristais. O menor raio dos íons Li^+ e Na^+ também pode ser um fator determinante neste processo.

Os vidros com rubídio e cério formam líquidos com viscosidade aparente ligeiramente maior que o vidro com potássio, indicando que o vidro deveria se formar com maior facilidade,

se a viscosidade fosse o único parâmetro pertinente; mas foi observado o oposto. Rb^+ e Cs^+ são íons formados por átomos grandes. Segundo a teoria ácido-base mole-duro (80), esses íons são bem mais polarizáveis que os íons menores que o K^+ do grupo 1 da Tabela Periódica, com grandes nuvens eletrônicas; o que leva seus compostos a formarem ligações químicas com caráter iônico variados, dependendo do ligante. A mesma teoria postula que a ligação entre oxigênio e átomos muito polarizáveis são mais fracas (ligação duro-mole), o que leva a suposição de que na verdade existe uma tendência à uma ligação com caráter iônico menos evidente e mais covalente, se comparado com átomos menores como o Li. Deste modo, Rb_2O e Cs_2O podem vir a ter um comportamento ligeiramente similar à de um intermediário na rede vítrea. Os pontos de fusão mais elevados dessas composições também suportam esta hipótese, supondo a formação de um número menor de oxigênios terminais, novamente, quando comparados com os outros metais alcalinos. De fato, a fração empacotada de cada metal alcalino mostra um caráter iônico maior para o Li e o Na, e a partir do K, o caráter covalente tende a prevalecer (81, 82).

Assim, o potássio mostrou que possui condições ótimas como modificador para vidros germanatos com altas concentrações de Ta_2O_5 . Na^+ também se mostrou promissor para a concentração de 15% (mol) de Ta_2O_5 , já que a concentração de 20% (mol) apresenta dificuldades técnicas para a obtenção de vidros com o tamanho desejado. A Tabela 2 resume os dados discutidos neste item.

Tabela 2 – Informações referentes aos vidros de composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$.

(continua)

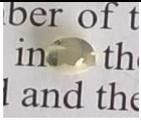
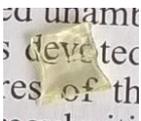
| Amostra | Ponto de fusão (°C) | Viscosidade aparente | Imagem |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}$ | 1450 | Alta |  |
| $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$ | 1400 | Baixa |  |
| $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$ | 1400 | Alta |  |
| $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Rb}_2\text{O}$ | 1450 | Alta |  |

Tabela 2 – Informações referentes aos vidros de composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$.

(conclusão)

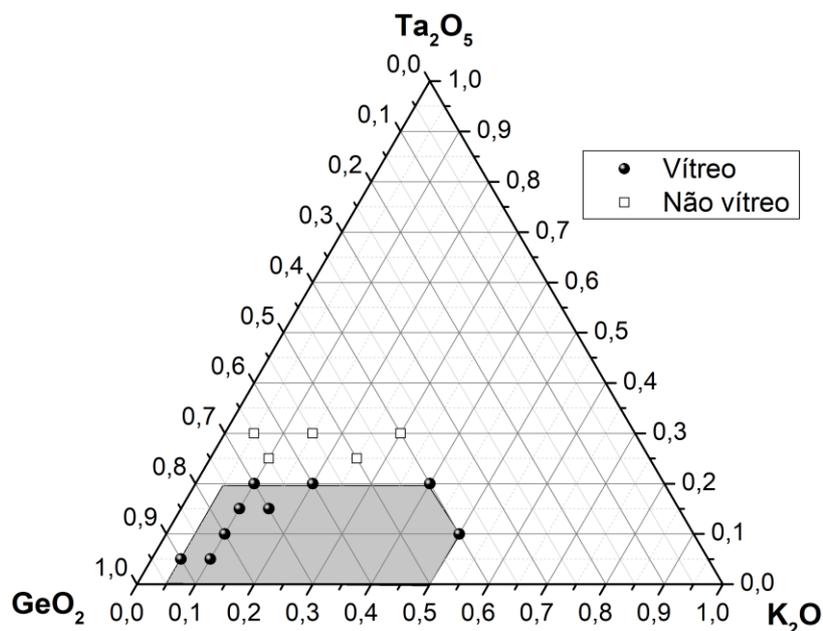
| Amostra | Ponto de fusão (°C) | Viscosidade aparente | Imagem |
|----------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Cs}_2\text{O}$ | 1500 | Alta |  |

Fonte: Do autor.

5.1.3 Domínio vítreo

Conforme já discutido, a composição $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$ se mostrou promissora para aprofundamento dos estudos. Fez-se então um estudo do domínio vítreo desse sistema ternário, a fim de verificar as faixas de concentração onde é possível se obter vidros. Foram preparadas pequenas quantidades (3 a 5 g); e o aspecto da composição foi observado visualmente, no interior do cadinho. Quando ocorreu a formação do vidro, este foi vertido em placa de aço em temperatura ambiente, para melhor observação. O diagrama composicional obtido está representado na Figura 12.

Figura 12 – Diagrama composicional ternário para o sistema GeO_2 , Ta_2O_5 e K_2O , em relação à formação vítreo, $T = 1400\text{ }^\circ\text{C}$. Valores da escala representam fração molar.



Fonte: Do autor.

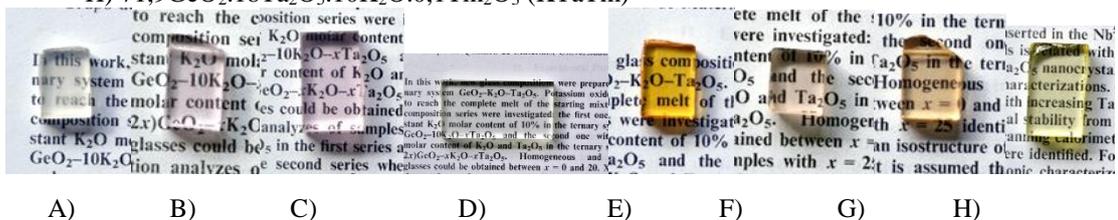
Concentrações de K_2O maiores que 40% (mol) tendem a formar vidros muito higroscópicos, com coloração mais esverdeada. Essa tendência de absorver água fez com que as composições com esta concentração ou maiores fossem consideradas inviáveis como vidros, pois não são capazes de formar amostras estáveis.

5.2 VIDROS DOPADOS

Os vidros de potássio e sódio foram selecionados para serem dopados com íons terras raras. As composições foram preparadas a fim de se obter um vidro de fórmula $(70-x)GeO_2.20Ta_2O_5.10K_2O.x(Ln_2O_3)$, e $(75-x)GeO_2.15Ta_2O_5.10Na_2O.x(Ln_2O_3)$; onde Ln = Eu, Er, Tm ou copados em Er_2O_3/ Yb_2O_3 , Tm_2O_3/ Yb_2O_3 , $Er_2O_3/ Tm_2O_3/ Yb_2O_3$. Observou-se que cada vidro adquiriu coloração correspondente ao íon dopante. Para verificar-se a influência do Ta nas propriedades dos vidros, também foram preparadas amostras “brancas” com K, isto é, sem Ta_2O_5 , de fórmula $(90-x)GeO_2.10K_2O.x(Ln_2O_3)$. Nesses vidros, a coloração do dopante é ainda mais evidente, ainda que apresente coloração pálida, e podem ser vistos nas Figuras 13 e 14. Os vidros não dopados com K, com e sem Ta, serão chamados respectivamente de GeK e KTa. Os vidros com Na são chamados de NaTa. Os dopantes são incluídos juntamente com o nome do vidro; e serão listados conforme indicado após a composição de cada listada nas Figuras 13 e 14. As vitrocerâmicas usam o mesmo código do vidro precursor, acrescido do tempo de tratamento.

Figura 13 – Vidros dopados com K:

- A) $89,9GeO_2.10K_2O.0,1Eu_2O_3$ (GeKEu);
- B) $89,9GeO_2.10K_2O.0,1Er_2O_3$ (GeKER);
- C) $89,4GeO_2.10K_2O.0,1Er_2O_3.0,5Yb_2O_3$; (GeKEY);
- D) $89,9GeO_2.10K_2O.0,1Tm_2O_3$ (GeKTm);
- E) $69,9GeO_2.20Ta_2O_5.10K_2O.0,1Eu_2O_3$ (KTaEu);
- F) $69,9GeO_2.20Ta_2O_5.10K_2O.0,1Er_2O_3$ (KTaEr);
- G) $69,4GeO_2.20Ta_2O_5.10K_2O.0,1Er_2O_3.0,5Yb_2O_3$ (KTaEY);
- H) $71,9GeO_2.18Ta_2O_5.10K_2O.0,1Tm_2O_3$ (KTaTm)



A) B) C) D) E) F) G) H)

Fonte: Do autor.

Figura 14 – Vidros dopados com Na:

- A) $74,9\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (NaTaEu);
 B) $74,9\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ (NaTaEr);
 C) $74,4\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ (NaTaEY);
 D) $74,9\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Tm}_2\text{O}_3$ (NaTaTm);
 E) $74,4\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ (NaTaTY);
 F) $73,8\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,1\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 0,1\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$ (NaTaETY).

new glass compositions were prepared in the $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ ternary system. Potassium oxide was added to the mixture and the series were investigated: the first series with a molar content of 10% in the ternary system ($90-x\text{GeO}_2-x\text{K}_2\text{O}$ and the second with the same content of K_2O and Ta_2O_5 in the ternary system ($100-x\text{GeO}_2-x\text{Ta}_2\text{O}_5$). Homogeneous and transparent glasses were obtained between $x = 0$ and 20. X-ray diffraction analysis of samples with $x = 25$ identified orthorhombic Ta_2O_5 in the first series and an isostructural $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ in the second series where it is assumed that Ta^{5+} ions are inserted in the Nb^{5+} sites. As one of our goals with these materials is related with the preparation of glass-ceramics containing Ta_2O_5 nanocrystals, an objective has been selected for further characterizations. An increase in glass-transition temperatures with increasing Ta_2O_5 content has been observed. Differential scanning calorimetry (DSC) has been used to identify the glass transition. For higher contents, crystallization events were identified. Fourier transform infrared and Raman spectroscopy characterizations allowed us to point out the intermediary behavior of Ta_2O_5 in the vitreous network where TaO_6 octahedra are located and the formation of higher TaO_6 clusters identified at higher Ta_2O_5 contents. Heat-treated samples with high Ta_2O_5 contents ($x = 15$ and 20) exhibit preferred precipitation of orthorhombic Ta_2O_5 with nanometric sizes, suggesting the possibility of obtaining transparent glass-ceramics for optical applications.

composition series were investigated: the samples with $x = 25$ identified orthorhombic Ta_2O_5 in the first series and an isostructural $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ in the second series where it is assumed that Ta^{5+} ions are inserted in the Nb^{5+} sites. As one of our goals with these materials is related with the preparation of glass-ceramics containing Ta_2O_5 nanocrystals, an objective has been selected for further characterizations. An increase in glass-transition temperatures with increasing Ta_2O_5 content as well as an increase of the thermal stability from $x = 0$ to 20 has been identified by differential scanning calorimetry (DSC). For higher contents, crystallization events were identified. Fourier transform infrared and Raman spectroscopy characterizations allowed us to point out the intermediary behavior of Ta_2O_5 in the vitreous network where TaO_6 octahedra are located and the formation of higher TaO_6 clusters identified at higher Ta_2O_5 contents. Heat-treated samples with high Ta_2O_5 contents ($x = 15$ and 20) exhibit preferred precipitation of orthorhombic Ta_2O_5 with nanometric sizes, suggesting the possibility of obtaining transparent glass-ceramics for optical applications.

composition series were investigated: the samples with $x = 25$ identified orthorhombic Ta_2O_5 in the first series and an isostructural $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ in the second series where it is assumed that Ta^{5+} ions are inserted in the Nb^{5+} sites. As one of our goals with these materials is related with the preparation of glass-ceramics containing Ta_2O_5 nanocrystals, an objective has been selected for further characterizations. An increase in glass-transition temperatures with increasing Ta_2O_5 content as well as an increase of the thermal stability from $x = 0$ to 20 has been identified by differential scanning calorimetry (DSC). For higher contents, crystallization events were identified. Fourier transform infrared and Raman spectroscopy characterizations allowed us to point out the intermediary behavior of Ta_2O_5 in the vitreous network where TaO_6 octahedra are located and the formation of higher TaO_6 clusters identified at higher Ta_2O_5 contents. Heat-treated samples with high Ta_2O_5 contents ($x = 15$ and 20) exhibit preferred precipitation of orthorhombic Ta_2O_5 with nanometric sizes, suggesting the possibility of obtaining transparent glass-ceramics for optical applications.

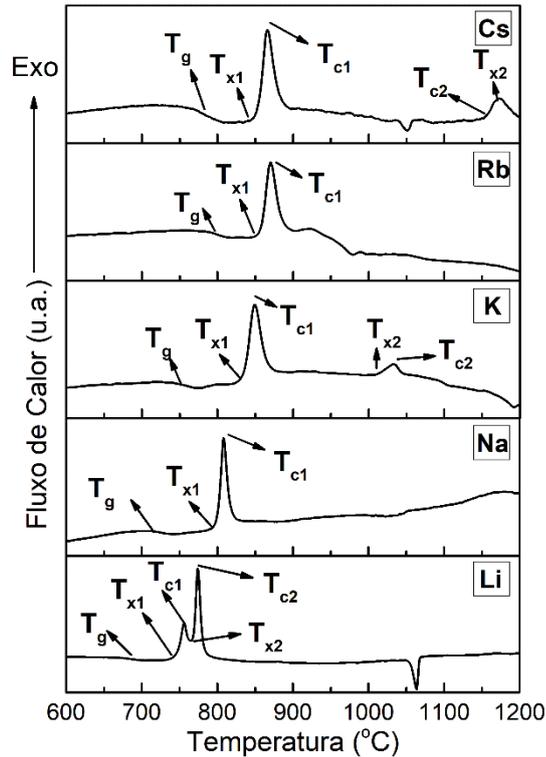
- A) B) C) D) E) F)

Fonte: Do autor.

Foram preparados 30 g de cada vidro, seguindo o mesmo procedimento descrito para os vidros sem dopantes. A inclusão dos íons terras-raras praticamente não alterou o ponto de fusão, sendo assim, não foi necessário alterar as temperaturas. Porém, nota-se que alguns destes íons não são completamente solúveis no líquido, permanecendo parcialmente como um precipitado. Isso ocorreu com o Tm_2O_3 para o vidro com K, o que impossibilitou seu preparo com 20% de Ta_2O_5 . Com base nisto, também não foi preparado o vidro codopado para $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Um teste posterior indicou que a alta concentração de Ta na composição afeta a solubilidade, comprovado por ter sido possível preparar vidros com Na codopados, que tem concentração de 15% de Ta_2O_5 . Não foram preparados vidros com K com concentrações inferiores devido ao interesse do estudo das propriedades destes vidros com 20% de Ta_2O_5 .

5.3 ANÁLISE TÉRMICA DOS VIDROS

As amostras preparadas foram analisadas primeiramente por DSC, a fim de determinar a estabilidade térmica e as temperaturas onde ocorrem as transformações de interesse. Os dados estão relacionados na Tabela 3, e os termogramas estão representados na Figura 15.

Figura 15 – DSC para os vidros 70GeO₂.20Ta₂O₅.10M₂O; M = Li, Na, K, Rb, Cs.

Fonte: Do autor.

Tabela 3 – Temperaturas referentes aos eventos observados nos termogramas para as amostras 70GeO₂.20Ta₂O₅.10M₂O.

| Amostra (M=) | T _g (°C) | T _{x1} (°C) | T _{c1} (°C) | T _{x2} (°C) | T _{c2} (°C) | T _x -T _g (°C) |
|-----------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------|
| Li | 686 | 733 | 756 | 764 | 774 | 47 |
| Na | 726 | 789 | 808 | - | - | 63 |
| K | 753 | 828 | 844 | 980 | 994 | 75 |
| Rb | 789 | 846 | 870 | - | - | 57 |
| Cs | 775 | 847 | 851 | 1151 | 1172 | 72 |

Fonte: Do autor.

Os parâmetros indicados na Figura 15 referem-se à temperatura de transição vítrea, T_g, à temperatura onde se inicia o pico de cristalização, T_x (indicado pelos números 1 e 2 para o primeiro e segundo picos respectivamente, quando se aplica), e temperatura máxima do pico de cristalização, T_c (indicado também pelos números 1 e 2 para o primeiro e segundo picos respectivamente, quando se aplica).

As amostras apresentam uma faixa estreita de estabilidade térmica (T_x – T_g) para a formação do vidro, justificando a tendência a cristalização observada durante o preparo dos

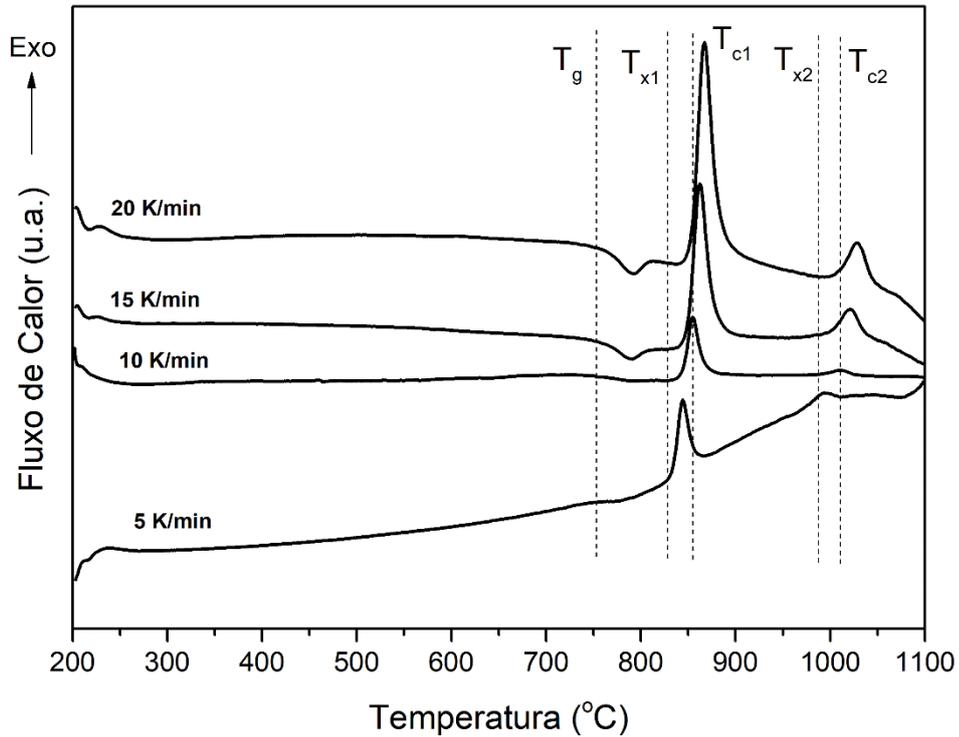
mesmos, visto que valores maiores para esse parâmetro indicam vidros mais estáveis durante o preparo. Independentemente dos valores (Tabela 3), ainda é possível formar vidros, indicando que a matriz estudada é excelente para este fim. A presença de T_g em todas as composições indica a formação de fase vítrea, com o valor aumentando conforme o metal alcalino utilizado tem maior raio e massa, exceto pelo rubídio quando comparado com o cézio, com valores próximos.

A estreita faixa de 47 °C para o vidro $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}$, assim como a presença de 2 eventos de cristalização muito intensos, justificam a dificuldade do preparo relatada anteriormente. Este comportamento mostra uma grande tendência à cristalização deste sistema. Após este comportamento específico para o lítio, observa-se que a tendência para cristalização das amostras é controlada pelo metal modificador. Na faixa de 600 a 1200 °C do vidro $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$, apenas um evento de cristalização foi observado, enquanto que o vidro $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$ apresenta dois eventos bem definidos e separados, o que é muito promissor para a preparação de vitrocerâmicas. O vidro com $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Cs}_2\text{O}$ apresenta um comportamento similar, com um pequeno evento endotérmico em 1052 °C, e um evento exotérmico em 1151 °C que pode ser atribuído a outro fenômeno de cristalização.

5.4 VITROCERÂMICAS

Para preparar as vitrocerâmicas, inicialmente, foram realizados estudos a respeito da cristalização do vidro $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$, que foi escolhido por ser o mais promissor. Após a identificação das temperaturas das transformações descritas anteriormente, foram realizadas novas análises térmicas, com diferentes taxas de aquecimento; de 5, 15 e 20 K/min, para o estudo não isotérmico do mecanismo de cristalização. A Figura 16 mostra os termogramas obtidos. Os testes foram realizados em pequenos monólitos, visto que o objetivo do estudo é a obtenção de vitrocerâmicas transparentes.

Figura 16 – DSC comparando 5, 10 15 e 20. (Linhas guias fixadas nos pontos correspondentes à taxa de 10 K/min).



Fonte: Do autor.

Observa-se que a posição das T_g , T_c e T_x sofrem um ligeiro deslocamento para uma temperatura menor para a taxa de 5 K/min, e para valores ligeiramente maiores para as taxas de 15 e 20 K/min, quando comparadas com a taxa de 10 K/min. As medidas foram realizadas em monólitos com massa de 40 a 50 mg. Os dados obtidos dos termogramas estão relacionados na Tabela 4.

Tabela 4 – Temperaturas referentes aos eventos observados nos termogramas do vidro $70\text{GeO}_2 \cdot 20\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{K}_2\text{O}$.

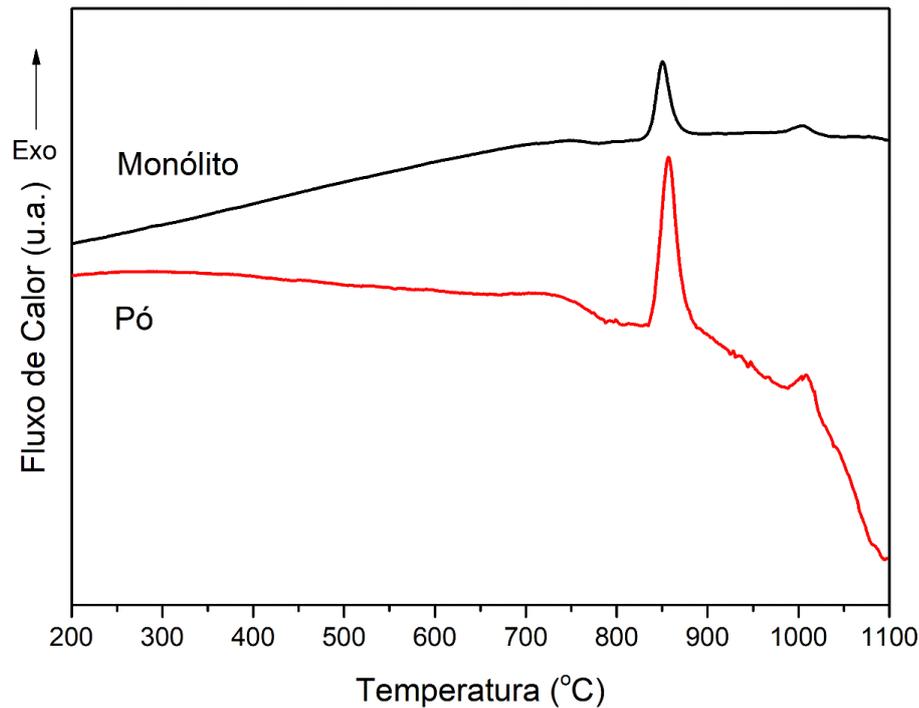
| Taxa (K/min) | T_g (°C) | T_{x1} (°C) | T_{c1} (°C) | T_{x2} (°C) | T_{c2} (°C) |
|--------------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 5 | 741 | 826 | 844 | 980 | 994 |
| 10 | 753 | 828 | 855 | 988 | 1011 |
| 15 | 781 | 836 | 863 | 1002 | 1021 |
| 20 | 780 | 841 | 867 | 1009 | 1029 |

Fonte: Do autor.

Com bases nesses dados, optou-se por realizar os outros ensaios de análise térmica com uma taxa de aquecimento de 10 K/min, visto que há pouca variação com taxas diferentes e é a taxa mais comumente utilizada.

Também foi realizada análise térmica do mesmo vidro em monólito e em pó, a fim de se verificar se há evidência de que a cristalização ocorre a partir da superfície ou em todo o volume do material (83). A Figura 17 mostra essa comparação, e os dados obtidos estão listados na Tabela 5. Foram utilizados 41 ± 1 mg para o pó e de $48,5 \pm 1$ mg para o monólito.

Figura 17 – Comparação entre as medidas de DSC do monólito e do pó.



Fonte: Do autor.

Tabela 5 – Temperaturas dos eventos observados para o monólito e o pó.

| Amostra | T_g (°C) | T_{x1} (°C) | T_{c1} (°C) | T_{x2} (°C) | T_{c2} (°C) |
|----------|------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Monólito | 748 | 828 | 851 | 984 | 1006 |
| Pó | 775 | 835 | 857 | 987 | 1009 |

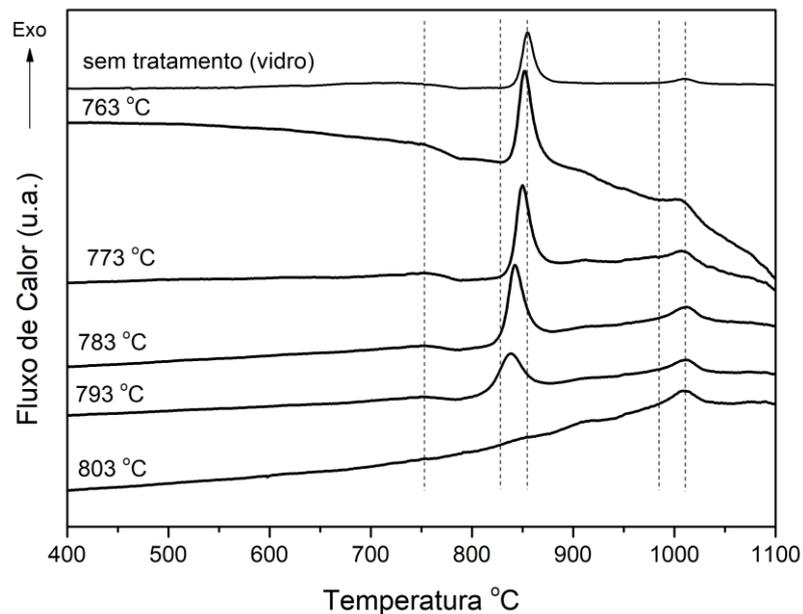
Fonte: Do autor.

Pode-se observar que há um ligeiro deslocamento, nos eventos indicados, para uma temperatura maior. Porém essa diferença não é grande o suficiente para que se possa afirmar que a cristalização se inicia na superfície; portanto é seguro afirmar que a cristalização é volumétrica, e ocorre em todo o vidro (84).

Após essas observações, iniciou-se um estudo de cristalização com o tempo como parâmetro variável. Este estudo teve como objetivo identificar as melhores temperaturas de trabalho para a formação de cristalitos no interior do vidro, formando uma vitrocerâmica.

Considerando a temperatura de transição vítrea, $T_g = 753 \text{ }^\circ\text{C}$, foram selecionadas temperaturas a partir desta em incrementos de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g + 10$; $T_g + 20$; e assim por diante), até que fosse observada completa cristalização do vidro. Monólitos de aproximadamente 40 mg foram aquecidos até a temperatura indicada à uma taxa de 10 K/min , submetidos a um tratamento térmico de 1 h no próprio calorímetro nesta temperatura; resfriados até abaixo de $200 \text{ }^\circ\text{C}$; e analisados por DSC. Os termogramas obtidos estão representados na Figura 18, e os dados estão listados na Tabela 6.

Figura 18 – Estudo de cristalização do vidro $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$ com tratamento térmico, com isoterma de 1h na temperatura indicada (linhas guia fixadas nos pontos referentes ao vidro sem tratamento).



Fonte: Do autor.

Tabela 6 – Dados do estudo de cristalização, após isoterma de 1 h na temperatura indicada, para o vidro $70\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$.

| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | T_g ($^\circ\text{C}$) | T_{x1} ($^\circ\text{C}$) | T_{c1} ($^\circ\text{C}$) | T_{x2} ($^\circ\text{C}$) | T_{c2} ($^\circ\text{C}$) |
|----------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Sem tratamento | 753 | 828 | 855 | 988 | 1011 |
| 763 | 774 | 831 | 850 | 989 | 1002 |
| 773 | 774 | 826 | 846 | 992 | 1007 |
| 783 | 781 | 818 | 842 | 994 | 1013 |
| 793 | 764 | 792 | 838 | 982 | 1013 |
| 803 | - | - | - | 976 | 1008 |

Fonte: Do autor.

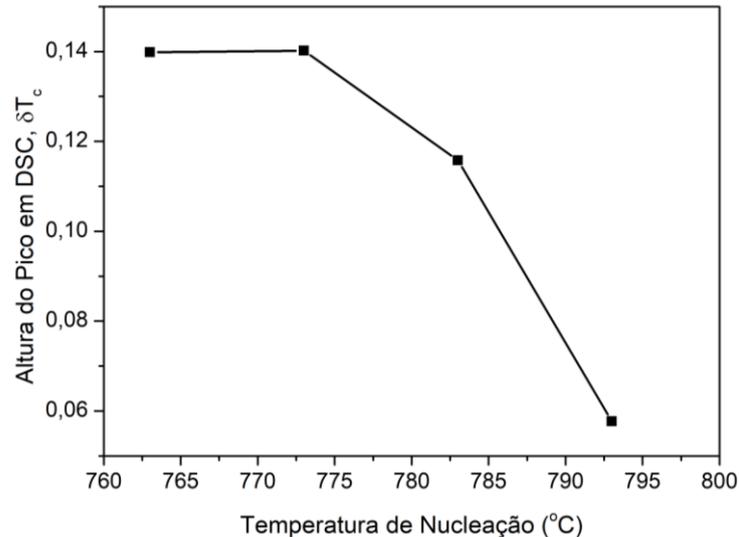
Observa-se que conforme se aumenta a temperatura de tratamento, ocorre um deslocamento do pico exotérmico referente à cristalização, ligeiramente até 773 °C, e um pouco mais acentuado a partir de 783 °C. A partir desta temperatura também ocorre uma diminuição na intensidade do pico, assim como um alargamento da base, até desaparecer por completo após tratamento a 803 °C.

Atribuiu-se a leve diminuição nos dois primeiros tratamentos à formação dos núcleos dos cristalitos (processo de nucleação), com pouca precipitação da fase cristalina. A partir do terceiro tratamento, é possível afirmar que os núcleos continuam se formando após esta temperatura, visto que o pico apresenta um deslocamento mais evidente quando comparado ao vidro sem tratamento, assim como possui intensidade um pouco menor, com isto mais visível nos últimos tratamentos, atribuído a uma precipitação mais evidente da fase cristalina. A ausência de T_g perceptível e o desaparecimento do primeiro pico de cristalização após tratamento a 803 °C indicam que esta amostra é majoritariamente cristalizada. Em todos os tratamentos, observou-se que o segundo pico de cristalização praticamente não se alterou, indicando que, nestas temperaturas e tempo estudados, a fase cristalina correspondente ao primeiro pico se formou preferencialmente.

Através da técnica descrita por Ray e Day (85), a altura dos picos das curvas da Figura 18 é relacionado à temperatura de nucleação, mostrado como um gráfico na Figura 19. A melhor temperatura de nucleação é o ponto onde se tem a maior altura, antes deste valor começar a cair, indicando que os cristalitos começam a crescer em cristais ou se dissolvem. A temperatura indicada é de 773 °C. De posse destas informações, as temperaturas selecionadas para o preparo das vitrocerâmicas foram de 770 °C para a nucleação (ligeiramente inferior a 773 °C, para garantir apenas nucleação), e de 830 °C para o crescimento dos núcleos (que é a T_{x1} da amostra). O tempo de cada tratamento foi determinado experimentalmente, primeiramente com nucleação de 1, 5 e 10 h, e crescimento por 1, 3, 5, 7, 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100 h, ou até que se observasse a completa cristalização do vidro. Um estudo anterior indica que o tempo de tratamento é um fator mais importante do que a temperatura (31) para a formação dos cristais; no entanto, mesmo com 100 h ou até mais, o vidro não se tornou completamente opaco. Baseado nestas observações, o tempo de nucleação foi fixado em 10 h, com posterior tratamento em 20, 40, 60 e 100 h. Conforme o tempo de crescimento aumenta, a coloração do vidro passou de amarela para um castanho, e tornou-se mais intenso gradativamente, mas sempre permaneceu completamente transparente (visualmente). A Figura 20 apresenta o vidro antes e após os tratamentos a 830 °C. A coloração castanha pode ser atribuída à redução parcial de Ta^{5+} durante o tratamento térmico, ainda que nenhuma transição d-d seja observada no espectro de absorção.

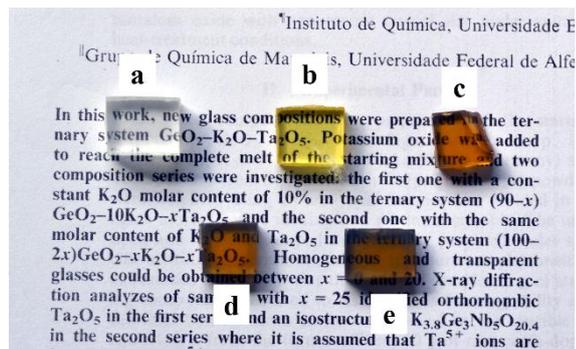
Também aqui especula-se que esteja relacionada à incorporação de ouro. Também é possível atribuir ao espalhamento Rayleigh da luz pelos cristalitos. Diferenças locais entre os índices de refração da matriz vítrea e dos nano cristais precipitados também podem ser responsáveis por espalhamento de radiação (82).

Figura 19 – Altura do pico de cristalização, δT_c , para o vidro KTa, em função da temperatura de nucleação.



Fonte: Do autor.

Figura 20 – Foto dos vidros e vitrocerâmicas sem dopantes A) GeK; B) KTa; C) KTa 40 h; D) KTa 60 h; E) KTa 100 h.

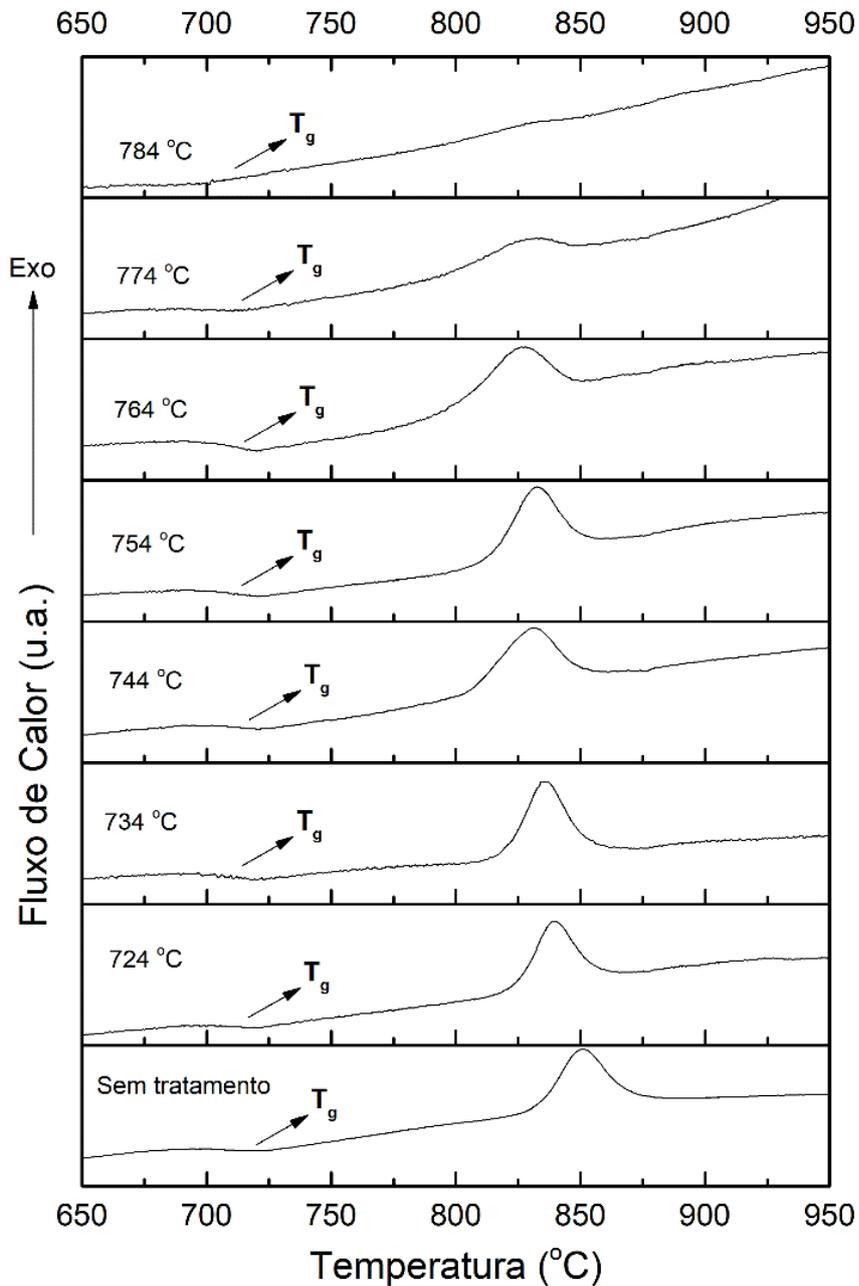


Fonte: Do autor.

A mesma metodologia permite definir o tempo ideal de crescimento, além da temperatura. Este estudo foi feito para o vidro NaTa e individualmente para todas as composições dopadas derivadas desta matriz. Isto foi feito devido à facilidade com que os vidros NaTa formam núcleos e apresentam crescimento em cristalitos simultaneamente, de modo que a vitrocerâmica fique completamente opaca. Como isto não é desejável, uma investigação mais detalhada e precisa se fez necessária. Sendo assim, primeiramente tomou-se o vidro NaTa como base. Partindo de um aumento gradual da temperatura a partir da T_g em

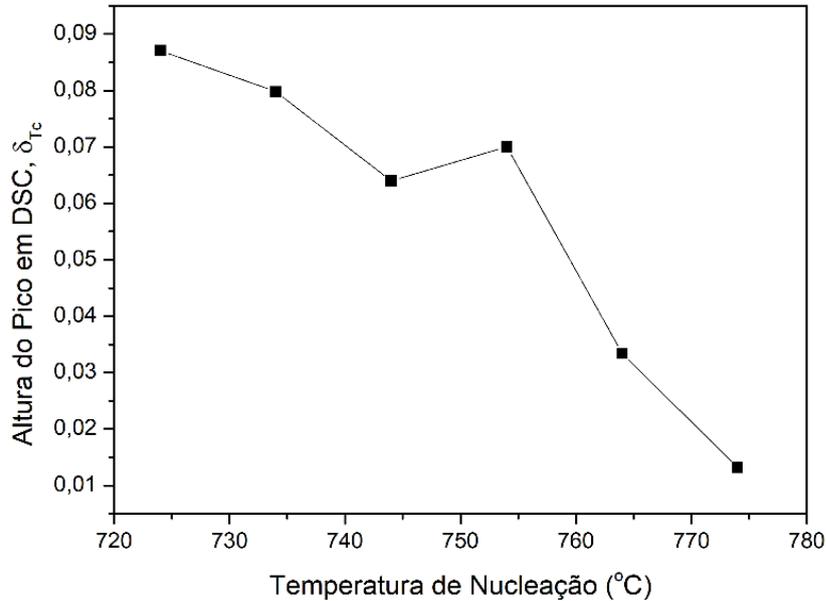
incrementos de 10 em 10 °C, foi registrado o termograma para cada incremento (Figura 21) após uma isoterma de 1h em cada temperatura, seguido de resfriamento até temperatura ambiente e varredura por DSC. A partir destas curvas, a maior altura do pico de cristalização indica a melhor temperatura para a nucleação, relacionado na Figura 22. Os tratamentos além do equivalente ao pico mais alto foram feitos para observar em qual temperatura a cristalização ocorre completamente juntamente com a nucleação.

Figura 21 – Estudo de nucleação e cristalização para a amostra NaTa. Termogramas obtidos após isoterma de 1h nas temperaturas indicadas.



Fonte: Do autor.

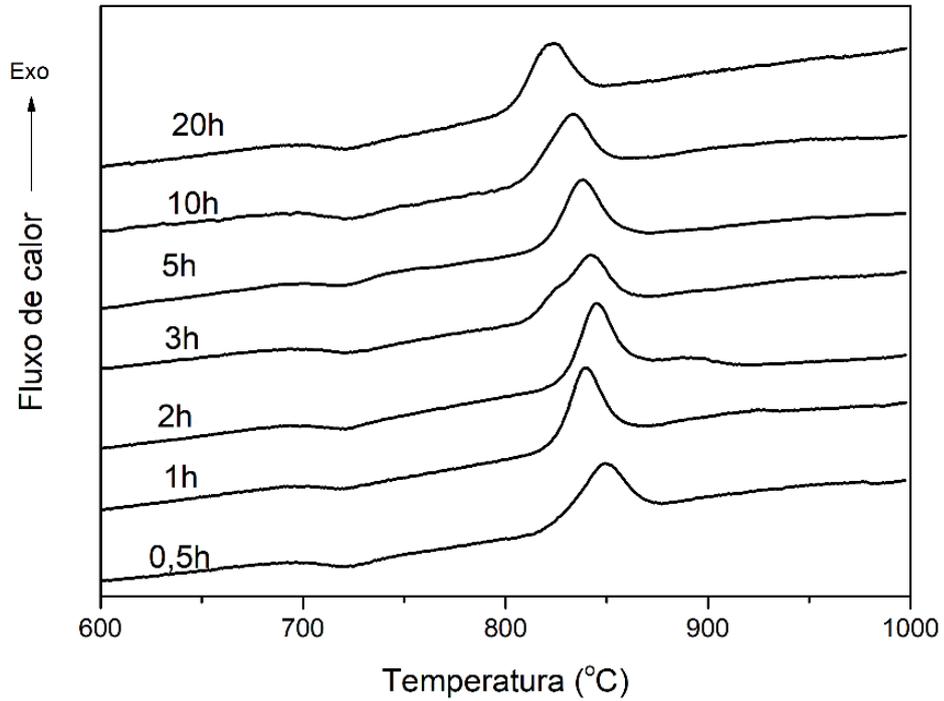
Figura 22 – Altura do pico de cristalização, δT_c , para o vidro NaTa, em função da temperatura de nucleação.



Fonte: Do autor.

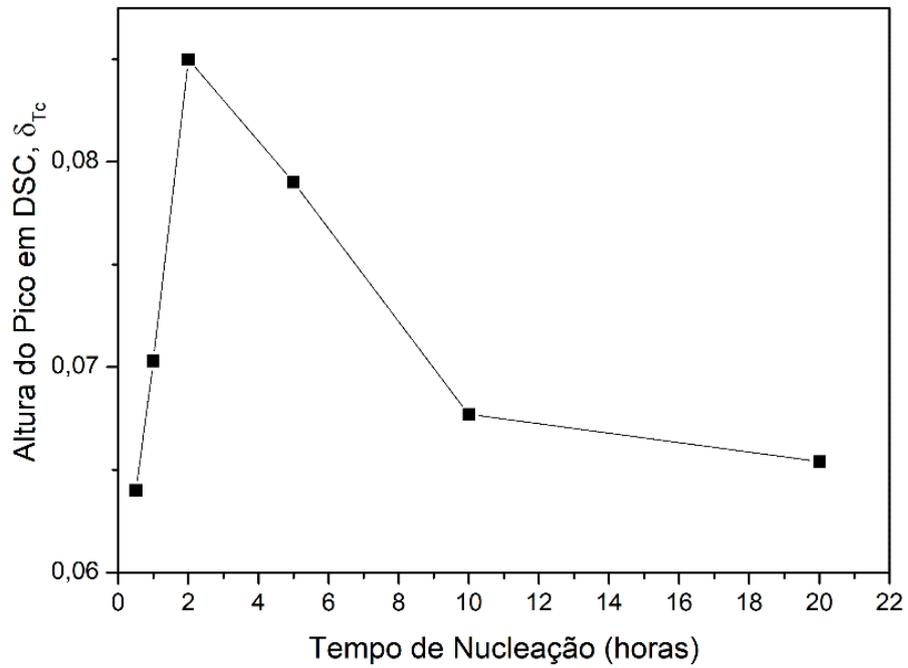
De posse destes dados, foram feitos tratamentos seguidos variando-se o tempo na temperatura selecionada de 724 °C, que corresponde à $T_g + 10$ °C, para investigar o melhor tempo para a nucleação dos cristalitos. Da mesma maneira, os termogramas obtidos (Figura 23) serviram de base para a medição da altura dos picos de cristalização, sendo que o pico mais alto corresponde ao melhor tempo para a nucleação (Figura 24), indicando o valor de 2h. Assim, a amostra NaTa foi dividida em pequenos monólitos e tratada nestas condições por tempos variados a 734 °C, correspondente à $T_g + 20$ °C, para o crescimento dos cristalitos. Os termogramas estão representados na Figura 25. O melhor tempo é o que resulta em um termograma sem pico de cristalização, o que indica que a fase cristalina foi completamente precipitada, mas que ainda apresenta uma T_g , representando ainda um vidro. Outras temperaturas também foram testadas, mas não resultaram em amostras com a transparência visual desejada. Assim, para o vidro NaTa, as condições ideais de tratamento para a formação de uma vitrocerâmica transparente, são a nucleação a 724 °C por 2h, seguida de tratamento a 734 °C por 25h para o crescimento dos cristalitos.

Figura 23 – Estudo de tempo de nucleação da amostra NaTa. A amostra foi tratada a 724 °C nos tempos indicados, e depois analisada por DSC.



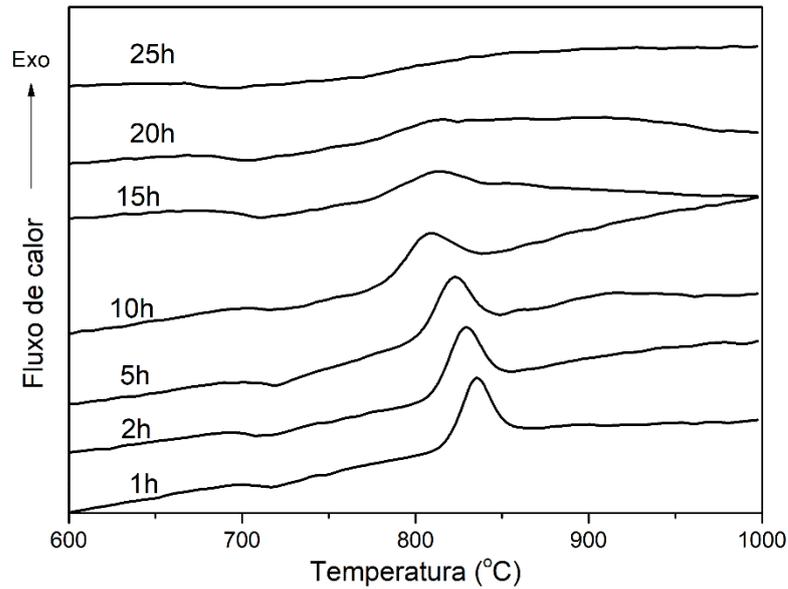
Fonte: Do autor.

Figura 24 – Altura do pico de cristalização, δT_c , para o vidro NaTa, em função do tempo de nucleação.



Fonte: Do autor.

Figura 25 – Estudo do crescimento dos cristalitos da amostra NaTa. Termogramas obtidos após tratamento térmico a 734 °C nos tempos indicados.



Fonte: Do autor.

Este procedimento foi realizado para todas as amostras dopadas (NaTaEu, NaTaEr, NaTaEY, NaTaTm, NaTaTY e NaTaETY). Os parâmetros para síntese de vitrocerâmicas obtidos estão resumidos na Tabela 7, assim como suas imagens.

Tabela 7 – Parâmetros de síntese das vitrocerâmicas com sódio na composição.

| Amostra → | NaTaEu | NaTaEr | NaTaEY | NaTaTm | NaTaTY | NaTaETY |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Nucleação (°C) | 731 | 724 | 735 | 724 | 734 | 744 |
| Tempo de nucleação (h) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Crescimento (°C) | 741 | 734 | 745 | 734 | 744 | 764 |
| Tempo de crescimento (h) | 25 | 25 | 25 | 20 | 20 | 25 |
| Imagem | | | | | | |

Fonte: Do autor.

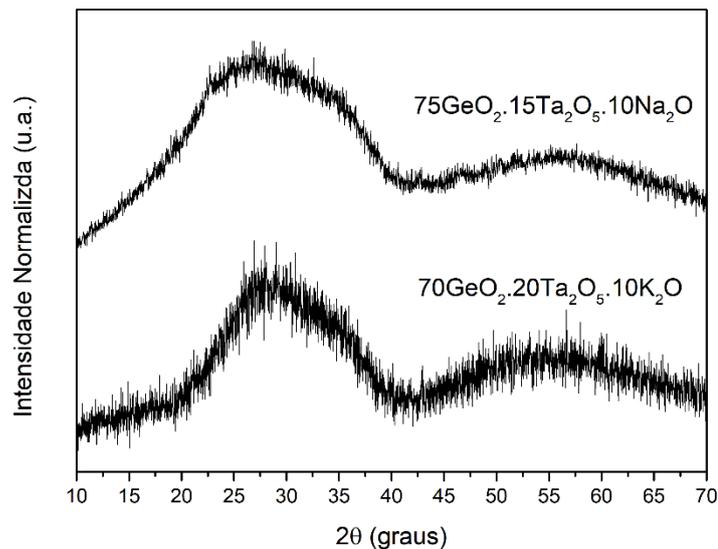
5.5 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS MATERIAIS

Os vidros e vitrocerâmicas obtidos tiveram suas estruturas avaliadas através de uma série de análises e combinação dos resultados.

5.5.1 Difração de raios-X

Uma outra maneira de verificar a formação vítrea é pela técnica de DRX, que mostra se um material possui alguma fase cristalina ou não. Foram realizadas medições nos vidros escolhidos para posterior dopagem com terras raras. Os difratogramas obtidos estão representados na Figura 26.

Figura 26 – DRX dos vidros $70\text{GeO}_2\cdot 20\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 10\text{K}_2\text{O}$ e $75\text{GeO}_2\cdot 15\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 10\text{Na}_2\text{O}$.



Fonte: Do autor.

Observou-se pelo difratograma que a amostra $70\text{GeO}_2\cdot 20\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 10\text{K}_2\text{O}$ apresentou o halo característico de materiais amorfos; e, unindo-se às informações retiradas da análise térmica, reafirmou que o material é um vidro. O mesmo vale para a amostra $75\text{GeO}_2\cdot 15\text{Ta}_2\text{O}_5\cdot 10\text{Na}_2\text{O}$, que também apresenta um halo amorfo, caracterizando-o como um vidro.

Em seguida, as amostras de vidro NaTa e KTa foram tratadas para verificação de formação de fase cristalina, assim como sua identificação. A amostra NaTa foi tratada a $870\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, ou seja, acima do pico de cristalização e por um longo tempo, para garantir a precipitação e crescimento da maior concentração possível da fase cristalina. A amostra KTa

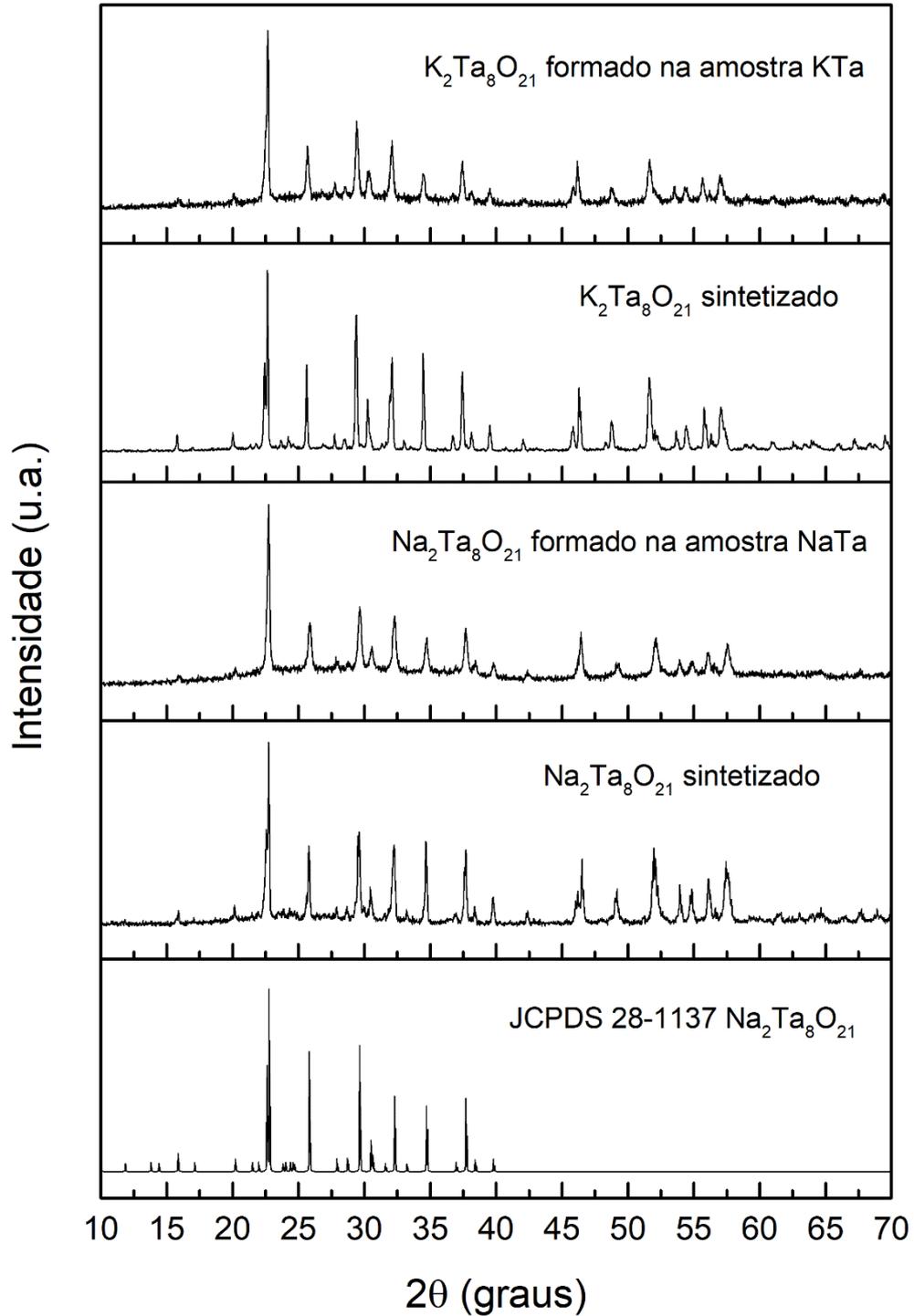
foi tratada por 24h a 850 °C. Os difratogramas foram comparados com bases de dados e referências. Em um primeiro momento, levantou-se a hipótese da formação de Ta₂O₅ ortorrômbico ou de uma fase análoga à K_{3,8}Ge₃Nb₅O_{20,4}, com Ta substituindo os átomos de Nb, devido às suas similaridades químicas, como geometria e raio iônico (26, 31). No entanto, nem todos os picos de difração são equivalentes. Uma investigação mais detalhada levou à ficha JCPDS 28-1137 (86), que corresponde à fase Na₂Ta₈O₂₁. O padrão de Na₂Ta₈O₂₁ está catalogado apenas até 40°, e mesmo assim tem-se uma sobreposição de 24 entre 26 picos quando comparado com o difratograma das fases sintetizadas. A fase cristalizada nas amostras NaTa e KTa apresentam diferenças mínimas na primeira ou segunda casa decimal, atribuídas às diferenças que o retículo cristalino provavelmente possui entre os átomos de Na e K (quando o padrão é comparado com a amostra KTa), e por tratarem-se de estruturas cristalinas não refinadas contidas em um material com uma fase amorfa. Com a existência do padrão Na₂Ta₈O₂₁ é possível afirmar que esta é a fase cristalina precipitada na vitrocerâmica derivada do vidro NaTa. Desta maneira, a provável fase precipitada na vitrocerâmica KTa é um análogo, de composição K₂Ta₈O₂₁. Esta fase é nova e não está catalogada, sendo sua única menção na literatura como um produto formado durante a síntese de cerâmicas piezoelétricas (87).

Para dar suporte à hipótese de formação das fases propostas, fez-se a síntese de ambos Na₂Ta₈O₂₁ e K₂Ta₈O₂₁ através de reação de estado sólido. Uma mistura estequiométrica 4:1 de Ta₂O₅ e Na₂CO₃ foi triturada em almofariz juntamente com etanol para auxiliar na homogeneização. A mistura foi seca a 200 °C por 2h e prensada em pastilha a 50 MPa, e pré-calcinada a 850 °C por 10h. A pastilha foi triturada, prensada novamente a 50 MPa e sinterizada a 1600 °C por 5h em atmosfera comum. O mesmo foi feito partindo de uma mistura 4:1 de Ta₂O₅ e K₂CO₃, com os mesmos parâmetros de síntese, apenas com alteração na temperatura de pré-calcinação da pastilha para 891 °C por 10h – estas temperaturas de pré-calcinação correspondem às temperaturas de fusão dos carbonatos utilizados. As amostras sinterizadas foram trituradas e analisadas por DRX. Os resultados para comparação estão representados na Figura 24.

A formação de apenas uma fase cristalina apresenta algumas vantagens, entre elas, a coordenação com íons dopantes em apenas um tipo de sítio de simetria. Isso pode contribuir para a redução de efeitos que possam suprimir a luminescência, como a auto absorção. Outra vantagem é a possibilidade de um maior controle na cristalização, facilitando a formação de vitrocerâmicas sem a necessidade de interferência de outras fases cristalinas. Sistemas vítreos com composições muito complexas (isto é, com maior variedade de óxidos formadores),

tendem a formar mais de uma fase cristalina, o que pode ser indesejável para algumas aplicações (62, 88 – 90).

Figura 27 – Comparação entre as fases cristalinas sintetizadas, a fase cristalina precipitada nas vitrocerâmicas NaTa e KTa, e o padrão proposto.



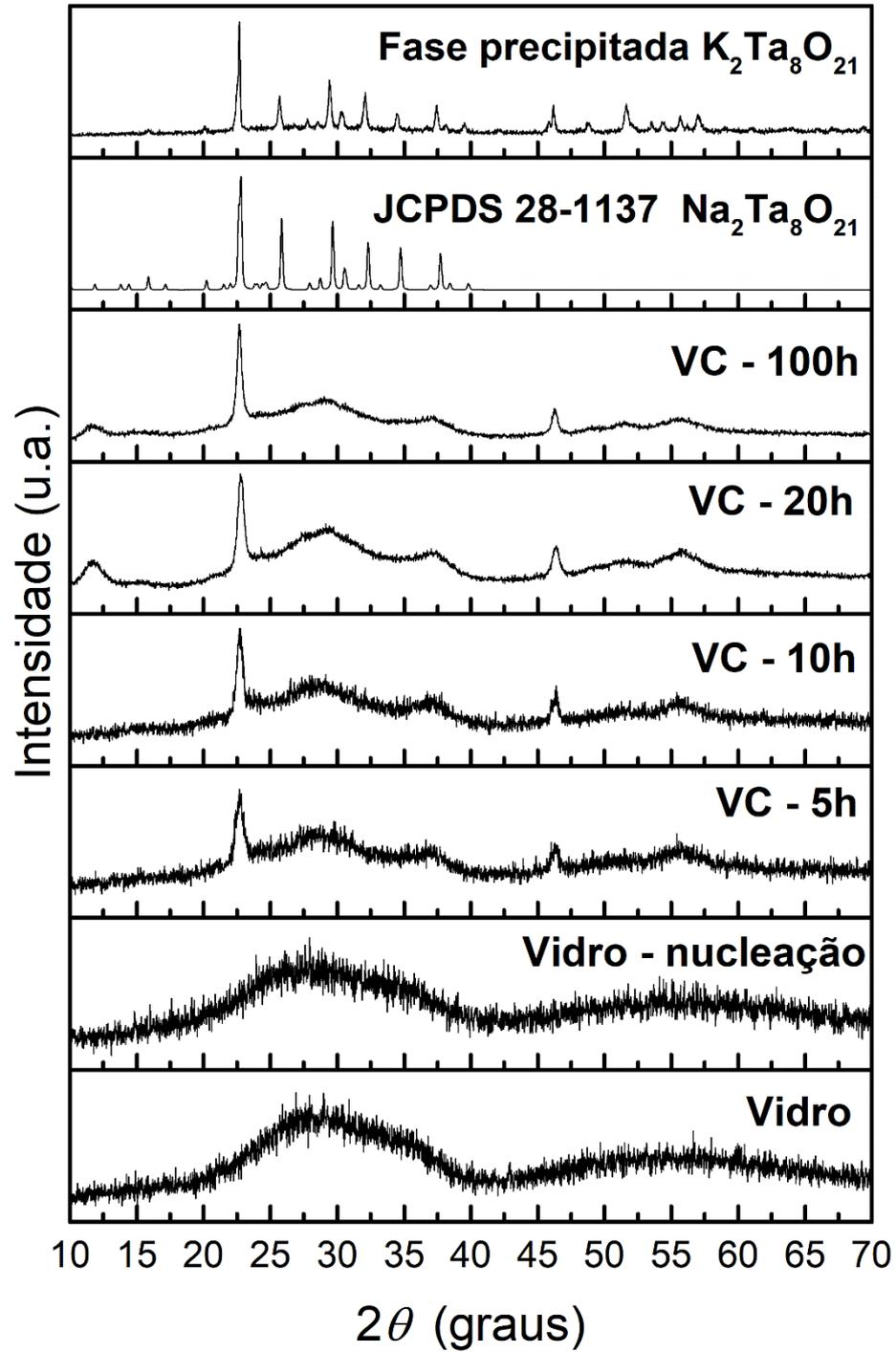
Fonte: Do autor.

É possível notar que os difratogramas apresentam uma quase perfeita sobreposição da grande maioria dos picos de difração, mesmo os menos proeminentes e incluindo os que são observados após 40° em todas as amostras. Um estudo mais profundo, com o refinamento da estrutura proposta de $K_2Ta_8O_{21}$ se faz necessário para uma conclusão definitiva sobre a hipótese da formação desta fase nas vitrocerâmicas preparadas (KTa), porém, os resultados obtidos até este ponto se mostram bastante sólidos para suportar esta afirmação.

Em algumas vitrocerâmicas preparadas a partir do vidro KTa, as análises de DRX foram realizadas antes e após tratamento térmico, a fim de se verificar a formação de vitrocerâmicas. Foram realizadas também uma medição de uma amostra do vidro KTa que passou apenas pelo processo de nucleação e da amostra com fase cristalina completamente precipitada. Os difratogramas obtidos estão representados na Figura 28. Na mesma figura está inserido novamente o difratograma do vidro KTa, assim como o do padrão de $Na_2Ta_8O_{21}$ para comparação (86).

Conforme já descrito anteriormente, a amostra KTa é um material amorfo, com seu halo característico. A amostra que passou por 10 h de nucleação não apresenta alterações perceptíveis. Juntamente com os dados de DSC, onde se notou um deslocamento no pico de cristalização após tratamento na mesma temperatura, é possível afirmar que se formaram preferencialmente núcleos cristalinos no vidro. Com o tratamento de 5 h, já aparecem picos acima do halo amorfo, indicando que já existem cristalitos no vidro (13). Conforme se aumentou o tempo de tratamento, observou-se que o difratograma mostra picos mais evidentes, enquanto ainda mantém uma parte amorfa na estrutura. Os picos mais evidentes estão alinhados com o pico principal do padrão de $Na_2Ta_8O_{21}$ em 22,78° e com o pico em 46,2° do difratograma da fase completamente precipitada proposta de $K_2Ta_8O_{21}$.

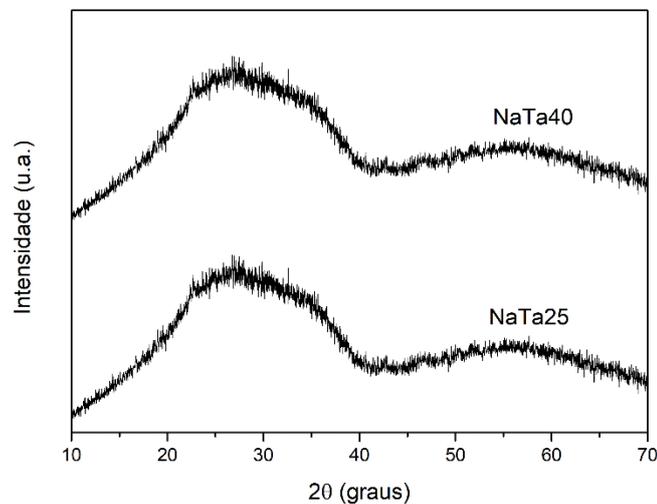
Figura 28 – Difratoogramas de raios-X das amostras KTa (vidro e vitrocerâmicas), da fase proposta de $K_2Ta_8O_{21}$ precipitada na vitrocerâmica e do padrão JCPDS 28-1137.



Fonte: Do autor.

A vitrocerâmica transparente feita nas condições determinadas anteriormente, NaTa25, está representada na Figura 29. Também foi preparada uma segunda amostra com um tempo maior de tratamento, de 40 horas (NaTa40), apenas para efeito de comparação. Nota-se que, ao contrário das vitrocerâmicas derivadas do vidro KTa, não há picos de cristalização aparentes, mesmo em um tempo mais longo de tratamento, com um difratograma muito similar ao do vidro. Conforme analisado anteriormente por DSC, a ausência de um pico de cristalização no termograma desta amostra confirma que a fase cristalina está precipitada, levando à conclusão de que uma vitrocerâmica se formou com sucesso, ainda que esteja majoritariamente amorfa.

Figura 29 – Difratogramas das vitrocerâmicas preparadas a partir do vidro NaTa, com tempos de 25 e 40 horas.



Fonte: Do autor.

Devido ao fato de apenas nas amostras de potássio haver a presença de picos de difração mais definidos, apenas estas foram utilizadas para estimar o tamanho dos cristalitos. Os picos centrados em 22,68° (Figura 28) apresentam um leve alargamento, e conforme se aumentou o tempo de tratamento, há uma diminuição da largura. Isto pode ser relacionado com o tamanho dos cristalitos formados, pois a largura à meia altura de um pico é inversamente proporcional ao tamanho dos mesmos, relação esta descrita pela equação de Scherrer (91),

$$t = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

Onde:

t = tamanho médio dos cristalitos (nm);

λ = comprimento de onda do raio-X ($\lambda = 0,15418$ nm);

β = largura a meia altura do pico (radianos);

θ = ângulo de difração do pico (graus).

O pico em $22,68^\circ$ foi escolhido para comparação entre os tratamentos e cálculo do tamanho médio dos cristalitos com a equação 11, por ser o pico mais intenso presente em todas as amostras que apresentaram cristalização. Os dados estão listados na Tabela 8.

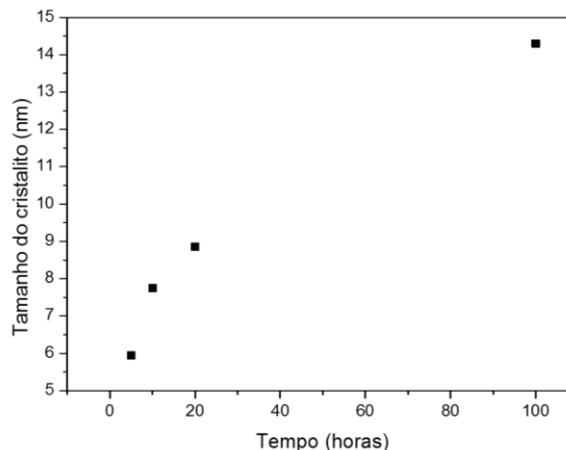
Tabela 8 – Tamanho médio dos cristalitos precipitados no vidro KTa, após nucleação em 770°C / 10 h, e crescimento em 830°C nos tempos listados.

| Tempo (h) | β (graus) | β (radianos) | 2θ (graus) | t (nm) |
|-----------|-----------------|--------------------|-------------------|--------|
| 5 | 1,45 | 0,0253 | 22,68 | 5,9 |
| 10 | 1,11 | 0,0194 | 22,68 | 7,8 |
| 20 | 0,97 | 0,0169 | 22,68 | 8,9 |
| 100 | 0,60 | 0,0105 | 22,68 | 14 |

Fonte: Do autor.

Para se verificar a taxa de crescimento dos cristalitos formados em relação ao tempo, um gráfico com esta relação, representado na Figura 30.

Figura 30 – Crescimento de cristalitos em função do tempo, para o vidro KTa.



Fonte: Do autor.

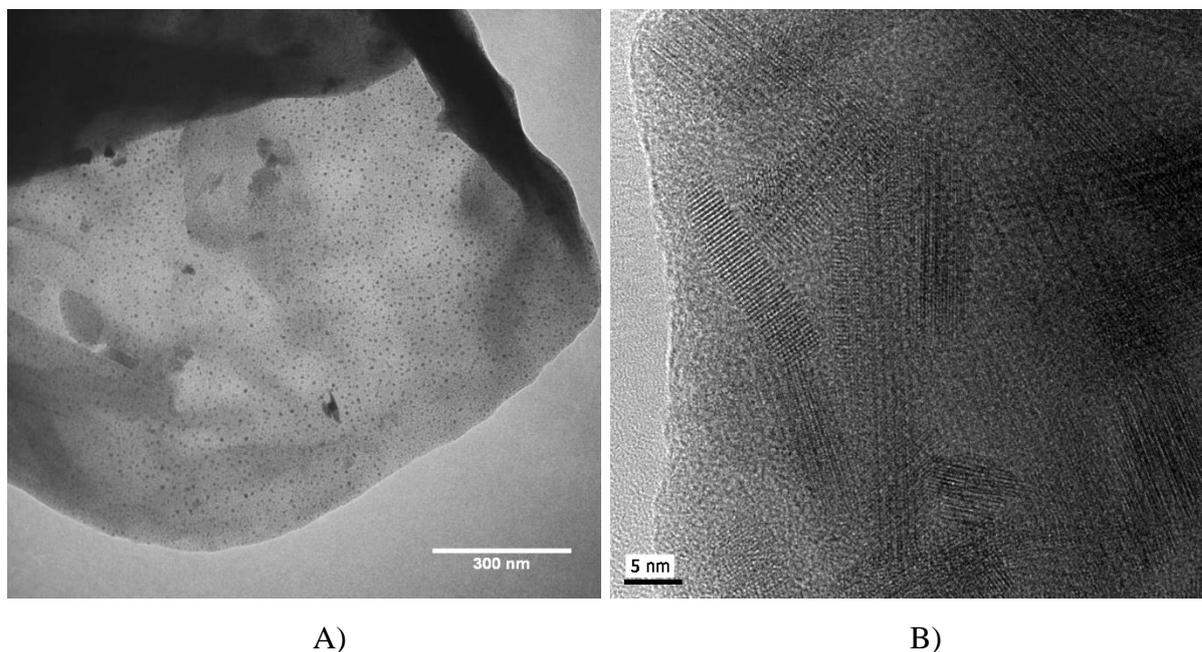
Notou-se que em até 20 horas, a taxa de crescimento é mais acelerada, com uma tendência a ser menor após este tempo. Isto provavelmente se deve à alta viscosidade do vidro formado, que deve dificultar a difusão de partículas maiores em seu interior. O tamanho médio calculado para os cristais indica que estão em escala nanométrica, o que explica o fato das

amostras permanecerem visualmente transparentes, devido ao tamanho inferior aos comprimentos de onda na região do visível (92).

5.5.2 Análise estrutural morfológica

Foi realizada microscopia eletrônica de transmissão em algumas amostras. As imagens obtidas estão representadas na Figura 31.

Figura 31 – Micrografias obtidas em MET para as amostras: A) KTa; B) KTa20.



Fonte: Do autor.

A imagem da Figura 31A mostra que no vidro aparentemente já existem nanocristais formados, com tamanho médio aproximado da ordem de 5 nm. É possível também que, ao invés de nanocristais, sejam nanobolhas. Na imagem de alta resolução da vitrocerâmica com 20 h de tratamento, foi possível notar várias unidades cristalinas em formato de agulha e dispersas pelo vidro, com um tamanho médio estimado em cerca de 15 ± 5 nm X 6 ± 2 nm, que difere um pouco do valor médio de 8,9 nm calculado acima para esta amostra, mas ainda dentro da mesma ordem de grandeza. A diferença advém do fato da equação de Scherrer não ter sido utilizada de uma maneira mais refinada para se determinar tamanho de cristalitos, mas ainda mostrou a tendência de crescimento com o tempo de tratamento. Independente disto, medições de DSC em uma amostra tratada por 5 h já não mostra mais o primeiro pico de cristalização, sugerindo que a fase cristalina já está completamente precipitada depois deste tempo. Baseado nisso, é possível

afirmar que o aumento dos cristalitos com tempos maiores de tratamento térmico está relacionado à coalescência de partículas menores ao invés de crescimento, ocorrendo a partir da separação contínua de fase de óxido de tântalo e potássio fornecidos pelo restante da fase vítrea. Esta coalescência ocorre mesmo nas vitrocerâmicas pois os tratamentos são feitos sempre em temperaturas acima da T_g .

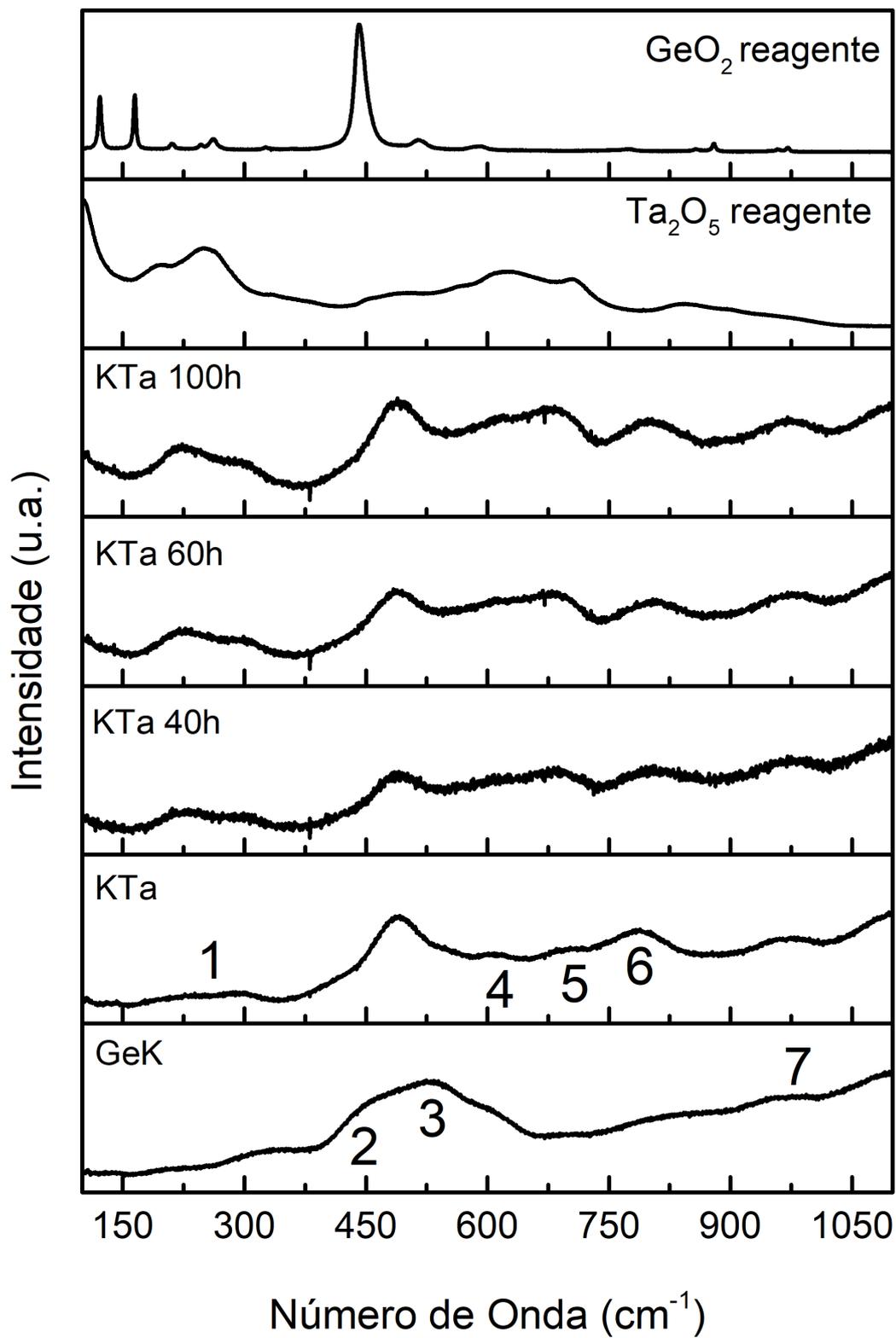
Nota-se que a distribuição dos nano cristais é uniforme, mas não se deve deixar de apontar o fato de que vitrocerâmicas são materiais heterogêneos, com uma fase cristalina dispersa em uma fase vítrea amorfa.

Ao mesmo tempo em que as imagens foram obtidas, foi realizada a medição das energias dos raios-x dispersos após a interação com o feixe de elétrons do microscópio, a Espectroscopia de Dispersão de Energia de Raios-X (EDS, do inglês *Energy-dispersive X-ray Spectroscopy*), a fim de verificar a composição da amostra. Esta medição foi realizada apenas na amostra KTa20. O resultado mostrou a proporção atômica de K = $11,01 \pm 0,04$ %átomo, Ge = $64,34 \pm 0,26$ %átomo e Ta = $24,65 \pm 0,26$ %átomo. Este resultado mostra que a vitrocerâmica tem uma composição muito próxima à calculada para o preparo das amostras, com a diferença atribuída à evaporação de GeO_2 durante a fusão do vidro, e também pelo feixe estar direcionado à região com maior concentração de cristalitos.

5.5.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas de espalhamento Raman foram feitas em monólitos, e estão representados na Figura 32. Fez-se também medidas de espalhamento de GeO_2 e Ta_2O_5 , em pó, utilizados como precursores no preparo dos vidros, para efeito de comparação. As bandas observadas e marcadas na Figura 32 estão relacionadas na Tabela 9.

Figura 32 – Espalhamento Raman dos vidros GeK e KTa, e vitrocerâmicas.



Fonte: Do autor.

Tabela 9 – Atribuição das bandas observadas no espectro Raman.

| Banda | Número de onda (cm ⁻¹) | Atribuição | Referência |
|-------|------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| 1 | 165 – 360 | Deformação da ligação Ta-O | (69) |
| 2 | 418 | Estiramento simétrico Ge-O (em anéis de 4 tetraedros) | (93) |
| 3 | 487 | Estiramento simétrico Ge-O (em anéis de 3 tetraedros) | (93) |
| 4 | 612 | Estiramento de Ge-O em GeO ₆ ; ou ligação Ge-O-Ta; ou ligação Ta-O | (19, 69, 94) |
| 5 | 686 | Ligação Ge-O-Ta | (19) |
| 6 | 801 | Estiramento simétrico Ge-O em tetraedros Q ² ; ligação Ta-O | (19, 69) |
| 7 | 969 | Estiramento antissimétrico Ge-O em tetraedros Q ² ; ligação O-Ta-O | (19, 69) |

Fonte: Do autor.

O espectro do GeO₂ indica que o reagente utilizado para o preparo dos vidros está na fase tetragonal (93). O Ta₂O₅ está na fase β-ortorrômbica (69). A banda 1, referente apenas à deformação da ligação Ta-O, não aparece claramente no vidro. Isto pode ser explicado pelo fato de Ta₂O₅ amorfo não possuir distâncias de ligações homogêneas (69). O vidro GeK mostra uma banda muito larga a partir de 400 cm⁻¹ (bandas 2 e 3), atribuídas à presença de tetraedros GeO₄, que formam anéis de 3 ou 4 unidades; sendo que a quantidade destes anéis está relacionada com a concentração de metal alcalino inserido no vidro (93). As bandas 6 e 7 são atribuídas à presença de tetraedros de GeO₄ com duas ligações Ge-O terminais [chamado Q²; Qⁿ, onde n = número de oxigênios que se ligam em ponte (Ge-O-Ge)], geradas pela inserção de potássio na matriz, que quebra a rede vítrea (19, 93). A banda 4 pode indicar a presença de GeO₆, porém, na mesma região, notou-se uma banda na amostra padrão de Ta₂O₅, indicando que se trata da deformação da ligação Ta-O em poliedros centrados no Ta, de TaO₆ (octaedro), TaO₇ (bipirâmide pentagonal) ou ainda TaO₈ (bipirâmide hexagonal), mais especificamente para a presença de oxigênio duplamente ou triplamente coordenado com Ta (O-2Ta e O-3Ta, respectivamente); com a geometria octaédrica de TaO₆ sendo a mais provável neste caso (69). Com a adição de Ta₂O₅ no vidro (KTa), notou-se uma redução significativa das bandas 2 e 3 do GeO₄, e as bandas 4, 5, e 6 tornaram-se mais aparentes, provavelmente relacionadas às concentrações dos óxidos. Como a banda 4 claramente envolve Ta, pela ligação Ta-O ou Ge-

O-Ta (19, 93), não é possível afirmar apenas com esses dados que há a presença de unidades GeO_6 na matriz vítrea, devida à sobreposição das bandas na mesma região. Porém, a anomalia do germânio pode ser atribuída à presença de GeO_6 , assim, também não se pode descartar totalmente a sua presença na matriz, mas isso ainda é alvo de discussões (19, 93). As bandas 5 e 6 também são atribuídas à ligação Ge-O-Ta e ao estiramento simétrico da ligação Ge-O em GeO_4 Q^2 , mas também podem indicar a presença de O-3Ta (19, 69). A banda 7 pode indicar O-2Ta e o estiramento antissimétrico das ligações Ge-O em GeO_4 Q^2 (19, 69). O deslocamento das bandas 5 e 6 para números de onda menores quando se comparou o espectro do GeK e KTa podem indicar que as ligações Ge-O-Ta de fato se formaram, visto que a banda 6 relacionada com tetraedros Q^2 pode ter um deslocamento relacionado à presença de um átomo mais pesado na sua vizinhança (19).

Nas vitrocerâmicas, percebeu-se que a banda 1 está claramente definida, ao contrário do vidro; uma boa evidência da cristalização de uma fase para o Ta. As outras bandas que podem indicar ligações Ta-O de algum modo também estão mais evidentes. A presença de bandas relacionadas às ligações Ta-O que, gradativamente, tornam-se mais similar ao espectro Raman da fase cristalina de referência, indica que tanto no vidro quanto na vitrocerâmica, os modos vibracionais são os mesmos, mas com graus de desordem diferentes; sendo que maior desordem e menor tamanho dos cristalitos levam a uma quebra nas regras de seleção do espalhamento Raman (69). Pela comparação com o espectro da amostra de referência de Ta_2O_5 , é possível afirmar que a organização dos cristalitos é feita pela formação de unidades octaédricas de TaO_6 , que podem estar ligados pelos vértices ou pelas laterais (69).

Assim, é possível afirmar que o vidro KTa é formado por uma rede covalente com Ta inserido (confirmando seu caráter de intermediário), com quebra na rede pela inserção de K. A rede vítrea deve possuir aglomerados cíclicos de GeO_4 , com diâmetros variados; com a provável existência de oxigênio triplamente coordenado com Ta, devido às deformações existentes em um vidro. A cristalização forma preferencialmente unidades octaédricas de TaO_6 , mas ainda mantendo parte do Ta amorfo e conectado com o germânio.

5.6 JANELA DE TRANSPARÊNCIA

A determinação da janela de transparência de um material é feita pela medição da absorção na região do UV-Vis-NIR e infravermelho. A união destes dados fornece a região do espectro eletromagnético onde a matriz do vidro absorve energia. Os espectros obtidos foram racionalizados de modo que fosse possível fazer uma comparação entre as diferentes amostras,

visto que cada uma possui espessura diferente, o que acarreta em variações na absorção de energia, que é proporcional à concentração. Isso foi feito considerando o coeficiente de absorção (absortividade), dado pela Lei de Beer-Lambert (77),

$$A = \alpha bc \rightarrow \alpha = \frac{A}{bc} \quad (12)$$

Onde:

A = absorvância da amostra;

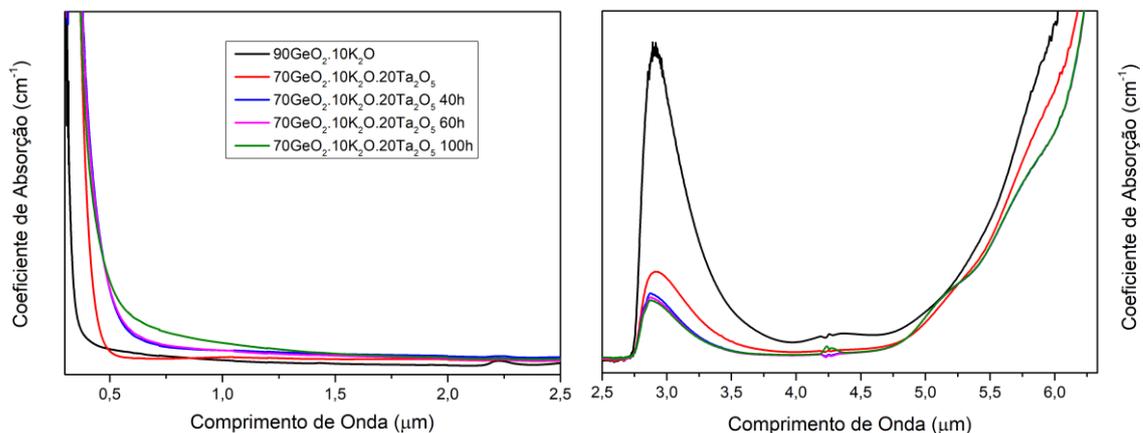
α = coeficiente de absorção (cm^{-1});

b = caminho ótico (cm);

c = concentração [$c = 1$, para sólidos (77)].

Para as amostras utilizadas, o caminho ótico é a espessura do vidro, e a absorvância é diretamente medida no espectro. Foram determinados os espectros de absorção para o vidro GeK, KTa e vitrocerâmicas com tratamento térmico de 40, 60 e 100 h, à 830 °C. Os espectros obtidos para os vidros e as vitrocerâmicas estão representados na Figura 33.

Figura 33 – Janela de transparência para os vidros e vitrocerâmicas não-dopados.



Fonte: Do autor.

Nos espectros, é possível observar o limite de absorção no infravermelho, que aumenta a partir de 4730 nm, onde se iniciam as energias equivalentes aos modos vibracionais da matriz. A banda que se inicia em 2700 nm corresponde à absorção da ligação O-H (77). Isso mostra que na matriz de GeO_2 , mesmo com as altas temperaturas de trabalho, não é possível eliminar completamente a presença de água. Essa ligação é conhecida por suprimir a luminescência de

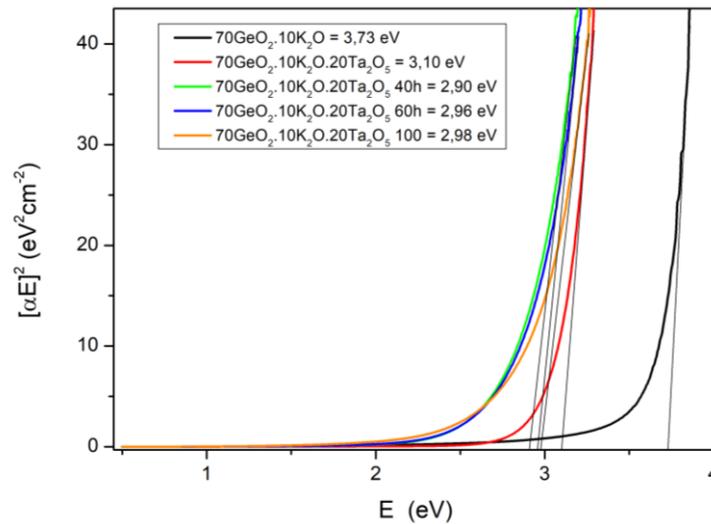
íons terras-raras (51). No vidro KTa, notou-se uma clara redução nesta banda, indicando que pode estar relacionada à concentração de germânio na matriz. No entanto, observou-se uma redução significativa para as vitrocerâmicas, indicando que o tratamento térmico remove as moléculas de água ainda existentes na matriz. Percebeu-se também que essa redução não se alterou conforme se aumentou o tempo de tratamento; sinalizando que a cristalização de parte da matriz não favorece a retenção de água, ou de ligações terminais O-H, em sua estrutura.

As amostras apresentam grande absorção na região do ultravioleta para o GeK, e a partir de aproximadamente 550 nm para o vidro e vitrocerâmicas KTa, indicando um outro limite no espectro eletromagnético.

Assim, determinou-se que: a janela de transparência para o vidro GeK é a faixa do espectro entre 370 e 4730 nm, com forte absorção de grupos O-H em 2700 nm; para o vidro KTa, a janela é a região entre 480 e 4730 nm, com absorção de grupos O-H em 2700 nm; e para as vitrocerâmicas KTa é a faixa entre 550 e 4730 nm, com absorção de grupos O-H em 2700 nm.

5.7 ENERGIA DE BANDA

A sobreposição dos orbitais moleculares em um material, assim como sua ocupação por elétrons, é descrita pela Teoria de Bandas. Resumidamente, pode-se dizer que os elétrons permanecem na chamada banda de valência, e, quando excitados através da absorção de energia, passam para a banda de condução (95). A diferença de energia entre essas duas bandas é o *band gap*, E_g . Esse valor pode ser determinado diretamente através dos dados obtidos em um espectro de absorção pelo método de Tauc (96), pelo quadrado do produto do coeficiente de absorção e da energia (do comprimento de onda), em função da energia. Isso gera um gráfico conforme representado na Figura 34. Os valores de E_g correspondem à interseção de uma tangente traçada na região onde a absorção aumenta com a abscissa; e estão listados na Tabela 10.

Figura 34 – Determinação do *band gap* dos vidros e vitrocerâmicas.

Fonte: Do autor.

Tabela 10 – Valores obtidos de energia para o *band gap*.

| Amostra | E_g (eV) |
|----------------|---------------------------|
| GeK | 3,73 |
| KTa | 3,1 |
| KTa 40 h | 2,90 |
| KTa 60 h | 2,96 |
| KTa 100h | 2,98 |

Fonte: Do autor.

GeO₂ tem E_g = 5,35 eV (97), e quando comparado ao vidro GeK, nota-se que a adição de potássio como modificador baixa significativamente esse valor. Ta₂O₅ tem E_g = 4,0 eV (98), e sua incorporação na matriz de germanato contribui para uma redução no valor de E_g do vidro, conforme medido para KTa. Observou-se que a presença de Ta na matriz reduz E_g para a região do visível quando comparada com a matriz de GeK. Essa redução advém da maior polarizabilidade da nova matriz e da diferença entre o número atômico – Z_{Ta} > Z_{Ge}. Nas vitrocerâmicas, a redução é discreta (causada provavelmente pelos oxigênios terminais da fase cristalina), mas ainda mostra que a cristalização de parte da matriz reduz E_g em relação ao vidro; e os valores obtidos indicam que o tempo de tratamento não interfere significativamente em E_g depois da precipitação dos nano cristais. Vale apontar que devido à natureza heterogênea das vitrocerâmicas, os valores de E_g obtidos podem ser referentes à fase amorfa, à fase cristalina ou à uma média do material.

5.8 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O índice de refração, n , dos vidros e vitrocerâmicas foram obtidos pela técnica de M-Lines (descrito no item 4.7). Os valores medidos estão listados na Tabela 11. Os valores foram medidos com lasers em dois comprimentos de onda diferentes: 543,5 e 1538 nm. Foi feito também medição em ambas transversais elétrica e magnética, a fim de verificar se as amostras possuem birrefringência – que seria verificado por dois valores distintos de índice de refração no mesmo comprimento de onda, o que não ocorreu.

Tabela 11 – Índices de refração das amostras.

| Amostra | n (laser de 543,5 nm) | n (laser de 1538 nm) |
|----------------|------------------------------|-----------------------------|
| GeK | 1,6647 | 1,6387 |
| KTa | 1,8407 | 1,7922 |
| KTa 40h | 1,8496 | 1,8009 |
| KTa 60h | 1,8556 | 1,8055 |
| KTa 100h | 1,8532 | 1,8029 |
| KTaEr | 1,8195 | 1,7694 |
| KTaEr 20h | ... | 1,7820 |
| NaTa | ... | 1,7524 |
| NaTa 25h | ... | 1,7520 |

Fonte: Do autor.

Notou-se claramente que a adição de Ta na matriz aumentou consideravelmente o valor de n do vidro, o que já era esperado, visto que o índice de refração depende em grande parte da polarizabilidade dos átomos do material, que é maior em átomos maiores e mais pesados como o Ta [$n(\text{Ta}_2\text{O}_5) = 2,15$] (31, 80). Observou-se também que o valor se altera muito pouco entre o vidro e a vitrocerâmica, sugerindo uma boa dispersão dos cristalitos na matriz vítrea. A adição de Er^{3+} no vidro resultou em uma pequena redução em n , o que deve estar relacionado à absorção que este tem na região dos comprimentos de onda medidos. A redução do valor quando se compara n na região do visível e do infravermelho é comum em vidros, e já era esperada, pois neste tipo de material há a dispersão do comprimento de onda. Esta dispersão pode ser descrita pela equação de Sellmeier,

$$n^2 = 1 + A + \frac{B}{\lambda^2} - C\lambda^2 \quad (13)$$

que mostra uma relação inversa ao comprimento de onda, dependendo dos valores de A, B e C, que variam para cada vidro e podem ser determinados experimentalmente. Entre as amostras com sódio e dopadas com terras raras também foram realizadas medições dos índices, que não mostraram variação significativa em relação ao vidro sem dopante. Os valores dos vidros são maiores do que, por exemplo, à 1,51 de vidros fosfatos (99), 1,71 de fosfatos com alto teor de Nióbio (que pode ser comparado ao Tântalo em relação à aumento de índice de refração) (100) e aos valores pouco acima de 1,5 de vidros silicatos de alta densidade (101 – 103).

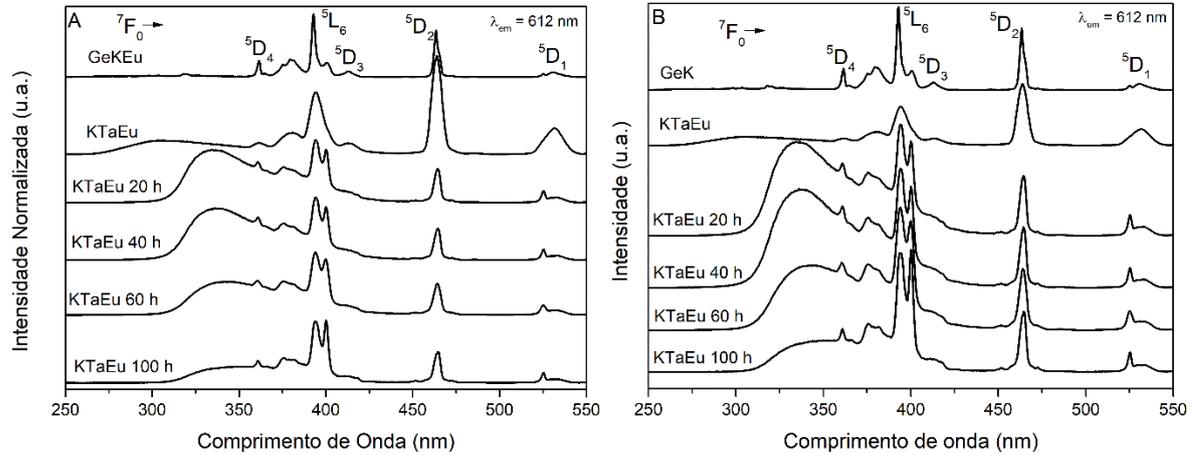
5.9 LUMINESCÊNCIA

As propriedades luminescentes dos vidros e vitrocerâmicas estão apresentadas e discutidas de acordo com as terras raras utilizadas como dopante (e codopante, quando aplicável).

5.9.1 Vidros e vitrocerâmicas dopadas com Eu^{3+}

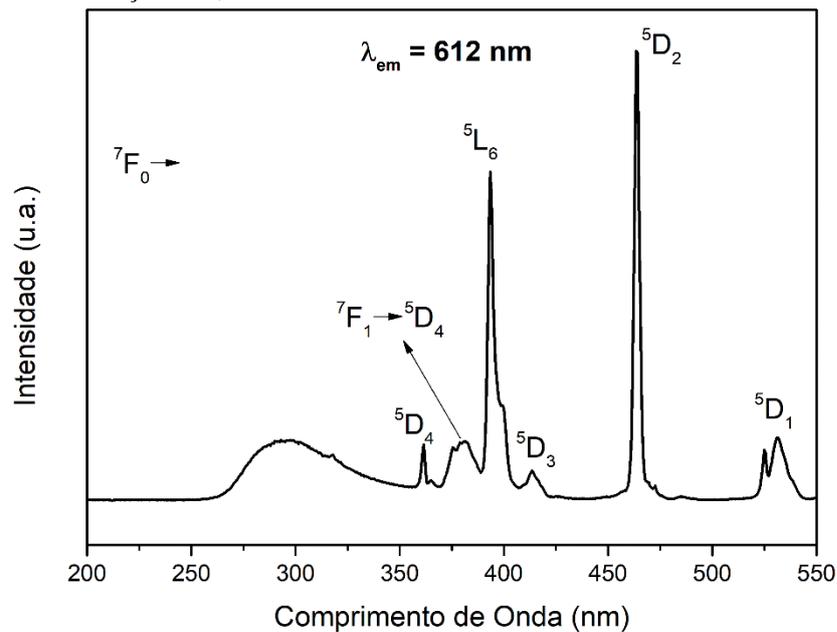
O vidro preparado de composição $69,9\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$, chamado de KTaEu, fornece uma concentração de 0,2% mol de íons Eu^{3+} na matriz. Para este vidro dopado com Eu^{3+} , fez-se também um tratamento térmico de 20 h, nas condições descritas anteriormente para o vidro KTa, para a obtenção de mais uma amostra de vitrocerâmica, além de repetir os outros tempos de tratamento. As vitrocerâmicas desta composição são chamadas pelo mesmo código, acrescido do tempo de tratamento para seu preparo. Também foi preparado um vidro de composição $89,9\text{GeO}_2.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$, chamado de GeKEu, como uma referência para verificar como a presença do Ta afeta a luminescência. Também foi preparada uma amostra de composição $74,9\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ (NaTaEu). Os espectros de excitação para o íon Eu^{3+} das amostras citadas foram obtidos, e estão representados nas Figuras 35 e 36.

Figura 35 – Espectros de excitação para os vidros e vitrocerâmicas, com emissão fixa em 612 nm, fenda de emissão de 5 nm e fenda de excitação de 0,5 nm: A) espectros normalizados pela transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$; B) espectros normalizados pela transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$.



Fonte: Do autor.

Figura 36 – Espectro de excitação para o vidro NaTaEu, com emissão fixa em 612 nm, fenda de emissão de 5 nm e fenda de excitação de 0,5 nm.



Fonte: Do autor.

Nos espectros de excitação das amostras NaTa, KTa e vitrocerâmicas, foi possível identificar as seguintes transições eletrônicas: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ em 362nm; ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$ em 380nm; ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 393 nm (para o vidro e vitrocerâmicas KTaEu, o máximo desta transição está em 394 nm); ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ em 413 nm; ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm; e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ em 530 nm.. Com a adição de Ta, ocorreu o aparecimento de uma banda pouco intensa e muito alargada entre 264 e 386 nm, atribuída à excitação da matriz, que ocorre apenas nas amostras que contém as unidades TaO_x , indicando que a menor energia de fônons do tântalo modifica a rede vítrea, de modo que a transferência de energia da matriz para o íon Ln^{3+} passa a ocorrer. Observou-se que nos vidros

contendo Ta₂O₅, os picos correspondentes às transições são alargados, devido ao alargamento não-homogêneo característico de emissões de terras-raras em vidros, e, neste caso, são ainda mais alargadas após a adição de Ta, causado pela desordem da matriz onde o íon está inserido (47).

No espectro normalizado pela transição em 393 nm, percebeu-se que no vidro KTa, a excitação em 464 nm é particularmente intensa (Figura 35A), sugerindo que a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ é mais eficiente para a população do nível 5D_0 , e posterior emissão em 612 nm. Nas vitrocerâmicas, o comportamento do espectro se mostrou bastante distinto do vidro, com a banda de transferência de carga mais intensa e bastante alargada entre 300 e 388 nm, quando comparada com o vidro. Esta banda sugere uma transferência de energia com mais eficiência entre as unidades precipitadas na forma cristalina e os íons Eu³⁺. Conforme o aumento do tempo de tratamento térmico, essa transferência é menos eficiente, indicando que o maior tamanho do cristalito formado também influencia neste processo, favorecendo a excitação através da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm, que é mais intensa quando comparada com o vidro; e apresentando também desdobramento em dois componentes (em 393 e 400 nm). Isso indica que nas vitrocerâmicas, a excitação em 394 nm é mais eficiente.

Para o vidro NaTaEu foram observadas as mesmas transições citadas acima. Observa-se que a banda na região do UV correspondente à transferência de carga é evidente assim como no vidro KTaEu, mesmo com uma concentração menor de tântalo. As bandas das transições também são mais definidas, e se assemelham ao vidro GeKEu, por exemplo, com um desdobramento da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, e também já com algum alargamento, similar ao que ocorre no vidro KTaEu.

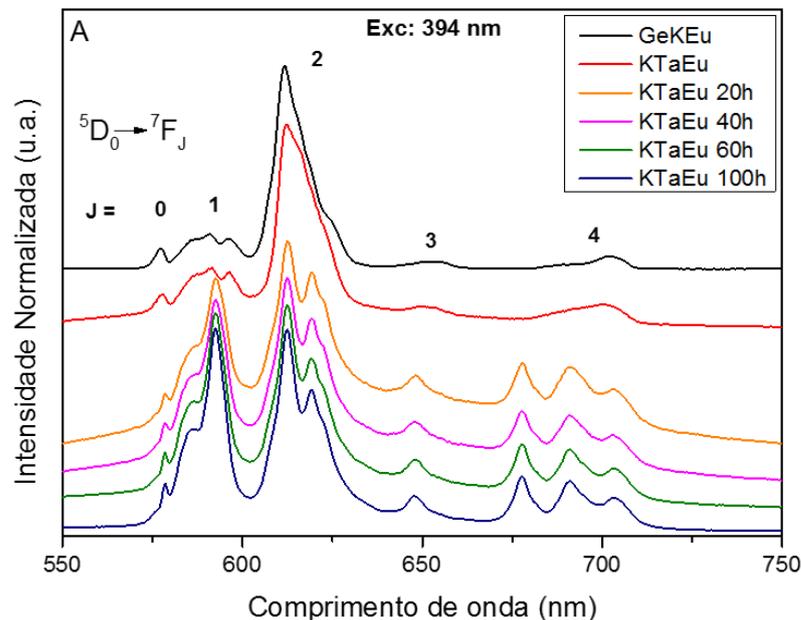
É pertinente também apontar que a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ indicada nos espectros das amostras normalmente é muito fraca e raramente é detectada, e pode corresponder na verdade à transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$, que é um pouco mais intensa quando comparada com a indicada (47), mas nas condições de ensaio não é possível afirmar precisamente qual delas foi observada, ou se ambas ocorrem, com sobreposição.

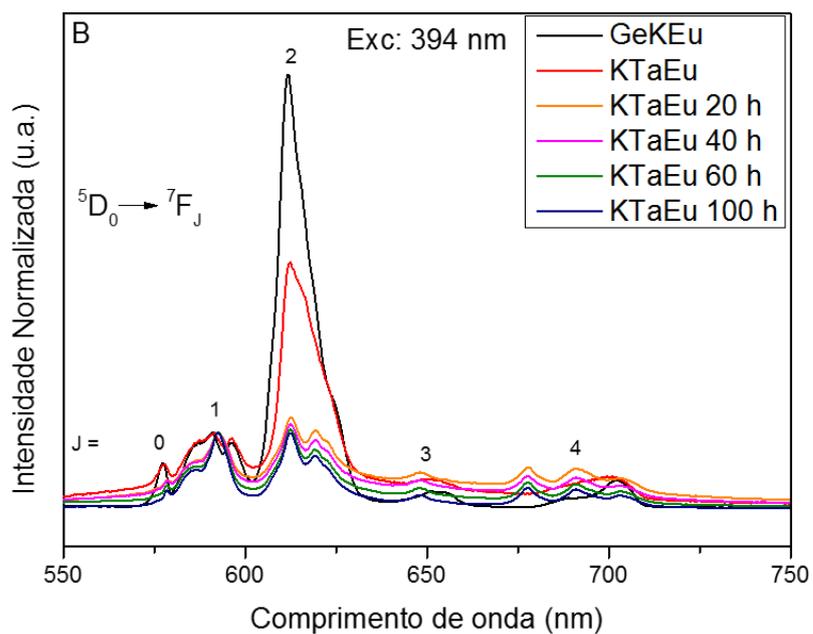
Fez-se também a normalização dos espectros pela transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, para efeito de comparação nas amostras KTa (Figura 35B); e observou-se um comportamento similar aos espectros normalizados pela transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, com alargamento ligeiramente menor, e sem alteração nas intensidades relativas das outras transições.

Os espectros de emissão para as amostras KTa estão representados nas Figuras 37 e 38, e na Figura 39 para a amostra NaTa.

As transições eletrônicas observadas nos espectros de emissão das amostras foram: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ em 578 nm; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em 591 nm; $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 612 nm; $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ em 653 nm; e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ em 703 nm. Os espectros das amostras KTa estão normalizados pela transição mais intensa (Figuras 37A e 38A), $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, onde observou-se que não houve alterações significativas quando comparamos os vidros GeKEu e KTaEu. As vitrocerâmicas apresentam espectros bastante distintos em relação ao vidro, com alteração no perfil espectral das transições observadas, provenientes de $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. Fez-se também a normalização dos espectros pela transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que é do tipo dipolo magnético, e praticamente não sofre alteração do campo cristalino. Nestes, é possível observar que a banda em 612 nm é mais intensa com excitação em 464 nm do que em 394 nm, conforme indicado acima, de acordo com o espectro de excitação; e que esta reduz de intensidade na presença de Ta. Nas vitrocerâmicas, a intensidade relativa das bandas manteve-se similar ao espectro das Figuras 37A e 38A, menos alargadas do que nos vidros.

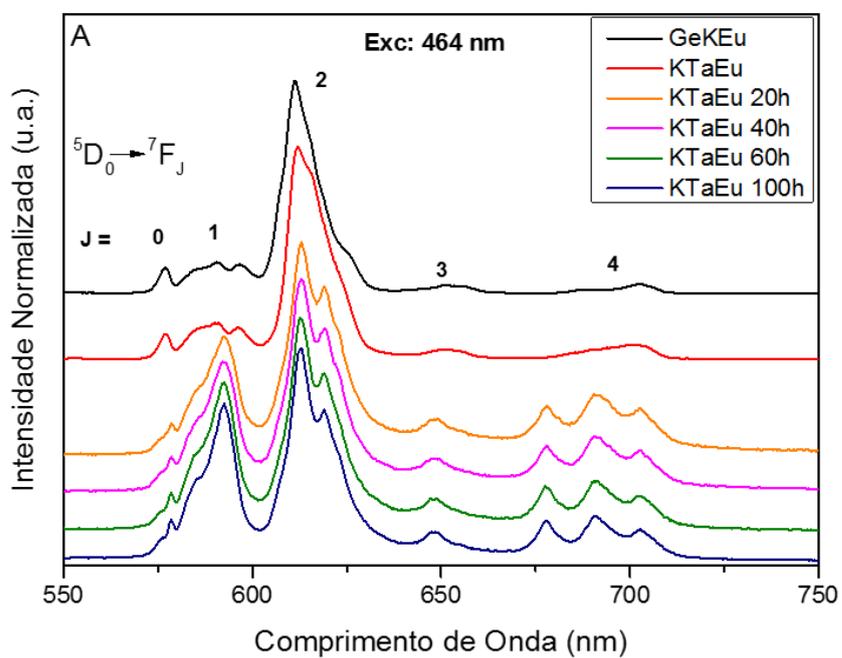
Figura 37 – Espectros de emissão das amostras KTa com excitação fixa em 394 nm, normalizados pela transição em A) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm); B) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm).

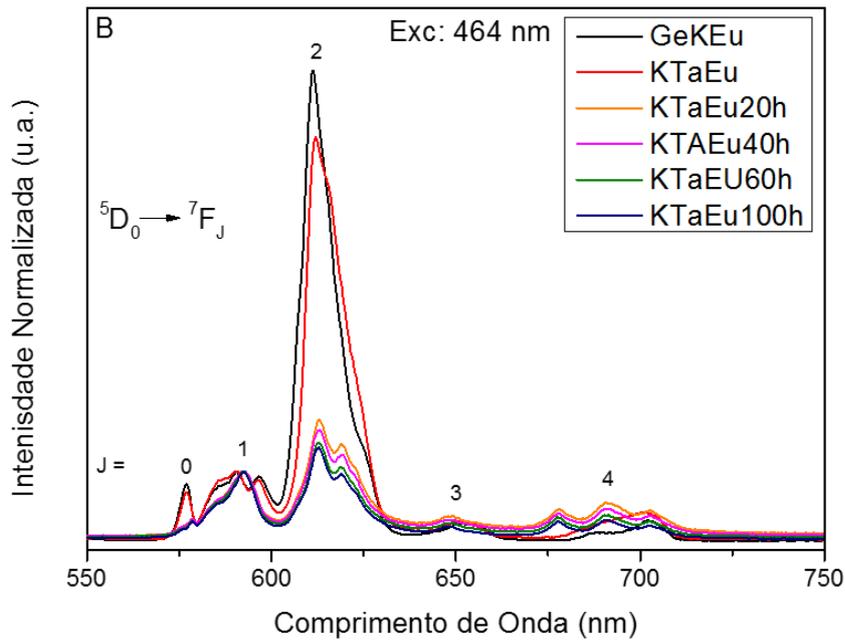




Fonte: Do autor.

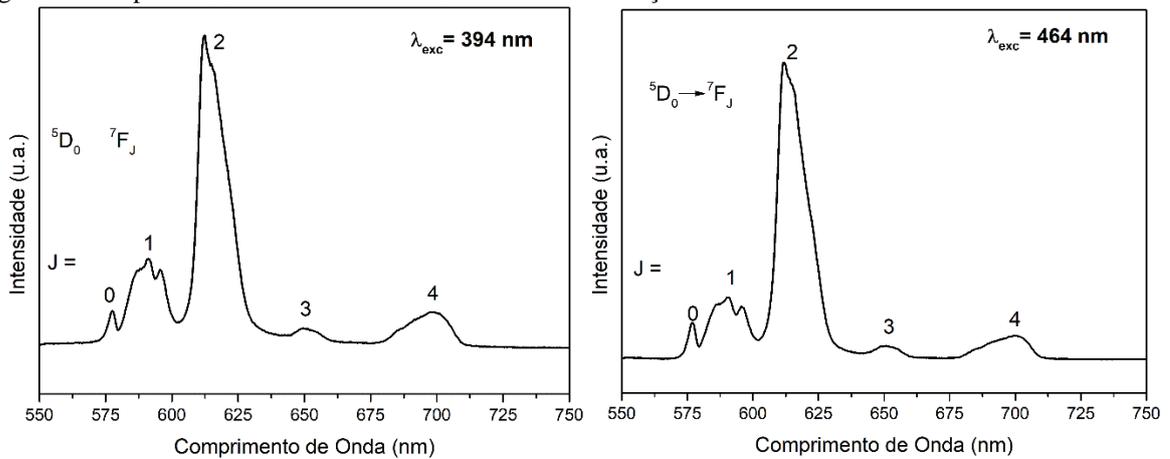
Figura 38 – Espectros de emissão das amostras KTa com excitação fixa em 464 nm, normalizados pela transição em A) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (612 nm); B) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm).





Fonte: Do autor.

Figura 39 – Espectros de emissão da amostra NaTa com excitação fixa em 394 e 464 nm.



Fonte: Do autor.

Assim como para as amostras KTa, os espectros da amostra NaTa não mostram alteração significativa variando o comprimento de onda da excitação.

A interpretação do espectro de emissão do Eu^{3+} fornece informações a respeito da estrutura da matriz onde o íon está inserido, por isso é utilizado como sonda estrutural (47), conforme descrito mais detalhadamente no item 2.5.2. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é proibida pela regra de Laporte, e sua presença depende da distorção da simetria na proximidade do sítio onde o íon terra-rara está localizado, causada pelo meio, e que relaxa as regras para a transição eletrônica; o que explica praticamente não haver alteração nesta banda quando se compara apenas os vidros ou as vitrocerâmicas. Sua presença nos vidros indica que o ambiente ao redor

da terra-rara tem baixa simetria C_s , e sua redução após a formação das vitrocerâmicas mostra que houve um aumento de simetria, sendo esta C_n ou C_{nv} (51). É importante apontar que em vidros, é possível que os íons terras-raras ocupem diversos sítios de simetria, ou de mesma simetria, porém com distorções devidas à desordem da matriz, gerando o alargamento não-homogêneo observado em todas as bandas; sendo assim, a atribuição se dá à uma média. A análise do espectro leva em consideração o desdobramento das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-4$) – chamados também de componentes do campo cristalino – e quantos picos são observados para cada transição (47). As mais importantes para a atribuição de simetria são as transições para J mais baixos, 0, 1 e 2. Nos espectros dos vidros, as transições para $J = 0$ e $J = 1$ são fáceis de apontar, com 1 e 3 componentes cada. A transição para $J = 2$ mostra alguns “ombros”, e na deconvolução do espectro foi possível apontar 5 componentes distintos. Mesmo havendo transições definidas, porém muito alargadas, para $J = 3, 4$, é possível estabelecer que nos vidros GeK, KTa e NaTa, os íons terras raras ocupam um sítio com simetria C_s , C_1 ou C_2 . Nas vitrocerâmicas KTa, o perfil espectral muda consideravelmente, apontando uma mudança clara na simetria ao redor do íon. O número de componentes nas bandas para as transições $J = 0, 1$ e 2 são os mesmos. Apesar de para $J = 3$ não ter sido possível separar todos os componentes, para $J = 4$ foi possível observar 7 diferentes. Assim, estas atribuições apontam uma mudança para sítios com simetria C_{2v} .

A razão entre as áreas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ também indica se o sítio possui alta ou baixa simetria, com valores próximos a 1 indicando sítios altamente simétricos (inclusive com provável centro de inversão), e valores crescendo em direção a 10 indicam sítios de baixa simetria (47). As razões obtidas estão listadas na Tabela 12.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ é proibida e do tipo DE, e em todos os espectros apareceu como uma banda fraca e largada, e não é relevante para os estudos de luminescência deste trabalho, pois não é utilizada para a atribuição da simetria do íon.

A transição do tipo DE $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ocorreu fraca e alargada nos vidros, e nas vitrocerâmicas KTa tem intensidade relativa maior, com vários desdobramentos evidentes. Esta transição depende do efeito do campo cristalino (a quebra da degenerescência dos elétrons f por um campo elétrico, que é gerado pela distribuição de cargas – dos ligantes – ao redor do íon positivo) sobre o íon terra-rara, mas não é hipersensível (47). Pela diferença nesta banda entre os espectros dos vidros e das vitrocerâmicas, é seguro afirmar que houve alguma mudança significativa na vizinhança do Eu^{3+} após o tratamento térmico.

Tabela 12 – Razão das intensidades das bandas dos espectros de emissão normalizados indicados; ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

| Amostra | 394 nm 7F_2 | 394 nm 7F_1 | 464 nm 7F_2 | 464 nm 7F_1 |
|-------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| GeKEu | 4,48 | 5,08 | 4,52 | 4,93 |
| KTaEu | 2,94 | 4,97 | 2,98 | 4,75 |
| KTaEu 20 h | 1,68 | 2,3 | 1,85 | 2,17 |
| KTaEu 40 h | 1,50 | 2,08 | 1,66 | 1,99 |
| KTAEu 60 h | 1,40 | 1,87 | 1,55 | 1,82 |
| KTaEu 100 h | 1,37 | 1,75 | 1,44 | 1,73 |
| NaTa | 3,13 | 3,16 | 4,22 | 4,26 |

Fonte: Do autor.

Os valores listados acima reforçam que nos vidros o íon terra-rara situa-se em um sítio com baixa simetria, que se torna mais alta após a adição de Ta na matriz. Isto pode estar relacionado à presença de centros de alta simetria de TaO_6 ou TaO_7 . Com a cristalização nas vitrocerâmicas, os valores tendem a diminuir, sendo possível afirmar que os cristalitos se ordenam em núcleos de maior simetria; e conforme o tempo de tratamento é maior, e, conseqüentemente, o tamanho dos cristalitos cresce, o íon terra-rara migra para estes centros. Pode-se supor também que o tempo maior de tratamento permite uma melhor locomoção do íon pela matriz, que, por sua alta viscosidade, pode dificultar a difusão dos mesmos, necessitando de mais energia e tempo para atingir um sítio diferente e independente do tamanho; ou ainda que ocorram ambos os mecanismos simultaneamente.

5.9.1.1 Tempos de vida

Os tempos de vida foram medidos fixando-se a excitação em 394 e 464 nm (bandas mais relevantes), e emissão em 612 nm. As curvas obtidas estão representadas nas Figuras 40 a 43. A linha sólida e vermelha representada nas curvas (linearizadas em escala logarítmica) corresponde ao ajuste da regressão exponencial para a determinação da ordem do decaimento.

Em vidros, o tempo de vida do decaimento do estado excitado para o estado fundamental é igual ao tempo correspondente para que a população de íons no estado excitado decaia para 37% da população inicial logo após a excitação, ou $1/e$ (Equação 14) (104).

$$N_e(t) = N_e(0)e^{-t/\tau_R} \quad (14)$$

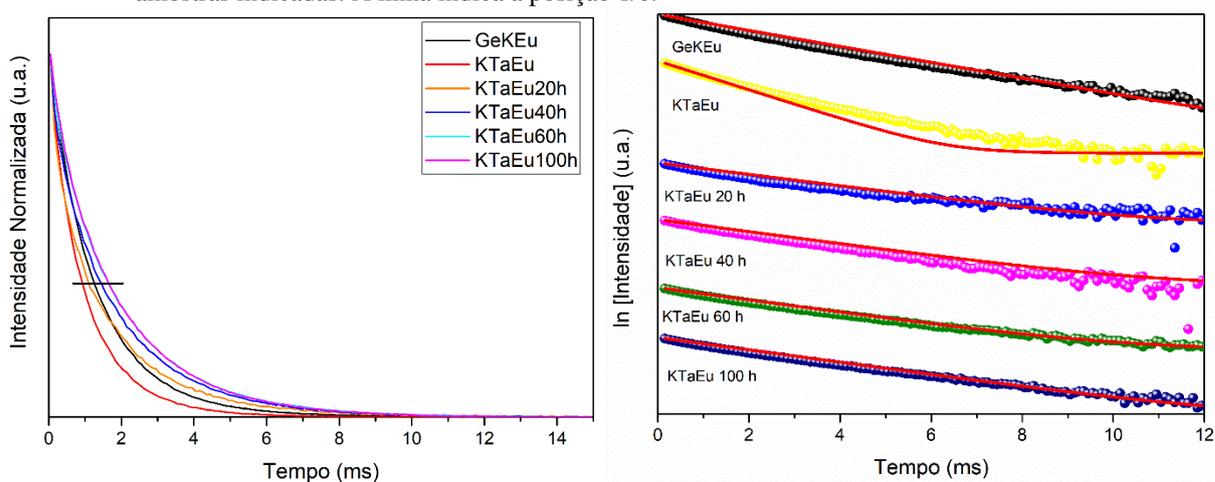
Onde:

N_e = número de íons luminescentes no estado excitado após a excitação incidente;

t = tempo;

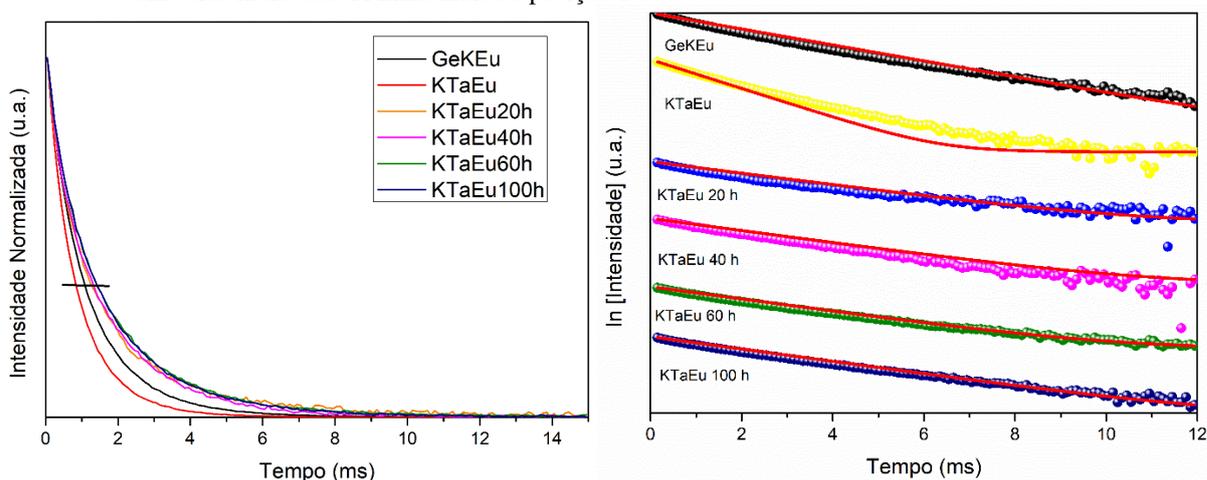
τ_R = tempo de decaimento radiativo.

Figura 40 – Curvas de decaimento de emissão para Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm para as amostras indicadas. A linha indica a posição 1/e.



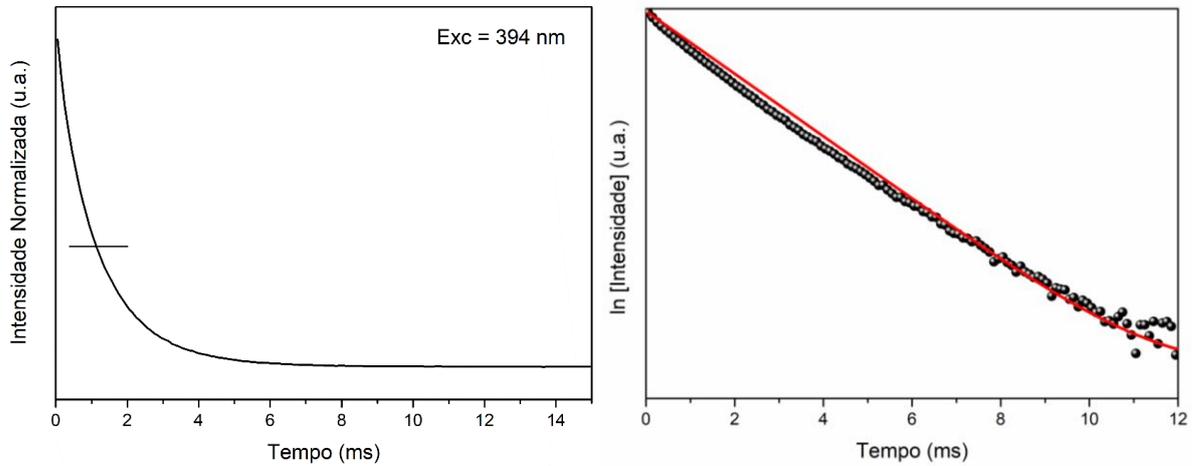
Fonte: Do autor.

Figura 41 – Curvas de decaimento de emissão para Eu^{3+} , com excitação em 464 nm e emissão em 612 nm, para as amostras indicadas. A linha indica a posição 1/e.



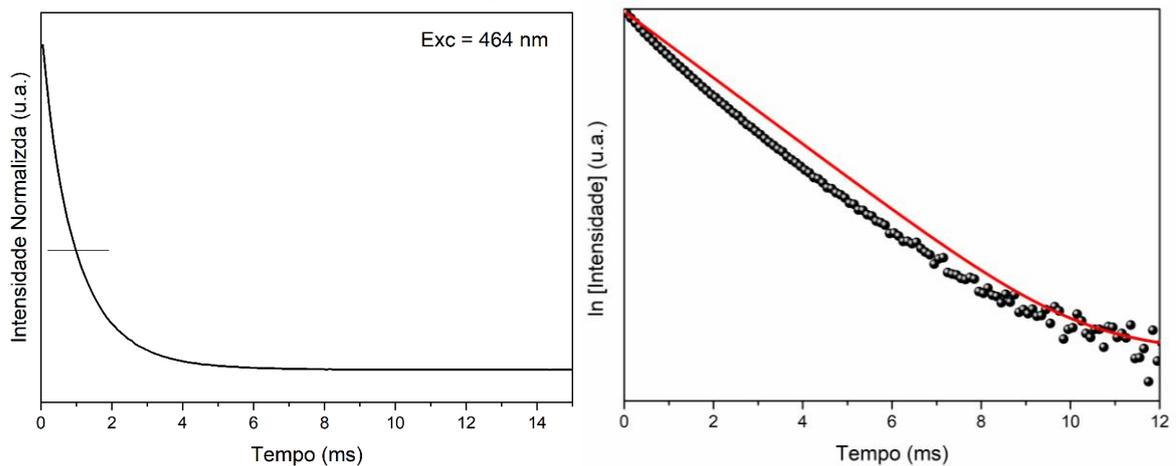
Fonte: Do autor.

Figura 42 – Curva de decaimento de emissão para Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm para a amostra NaTaEu. A linha indica a posição $1/e$.



Fonte: Do autor.

Figura 43 – Curva de decaimento de emissão para Eu^{3+} , com excitação em 464 nm e emissão em 612 nm para a amostra NaTaEu. A linha indica a posição $1/e$.



Fonte: Do autor.

Os tempos obtidos estão listados na Tabela 13. Para comparação, estão listados também os tempos e vida obtidos através do ajuste exponencial das curvas de decaimento obtidas, que é interessante pois fornece a informação sobre a ordem do decaimento (1^{a} , 2^{a} , por exemplo). Um decaimento de primeira ordem indica que o íon terra rara ocupa apenas um tipo de sítio de simetria, enquanto um decaimento de segunda ordem, indicaria a presença de dois sítios de simetria distintos. Para determinar a ordem do decaimento, fez-se o ajuste exponencial supondo equações de 1^{a} e 2^{a} ordens. O parâmetro τ_1 obtido para ambas foi o mesmo, indicando que um ajuste de 1^{a} ordem é suficiente. Assim, é possível afirmar que todas as amostras mostram apenas decaimentos de primeira ordem. A Tabela 13 inclui os valores da correlação exponencial (R) obtida nos ajustes.

Tabela 13 –Parâmetro τ_1 , correlação exponencial, e tempo de vida de decaimento para o íon Eu^{3+} com excitação em 394 e 464 nm experimental.

| Amostra | τ_1 (ms) | R | $\tau_{1/e}$ (ms) | τ_1 (ms) | R | $\tau_{1/e}$ (ms) |
|-------------|---------------|-------|-------------------|---------------|-------|-------------------|
| | 394 nm | | 394 nm | 464 nm | | 464 nm |
| GeKEu | 1,55 | 0,972 | 1,26 | 1,45 | 0,948 | 1,09 |
| KTaEu | 1,27 | 0,954 | 0,93 | 0,80 | 0,997 | 0,84 |
| KTaEu 20 h | 1,86 | 0,934 | 1,10 | 1,99 | 0,881 | 1,26 |
| KTaEu 40 h | 1,90 | 0,978 | 1,45 | 1,91 | 0,921 | 1,32 |
| KTaEu 60 h | 2,01 | 0,980 | 1,65 | 1,88 | 0,958 | 1,42 |
| KTaEu 100 h | 1,97 | 0,982 | 1,65 | 1,87 | 0,953 | 1,42 |
| NaTaEu | 1,35 | 0,973 | 1,15 | 1,28 | 0,944 | 0,99 |

Fonte: Do autor.

A adição de Ta na matriz reduz os tempos de vida. Conforme as vitrocerâmicas passaram por um tratamento mais longo, os tempos de vida aumentaram, sugerindo aumento de simetria. O aumento do tempo de vida também pode ter ocorrido pelo fato da fase cristalina precipitada apresentar menor energia de fônons (por causa do Ta), diminuindo a energia ao redor do Eu^{3+} , ou ainda pela eliminação dos grupos OH.

Assim, de posse dos dados mencionados nesta seção, mais as informações obtidas por DRX e Raman, é possível sugerir o seguinte cenário para a matriz vítrea dos vidros com potássio: no vidro germanato, tetraedros distorcidos tendem a formar lacunas entre os átomos de oxigênio na rede (105), havendo espaço suficiente para que um íon terra-rara situe-se nesta posição. A acomodação do íon forma uma região com aspecto de um cubo distorcido, com dois oxigênios provenientes de cada tetraedro formando uma aresta, e permitindo ao íon se coordenar com oito átomos de oxigênio, com simetria C_s , C_1 ou C_2 (47). Ao se inserir Ta_2O_5 em alta concentração na matriz, pode-se sugerir que o mesmo ocorre com unidades TaO_x , formando um poliedro com vértices ou arestas de átomos de oxigênio proveniente destas unidades, que permitem ao íon terra-rara se coordenar. Então, o íon terra-rara estaria inserido numa região com simetria similar à da fase precipitada, porém distorcida, devida às variações existentes nas distâncias das ligações num vidro. Conforme o tratamento térmico foi mais longo, o íon tende a migrar para essas regiões de mais alta simetria. Deste modo, em um vidro de germanato de tântalo, um íon terra-rara pode ocupar sítios com simetria C_s , devido à semelhança entre os espectros com e sem Ta, e nas vitrocerâmicas, C_{2v} . As fases propostas de $\text{Na}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ e $\text{K}_2\text{Ta}_8\text{O}_{21}$ possuem 4 unidades de Ta_2O_5 e 1 unidade de Na_2O (86) (ou K_2O). As

unidades Ta₂O₅ possuem simetria C_{2v} (106), o que ajuda a reforçar que existam sítios com esta simetria nas vitrocerâmicas.

5.9.1.2 Parâmetros de Judd-Ofelt

Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt para os íons Eu³⁺ poderiam ter sido calculados com base nas probabilidades das transições observados nos espectros de absorção, da maneira como foram descritas no item 2.7. No entanto, para o íon Eu³⁺ se faz necessário modificações na teoria, pois o espectro de absorção tende a ser muito fraco e pouco resolvido.

Como a transição ⁵D₀ → ⁷F₁ ocorre apenas por um mecanismo de dipolo magnético, é possível utilizar os espectros de emissão mostrados no item 5.9.1. A probabilidade deste tipo de transição independe do campo ligante, deste modo, servem como base para o cálculo dos parâmetros pertinentes.

A probabilidade da transição ⁵D₀ → ⁷F₁ (A₀₁) do Eu³⁺ em uma matriz é dada por

$$A_{01} = 3,1 \cdot 10^{-12} \bar{\nu}^3 n^3 \quad (18)$$

onde $\bar{\nu}$ é o baricentro da transição ⁵D₀ → ⁷F₁ em cm⁻¹, n é o índice de refração do meio, e o número 3,1·10⁻¹² é uma constante característica do Eu³⁺ (47). Assim, é possível calcular a probabilidade das transições ⁵D₀ → ⁷F_J, J = 2, 4 (A_{0J}) em função de A₀₁ e dada por:

$$A_{0J} = \frac{S_{0J} A_{01} \bar{\nu}_{01}}{S_{01} \bar{\nu}_{0J}} \quad J = 2, 4 \quad (19)$$

onde, $\bar{\nu}_{0J}$ é o baricentro da transição ⁵D₀ → ⁷F_J em cm⁻¹, e S_{0J} é a área da banda da transição no espectro de emissão (cm⁻¹).

A probabilidade total, A_T, pode ser obtida pela soma das probabilidades, e disto encontrar o valor do tempo de vida, por

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (20)$$

Os parâmetros de Judd-Ofelt, Ω_λ, são dados por:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{1}{2,33 \cdot 10^{-8} \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{0J}, \quad J = \lambda = 2, 4 \quad (21)$$

Os valores encontrados estão dispostos nas Tabelas 14 e 15.

Tabela 14 – Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado 5D_0 com excitação em 394 nm.

| Amostra | Ω_2 (10^{-20} cm^2) | Ω_4 (10^{-20} cm^2) | τ_R (ms) | τ_{exp} (ms) | q (%) |
|------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------|-----------------------------|-------|
| GeKEu | 7,84 | 9,52 | 2,60 | 1,26 | 48 |
| KTaEu | 2,16 | 7,56 | 4,10 | 0,93 | 23 |
| KTaEu 20h | 1,79 | 2,41 | 3,67 | 1,10 | 30 |
| KTaEu 40h | 2,25 | 0,75 | 3,96 | 1,45 | 37 |
| KTaEu 60h | 1,80 | 1,56 | 3,96 | 1,65 | 41 |
| KTaEu 100h | 2,65 | 1,77 | 3,23 | 1,65 | 51 |

Fonte: Do autor.

Tabela 15 – Parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica do estado 5D_0 com excitação em 464 nm.

| Amostra | Ω_2 (10^{-20} cm^2) | Ω_4 (10^{-20} cm^2) | τ_R (ms) | τ_{exp} (ms) | q (%) |
|------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------|-----------------------------|-------|
| GeKEu | 8,46 | 6,96 | 2,45 | 1,10 | 45 |
| KTaEu | 7,28 | 1,25 | 1,81 | 0,84 | 46 |
| KTaEu 20h | 3,48 | 3,13 | 2,58 | 1,75 | 68 |
| KTaEu 40h | 3,25 | 2,52 | 2,81 | 1,54 | 55 |
| KTaEu 60h | 3,04 | 1,98 | 3,03 | 1,59 | 52 |
| KTaEu 100h | 2,92 | 1,70 | 3,19 | 1,57 | 49 |

Fonte: Do autor.

Os índices de refração utilizados para os cálculos são os correspondentes aos valores obtidos pelo laser em 1538 nm na técnica M-Line, por estar situado em uma região livre da absorção do íon Eu^{3+} e distante do *band gap*. Os resultados mostram que, no geral, a adição de Ta melhora a eficiência das emissões tanto do Eu^{3+} . Nas vitrocerâmicas, o comportamento mostrou dependência do comprimento de onda da excitação, passando de uma melhora na eficiência quântica em 394 nm, e em 464 nm a variação dos valores obtidos indica que a variação não é tão grande, e depende mais da presença de Ta na matriz do que sua condição (amorfa ou cristalina).

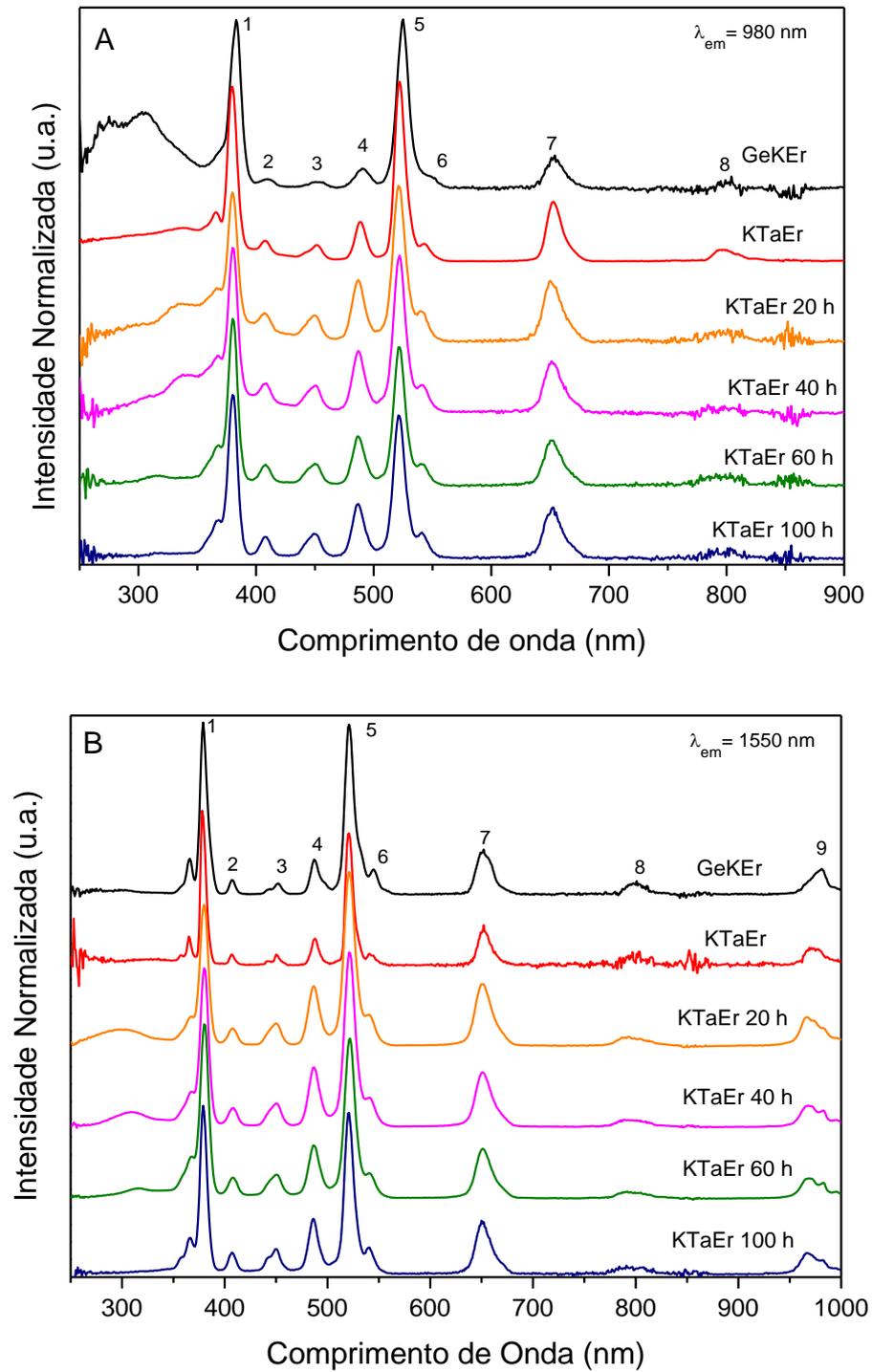
Há muitas discussões quanto ao real significado dos parâmetros Ω_λ , mas há mais importância no comportamento quanto à variação dos seus valores. Em geral, é aceito que Ω_2 está diretamente relacionado à covalência das ligações Ln–O e simetria (107), apesar de que existe uma proposta de que especificamente para o európio, o parâmetro Ω_4 pode ser mais adequado (108). Aparentemente há uma redução significativa da covalência da ligação, indicando alteração na localização do íon na matriz, com provável migração para centros com maior número de oxigênios terminais.

5.9.2 Vidros e vitrocerâmicas dopados com Er^{3+} codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Os vidros também foram preparados dopados com Er^{3+} e codopados em $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, com composições nominais (isto é, calculadas) $74,9\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ (NaTaEr), $74,4\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3.0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ (NaTaEY), $89,9\text{GeO}_2.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ (GeKEr), $69,9\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ (KTaEr), $89,4\text{GeO}_2.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3.0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ (GeKEY), $69,4\text{GeO}_2.20\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3.0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ (KTaEY). As vitrocerâmicas preparadas tem o mesmo nome, acrescido do tempo de tratamento térmico; e foram preparadas da mesma maneira que foi descrita anteriormente para os vidros sem dopantes. Os resultados foram divididos entre as amostras contendo potássio e 20% de Ta, e as amostras contendo sódio e 15% de Ta.

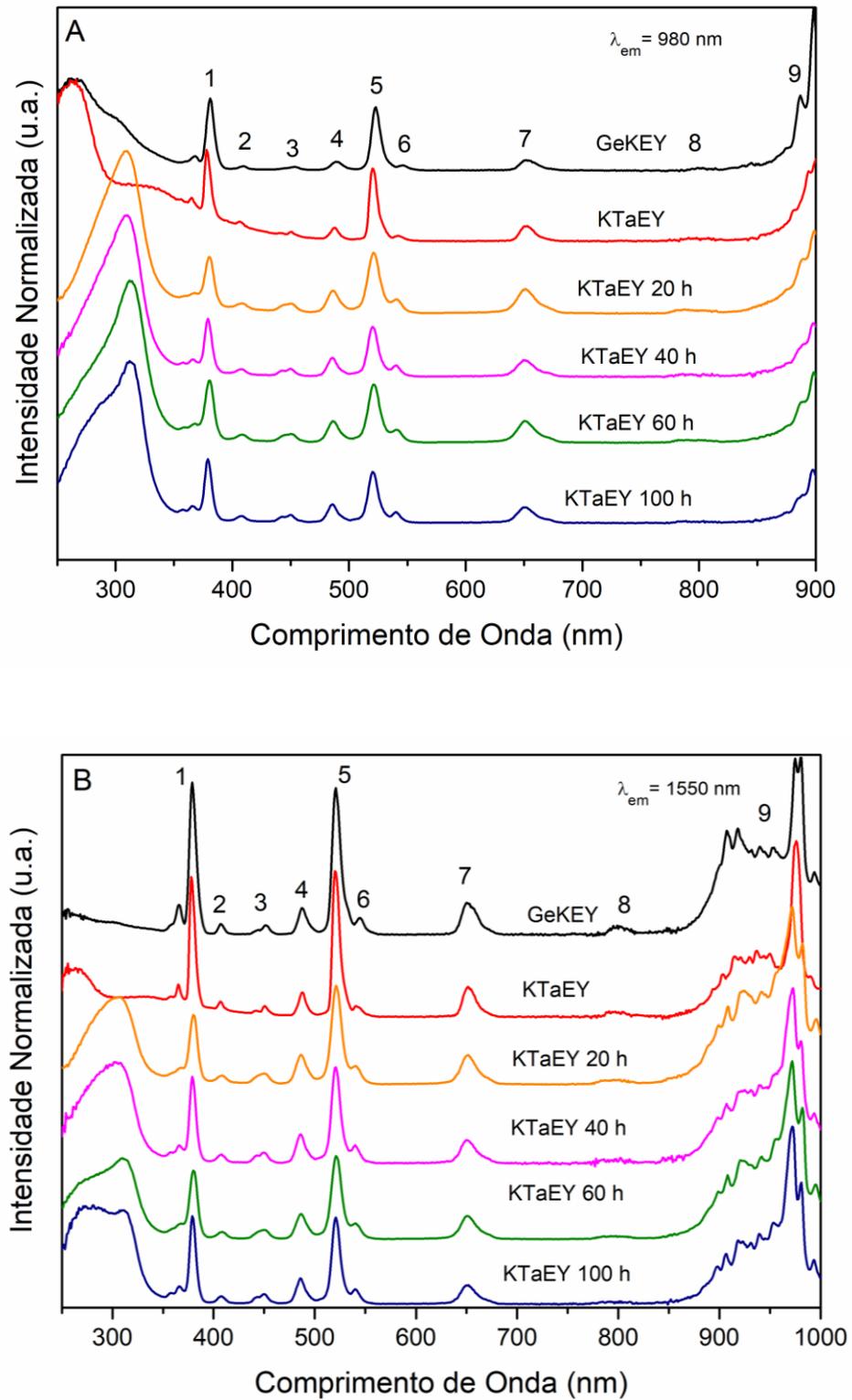
Os espectros de excitação para as amostras contendo potássio dopadas com Er^{3+} estão representados nas Figuras 44 e 45, normalizados pela banda mais intensa. As emissões foram fixadas em 980 e 1550 nm, que correspondem às transições $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} , respectivamente. As Figuras 46 e 47 mostram os espectros de excitação para as amostras NaTaEr e NaTaEY, fixados nas mesmas transições citadas.

Figura 44 – Espectros normalizados de excitação para o íon Er^{3+} , nas amostras GeK e KTa conforme indicadas, com emissão fixada em: A) 980 nm; B) 1550 nm.



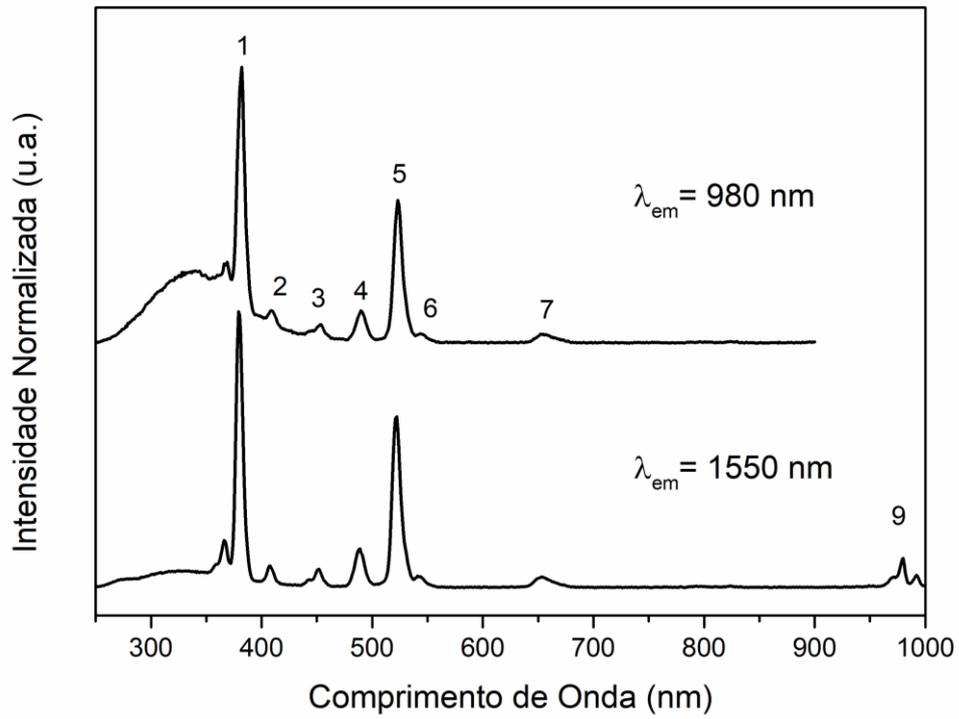
Fonte: Do autor.

Figura 45 – Espectros normalizados de excitação para o íon Er^{3+} nas amostras codopadas com Yb^{3+} , nas amostras GeK e KTa conforme indicadas, com emissão fixada em A) 980 nm; B) 1550 nm.



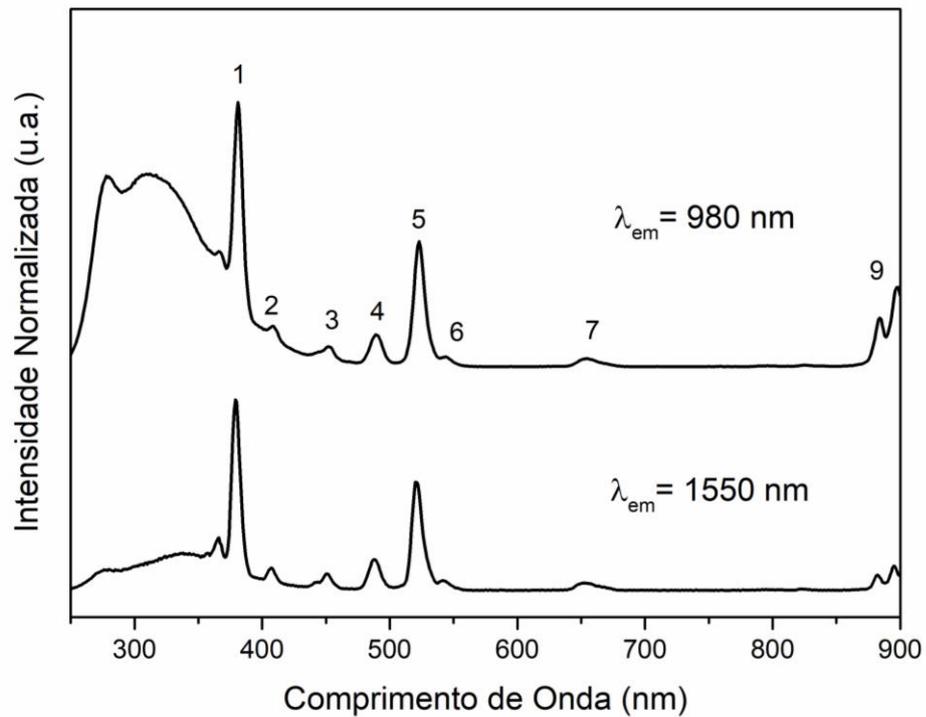
Fonte: Do autor.

Figura 46 – Espectros normalizados da amostra NaTaEr de excitação para o íon Er^{3+} , com emissão fixada em 980nm e 1550 nm.



Fonte: Do autor.

Figura 47 – Espectros normalizados da amostra NaTaEY de excitação para o íon Er^{3+} , com emissão fixada em 980nm e 1550 nm.



Fonte: Do autor.

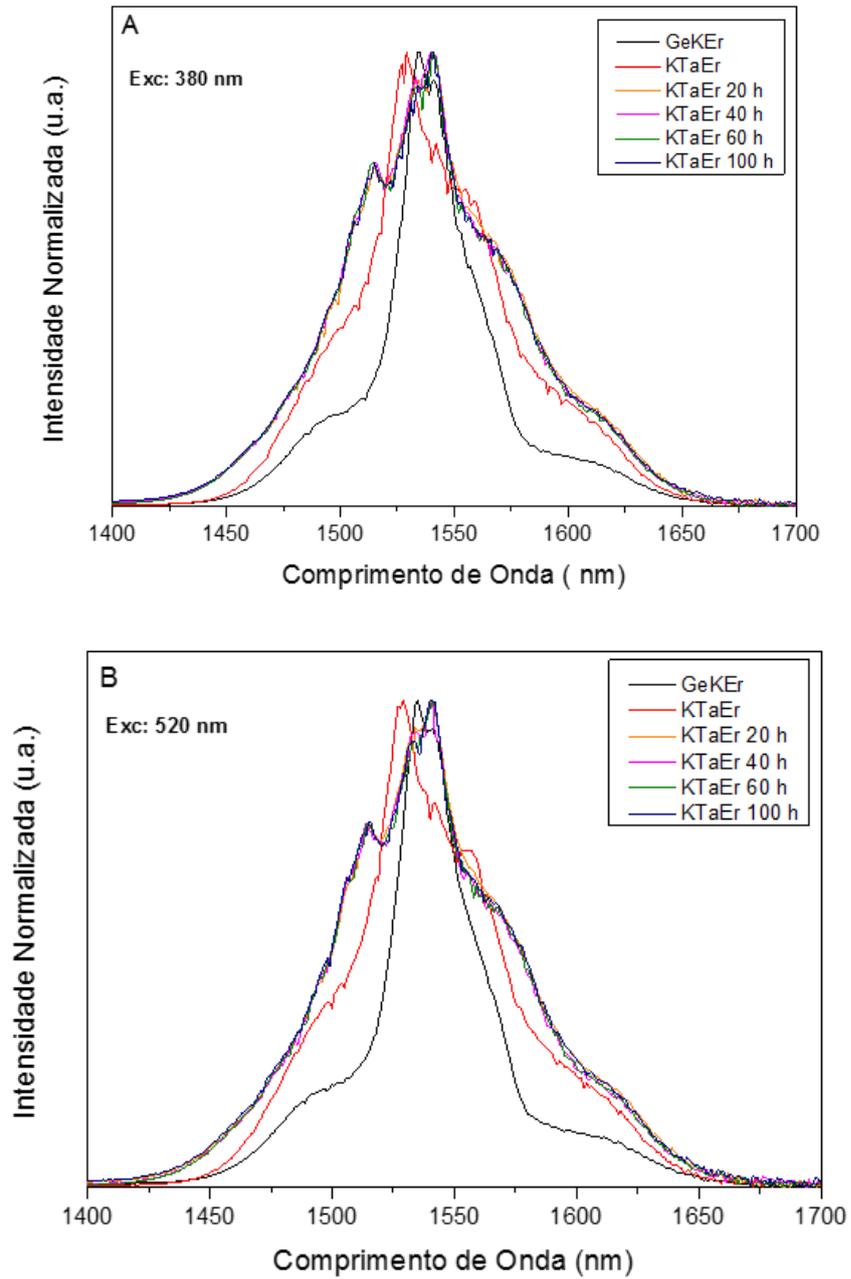
Nos espectros acima, as bandas identificadas (109) e marcadas correspondem à excitação do estado fundamental $^4I_{15/2}$ do Er^{3+} para os níveis: 1) $^4G_{11/2}$ em 379 nm; 2) $^2H_{9/2}$ em 407 nm; 3) $^4F_{5/2}$ em 452 nm; 4) $^4F_{3/2}$ em 487 nm; 5) $^2H_{11/2}$ em 521 nm; 6) $^4S_{3/2}$ em 545 nm; 7) $^4F_{9/2}$ em 652 nm; 8) $^4I_{9/2}$ em 799 nm (omitida nos espectros para as amostras NaTaEr e NaTaEY por não ser observada); 9) $^4I_{11/2}$ em 980 nm, sendo esta última transição visível apenas no espectro com emissão fixada em 1550 nm, por causa da absorção da amostra. A banda fraca e alargada anterior à banda 1, com máximo em 310 nm foi atribuída à excitação da matriz. Observou-se que há pouca diferença entre os espectros das Figuras 44A e 44B, com apenas um destaque para a banda da matriz no vidro GeKer para a emissão em 980 nm, que indica que um vidro germanato transfere mais energia para o Er^{3+} do que o vidro com o Ta, para esta transição. Conforme discutido anteriormente para o Eu^{3+} , como sonda estrutural, sabe-se que há uma alteração na simetria ao redor do íon quando Ta é inserido na rede, assim como alteração no índice de refração e energia de fônons menor próximo ao mesmo, e isto aparentemente alterou a maneira como ocorre a absorção de energia. Nos espectros das vitrocerâmicas foi observado um ligeiro alargamento nas bandas.

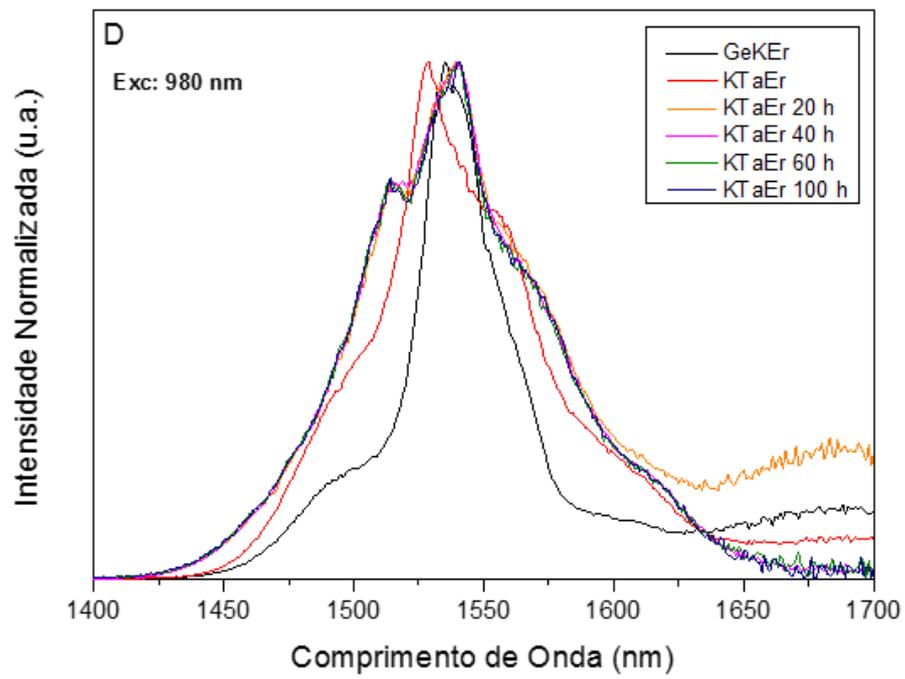
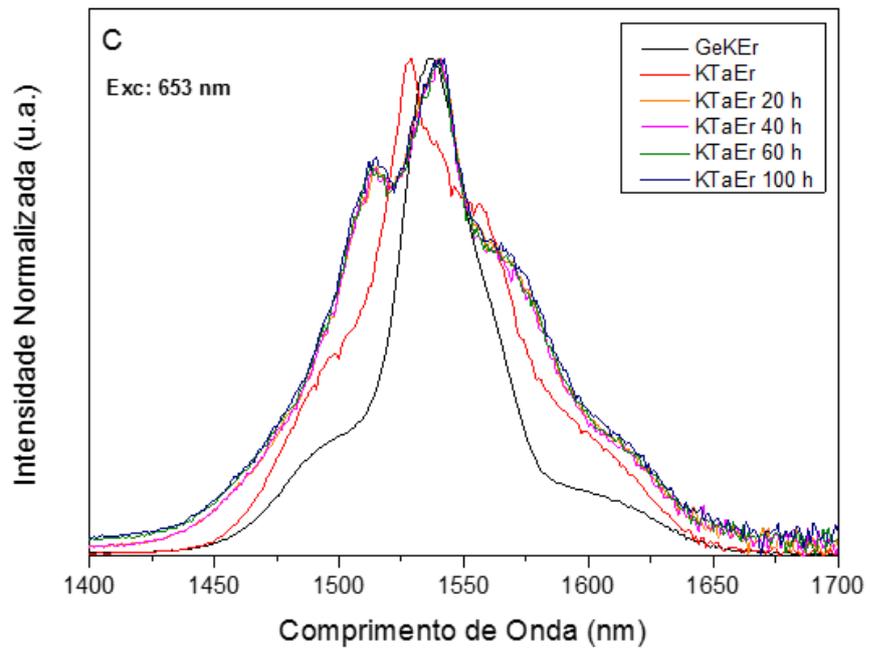
As amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} também foram excitadas com a emissão fixada em 980 e 1550 nm, com o objetivo de verificar a influência que o íon Yb^{3+} apresenta sobre o Er^{3+} . Os espectros nas Figuras 45A, 45B e 47 mostram que houve clara alteração dos mesmos; com transferência de energia da matriz com muito mais eficiência, para ambas as emissões fixadas, com máximos em 261-280 nm para os vidros, e 310 nm para as vitrocerâmicas. Uma explicação para essa diferença é que a transferência de carga da matriz para o Yb^{3+} seria mais efetiva do que para o Er^{3+} , que deve receber a energia adquirida pela transferência para o nível $^4I_{11/2}$; pela ocupação de mais íons Yb^{3+} em sítios próximos a TaO_x . Outra explicação é a possibilidade de haver conversão descendente de energia do UV para o visível (110), que, assim como na conversão ascendente, seria favorecida pelo ambiente mais cristalino das vitrocerâmicas do que na matriz amorfa dos vidros; o que explicaria a diferença na posição e nas intensidades relativas às outras bandas. As outras transições observadas são as mesmas listadas acima para os espectros apenas com Er^{3+} , porém com a banda 9, em 980 nm, com uma intensidade e largura muito maiores, atribuída à única transição permitida para o íon Yb^{3+} , $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, sendo o nível $^2F_{7/2}$ o estado fundamental. O alargamento desta banda deve-se aos desdobramentos possíveis para esta transição do itérbio, e esta transição transfere energia para o Er^{3+} .

Os espectros de emissão para as amostras KTaEr e KTaEY estão representados nas Figuras 48 e 49, normalizados na emissão mais intensa. Para as amostras NaTaEr e NaTaEY,

os espectros mostrados nas Figuras 50 e 51 representam a variação do comprimento de onda de excitação.

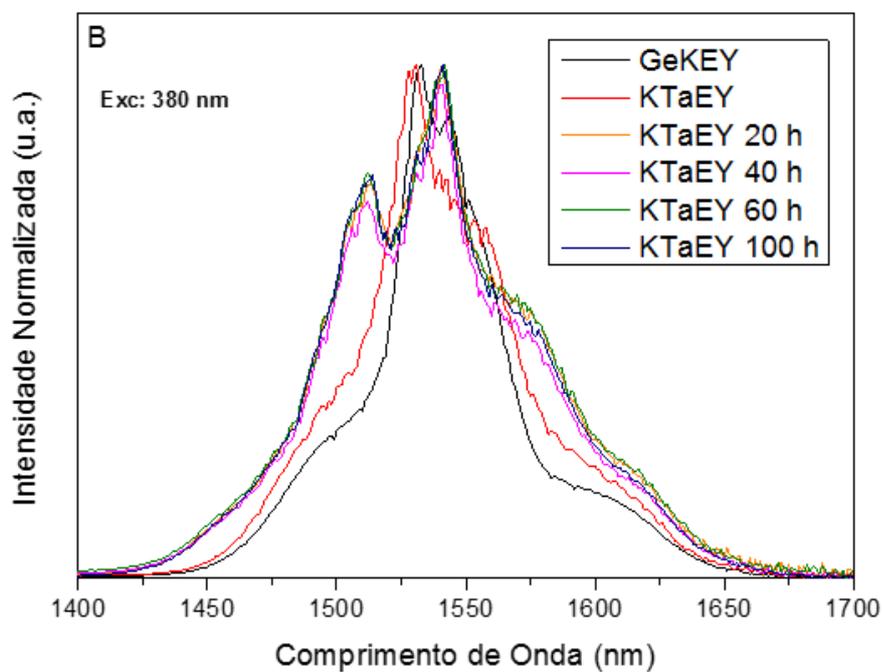
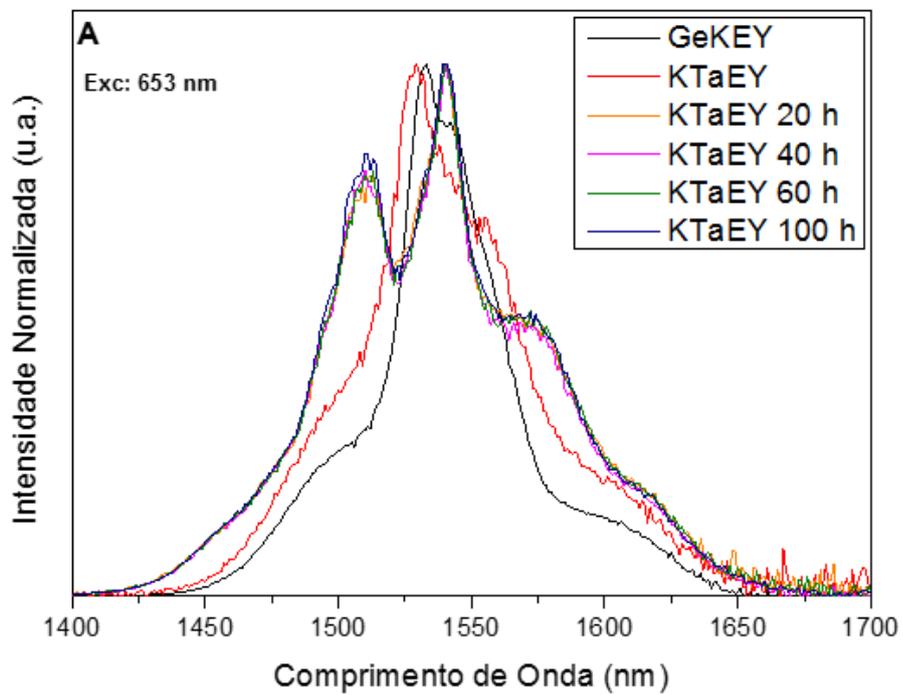
Figura 48 – Espectros normalizados de emissão do íon Er^{3+} , nas amostras indicadas, com excitação fixada em: A) 380 nm; B) 520 nm; C) 653 nm; D) 980 nm.

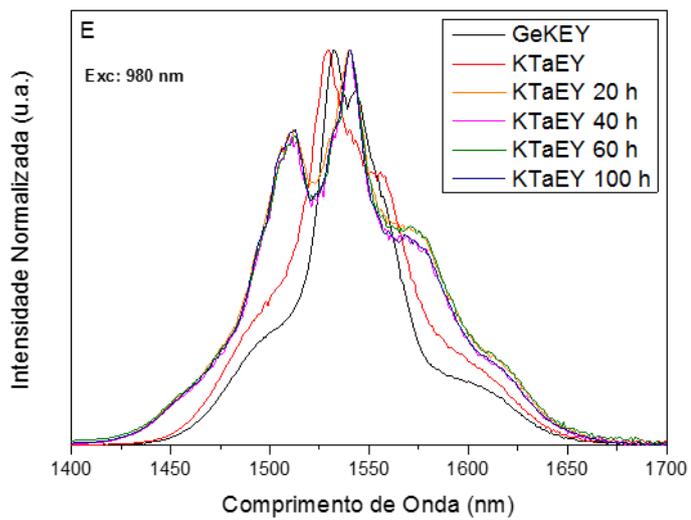
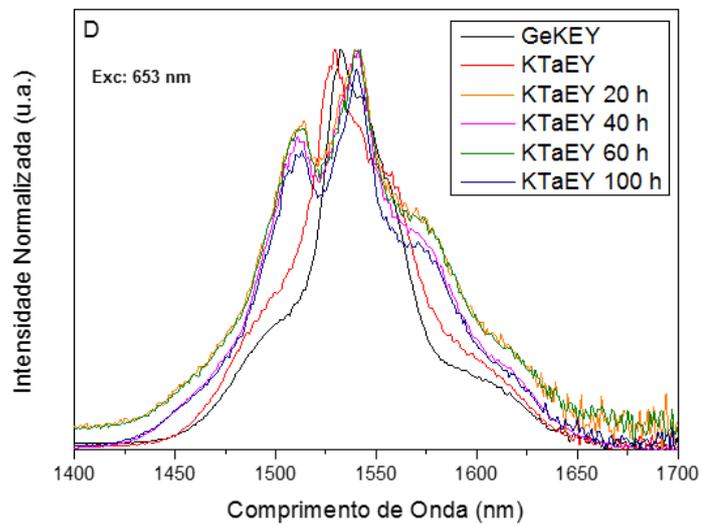
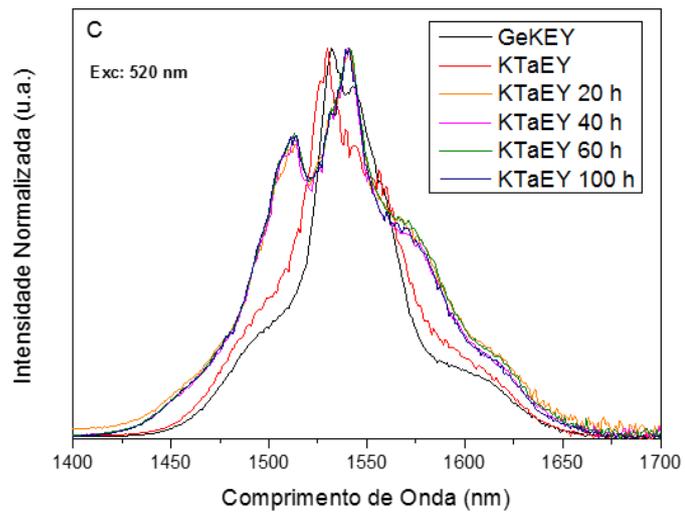




Fonte: Do autor.

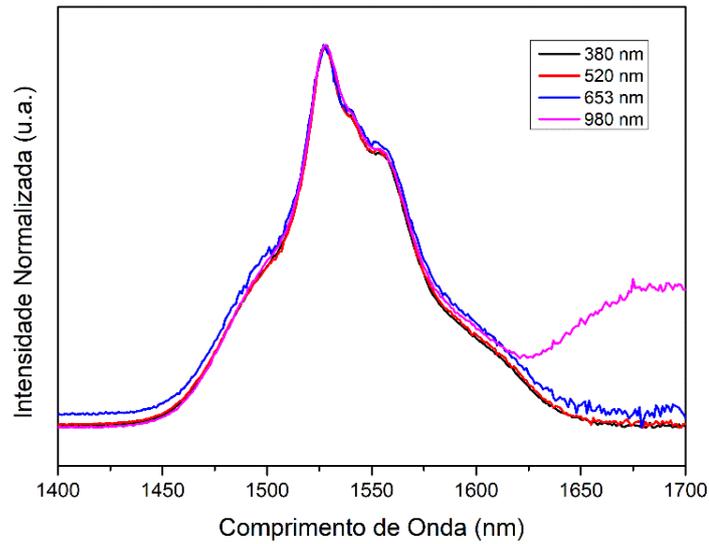
Figura 49 – Espectros normalizados de emissão do íon Er^{3+} , nas amostras indicadas codopadas com Yb^{3+} , com excitação fixada em: a) 260/310 nm – matriz; b) 380 nm; c) 520 nm; d) 653 nm; e) 980 nm.





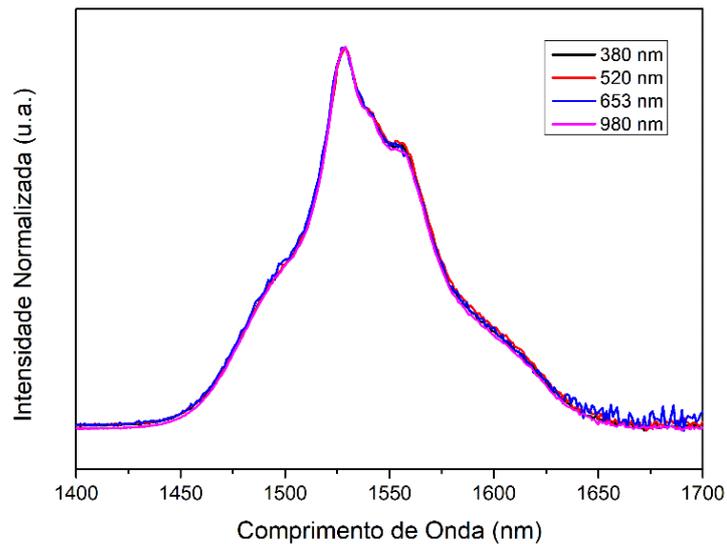
Fonte: Do autor.

Figura 50 – Espectros normalizados de emissão do íon Er^{3+} , para o vidro NaTaEr, com excitação fixada conforme indicado.



Fonte: Do autor.

Figura 51 – Espectros normalizados de emissão do íon Er^{3+} , para o vidro NaTaEY, com excitação fixada conforme indicado.



Fonte: Do autor.

A emissão do Er^{3+} na região de 1550 nm, correspondente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ é alvo de amplos estudos sobre amplificação ótica, pois se situa próxima ao mínimo de atenuação das fibras óticas de sílica; para atuar como amplificador de sinal (52). As propriedades de interesse são a largura da banda à meia altura, FWHM (do inglês, *full width at half-maximum*), e a intensidade da emissão (65), que significam que uma banda mais larga tem mais capacidade de amplificar uma faixa maior de comprimentos de onda, com intensidade suficiente para que o sinal continue se propagando. Todos os espectros também apresentaram emissão fraca em

980 nm, indicando emissão preferencial na região de 1550 nm. O espectro de excitação mostra que várias transições excitam os íons, e apenas duas emissões importantes são observadas. Isto pode ser um indicativo de que ocorrem vários processos de relaxação não-radiativa até o nível responsável pela emissão.

Para as amostras de vidros e vitrocerâmicas com potássio, os espectros com excitação na matriz indicam que esta preferencialmente preenche o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , conforme indicado também pelo espectro de excitação. O espectro com excitação em 653 apresentou emissão fraca. Apesar da intensidade da emissão dos espectros ser grande com excitação em 380 e 520 nm (conforme visto nas Figuras 44 e 45), o comprimento de onda mais adequado é o de 980 nm; pois em outras excitações, há significativa emissão em 980 nm, que pode levar à reabsorção destes fótons pelo íon Yb^{3+} , que transfere sua energia para o íon Er^{3+} , para posterior relaxação não-radiativa do nível $^4I_{11/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$, seguida da emissão. Os processos anteriores à excitação do Yb^{3+} , nestes casos, podem passar por processos de relaxação não-radiativa, que podem diminuir a eficiência da emissão. Este processo de transferência de energia foi detalhado no item 2.5.4.

As larguras medidas (FWHM) para todas as amostras e dopadas com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} estão relacionadas na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores medidos para as larguras da banda de emissão do Er^{3+} nos vidros e vitrocerâmicas dopados e codopados, na região de 1550 nm. (continua)

| Amostra | λ_{exc} (nm) | FWHM (nm) | Amostra | λ_{exc} (nm) | FWHM (nm) |
|----------------|----------------------------------------|------------------|----------------|----------------------------------------|------------------|
| NaTaEr | 380 | 60 | NaTaEr | 520 | 60 |
| GeKEr | 380 | 35 | GeKEr | 520 | 35 |
| KTaEr | 380 | 57 | KTaEr | 520 | 57 |
| KTaEr 20 h | 380 | 76 | KTaEr 20 h | 520 | 76 |
| KTaEr 40 h | 380 | 75 | KTaEr 40 h | 520 | 74 |
| KTaEr 60 h | 380 | 75 | KTaEr 60 h | 520 | 75 |
| KTaEr 100 h | 380 | 75 | KTaEr 100 h | 520 | 75 |
| NaTaEr | 653 | 64 | NaTaEr | 980 | 62 |
| GeKEr | 653 | 40 | GeKEr | 980 | 36 |
| KTaEr | 653 | 61 | KTaEr | 980 | 59 |
| KTaEr 20 h | 653 | 80 | KTaEr 20 h | 980 | 78 |

Tabela 16 – Valores medidos para as larguras da banda de emissão do Er³⁺ nos vidros e vitrocerâmicas dopados e codopados, na região de 1550 nm. (conclusão)

| Amostra | λ_{exc} (nm) | FWHM (nm) | Amostra | λ_{exc} (nm) | FWHM (nm) |
|----------------|----------------------------------------|------------------|----------------|----------------------------------------|------------------|
| KTaEr 40 h | 653 | 79 | KTaEr 40 h | 980 | 78 |
| KTaEr 60 h | 653 | 82 | KTaEr 60 h | 980 | 77 |
| KTaEr 100 h | 653 | 83 | KTaEr 100 h | 980 | 78 |
| NaTaEY | ... | ... | NaTaEY | 380 | 62 |
| GeKEY | 260/310 | 41 | GeKEY | 380 | 43 |
| KTaEY | 260/310 | 58 | KTaEY | 380 | 54 |
| KTaEY 20 h | 260/310 | 84 | KTaEY 20 h | 380 | 82 |
| KTaEY 40 h | 260/310 | 81 | KTaEY 40 h | 380 | 79 |
| KTaEY 60 h | 260/310 | 85 | KTaEY 60 h | 380 | 82 |
| KTaEY 100 h | 260/310 | 84 | KTaEY 100 h | 380 | 79 |
| NaTaEY | 520 | 64 | NaTaEY | 653 | 64 |
| GeKEY | 520 | 44 | GeKEY | 653 | 45 |
| KTaEY | 520 | 54 | KTaEY | 653 | 57 |
| KTaEY 20 h | 520 | 82 | KTaEY 20 h | 653 | 90 |
| KTaEY 40 h | 520 | 82 | KTaEY 40 h | 653 | 83 |
| KTaEY 60 h | 520 | 84 | KTaEY 60 h | 653 | 90 |
| KTaEY 100 h | 520 | 81 | KTaEY 100 h | 653 | 83 |
| NaTaEY | 980 | 61 | | | |
| GeKEY | 980 | 42 | | | |
| KTaEY | 980 | 55 | | | |
| KTaEY 20 h | 980 | 87 | | | |
| KTaEY 40 h | 980 | 80 | | | |
| KTaEY 60 h | 980 | 87 | | | |
| KTaEY 100 h | 980 | 83 | | | |

Fonte: Do autor.

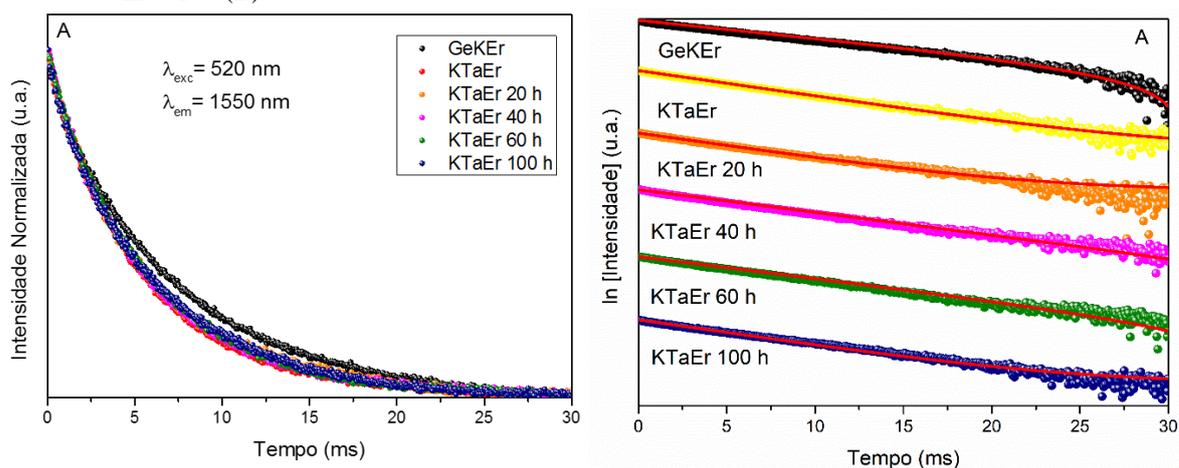
Comparando entre os vidros GeKEr, GeKEY, KTaEr e KTaEY os valores de bandas em FWHM mostraram claramente que a inserção de Ta na matriz gerou um alargamento de banda

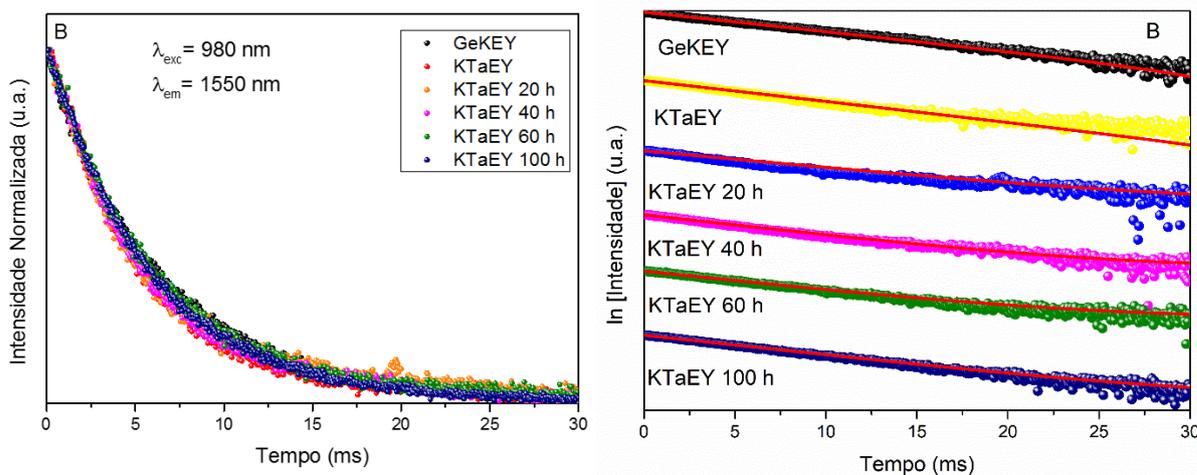
de cerca de 20 nm na emissão na região de 1550 nm. Nas vitrocerâmicas o alargamento foi ainda maior, com valores médios de até 83 nm para a principal excitação em 980 nm, indicando que as amostras possuem grande potencial para aplicação em fotônica, na amplificação de sinais em telecomunicações. Estes valores estão próximos aos obtidos, por exemplo, para nano compósitos de Si preparados por sol-gel com altas concentrações de Ta (111), com a vantagem de tratar-se de uma vitrocerâmica que pode ser preparada com o formato desejado, não apenas em pó. As amostras NaTaEr e NaTaEY mostram uma largura de banda um pouco mais larga quando comparada com os vidros KTaEr e KTaEY, mesmo havendo uma concentração de Ta menor. Alguns destes valores estão próximos à largura de até 91 nm observada em materiais compósitos preparados por sol-gel (112), com a vantagem da vitrocerâmica deste trabalho ter sido preparada com uma concentração de Ta₂O₅ (até 20% neste trabalho contra 50%) bem menor e com reagente mais barato (Ta₂O₅ contra etóxido de tântalo).

5.9.2.1 Tempos de vida

Os tempos de vida da emissão das amostras que foram medidas estão representados na Figura 52, e os valores dos tempos obtidos estão listados na Tabela 17.

Figura 52 – Curvas de decaimento normalizadas para Er³⁺ nas amostras dopadas com Er³⁺(A) e codopadas com Er³⁺/Yb³⁺(B).





Fonte: Do autor.

Tabela 17 – Tempos de vida obtidos para as amostras dopadas com Er^{3+} e codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

| Amostra | R | τ_1 | $\tau_{1/e}$ (ms) | Amostra | R | τ_1 | $\tau_{1/e}$ (ms) |
|------------|-------|----------|-------------------|------------|-------|----------|-------------------|
| GeKEr | 0,966 | 7,9 | $6,6 \pm 0,1$ | GeKEY | 0,997 | 6,4 | $6,3 \pm 0,1$ |
| KTaEr | 0,995 | 5,5 | $5,3 \pm 0,1$ | KTaEY | 0,992 | 6,0 | $5,5 \pm 0,1$ |
| KTaEr 20h | 0,995 | 5,5 | $5,4 \pm 0,1$ | KTaEY 20h | 0,935 | 7,3 | $5,6 \pm 0,1$ |
| KTaEr 40h | 0,983 | 6,2 | $5,5 \pm 0,1$ | KTaEY 40h | 0,991 | 6,0 | $5,6 \pm 0,1$ |
| KTaEr 60h | 0,982 | 6,4 | $5,6 \pm 0,1$ | KTaEY 60h | 0,992 | 6,4 | $6,1 \pm 0,1$ |
| KTaEr 100h | 0,994 | 5,4 | $5,6 \pm 0,1$ | KTaEY 100h | 0,996 | 6,2 | $6,0 \pm 0,1$ |

Fonte: Do autor.

Os ajustes da regressão exponencial estão representados pelas linhas vermelhas e sólidas no gráfico com as curvas em escala logarítmica. Os valores das correlações exponenciais (R) e dos valores para τ_1 obtidos pelo ajuste exponencial estão na Tabela 17.

As curvas foram ajustadas através de regressão de decaimento exponencial de 1ª ordem, assim como para o íon Eu^{3+} , o que indica que os íons Er^{3+} excitados ocupam preferencialmente apenas um tipo de sítio de simetria, tanto nos vidros dopados como nos codopados. Observou-se uma redução no tempo de vida dos vidros quando se inseriu Ta na matriz, e que voltaram a aumentar nas vitrocerâmicas. Entre estas, houve um aumento discreto com tratamentos mais longos, sugerindo que ao incorporar os íons Er^{3+} e Yb^{3+} , a precipitação da fase cristalina pode exercer a mesma influência sobre esses íons. Os valores são ligeiramente superiores aos cerca de 6,0 ms observados para vidros silicatos (102, 103), inferiores aos 10,5 ms de fluoro-silicatos (101), 8,9 ms de fosfoniobatos (99) e mais que o dobro de alguns vidros teluritos (113 – 115).

Não foram encontrados na literatura vidros germanatos com alto teor de tântalo para comparação, o que ajuda a reforçar a novidade das composições estudadas.

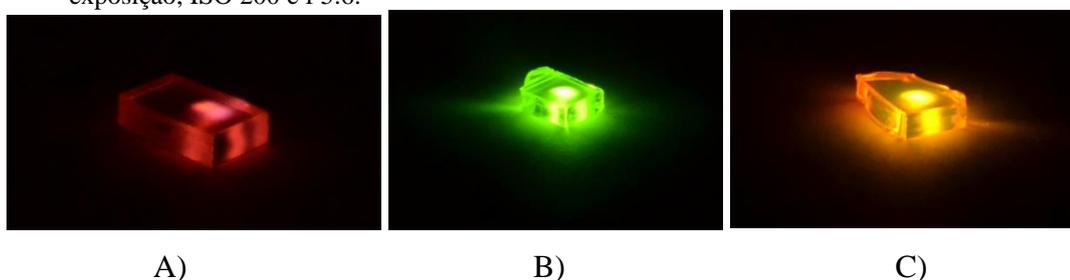
5.9.2.2 Conversão ascendente de energia na região do visível

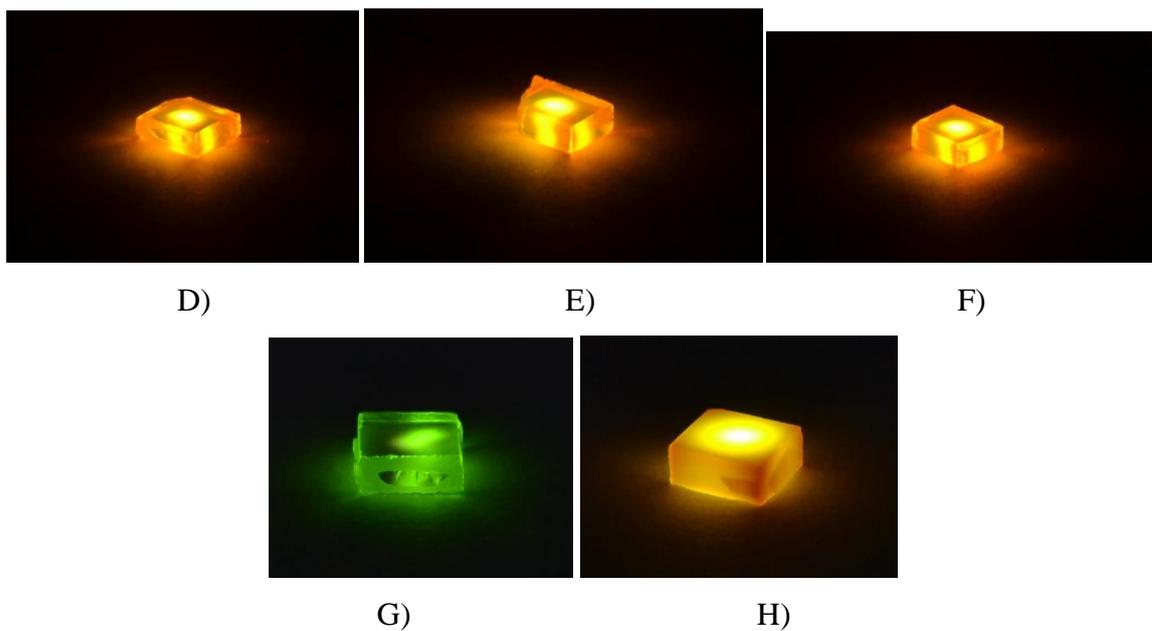
As amostras codopadas em $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram submetidas a medições com a finalidade de verificar a presença do fenômeno da conversão ascendente de energia sob excitação com radiação no infravermelho próximo, e emissão no visível. Fez-se uma varredura do espectro de emissão na região do visível nas amostras NaTaEY, GeKEY e KTaEY, e suas vitrocerâmicas. A excitação das amostras foi realizada com laser em 980 nm, com variação da potência aplicada. Devido à possibilidade de oscilação da potência nas ocasiões quando foram realizados os experimentos, a potência do laser foi verificada na posição (distância da fonte) da amostra com um detector, e foram utilizados os valores reais medidos.

Todas as amostras apresentaram emissão de luz visível a olho nu, mesmo em valores baixos de potência do laser. A Figura 53 mostra as imagens das emissões vistas durante os experimentos. Nelas, é possível notar que o Ta claramente influencia o processo de conversão ascendente, levando de uma coloração avermelhada em GeKY para verde, e amarelo nas vitrocerâmicas.

Os espectros de emissão das amostras estão representados na Figura 54, obtidos variando-se a potência nominal do laser de 100 a 800 mW; o valor real está indicado nos espectros (medido por um detector óptico de potência na mesma posição das amostras).

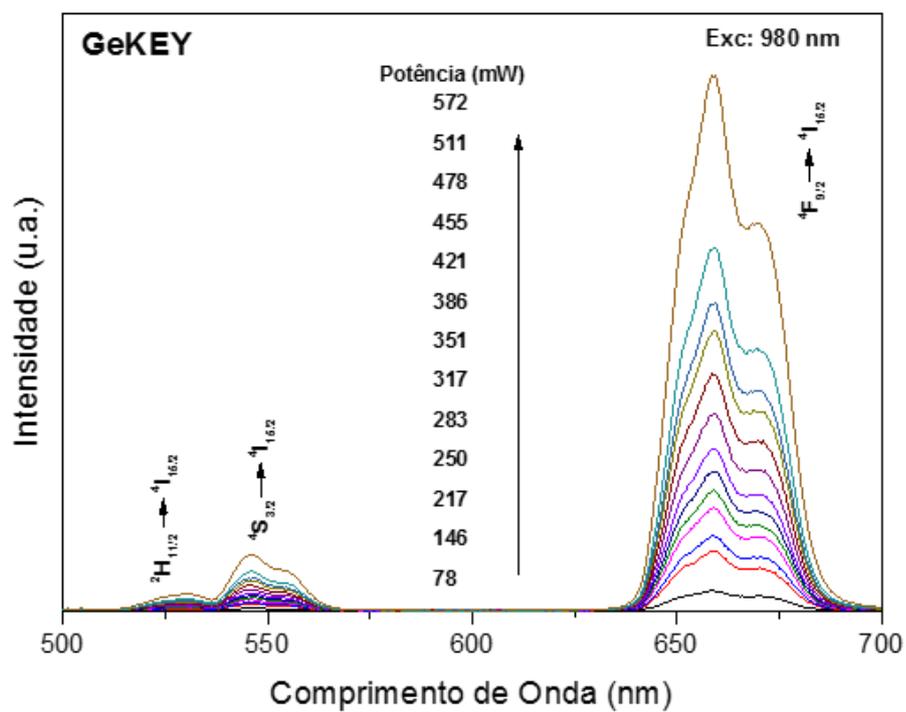
Figura 53 – Fotografias dos vidros e vitrocerâmicas após excitação em 980 nm com potência de 900 mW: A) GeKEY; B) KTaEY; C) KTaEY 20h; D) KTaEY 40h; E) KTaEY 60h; F) KTaEY 100h; G) NaTaEY; H) NaTaEY 20h. Fotos registradas com uma câmera digital Nikon D3100, com 0,5 s de tempo de exposição, ISO 200 e f 5.6.

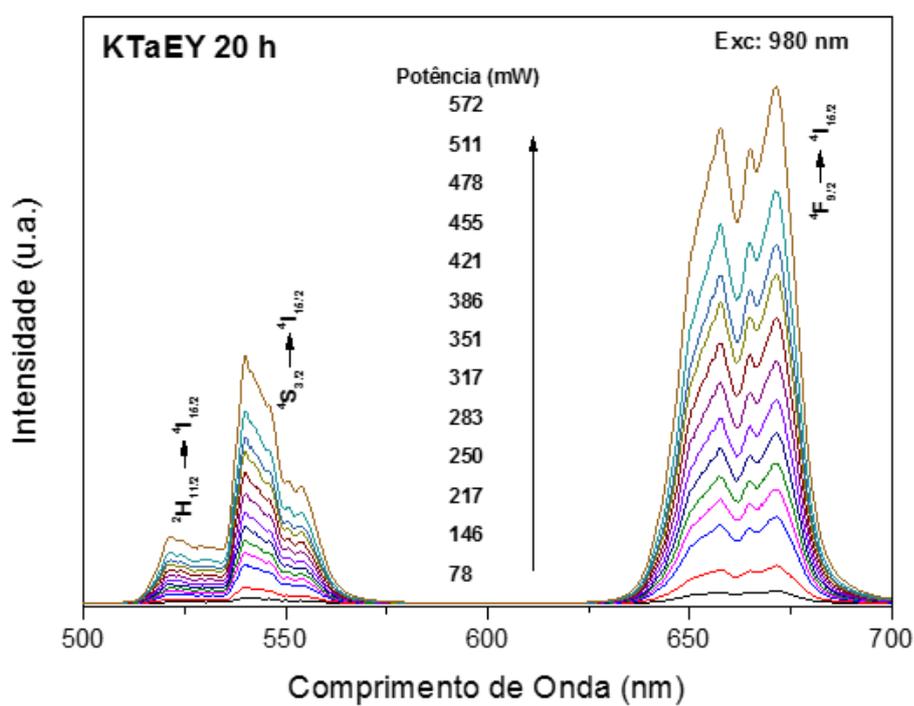
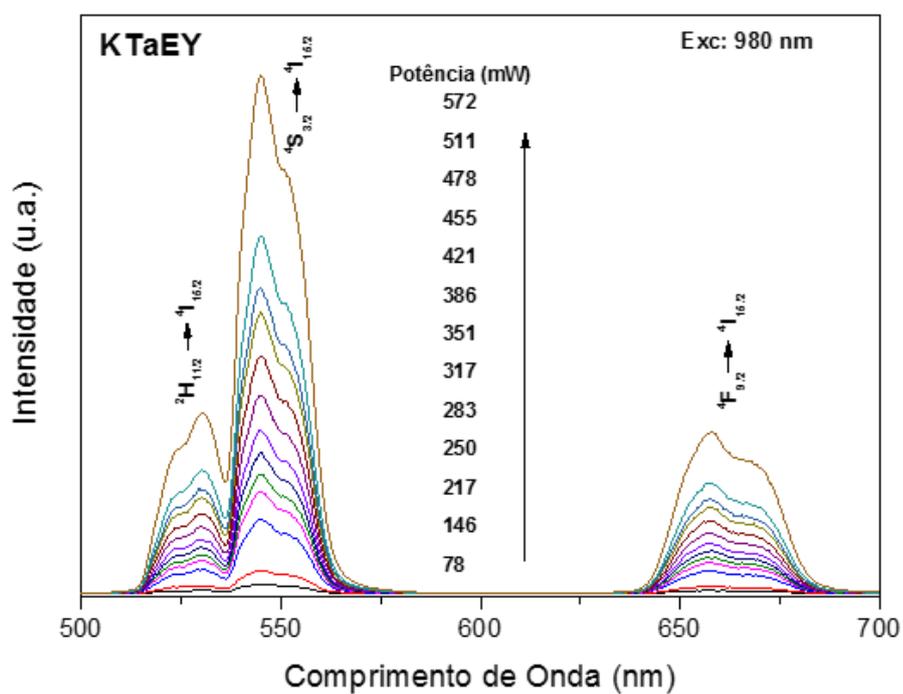


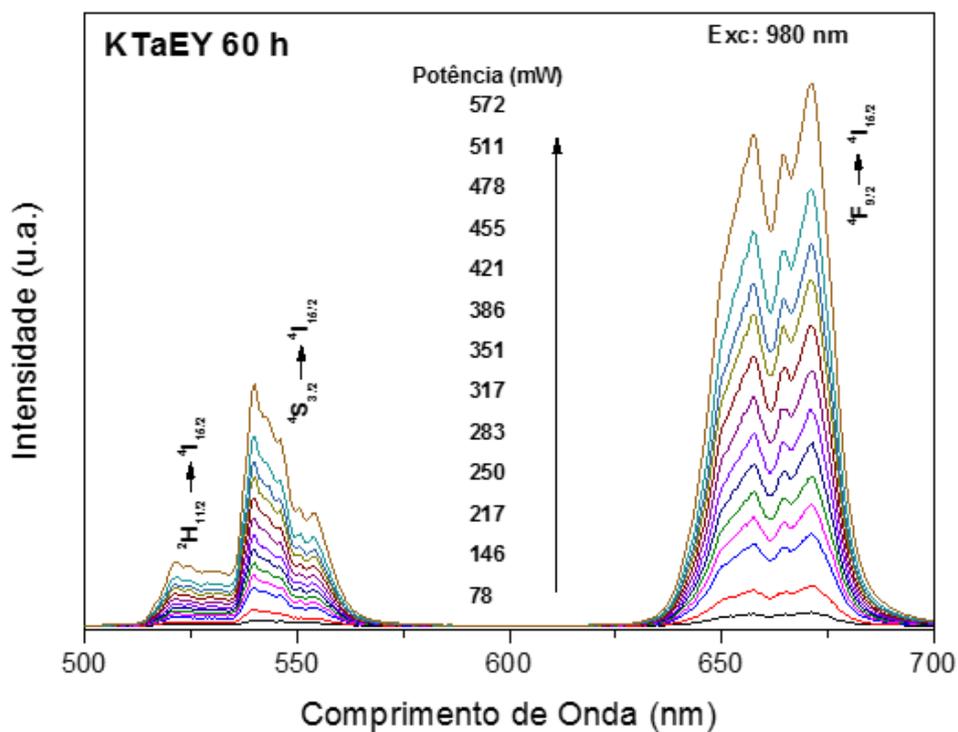
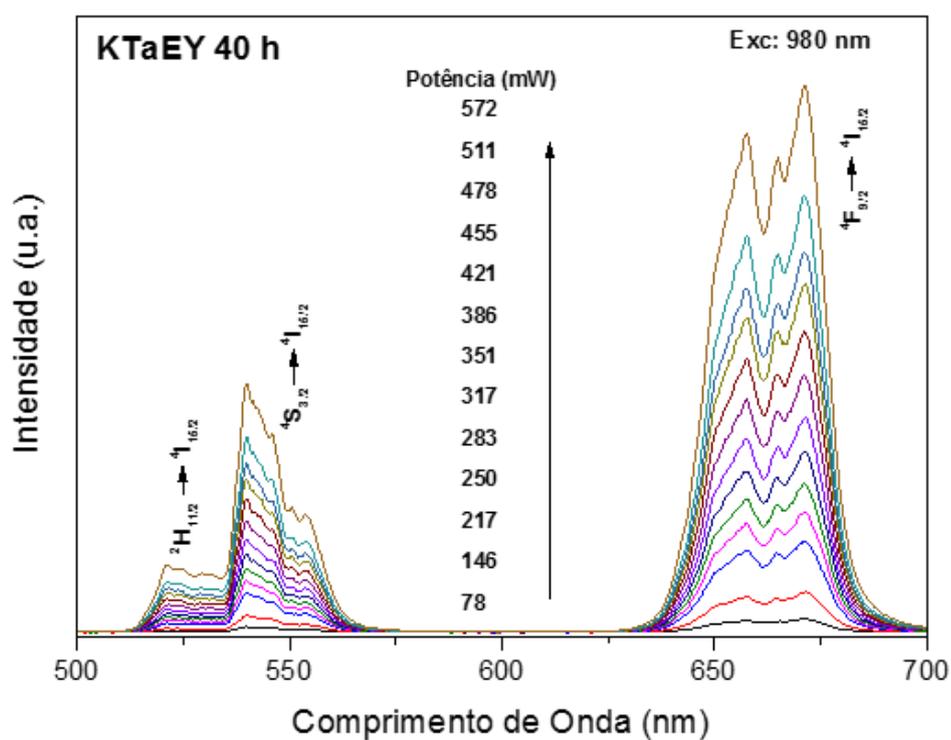


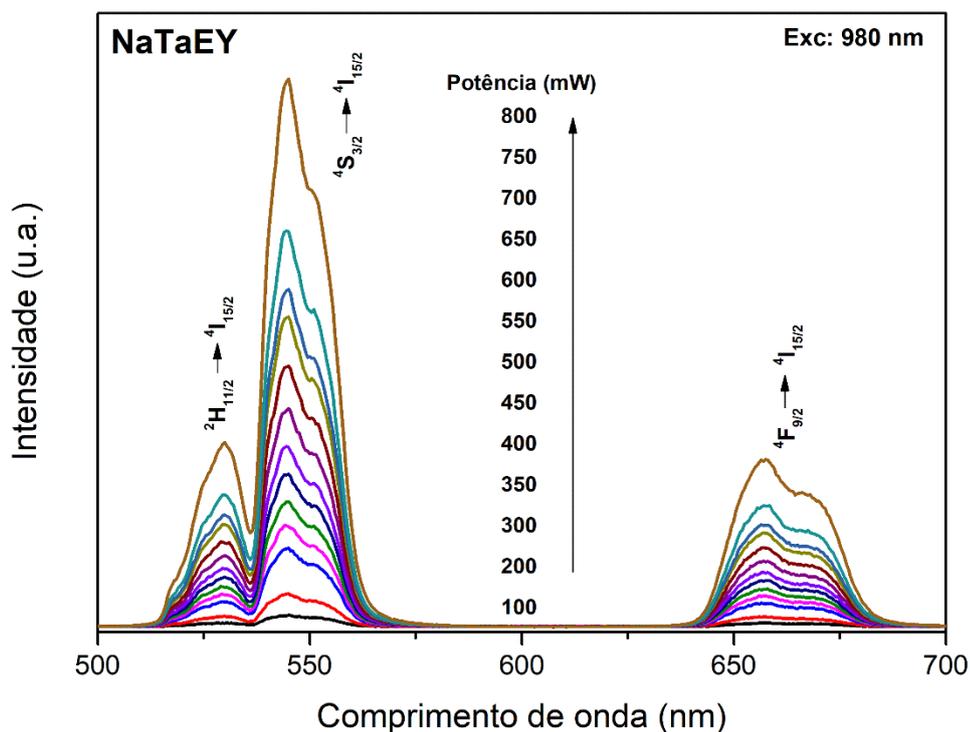
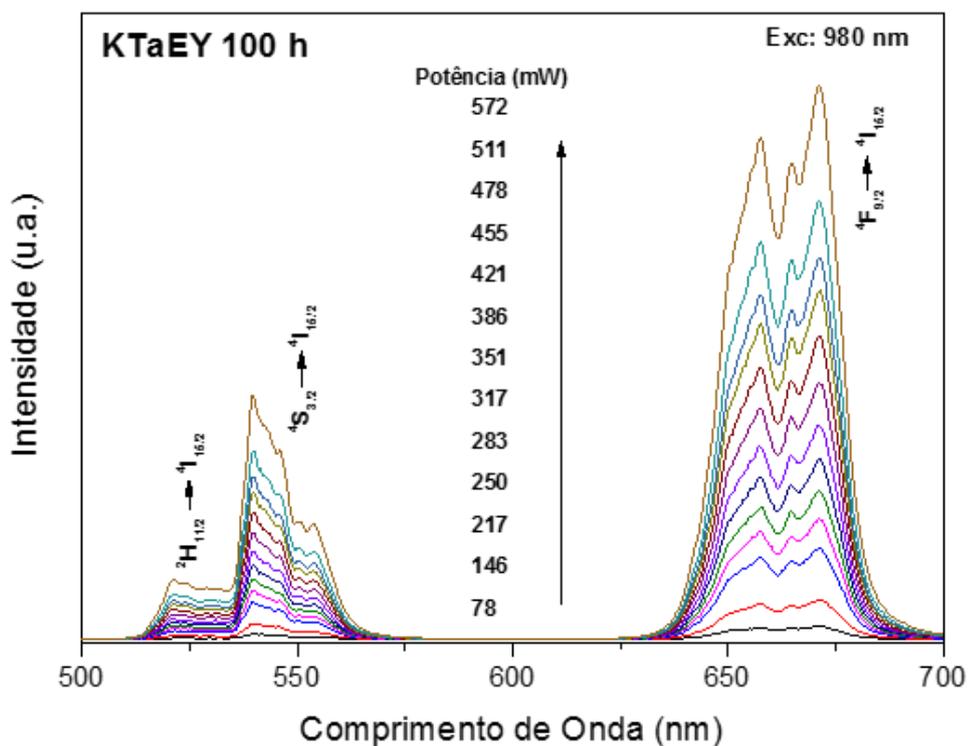
Fonte: Do autor.

Figura 54 – Espectros de emissão na região do visível, derivados de conversão ascendente, dos vidros NaTaEY, GeKEY e KTaEY, e suas vitrocerâmicas (indicados em cada gráfico).







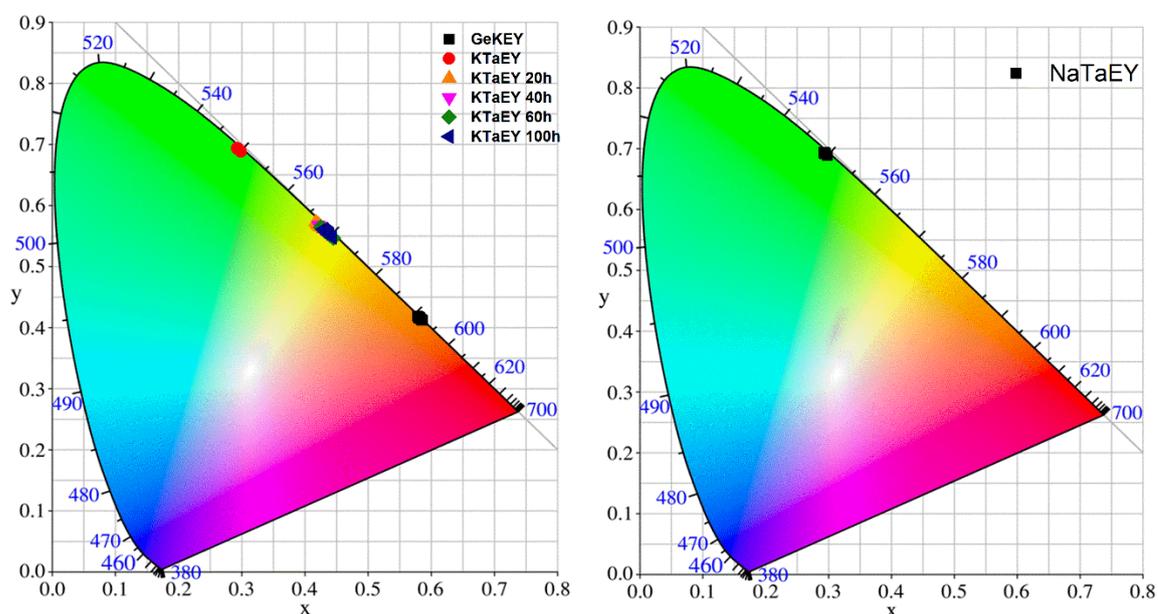


Fonte: Do autor.

Observou-se a emissão em três bandas distintas, sendo duas na região do verde, com máximos em 521 e 540 nm, correspondentes às transições do Er^{3+} , $2H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$; e uma na região do vermelho, com máximo em 671 nm, correspondente à transição do Er^{3+} , $4F_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$. A grande mudança das intensidades relativas da emissão em cada banda,

quando comparada às outras amostras, mostra novamente que o ambiente químico ao redor do Er^{3+} muda com a inserção de Ta na matriz, que possui menor energia de fônons e favorece a emissão na região do verde, quando comparado com as amostras apenas com germânio que tem emissão preferencialmente na região do vermelho. As vitrocerâmicas mostram uma alteração no perfil espectral, assim como na cor observada, passando a amarelo ao invés de verde, quando comparado com o vidro de mesma composição. As cores das emissões observadas podem ser mapeadas em um diagrama de cromaticidade 1931 CIE, representado na Figura 55; com coordenadas calculadas a partir dos espectros de emissão, e com os valores reais das potências.

Figura 55 – Diagrama de cromaticidade 1931 CIE das amostras codopadas em $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

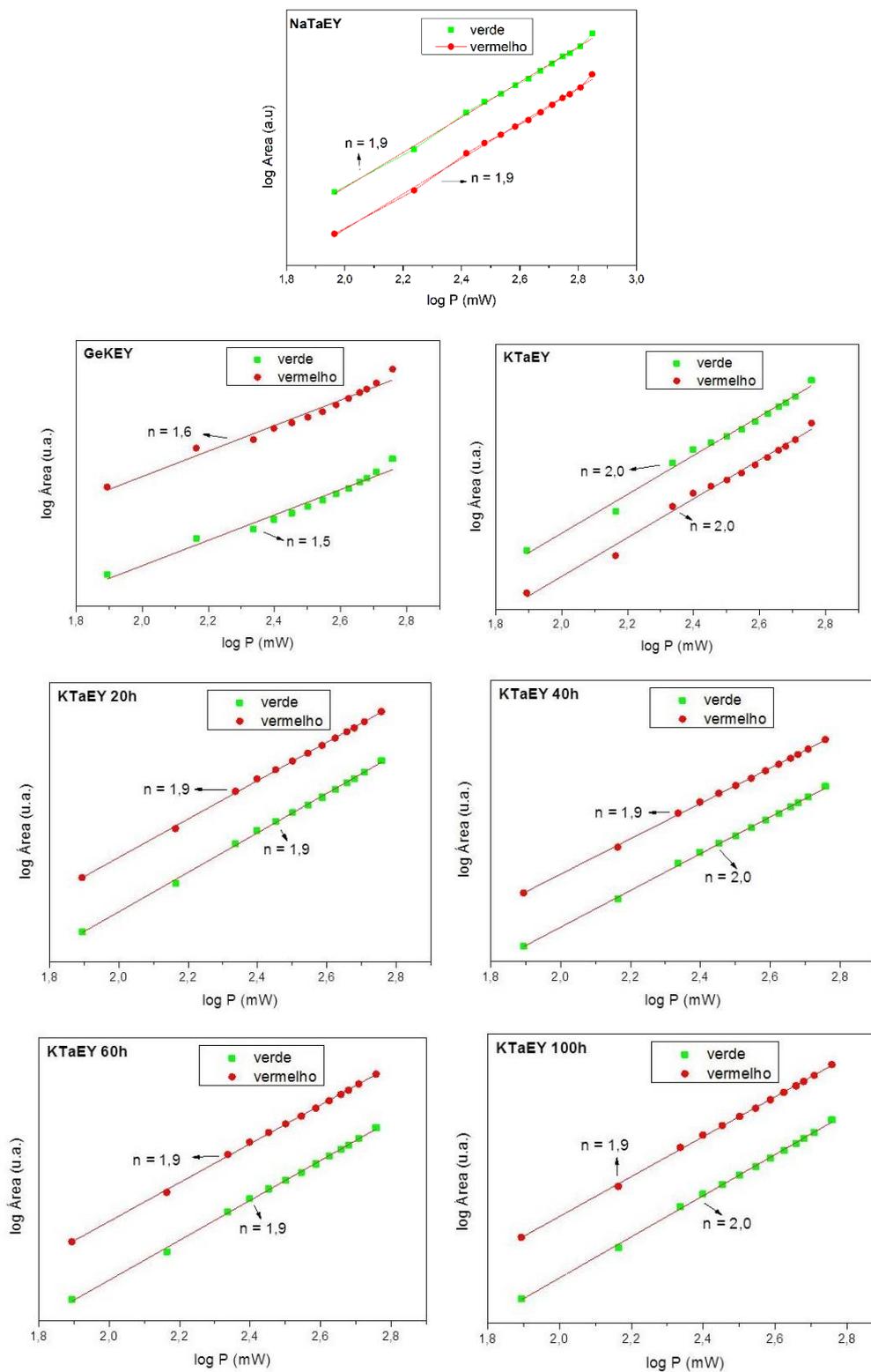


Fonte: Do autor.

Foi possível observar que a coloração não varia significativamente com a potência da radiação aplicada, com os valores distribuídos muito próximos, com um deslocamento muito discreto em direção ao verde, conforme o aumento da potência. A emissão das vitrocerâmicas mostrou que, com um maior tamanho dos cristalitos (maior tempo de tratamento), há uma tendência de a cor da emissão ser deslocada para o vermelho.

Para auxiliar na proposição do mecanismo envolvido na emissão por conversão ascendente, fez-se uso da Lei da Potência que relaciona o logaritmo da intensidade da emissão com o logaritmo da potência utilizada para a mesma, $I \propto P^n$ (116), onde n é o número de fótons envolvidos na emissão. Os valores obtidos estão indicados nos gráficos correspondentes a cada amostra, representados na Figura 56.

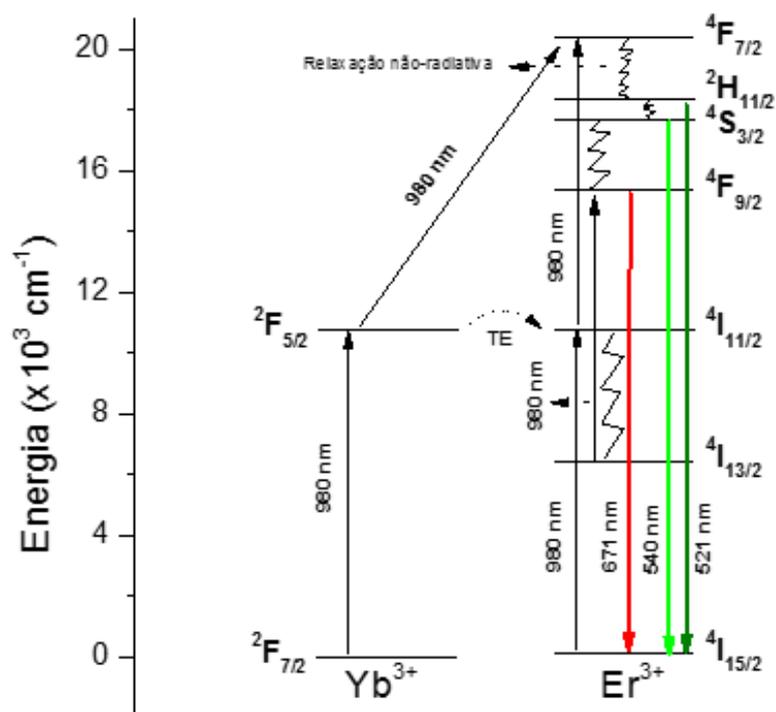
Figura 56 – Gráficos utilizados para o cálculo do número de fótons envolvidos na conversão ascendente.



Fonte: Do autor.

O processo dominante nos vidros e suas vitrocerâmicas envolvem 2 fótons para ambas as emissões na região do vermelho e do verde, representado pela Figura 57. Existem duas possibilidades para explicar o processo de conversão ascendente: o primeiro envolve absorção de outro fóton pelo estado excitado do Er^{3+} , ESA (do inglês, *excited state absorption*) (117), porém, sabe-se que o Yb^{3+} absorve a energia correspondente a 980 nm com muito mais eficiência (como visto nos espectros de excitação), então este processo não deve ocorrer preferencialmente. O processo dominante provavelmente é o APTE (descrito no item 2.6) (117), que envolve a transferência de energia do Yb^{3+} para o Er^{3+} , que, uma vez excitado para o nível $^4\text{I}_{11/2}$, absorve um segundo fóton, elevando o íon ao estado $^4\text{F}_{7/2}$, que decai não-radiativamente ao nível $^2\text{H}_{11/2}$. Este último nível pode retornar ao estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, emitindo o fóton registrado na banda com máximo em 521 nm (verde), ou pode passar novamente por relaxação não-radiativa para o nível $^4\text{S}_{3/2}$, que por sua vez retorna ao estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ pela emissão do fóton registrado na banda com máximo em 540 nm (verde). Esta rota ocorre preferencialmente nos vidros que contêm Ta.

Figura 57 – Diagrama com mecanismos propostos para a conversão ascendente de energia para os vidros e vitrocerâmicas KTaEY.



Fonte: Do autor.

É possível também que a energia se disperse por relaxação não-radiativa para o estado $^4\text{F}_{9/2}$, que retorna ao estado fundamental com a emissão do fóton registrado na banda com máximo

em 671 nm (vermelho) (117, 118). Outra rota envolve a relaxação não-radiativa do estado $^4I_{11/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$, que absorve um segundo fóton por ESA, passando para o estado $^4F_{9/2}$, que emite a radiação vermelha ao retornar ao estado fundamental (65). Estes processos não-radiativos ocorrem preferencialmente no vidro GeKEY. Este vidro tem um valor de $n = 1,5$ fótons para ambas as emissões na região do verde e do vermelho, que pode ser aproximado para 2. Inicialmente, suspeitou-se de um mecanismo de relaxação cruzada para a emissão da radiação, descrito como uma espécie de transferência de energia por conversão descendente entre dois íons idênticos (117). Entretanto, o mais provável é que esse valor mais baixo, quando comparado aos outros processos, pode ser devido mais ao fato de que a absorção de energia até o nível $^4F_{7/2}$ é muito eficiente; e devido à maior energia de fônons em relação ao Ta, há maior ocorrência de processos não-radiativos até o nível $^4F_{9/2}$, gerando uma emissão no vermelho mais predominante.

Nas vitrocerâmicas, sabe-se que a formação da fase cristalina leva a migração dos íons Er^{3+} para sua proximidade (conforme proposto no último parágrafo do item 5.9.1.1), com menor energia de fônons. O ambiente mais cristalino gera a mudança no perfil espectral observado para as vitrocerâmicas, com componentes Stark mais definidos, porém apenas este fator não explica a coloração amarela observada ao invés do verde da mesma composição em estado puramente vítreo (Figura 53 e 54). Com a migração para a fase cristalina, a distância entre os íons torna-se menor, o que deve permitir que mais efeitos de auto absorção ocorram (fótons emitidos por íons Er^{3+} e absorvidos novamente por outro íon Er^{3+} próximo), levando a mais transições não-radiativas, favorecendo a população do nível $^4F_{9/2}$, levando à emissão no vermelho, resultando na cor amarela. Esse mecanismo foi observado em vitrocerâmicas formadas com precipitação de PbF_2 em vidro germanato (119).

5.9.2.3 Seção de choque e ganho óptico

A partir dos espectros de absorção das amostras contendo o íon Er^{3+} , é possível verificar sua aplicabilidade como amplificador óptico. A Teoria de McCumber (120) descreve o processo de amplificação como um ganho no sinal envolvido na transmissão da luz, que ocorre através de emissão estimulada. A seção de choque desta emissão, σ_e , de uma transição eletrônica, está relacionada pela equação:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_I}{Z_U} e^{-\frac{h\nu - E_{ZL}}{kT}} \quad (15)$$

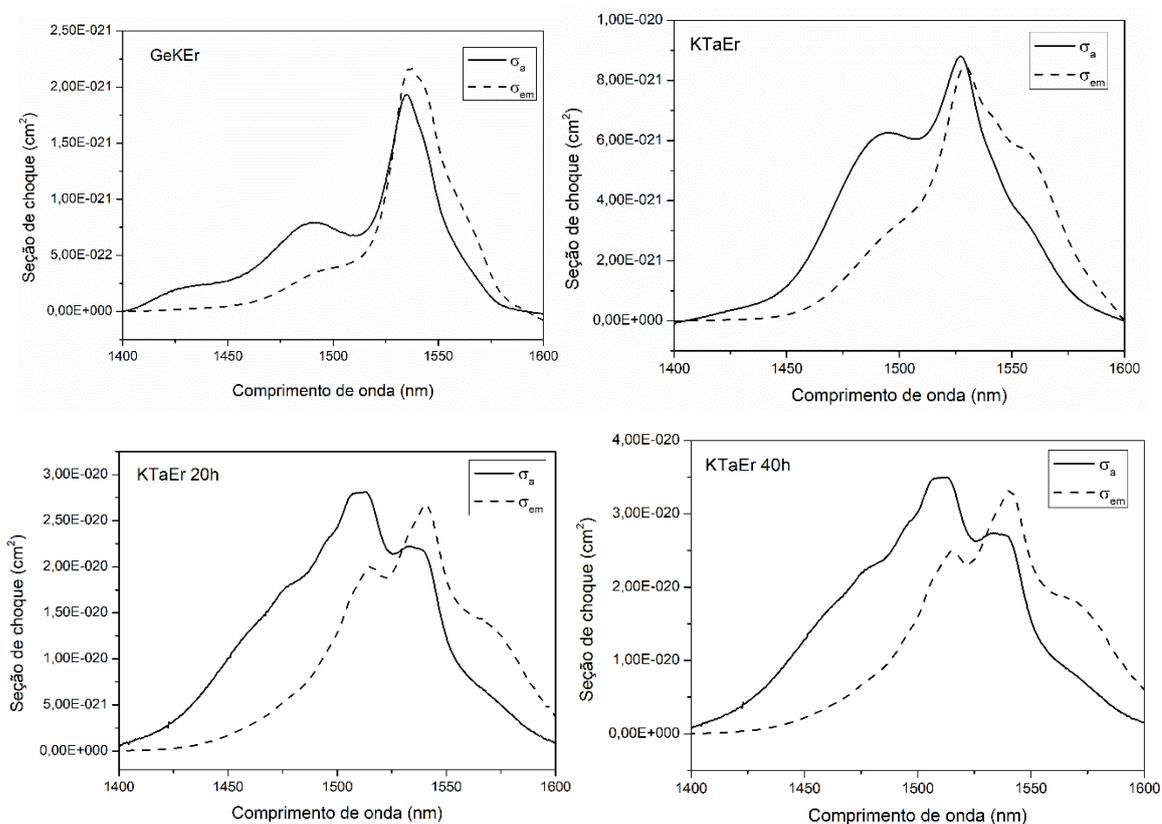
onde Z_U e Z_I são funções de partição do nível superior e inferior, respectivamente, E_{ZL} é a energia necessária para excitar o íon na temperatura T , $h\nu$ é a energia do fóton incidente, σ_a é a seção de choque de absorção, e k é a constante de Boltzmann. A seção de choque de absorção é definida por:

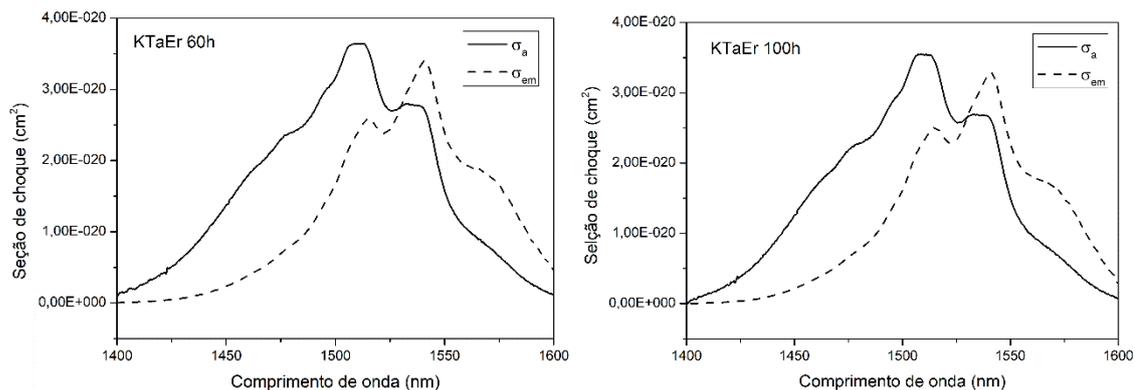
$$\sigma_a(\lambda) = \frac{2,303 \log(A)}{Nl} \quad (16)$$

onde $\log(A)$ é a absorvância, N é a concentração dos íons ($\text{íon}/\text{cm}^3$) e l é o caminho óptico da amostra (isto é, a espessura da amostra, em cm). Seção de choque é definida pela taxa de transições ópticas começando de um certo nível eletrônico (por íon ativo), sendo a seção de choque da transição vezes o fluxo de fótons (intensidade óptica dividida pela energia do fóton).

As seções de choque de absorção e emissão estimulada em função do comprimento de onda das amostras GeKEr e KTaEr estão mostradas na Figura 58.

Figura 58 – Seção de choque de absorção e emissão estimulada para as amostras indicadas em cada espectro.





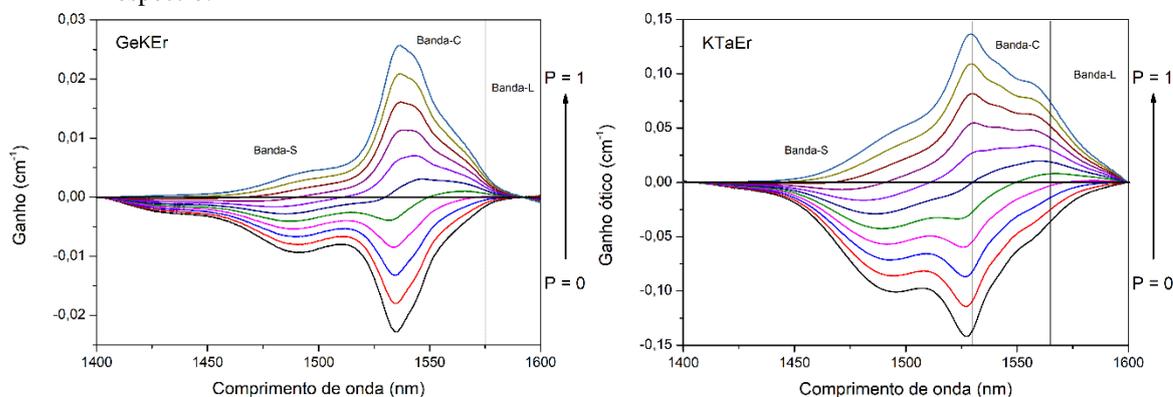
Fonte: Do autor.

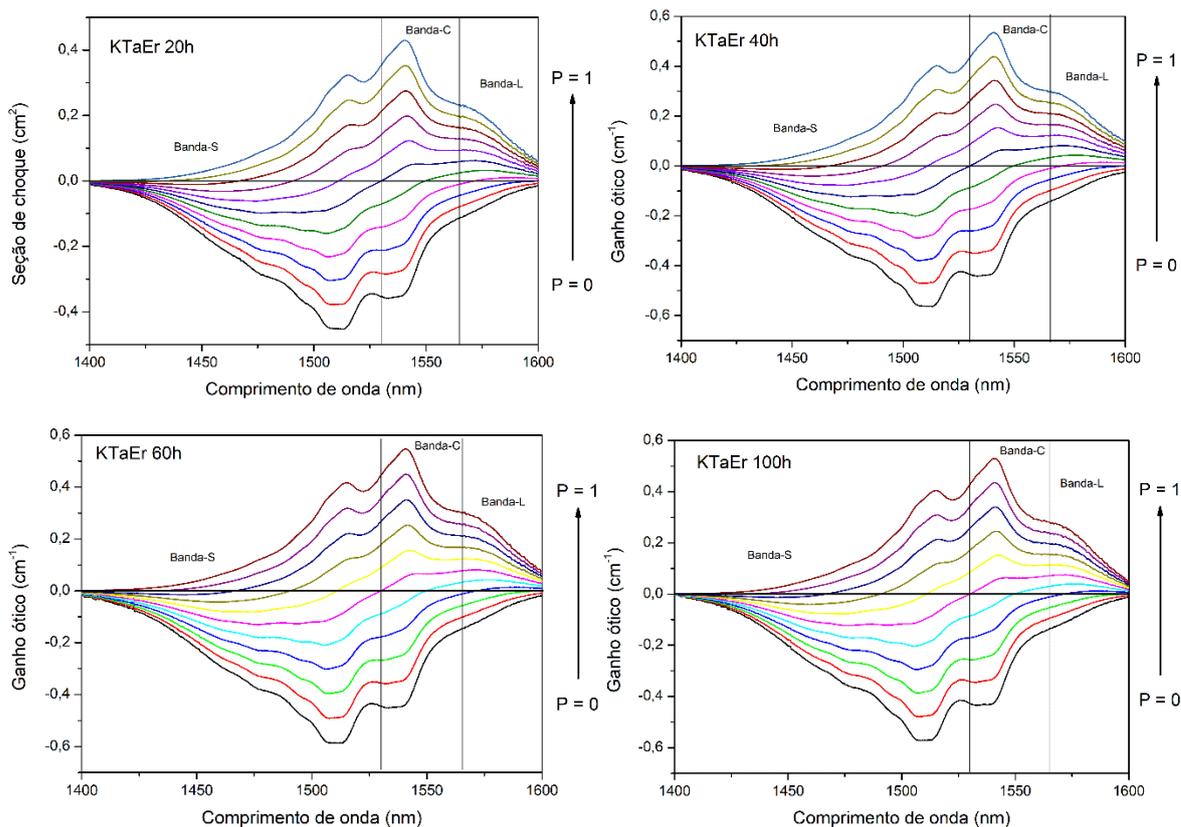
A seção de choque é a base para a determinação do ganho óptico (ou coeficiente de ganho). O ganho é o processo pelo qual o meio onde o íon está inserido transfere parte da sua energia para a radiação emitida. Este é o princípio básico dos lasers (49), e também é o que define o quanto a radiação é ampliada em uma banda de telecomunicação. O ganho é dado pela equação:

$$G(\lambda) = C[P\sigma_e(\lambda) - (1 - P)\sigma_a(\lambda)] \quad (17)$$

onde P é a inversão de população, que é o número de íons no estado excitado em relação ao número total de íons, e varia de 0 a 1 em incrementos de 0,1 (0; 0,1; 0,2 ... 1,0). Os gráficos de ganho são para o íon Er^{3+} nas amostras GeKEr e KTaEr e suas vitrocerâmicas, e estão representados na Figura 59.

Figura 59 – Espectros de Ganho Óptico com as taxas de inversão de população para as amostras indicadas em cada espectro.





Fonte: Do autor.

Os espectros correspondem à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . A curva com o valor para $P = 1,0$ indica a inversão total de população, amplificando todo o espectro. $P = 0$ significa a absorção total da energia. O restante dos valores apresenta regiões de absorção total e de inversão de população. Tem-se uma inversão positiva quando a curva passa dos valores negativos para os positivos (quando cruza o limite indicado pela linha reta no centro do espectro) (120). As regiões das bandas S, C e L de telecomunicações estão indicadas em cada espectro. Observa-se que todas as amostras abrangem as três bandas, com ganho variado. Os valores do ganho para a inversão total de população em $P = 1,0$ (o máximo da curva correspondente) foram de $0,026 \text{ cm}^{-1}$ para o vidro GeKEr, $0,14 \text{ cm}^{-1}$ para o vidro KTaEr, $0,43 \text{ cm}^{-1}$ para a vitrocerâmica KTaEr 20h, $0,53 \text{ cm}^{-1}$ para a vitrocerâmica KTaEr 40h, $0,54 \text{ cm}^{-1}$ para a vitrocerâmica KTaEr 60h, e $0,53 \text{ cm}^{-1}$ para a vitrocerâmica KTaEr 100h. Estes valores mostram que a adição de Ta na matriz de germanato aumenta o ganho óptico para o Er^{3+} , que aumenta ainda mais quando o vidro é convertido em um vitrocerâmica. Isso sugere que estas são mais eficientes que os vidros para amplificação. Os resultados são ligeiramente inferiores aos valores encontrados ($0,28 \text{ cm}^{-1}$) em vidros germanatos de nióbio (121), e aproximadamente o dobro após conversão em vitrocerâmica. Todos também possuem inversão de população na banda C (ganho positivo) acima de 40% ($P = 0,4$). Vale apontar que o ganho ocorre mesmo

existindo simultaneamente com conversão ascendente, mostrando que a matriz é boa hospedeira para íons terras raras. Uma investigação mais detalhada ainda se faz necessária para avaliar a eficácia da amplificação nesses materiais, sendo que os resultados obtidos até então são bastante promissores.

5.9.2.4 Parâmetros de Judd-Ofelt

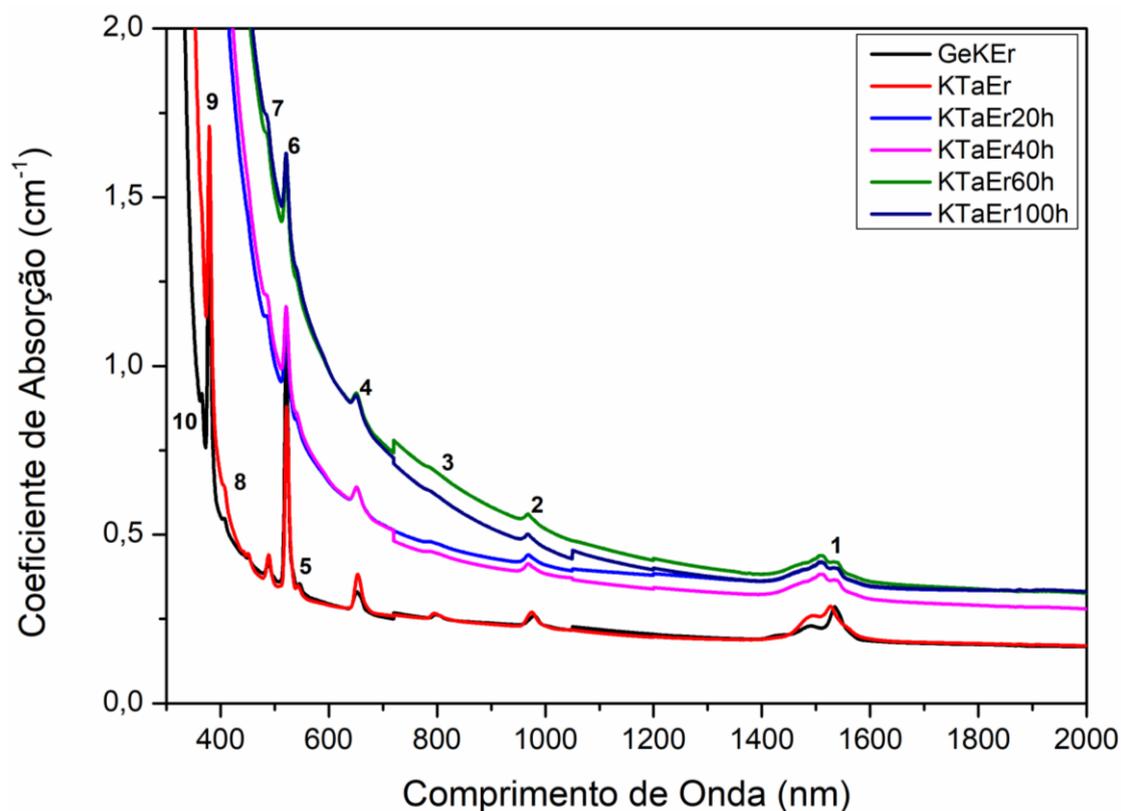
Os valores dos parâmetros de Judd-Ofelt para o íon Er^{3+} foram calculados com base nas probabilidades das transições observados nos espectros de absorção, da maneira como foram descritas no item 2.7. Os elementos de matriz reduzidas, U^λ , deduzidas por Carnall (67), foram utilizados, mesmo tratando-se de matrizes com simetria diferente. Esta aproximação é possível devido ao fato dos íons terras raras sofrerem pouco efeito do campo cristalino da rede onde estão inseridos. Como tratam-se de cálculos muito densos, foi utilizado o software MatLab como auxiliar, para a diagonalização das matrizes e para a obtenção dos valores dos parâmetros, que é feito através do método dos mínimos quadrados. O espectro de absorção das amostras com Er^{3+} calculadas está mostrado na Figura 61. As transições observadas são às que vão do nível fundamental $^4I_{15/2} \rightarrow$: 1) $^4I_{13/2}$; 2) $^4I_{11/2}$; 3) $^4I_{9/2}$; 4) $^4F_{9/2}$; 5) $^4S_{3/2}$ em 545 nm; 6) $^2H_{11/2}$ em 521 nm; 7) $^4F_{3/2}$ em 487 nm; 8) $^4F_{5/2}$ em 452 nm; 9) $^2H_{9/2}$ em 407 nm; 10) $^4G_{11/2}$ em 379 nm. Os parâmetros de Judd-Ofelt, tempos de vida e eficiência quântica estão resumidos na Tabela 18. As forças dos osciladores estão relacionadas nas Tabelas 19 e 20. O restante dos resultados pertinentes está resumido nas Tabelas 21 e 22.

Tabela 18 – Parâmetros de Judd-Ofelt, tempos de vida e eficiência quântica das amostras indicadas.

| Amostra | Ω_2 (10^{-20} cm^2) | Ω_4 (10^{-20} cm^2) | Ω_6 (10^{-20} cm^2) | Ω_4/Ω_6 | τ_R (ms) | τ_{exp} (ms) | q (%) |
|------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|----------|
| GeKEr | 14,70 | 1,56 | 1,04 | 1,49 | 8,6 | 6,6 | 77 |
| KTaEr | 7,16 | 2,00 | 1,22 | 1,63 | 5,7 | 5,3 | 93 |
| KTaEr 20h | 2,94 | 1,18 | 1,13 | 1,04 | 6,6 | 5,4 | 82 |
| KTaEr 40h | 3,30 | 0,88 | 0,85 | 1,02 | 8,6 | 5,5 | 64 |
| KTaEr 60h | 3,30 | 1,12 | 1,00 | 1,12 | 7,3 | 5,6 | 77 |
| KTaEr 100h | 3,39 | 0,82 | 1,05 | 0,78 | 7,2 | 5,6 | 78 |

Fonte: Do autor.

Figura 61 – Espectros de absorção das amostras indicadas.



Fonte: Do autor.

Tabela 19 – Força do oscilador ($\times 10^{-6}$) experimental e calculado das amostras indicadas.

| Amostra | GeKer | | KTaEr | | KTaEr 20h | |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} |
| Transição | | | | | | |
| $^4I_{15/2} \rightarrow$ | | | | | | |
| $^4I_{11/2}$ | 0,84 | 0,62 | 0,79 | 0,87 | 0,62 | 0,71 |
| $^4F_{9/2}$ | 2,07 | 2,09 | 2,92 | 2,97 | 2,06 | 2,08 |
| $^4S_{3/2}$ | 0,43 | 0,96 | 0,57 | 0,74 | 0,53 | 0,55 |
| $^2H_{11/2}$ | 21,7 | 21,8 | 13,2 | 13,0 | 5,90 | 6,46 |
| $^4F_{7/2}$ | 1,82 | 1,71 | 2,48 | 2,23 | 2,07 | 2,00 |
| $^4F_{5/2}$ | 0,52 | 0,45 | 0,69 | 0,86 | 0,64 | 0,46 |
| $^4F_{3/2}$ | 0,30 | 0,13 | 0,40 | 0,24 | 0,37 | 0,30 |
| $^4G_{11/2}$ | 38,3 | 38,2 | 23,3 | 23,5 | 10,4 | 9,83 |

Fonte: Do autor.

Tabela 20 – Força do oscilador ($\times 10^{-6}$) experimental e calculado das amostras indicadas.

| Amostra | KTaEr 40h | | KTaEr 60h | | KTaEr 100h | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|
| Transição | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} | f_{exp} | f_{cal} |
| ${}^4I_{15/2} \rightarrow$ | | | | | | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 0,54 | 0,34 | 0,57 | 0,64 | 0,60 | 0,67 |
| ${}^4F_{9/2}$ | 1,55 | 1,52 | 1,91 | 1,92 | 1,66 | 1,69 |
| ${}^4S_{3/2}$ | 0,42 | 0,62 | 0,47 | 0,45 | 0,50 | 0,64 |
| ${}^2H_{11/2}$ | 6,16 | 6,38 | 6,35 | 6,08 | 6,29 | 6,08 |
| ${}^4F_{7/2}$ | 1,57 | 1,71 | 1,87 | 1,84 | 1,84 | 1,67 |
| ${}^4F_{5/2}$ | 0,48 | 0,64 | 0,57 | 0,47 | 0,60 | 0,66 |
| ${}^4F_{3/2}$ | 0,28 | 0,06 | 0,33 | 0,20 | 0,34 | 0,14 |
| ${}^4G_{11/2}$ | 10,9 | 10,7 | 11,2 | 11,5 | 11,1 | 11,3 |

Fonte: Do autor.

Tabela 21 – Probabilidade de transição radiativa, razão de ramificação, tempos de vida teórico para o estado ${}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} das amostras indicadas.

| Amostra | GeKEr | | | KTaEr | | | KTaEr 20h | | |
|-----------------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| | A_T (s^{-1}) | β_R (%) | τ_R (ms) | A_T (s^{-1}) | β_R (%) | τ_R (ms) | A_T (s^{-1}) | β_R (%) | τ_R (ms) |
| ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 116,0 | 1,0 | 8,90 | 174,09 | 1 | 5,74 | 150,85 | 1 | 6,63 |
| ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 220,8 | 0,90 | 4,10 | 253,55 | 0,88 | 3,49 | 198,93 | 0,88 | 4,43 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 21,3 | 0,1 | | 32,77 | 0,11 | | 26,63 | 0,12 | |
| ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 162,45 | 0,77 | 4,7 | 291,91 | 0,78 | 2,69 | 176,01 | 0,71 | 4,01 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 47,95 | 0,23 | | 78,72 | 0,21 | | 72,21 | 0,29 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 0,96 | 0 | | 1,49 | 0 | | 1,11 | 0 | |
| ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 1397,5 | 0,88 | 0,63 | 2409,7 | 0,91 | 0,38 | 1725,5 | 0,91 | 0,53 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 91,32 | 0,06 | | 127,79 | 0,05 | | 81,05 | 0,04 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 91,42 | 0,06 | | 111,05 | 0,04 | | 89,88 | 0,05 | |
| ${}^4I_{9/2}$ | 1,24 | 0 | | 8,61 | 0 | | 3,77 | 0 | |
| ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 1139,3 | 0,65 | 0,57 | 1852,3 | 0,65 | 0,35 | 1737,6 | 0,66 | 0,38 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 492,07 | 0,28 | | 800,03 | 0,28 | | 750,5 | 0,28 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 38,9 | 0,02 | | 63,72 | 0,02 | | 57,93 | 0,02 | |
| ${}^4I_{9/2}$ | 72 | 0,04 | | 12,06 | 0,04 | | 99,37 | 0,04 | |
| ${}^4F_{9/2}$ | 0,9 | 0 | | 1,46 | 0 | | 1,36 | 0 | |

Fonte: Do autor.

Tabela 22 – Probabilidade de transição radiativa, razão de ramificação, tempos de vida teórico para o estado ${}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} das amostras indicadas.

| Amostra | KTaEr 40h | | | KTaEr 60h | | | KTaEr 100h | | |
|-----------------------------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| | A_T (s^{-1}) | β_R (%) | τ_R (ms) | A_T (s^{-1}) | β_R (%) | τ_R (ms) | A_T (s^{-1}) | β_R (%) | τ_R (ms) |
| ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 116,2 | 1 | 8,6 | 136,8 | 1 | 7,3 | 139,76 | 1 | 7,2 |
| ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 162,5 | 0,89 | 5,4 | 184,95 | 0,88 | 4,8 | 193,4 | 0,89 | 4,6 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 20,82 | 0,11 | | 24,45 | 0,12 | | 24,52 | 0,11 | |
| ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 131,94 | 0,7 | 5,3 | 169,06 | 0,72 | 4,3 | 126 | 0,65 | |
| ${}^4I_{13/2}$ | 54,87 | 0,29 | | 64,69 | 0,28 | | 67,44 | 0,35 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 0,85 | 0 | | 1,03 | 0 | | 0,96 | 0 | |
| ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 1300,7 | 0,9 | 0,69 | 1609,2 | 0,91 | 0,59 | 1396,7 | 0,9 | 0,64 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 64,06 | 0,04 | | 77,86 | 0,04 | | 66,08 | 0,04 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 72,34 | 0,05 | | 82,95 | 0,05 | | 86,57 | 0,05 | |
| ${}^4I_{9/2}$ | 4,12 | 0 | | 4,15 | 0 | | 4,29 | 0 | |
| ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ | 1319,8 | 0,66 | 0,50 | 1554,2 | 0,66 | 0,44 | 1628,4 | 0,66 | 0,40 |
| ${}^4I_{13/2}$ | 570,04 | 0,28 | | 671,28 | 0,28 | | 703,31 | 0,28 | |
| ${}^4I_{11/2}$ | 43,97 | 0,02 | | 52,05 | 0,02 | | 53,54 | 0,02 | |
| ${}^4I_{9/2}$ | 75,22 | 0,04 | | 90,57 | 0,04 | | 1,27 | 0 | |
| ${}^4F_{9/2}$ | 1,03 | 0 | | 1,22 | 0 | | | | |

Fonte: Do autor.

Os índices de refração utilizados para os cálculos são os correspondentes aos valores obtidos pelo laser em 1538 nm na técnica M-Line, por fornecer o valor próximo às bandas de interesse de estudo. Os resultados mostram que, no geral, a adição de Ta melhora a eficiência das emissões do Er^{3+} , com um ligeiro aumento quando comparados com o vidro GeKer. Quando comparado com as vitrocerâmicas, o comportamento mostrou que para o Er^{3+} o vidro parece ser mais eficiente, embora a variação dos valores obtidos possa indicar que a variação não é tão grande, e depende mais da presença de Ta na matriz do que sua condição (amorfa ou cristalina).

Os parâmetros Ω_λ têm tido muitas discussões quando a seu real significado, mas tem importância no comportamento quando a variação dos seus valores. Como mencionado anteriormente para o Eu^{3+} , Ω_2 está diretamente relacionado à covalência das ligações Ln–O,

assim como à simetria ao redor do íon terra rara. O valor deste trabalho para o vidro GeKEr é consideravelmente superior ao de outros vidros germanatos, como $4,74 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ e $6,08 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (107). Isso sugere uma matriz extremamente covalente e homogênea. A inserção de Ta reduziu essa covalência, mas o resultado mostrou que este tipo de ligação ainda é predominante, sendo sua redução atribuída à polarizabilidade dos íons Ta^{5+} . A posterior redução após precipitação da fase cristalina nas vitrocerâmicas permite a dar suporte à discussão anterior, que propôs que os íons Er^{3+} migram para esta fase, que possui simetria maior, além de um ambiente cristalino ser menos covalente e mais iônico na esfera de coordenação da terra rara. Ω_6 engloba algumas propriedades físicas, como densidade, e tem relação inversa. Assim como no Eu^{3+} , os valores para o Er^{3+} mostram que há uma redução significativa da covalência da ligação, também com provável migração dos íons para outros sítios. Ao mesmo tempo, a matriz se torna mais rígida, com alterações na densidade e índice de refração, que de fato puderam ser observados através das medições realizadas e descritas anteriormente.

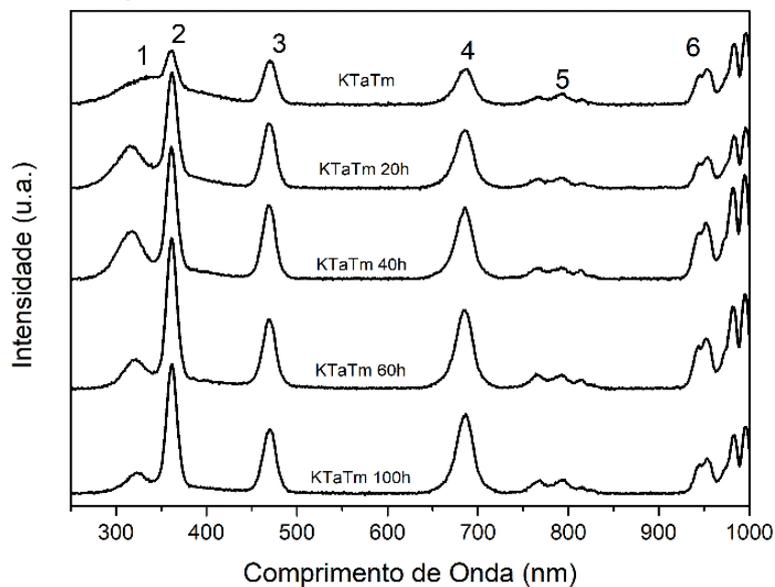
A razão Ω_4/Ω_6 é conhecida como fator que qualidade espectroscópica, e serve para mostrar se o meio tem potencial para aplicação como emissor laser, com valores maiores sendo mais desejáveis (107, 122). Os resultados mostram que neste quesito, os vidros são melhores candidatos do que as vitrocerâmicas. Esta propriedade ainda deve levar em consideração o valor do ganho óptico, que é mais baixo no vidro e mais alto na vitrocerâmica, assim a possibilidade de emissão laser do Er^{3+} na região de 1540 nm ainda seria possível nas vitrocerâmicas com menos tempo de tratamento, mesmo com Ω_4/Ω_6 mais baixo.

5.9.3. Vidros e vitrocerâmicas dopadas com Tm^{3+} e codopadas com $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Foram preparados vidros e vitrocerâmicas dopadas com o íon Tm^{3+} e codopadas em $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Em uma primeira tentativa, não foi possível dissolver completamente Tm_2O_3 no vidro KTa, então se optou por reduzir a concentração de Ta até que a dissolução ocorresse, resultando na amostra de composição $71,9\text{GeO}_2.18\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}.0,1\text{Tm}_2\text{O}_3$ (KTaTm). Também foram preparadas amostras de composição $74,9\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,1\text{Tm}_2\text{O}_3$ (NaTaTm) e $74,4\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,1\text{Tm}_2\text{O}_3.0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ (NaTaTY). Não foi possível obter uma amostra codopada para o vidro de potássio, visto que não houve dissolução completa das terras raras neste caso em particular.

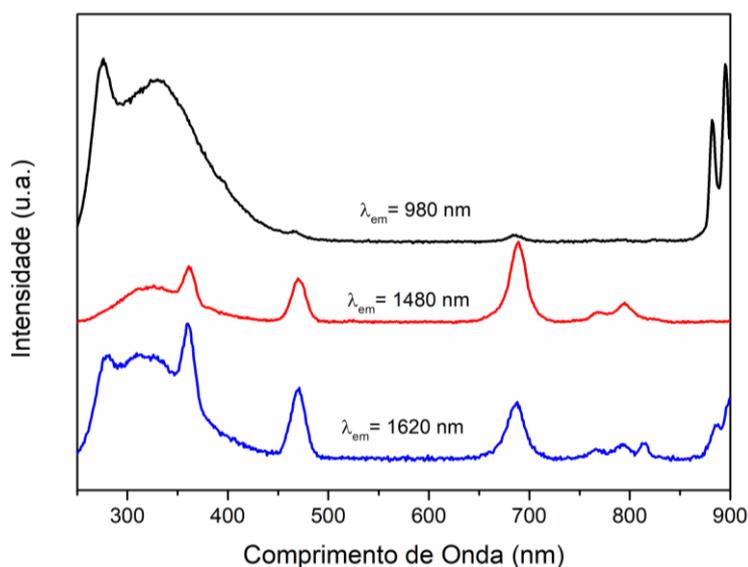
Inicialmente, foram obtidos os espectros de excitação, representados nas Figuras 62 e 63.

Figura 62 – Espectros de excitação das amostras indicadas, com emissão fixada e 1620 nm.



Fonte: Do autor.

Figura 63 – Espectros de excitação para a amostra NaTaTY, variando-se a emissão fixada nos comprimentos de onda indicados.



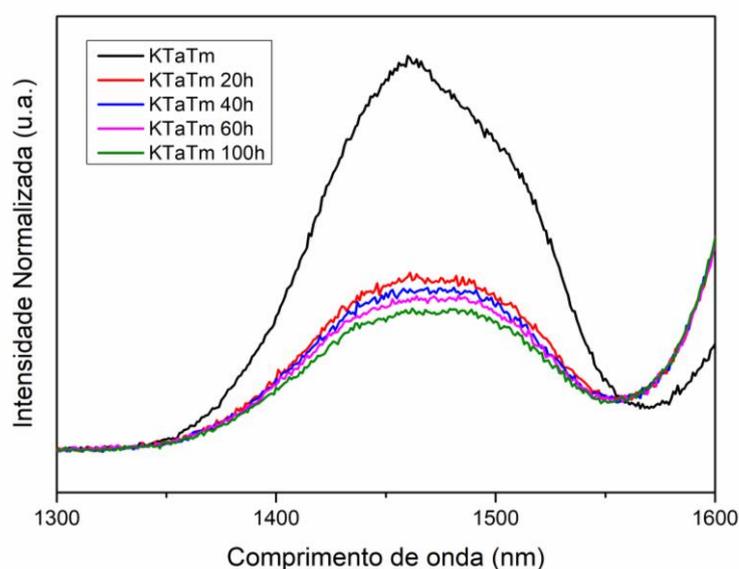
Fonte: Do autor.

Os espectros de excitação das amostras KTaTm mostram as seguintes transições do Tm^{3+} marcadas no espectro (57): **1**: excitação da matriz; **2**: $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$ em 361 nm; **3**: $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ em 471 nm; **4**: $^3H_6 \rightarrow ^3F_{2,3}$ em 686 nm, com sobreposição de ambas as transições; **5**: $^3H_6 \rightarrow ^3H_4$ em 794 nm; **6**: início da banda correspondente ao Yb^{3+} , mas também pode ser a transição a partir do estado excitado $^3F_4 \rightarrow ^3F_{2,3}$ em 950 nm. Nos espectros para a amostra NaTaTm, o

perfil espectral passou por alterações em função do comprimento de onda de emissão fixada. Para 980 nm, observa-se que a banda correspondente à excitação da matriz se torna muito proeminente, indicando transferência de energia para o íon Yb^{3+} , que possui absorção neste comprimento de onda. Nas emissões fixadas em 1480 e 1620 nm, nas transições observadas foram as mesmas indicadas para a amostra KTaTm.

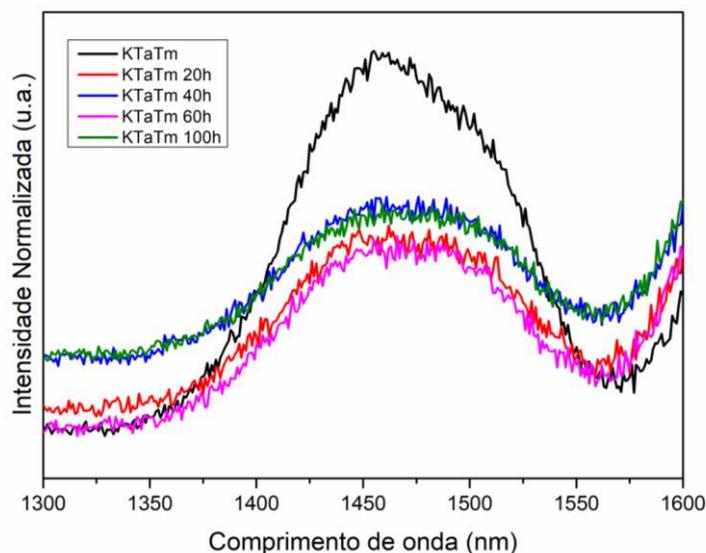
Partindo destes dados, os espectros de emissão foram medidos, e estão representados nas Figuras 64 a 66.

Figura 64 – Espectros de emissão das amostras indicadas com excitação fixada em 690 nm.



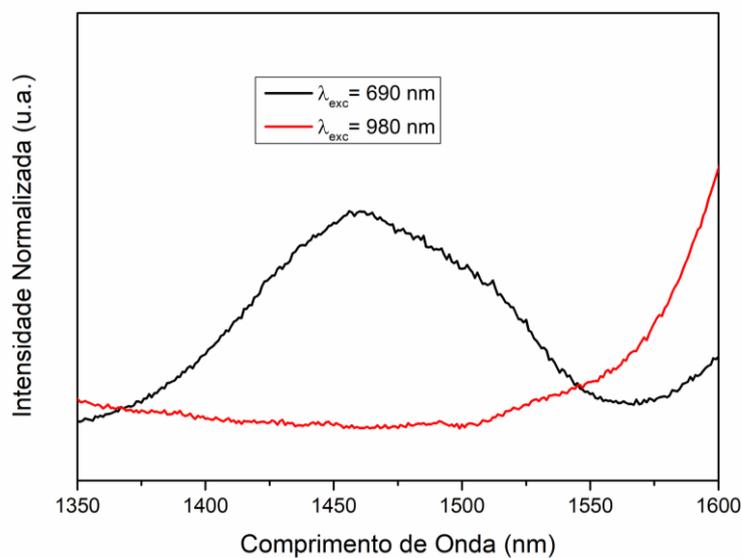
Fonte: Do autor.

Figura 65 – Espectros de emissão das amostras indicadas com excitação fixada em 795 nm.



Fonte: Do autor.

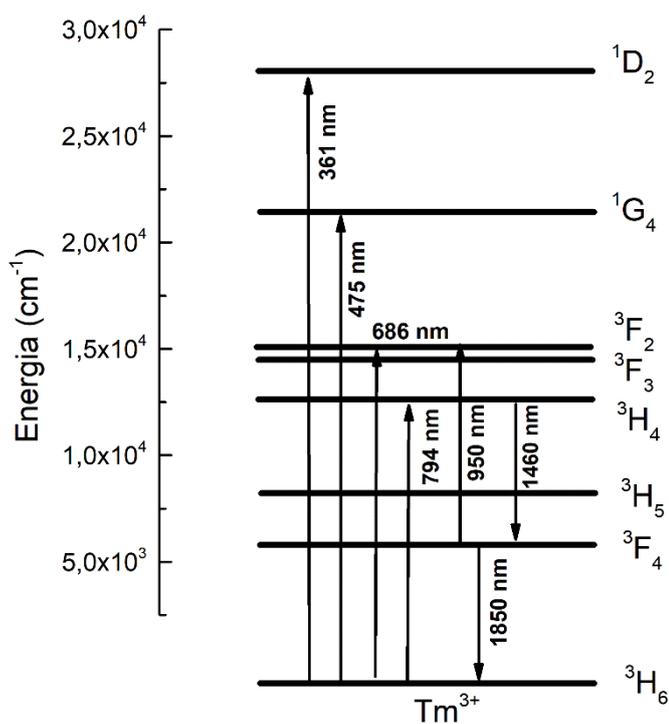
Figura 66 – Espectros de emissão da amostra NaTaTY com excitação fixada em 690 nm e em 980 nm.



Fonte: Do autor.

Combinando as informações dos espectros de excitação e emissão, foi possível propor os mecanismos das transições e elaborar um diagrama dos níveis de energia para o íon Tm^{3+} , mostrado na Figura 67.

Figura 67 – Diagrama de níveis de energia para o íon Tm^{3+} nas amostras KTaTm e NaTaTY .



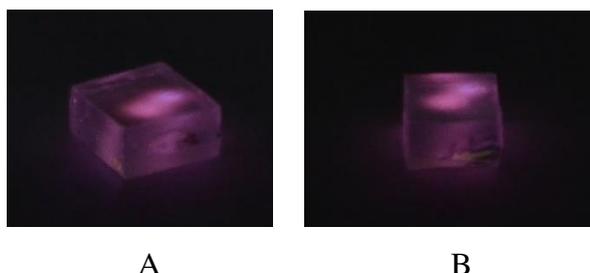
Fonte: Do autor.

A banda observada em todas as amostras na região de 1460 nm corresponde à transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3F_4$, e a banda que se inicia em 1600 nm corresponde à transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ (123). A transição ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ observada tem seu máximo geralmente em 1850-1900 nm (123), porém, a limitação do fluorímetro não permitiu observar perfeitamente a extensão desta banda, pois ela abrangeu o limite de detecção do equipamento utilizado. Estas bandas são de interesse por abrangerem parcialmente a região utilizada em amplificação óptica em telecomunicações. Nota-se também que o ambiente mais cristalino da vitrocerâmica aparentemente altera a intensidade da banda em 1460 nm. O mesmo foi observado com a emissão com excitação em 980 nm na amostra NaTaTY. O resultado é bastante promissor, indicando que as matrizes vítreas e vitrocerâmicas deste estudo tem potencial para amplificação óptica também com túlio, e potencial para emissão com superbanda larga se combinado adequadamente com outros íons (124).

5.9.3.1 Conversão ascendente de energia

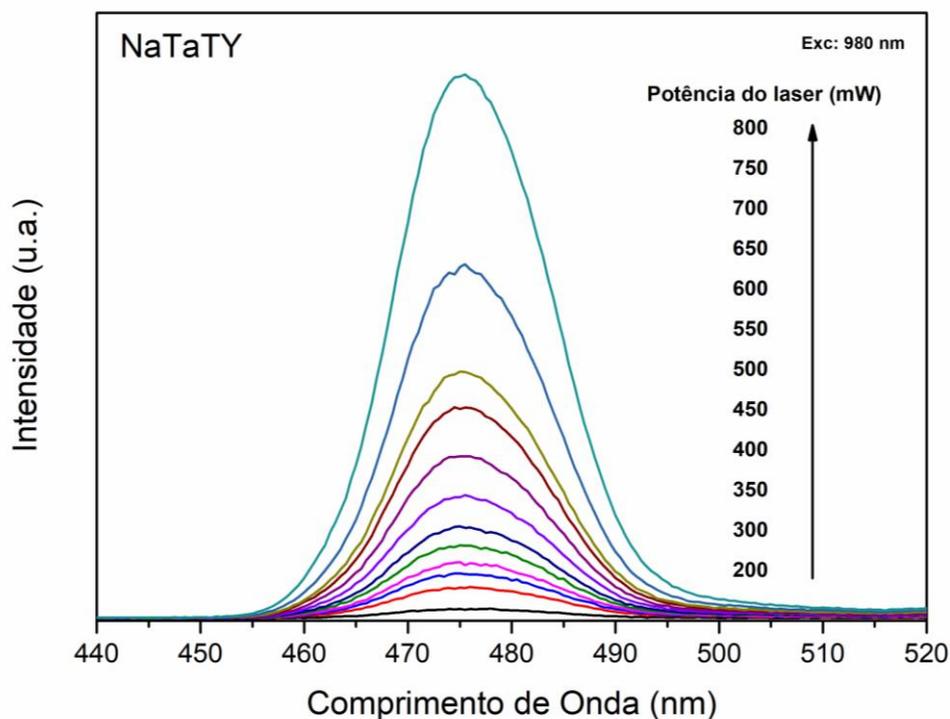
Assim como nas amostras codopadas em Er^{3+}/Yb^{3+} , também foi observado o fenômeno de conversão ascendente de energia nas amostras codopadas em Tm^{3+}/Yb^{3+} . A excitação da amostra foi feita com laser de 980 nm, com variação da potência aplicada. Foi possível observar uma emissão azul a olho nu, ainda que mais fraca quando comparada com a emissão mostrada anteriormente para o érbio. A Figura 68 mostra imagens das amostras conforme vistas com a incidência do laser de 980 nm com 900 mW de potência. Nota-se pouca diferença visual entre o vidro e a vitrocerâmica. O espectro de conversão ascendente para o vidro foi medido, e está representado na Figura 66, onde foi observada conversão da energia do laser de 980 nm para a região do azul, em 471 nm.

Figura 68 – Fotografias do vidro (A) e da vitrocerâmica (B) da amostra NaTaTY.



Fonte: Do autor.

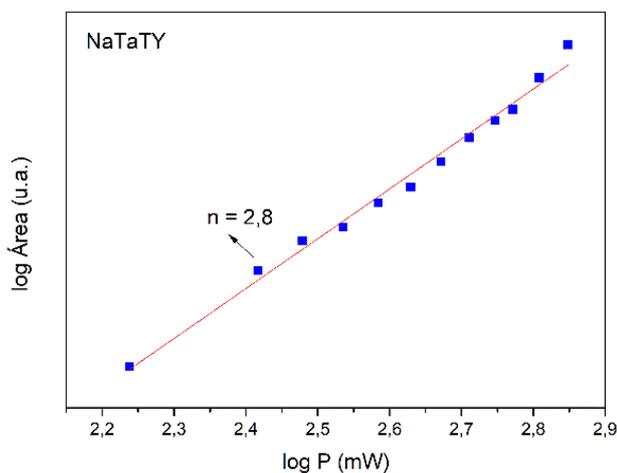
Figura 69 – Espectros de emissão no visível da amostra de vidro NaTaTY, derivados de conversão ascendente de energia.



Fonte: Do autor.

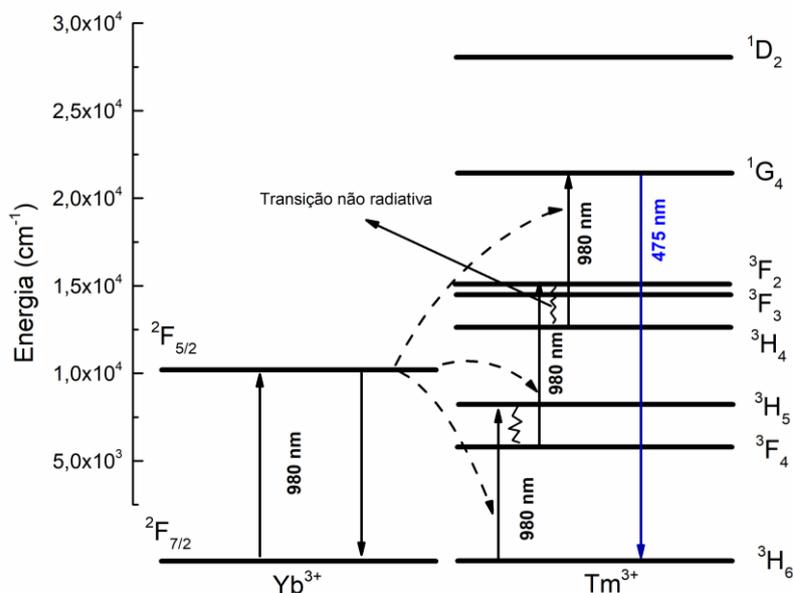
A banda observada na Figura 69 corresponde à transição $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$. A Figura 70 mostra o gráfico utilizado para o cálculo do número de fótons envolvidos na emissão, que indica $n = 3$ e segue o mesmo princípio mostrando anteriormente para o érbio. Baseado nisso, foi possível propor o mecanismo representado na Figura 71. A cor da emissão está representada no diagrama de cromaticidade, na Figura 72.

Figura 70 – Cálculo do número de fótons envolvidos na emissão por conversão ascendente da amostra NaTaTY.



Fonte: Do autor.

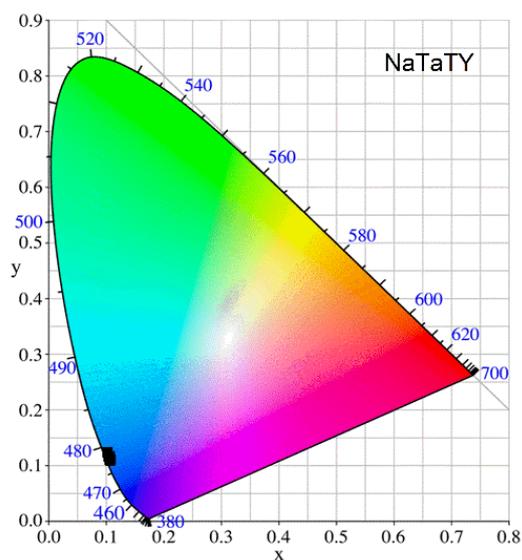
Figura 71 – Mecanismo de conversão ascendente na amostra de vidro NaTaTY.



Fonte: Do autor.

Como a emissão envolve 3 fótons, o mecanismo proposto na Figura 71 envolve a absorção de um fóton pelo íon Yb³⁺, que transfere a energia para o nível ³H₅ do Tm³⁺. Este nível passa então por um decaimento não radiativo até o nível ³F₄, que absorve um segundo fóton através de transferência do Yb³⁺ para o nível ³F_{3,2}, que também passa por um decaimento não radiativo até o nível ³H₄. Um terceiro fóton é absorvido novamente pelo Yb³⁺ e sua energia transferida, elevando a energia total ao nível ¹G₄, que emite um fóton de energia equivalente ao comprimento de onda de 475 nm, observado no espectro da Figura 69.

Figura 72 – Diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra NaTaTY.



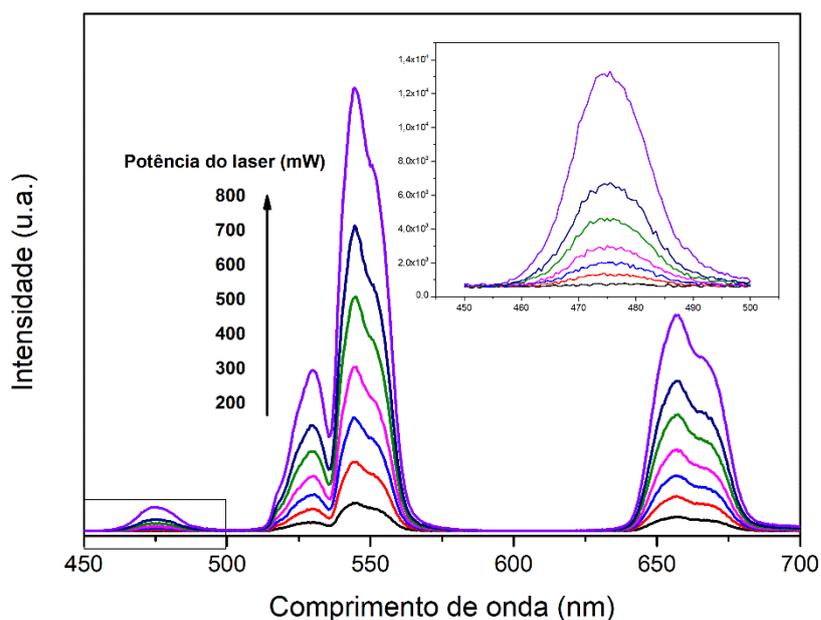
Fonte: Do autor.

5.9.4 Vidro tridopado em $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

Tendo em vista que a matriz de germanato de tântalo mostrou boa solubilidade de íons terras raras, e propriedades ópticas interessantes, uma amostra tridopada com os íons $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, de composição $73,8\text{GeO}_2.15\text{Ta}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,1\text{Er}_2\text{O}_3.0,1\text{Tm}_2\text{O}_3.1\text{Yb}_2\text{O}_3$ (NaTaETY) foi preparada com sucesso. Um dos motivos principais que levou ao preparo desta amostra é a possibilidade de emissão de luz branca, que possui aplicações para o aprimoramento de fibras ópticas (125).

O espectro de emissão na região do visível da amostra está representado na Figura 73, e corresponde às emissões derivadas de conversão ascendente de energia após excitação por um laser de 980 nm.

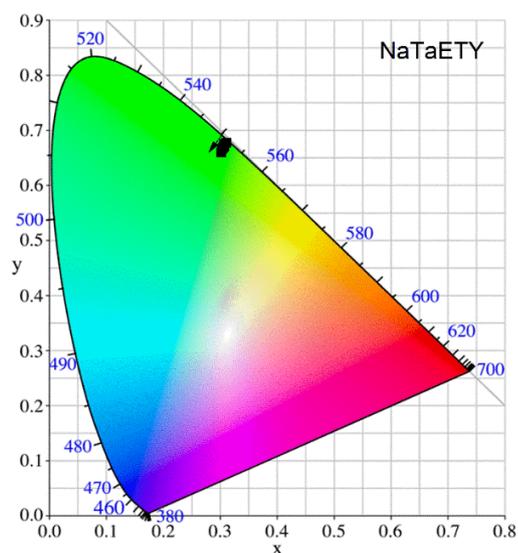
Figura 73 – Espectro de emissão na região do visível, derivado de conversão ascendente, do vidro NaTaETY. O gráfico inserido corresponde à uma ampliação da região entre 400 e 500 nm.



Fonte: Do autor.

As mesmas transições observadas anteriormente para os vidros NaTaTY e KTaEY estão presentes: a transição $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ no azul, em 475 nm do Tm^{3+} ; e as transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (530 nm) e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (545 nm) no verde, e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (655 nm) no vermelho, do Er^{3+} . Todas essas transições são sensibilizadas pelo Yb^{3+} codopado. Com base neste espectro, obteve-se o diagrama de cromaticidade para averiguar a cor da emissão, mostrado na Figura 74.

Figura 74 – Diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra NaTaETy.

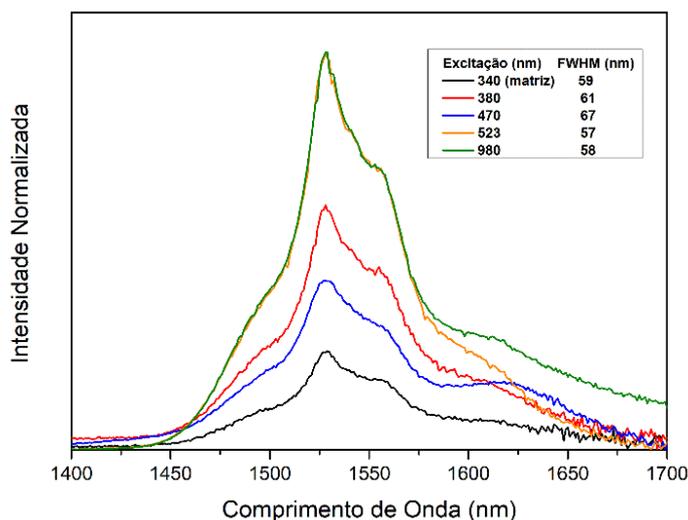


Fonte: Do autor.

Nota-se uma ligeira mudança na cor da emissão em direção ao azul com o aumento da potência do laser, mas no geral há pouca variação. Estes resultados, ainda que preliminares, mostram que a matriz vítrea de germanato de tântalo tem potencial para a emissão de luz branca, com as devidas variações nas concentrações dos íons, de modo a otimizar as emissões nas regiões do azul, verde e vermelho.

Outra propriedade para uma amostra tridopada é o possível alargamento da banda na região de 1540 nm do Er^{3+} , causado pela adição de Tm^{3+} . Um espectro de emissão nesta região está representado na Figura 75.

Figura 75 – Espectro de emissão do vidro NaTaETy na região de 1540 nm.



Fonte: Do autor.

Os valores de largura de banda (FWHM), indicados na Figura 75, mostram que mesmo com a adição de Tm^{3+} não houve variação significativa quando comparado aos valores para as amostras KTaEY e NaTaEY (Tabela 14). Porém deve-se levar em consideração que o teor de Ta na amostra tridopada é de 15%, menor que em KTaEY, e que os dados das vitrocerâmicas da amostra KTaTm indicam que a formação de uma fase cristalina favorece a emissão na região posterior à banda em 1540 nm. Como é um resultado preliminar, é possível supor que a vitrocerâmica derivada da amostra NaTaEY pode apresentar um valor de largura de banda igual ou maior que as amostras codopadas, com potencial para emissão em superbanda larga com variação da concentração dos íons e controle da cristalização.

6 CONCLUSÃO

Foram preparados com sucesso vidros e vitrocerâmicas transparentes, que mantiveram esta característica mesmo em longos tempos de tratamento térmico. Os metais alcalinos que melhor atuam como modificadores para vidros germanatos de tântalo são o potássio, com concentração de 10% para 20% de Ta₂O₅; e o sódio, com concentração de 10% para 15% de Ta₂O₅. O diagrama composicional ternário para o sistema Ta₂O₅-GeO₂-K₂O indicando o domínio vítreo foi determinado. O tamanho médio dos cristalitos precipitados nas vitrocerâmicas foram calculados pela equação de Scherrer e comparados com medições diretas feitas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, resultando em valores de 6,0 nm até 14 nm no tempo de tratamento mais longo, de 100 h.

A espectroscopia de espalhamento Raman indicou que o Ta foi incorporado na matriz de germânio com sucesso, confirmando seu caráter intermediário na formação da rede vítrea, na forma de octaedros de TaO₆, com ligações Ge-O-Ta intercaladas. Foi observado também que estas unidades octaédricas precipitam como parte da fase cristalina nas vitrocerâmicas, mas ainda mantendo parte do tântalo amorfo ainda conectado à rede com o germânio.

A estrutura do vidro e das vitrocerâmicas foram determinadas aproximadamente, baseado nos estudos das análises estruturais e óticas com o íon Eu³⁺ como sonda; definindo que as fases cristalinas mais prováveis precipitadas nas vitrocerâmicas são as fases Na₂Ta₈O₂₁ e K₂Ta₈O₂₁ para os vidros de sódio e potássio, respectivamente; e que nos vidros os íons terras-raras tendem a ocupar sítios de simetria média C_s, enquanto nas vitrocerâmicas ocorre migração para sítios de maior simetria C_{2v}.

A janela de transparência da matriz vítrea de potássio foi determinada, abrangendo a região do UV (370 nm) até o IV (4730 nm) para o vidro germanato de potássio, de 480 nm até o IV (4730 nm) para o vidro germanato de tântalo, e de 550 nm a 4730 nm para as vitrocerâmicas; todos com absorção de grupos O-H em 2700 nm, reduzida após o tratamento térmico.

O valor do *band gap* para a matriz foi determinado pelo método de Tauc, de 3,73 eV para o vidro germanato de potássio, 3,1 eV para o germanato de tântalo e aproximadamente 3,0 eV para as vitrocerâmicas.

O índice de refração determinado variou de aproximadamente 1,66 no vidro apenas com germânio, para 1,85 no vidro e nas vitrocerâmicas na região do visível; e de aproximadamente 1,63 a 1,80 na região do infravermelho.

As propriedades luminescentes foram avaliadas e medidas com sucesso nas amostras dopada com európio, érbio e túlio, codopadas com érbio/itérbio e túlio/itérbio, e tridopada com érbio, túlio e itérbio. Os tempos de vida para os íons Eu^{3+} e Er^{3+} foram calculados, e sugeriram que o Eu^{3+} ocupa um único sítio de simetria, assim como o Er^{3+} . A largura da banda de emissão na região de 1550 nm para o Er^{3+} codopado com Yb^{3+} passou de 42 nm no vidro de germânio para até 87 nm nas vitrocerâmicas de germanato de tântalo, quando excitado em 980 nm, indicando potencial aplicação como amplificador ótico em telecomunicações. Foi observada também a conversão ascendente de energia do IV próximo (980 nm) para o visível nas amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, através do mecanismo de APTE para os vidros e vitrocerâmicas de germânio e tântalo, sugerindo potencial aplicação como sensor de temperatura. A conversão ascendente observada na amostra tridopada em $\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mostra potencial para emissão de luz branca, através de um estudo variando-se a concentração dos dopantes.

Os parâmetros de Judd-Ofelt foram calculados, e indicaram redução considerável na covalência da matriz. Foram obtidos também os espectros para a seção de choque e ganho ótico para o érbio na matriz de germanato de tântalo, que mostraram que os vidros e vitrocerâmicas deste trabalho são capazes de ampliar o sinal na Banda-C utilizada para telecomunicações. Os vidros se mostraram como potenciais materiais para a emissão de luz laser.

REFERÊNCIAS

- 1 MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the glass age. **Int. J. Appl. Glas. Sci.**, v. 7, n. 4, p. 409-412, 2016.
- 2 KAMRÁDEC, M. et al. Silica- and germanate-based rare earth doped glasses for fiber lasers. **Proc. SPIE, Fiber Lasers and Glass Photonics: Material through applications**, v. 10682, p. 106832L-1–106832L-5, 2018.
- 3 SAKAGUCHI, S.; TODOROKI, S. Optical properties of GeO₂ glass and optical fibers. **Applied Optics**, v. 36, n. 27, p. 6809-6814, 1997.
- 4 BUNZLI, J. C. G.; ELISSEVA S. V. **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. 7. ed. Heidelberg, Germany: H. H. Pekka Hänninen Springer-Verlag, 2011.
- 5 FERRARI J. L. et al. Sol-gel preparation of near infrared broadband emitting Er³⁺ -doped SiO₂-Ta₂O₅ nanocomposite films. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 1319–1324, 2010.
- 6 AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro – CETEV**. Porto Ferreira: CETEV, 2000.
- 7 ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate **J. Non-Cryst. Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.
- 8 ZANOTTO, E. D.; COUTINHO, F. A. B. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? **J. Non-Cryst. Solids**, v. 7, p. 81, 2004.
- 9 ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, n. 10, p. 3841-3851, 1932.
- 10 HUANG, P. Y. et al. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. **Nano Lett.**, v. 12, p. 1081-1086, 2012.
- 11 DEUBENEER, J. et al. Updated definition of glass-ceramics. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 501, p. 2-10, 2018.
- 12 EL-BATAL, H. A.; AZOOZ, M. A. Characterization of some bioglass-ceramics. **Mat. Chem. Phys.**, v. 3, n. 80, p. 599-609, 2003.
- 13 STRNAD, Z. **Glass-ceramic materials**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 1986.
- 14 LOIKO, P. A. et al. Crystallization and nonlinear optical properties of transparent glass-ceramics with Co:Mg(Al,Ga)₂O₄ nanocrystals for saturable absorbers of lasers at 1.6-1.7 μm. **J. Phys. Chem. Sol.**, v. 103, p. 132-141, 2017.
- 15 SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005.

- 16 POLUKHIN, V. N.; BURDINA, V. A.; FILIPOV, N. A. (Rússia). USSR inventor's certificate n. 583104, n. 45, 1977.
- 17 POLUKHIN, V. N.; URUSOVSKAYA, L. N.; GALANT, V. E. (Rússia). USSR inventor's certificate n. 545599, n. 5, 1977.
- 18 CAO, R. et al. Spectroscopy of thulium and holmium co-doped silicate glasses. **Opt. Mat. Express**, v. 6, n. 7, p. 1-12, 2016.
- 19 EVSTROPIEV, K. S.; IVANOV, A. O. **Advances in glass technology**. New York: Plenum Press, 1963.
- 20 MURTHY, M. K.; IP, J. Some physical properties of alkali germanate glasses. **Nature**, v. 201, p. 285-286, 1964.
- 21 HENDERSON, G. S.; SOLTAY, L. G.; WANG, H. M. Q speciation in alkali germanate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 356, p. 2480–2485, 2010.
- 22 KUMAR, S. et al. In-operando synchronous time-multiplexed O K-edge x-ray absorption spectromicroscopy of functioning tantalum oxide memristors. **J. Appl. Phys.**, v. 118, p. 7, 2015.
- 23 INVESTING NEWS NETWORK. Tantalum. [Desenvolvida por Dig Media Inc.]. 2018. Disponível em: <<http://investingnews.com/daily/resource-investing/critical-metals-investing/tantalum-investing/2013-top-tantalum-producers-rwanda-brazil-drc-canada/>>. Acesso em: 22 jan. 2018.
- 24 ALHALAWANI, A. M. F.; TOWLER, M. R. A novel tantalum-containing bioglass. Part I. Structure and solubility. **Mat. Sci. Eng. C**, v. 72, p. 202-211, 2017.
- 25 ALHALAWANI, A. M. F. et al.. A novel tantalum-containing bioglass. Part II. Development of a bioadhesive for sternal fixation and repair. **Mat. Sci. Eng. C**, v. 71, p. 401-411, 2017.
- 26 WEB ELEMENTS. The periodic table of elements. [Desenvolvido por Web Elements]. 1993. Disponível em: <www.webelements.com>. Acesso em: 20 jan. 2017.
- 27 LIMA, K. O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de SiO₂-Ta₂O₅ dopados com Er³⁺ luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo**. 2012. 150f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.
- 28 STEPHENSON, N. C.; ROTH, R. S. Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃.V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. **Acta Crystallographica**, v. B27, p. 1037- 1044, 1971.
- 29 CORBELLA, C. et al. Influence of the porosity of RF sputtered Ta₂O₅ thin films on their optical properties for electrochromic applications. **Solid State Ionics**, v. 165, p. 15–22, 2003.

- 30 FITZGERALD, V. et al. A high energy x-ray diffraction study of sol-gel derived $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ glasses ($x = 0.05, 0.11$ and 0.25) — elucidating the role of tantalum in silica. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 44, p. 153–159, 2007.
- 31 PIETRO, G. M. et al. Thermal, structural, and crystallization properties of new tantalum alkali-germanate glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 98, n. 7, p. 2086-2093, 2015.
- 32 BAAT, D.; CHU, G. P. K. High temperature glass-ceramics of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system and molybdenum metal composites. **J. Mat. Sci.**, v. 14, p. 2637-2641, 1979.
- 33 SCHÖNBERGER, H. D. H.; RES, M. A.; BEDNARIK, J. Characterization and sintering of a porous glass-ceramic in the system $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$. **J. Mat. Sci.**, v. 26, p. 6542-6546, 1991.
- 34 CHOWDARI, B. V. R.; RADHAKRISHNAN, K. Ionic conductivity of the vitreous $\text{Li}_2\text{O:P}_2\text{O}_5\text{:Ta}_2\text{O}_5$ system. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 108, p. 323-332, 1989.
- 35 MAEDA, N. et al. Preparation and optical properties of sol-gel derived Er^{3+} doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ films. **Optical Materials**, v. 27, p.1851–1858, 2005.
- 36 CHUEH, Y. L.; CHOU, L. J.; WANG, Z. L. $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ core-shell nanowires and nanotubes. **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 7773-7778, 2006.
- 37 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- 38 MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
- 39 ARPPE, R.; et al. Quenching of the upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4\text{:Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb^{3+} in non-radiative relaxation. **Nanoscale**, v. 7, p. 11746 – 11757, 2015.
- 40 DU, J., KOKOU, L. Europium environment and clustering in europium doped silica and sodium. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 357, p. 2235–2240, 2011.
- 41 GÖRLLER-WALRAND, C. et al. **Handbook of the physics and chemistry of rare earths: volume 25**. Amsterdam: Elsevier, 1998.
- 42 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare earth ions. **Phys. Rev.**, v. 127, n. 3. p. 750-761, 1962.
- 43 OFELT, G. S. Intensities of spectra of rare earths. **J. Chem. Phys.**, v. 37, n. 37, p. 511-520, 1962.
- 44 CAIXETA, F. J. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ preparados por uma nova rota sol-gel com aplicações em fotônica**. 2016. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, Departamento de Química, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2016.

- 45 GÖRLLER-WALRAND, C. et al. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra. **J. Chem. Phys.**, v. 95, p. 3099-3105, 1991.
- 46 JØRGENSEN, C. K.; JUDD, B. R. Hipersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides. **Mol. Phys.**, v. 8, p. 281-290, 1964.
- 47 REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Mol. Phys.**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.
- 48 BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. J. Application of the Eu^{3+} ion for site symmetry determination. **J. Rare Earths.**, v. 14, p. 173-180, 1996.
- 49 MORET, E. et al. Structural and luminescence study of europium and terbium tris (bromate) nonahydrates. **Less Common Met.**, v. 171, p. 273-300, 1991
- 50 REISFELD, R. et al. Transition probabilities of europium in phosphate glasses. **J. Phys. Chem.**, v. 75, p. 3980-3983, 1971.
- 51 BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coord. Chem. Rev.**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- 52 AINSLIE, B. J. A review of the fabrication and properties of erbium-doped fibers for optical amplifiers. **J. Lightw. Tech.**, v. 9, n. 2, p. 220-227, 1991.
- 53 HORA, W. G. **Novos vidros de germanato dopados com érbio para aplicação em 1500nm**. 2006. 126f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Materiais) – Fatec-SP, São Paulo, 2006.
- 54 PRUDENZANO, F. et al. Design of Er^{3+} -doped chalcogenide glass laser for MID-IR application. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 355, p. 1145-1148, 2009.
- 55 BOMFIM Júnior, F.A. **Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- 56 HIRAO, K. et al. UV and blue upconversion in Tm^{3+} -doped fluoroaluminate glass by 0,665 μm excitation. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 135, p. 90, 1991.
- 57 POIRIER, G. et al. Optical spectroscopy and frequency upconversion properties of Tm^{3+} doped tungstate fluorophosphates glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 93, n. 3, p. 1493-1497, 2003.
- 58 CARDOSO, W. et al. Blue and NIR emission from nanostructured $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ for photonic applications. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 49, p. 11, 2016.
- 59 RAKOV, N. et al. Blue upconversion enhancement by a factor of 200 in Tm^{3+} -doped tellurite glass by codoping with Nd^{3+} ions. **J. Appl. Phys.**, v. 92, n. 10, p. 6337-6339, 2002.

- 60 POIRIER, G. et al. Optical properties and frequency upconversion fluorescence in a Tm^{3+} -doped alkali niobium tellurite glass. **J. Appl. Phys.**, v. 93, p. 3259-3263, 2003.
- 61 WALSH, B. M.; LEE, H. R.; BARNES, N. P. Mid infrared lasers for remote sensing applications. **J. Lumin.**, v. 169, p. 400-405, 2016.
- 62 PRAKASH, G. V.; BABU, S. S.; REDDY, A. A. **Optical amplifiers from rare-earth co-doped glass waveguides, advances in optical amplifiers**. Shanghai: InTech, 2011.
- 63 AUZEL, F. C. R. Compteur quantique par transfert d'energie entre deux ions de terres rares dans tungstate mixte dans un verre. **Ac. Sci.**, v. 262, p. 1016, 1966.
- 64 AUZEL, F. C. R. Compteur quantique par transfert d'energie de Yb^{3+} a Tm^{3+} dans un tungstate mixte et dans un verre germanate. **Ac. Sci.**, v. 263, p. 819, 1966.
- 65 FERRARI, J. L. et al. Color tunability of intense upconversion emission from Er^{3+} Yb^{3+} co-doped SiO_2 Ta_2O_5 glass ceramic planar waveguides. **J. Mat. Chem.**, v. 22, p. 9901-9908, 2012.
- 66 MANZANI, D. et al. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped tellurite glass. **Scientific Reports – Nature**, v. 7, n. 41596, 2017.
- 67 CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3** . Lemont (EUA): Argonne National Laboratory, 1964.
- 68 CHESNOY, J. **Undersea fiber communication systems**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2016.
- 69 GOVIND, P. A. **Sistemas de comunicação por fibra óptica**. 4. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.
- 70 HAYSASHI, T. **Multi-core fiber for high-capacity spatially-multiplexed transmission**. 2013. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Division of Media and Network Technologies, Hokkaido University, Hokkaido, 2013.
- 71 MURTHY, M. K.; IP, J. Studies in germanium oxide systems: I, phase equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 47, n. 7, p. 328-331, 1964.
- 72 MURTHY, M. K.; AGUAYO, J. Studies in germanium oxide systems: II, phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 47, n. 9, p. 444-447, 1964.
- 73 MURTHY, M. K.; LONG, L.; IP, J. Studies in germanium oxide systems: IV, phase equilibria in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 51, n. 11, p. 661-663, 1968.
- 74 MURTHY, M. K.; ANGELONE, L. Studies in germanium oxide systems: V, phase equilibria in the system $\text{Cs}_2\text{O}-\text{GeO}_2$. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 54, n. 3, p. 173, 1971.

- 75 RACHKOVSKAYA, G. E.; ZAKHAREVICH, G. B. Germanate lead tellurite glasses for optical light filters. **Glass and ceramics**, v. 68, p. 385-388, 2011.
- 76 JHA, A. et al. Rare earth ion doped TeO₂ and GeO₂ glasses as laser materials. **Process in Materials Science**, v. 57, p. 1426-1491, 2012.
- 77 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. São Paulo: LTC, 2012.
- 78 ORMAN, R. G. **Phase transition in antimony oxides and related glasses**. 2005. 88f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, University of Warwick, Warwick, 2005.
- 79 JOSEPH, C.; BOURSON, P.; FONTANA, M. D. Amorphous to crystalline transformation in Ta₂O₅ studied by Raman spectroscopy. **J. Raman Spectrosc.**, v. 43, p. 1146–1150, 2012.
- 80 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.
- 81 GIRI, J. et al. A general study of packing in oxide glass systems containing alkali. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 347, p. 87-92, 2004.
- 82 da CUNHA, C. R. et al. Alkali metal tantalum germanate glasses and glass-ceramics formation. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 499, p. 401-407, 2018.
- 83 NARDI, R. P. R. D. **Vidros e vitrocerâmicas de fluorofosfato de chumbo e metais de transição**. 2016. 120f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.
- 84 RAY, C. S.; DAY, D. E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. **Thermochimica Acta**, v.208/281, p. 163-174, 1996.
- 85 RAY, C. S.; DAY, D. E. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 73, p. 439-442, 1990.
- 86 CHAMINADE, J. P.; POUCHARD, M.; HAGENMULLER, P. Tantalates et fluorotantalates de sodium. **Revue de Chimie Minerale**, v. 9, p. 381-402, 1972.
- 87 KIKUTA, K. et al. **Piezoelectric ceramics and method for manufacturing the same**. United States Patent Application Publication. Pub. n. US 2014/0027666 A1, 2014.
- 88 CORMIER, L. Nucleation in glasses – new experimental findings and recent theories. **Proc. Mat. Sci**, v. 7, p. 60-71, 2014.
- 89 POLOSAN, S. Crystallization of bismuth germanate glasses below their glass transition temperature. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 472, p. 55-60, 2017.
- 90 ZHANG, Y. et al. Optical properties of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass system for NIR lasers and fiber amplifiers. **Ceramics International**, v. 44, p. 22467-22472, 2018.

- 91 PATTERSON, A. The Scherrer formula for x-ray particle size determination. **Phys. Rev.**, v. 56, n. 10, p. 978-982, 1939.
- 92 GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. 2001. 303f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Araraquara, 2001.
- 93 HENDERSON, G. S.; FLEET, M. E. The structure of glasses along the Na₂O-GeO₂ join. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 134, p. 259-269, 1991.
- 94 MONTEIRO, G. et al. Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 357, p. 2695–2701, 2011.
- 95 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2008.
- 96 TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
- 97 LIN, L.; XIONG, K.; ROBERTSON, J. Atomic structure, electronic structure, and band offsets at Ge:GeO:GeO₂ interfaces. **Applied Physics Letters**, v. 97, n. 24, p. 242902-242904, 2010.
- 98 YANG, L. et al. Semiconductor photocatalysts for water oxidation: current status and challenges. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 16, p. 6810-6826, 2014.
- 99 GANGFENG, Y. et al. Effect of network modifiers on spectroscopic properties of erbium-doped phosphate glasses. **J. Wuhan Univ. Tech**, v. 20, n. 1, p. 60-63, 2005.
- 100 RIGHINI, G. C. et al. Characterization of Er-doped sodium-niobium phosphate glasses. **Proceedings of SPIE**, v. 9780819439604, p. 210-215, 2001.
- 101 SHEN, S.; JHA, A. The influence of F⁻ ion on the fluorescence (⁴I_{13/2}–⁴I_{15/2}) line shape broadening in Er³⁺-doped oxyfluoride silicate glasses. **Opt. Mat**, v. 25, p. 321-333, 2004.
- 102 NING, N. et al. Preparation and spectroscopic properties of Er³⁺-doped high silica glass fabricated by sintering nanoporous glass. **Materials Letters**, v. 60, p. 1987-1989, 2006.
- 103 BERNESCHI, S. et al. Aluminum co-doping of soda-lime silicate glasses: Effect on optical and spectroscopic properties. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 1747-1753, 2005.
- 104 REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Excited state phenomena in vitreous materials. In: GSCHNEIDER, K. A.; EYRING, L. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths**. Amsterdam: Elsevier Science Publishing, 1987. Chap. 58, p. 1-90.
- 105 OOMEN, E. W. J. L.; DONGEN, A. M. A. Europium (III) in oxide glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 111, p. 205-213, 1989.
- 106 HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. **Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity**. 4. ed. New York: HarperCollins College Publishers, 1993.

107 CAI, M. et al. Analysis of energy transfer process based emission spectra of erbium doped germanate glasses for mid-infrared laser materials. **J. Alloys and Comp**, v. 626, p. 165-172, 2015.

108 MOURA, R. T. et al. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu^{3+} complexes based on the chemical bond overlap polarizability. **J. Luminesc**, v. 170, p. 420-430, 2016.

109 CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **J. Chem. Phys.**, v. 90, n. 7, p. 3443-3456, 1989.

110 AGRAWAL, S.; DUBEY, V. Down conversion luminescence behavior of Er and Yb doped Y_2O_3 phosphor. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 7, n. 4, p. 601-606, 2014.

111 FERRARI, J. L. et al. Structural and spectroscopic properties of luminescent Er^{3+} -doped SiO_2 - Ta_2O_5 nanocomposites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 94, n. 4, p. 1230-1237, 2011.

112 FERRARI, J. L. et al. Broadband NIR emission in sol-gel Er^{3+} -activated SiO_2 - Ta_2O_5 glass ceramic planar and channel waveguides for optical application. **J. Nanosci. Nanotech**, v. 11, p. 2540-2544, 2011.

113 NANDI, P. et al. Femtosecond laser written channel waveguides in tellurite glasses. **Opt. Express**, v. 14, n. 25, p. 12145-12150, 2006.

114 ZHAO, S. et al. Spectroscopic properties and thermal stability of Er^{3+} -doped tungsten-tellurite glass for waveguide amplifier application. **J. Alloys and Comp**, v. 424, p. 243-246, 2006.

115 CONTI, G. N. et al. Rare earth doped tungsten tellurite glasses and waveguides: Fabrication and characterization. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 345, p. 434-448, 2004.

116 POLLNAU, M. Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-ion systems. **Phys. Rev. B.**, v. 61, n. 5, p. 3337-3346, 2000.

117 AUZEL, F. Unconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chem. Rev.**, v. 104, n. 1, p. 139-174, 2004.

118 DIEKE, G. H. **Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals**. New York: Interscience Publishers, 1990.

119 PISARSKA, J. et al. Crystallization of lead-based and lead-free oxyfluoride germanate glasses doped with erbium during heat treatment process. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 501, p. 121-125, 2018.

120 MCCUMBER, D. E. Theory of phonon-terminated optical masers. **Physical Review**, v. 134, p. 299-306, 1964.

121 MARCONDES, L. M. et al. Thermal and spectroscopic properties studies of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped niobium germanate glasses for optical applications. **J. Luminesc**, v. 205, p. 487-494, 2019.

122 WATEKAR, P. R. et al. Linear and non-linear optical properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 351, p. 2446-2452, 2005.

123 PAL, A. et al. Ytterbium-sensitized thulium-doped fiber laser in the near-IR with 980 nm pumping. **Opt. Express**, v. 18, p. 5068-5074, 2010.

124 ZHOU, B. et al. Superbroadband near-infrared emission in Tm-Bi codoped sodium-germanium-gallate glasses. **Opt. Express**, v. 19, p. 6514-6523, 2011.

125 KOCHANOWICZ, M. et al. Luminescent properties of germanium – based glasses and optical fiber co-doped with rare earth. **Proc. of SPIE**, v. 10350, p. 1032504-1 – 1032504-8, 2017.