



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966- São Luís
– MA
Centro de Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais -
PPGCM



Jheimison Ferreira Gomes

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
TÉRMICAS, ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS VIDROS
CÁLCIO BOROTELURETOS DOPADOS COM Er_2O_3**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Coorientadora: Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Imperatriz

Dezembro de 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

*Programa de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais – PPGCM*



Jheimison Ferreira Gomes

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
TÉRMICAS, ÓPTICAS E ESPECTROSCÓPICAS DOS VIDROS
CÁLCIO BOROTELURETOS DOPADOS COM Er₂O₃**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Coorientadora: Profa. Dra. Franciana Pedrochi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Imperatriz

Dezembro de 2016

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Gomes, Jheimison Ferreira.

Síntese e estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas dos vidros cálcio boroteluretos dopados com Er₂O₃ / Jheimison Ferreira Gomes. - 2017.

78 f.

Coorientador(a): Profa. Dra. Franciana Pedrochi.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcio José Barboza.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccsst, Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz, 2017.

1. Érbio. 2. Vidros boroteluretos. 3. Vidros Ópticos. I. José Barboza, Prof. Dr. Marcio. II. Pedrochi, Profa. Dra. Franciana. III. Título.

Dedico esse trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda sabedoria, saúde e por me guiar ao longo desta caminhada;

Aos meus pais, Dona Maria e Senhor Agmualdo, por todo amor, dedicação, incentivo e exemplo;

Aos meus irmãos Anderson e Andressa por todas as risadas, conversas e por me darem forças para seguir em frente;

À minha família que sempre me auxiliou e foi o alicerce nos momentos de dificuldade;

Aos meus amigos que a vida me trouxe que sempre tornam essa vida mais alegre e intensa;

Aos meus professores, que me incentivaram, corrigiram e criticaram, por me tornar cada vez mais preparado para a vida acadêmica e pessoal.

A todos os professores do Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, por todas as orientações e por disponibilizarem os equipamentos de sua responsabilidade sempre que solicitado;

Aos meus colegas, Carlos, Francisca, Rilleands e Mayanny pelas colaborações e companheirismo;

Aos meus amigos de roça e LEOF, Nayane, Millena, Diogo, Bernardo, Luana, Thiago e Natacya por toda colaboração, incentivo e por tornar esses meses inesquecíveis e muito agradáveis;

Ao PPGCM pelo excelente curso ofertado;

Ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, em especial aos alunos Marcelo e Pablo e ao professor Dr. Antonio Medina pelas medidas de luminescência, tempo de vida, FTIR e Raman;

Às agências de fomento, CAPES, FAPEMA, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro às instituições que possibilitaram a realização deste trabalho;

Aos professores Alysso Steimacher e Franciana Pedrochi por toda orientação, conselhos e por toda essa confiança e amizade estabelecida nesses meses;

Ao professor Marcio José Barboza por sempre acreditar no meu trabalho, por sua orientação, conselhos, amizade e parceria.

RESUMO

Nesse trabalho apresentamos a síntese e o estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas de uma série de vidros cálcio boroteluretos dopados com o íon érbio trivalente. A série vítrea seguiu o sistema de composições: $10\text{CaF}_2 - (29,9 - 0,4x)\text{CaO} - (60 - 0,6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,1\text{Er}_2\text{O}_3$, em que, $x = 10, 16, 22, 30$ e 50 %mol, e foi produzida pelo método de fusão-resfriamento em atmosfera a ar. Realizamos caracterizações estruturais (Difração de raios - X, Densidade volumétrica, Espectroscopia Raman e Infravermelho por transformada de Fourier), térmicas (Análise Térmica Diferencial e Calor específico), óptica (Índice de refração) e espectroscópicas (Absorção óptica, Luminescência e Tempo de vida). Mediante esses resultados calculamos o volume Molar (V_m), a energia do *band gap* óptico (E_g) e a polarizabilidade eletrônica (α_m). Todos os resultados foram discutidos em função da concentração de TeO_2 dos vidros. As amostras foram sintetizadas com êxito, os difratogramas de raios - X comprovaram o caráter amorfo de todos os vidros cálcio boroteluretos. Os valores de densidade, volume molar, índice de refração e polarizabilidade eletrônica, aumentaram com o aumento da concentração de TeO_2 . Os resultados de espectroscopia Raman e FTIR, apresentaram a presença de grupos TeO_3 , TeO_{3+1} , TeO_4 , BO_4 , BO_3 , anéis de boroxol, grupos piro-, meta- e ortoboratos. O aumento de conteúdo de TeO_2 acarretou em um aumento de oxigênios não-ligados (NBO's). As caracterizações térmicas mostraram uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e calor específico com o acréscimo da concentração de TeO_2 na composição das amostras. Todas as amostras apresentaram uma boa estabilidade térmica, segundo o parâmetro de Hrubý, com $\Delta T > 100^\circ\text{C}$. A energia do *band gap* óptico reduziu com aumento da concentração de TeO_2 , devido ao aumento de NBO's. Nos resultados de luminescência em ~ 1530 nm, os vidros com maior concentração TeO_2 apresentaram maior intensidade de emissão. Esse comportamento é relacionado à redução de hidroxilas livres. O tempo de vida da emissão 1530 nm aumenta com a concentração de TeO_2 devido à redução da energia de fônons da rede. A série de vidros cálcio boroteluretos dopados com érbio, nomeados Er:CaBTeX, apresentou propriedades promissoras para possíveis aplicações em dispositivos fotônicos.

Palavras-Chave: Vidros Ópticos; Vidros boroteluretos; Érbio.

ABSTRACT

The synthesis, structural, thermal optical and spectroscopic properties of calcium borotellurite erbium trivalent (Er^{3+}) doped glasses are investigated in this study. The samples composition follows the equation $10\text{CaF}_2 - (29.9-0.4x)\text{CaO} - (60-0.6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0.1\text{Er}_2\text{O}_3$, $x = 10, 16, 22, 30$ and 50 mol%, and the melt-quenching (in air) method were used. X-ray diffraction, density, refraction index, luminescence, optical absorption, lifetime, DTA and specific heat measurements were carried out and the molar volume (V_m) and the electronic polarizability were calculated (α_m). The results are discussed in terms of tellurium oxide content. Samples were successfully synthesized and the results of X-ray diffraction proved the amorphous character of the structure. It was observed increasing values of density, molar volume, refractive index and electronic polarizability as consequence of the TeO_2 adding. The spectroscopy Raman and FTIR presented the TeO_3 , TeO_{3+1} , TeO_4 , BO_4 , BO_3 , boroxol ring, pyro-, meta- and orthoborate groups. The increasing content of TeO_2 results in an increase of NBO's. The thermal analysis shows a decrease in the glass transition temperature (T_g), crystallization temperature (T_x) and specific heat with the increase of TeO_2 content. All samples presented good thermal stability, according to Hrubý parameter, with $\Delta T > 100$ °C. The optical band gap energy decreases with the increase of TeO_2 due to the increase of non-bridging oxygens (NBO's) units. Luminescence intensity and radiative lifetimes at 1530 nm show increases with the TeO_2 content. Such behavior is associated with the reduction of hydroxyl groups and network phonon energy. The calcium borotellurite Er^{3+} doped glasses, named $\text{Er}:\text{CaBTeX}$, presented properties promising in photonics devices application.

Keywords: Optical Glasses; Borotellurite glass; Erbium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de entalpia em função temperatura para formação de cristal e vidro [20].	17
Figura 2. Ilustração dos grupos estruturais dos vidros teluretos, a) TeO_4 , b) TeO_{3+1} e c) TeO_3 [32].	20
Figura 3. Ilustrações das estruturas dos vidros boratos [35].	22
Figura 4. Diagrama simplificado dos níveis energia do íon Er^{3+} [55].	27
Figura 5. Foto dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	31
Figura 6. Ilustração esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes) [69].	33
Figura 7. Curva de DTA para o vidro $\text{Er}:\text{CaBTe16}$ mostrando a T_g , T_x e T_p . Taxa de aquecimento $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O detalhe apresenta com maior detalhe como foi definido a T_g dos vidros.	35
Figura 8. Ilustração do Calorímetro de relaxação térmica utilizado nas medidas de calor específico (c_p) [73].	37
Figura 9. Sistema experimental das medidas de calor específico por um calorímetro de relaxação térmica.	38
Figura 10. Foto das fatias polidas da série $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	39
Figura 11. Esquema experimental utilizado para as medidas do ângulo de Brewster (θ_i) dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	40
Figura 12. Esquema experimental para medidas de luminescência [55].	43
Figura 13. Sistema experimental para medidas de tempo de vida.	44
Figura 14. Difractogramas das amostras $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	45
Figura 15. Densidade volumétrica e volume molar da série de amostras $\text{Er}:\text{CaBTeX}$ em função da concentração de TeO_2 .	46
Figura 16. Espectros Raman dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	47
Figura 17. Espectros Raman deconvoluídos dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$ ($X=10, 22$ e 50% mol).	48
Figura 18. Espectros FTIR dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	51
Figura 19. Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de início de cristalização (T_x) e estabilidade térmica (ΔT).	54
Figura 20. Calor específico dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$ em função da concentração de TeO_2 % mol.	55
Figura 21. Índice de refração dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$ em função da concentração de TeO_2 .	56
Figura 22. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO_2 das amostras $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	57
Figura 23. Espectros de Absorção UV-VIS-NIR dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	58
Figura 24. Espectros do coeficiente de absorção dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$ (10, 22 e 50 % mol de TeO_2). O detalhe apresenta a área da região de forte absorção em função da concentração de TeO_2 .	59
Figura 25. Plot de T_{auc} em função da energia (eV) (esquerda) e Band gap óptico em função de TeO_2 % mol (direita) dos vidros $\text{Er}:\text{CaBTeX}$.	60
Figura 26. Diagrama de energia a) do érbio simplificado para a emissão em ~ 1530 nm sob excitação em ~ 975 nm, b) com a influência das hidroxilas [119].	61

Figura 27. Espectros de emissão em ~1530 nm, excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeX. O detalhe apresenta a área integrada das bandas de emissão em ~1530 nm em função da concentração de TeO ₂	62
Figura 28. Distância Interiônica dos íons Er ³⁺ - Er ³⁺ em função da concentração de TeO ₂ (% mol).....	63
Figura 29. Intensidade de emissão em ~1530 nm em função da distância interiônica dos íons Er ³⁺ dos vidros Er:CaBTeX.	64
Figura 30. Tempo de vida da emissão em ~1530 nm em função da concentração de TeO ₂ dos vidros Er:CaBTeX.	66
Figura 31. Tempo de vida em função da distância interiônica dos íons Er ³⁺ dos vidros Er:CaBTeX.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Definições dos vidros e materiais amorfos.....	16
Tabela 2. Configurações eletrônicas dos terras raras e seus íons trivalentes (TR^{3+}).....	25
Tabela 3. Composição da série de amostras Er:CaBTeX.....	30
Tabela 4. Bandas observadas nos espectros Raman dos vidros Er:CaBTeX	50
Tabela 5. Posição das bandas (cm^{-1}) observadas nos espectros do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e energia de fônons dos vidros Er:CaBTeX	53
Tabela 6. Densidade, Massa molar, Volume molar, Índice de refração, Polarizabilidade eletrônica, Número de íons Er^{3+} por cm^3 , Distância interiônica dos íons $Er^{3+} - Er^{3+}$, energia de <i>band gap</i> óptico, T_g , T_x , e ΔT dos vidros Er:CaBTeX.....	65

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	12
CAPÍTULO 2: CONSIDERAÇÕES GERAIS	15
2.1 Vidros	15
2.1.1 História dos vidros	15
2.1.2 Definição e Teoria de Formação dos Vidros	16
2.1.3 Teorias Estruturais de Formação dos Vidros	18
2.2 Vidro Teluretos	19
2.3 Vidros Boratos	21
2.4 Boroteluretos	22
2.5 Terras raras	24
2.6 Érbio	26
2.7 Vidros dopados com érbio	27
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Síntese das amostras	30
3.2 Caracterizações estruturais	31
3.2.1 Difração de raios – X	31
3.2.2 Densidade volumétrica e Volume molar	31
3.2.3 Espectroscopia Raman	32
3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
3.3 Caracterizações Térmicas	34
3.3.1 Análise Térmica e Diferencial (DTA)	34
3.3.2 Calor Específico (c_p)	36
3.4 Caracterizações Ópticas	38
3.4.1 Polimento óptico	38
3.4.2 Índice de refração	39
3.5 Caracterizações Espectroscópicas	41
3.5.1 Coeficiente de Absorção Óptica	41
3.5.2 <i>Band Gap</i> Óptico	41
3.5.3 Luminescência e tempo de vida	42
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Análises Estruturais	45
4.1.1 Difração de raios – X	45

4.1.2 Densidade volumétrica e volume molar	46
4.1.3 Raman.....	47
4.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	51
4.2 Análises Térmicas	54
4.2.1 DTA.....	54
4.2.2 Calor Específico (c_p)	55
4.3 Análises Ópticas e Espectroscópicas	56
4.3.1 Índice de Refração	56
4.3.2 Polarizabilidade eletrônica	57
4.3.3 Coeficiente de Absorção UV-VIS-NIR	58
4.3.4 Band Gap Óptico	60
4.3.5 Luminescência.....	61
4.3.6 Tempo de Vida.....	66
CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO	68
5.1 Perspectivas	69
REFERÊNCIAS	70

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os vidros têm desempenhado um papel fundamental no avanço tecnológico da humanidade ao longo de toda sua história. São considerados um dos materiais mais duráveis conhecidos [1]. Essa característica tornou essa classe de materiais aplicável em diversos setores, como de embalagens de produtos, indústria automobilística e construção civil. Além das aplicações citadas, alguns materiais vítreos têm se incluído na classe dos materiais avançados, sendo utilizado na indústria aeroespacial, eletrônica [1] e em sistemas de comunicações, por meio de fibra óptica e amplificadores ópticos [2].

Dentre os vidros classificados como materiais avançados, os vidros ópticos se destacam para as aplicações na indústria eletrônica e de comunicações. Esse tipo de material foi desenvolvido em 1880 por Abbe e Scott na Alemanha. Nas últimas décadas, com o avanço científico, a influência da composição, produção e tratamento nas propriedades ópticas desses vidros tem sido investigada de maneira mais aprofundada [3], o que acarretou em um grande avanço sobre o conhecimento os vidros ópticos [4].

Na classe de vidros ópticos, a investigação destes materiais a base de óxido de telúrio (TeO_2) e óxido de Boro (B_2O_3) tem sido a temática de diversos trabalhos. O grande interesse nesses vidros está relacionado ao conjunto de propriedades apresentadas, como uma ampla janela de transmitância óptica do visível ao infravermelho [5], boa resistência mecânica [6], pontos de fusão relativamente baixos [7] e altos índice de refração [8].

Desde 2013, o Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica – LEOF tem desenvolvido uma linha de pesquisa de vidros avançados, por meio da síntese e caracterização de vidros ópticos. Nesse período duas matrizes vítreas inéditas foram desenvolvidas; um vidro cálcio boroaluminato e uma série de vidros cálcio boroteluretos. A síntese e a caracterização dos vidros cálcio boroteluretos foi um trabalho desenvolvido para a defesa de dissertação do aluno Edson Carvalho da Paz, sob orientação do Prof. Dr. Alysson Steimacher [9]. No trabalho foram sintetizadas seis amostras de vidros cálcio boroteluretos com diversas composições, avaliando a habilidade de formação vítrea destas composições. As amostras seguiram a estequiometria: $10\text{CaF}_2 - (30 - 0,4x)\text{CaO} - (60-0,6x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{TeO}_2$, em que $x = 20, 25, 30, 35, 40$ e 50 % em massa. Além das propriedades promissoras dos vidros boroteluretos foi adicionado óxido de cálcio e fluoreto de cálcio à composição das

amostras. A adição destes compostos em outras matrizes apresentou maiores resistências a umidade [10] e melhoria da eficiência de emissão [11]. O trabalho apresentou uma série de propriedades que viabilizam o estudo desses vidros dopados com íons terras raras, dentre elas podemos destacar a vasta faixa de transmitância, boa estabilidade térmica e alto índice de refração [9].

Nesse trabalho apresentamos uma continuidade da pesquisa sobre os vidros cálcio boroteluretos, avaliando as propriedades desses vidros dopados com um íon bastante explorado na literatura, o érbio [12]. Esse grande interesse nos materiais dopados com esse terra rara é justificado por conta de emissões nos comprimentos de onda em torno de 550, 1530 e 2700 nm [13–15]. Essas emissões possibilitam a aplicação destes materiais em amplificadores ópticos, *displays*, sensores de temperatura, lasers, dentre outros [16–18].

A série de vidros estudada nesse trabalho segue o sistema estequiométrico de composições: $10\text{CaF}_2 - (29,9 - 0,4x)\text{CaO} - (60 - 0,6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,1\text{Er}_2\text{O}_3$, em que, $x = 10, 16, 22, 30$ e 50 % mol, nomeadas como Er:CaBTeX, em que X é o percentual em mol de TeO_2 . Todas as amostras foram sintetizadas pelo método de fusão-resfriamento em atmosfera a ar. As caracterizações realizadas foram dadas em três partes, as que avaliaram as propriedades estruturais (difração de Raio - X, densidade volumétrica, Espectroscopia Raman e Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR), as propriedades térmicas (análise térmica diferencial (DTA) e Calor específico (c_p)) e as propriedades ópticas e espectroscópicas (índice de refração, coeficiente de absorção, energia de *band gap* óptico, luminescência e tempo de vida).

Para uma melhor disposição do trabalho, dividimos essa dissertação em cinco capítulos, a introdução, já apresentada, compõe o primeiro capítulo. No capítulo dois, apresentamos as considerações gerais; comentamos sobre a definição e teoria de formação dos vidros, as teorias estruturais de formação dos vidros, apresentamos algumas propriedades dos vidros boratos, teluretos e boroteluretos e da classe dos terras raras, com um maior foco nas propriedades do terra rara érbio. Finalizamos esse capítulo com uma breve revisão de vidros dopados com érbio. No capítulo três descrevemos a metodologia empregada na produção dos vidros e de todos os aparatos experimentais utilizados nas caracterizações propostas. O capítulo quatro apresenta os resultados e discussões, esse capítulo foi dividido em quatro partes; propriedades estruturais, térmicas, ópticas e

espectroscópicas. O capítulo cinco apresenta as nossas conclusões e perspectivas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 Vidros

2.1.1 História dos vidros

Onde e quando se iniciou a produção dos materiais vítreos é incerta. Diversas especulações sobre esse momento histórico já foram propostas, uma das mais conhecidas foi retratada por Plínio. Esse naturalista romano do ano 23 d.C., em sua enciclopédia *Naturalis Historia*, atribuiu aos Fenícios como precursores da produção dos vidros. O naturalista relata que os fenícios ao chegarem no litoral da Síria, por volta de 7000 a.C, improvisaram fornos com blocos de salitre, após certo tempo com esses fornos aquecidos notaram um líquido viscoso e brilhante que solidificava rapidamente, esse sólido era um vidro bruto. Apesar desta história ser bastante difundida não há comprovações deste relato [19,20].

Os estudos históricos relatam a produção de vidros na região da Mesopotâmia, por volta de 5000 a.C. Acredita-se que o método de síntese destes materiais vítreos foi ramificado da produção de cerâmicas *glazes* à base de sílica. No mesmo período ocorreu o desenvolvimento de um produto sintetizado da superfície de blocos de sílica, que se assemelhava a cerâmica, e foi designado de faiança. A região onde o método desse subproduto do vidro foi desenvolvido divide opiniões, os pesquisadores atribuem à região da Suméria e Egito. Entretanto na região Egípcia a faiança teve maior desenvolvimento e por esse motivo o produto é conhecido como faiança egípcia [21].

A faiança é um material intermediário entre um vidro e uma cerâmica. Os vidros de fato só são datados em torno de 2500 a.C., com objetos encontrados na Mesopotâmia e Síria. Os egípcios são considerados pioneiros na produção de vidros em maior escala, registros desse desenvolvimento em torno de 1500 a.C., e o vidro indiscutivelmente mais antigo foi encontrado no Egito, em 2200 a.C. [21]. Após o desenvolvimento da produção desse material na Mesopotâmia e Egito, os vidros se difundiram para todos os continentes.

Os primeiros vidros com transparência aparente são datados de 100 d.C. em Alexandria, tal característica foi possível devido à adição de óxido de magnésio em suas composições [19]. Na idade média esses materiais eram misturados a metais para obterem coloração e compor os vidrais [19,20]. No século 18, Stokes (1871) realizou um estudo que incluiu 29 elementos na síntese de vidros, expandindo as matérias primas para produção de

vidros, buscando maior variedade de propriedade ópticas [3,22]. Em 1984, um grupo de pesquisadores na França, conseguiram produzir os primeiros vidros fluoretos, rompendo a “barreira” do vidros óxidos [19]. O século 20 foi marcado por um avanço tecnológico na produção de vidros e o início da produção das fibras ópticas (1930) e em 1997 cerca de 117 milhões de quilômetros de fibras ópticas transferiam dados por todo mundo [2].

2.1.2 Definição e Teoria de Formação dos Vidros

Antes de iniciarmos as discussões sobre as teorias estruturais dos vidros é fundamental compreender o que caracteriza um vidro e como pode- se obter esse material. Os vidros já foram definidos de diversas formas e com o avanço científico essa definição se torna cada vez mais completa. A definição de vidro não pode ser limitada a uma série de compostos, processo de produção e ou tempo de produção. A tabela abaixo apresenta a versatilidade das definições de vidro.

Tabela 1. Definições dos vidros e materiais amorfos.

Definições de vidro
Eliott (1990) [23]: “Materiais amorfos não possuem uma longa faixa de ordem estrutural (periodicidade), característica dos cristais. O termo amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe transição vítrea”.
Zarzycki (1991) [23]: “Um vidro é um sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno da transição vítrea. A divisão de sólido não-cristalino (vidro) e material amorfo será utilizada”.
Varshneya (1994) [23]: “Evitando sermos restritivos, definimos vidro como um sólido com estrutura de líquido, um sólido não cristalino ou simplesmente um simples sólido amorfo. Substâncias como Si e Ge podem se tornar sólidos de estado desordenado sem o processo de fusão e resfriamento. Essa desordem ocasiona uma descontinuidade no volume destes materiais.
Shelby (1997) [20]: “O vidro pode ser definido como um sólido amorfo desprovido de estrutura atômica de longo alcance e que exhibe uma transição vítrea”.

Nas definições apresentadas podemos notar que a presença de uma transição vítrea é uma característica fundamental para um vidro. Para compreendermos o porquê da presença de T_g ser intrínseca para um vidro, partiremos do processo de formação de um vidro. O método que iremos tratar é conhecido por fusão-resfriamento (*melting-quenching*), o método mais utilizado na produção de vidros. O diagrama de entalpia versus temperatura apresentado abaixo (Figura 1), nos auxiliará na compreensão deste processo de produção. O diagrama trata do processo de síntese de dois vidros e de um cristal.

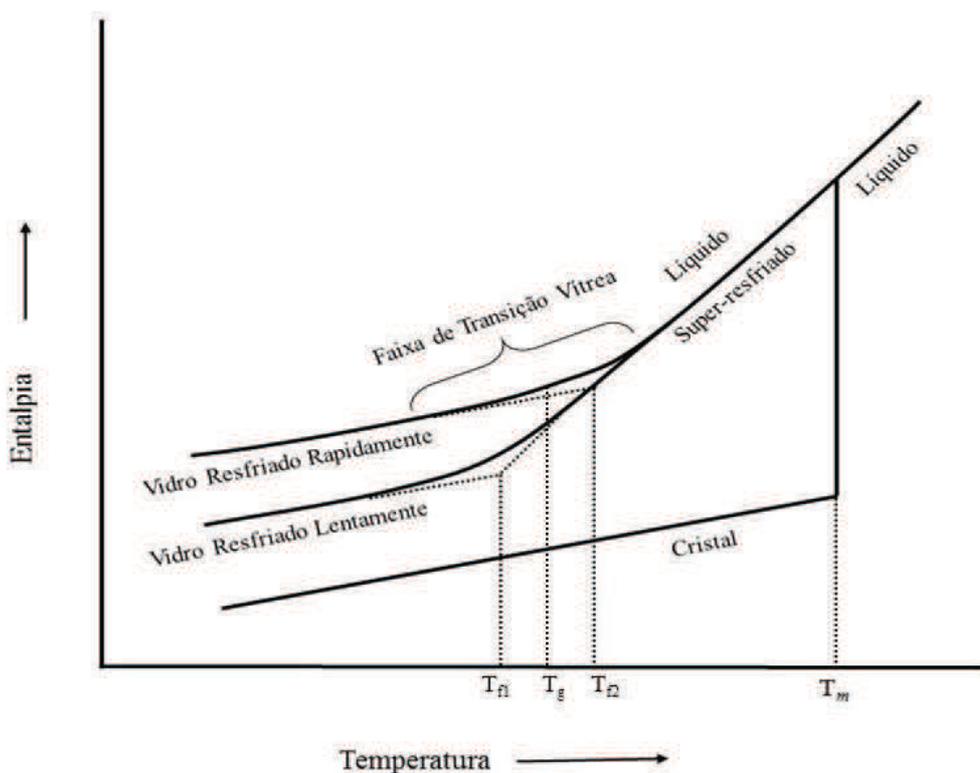


Figura 1. Diagrama de entalpia em função temperatura para formação de cristal e vidro [20].

O processo de produção, inicia com os componentes completamente fundidos, representado pela denominação líquido, no diagrama. Na produção dos cristais, o fundido sofre um resfriamento lento, que possibilita a organização estrutural e a redução brusca da entalpia do sistema, essa energia é consumida na compactação e ordenamento da estrutura, característica dos cristais. Nos vidros, os compostos fundidos são resfriados com taxas muito superiores a utilizada na produção de um cristal, gerando um estado nomeado de líquido super-resfriado em que o fundido apresenta grande viscosidade, o que impossibilita a

reorganização estrutural e a ao solidificar esses componentes, o material apresenta estrutura de caráter amorfo [20].

Na situação apresentada no diagrama, resfria-se o líquido em duas taxas distintas até a solidificação do vidro, o vidro rapidamente resfriado apresenta maior entalpia ao final do processo por não ter tempo para uma maior organização estrutural. O vidro mais lentamente resfriado teve mais tempo para uma organização estrutural e resultando em uma menor entalpia, entretanto superior à do material cristalino. O que se pode notar nos dois casos é a presença de uma faixa de temperatura entre o líquido super-resfriado e o sólido, essa faixa caracteriza a transição vítrea do material.

Por meio da extrapolação de retas nos intervalos do vidro no estado líquido super-resfriado e sólido das curvas de resfriamento é possível definir as temperaturas fictícias para os dois resfriamentos. No diagrama, definimos as temperaturas fictícias como T_{f1} e T_{f2} , para o vidro rapidamente resfriado e o mais lentamente resfriado, respectivamente. A temperatura de transição vítrea (T_g), nesse caso, é definida como a média do intervalo de T_{f1} e T_{f2} e é atribuída como a temperatura limite entre o estado sólido ou de viscoelasticidade (líquido super-resfriado) do vidro [20,22].

2.1.3 Teorias Estruturais de Formação dos Vidros

Como já mencionado os vidros são materiais de caráter amorfo, entretanto é notório a presença de um padrão estrutural de acordo com os compostos que formam o vidro. Na definição dos vidros proposta por Shelby, apresentada na tabela 1, esse fenômeno é contemplado ao afirmar que os vidros não possuem ordem estrutural a longo alcance. Nesse contexto inicia-se a busca por explicações sobre as estruturas dos vidros e como elas influem em suas propriedades.

Um dos trabalhos de maior influência é o de Zachariasen publicado em 1932, intitulado *The Atomic Arrangement In Glass* [24]. Esse estudo é um levantamento de pesquisas, (teorias de geometria molecular, da influência do raio atômico, dos números de coordenação) junto a dados experimentais de difrações de raio-X. O autor propõe a similaridade dos compostos na forma cristalina e amorfa. Para a teoria, os compostos se tratavam de vidros silicatos. Apesar da teoria ser amplamente utilizada para estudos

estruturais, ela tem como objetivo propor explicações sobre a tendência de formação de vidros para alguns óxidos.

Zachariasen utilizou das ideias de Goldschmidt, sobre a influência da razão entre os raios atômicos do oxigênio e do elemento que forma o óxido, e dos números de coordenação destes elementos para formular condições para a formação de vidro. As condições propostas, aplicadas a um vidro formado pelo óxido A_2O_3 , são: a) O número de átomos de oxigênio ligados ao elemento “A” deve ser pequeno; b) um átomo de oxigênio não pode ser ligado a mais de dois átomos “A”; c) os poliedros de oxigênios compartilham ligações por seus vértices e não faces; d) para as redes tridimensionais, os oxigênios dos poliedros devem se ligar por seus três vértices [20,24].

Essas “regras” de formação explicaram a formação vítrea de diversos óxidos, entretanto elas não podem ser admitidas como parâmetros para a possibilidade de formação vítrea. Os vidros teluretos, por exemplo, não seguem essas condições e podem formar vidro. Com a evolução instrumental, uma série de novas caracterizações espectroscópicas foram possíveis. Daí surgem novos modelos estruturais baseados em dados espectroscópicos. Entretanto esses modelos ainda são muitos recentes e requerem maior tempo de pesquisa para se consolidarem. Além disso as caracterizações espectroscópicas, são ideais em estrutura de maior ordem, assim nos materiais amorfos essa precisão analítica é contestável [20,25].

2.2 Vidro Teluretos

Os vidros teluretos são compostos por dióxido de telúrio (TeO_2) majoritariamente, entretanto o TeO_2 é um fraco formador vítreo devido à dificuldade de produção de vidros baseados somente nesse óxido. Por conta desta dificuldade de produção, os teluretos costumam ser combinados a outros compostos [5,26]. Os vidros teluretos tiveram destaque nas últimas décadas devido ao seu conjunto de propriedades. Apresentam uma faixa de transmitância do ultravioleta ao infravermelho (0,35-5,0 μm), resistência a corrosão superior quando comparado aos fluoretos [27], baixa energia de fônons ($\sim 750\text{ cm}^{-1}$) [7] e alto índice de refração (~ 2) [28].

O primeiro trabalho que reporta os vidros teluretos foi publicado por Brady em 1956 [29] e se tratava de um estudo estrutural de uma série de vidros teluretos com baixas concentrações de Li_2O . O estudo foi baseado na difração de raios-X destes vidros e avaliou a coordenação entre Te – O e a da distribuição radial dos elétrons nesta estrutura vítrea. Por meios dos resultados foi possível concluir que a coordenação do telúrio em relação ao oxigênio era similar ao que ocorria nos cristais, coordenação 6. Além disso Brady (1957) [30] conclui que a estrutura octaédrica dos vidros teluretos é formada por quatro oxigênios com a distância de 1,95 Å e dois com a distância 2,75 Å.

A técnica de difração de raios-X não fornecia dados consistentes sobre a estrutura devido à sobreposição de planos na estrutura. Então, em 1978, Neov et al [31], realizaram ensaios de difração de nêutrons em vidros binário $\text{TeO}_2 - \text{FeO}_2$ e identificou os grupos estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 . Esse conjunto de estruturas é apresentado na figura 2.

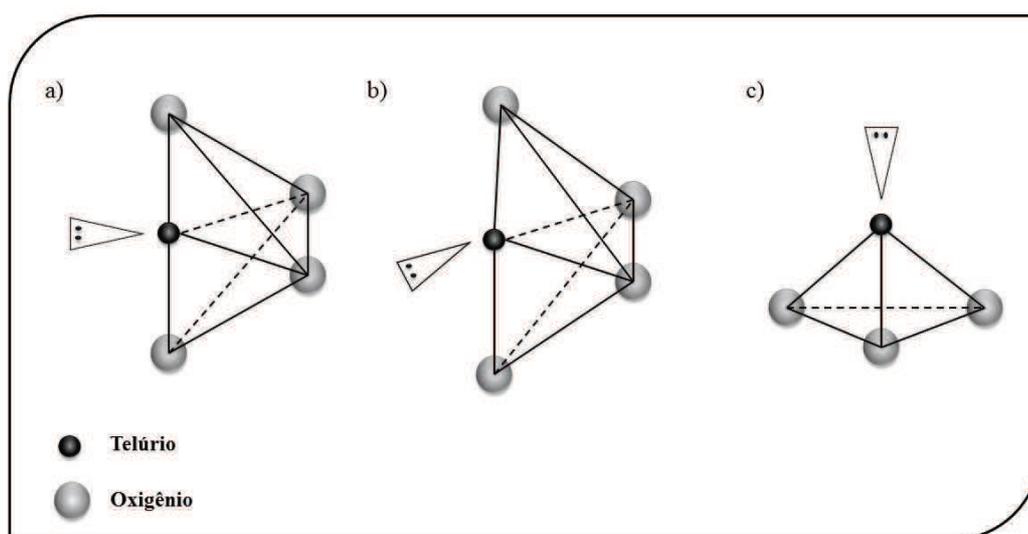


Figura 2. Ilustração dos grupos estruturais dos vidros teluretos, a) TeO_4 , b) TeO_{3+1} e c) TeO_3 [32].

A estrutura TeO_4 (figura 2a) apresenta geometria bipirâmide trigonal e se encontra de forma majoritária em vidros com alta concentração de TeO_2 em sua composição. Com a adição de outros óxidos parte das estruturas TeO_4 mudam sua coordenação formando estruturas TeO_{3+1} (figura 2b), essas estruturas apresentam uma de suas ligações Te - O de

maior distância. A adição dos óxidos também pode converter as estruturas para TeO_3 (figura 2c), estruturas de geometria pirâmide trigonal [31].

Após esses trabalhos uma série de estudos avaliaram as propriedades térmicas, ópticas, dielétricas e estruturais destes materiais. E estes trabalhos apontaram a potencialidade tecnológica desta matriz vítrea na produção de fibras ópticas, guias de onda, lasers de estado sólido, vitrocerâmicas, *leds* para displays, sensores de pressão, dentre outras aplicações. Essas possibilidades de aplicação incluiu esses vidros na classe dos *new glasses*, vidros que apresentam propriedades fundamentais para o desenvolvimento na área dos dispositivos optoeletrônicos, multimídias e energéticos [28].

2.3 Vidros Boratos

O estudo dos vidros boratos, inicialmente, teve como objetivo compreender um fenômeno de conversão estrutural conhecido como anomalia do boro. Entretanto esses materiais apresentam diversas propriedades, como alta resistência mecânica, ampla janela de transmitância óptica, boa solubilidade de dopante, baixo ponto de fusão, quando comparado aos silicatos [33].

A estrutura dos vidros boratos, constituídos integralmente por boro, pode ser formada por diversas unidades estruturais, entretanto a unidade principal da rede é a unidade BO_3 . A adição de óxidos alcalinos favorece a conversão das unidades BO_3 em BO_4 [34]. A conversão de unidades BO_3 para BO_4 , mediante a adição de um óxido alcalino, não apresenta um comportamento linear, pois a partir de uma certa concentração de óxido alcalino ocorre a conversão das unidades BO_4 em BO_3 . Esse comportamento é característico da já citada anomalia do boro [3,20].

Com as unidades BO_3 e BO_4 , os boratos podem apresentar uma variedade de estruturas estáveis como diborato, triborato, pentaborato, ortoborato, piroborato, anel de metaborato [35], os anéis boroxol [36], dentre outras. Estas unidades são oriundas da adição de óxido alcalino e são produtos da conversão das unidades BO_4 em BO_3 após a anomalia do boro. A figura 3 mostra as estruturas de boratos advindas das unidades BO_3 e BO_4 .

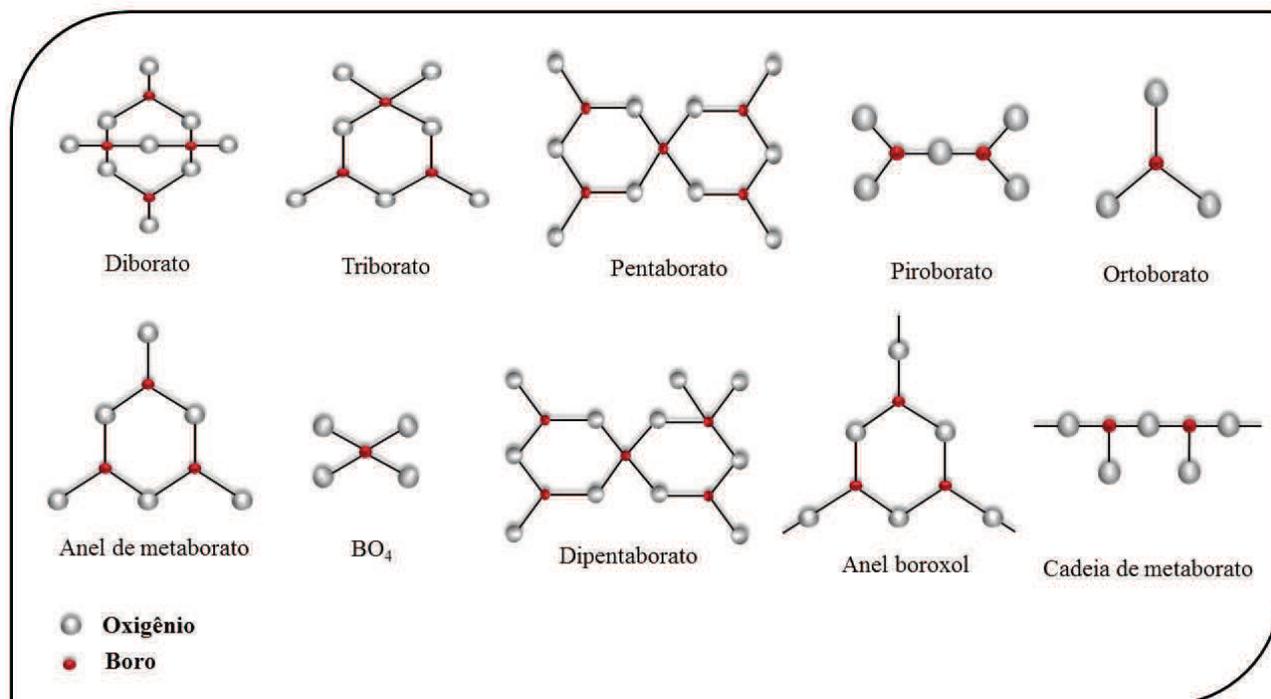


Figura 3. Ilustrações das estruturas dos vidros boratos [35].

2.4 Boroteluretos

A dificuldade na síntese dos vidros formados integralmente de TeO_2 e a busca por sanar as deficiências dos vidros boratos e teluretos, são justificativas para o interesse nos vidros boroteluretos. Esses vidros apresentam características intermediárias de seus formadores. A seguir apresentaremos alguns estudos que avaliaram as propriedades dos vidros boroteluretos.

A facilidade de formação vítrea é uma característica deste vidro binário e foi estudada inicialmente por Bürguer et al (1984) [37], em um estudo sobre a imiscibilidade de uma série de boroteluretos. No estudo trinta vidros boroteluretos de diversas composições foram produzidos. Com os resultados das análises térmicas diferenciais (DTA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) desses materiais, foram construídos diagramas de fase. Esse estudo indicou uma zona miscibilidade de TeO_2 e B_2O_3 nas composições entre 3,9 a 73,6 % mol de TeO_2 , na temperatura de 873 K.

A estrutura dos vidros boroteluretos é formada por uma combinação dos grupos estruturais dos vidros teluretos e boratos. A proporção desses grupos é diretamente relacionada à composição do vidro. Com o aumento da concentração de B_2O_3 na composição dos vidros, a estrutura tende a apresentar uma maior proporção dos grupos BO_4 e TeO_3 . Esse mecanismo de conversão é explicado pela conversão das unidades TeO_4 para unidades TeO_3 , aumentando os oxigênios não ligados (NBO's) que favorecem a presença de BO_4 [35,38].

Um dos estudos precursores das propriedades ópticas dos vidros boroteluretos foi realizado por Bürguer et al. (1985) [39]. Os pesquisadores produziram uma série de vidros teluretos com diversos óxidos. Dentre as composições um borotelureto foi produzido. As propriedades ópticas (transmitância e índice de refração) foram caracterizadas. O vidro borotelureto de composição $75,1TeO_2 - 24,9B_2O_3$ apresentou uma ampla janela de transmitância óptica, no intervalo de 400 a 2200 nm e apresentou alto índice de refração ~ 2 . Nos espectros de transmitância foi verificado uma forte absorção em ~ 3000 nm referente à presença de grupos OH^- .

Sabry e El-Samanoudy (1995) [40], estudaram a condutividade elétrica, além de propriedades ópticas e espectrais de vidros boroteluretos. A série vítrea seguia a composição $(100-x)TeO_2 - xB_2O_3$, $x=5, 10, 20, 25, 30$. Os autores realizaram medidas de resistividade elétrica em função da temperatura na série de vidros. Os resultados apresentaram uma maior condutividade elétrica com o aumento da temperatura. Os vidros com maior conteúdo de B_2O_3 em sua composição apresentaram maior resistência elétrica. Os pesquisadores atribuíram esse comportamento a maior condutividade do óxido de telúrio, devido ao par de elétrons livre nessa molécula.

As propriedades térmicas dos vidros boroteluretos, assim como de diversos materiais, estão diretamente relacionadas às composições dos vidros. Yardımcı et al (2010) [5] estudaram as propriedades térmicas, microestrutural e a cinética de cristalização de um sistema vítreo binário $(1-x)TeO_2 - xB_2O_3$, $x = 0,05$ a $0,4$. Os resultados de DTA apresentaram um aumento na T_g e na estabilidade térmica com o aumento do conteúdo de B_2O_3 . Os valores da energia de cristalização mostraram um pequeno aumento com a adição de B_2O_3 na composição dos vidros.

2.5 Terras raras

O grupo de elementos conhecidos como terras raras (TR) é formado, segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), pelos elementos da família 3B na tabela periódica, portanto por Escândio ($Z = 21$), Ítrio ($Z = 39$) e a série dos lantanídeos. Essa série conta com 15 elementos de número atômico entre 54 (Lantânio) a 71 (Lutécio) [41]. A configuração eletrônica dos TR, exceto para o Escândio e Ítrio, pode ser expressa na forma contraída pela configuração do gás nobre Xenônio (Xe) com o preenchimento da camada $4f$.

A série dos lantanídeos pode ser classificada como uma série de transição interna devido ao preenchimento sequencial da camada $4f$ ao longo da série, entretanto as camadas $5s$ e $6d$ são as mais externas. Essa configuração eletrônica gera o efeito de blindagem lantanídea destes íons. O fenômeno de blindagem ocorre quando uma camada interna de um átomo é preenchida e os elétrons dessa camada sofrem repulsão dos elétrons das camadas mais externas e são atraídos pelo núcleo o que contrai o raio atômico deste átomo.[42,43]

Os TR apresentam valências $2+$, $3+$ e $4+$, sendo a trivalente de maior estabilidade. Essa maior estabilidade é justificada por uma terceira energia de ionização mais baixa [42]. No estado trivalente os íons têm a camada de valência $4f^1$ a $4f^{14}$. Os íons TR^{3+} apresentam fortes e estreitas bandas de luminescência, oriundas de transições dos elétrons $4f$, quando incorporados a diversos hospedeiros. Devido ao fenômeno da blindagem lantanídea esses íons sofrem baixa influência das matrizes hospedeiras [44]. As configurações eletrônicas dos TR e de seus respectivos íons TR^{3+} , são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Configurações eletrônicas dos terras raras e seus íons trivalentes (TR³⁺)[42,45].

Elemento	Símbolo	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica de TR ³⁺
Escândio	Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]
Ítrio	Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²	[Kr]
Lantânio	La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe]
Cério	Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹
Praseodímio	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²
Neodímio	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³
Promécio	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴
Samário	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵
Európio	Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶
Gadolínio	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷
Térbio	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸
Disprósio	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹
Hólmio	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰
Érbio	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹
Túlio	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²
Itérbio	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³
Lutécio	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴

As transições que originam as bandas de luminescência nos TR³⁺ ocorrem por meio das transições dos elétrons da camada 4f - 4f. Entretanto essas transições são proibidas via dipolo elétrico, por violar o princípio da paridade [46]. Esse fenômeno só foi explicado em 1962 após o desenvolvimento do trabalho de Judd [47] e Ofelt [48], que foi designado de teoria Judd-Ofelt. Esses pesquisadores propuseram que as transições via dipolo elétrico eram possíveis devido à mistura dos estados 4f e 5d.

2.6 Érbio

Esse elemento químico de número atômico $Z = 68$ e massa atômica 167,26 u pertence à série dos lantanídeos, também conhecida como série dos terras raras, é simbolizado na tabela periódica por Er. Descoberto em 1842 por Monsander esse elemento, extraído principalmente do mineral Gadolinita, não é encontrado na natureza em sua forma anidra. O óxido de érbio (Er_2O_3) foi isolado com elevado grau de pureza em 1905. Sua forma iônica trivalente é a mais estável em condições ambientes, e apresenta bandas de absorção no ultravioleta, visível e infravermelho [45].

O íon Er^{3+} , possui a distribuição eletrônica $[\text{Xe}]4f^{11}$, emite em diversos comprimentos de onda e o tempo de vida destas emissões, na ordem μs - ms , torna esse íon atrativo à aplicações na área fotônica. Dentre as emissões, a que ocorre em torno de 1530 nm é a mais investigada por sua possível aplicação no sistema de transmissão de dados [2,49]. A emissão em ~ 1530 nm ocorre devido à transição dos elétrons do nível excitado, $^4\text{I}_{13/2}$, para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ [50]. Outra emissão deste íon, em ~ 2700 nm, tem despertado grande interesse científico nas últimas décadas, por sua possível aplicação em lasers na área médica [51]. Essa emissão no infravermelho é devido ao decaimento dos elétrons excitados do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ [52]. Duas emissões no visível ocorrem, em ~ 550 e 650 nm, devido ao decaimento dos elétrons excitados do nível $^4\text{S}_{3/2}$ e $^4\text{F}_{9/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Essas emissões têm aplicações em sensores de temperatura, lasers e *displays* [53]. A figura 4 mostra o diagrama de níveis de energia do érbio. A direita de cada estado excitado se encontra o comprimento de onda da absorção do estado fundamental até ele. A figura também apresenta, por meio das setas, as principais transições radiativas reportadas nos vidros [54,55].

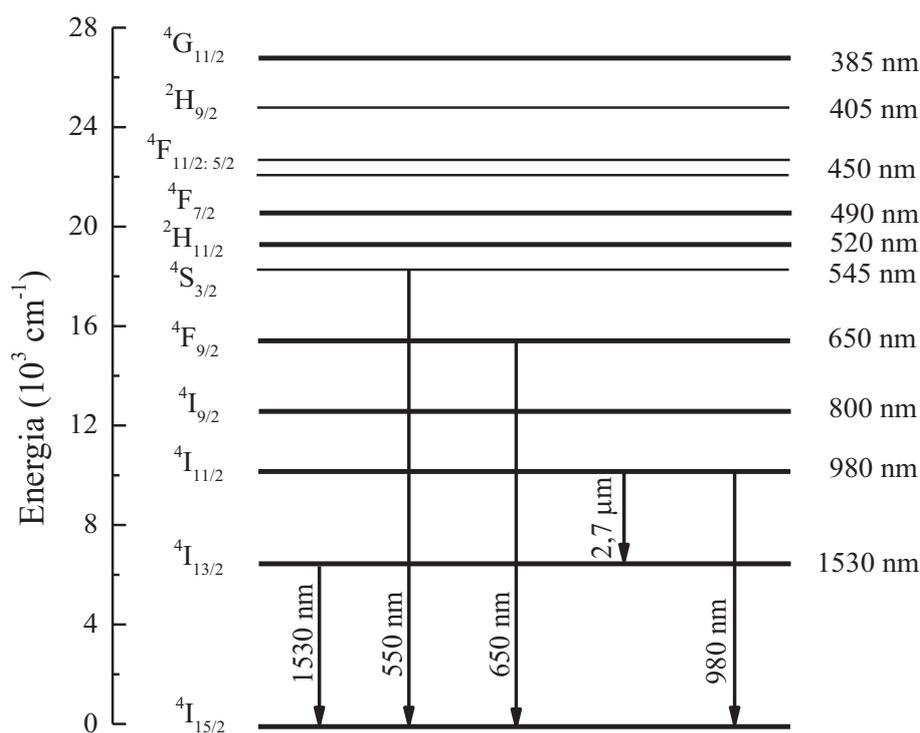


Figura 4. Diagrama simplificado dos níveis energia do íon Er³⁺ [55].

Ligado ao oxigênio, o íon érbio trivalente apresenta número de coordenação 6 e a geometria octaédrica. Nesse arranjo, o Er³⁺ ocupa o centro da estrutura e é rodeado por oxigênios. Esse arranjo junto a blindagem das camadas externas, 5d e 6s resultam na redução da força de campo da matriz hospedeira neste íon, garantindo pouca alteração nas propriedades espectroscópicas desse terra rara, independentemente da matriz em que é inserido [43].

2.7 Vidros dopados com érbio

Os estudos sobre os íons de TR érbio como dopante de materiais iniciou-se na aplicação desses materiais como meio ativo para *lasers* [56]. Um dos estudos precursores foi o de cristais de CaWO₄ dopados com íons Er³⁺ (1962), os pesquisadores verificaram uma forte emissão em ~1.6 μm [57]. Em 1965, Snitzer e Woodcock [58,59] realizaram uma pesquisa em vidros silicatos codopados com Er³⁺/Yb³⁺. Sob a excitação de uma lâmpada de

flash foi verificado uma intensa emissão em ~ 1540 nm, o tempo de vida dessa emissão foi de 14 ms.

Com desenvolvimento dos sistemas de transmissão de dados por meio de fibras ópticas, os estudos sobre vidros dopados com érbio foram direcionados para aplicações em amplificadores de sinal nestes sistemas. Esse maior direcionamento ocorreu por conta da emissão em ~ 1530 nm que é o comprimento de onda utilizado em grande parte dos sistemas de comunicação [2]. Assim, se iniciou uma série de estudos de vidros dopados com érbio, avaliando as propriedades espectroscópicas da emissão em ~ 1530 nm, além de parâmetros como estabilidade térmica, índice de refração, buscando novos materiais para amplificadores ópticos.

Snoeks, Kik e Polman [60] realizaram um estudo sobre a emissão em $\sim 1,5$ μm com seis vidros silicatos comerciais, três álcali-borosilicatos e três *sodalime*. Os vidros foram dopados com íons Er^{3+} e passaram por um tratamento térmico na temperatura de 600°C por uma hora. Além da emissão foi verificado a presença de grupos hidroxilas por meio de espectroscopia no infravermelho. Os resultados apresentaram uma grande influência da matriz hospedeira na intensidade da emissão em $\sim 1,5$ μm . Os vidros com maior concentração de OH^- apresentaram menores intensidade de emissão. Além disso, os autores verificaram que a concentração de íons Er^{3+} podem influenciar na fotoluminescência, por meio, da interação íon-íon.

Devido às desvantagens dos vidros silicatos, como a presença de hidroxilas, baixa solubilidade de dopante e alto ponto de fusão para a produção, diversos grupos vítreos têm sido investigados. Jiang et al. [61], desenvolveram uma série de vidros fosfatos dopados com érbio. Os pesquisadores avaliaram a durabilidade química das amostras em água destilada e em solução de NaNO_3 , os espectros de absorção e a luminescência em $\sim 1,5$ μm . Foi verificado uma boa durabilidade química dos vidros, devido à adição de outros óxidos na composição das amostras. As propriedades espectroscópicas indicaram uma grande potencialidade desses vidros para aplicações em amplificadores ópticos.

Em vidros bismuto-boratos dopados com érbio foi verificado uma redução da intensidade da emissão em ~ 1530 nm com o aumento de óxido de bismuto na composição dos vidros. Os pesquisadores atribuíram esse comportamento à redução da energia de fônons da rede vítrea com o aumento de Bi_2O_3 . Além disso, ocorreu um aumento no tempo de vida

nas amostras com maior concentração de Bi_2O_3 . E por meio dos parâmetros de Judd-Ofelt verificaram que a amostra de maior conteúdo de Bi_2O_3 é a de maior eficiência quântica [62].

A necessidade de vidros com baixo ponto de fusão, alta solubilidade de dopantes e alta energia de fônons, levou a investigações de diversos vidros óxidos. Diversos sistemas vítreos que combinam essas propriedades foram desenvolvidos, dentre eles temos os boroteluretos. Yanmin, et al. [63] realizaram um estudo sobre a influência da concentração de B_2O_3 nas propriedades ópticas relacionadas a emissão do íon Er^{3+} . Os vidros seguiam o sistema de composição, $x\text{B}_2\text{O}_3 - (80-x)\text{TeO}_2 - 10\text{ZnO} - 10\text{Na}_2\text{O} - 0,5 \text{Er}_2\text{O}_3$, $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80$. A substituição de TeO_2 por B_2O_3 resultou na redução do índice de refração e tempo de vida. A intensidade de emissão em ~ 1530 nm aumentou nas amostras de maior conteúdo de B_2O_3 , devido ao aumento da probabilidade de decaimento não radiativo nos níveis ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$.

Além da emissão em ~ 1530 nm, as emissões em ~ 550 nm e em ~ 2700 nm dos íons Er^{3+} têm atraído investigadores. A emissão no visível (~ 550 nm) tem aplicações em lasers, displays e sensores térmicos [64]. Essa emissão, sob excitação em ~ 980 nm ocorre devido a um processo de transferência de energia conhecido como *upconversion*. A matriz na qual o íon é inserido influencia na probabilidade de ocorrência desse fenômeno. Isso foi verificado em um estudo de vidros germanato-borato dopados com Er^{3+} , com o aumento do conteúdo de boro, e conseqüentemente, da energia de fônons da rede, a intensidade de emissão em ~ 550 nm reduziu [65]. A emissão ~ 550 nm sob excitação em ~ 980 nm também sofre influência da temperatura na qual o vidro é submetido. Em um estudo de vidros teluretos codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foi verificado uma redução da emissão ~ 550 nm com o aumento da temperatura [66].

A emissão dos íons Er^{3+} em ~ 2700 nm tem uma aplicabilidade nas áreas medicinal, militar e ambiental [52,67]. Essa emissão apresenta maior intensidade em vidros com baixa energia de fônons e que não possuem grande concentração de grupos OH^- , devido à forte absorção desse grupo em ~ 3000 nm. Um estudo da emissão em ~ 2700 nm de vidros fluoroteluretos em função da concentração de íons Er^{3+} apresentou um acréscimo na intensidade com o aumento da concentração de Er^{3+} . Esses vidros apresentaram taxas de decaimento radiativo entre os níveis ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ maiores que os apresentados em vidro fluoretos e germanatos [67].

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese das amostras

A série de vidros $\text{CaF}_2\text{-CaO-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ dopados com óxido de érbio foram sintetizados na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais, mais especificamente nos Laboratórios de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF). As amostras foram produzidas por método de fusão-resfriamento realizados em fornos de atmosfera a ar (Fornos Jung, mod. LF0061401). As composições das amostras estão apresentadas na Tabela 3, os vidros cálcio boroteluretos dopados com érbio serão nomeados Er:CaBTeX, em que X se refere a quantidade de óxido de telúrio da amostra em % mol.

Tabela 3. Composição da série de amostras Er:CaBTeX.

Amostras	TeO ₂		B ₂ O ₃		CaO		CaF ₂		Er ₂ O ₃	
	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa	%mol	%massa
Er:CaBTe10	10,00	21,17	54,00	48,71	25,90	19,26	10,00	10,35	0,10	0,51
Er:CaBTe16	16,00	31,45	50,40	42,23	23,50	16,23	10,00	9,62	0,10	0,47
Er:CaBTe22	22,00	40,37	46,80	36,60	21,10	13,61	10,00	8,98	0,10	0,44
Er:CaBTe30	30,00	50,57	42,00	30,17	17,90	10,60	10,00	8,25	0,10	0,40
Er:CaBTe50	50,00	70,03	30,00	17,91	9,90	4,87	10,00	6,85	0,10	0,34

Após a composição das amostras definidas, os valores foram convertidos para suas respectivas massas, admitindo a massa final definida para cada vidro. Os reagentes utilizados (marca Sigma Aldrich®) de alto grau de pureza (≥ 98), foram pesados em uma balança analítica Shimadzu mod. AUW220D (incerteza de $\pm 0,01$ mg). Antes do início do processo de fusão dos reagentes foi realizada a degaseificação do carbonato de cálcio (CaCO_3), esse procedimento é necessário para a obtenção do óxido de cálcio (CaO). Um fator de correção foi utilizado para que a conversão CaCO_3 em CaO ocorresse, respeitando a massa final previamente calculada. O óxido de cálcio convertido é misturado aos outros componentes em um cadinho de platina e levado ao forno para a fusão dos reagentes.

O material foi mantido em fusão por cerca de duas horas e as amostras foram vertidas em um molde de aço inoxidável, molde este previamente aquecido em temperaturas próximo à transição vítrea (T_g) das amostras. Em seguida, as mesmas foram levadas a um tratamento térmico de 4 horas para a retirada das tensões mecânicas geradas no processo, melhorando a resistência dos vidros produzidos. A figura 5 apresenta as fotos dos vidros Er:CaBTeX sintetizados.

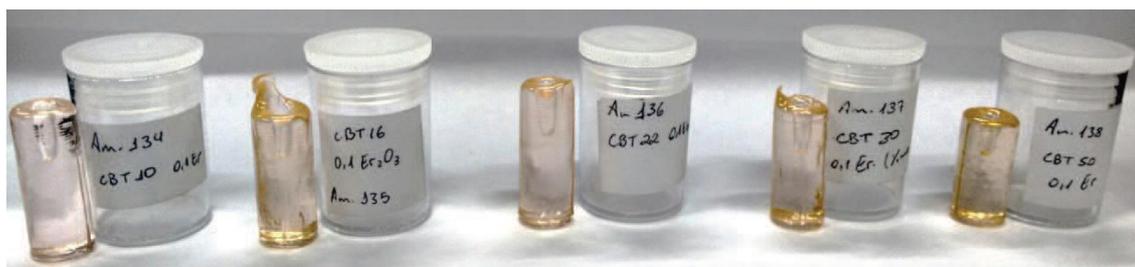


Figura 5. Foto dos vidros Er:CaBTeX.

3.2 Caracterizações estruturais

3.2.1 Difração de raios – X

A difração de Raios – X é uma técnica de caracterização estrutural de sólidos, amplamente utilizada no estudo de materiais cristalinos. Para os materiais amorfos, como os vidros, esse ensaio tem o objetivo de comprovar a ausência de fases cristalinas na estrutura. Para esta caracterização, os vidros foram pulverizados e analisados em um porta amostra de silício. O equipamento utilizado foi o difratômetro Rigaku Miniflex II, com tubo de Cobre, radiação $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A faixa de varredura foi de 2 a 80° (2θ), com passo de $0,04^\circ/2 \text{ s}$. Todas as análises ocorreram em condições ambientes e foram realizadas no Laboratório de Difração de raios – X (LDRX).

3.2.2 Densidade volumétrica e Volume molar

As medidas de densidade dos vidros foram realizadas pelo método baseado no princípio de Arquimedes. Este método consiste na relação entre o peso de cada amostra em ar e imerso em um líquido, para o experimento foi utilizado água destilada. Além destas duas

variáveis, a densidade do líquido de imersão também é necessária [8]. A equação 1 apresenta a relação entre as variáveis citadas.

$$\rho_{amostra} = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (\text{Eq. 1})$$

Em que, P_{ar} é a massa da amostra em ar, $P_{\acute{a}gua}$ a massa da amostra submersa no líquido (água), $\rho_{\acute{a}gua}$ é densidade do líquido de imersão na temperatura em que ocorreu a medida e $\rho_{amostra}$ a densidade da amostra em questão. Para as medidas das massas foi utilizado uma balança analítica da marca Shimadzu mod. AUW220D (incerteza de $\pm 0,01$ mg). Para a aferição da temperatura do líquido de imersão foi realizada com um termômetro convencional (mercúrio). As medidas foram realizadas em condições ambientes no LEOF II. Por meio dos resultados de densidade volumétrica e massa molar dos vidros (M), foram calculados os volumes molares das amostras. Os cálculos seguiram a equação 2 [68].

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (\text{Eq.2})$$

Além do volume molar, a distância interiônica dos íons Er^{3+} foi calculada. Para o cálculo da distância interiônica seguimos a equação 3 [13].

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad (\text{Eq.3})$$

Em que, d é a distância Interiônica e N representa o número de íons Er^{3+} por cm^3 , para o cálculo do número de íons por cm^3 , seguimos a referência [43].

3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fundamental na caracterização de grupos estruturais de diversos materiais. Essa técnica se baseia na interação entre as ondas eletromagnéticas e a matéria, por meio dos modos vibracionais de grupos estruturais. Os fenômenos desta interação são os espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes) exemplificados nos diagramas de energia da figura 6.

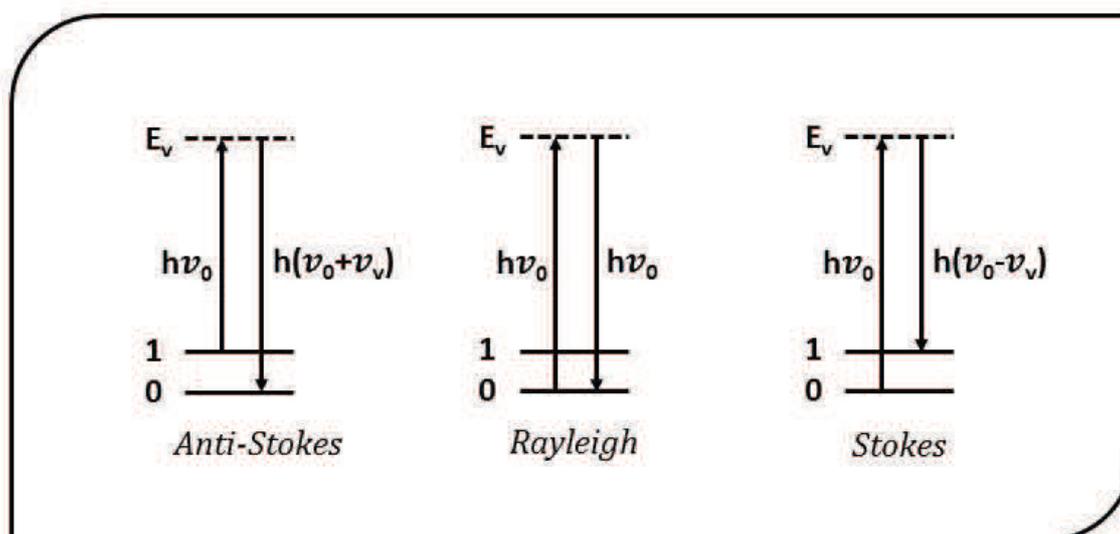


Figura 6. Ilustração esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes) [69].

No espalhamento Rayleigh os fótons (com energia $h\nu_0$) incidem no material e o excitam suas unidades estruturais ao estado virtual (E_v) e ao retornar para o estado inicial liberam a mesma quantidade de energia que a incidida. No espalhamento Raman a luz espalhada pode ter menor (Stokes) ou maior (anti-Stokes) energia que a inicial. No espalhamento Raman Stokes o material absorve a energia dos fótons incididos excitando as unidades estruturais para E_v e ao retornar para o estado inicial, parte da energia é utilizada para causar vibrações em suas moléculas, emitindo fótons de menor energia ($h(\nu_0 - \nu_v)$). No espalhamento anti-Stokes o material está em um estado energético acima do inicial e ao receber a incidência dos fótons excita os elétrons para (E_v), ao retornar para o estado inicial é emitido fótons com energia maior que a incidida inicialmente ($h(\nu_0 + \nu_v)$) [69,70].

Para as medidas dos espectros Raman foi utilizado o espectrômetro Micro Raman marca Bruker, mod. Senterra com laser de excitação em 633 nm, equipado com um microscópico com objetivas de 20X, 50X e 100X, e o sinal é detectado por uma câmera CCD refrigerada. Os espectros coletados foram na faixa de 200 a 2200 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.2.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho assim como a espectroscopia Raman, é uma técnica aplicada para estudos estruturais dos materiais. Entretanto essa técnica avalia a absorção ou a transmissão das ondas, no IR, após a interação com o material e não o espalhamento inelástico utilizado na espectroscopia Raman. A absorção de parte da energia das ondas ocorre por meio da presença de dipolos elétricos nas moléculas que constituem o material. Esses dipolos elétricos ao entrarem em contato com o campo elétrico da onda vibram alterando a energia da onda após a interação com o material. A necessidade da presença de dipolos elétricos na estrutura do material é uma das principais limitações da espectroscopia no infravermelho [69,71].

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que utiliza do fenômeno da interferometria para analisar de maneira mais rápida e em uma ampla faixa de números de onda. O sinal coletado pela interferometria é tratado matematicamente pela transformada de Fourier que tem como resultado o espectro de FTIR [71].

Os espectros do FTIR foram medidos por refletância total atenuada (ATR), nesse método os vidros em pó foram submetidos a uma temperatura de 180°C por cinco horas para remover água adsorvida. Em seguida, as amostras foram submetidas as medidas, o equipamento empregado foi o espectrômetro Bruker mod. Vertex 70V acoplado a um acessório para as medidas por ATR. As medidas foram realizadas no intervalo de 400 a 2200 cm^{-1} com uma acumulação por segundo, sendo ao total 128 acumulações. As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

3.3 Caracterizações Térmicas

3.3.1 Análise Térmica e Diferencial (DTA)

Esta caracterização térmica tem o objetivo verificar as propriedades dos vidros em função da temperatura. Um dos principais parâmetros identificados é a temperatura de transição vítrea (T_g), característica dos materiais vítreos. Além disso, outros parâmetros

podem ser estudados, como temperatura do início da cristalização (T_x), temperatura de pico de cristalização (T_p) e temperatura de fusão (T_m). A técnica utilizada, Análise térmica diferencial, DTA, se baseia na variação da temperatura da amostra em relação a uma referência em função de uma temperatura. A taxa de aquecimento nesse processo é linear e constante [72].

A definição dos parâmetros de identificação da T_g , T_x , além da taxa de aquecimento são critérios do experimentador [73]. Nesse trabalho a definição da T_g e T_x seguiram a metodologia apresentada na figura 7. A T_g foi definida pelo primeiro evento endotérmico, traçando duas retas tangenciais e definido a temperatura do fenômeno na intersecção entre as retas, o detalhe da figura 7 dá detalhes desse tratamento. A T_x foi definida a partir do início do primeiro pico exotérmico e seu tratamento também se baseia em retas tangenciais à curva de DTA.

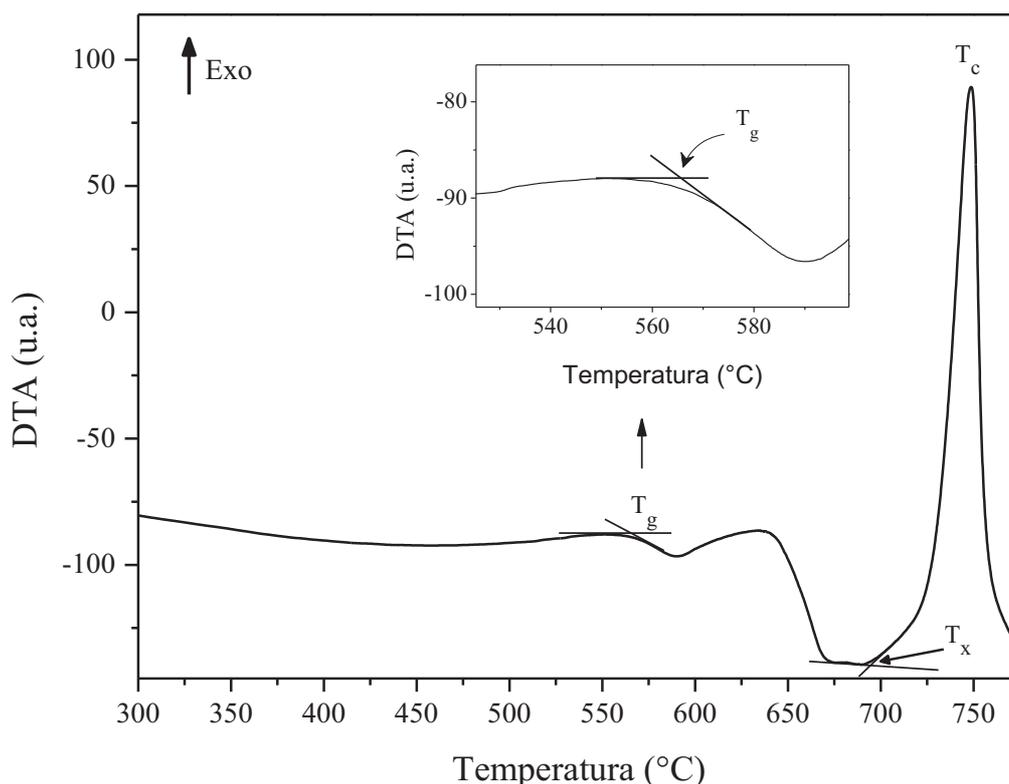


Figura 7. Curva de DTA para o vidro Er:CaBTe16 mostrando a T_g , T_x e T_p . Taxa de aquecimento 10°C/min.

O detalhe apresenta com maior detalhe como foi definido a T_g dos vidros.

A análise de DTA foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas (LAT), o equipamento utilizado foi um Shimadzu Instruments DTG-60. Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de Nitrogênio, 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10°C. min⁻¹ até a temperatura de 900°C. Foram utilizados cadinhos de platina para o experimento e a massa de cada amostra foi de aproximadamente 40 mg.

3.3.2 Calor Específico (c_p)

O calor específico é definido como a quantidade de calor necessária para elevar uma unidade de temperatura de uma unidade de massa do material. No Sistema Internacional de Medidas (SI) esta propriedade é expressa em (J/Kg.K). O calor absorvido pelo material é convertido em energia cinética e térmica promovendo a elevação da temperatura. A caracterização do calor específico dos vidros pode investigar a estrutura, energia de fônons e temperatura de transição vítrea (T_g) [74].

Os ensaios para determinação do calor específico foram realizados na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM), mais precisamente no LEOF I. Para o experimento, foi utilizado um calorímetro de relaxação térmica construído no grupo de pesquisa LEOF, pelos Professores Dr. Marcio José Barboza e Dr. Alysson Steimacher. A figura abaixo ilustra o calorímetro e seus componentes, os detalhes da montagem de um modelo de calorímetro similar ao utilizado estão disponíveis na tese de doutorado do Prof. Dr. Alysson Steimacher, apêndice D [73].

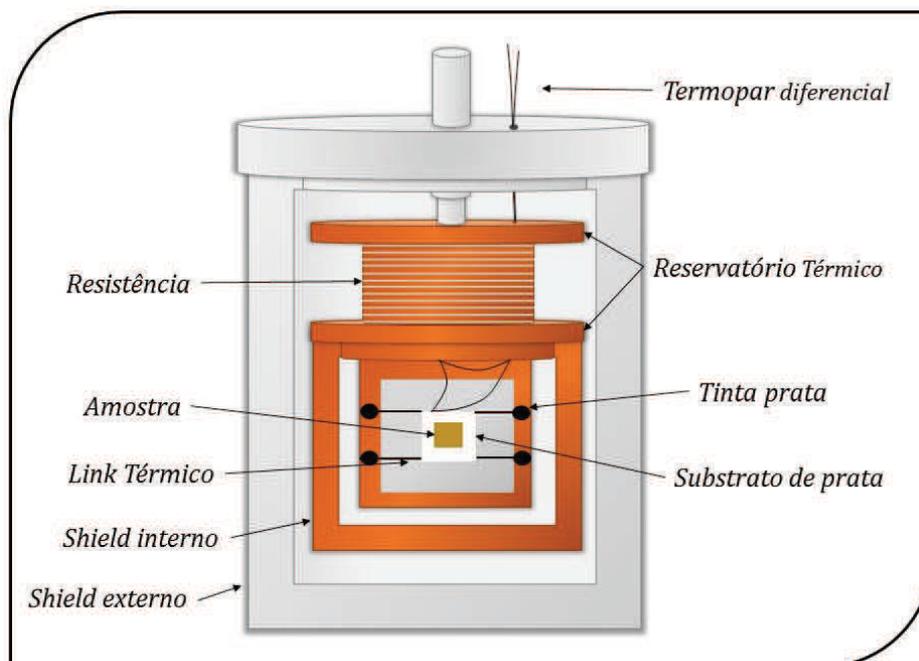


Figura 8. Ilustração do Calorímetro de relaxação térmica utilizado nas medidas de calor específico (c_p) [73].

Nas medidas, fatias de 1 mm de espessura de cada amostra e de massa ~40 mg foram acopladas ao substrato do calorímetro com uma quantidade de pasta térmica para melhorar o contato térmico. Um laser de diodo Z-Laser Optoelektronik, mod. Z10M18S-F-635-PE, potência de 10 mW e comprimento de onda de 635 nm, foi utilizado para criar uma diferença de temperatura entre o substrato + amostra e o reservatório térmico. Essa variação é medida por meio de um termopar diferencial ligado a um nanovoltímetro Keithley mod. 2182. Para controlar e medir a temperatura do reservatório térmico foi utilizado um controlador de temperatura Lakeshore, modelo 336. Todo o processo é controlado pelo microcomputador por meio de uma interface do tipo GPIB. A figura 9 ilustra o sistema experimental utilizado nas medidas de calor específico.

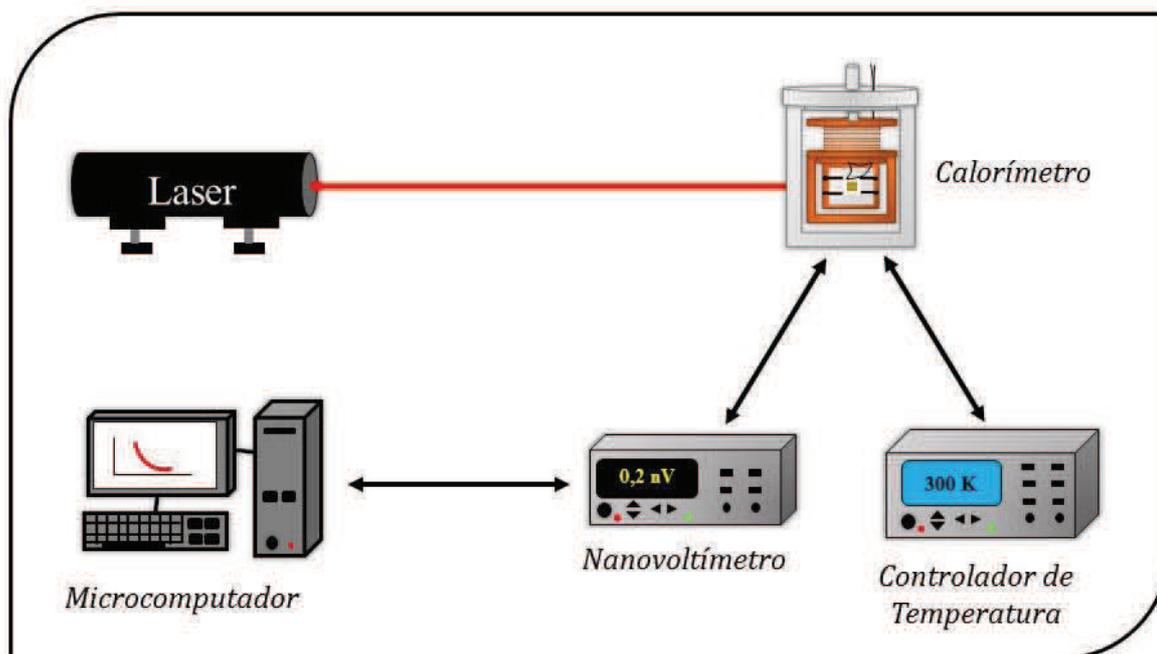


Figura 9. Sistema experimental das medidas de calor específico por um calorímetro de relaxação térmica.

As variações térmicas são expressas em função do tempo em curvas exponenciais, por meio dessas curvas é possível mensurar o calor específico do material. Todos os experimentos ocorreram em 300 K e para cada amostra foram coletadas 8 curvas de relaxação térmica, o calor específico foi calculado da média destas curvas. Maiores detalhes sobre o cálculo do calor específico por meio das curvas e calibração do sistema estão disponíveis nas Referências [73,75].

3.4 Caracterizações Ópticas

3.4.1 Polimento óptico

As amostras foram cortadas, com o auxílio de uma cortadeira com serra diamantada, em fatias de espessura ~ 3 mm e receberam um polimento em suas faces, a fim reduzir as perdas por espalhamento, otimizando a transmissão da luz, necessária para espectrometria de absorção. O polimento consiste na redução das falhas superficiais por meio de materiais abrasivos, lixas, pastas e etc. O procedimento foi realizado com uma politriz Pantec mod. POLIPAN-U, lixas de diversas granulometrias e pasta diamantada para polimento. Além de reduzir as imperfeições superficiais o polimento visa uma maior planicidade das faces, devido a sua influência em diversos ensaios ópticos, como

luminescência e cálculo do índice de refração pelo método do ângulo de Brewster. As fotos das fatias polidas estão apresentadas na figura 10.



Figura 10. Foto das fatias polidas da série Er:CaBTeX.

3.4.2 Índice de refração

O fenômeno da refração ocorre com a propagação da luz através de meios distintos. A incidência da luz de um meio a outro ocasiona um desvio no ângulo de propagação e é atribuído à variação da velocidade da luz nos meios. A lei de Snell (equação 4) sistematizou o fenômeno da refração, em que, θ é o ângulo de propagação da luz em relação ao plano de incidência e n é o índice de refração do meio [76].

$$n_1 \text{sen} \theta_1 = n_2 \text{sen} \theta_2 \quad (\text{Eq.4})$$

O índice de refração da série de vidros Er:CaBTeX foi calculado por meio das medidas do ângulo de polarização ou de Brewster (θ_i), ângulo em que a reflexão da luz polarizada π é nula [77]. Por meio da lei de Snell e considerando a propagação da luz incidente e refletida no ar, $n = 1$, admitimos que a tangente do ângulo de Brewster é igual ao índice de refração. A equação 5 apresenta a relação entre o ângulo de Brewster e o índice de refração [76,77].

$$n = \text{tg} \theta_i \quad (\text{Eq. 5})$$

Para as medidas do ângulo de Brewster incidimos um feixe de luz em um polarizador, feixe oriundo de um laser He-Ne Thorlabs, de comprimento de onda em 632,8 nm e potência 2 mW. A luz polarizada incidiu na amostra fixada em uma mesa giratória graduada, com escala de um grau. Para as medidas verificamos a intensidade das reflexões

com um fotodiodo e um microvoltímetro Keithley mod. 2100. A figura 11 ilustra o sistema experimental empregado nas medidas.

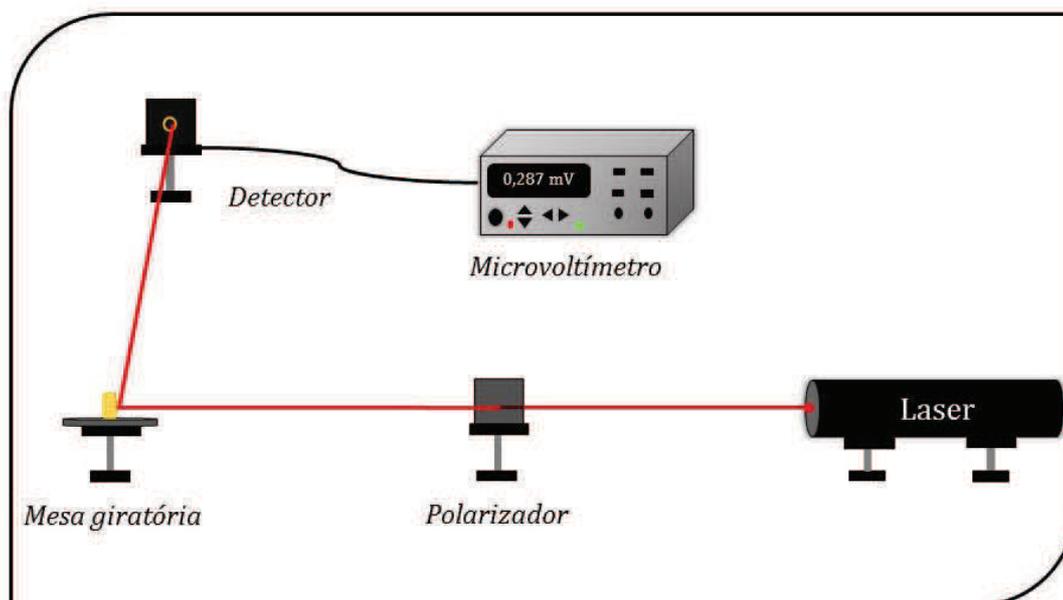


Figura 11. Esquema experimental utilizado para as medidas do ângulo de Brewster (θ_i) dos vidros Er:CaBTeX.

A partir do monitoramento da intensidade do feixe refletido em função do ângulo de incidência, foram identificados os ângulos de menor intensidade e calculado o índice de refração dos vidros. Todas as medidas foram realizadas no LEOF I.

Por meio dos resultados de densidade, volume molar e índice de refração calculamos a polarizabilidade eletrônica dos vidros. A polarizabilidade eletrônica é uma das principais características da interação radiação – matéria, e pode ser definida como a capacidade de distorção da nuvem eletrônica devido à presença de um campo elétrico \vec{E} [78]. É representada por uma unidade de volume, normalmente expressa por $\times 10^{-24} \text{ cm}^3$, nesse trabalho expressamos com a unidade equivalente, \AA^3 .

Para esses cálculos utilizamos a equação de Lorentz-Lorenz [79] (equação 6) e Clausius-Mossoti [80] (equação 7). Em que, n é o índice de refração, α_m é a polarizabilidade eletrônica molar, N_A o número de Avogadro, V_m se refere ao volume molar e R_m a refratividade molar.

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\alpha_m = \frac{3}{4\pi N_A} R_m \quad (\text{Eq. 7})$$

3.5 Caracterizações Espectroscópicas

3.5.1 Coeficiente de Absorção Óptica

O fenômeno da absorção de radiação dos materiais pode ser compreendido como a incidência de um quanta de energia que promova os elétrons deste material do nível fundamental para o nível excitado [81]. Durante esse processo a radiação que incide no material com intensidade I_0 é transmitida com intensidade I [82]. Essa variação de intensidade pode ser atribuída a diversos fenômenos da interação radiação - matéria, como processos de emissão, espalhamento, reflexão e aquecimento [81,82]. A relação entre as variações de intensidade é expressa na lei de *Lambert-Beer*, equação 8, em que x se refere a espessura do material e y o coeficiente de absorção, propriedade característica de cada material [81,82].

$$I = I_0 e^{-yx} \quad (\text{Eq. 8})$$

As fatias devidamente polidas das amostras da série Er:CaBTeX, com espessuras ~3 mm, foram submetidas ao ensaio de espectroscopia de absorção óptica em temperatura ambiente. Os espectros foram coletados com o Espectrofotômetro Shimadzu UV-3600, com o intervalo de 300 a 1700 nm, com passo de 1 nm. Para verificar a presença de hidroxilas livres realizamos medidas de absorção óptica dos vidros Er:CaBTe10, Er:CaBTe22 e Er:CaBTe50, as medidas foram realizadas no intervalo de 2600 a 3000 nm. Todos espectros foram normalizados pelas espessuras de cada fatia seguindo assim a lei de *Lambert-Beer* para o cálculo dos coeficientes de absorção. Os ensaios ocorreram no LEOF II.

3.5.2 Band Gap Óptico

O *band gap* óptico é definido como a energia mínima necessária para a transição dos elétrons da banda de valência para o primeiro nível da banda de condução [83]. Em materiais cristalinos e amorfos a energia de *band gap* óptico pode ser mensurada por meio do coeficiente de absorção óptica [84]. O *band gap* óptico é verificado na borda de absorção

em comprimentos de onda de alta energia. A interação de ondas eletromagnéticas com a nuvem eletrônica dos átomos constituintes do material acarreta em uma redução da velocidade de propagação da onda, dando origem ao fenômeno de refração do material. Com ondas de alta frequência, além da redução da velocidade de propagação da onda, os elétrons da nuvem eletrônica absorvem parte da energia da onda e transitam para o primeiro nível da banda de condução. Fatores como a covalência das ligações, presença de impurezas de íons metálicos e presença de NBO's acarretam na redução da energia de *band gap* óptico [83]. A equação 9 que relaciona o coeficiente de absorção com a energia de *band gap* óptico [85],

$$h\nu\alpha \sim (h\nu - E_g)^m \quad (\text{Eq. 9})$$

na qual, E_g representa a energia de *band gap* óptico, $h\nu$ é a energia do fóton, α é o coeficiente de absorção e m representa o tipo de transição dos elétrons, onde $m = 1/2$ é referente à transições permitidas diretas e $m = 2$ se refere à transições permitidas indiretas.

3.5.3 Luminescência e tempo de vida

A luminescência consiste na emissão de fótons por um íon devido à transição de seus elétrons de um nível mais excitado para um estado de menor energia [86,87]. Esse fenômeno ocorre nos terras raras com um tempo de transição dos estados, nomeado de tempo de vida, da ordem de nano, micro e milissegundos [44,86]. O decaimento dos elétrons pode ocorrer por meio de processos radiativos ou não-radiativos. No primeiro caso o elétron ao retornar ao estado fundamental emite um fóton. Nos processos não-radiativos o elétron ao retornar libera a energia vibrando a rede [86]. A facilidade da conversão da energia em vibração da rede, conhecida como fônons é característica de cada material [81] e influencia na luminescência e tempo de vida dos íons presentes no material.

As medidas de luminescências e tempo de vida da série de vidros cálcio boroteluretos dopadas com érbio, foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM). As análises foram realizadas em fatias de espessura de ~ 3 mm, com suas faces e bordas previamente polidas. A fonte de excitação utilizada foi um laser diodo de emissão 975 nm e potência de 1 W, para as medidas utilizamos 400mW. Nas medidas de luminescência, o feixe de laser incidiu na fatia, parte da luz foi

absorvida ocasionando emissões. A luz emitida foi modulada por um *chopper* (modulador mecânico) e focalizada em um monocromador Newport modelo 77780 com fendas de entrada e saída de 0,5 mm, os comprimentos de onda selecionados são detectados por um sensor InGaAs Newport acoplado ao monocromador. Um *lock-in* foi conectado ao sensor para coletar o sinal detectado e transmitir a um microcomputador. A faixa de detecção foi de 1400 a 1700 nm, a figura 12 apresenta o sistema utilizado para esta caracterização.

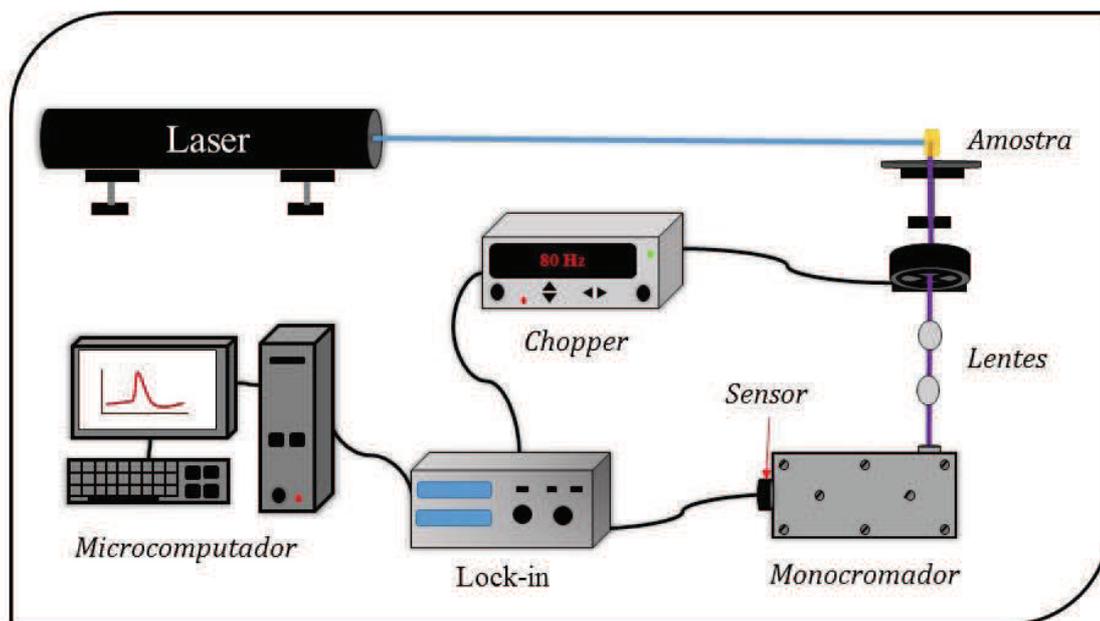


Figura 12. Esquema experimental para medidas de luminescência [55].

Para as medidas do tempo de vida da emissão em $\sim 1530 \text{ nm}$ (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) o sistema utilizado se assemelha ao das medidas de luminescência. Entretanto, o *chopper* foi posicionado no feixe de luz do laser modulando a incidência do laser na amostra. O lock-in foi substituído por um osciloscópio digital que coleta os dados da intensidade de emissão em função do tempo. O monocromador foi configurado para um comprimento onda referente ao centro da banda de emissão ($\sim 1530 \text{ nm}$). Os dados foram coletados como curvas de decaimento exponenciais simples. A figura 13 ilustra o esquema experimental utilizado.

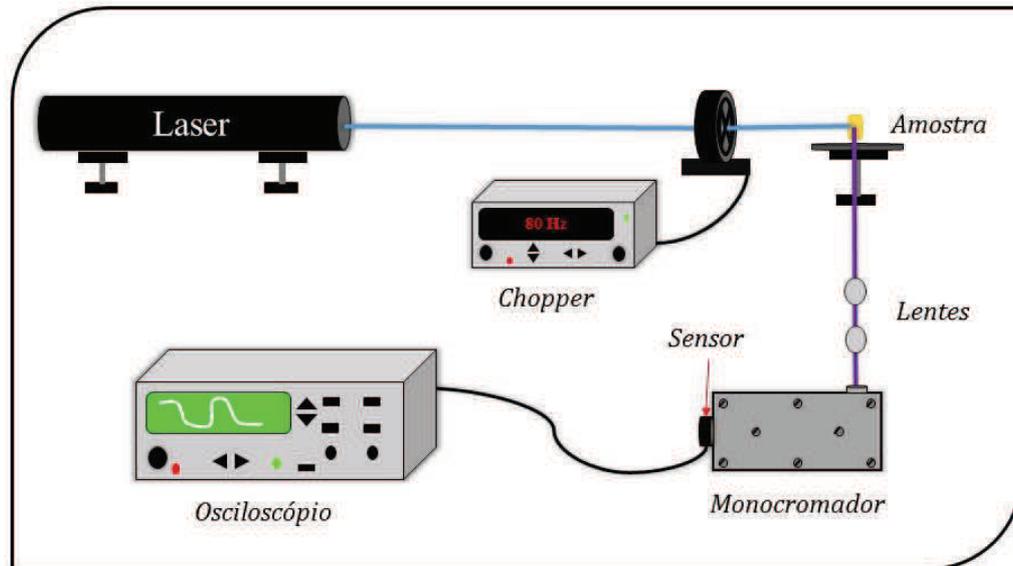


Figura 13. Sistema experimental para medidas de tempo de vida.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análises Estruturais

4.1.1 Difração de raios – X

Os vidros Er:CaBTeX, quando verificados a olho nu, não apresentaram a presença de fases cristalinas (cristalitos). Os resultados da difração de raios – X destes vidros, figura 14, não apresentam nenhum pico característico de cristalinidade. Isso ocorre devido à ausência de organização estrutural a longo alcance, comprovando o caráter amorfo de todas as amostras.

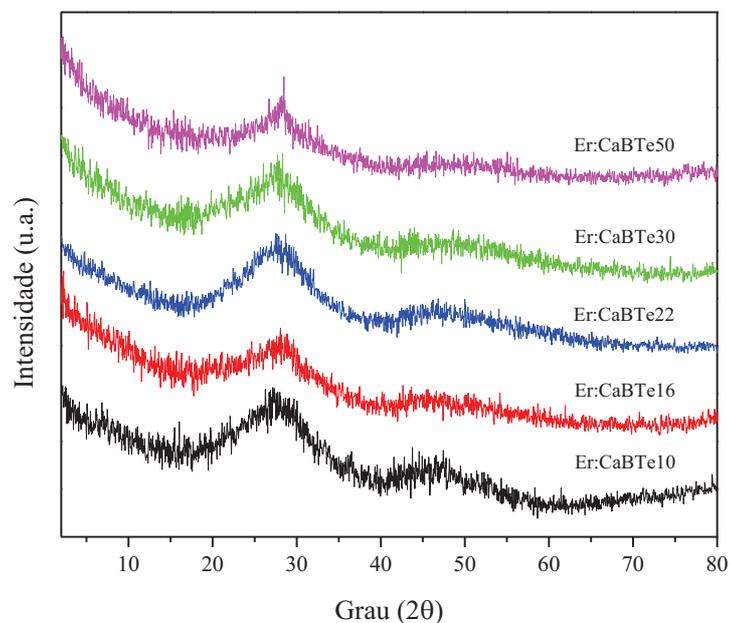


Figura 14. Difratogramas das amostras Er:CaBTeX.

Duas bandas, uma centrada em $2\theta = 28^\circ$ e a outra em $2\theta = 45^\circ$, estão presentes nos difratogramas. Padrões de difração de vidros boratos, já reportados, apresentam bandas centradas nestes mesmos ângulos [88,89]. Além disso, o padrão de difração dos vidros teluretos apresentam uma banda em $2\theta = \sim 28^\circ$ [90,91]. Assim, a substituição de B_2O_3 por TeO_2 acarretou na redução da intensidade da banda centrada em $2\theta = 45^\circ$.

4.1.2 Densidade volumétrica e volume molar

Os resultados de densidade volumétrica das amostras Er:CaBTeX (Figura 15), evidenciam um aumento linear da densidade com o acréscimo da concentração de TeO₂, na matriz vítrea. O aumento foi de 3,01 a 4,25 g/cm³, $\pm 0,03$ g/cm³. Os valores de volume molar também demonstraram um aumento em função da concentração de TeO₂ nas matrizes vítreas, aumento em torno de 7%.

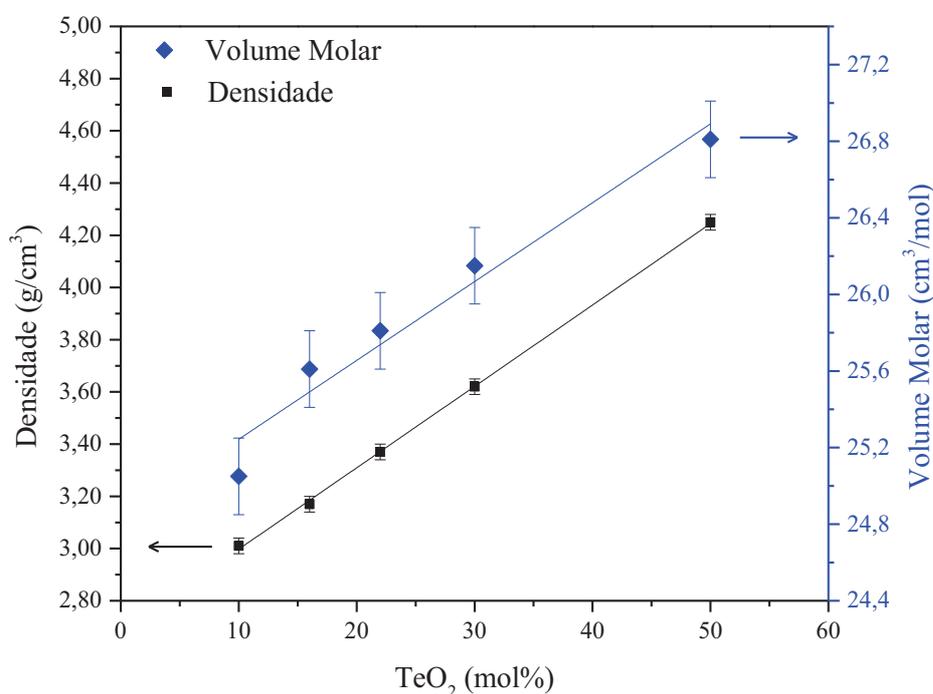


Figura 15. Densidade volumétrica e volume molar da série de amostras Er:CaBTeX em função da concentração de TeO₂.

A diferença significativa da massa molar do óxido de boro e de cálcio (69,62 g/mol e 56,08 g/mol, respectivamente) que são substituídos por óxido de telúrio (303,20 g/mol) é a principal justificativa para o comportamento do resultado de densidade. O aumento da densidade volumétrica com a substituição do B₂O₃ por TeO₂ em boroteluretos é notado nos trabalhos de Selvaraju (2012), série (69-x)B₂O₃ - xTeO₂ - 15MgO - 15K₂O - 1Er₂O₃ [92] e Mahershvaran (2011), composição (69-x)H₃BO₃ - xTeO₂ - 15MgCO₃ - 15K₂O - 1Sm₂O₃ [93]. O aumento do volume molar é associado ao aumento da massa molar dos vidros com

a substituição de B_2O_3 por TeO_2 , visto a proporcionalidade direta destas variáveis (equação 2).

4.1.3 Raman

Nos espectros Raman (Figura 16) foram identificadas sete bandas. As bandas foram nomeadas A ($\sim 310\text{ cm}^{-1}$), B ($\sim 465\text{ cm}^{-1}$), C ($\sim 680\text{ cm}^{-1}$), D ($\sim 760\text{ cm}^{-1}$), E (925 cm^{-1}), F (1200 a 1500 cm^{-1}) e G (1500 a 1900 cm^{-1}).

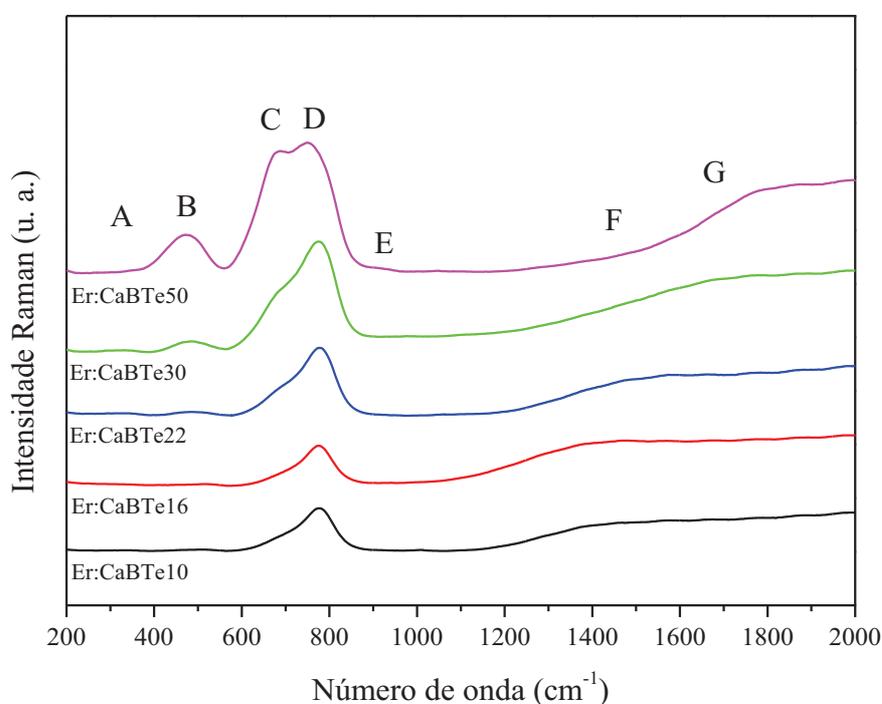


Figura 16. Espectros Raman dos vidros Er:CaBTeX.

As bandas de baixa intensidade A são referentes à vibrações do tipo estiramento de ligações Ca – O [94], bandas nesse número de onda em vidros boratos podem ser relacionadas a vibrações das ligações entre os íons TR's e oxigênio [95]. As bandas B são atribuídas à vibrações simétricas do torção das ligações Te – O em unidades TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 [35,96] e vibrações do tipo estiramento de ligações B – O – B em unidades BO_4 com NBO's [97]. As bandas C se referem às vibrações de bipirâmides trigonais TeO_4 [98]. As

bandas D se referem às vibrações do tipo estiramento das ligações de unidades TeO_4 [35], TeO_{3+1} , TeO_3 com NBO's [99] e vibrações de unidades BO_4 ligadas à anéis de boroxol [94]. O aumento de intensidade desta banda com a adição de TeO_2 pode ser relacionado à conversão de unidades estruturais BO_3 em BO_4 , esse comportamento já foi relatado por Burgüer et al. em um estudo de vidros boroteluretos [37]. Além da banda D, as bandas B e C apresentaram um aumento de intensidade com a inserção de TeO_2 na rede vítrea. Esse aumento de intensidade fica mais evidente com a deconvolução das bandas identificadas nos espectros Raman. A figura 17 apresenta os espectros Raman deconvoluídos dos vidros Er:CaBTe10, Er:CaBTe22 e Er:CaBTe50.

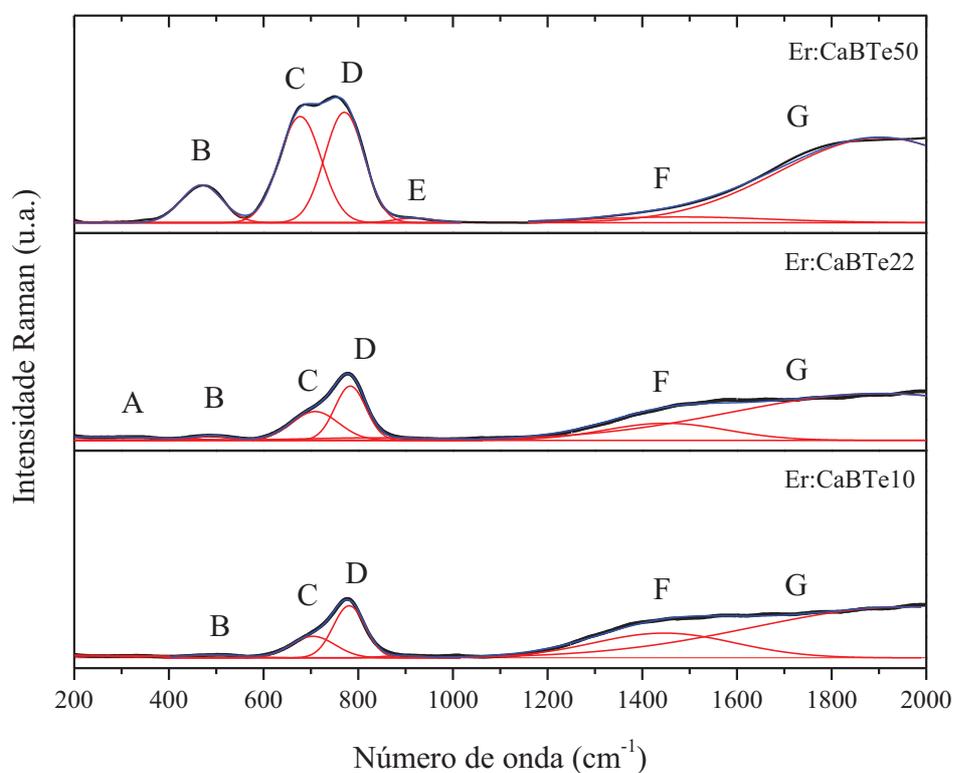


Figura 17. Espectros Raman deconvoluídos dos vidros Er:CaBTeX (X=10, 22 e 50 % mol).

Além de evidenciar o acréscimo da intensidade das bandas B, C e D, já comentadas, por meio das deconvoluções também é verificado uma redução da intensidade das bandas F com o acréscimo de TeO_2 à rede vítrea. As bandas F e G em vidros boratos se referem às vibrações de unidades B - O⁻ com NBO ligadas às estruturas piroboratos e a vibração de cadeias e anéis de metaboratos ($1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) [95]. A banda E localizada em $\sim 975\text{ cm}^{-1}$

aparece somente no espectro Raman do vidro Er:CaBTe50, bandas localizadas nessa região em vidros boratos se referem à vibração de grupos ortoboratos [100]. O surgimento desta banda com a redução da banda F sugere uma conversão de unidades piroboratos e metaboratos para ortoboratos, essa conversão aumenta os NBO's, visto que as estruturas ortoboratos apresentam três NBO's enquanto as estruturas metaboratos e piroboratos apresentam um e dois NBO's, respectivamente. Além, disso o acréscimo da intensidade das bandas D são indícios do aumento dos NBO's. A tabela 4 apresenta as posições das bandas identificadas, as posições já relatadas na literatura e as unidades estruturais relacionadas a essas bandas.

Tabela 4. Bandas observadas nos espectros Raman dos vidros Er:CaBTeX.

Banda	Número de onda observado (cm⁻¹)	Número de onda relatado (cm⁻¹)	Unidades estruturais	Ref.
A	~310	300-322	Estiramento Ca-O/TR-O	[94,95]
B	~465	400 – 500	Torção de Te – O em unidades TeO ₄ , TeO ₃₊₁ e TeO ₃	[35,96]
			Estiramento de B – O – B, em unidades BO ₄ com NBO	[97]
C	~680	650-670	Unidades TeO ₄	[98]
		730	Estiramento TeO ₄	[35]
D	~760	730	Estiramento TeO ₃ , TeO ₃₊₁ com NBO	[99]
		761-777	BO ₄ ligado a anéis de boroxol	[94]
E	~925	875-1000	Grupos ortoboratos	[100]
F	1200-1500	1200-1600	B - O ⁻ ligadas às estruturas piroboratos e cadeias e anéis de metaboratos com NBO	[95]
G	1500-1900			

4.1.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos vidros Er:CaBTeX (Figura 18) apresentam três vales bem definidos, esses vales foram nomeados de A ($530\text{-}800\text{ cm}^{-1}$), B ($820\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$) e C ($1180\text{-}1520\text{ cm}^{-1}$).

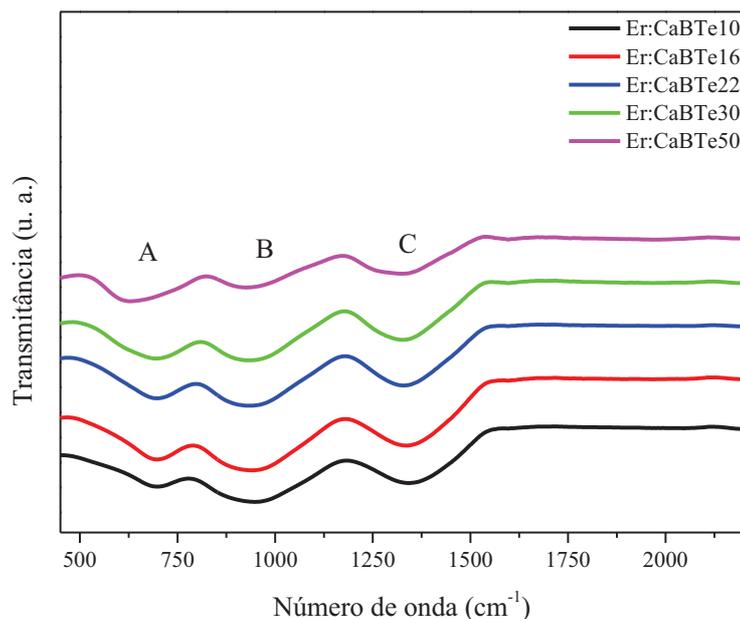


Figura 18. Espectros FTIR dos vidros Er:CaBTeX.

Os vales A são atribuídos a um conjunto de bandas que se referem às vibrações do tipo estiramento de bipirâmides trigonais TeO_4 com oxigênios ligados (BO) ($\sim 645\text{ cm}^{-1}$), de ligações Te – O em unidades trigonais TeO_3 com NBO's ($\sim 750\text{ cm}^{-1}$) [101] e de vibrações do tipo torção nas ligações B – O – B em unidades BO_3 ($\sim 794\text{ cm}^{-1}$) [102]. Os vales B são referentes aos modos de vibração do tipo estiramento das ligações B – O, de unidades BO_4 ($\sim 974\text{ cm}^{-1}$) [103]. Os vales C são atribuídos à um conjunto de três bandas localizadas em ~ 1183 , 1237 e 1400 cm^{-1} e se referem aos modos de vibração do tipo estiramento assimétrico das ligações B – O⁻, em unidades penta e piroboratos, ao estiramento de ligações B – O em anéis boroxol e estiramento das ligações B – O⁻ de unidades BO_3 em diversos grupos boroxol, respectivamente [104]. Esse conjunto de vales já foi reportado em um estudo de vidros boroteluretos que seguiam a composição: $(1-x)\text{TeO}_2 \cdot x\text{B}_2\text{O}_3$, $x = 0,3$ e $0,4$ [102].

O acréscimo de TeO_2 na composição dos vidros resultou em uma redução da intensidade dos vales B e C. O vale A apresentou um acréscimo na intensidade com o aumento de TeO_2 , o vidro Er:CaBTe50 apresenta a maior intensidade de absorbância no vale A. Esses resultados indicam um aumento de NBO's com o aumento de conteúdo de dióxido de telúrio nos vidros cálcio boroteluretos, comportamento já apresentado nos resultados de Raman. A energia de fônons dos vidros foi determinada por meio do número de onda de maior absorção [105]. Foi verificado um decréscimo da energia de fônons com o aumento de TeO_2 na composição dos vidros, reduzindo de 947 para 629 cm^{-1} . Esse comportamento é relacionado a substituição de B_2O_3 de energia de fônons $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ por TeO_2 que possui uma menor energia de fônons $\sim 750 \text{ cm}^{-1}$ [4,7]. A tabela 5 apresenta a posição das bandas do espectro de FTIR identificadas, a atribuição de cada banda e a energia de fônons dos vidros Er:CaBTeX.

Tabela 5. Posição das bandas (cm^{-1}) observadas nos espectros do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e energia de fônons dos vidros Er:CaBTeX.

Banda Observada (cm^{-1})	Unidades Estruturais	Ref.
530-800	Estiramento de unidades TeO_4	[101] [102]
	Estiramento Te – O em TeO_3 com NBO	
820-1175	Torção B – O – B em unidades BO_3	[103]
	Estiramento B – O em BO_4	
1180-1520	Estiramento assimétrico B – O ⁻ em penta e piroboratos	[104]
	Estiramento B – O em anéis boroxol	
	Estiramento B - O ⁻ em BO_3 de diversos grupos boroxol	
Amostra	Energia de Fônons (cm^{-1})	
Er:CaBTe10	947	
Er:CaBTe16	939	
Er:CaBTe22	933	
Er:CaBTe30	933	
Er:CaBTe50	629	

4.2 Análises Térmicas

4.2.1 DTA

Por meio dos dados de DTA, foram identificadas a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura do início de cristalização (T_x) dos vidros Er:CaBTeX. Além disso foi calculado o parâmetro de estabilidade térmica (ΔT), definido por Hrubý, obtido pela diferença entre T_x e T_g , [106].

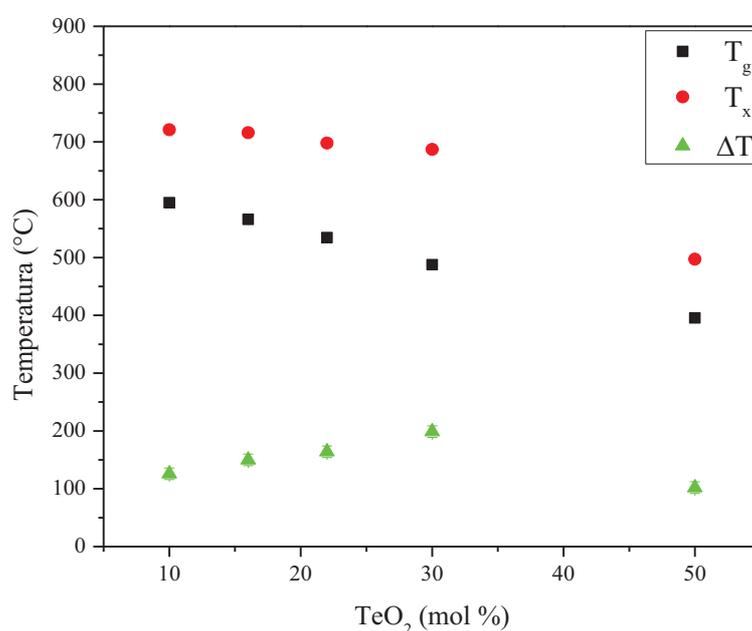


Figura 19. Temperatura de transição vítrea (T_g), Temperatura de início de cristalização (T_x) e estabilidade térmica (ΔT).

A figura 19 apresenta uma redução da temperatura de transição vítrea (T_g) com a adição de óxido de telúrio, a T_g reduziu de 595 para $395^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, referente às amostras Er:CaBTe10 e Er:CaBTe50, respectivamente. Essa redução é consequência da diferença da energia de ligação dos constituintes que são substituídos, o B_2O_3 , entalpia da ligação B-O de $808,8 \pm 20,9 \text{ kJ. mol}^{-1}$, é substituído por TeO_2 , entalpia da ligação Te-O de $376,1 \pm 20,9 \text{ kJ. mol}^{-1}$ [107].

Bürger et al, em dois de seus trabalhos sobre vidros teluretos em sistemas binários, verificou a redução da temperatura de transição vítrea com o aumento da concentração de TeO_2 , nos vidros de boroteluretos [37,39]. O parâmetro de estabilidade térmica (ΔT) na série de vidros Er:CaBTeX indicou a amostra de 30 % mol de TeO_2 como a de maior estabilidade. Uns dos fatores que podem ter acarretado esse resultado é baseado na redução significativa da T_x , reduzindo de $687^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ no vidro Er:CaBTe30 para $497^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ na amostra Er:CaBTe50. Essa redução pode ser relacionada a variação estrutural, grande conversão de BO_3 para BO_4 , visto que a estrutura está diretamente relacionada com a taxa de cristalização do vidro [106].

4.2.2 Calor Específico (c_p)

Por meio das curvas de relaxação térmica em função do tempo calculamos o calor específico dos vidros Er:CaBTeX. A figura 20 apresenta esses resultados em função da concentração de TeO_2 para cada amostra. O calor específico reduziu linearmente, $0,74 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, Er:CaBTe10, para $0,52 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, Er:CaBTe50 com a incerteza de $\pm 0,04 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

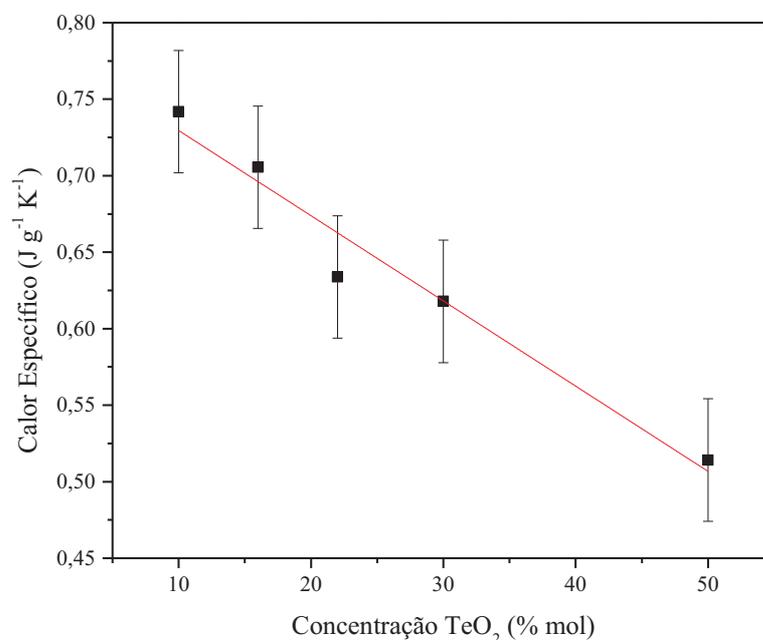


Figura 20. Calor específico dos vidros Er:CaBTeX em função da concentração de TeO_2 % mol.

A redução do calor específico com o aumento de concentração de TeO_2 nos vidros é justificada pela diferença da entalpia das ligações B-O e Te-O [107], como já foi mencionado no item anterior. A redução também está relacionada à redução no número átomos na estrutura, quando substituímos o B_2O_3 e CaO (7 átomos) por TeO_2 (3 átomos) temos um menor número de partículas para oscilar com a energia recebida [108]. Por tanto as partículas vibram mais intensamente e favorecem a redução do calor específico. Esse comportamento já foi reportado em alguns trabalhos. Kosuge et al (1998) sintetizou uma série de vidros $\text{K}_2\text{O}-\text{WO}_3-\text{TeO}_2$ [109], e verificou, por meio de resultados de DTA, um aumento do calor específico com a redução de TeO_2 na composição dos vidros.

4.3 Análises Ópticas e Espectroscópicas

4.3.1 Índice de Refração

Os valores das medidas de índice de refração das amostras Er:CaBTeX (Figura 21) apresentam um aumento linear, variação de 1,63 a 1,84, $\pm 0,02$, em torno de 13%. Esse acréscimo foi verificado com o aumento da concentração de TeO_2 nos vidros.

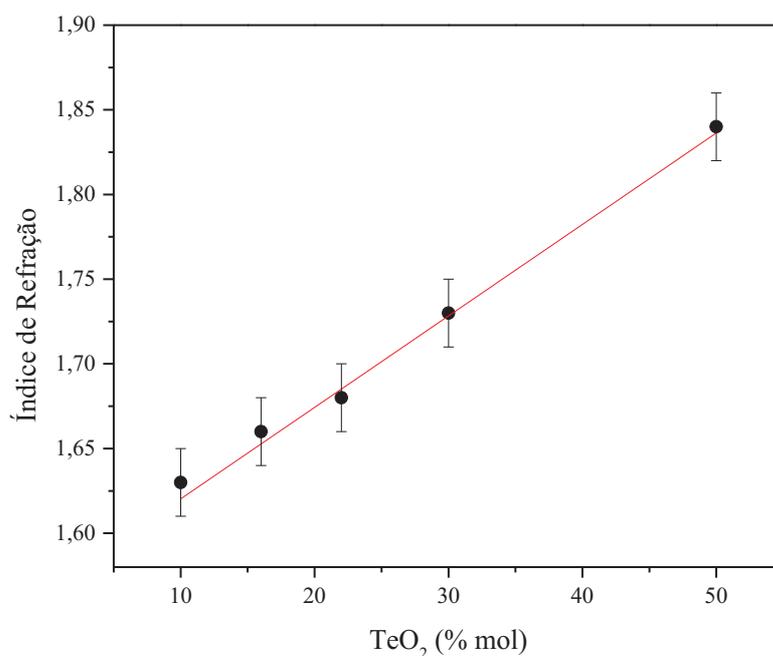


Figura 21. Índice de refração dos vidros Er:CaBTeX em função da concentração de TeO_2 .

O índice de refração é uma propriedade óptica que relaciona a interação da luz com o material no qual ela incide, portanto, implica diretamente na estrutura e composição deste material. Assim, a densidade e a polarizabilidade dos constituintes do vidro influenciam nessa propriedade [20].

A maior fração de TeO_2 na composição acarreta um aumento da densidade, como já relatado no tópico anterior. Esse acréscimo é uma das justificativas para o aumento do índice de refração em função do aumento da concentração de TeO_2 . Na literatura diversos trabalhos com o sistema vítreo boroteluretos relatam esse comportamento. Mahersvaran (2013), sistema de composição $(69 - x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 15\text{NaCO}_3 - 15\text{NaF} - 1 \text{Eu}_2\text{O}_3$ [110] e Paivani (2011), série vítrea de composição $(50 - x) \text{CdO} - x\text{TeO}_2 - 50\text{B}_2\text{O}_3$ [111], constataram um aumento na densidade e conseqüentemente no índice de refração com o acréscimo da concentração de TeO_2 .

4.3.2 Polarizabilidade eletrônica

Os resultados de polarizabilidade eletrônica estão expressos na figura 22 e apresentaram um aumento com o acréscimo da proporção de TeO_2 nos vidros, variando de $3,53 \text{ \AA}^3$ para $4,71 \text{ \AA}^3, \pm 0,04$.

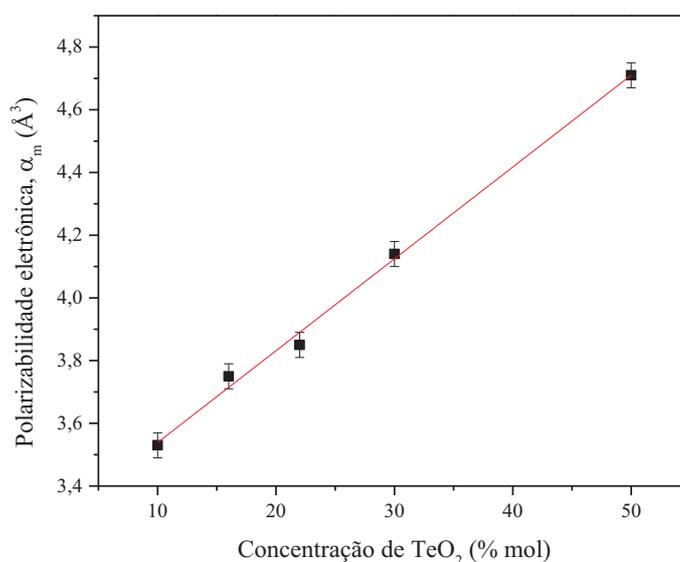


Figura 22. Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de TeO_2 das amostras Er:CaBTeX.

A polarizabilidade eletrônica dos cátions dos constituintes justifica esse aumento. Os cátion dos óxidos de boro (B^{3+}) e cálcio (Ca^{2+}), possuem polarizabilidade eletrônica em torno de $0,002 \text{ \AA}^3$ e $0,469 \text{ \AA}^3$, enquanto os cátions do óxido de telúrio (Te^{4+}) apresentam $1,595 \text{ \AA}^3$ [112].

4.3.3 Coeficiente de Absorção UV-VIS-NIR

A figura 23 apresenta os espectros do coeficiente de absorção UV-VIS-NIR dos vidros Er:CaBTeX em função do comprimento de onda.

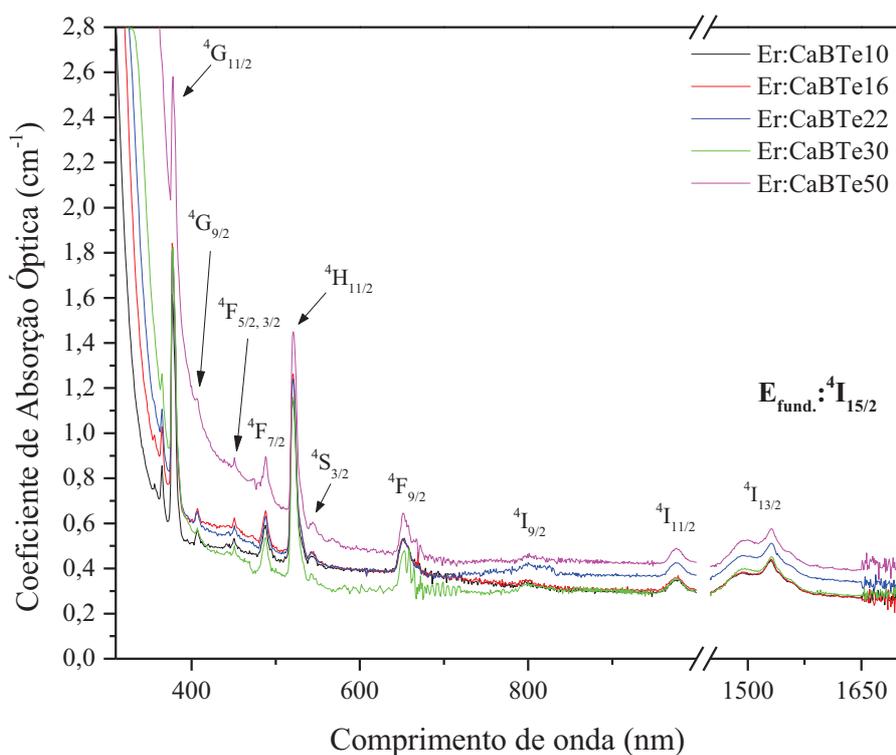


Figura 23. Espectros de Absorção UV-VIS-NIR dos vidros Er:CaBTeX.

Os espectros comprovam a presença dos íons érbio na rede vítrea, devido às bandas observadas em 378, 488, 520, 544, 652, 800, 978 e 1530 nm. Esses picos se referem às transições do nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ para os níveis excitados, ${}^4G_{11/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$,

$^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ e $^4I_{13/2}$, característicos do íon Er^{3+} [13,113]. A matriz vítrea apresentou uma janela de transmissão de 350 nm a 2200 nm, indicativo da viabilidade desse vidro para dopagem com íons de emissão no infravermelho [114].

Com a adição de TeO_2 ocorreu um deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda próximos a 500 nm, esse comportamento é associado ao aumento de NBO's [40]. Os elétrons nos NBO's estão ligados fracamente podendo absorver radiação com maior facilidade. PAZ et al (2016), em um estudo das propriedades ópticas espectroscópicas de uma série de vidros no sistema: $10CaF_2-(30-0,4x)CaO-(60-0,6x)B_2O_3-xTeO_2$, também mencionou o fenômeno do deslocamento da borda de absorção óptica com o aumento da proporção de TeO_2 , por meio dos resultados de *band gap* óptico dos vidros [114]. Esse deslocamento acarreta uma maior absorção dos comprimentos de onda na região do visível, ocasionando uma mudança na coloração das amostras como pode ser verificado nas figuras 6 e 7. Os espectros referentes aos coeficientes de absorção na região do infravermelho, 2650 a 3000 nm realizados nos vidros Er:CaBTe10, Er:CaBTe22 e Er:CaBTe50 estão apresentados na figura 24.

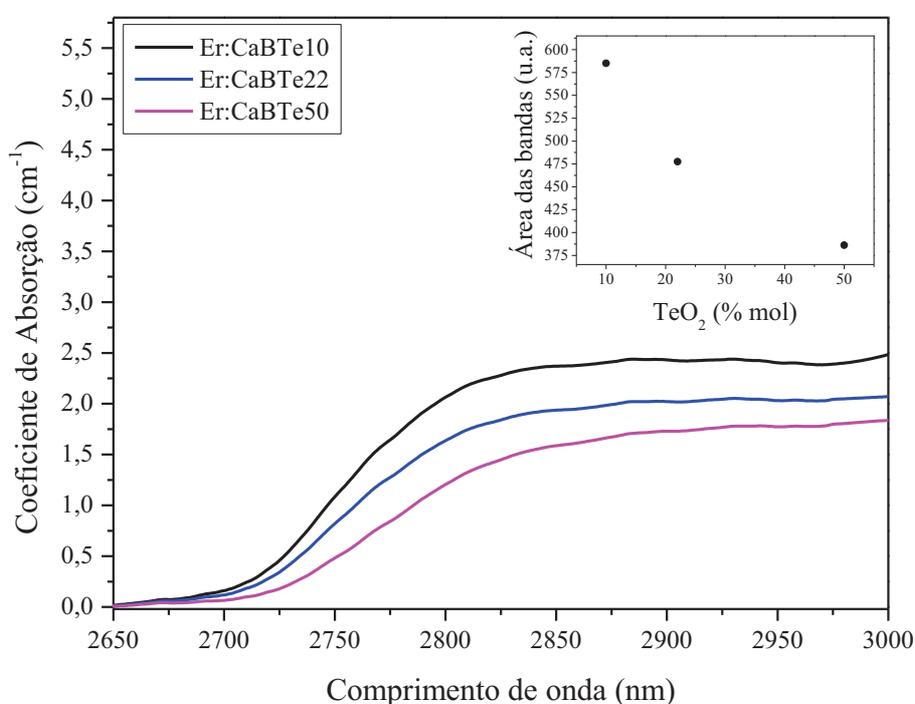


Figura 24. Espectros do coeficiente de absorção dos vidros Er:CaBTeX (10, 22 e 50 % mol de TeO_2). O detalhe apresenta a área da região de forte absorção em função da concentração de TeO_2 .

Os espectros dos coeficientes de absorção, na região do infravermelho, apresentam forte absorção em 2700 a 3000 nm (figura 24). As bandas de absorção nessa região são atribuídas a vibrações das hidroxilas livres (OH^-) presentes nos vidros [115]. A presença destes grupos é devido ao processo de produção dos vidros, em atmosfera a ar. As áreas das regiões de forte absorção reduziram com o aumento de TeO_2 na composição dos vidros (no detalhe da figura 24). Esse comportamento é relacionado à maior força de ligação de OH^- com boro [116]. Assim, os resultados sugerem que a adição de TeO_2 , e a redução de B_2O_3 , causam a redução de OH^- nos vidros Er:CaBTeX.

4.3.4 Band Gap Óptico

Por meio dos espectros do coeficiente de absorção óptica calculamos a energia do *band gap* óptico (E_g) dos vidros Er:CaBTeX. Para determinação de (E_g) seguimos a metodologia determinada por Tauc [85]. O plot de Tauc de melhor ajuste foi o de $m = 2$, sendo de transição permitida indireta (Figura 25 esquerda). A energia do *band gap* óptico foi determinada por meio de extrapolações lineares das bordas do espectro de absorção em $(h\nu\alpha)^{\frac{1}{2}} = 0$ (Figura 25 esquerda). Os valores determinados estão apresentados em função do conteúdo de TeO_2 % mol (Figura 25 direita).

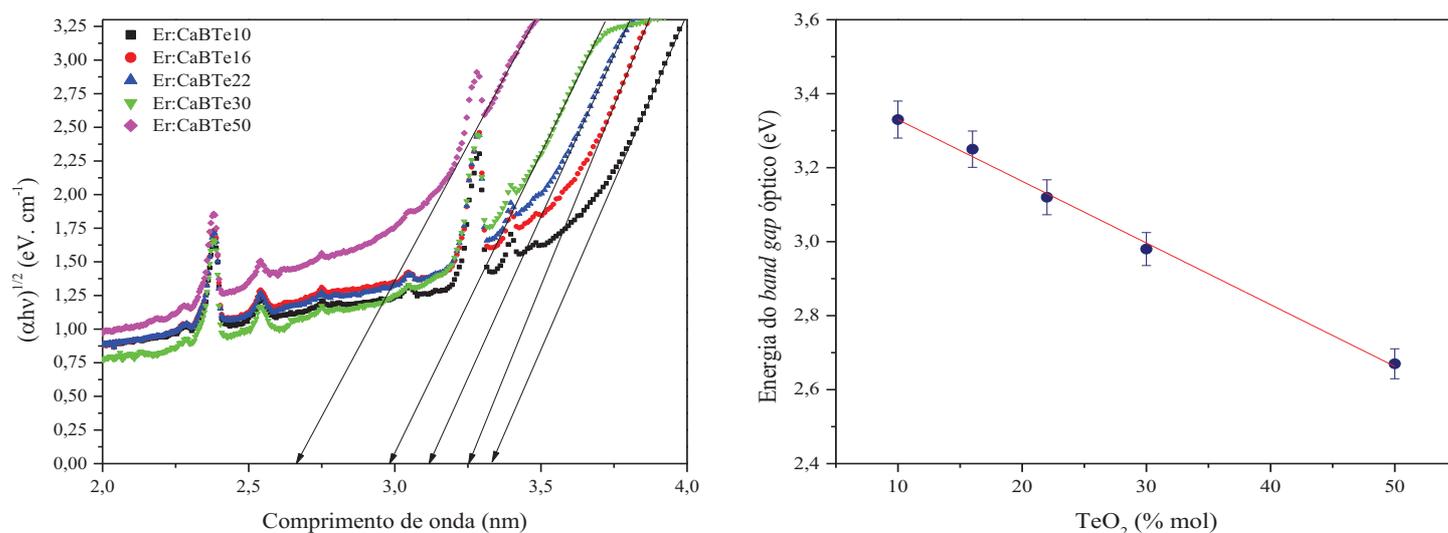


Figura 25. Plot de Tauc em função da energia (eV) (esquerda) e Band gap óptico em função de TeO_2 % mol (direita) dos vidros Er:CaBTeX.

A energia de *band gap* óptico reduziu com o aumento da concentração de TeO_2 , variando de 3,33 para 2,67 eV para os vidros Er:CaBTe10 e Er:CaBTe50, respectivamente. Essa redução é relacionada ao aumento de NBO's na rede vítrea já indicado pelas análises dos espectros de Raman e FTIR. Essas unidades necessitam de menos energia para serem excitadas quando comparadas aos BO, portanto a variação da quantidade dessas unidades causam mudanças no *band gap* óptico dos vidros [83,110]. Os valores da energia de *band gap* óptico apresentados são compatíveis a de outros vidros boroteluretos já reportados na literatura [117,118].

4.3.5 Luminescência

Os espectros de emissão, com excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeX (Figura 27) apresentam um aumento da intensidade da emissão centrada em ~ 1530 com o aumento do conteúdo de TeO_2 .

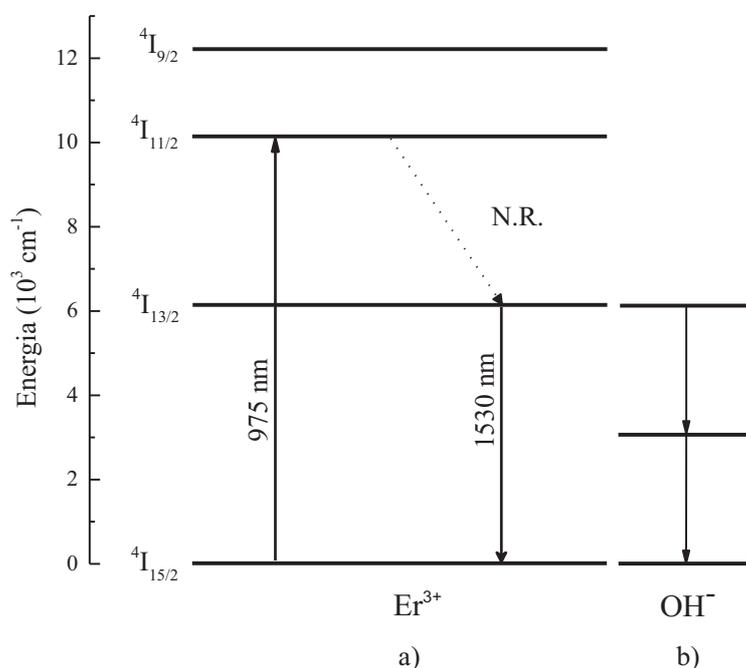


Figura 26. Diagrama de energia a) do érbio simplificado para a emissão em ~ 1530 nm sob excitação em ~ 975 nm, b) com a influência das hidroxilas [119].

A emissão em ~ 1530 nm dos íons Er^{3+} sob excitação em 975 nm, ocorre devido à transição dos elétrons do estado ${}^4\text{I}_{13/2}$ para o estado fundamental, ${}^4\text{I}_{15/2}$. Inicialmente, os elétrons são excitados para o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$, em seguida decaem para o estado ${}^4\text{I}_{13/2}$ via relaxação multifônons. Após popular esse nível, os elétrons retornam para o estado fundamental emitindo fótons em ~ 1530 nm [14,120] (Figura 26a). Portanto, vidros com alta energia de fônons apresentam uma maior intensidade de emissão em ~ 1530 nm, devido a uma maior possibilidade de relaxação multifônons dos estados ${}^4\text{I}_{11/2}$ para ${}^4\text{I}_{13/2}$.

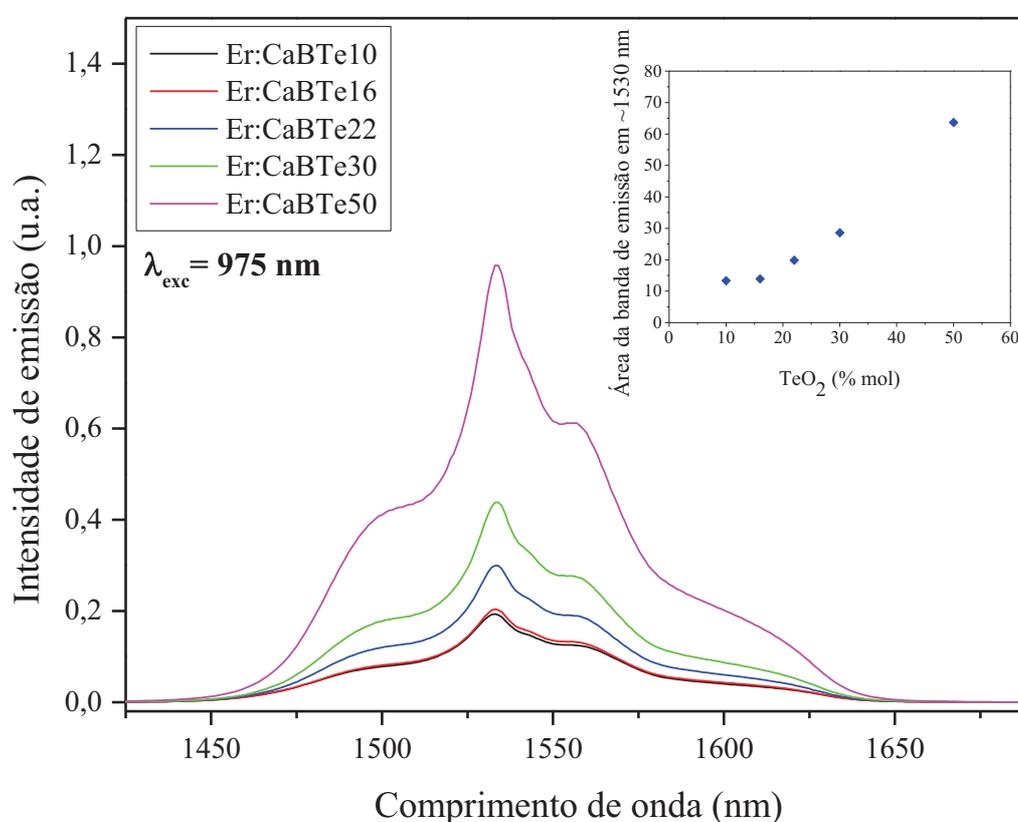


Figura 27. Espectros de emissão em ~ 1530 nm, excitação em 975 nm, dos vidros Er:CaBTeX. O detalhe apresenta a área integrada das bandas de emissão em ~ 1530 nm em função da concentração de TeO_2 .

Os espectros da figura 27 apresentaram um aumento da intensidade de emissão com o conteúdo de TeO_2 . A área da banda de emissão centrada em ~ 1530 nm do vidro Er:CaBTe50 é em torno de cinco vezes maior quando comparada ao vidro Er:CaBTe10 (detalhe da figura 27). Esse resultado é inesperado porque a adição de TeO_2 reduz a energia de fônons, como já verificado nos resultados de FTIR. Entretanto, a presença de hidroxilas

livres (OH^-) em vidros dopados com érbio reduzem a emissão em ~ 1530 nm, uma vez que dois fônons de OH^- podem causar o decaimento não radiativo de $^4\text{I}_{13/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ (Figura 27b) [60,119]. Assim, o aumento da intensidade de emissão pode ser atribuída a redução de OH^- nos vidros Er:CaBTeX, como discutido na secção 4.4.3. Além da presença de OH^- , a variação da distância interiônica dos íons Er^{3+} pode ocasionar mudanças na intensidade de emissão. A figura 28 apresenta a distância interiônica dos íons Er^{3+} em função da concentração de TeO_2 .

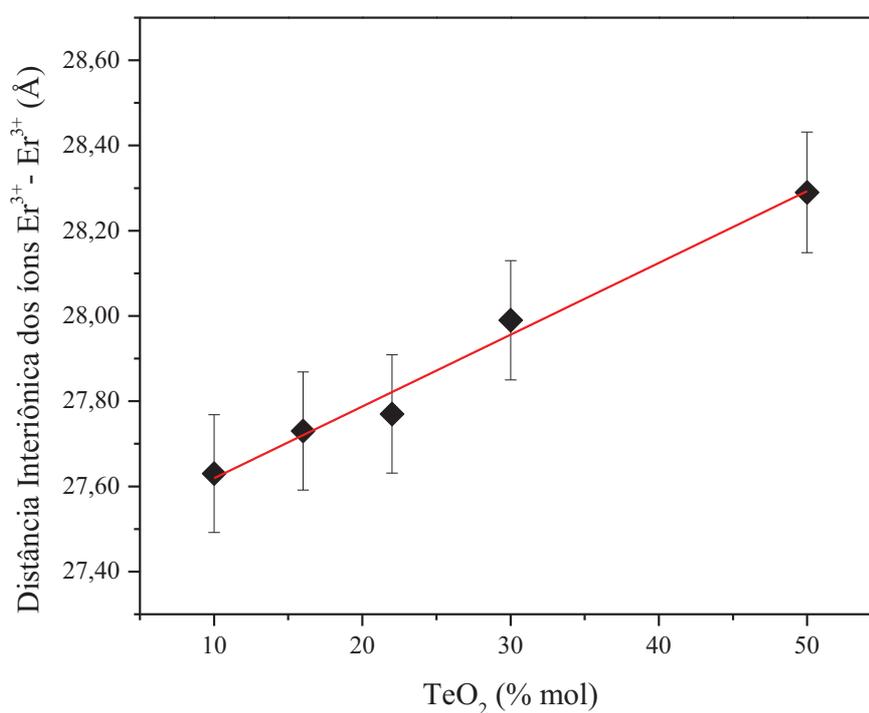


Figura 28. Distância Interiônica dos íons Er^{3+} - Er^{3+} em função da concentração de TeO_2 (% mol).

Nesse trabalho a concentração de dopante é fixa, entretanto a distância interiônica aumentou de 27,63 de 28,29 Å com o aumento do conteúdo TeO_2 , esse comportamento é relacionado ao aumento do volume molar. O aumento da distância interiônica resulta em uma menor interação íon-íon, o que pode reduzir a probabilidade da ocorrência de processos de transferência de energia que ocasionaram em um *quenching* da intensidade de emissão [121]. Na figura 29 verificamos que ocorre o aumento da intensidade de emissão com o aumento da distância interiônica dos íons Er^{3+} , o que sugere a influência da distância interiônica na emissão em 1530 nm.

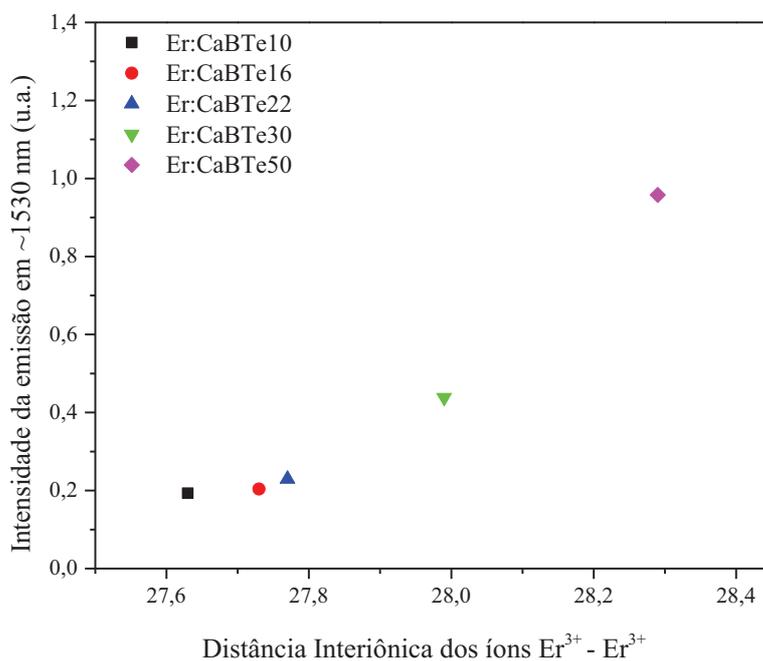


Figura 29. Intensidade de emissão em ~ 1530 nm em função da distância interiônica dos íons Er^{3+} dos vidros Er:CaBTeX.

Os valores da distância interiônica dos íons Er^{3+} , junto com valores de densidade, volume molar, índice de refração, polarizabilidade eletrônica, número de íons Er^{3+} por cm^3 , da energia do *band gap* óptico, T_g , T_x e ΔT dos vidros Er:CaBTeX são apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Densidade, Massa molar, Volume molar, Índice de refração, Polarizabilidade eletrônica, Número de íons Er³⁺ por cm³, Distância interiônica dos íons Er³⁺ - Er³⁺, energia de *band gap* óptico, T_g, T_x, e ΔT dos vidros Er:CaBTeX.

Amostra	Densidade (ρ) (g/cm ³) (±0,03)	Massa Molar (M) (g/mol)	Volume molar (V_m) (cm ³ /mol) (±0,2)	Índice de refração (n) (±0,02)	Polarizabilidade eletrônica (α) (Å ³) (±0,04 Å ³)	Número de íons Er ³⁺ por cm ³ (x10 ¹⁹)	Distância Interiônica Er ³⁺ - Er ³⁺ (Å)	Energia de <i>Band gap</i> óptico (eV) (±1,5%)	Tempo de Vida (ms) (±0,05)	T _g (°C) (±5)	T _x (°C) (±5)	ΔT (°C) (±10)
Er:CaBTe10	3,01	75,40	25,1	1,63	3,53	4,74	27,63	3,33	0,66	595	721	126
Er:CaBTe16	3,17	81,18	25,6	1,66	3,75	4,69	27,73	3,25	0,8	566	716	150
Er:CaBTe22	3,37	86,97	25,8	1,68	3,85	4,67	27,77	3,12	1,18	534	698	164
Er:CaBTe30	3,62	94,67	26,2	1,73	4,14	4,56	27,99	2,98	1,74	488	687	199
Er:CaBTe50	4,25	113,95	26,8	1,84	4,71	4,42	28,29	2,67	2,84	395	497	102

4.3.6 Tempo de Vida

A figura 30 apresenta o tempo de vida da emissão em ~ 1530 nm dos vidros Er:CaBTeX em função da concentração de TeO_2 . O tempo de vida aumentou linearmente com o acréscimo da concentração de TeO_2 nos vidros, variando de 0,66 a 2,84 ms, $\pm 0,05$ ms.

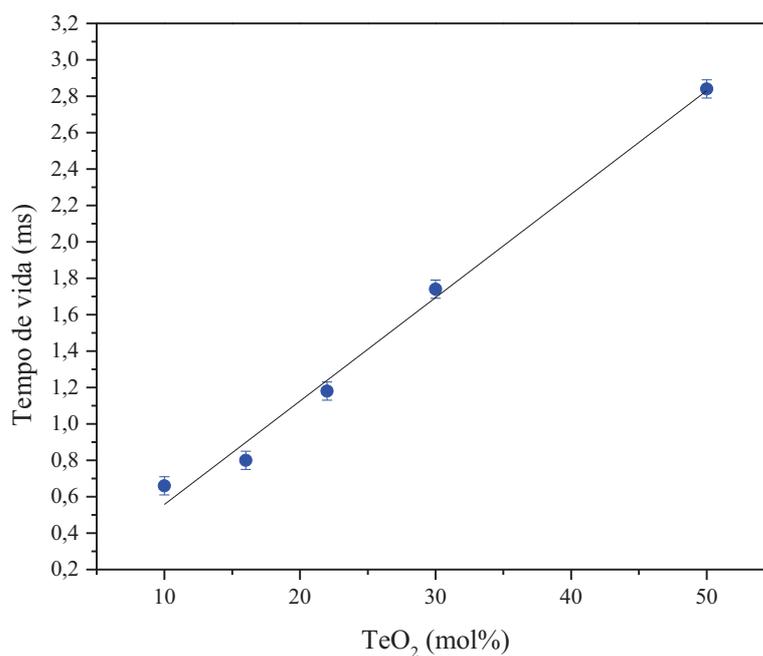


Figura 30. Tempo de vida da emissão em ~ 1530 nm em função da concentração de TeO_2 dos vidros Er:CaBTeX.

Esse comportamento é pode ser relacionado ao aumento da distância interiônica, dos íons Er^{3+} , que aumenta com o acréscimo de TeO_2 . Uma maior interação distância entre os íons terras raras pode ocasionar um aumento no tempo de vida devido à menor probabilidade da ocorrência de processos de transferência de energia não-radiativos [122,123]. A figura 31 apresenta o tempo de vida da emissão em 1530 nm em função da distância interiônica dos íons Er^{3+} .

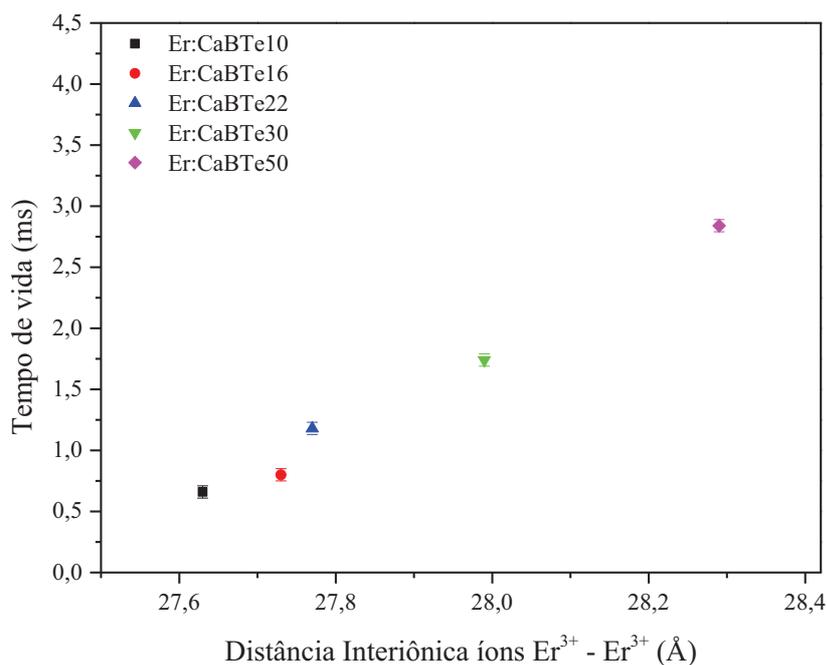


Figura 31. Tempo de vida em função da distância interiônica dos íons Er^{3+} dos vidros Er:CaBTeX.

O aumento do tempo de vida segue o comportamento da distância interiônica dos íons Er^{3+} , que comprova uma relação entre as duas propriedades. Além da distância interiônica, a presença de grupos OH^- ocasiona uma redução no tempo de vida da emissão de diversos íons TR [33,124]. Dentre os íons TR, a influência da presença de OH^- na emissão em 1530 nm dos íons Er^{3+} foi reportada em diversos trabalhos [119,125]. Com a substituição de TeO_2 por B_2O_3 verificamos uma redução de OH^- e assim um aumento do tempo de vida da emissão.

O tempo de vida da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (~ 1530 nm) no vidros Er:CaBTeX apresenta valor maior quando comparado a uma série de vidros bismuto boratos seguindo o sistema $0,1\text{Er}_2\text{O}_3:99,9[\text{xBi}_2\text{O}_3:(100-\text{x})\text{B}_2\text{O}_3]$, em que $\text{x} = 25, 30, 35, 40, 45$. Esse sistema vítreo apresenta o tempo de vida entre 0,44 e 0,72 ms [126].

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

A série de vidros cálcio boroteluretos dopados com érbio foi produzida de forma satisfatória. E por meio dos resultados apresentados concluímos que a variação da concentração de TeO_2 na composição dos vidros influenciou nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas. Os difratogramas de difração de raios - X confirmaram o caráter amorfo dos vidros. A densidade volumétrica dos vidros apresentou um aumento linear com o aumento da concentração de TeO_2 nos vidros. Os resultados da espectroscopia Raman e FTIR, indicaram a presença de diversos grupos estruturais nos vidros, como grupos TeO_3 , TeO_{3+1} , TeO_4 , BO_4 , BO_3 , anéis boroxol, grupos ortoborato, piroborato, pentaborato. Com o aumento do conteúdo de TeO_2 verificamos a conversão de unidades estruturais BO_3 em BO_4 e a conversão de grupos piroboratos em ortoboratos o que acarretou num aumento de NBO's.

As caracterizações térmicas apresentaram a amostra Er:CaBTe30 como a de maior estabilidade térmica, $\Delta T = 199$ °C. A T_g dos vidros reduziu com o aumento de TeO_2 das amostras, sendo o vidro Er:CaBTe50 o de menor T_g , 395 °C. Todos os vidros apresentaram uma estabilidade térmica acima de 100 °C, uma estabilidade considerada elevada. O vidro Er:CaBTe50 apresentou menor calor específico $0,52 \text{ J g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. O índice de refração apresentou um aumento linear com a concentração de TeO_2 dos vidros. A polarizabilidade eletrônica aumentou com o aumento de TeO_2 .

Os resultados do coeficiente de absorção dos vidros Er:CaBTeX mostram a presença dos íons érbio trivalente na rede vítrea. Além disso um deslocamento da borda de absorção com o aumento da concentração de TeO_2 foi verificado. A energia de *band gap* óptico dos vidros reduziu de 3,34 para 2,71 eV. O aumento das concentrações de TeO_2 nos vidros acarretou em um aumento da intensidade da emissão em ~1530 nm, devido à redução das hidroxilas livres (OH^-). O tempo de vida radiativo em ~1530 nm aumentou com o aumento de TeO_2 .

A partir destes resultados concluímos que os vidros Er:CaBTeX apresentaram um conjunto de propriedades promissoras para possíveis aplicações em sistemas de transmissão de dados, por meio de amplificadores sinal por fibra óptica.

5.1 Perspectivas

Por meio dos resultados deste estudo, novas possibilidades de pesquisa sobre vidros cálcio boroteluretos dopados com érbio surgiram, como:

- Um estudo da amostra Er:CaBTe50 em função da concentração de íons Er^{3+} ;
- A síntese de vidros Er:CaBTeX em outras atmosferas para verificar a redução dos grupos OH^- e sua influência nas propriedades espectroscópicas,
- Um estudo de vidros CaBTeX co-dopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, para verificar a eficiência da transferência de energia entre os íons Yb^{3+} para o íon Er^{3+} .
- Realizar estudos dessa matriz vítrea com outros íons terras raras.

REFERÊNCIAS

- [1] J.F. Shackelford, *Introdução à ciência dos materiais para engenheiros*, 6th ed., Person Prentice Hall, São Paulo, 2008.
- [2] P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson, *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology*, 1999.
- [3] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd ed., 1994. doi:10.1017/978-3-642-78723-2.
- [4] F. Gan, L. Xu, *Photonic Glasses*, World Scientific Publishing, 2006.
- [5] D. Yardımçı, M. Çelikkilek, A.E. Ersundu, N. Solak, S. Aydın, Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO₂-B₂O₃, (2010) 179–184.
- [6] M.K. Halimah, W.M. Daud, H. a a Sidek, a. S. Zainal, a. H. Zainul, H. Jumiah, Structural analysis of borotellurite glass, *Am. J. Appl. Sci.* 4 (2007) 323–327. doi:10.3844/ajassp.2007.323.327.
- [7] P. Joshi, S. Shen, A. Jha, Er³⁺ -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530-1580 nm, *J. Appl. Phys.* 103 (2008). doi:10.1063/1.2908873.
- [8] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1242–1247. doi:10.1016/j.physb.2011.01.006.
- [9] E.C. da Paz, ESTUDO E DESENVOLVIMENTO DE VIDROS NO SISTEMA CÁLCIO BOROTELURITO, Dissertação apresentada ao Departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [10] A. Brahmaiah, S.B.M. Krishna, M. Kondaiah, T.B.N. Prasad, D.K. Rao, Influence of chromium ions on dielectric and spectroscopic properties of Na₂O-PbO-B₂O₃ glass system, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2 (2009) 012028. doi:10.1088/1757-899X/2/1/012028.
- [11] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, et al., Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: Thermal analysis, structural organization and spectral properties, *J. Non. Cryst. Solids.* 325 (2003) 85–102. doi:10.1016/S0022-3093(03)00313-2.
- [12] N.G.C. Astrath, Determinação e análise de propriedades térmicas e ópticas de sólidos não cristalinos em altas e baixas temperaturas, Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, 2006.
- [13] M.S. Sajna, S. Thomas, K.A. Ann Mary, C. Joseph, P.R. Biju, N. V. Unnikrishnan, Spectroscopic properties of Er³⁺ ions in multicomponent tellurite glasses, *J. Lumin.* 159 (2014) 55–65. doi:10.1016/j.jlumin.2014.10.062.

- [14] K. Linganna, M. Rathaiah, N. Vijaya, C. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, S. Ju, et al., 1.53 μm luminescence properties of Er³⁺-doped K-Sr-Al phosphate glasses, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5765–5771. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.162.
- [15] L.R.P. Kassab, L.C. Courrol, R. Seragioli, N.U. Wetter, S.H. Tatumi, L. Gomes, Er³⁺ laser transition in PbO–PbF₂–B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 348 (2004) 94–97. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.132.
- [16] R. Wang, D. Zhou, Z. Zhao, Z. Yang, Z. Song, K. Zhu, et al., Effect of optical basicity on broadband infrared fluorescence in erbium-doped germanate glasses, *J. Alloys Compd.* 513 (2012) 339–342. doi:10.1016/j.jallcom.2011.10.045.
- [17] N.G. Boetti, J. Lousteau, A. Chiasera, M. Ferrari, E. Mura, G.C. Scarpignato, et al., Thermal stability and spectroscopic properties of erbium-doped niobium-tungstentellurite glasses for laser and amplifier devices, *J. Lumin.* 132 (2012) 1265–1269. doi:10.1016/j.jlumin.2011.12.057.
- [18] M. Pollnan, S.D. Jackson, Erbium 3 μm fiber lasers, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 7 (2001) 30–40. doi:10.1109/2944.924006.
- [19] O.L. Alves, A arte de fazer vidro, *Química Nov. Na Esc. Edição Esp* (2001) 13–24.
- [20] J.E. SHELBY, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed., The Royal Society of Chemistry, 2005.
- [21] S.C. Rasmussen, How Glass Changed the World, *SpringBriefs Hist. Chem.* 3 (2012) 8–11. doi:10.1007/978-3-642-28183-9.
- [22] J. Zarzycki, *Materials Science and Technology: Glasses and Amorphous Materials*, 1991.
- [23] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids, *J. Non. Cryst. Solids.* 195 (1996) 158–164. doi:10.1016/0022-3093(95)00502-1.
- [24] W.H. Zachariasen, THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS, 196 (1932) 3841–3851.
- [25] H. Scholze, *Glass: Nature, Structure and Properties*, 1st ed., Springer-Verlag New York, 1991. doi:10.1007/978-1-4613-9069-5.
- [26] A.P. Savikin, I.A. Grishin, V. V. Sharkov, A. V. Budruev, Luminescence of erbium ions in tellurite glasses, *J. Solid State Chem.* 207 (2013) 80–86. doi:10.1016/j.jssc.2013.09.014.
- [27] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Opt. Mater. (Amst).* 3 (1994).
- [28] R. a H. El-Mallawany, *Tellurite glasses handbook*, CRC PRESS, 2002.
- [29] G.W. Brady, X-Ray Study of Tellurium Oxide Glass, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 477. doi:10.1063/1.1743690.

- [30] G.W. Brady, Structure of Tellurium Oxide Glass, *J. Chem. Phys.* 27 (1957) 300. doi:10.1063/1.1743690.
- [31] S. Neov, Atomic Arrangement in Tellurite Glasses Studied by Neutron Diffraction, *Phys. Stat. Sol.* 743 (1978).
- [32] A. Berthereau, E. Fargin, A. Villezusanne, R. Olazcuaga, G. Le Flem, L. Ducasse, Determination of Local Geometries around Tellurium in TeO₂-Nb₂O₅ and TeO₂-Al₂O₃ Oxide Glasses by XANES and EXAFS: Investigation of Electronic Properties of Evidenced Oxygen Clusters by Ab Initio Calculations, *J. Solid State Chem.* 126 (1996) 143–151. doi:http://dx.doi.org/10.1006/jssc.1996.0322.
- [33] K. Marimuthu, R.T. Karunakaran, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic investigations on Eu³⁺-doped alkali fluoroborate glasses, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1297–1302. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.011.
- [34] J. Bischof, B.E. Warren, X-Ray Diffraction Study of Soda-Boric Oxide Glass *, *J. Am. Ceram. Soc.* 21 (1938) 287–293. doi:10.1111/j.1151-2916.1938.tb15777.x.
- [35] T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka, A. Soejima, Raman spectra of BO_{3/2} - TeO₂, *J. N.* 151 (1992) 222–228.
- [36] R.L. Mozzi, B.E. Warren, The structure of vitreous boron oxide, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 251–257. doi:10.1107/S0021889870006143.
- [37] H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, M. Marinov, Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system, *J. Mater.* 19 (1984) 403–412. http://link.springer.com/article/10.1007/BF00553563.
- [38] E.R. Barney, A.C. Hannon, D. Holland, C. Cv, A multi-technique structural study of the tellurium borate glass system, 50 (2009) 156–164.
- [39] H. Burger, W. Vogel, K. Kozhukharov, IR TRANSMISSION AND PROPERTIES OF GLASSES IN THE TeO₂-[RnOm, RnXm, Rn(SO₄)m, Rn(PO₃)m and B₂O₃] SYSTEMS, *Infrared Physics.* 25 (1985) 395–409.
- [40] A.I. Sabry, M.M. El-Samanoudy, Optical, infrared and electrical conductivity of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3930–3935.
- [41] IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations 2005, 2005. doi:10.1515/ci.2005.27.6.25.
- [42] J.D. LEE, Química Inorgânica não tão Concisa, 5^a ed., São Paulo, 1999.
- [43] L. de S. Costa, Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminossilicato de Cálcio dopados com Érbio, Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, 2011.
- [44] A.J. Kenyon, Recent developments in rare-earth doped materials for

- optoelectronics, 2002. doi:10.1016/S0079-6727(02)00014-9.
- [45] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, 2003-2004, Handb. Chem. Phys. 53 (2003) 2616. doi:10.1136/oem.53.7.504.
- [46] A.M. Farias, Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu^{2+} e Eu^{3+} Incorporados em vidros aluminosilicatos de Cálcio, Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [47] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, 197 (1962).
- [48] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520. doi:10.1063/1.1701366.
- [49] M. Liao, T. Yamashita, L. Huang, Y. Arai, T. Suzuki, Y. Ohishi, Relaxation process of the $4I_{13/2}$ level of Er^{3+} in a borosilicate glass, J. Non. Cryst. Solids. 355 (2009) 96–100. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.10.008.
- [50] M.R. Dousti, Origins of the broadening in 1.5 μm emission of Er^{3+} -doped glasses, J. Mol. Struct. 1100 (2015) 415–420. doi:10.1016/j.molstruc.2015.07.063.
- [51] X. Fan, K. Li, X. Li, P. Kuan, X. Wang, L. Hu, Spectroscopic properties of 2.7 μm emission in Er^{3+} doped telluride glasses and fibers, J. Alloys Compd. 615 (2014) 475–481. doi:10.1016/j.jallcom.2014.06.095.
- [52] Y. Guo, Y. Ma, F. Huang, Y. Peng, L. Zhang, J. Zhang, 2.7 μm emission properties of Er^{3+} doped tungsten-tellurite glass sensitized by Yb^{3+} ions, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 111 (2013) 150–153. doi:10.1016/j.saa.2013.03.089.
- [53] K. Annapoorani, C. Basavapoornima, N. Suriya Murthy, K. Marimuthu, Investigations on structural and luminescence behavior of Er^{3+} doped Lithium Zinc borate glasses for lasers and optical amplifier applications, J. Non. Cryst. Solids. 447 (2016) 273–282. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.06.021.
- [54] B. Jacquier, Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Applications, Springer US, 1997.
- [55] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb, Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [56] H.W. Gandy, R.J. Ginther, J.F. Weller, Laser oscillations in erbium activated silicate glass, Phys. Lett. 16 (1965).
- [57] G.T. Advani, J.G. Gottling, M.S. Osman, Optical Maser Action in CaWO_4 : Er^{3+} , Proc. IRE. 50 (1962) 1531.
- [58] E. Snitzer, R. Woodcock, Energy Transfer from Yb^{3+} to Er^{3+} in a Silicate Glass., J. Opt. Soc. Am. 55 (1965) 608.

- [59] E. Snitzer, R. Woodcock, Yb³⁺+Er³⁺ GLASS LASER, *Appl. Phys. Lett.* 6 (1965) 45. doi:10.1063/1.1754157.
- [60] E. Snoeks, P.G. Kik, A. Polman, Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 5 (1996) 159–167. doi:10.1016/0925-3467(95)00063-1.
- [61] S. Jiang, S. Honkanen, T. Luo, B.-C. Hwang, G. Nunzi-Conti, M. Myers, et al., Development and characterization of a new Er³⁺ doped phosphate glass for planar waveguide lasers and amplifiers, *SPIE*. 3280 (1998) 40–45.
- [62] I.I. Oprea, H. Hesse, K. Betzler, Luminescence of erbium-doped bismuth-borate glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 28 (2006) 1136–1142. doi:10.1016/j.optmat.2005.07.004.
- [63] Y. Yanmin, C. Baojiu, W. Cheng, R. Guozhong, W. Xiaojun, Investigation of Modification Effect of B₂O₃ Component on Optical Spectroscopy of Er³⁺ Doped Tellurite Glasses, *J. Rare Earths*. 25 (2007) 31–35. doi:10.1016/S1002-0721(07)60040-4.
- [64] B.C. Jamalaiah, T. Suhasini, L. Rama Moorthy, K. Janardhan Reddy, I.-G. Kim, D.-S. Yoo, et al., Visible and near infrared luminescence properties of Er³⁺-doped LBTAf glasses for optical amplifiers, *Opt. Mater. (Amst)*. 34 (2012) 861–867. doi:10.1016/j.optmat.2011.11.023.
- [65] Y. Yang, Z. Yang, B. Chen, P. Li, X. Li, Q. Guo, Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺-doped germanate-borate glasses, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 883–887. doi:10.1016/j.jallcom.2009.01.096.
- [66] X. Shen, Q. Nie, T. Xu, S. Dai, X. Wang, Temperature dependence of upconversion luminescence in erbium-doped tellurite glasses, *J. Lumin.* 130 (2010) 1353–1356. doi:10.1016/j.jlumin.2010.02.031.
- [67] F. Zhang, Z. Bi, J. Chen, A. Huang, Y. Zhu, B. Chen, et al., Spectroscopic investigation of Er³⁺ in fluorotellurite glasses for 2.7 μm luminescence, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 1191–1196. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.115.
- [68] A. Kaur, A. Khanna, C. Pesquera, F. González, V. Sathe, Preparation and characterization of lead and zinc tellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 356 (2010) 864–872. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2010.01.005.
- [69] P. Larkin, *Infrared and raman spectroscopy: principles and spectral interpretation*, n.d.
- [70] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed., Academic Press, California, 2003.
- [71] B. STUART, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*, Wiley, 2004.
- [72] R. Pereira, Caracterização Estrutural e Elétrica de Vidros Silicatos de Lítio dopados com Nd₂O₃ 73, (2011) 73.

- [73] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato e cálcio dopados com Nd^{3+} , Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [74] A.N. Medina, A.M.F. Caldeira, A.C. Bento, M.L. Baesso, J.A. Sampaio, T. Catunda, et al., Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 304 (2002) 299–305. doi:10.1016/S0022-3093(02)01038-4.
- [75] G.H.A. de Melo, ESTUDO DE VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO DOPADOS COM Eu_2O_3 ., Dissertação apresentada ao Departamento de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Maranhão, 2015.
- [76] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, Fundamentos de Física: Óptica e Física Moderna, 8th ed., LTC, Rio de Janeiro, 2009.
- [77] M. Born, E. Wolf, Principles of Optics, 7th ed., Cambridge University Press, 2011.
- [78] STEPANOV; B. I., V.P. GRIBKOVSKII, Theory of Luminescence, ILIFFE BOOKS, 1968. doi:10.1049/ep.1969.0274.
- [79] V. Dimitrov, S. Sakka, Electronic oxide polarizability and optical basicity of simple oxides. I, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1736. doi:10.1063/1.360962.
- [80] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, T.V.R. Rao, Electronic polarizability and optical basicity properties of oxide glasses through average electronegativity, *J. Non. Cryst. Solids*. 286 (2001) 169–180. doi:10.1016/S0022-3093(01)00481-1.
- [81] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, John Wiley & Sons, 2005.
- [82] C.M.N. Candido, M.S. Li, Propriedades Ópticas de Vidros Oxifluoroboratos de chumbo dopados com Dy^{3+} , *Inst. Física São Carlos. Mestre* (2001) 131.
- [83] J.A. Duffy, Ultraviolet transparency of glass: A chemical approach in terms of band theory, polarisability and electronegativity, *Phys. Chem. Glas.* 42 (2001) 151–157.
- [84] E. a. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.* 22 (1970) 0903–0922. doi:10.1080/14786437008221061.
- [85] J. Tauc, A. Mentsh, States in the gap, *J. Non. Cryst. Solids*. 8-10 (1972) 569–585. doi:10.1016/0022-3093(72)90194-9.
- [86] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [87] D.R. Vij, Luminescence of Solids, Springer Science+Business Media, 1998.

doi:0.1007/978-1-4615-5361-8.

- [88] M.S. Dahiya, S. Khasa, A. Agarwal, Optical absorption and heating rate dependent glass transition in vanadyl doped calcium oxy-chloride borate glasses, *1086* (2015) 172–178.
- [89] M.A. Hassan, Effect of halides addition on the ligand field of chromium in alkali borate glasses, *J. Alloys Compd.* *574* (2013) 391–397. doi:10.1016/j.jallcom.2013.05.177.
- [90] Y.A. Tanko, S.K. Ghoshal, M.R. Sahar, Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass, *J. Mol. Struct.* *1117* (2016) 64–68. doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.083.
- [91] I. Grelowska, M. Reben, B. Burtan, M. Sitarz, J. Cisowski, E. Sayed, et al., Structural and optical study of tellurite e barium glasses, *J. Mol. Struct.* (2016) 1–7. doi:10.1016/j.molstruc.2016.01.034.
- [92] K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic studies on Er³⁺ doped boro-tellurite glasses, *Phys. B Condens. Matter.* *407* (2012) 1086–1093. doi:10.1016/j.physb.2012.01.003.
- [93] K. Maheshvaran, K. Linganna, K. Marimuthu, Composition dependent structural and optical properties of Sm³⁺ doped boro-tellurite glasses, *J. Lumin.* *131* (2011) 2746–2753. doi:10.1016/j.jlumin.2011.06.047.
- [94] C.N. Santos, D.S. Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, A.C. Hernandez, A. Ibanez, Structural , dielectric , and optical properties of yttrium calcium borate glasses, *Appl. Phys. Lett.* *94* (2009). doi:10.1063/1.3115796.
- [95] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* *292* (2001).
- [96] H. Li, Y. Su, S.K. Sundaram, Raman spectroscopic study of Nd-doped 10Na₂O-90TeO₂ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* *293-295* (2001) 402–409.
- [97] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, *J. Am. Soc.* *80* (1997) 1239–1244. doi:10.1111/j.1151-2916.1997.tb02970.x.
- [98] T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri, K. Matusita, Properties and crystallization behaviors of TeO₂-LiNbO₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* *135* (1991) 105–113. doi:10.1016/0022-3093(91)90410-8.
- [99] G.S. Murugan, Y. Ohishi, Structural and physical properties of a novel TeO₂ – BaO – SrO – Ta₂O₅ glass system for photonic device applications, *351* (2005) 364–371. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.039.
- [100] A.K. Yadav, P. Singh, A Review on Structure of Glasses by Raman Spectroscopy, *RSC Adv.* *5* (2015) 67583–67609. doi:10.1039/C5RA13043C.
- [101] S. Rada, E. Culea, V. Rus, M. Pica, M. Culea, The local structure of gadolinium

- vanado-tellurite glasses, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 3713–3716.
doi:10.1007/s10853-008-2601-6.
- [102] S. Rada, M. Culea, E. Culea, Structure of TeO₂ - B₂O₃ glasses inferred from infrared spectroscopy and DFT calculations, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 5491–5495. doi:10.1016/j.jnoncrsol.2008.09.009.
- [103] D. Umamaheswari, B.C. Jamalalah, T. Sasikala, I.G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of Sm³⁺-doped SFB glasses for efficient visible lasers, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 782–787.
doi:10.1016/j.jnoncrsol.2011.12.023.
- [104] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E. Culea, The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 19 (2008) 424–428. doi:10.1007/s10854-007-9359-5.
- [105] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Oxyfluoroborate host glass for upconversion application: phonon energy calculation, *Opt. Rev.* (2016) 1–6.
doi:10.1007/s10043-016-0199-5.
- [106] A. Hrubý, EVALUATION OF GLASS-FORMING TENDENCY BY MEANS OF DTA, *J. Phys. B.* 22 (1972) 1187–1193.
- [107] N. Kaur, A. Khanna, Structural characterization of borotellurite and aluminoborotellurite glasses, 404 (2014) 116–123.
- [108] R. El-Mallawany, Specific Heat Capacity of Semiconducting Glasses: Binary Vanadium Tellurite, *Phys. Status Solidi.* 177 (2000) 439.
doi:10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177.
- [109] T. Kosuge, Y. Benino, V. Dimitrov, R. Sato, T. Komatsu, Thermal stability and heat capacity changes at the glass transition in K₂O–WO₃–TeO₂ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 242 (1998) 154–164. doi:10.1016/S0022-3093(98)00800-X.
- [110] K. Maheshvaran, P.K. Veeran, K. Marimuthu, Structural and optical studies on Eu³⁺ doped boro-tellurite glasses, 17 (2013) 54–62.
doi:10.1016/j.solidstatesciences.2012.11.013.
- [111] P.G. Pavani, S. Suresh, V.C. Mouli, Studies on boro cadmium tellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 34 (2011) 215–220. doi:10.1016/j.optmat.2011.08.016.
- [112] V. Dimitrov, T. Komatsu, Classification of oxide glasses: A polarizability approach, *J. Solid State Chem.* 163 (2002) 100–112.
doi:10.1016/j.jssc.2004.12.013.
- [113] M. Cai, T. Wei, B. Zhou, Y. Tian, J. Zhou, S. Xu, et al., Analysis of energy transfer process based emission spectra of erbium doped germanate glasses for mid-infrared laser materials, *J. Alloys Compd.* 626 (2015) 165–172.
doi:10.1016/j.jallcom.2014.11.077.
- [114] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher,

- Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, *Solid State Sci.* 55 (2016) 106–111.
doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014.
- [115] X. Feng, S. Tanabe, T. Hanada, Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 281 (2001) 48–54.
doi:10.1016/S0022-3093(00)00429-4.
- [116] Q. Qian, Q.Y. Zhang, H.F. Jiang, Z.M. Yang, Z.H. Jiang, The spectroscopic properties of Er³⁺-doped antimony-borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 2220–2225. doi:10.1016/j.physb.2010.02.015.
- [117] K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic studies on concentration dependent Er³⁺ doped boro-tellurite glasses, *J. Lumin.* 132 (2012) 1171–1178. doi:10.1016/j.jlumin.2011.12.056.
- [118] Z.A. Said Mahraz, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Band gap and polarizability of boro-tellurite glass: Influence of erbium ions, *J. Mol. Struct.* 1072 (2014) 238–241. doi:10.1016/j.molstruc.2014.05.017.
- [119] Y. Zhou, N. Gai, F. Chen, G. Yang, Effect of hydroxyl groups in erbium-doped tellurite- and bismuth-based glasses, *Opt. Fiber Technol.* 16 (2010) 318–322.
doi:10.1016/j.yofte.2010.08.002.
- [120] P. Nandi, G. Jose, Erbium doped phospho-tellurite glasses for 1.5 μm optical amplifiers, *Opt. Commun.* 265 (2006) 588–593.
doi:10.1016/j.optcom.2006.03.045.
- [121] A. Tarafder, K. Annapurna, R.S. Chaliha, B. Karmakar, V.S. Tiwari, P.K. Gupta, Effects of nano-LiTaO₃ crystallization on the dielectric and optical properties in Er³⁺-doped Li₂O-Ta₂O₅-SiO₂-Al₂O₃ glasses, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 8 (2011) 1031–1041. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02494.x.
- [122] S. Selvi, K. Marimuthu, N. Suriya Murthy, G. Muralidharan, Red light generation through the lead boro-telluro-phosphate glasses activated by Eu³⁺ ions, *J. Mol. Struct.* (2016).
- [123] C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kothan, et al., Influence of Er³⁺ ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er³⁺-doped gadolinium-calcium silica borate glasses, *J. Alloys Compd.* 683 (2016) 590–598. doi:10.1016/j.jallcom.2016.04.314.
- [124] X. Wang, K. Li, C. Yu, D. Chen, L. Hu, Effect of Tm₂O₃ concentration and hydroxyl content on the emission properties of Tm doped silicate glasses, *J. Lumin.* 147 (2014) 341–345. doi:10.1016/j.jlumin.2013.11.025.
- [125] S. Dai, C. Yu, G. Zhou, J. Zhang, G. Wang, L. Hu, Concentration quenching in erbium-doped tellurite glasses, *J. Lumin.* 117 (2006) 39–45.
doi:10.1016/j.jlumin.2005.04.003.
- [126] Y. Chen, Y. Huang, M. Huang, R. Chen, Z. Luo, Spectroscopic properties of Er³⁺ ions in bismuth borate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 25 (2004) 271–278.

doi:10.1016/j.optmat.2003.07.002.