



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Estudo das propriedades estruturais e ópticas do
sistema vítreo $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$ dopado com Yb_2O_3 ”**

VANESSA ORSI GORDO

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Ilha Solteira–SP

Junho/2010



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Estudo das propriedades estruturais e ópticas do
sistema vítreo $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$ dopado com Yb_2O_3 ”**

VANESSA ORSI GORDO

Orientador: Prof. Dr. Keizo Yukimitu

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP - Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química, para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada.

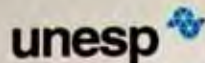
Ilha Solteira-SP

Junho/2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

G661e	<p data-bbox="416 1547 695 1585">Gordo, Vanessa Orsi.</p> <p data-bbox="416 1585 1278 1727">Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo 80TeO₂-20WO₃ dopado com Yb₂O₃ / Vanessa Orsi Gordo. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2010 73 f.</p> <p data-bbox="416 1771 1278 1877">Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2010</p> <p data-bbox="456 1917 823 1951">Orientador: Keizo Yukimitu</p> <p data-bbox="456 1991 863 2024">1. Vidro. 2. Telúrio. 3. Itérbio.</p>
-------	--



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

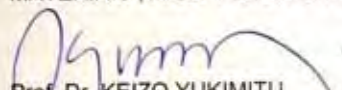
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema vítreo 80TeO₂-20WO₃ dopado com Yb₂O₃

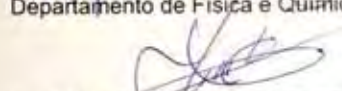
AUTORA: VANESSA ORSI GORDO

ORIENTADOR: Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU

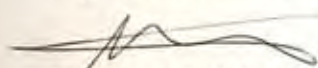
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. JOSE BRAS BARRETO DE OLIVEIRA
Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru



Prof. Dr. NOELIO OLIVEIRA DANTAS
Departamento de Física / Universidade Federal de Uberlândia

Data da realização: 28 de junho de 2010.

Aos meus pais, Hilton e Solange e à
minha irmã, Viviane, pelo amor e
dedicação.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar força, saúde e serenidade.

Aos meus pais, Hilton A. Gordo e Solange M. Orsi Gordo e minha irmã Viviane Orsi Gordo pelo amor e por ter me encorajado nos momentos mais difíceis e acreditado em mim.

Os meus sinceros agradecimentos ao Professor Dr. Keizo Yukimitu pela amizade, orientação, incentivo e paciência.

Em especial aos amigos Júlio Alberto Nardi, Aline Alcamin Monteiro que não mediram esforços para o desenvolvimento deste estudo e pelos agradáveis momentos durante estes anos. Aos amigos Salmo Moreira Sidel e ao Professor Dr. João Carlos Silos de Moraes pela ajuda, incentivo e pela convivência.

Ao professor Dr. José Brás Barreto de Oliveira, da UNESP de Bauru, pelas medidas de Raman e ao professor Américo Sheitiro Tabata pela recepção. Ao professor Dr. Noelio Oliveira Dantas, da UFU de Uberlândia, pelas medidas de fotoluminescência e pelos ensinamentos.

Ao Élio Idalgo, Cícero, Giovana, Ângelo, Fabrícia, João, Michael (Pirica), Fábio Alencar, Márcio, Bruna, Renata Gutierres, Banarji Behera, Ronivan, Guilherme, Anderson, Andréia, Bruno, Elton, Alex e Gisele.

A todos os professores do Departamento de Física e Química.

Aos técnicos de laboratório Gilberto, Mário e Levi pela amizade e ajuda.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Rosemary e Solange e às servidoras pela gentileza. Às secretárias da seção de Pós-Graduação Adelaide, Onilda, Márcia e Ailton pela atenção e ajuda.

Aos meus amigos de graduação.

Às minhas amigas Natália, Cintia e Daniere.

Aos meus avôs.

Agradeço principalmente ao meu namorado, Daniel R. Conrado, pelo amor e dedicação e à sua família pelo carinho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o sistema vítreo (100-x)% (80% TeO₂-20% WO₃)-(x)% Yb₂O₃, onde x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5%. As técnicas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia no UV-Vis foram usadas para caracterizar os efeitos da dopagem sobre as propriedades estruturais e ópticas dos vidros estudados. Usando os dados de espectroscopia na região espectral ultravioleta-visível foi possível observar que não houve mudança das frequências de corte para cada composição e ainda calcular a energia de “gap” e a energia de cauda de Urbach. Usando os dados de fotoluminescência observam-se picos que indicam o desdobramento dos níveis de energia dos estados $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ dos íons de Yb³⁺. Para os comprimentos de onda de excitação de 514,5 a 488,0 nm, crescem as taxas de absorção do sistema vítreo TW, transferência de carga para o estado $^2F_{5/2}$ do Yb³⁺ e da transição radiativa $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, aumentando, desta forma, a intensidade da fotoluminescência. Já para os comprimentos de onda de excitação 457,9 e 476,5 nm as taxas de absorção do sistema vítreo TW, a transferência de carga para o estado $^2F_{5/2}$ do Yb³⁺ e a transição radiativa $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ são as mesmas e, conseqüentemente, a intensidade da fotoluminescência é constante.

Palavras-chave: Vidro, dopagem, telúrio e itérbio.

ABSTRACT

This work presents the study on the glassy system (100-x)% (80% 20% TeO₂-WO₃) - (x)% Yb₂O₃ where x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 and 0.5%. The techniques of X-ray diffraction, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and UV-Vis were used to characterize the effects of Yb doping on the structural and optical properties of the glasses. Using data from spectroscopy ultraviolet-visible spectral region was observed that there was no change of cutting frequencies for each compound and were calculate the energy gap and Urbach tail energy. Using the data of photoluminescence peak is observed indicating the splitting of energy levels of states $^2F_{7/2}$ and $^2F_{5/2}$ of Yb³⁺ ions. The rate of electron transition probability is influenced by temperature. To the excitation wavelength of 514.5 to 488.0 nm, growing rates of absorption of the glass system TW, charge transfer to the state $^2F_{5/2}$ of Yb³⁺ and the radiative transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, increasing thus the photoluminescence intensity. As for the excitation wavelength of 476.5 and 457.9 nm absorption rates of the TW glass system, the charge transfer state to the $^2F_{5/2}$ of Yb³⁺ and the radiative transition $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ are the same and, hence the photoluminescence intensity is constant.

Keywords: Glass, doping, tellurium and ytterbium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Componentes de um sistema de comunicação óptico.	11
Figura 2:	Componentes de um sistema de comunicação óptico com amplificação óptica ²	11
Figura 3:	Representação bidimensional. a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) representação da rede desordenada de um vidro sem periodicidade e simetria ³	13
Figura 4:	Definição de temperatura de transição vítrea. Volume específico em função da temperatura, onde L - líquido, LS - líquido super-resfriado, T_g - temperatura de transição vítrea, T_f - temperatura de fusão ¹⁰	15
Figura 5:	Intervalo da transição vítrea (T_g) devido à influência da taxa de resfriamento (β) ¹⁰	16
Figura 6:	Ilustração das coordenações do TeO_4 : (a) bipirâmide trigonal, TeO_4 , (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3	17
Figura 7:	Influência das unidades estruturais distorcidas WO_6 na formação da unidade estrutural TeO_3 ¹⁵	18
Figura 8:	Efeito das diferentes interações energéticas nos níveis de um sistema ¹⁸	23
Figura 9:	Diagrama de desdobramento dos níveis de energia do íon Yb^{3+} para diferentes interações ¹⁸	24
Figura 10:	Nível de energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 6 átomos ($N=6$) ²³	27
Figura 11:	(a) Uma representação convencional da estrutura de banda eletrônica para separação de equilíbrio interatômico de um material sólido (b) Energia dos elétrons em função de separação interatômica em (a) ²⁴	27
Figura 12:	Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) e (b) Estrutura de bandas eletrônicas de metal, (c) Estrutura de bandas eletrônicas característica de isolantes, (d) Estrutura de bandas eletrônicas encontrada em semicondutores ²⁴	28
Figura 13:	Representação esquemática dos estados localizados e estendidos, P designa as regiões proibidas e A as permitidas ⁶	29
Figura 14:	Representação da função de onda que descreve o elétron num estado estendido (a) e localizado (b) ⁶	29
Figura 15:	Densidade de estados na banda de condução de um material não cristalino ²⁵	30
Figura 16:	Densidade de estados numa banda de condução metálica com estados ocupados até o limite da energia de Fermi E_F , (a) em um cristal e (b) em um material não cristalino ⁶	31
Figura 17:	Densidade de estados em função da energia para um gás de elétrons livres em três dimensões.	31
Figura 18:	Cadinho de Platina e Ouro utilizado para a fusão do material	33
Figura 19:	Processo de síntese	34
Figura 20:	Molde de Latão	34
Figura 21:	Amostras em forma de “bulk”.	35
Figura 22:	O espectro eletromagnético ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$).	38

Figura 23:	(a) Espalhamento elástico - Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stoke e (c) espalhamento Raman Anti-Stoke. Onde E_f energia incidente, E_s energia espalhada e E_n nível de energia enésimo ²⁷	40
Figura 24:	Difratograma de Raios-X.....	43
Figura 25:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TW das medidas de infravermelho.....	44
Figura 26:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb1 das medidas de infravermelho.	44
Figura 27:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb2 das medidas de infravermelho.	45
Figura 28:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb3 das medidas de infravermelho.	45
Figura 29:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb4 das medidas de infravermelho.	46
Figura 30:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb5 das medidas de infravermelho.	46
Figura 31:	Espectros de absorbância no infravermelho.	47
Figura 32:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TW das medidas de Raman.....	49
Figura 33:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb1 das medidas de Raman.....	49
Figura 34:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb2 das medidas de Raman.....	50
Figura 35:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb3 das medidas de Raman.....	50
Figura 36:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb4 das medidas de Raman.....	51
Figura 37:	Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb5 das medidas de Raman.....	51
Figura 38:	Absorção no UV-Vis.	53
Figura 39:	Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb1.	54
Figura 40:	Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb1.	55
Figura 41:	Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb2.	55
Figura 42:	Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb2.	56
Figura 43:	Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb3.	56
Figura 44:	Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb3.	57
Figura 45:	Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb4.	57
Figura 46:	Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb4.	58
Figura 47:	Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb5.	58
Figura 48:	Gráfico $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb5.	59
Figura 49:	Espectro de fotoluminescência (PL) da matriz TW dopada com concentração X=0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 % Yb ₂ O ₃	61
Figura 50:	Espectros de absorção óptica e de fluorescência do sistema vítreo TWYb5 e o diagrama de energia representando as correspondentes possíveis transições eletrônicas permitidas.	62
Figura 51:	Possíveis transições eletrônicas entre os níveis Stark do íon Yb ³⁺	63
Figura 52:	Espectro de fotoluminescência (PL) da amostra TWYb5 em potência de 150 mW, em comprimento de onda de 514,5 nm e para diferentes temperaturas.....	64

Figura 53:	Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 300 K, comprimento de onda de 514,5 nm e para diferentes potências de excitação.	65
Figura 54:	Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 30 K, comprimento de onda de 514,5 nm e para diferentes potências de excitação.	66
Figura 55:	Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 300 K, comprimento de onda de 457,9 nm e para diferentes potências de excitação.	67
Figura 56:	Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 300 K, potência 30 mW e para diferentes comprimentos de onda de excitação.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos átomos da série dos lantanídeos .	22
Tabela 2: Concentração dos componentes.....	35
Tabela 3: Valores dos picos do espectro infravermelho (cm^{-1}) para as diferentes amostras.....	47
Tabela 4: Valores dos picos do espectro Raman (cm^{-1}) para as diferentes amostras.	52
Tabela 5: Energia de “gap” óptico, cauda de Urbach, “gap” fundamental e energia de corte para os vidros.....	59

SUMÁRIO

1	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	10
2	INTRODUÇÃO	12
2.1	Introdução Histórica	12
2.2	Vidros.....	13
2.3	Transição vítrea	14
2.4	Vidros Teluritos	16
2.5	Dopagem	21
2.6	Os Íons de Terras Raras	21
2.7	Óxido de Itérbio (Yb_2O_3)	23
2.8	Luminescência.....	24
3	ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS VIDROS.....	26
4	EXPERIMENTAL	33
4.1	Processo de síntese do sistema vítreo	33
4.2	Métodos de caracterização das amostras	35
4.2.1	Difração de Raios-X (DRX).....	36
4.2.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	37
4.2.3	Espectroscopia Raman	39
4.2.4	Espectroscopia UV-VIS	40
4.2.5	Fotoluminescência (PL)	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1	Difração de Raios-X (DRX)	42
5.2	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....	43
5.3	Espectroscopia Raman.....	48
5.4	Espectroscopia UV-VIS.....	53
5.5	Fotoluminescência	60
6	CONCLUSÃO.....	69
7	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	70
	REFERÊNCIAS	71

1 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Para desenvolver novos materiais que sejam capazes de atender às necessidades do cenário de telecomunicações atual, são investigados sistemas que possam transportar grande quantidade de informações em altas taxas e sem perdas significativas.

Conseqüentemente destinaram-se grandes investimentos ao aperfeiçoamento e na criação de componentes, materiais e sistemas para o emprego em tecnologia de comunicações.

No estudo de materiais destinados à aplicação óptica o vidro tem se destacado, sendo hoje materiais essenciais em dispositivos ópticos como guias de onda, espelhos e prismas. Por isto a pesquisa em um material vítreo é foco de nosso estudo.

Um dos materiais que são promissores na preparação de novos dispositivos ópticos são os vidros teluritos¹. A larga região espectral de transmissão (0,35-5,0 μ m) comparada com 0,2-3,0 μ m dos vidros silicatos é umas das propriedades que mostram os sistemas vítreos de teluritos bons candidatos a serem utilizados como amplificadores ópticos.

Na busca por propriedades interessantes à estas aplicações, faz-se necessário o estudo do sistema vítreo. O presente trabalho preocupa-se com a caracterização de vidros teluritos dopados com itérbio.

O estudo procura caracterizar o sistema vítreo, estabelecer como a dopagem influi na relação entre as propriedades estruturais e ópticas do sistema (100-x) (80TeO₂-20WO₃) – (x) (Yb₂O₃), x = 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 % mol.

A caracterização estrutural foi realizada com medidas de difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia Raman e espectroscopia ultravioleta-visível. A caracterização óptica foi realizada com medidas do espectro de fotoluminescência.

A Figura 1 ilustra um sistema óptico com seus componentes básicos.

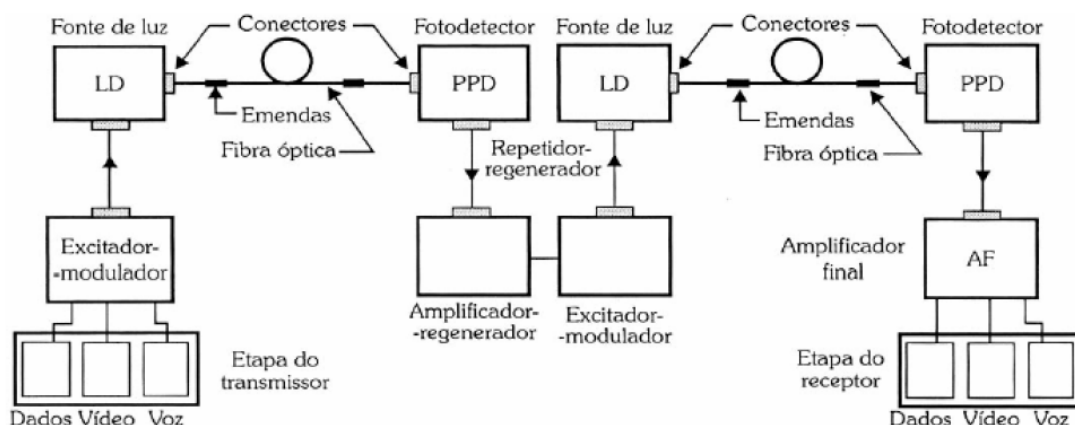


Figura 1: Componentes de um sistema de comunicação óptico².

O dispositivo regenerador (centro da Figura 1) tem a função de recuperar o sinal depois de certo grau de atenuação e de deformação dos pulsos oriundos da modulação. Os regeneradores convertem radiações luminosas em energia elétrica, na forma de elétrons, promovem a amplificação elétrica e a re-convertem novamente em radiações luminosas.

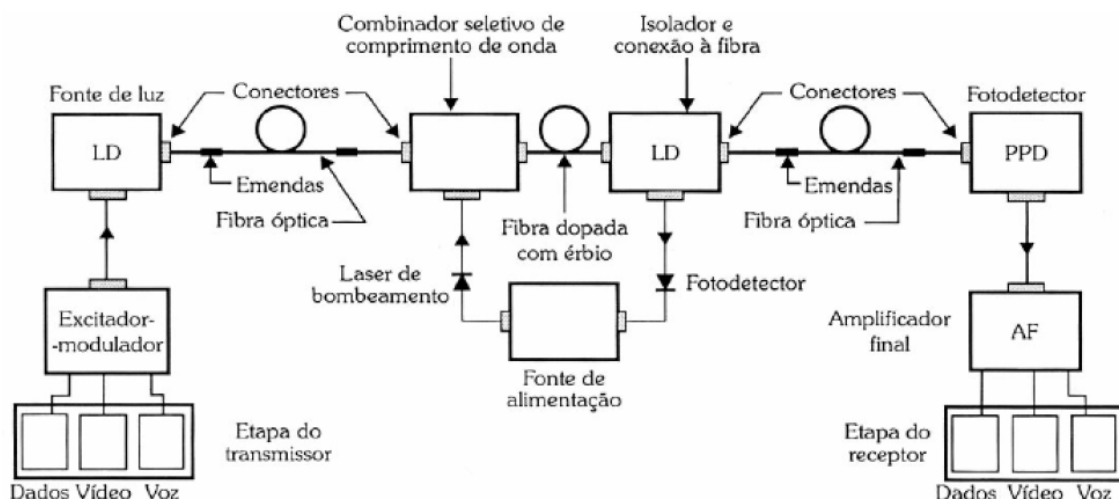


Figura 2: Componentes de um sistema de comunicação óptica com amplificação óptica².

A Figura 2 representa um sistema que utiliza da amplificação óptica, dispensando o repetidor elétrico da Figura 1. O repetidor elétrico é substituído por fibra dopada que tem a função de amplificar o sinal, observe que neste caso não há a conversão radiações luminosa - energia elétrica - radiações luminosa, ou seja, é amplificada exclusivamente a radiação luminosa, esta é a amplificação óptica. Um dos principais e mais utilizados tipo de amplificador óptico é a fibra óptica.

2 INTRODUÇÃO

2.1 Introdução Histórica

O vidro é um material antigo reportado historicamente. Antes do homem dominar a sua técnica de fabricação, a natureza já produzia os vidros naturais que permitiram aos humanos na Idade da Pedra confeccionar ferramentas de corte para o uso doméstico e defesa própria. Esses vidros são formados quando alguns tipos de rochas são fundidas à elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Este processo pode ocorrer em erupções vulcânicas, sendo que esses vidros naturais recebem o nome de obsidiana e tektitas³.

Os fatos sobre a descoberta do vidro ainda são duvidosos, mas para o naturalista romano Plínio, foram os fenícios os primeiros a obter vidro por volta de 7000 anos a.C. Segundo o relato, a descoberta ocorreu quando um grupo de pescadores fenícios ao fazer fogões, usando blocos de salitre, sobre a areia de uma praia, observaram um líquido transparente que endureceu ao resfriar³.

A técnica de fabricação foi difundida na Mesopotâmia e no Egito³. Foram encontrados, na tumba do rei egípcio *Tutmosis III*, os primeiros artigos de vidro que datam 1500 a.C.

O conhecimento da fabricação dos vidros evoluiu muito com o passar dos anos. No primeiro século antes de Cristo já havia domínio sobre a técnica de sopro do vidro, que era usado para fins práticos como a produção de vasos⁴.

No século XVII, aumentou-se o interesse neste material. Michael Faraday inicia por volta de 1824 seu estudo sobre eletrólise e condutividade em vidros e definiu os vidros como um material “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. Também nessa época Galileu Galilei e Isaac Newton se destacaram no desenvolvimento de instrumentos ópticos³.

O estudo dos vidros revelou-se de grande importância, principalmente com a evolução das comunicações e aplicações no campo de óptica⁵. E é o que vem levando pesquisadores a buscar materiais vítreos com propriedades que possam trazer benefícios à ciência e ao desenvolvimento da tecnologia.

2.2 Vidros

Segundo a Associação Americana para Testes de Materiais (ASTM), vidro é um produto inorgânico resultante da fusão e resfriamento sob condições rígidas sem sofrer cristalização. Mas esta definição não abrange a atual realidade, porque existem outros meios de se produzir um vidro que não seja somente por fusão, como pelo método de sol-gel e deposição de vapor químico⁶.

Em 1932, Zachariasen propôs que o arranjo em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade. A Figura 3 ilustra o exemplo do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal (Figura 3 a) e a rede desordenada de um vidro (Figura 3 b), onde é possível observar a ausência de simetria e periodicidade a longo alcance posicional, mas observe que existem unidades estruturais repetitivas que estão localizadas aleatoriamente na rede, por este motivo diz-se que materiais vítreos apresentam periodicidade em curto alcance⁷.

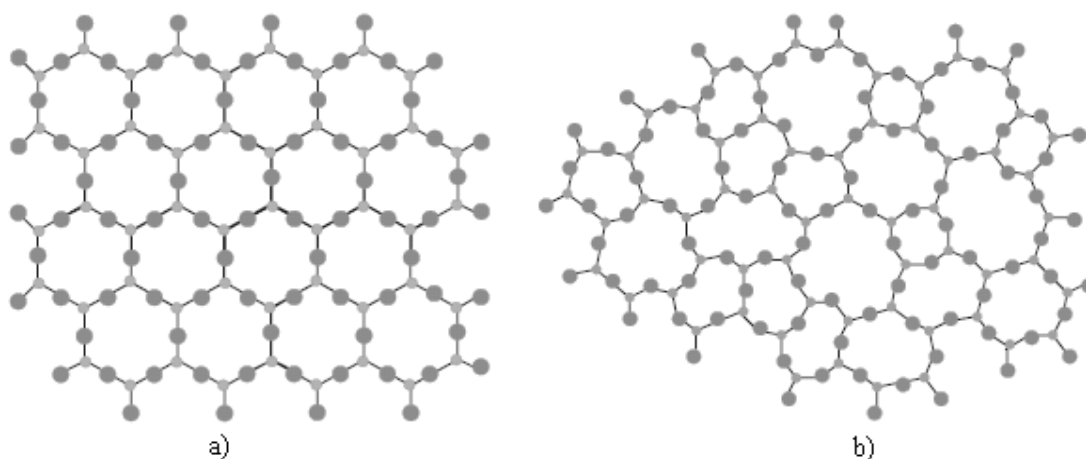


Figura 3: Representação bidimensional. a) Arranjo simétrico e periódico de um cristal, b) representação da rede desordenada de um vidro sem periodicidade e simetria³.

Vidro é um sólido não cristalino com ausência completa de ordem de longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Um material que exhibe o fenômeno de transição vítrea é um vidro^{8, 9}.

O sólido não cristalino é dividido em duas classes termodinamicamente distintas: vidros e sólidos amorfos. Sólidos não-cristalinos seriam todos os materiais que apresentassem uma rede tridimensional estendida e aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade translacional ⁹.

Um sistema é um bom formador vítreo se ele obedece às seguintes descrições:

- ordem de curto alcance do sólido não cristalino é igual a ordem de curto alcance deste cristal.
- o sólido não cristalino é topologicamente desordenado, ou seja, possui posicionamento estrutural desordenado.
- ordem de curto alcance no vidro é igual a ordem de curto alcance de seu fundido

O que diferenciaria um vidro de um material amorfo é que o sólido amorfo não obedece à última condição, ou seja, o sólido amorfo apresenta ordem de curto alcance no sólido diferente da ordem de curto alcance de seu fundido⁹.

2.3 Transição vítrea

A técnica de fusão/resfriamento é feita pela fusão da mistura do material, seguida pelo rápido resfriamento. Durante o resfriamento de um material no estado líquido pode ocorrer dois fenômenos: o material cristaliza, passando por uma descontinuidade no volume específico ΔV_f (geralmente pela contração), ou passa a um estado de líquido super-resfriado, no caso a taxa de contração no volume do líquido super-resfriado permanece igual à taxa do líquido inicial, ou seja, não ocorre descontinuidade da temperatura de fusão, como ilustra a Figura 4. O líquido super-resfriado ocorre devido ao rápido resfriamento, fazendo com que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, permanecendo o líquido em um estado metaestável. O líquido super-resfriado passa ao estado vítreo e em virtude disto define-se a T_g que é temperatura de transição vítrea¹⁰.

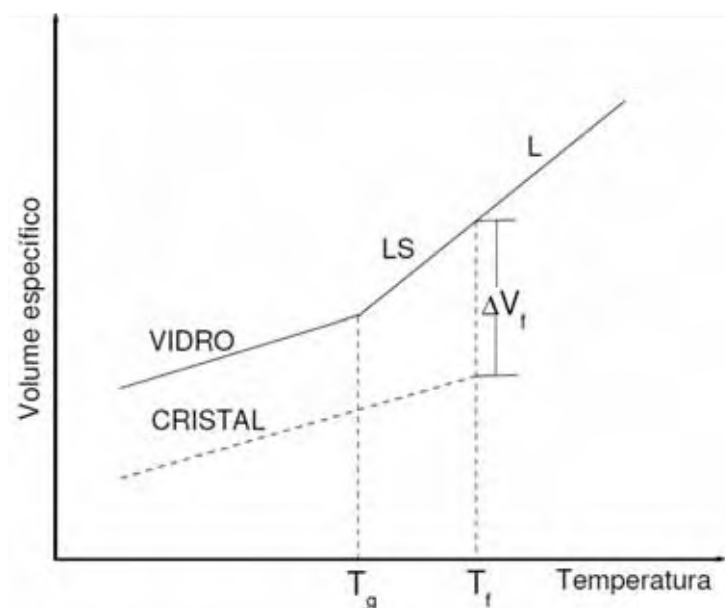


Figura 4: definição de temperatura de transição vítrea. Volume específico em função da temperatura, onde L - líquido, LS - líquido super-resfriado, T_g - temperatura de transição vítrea, T_f - temperatura de fusão¹⁰.

Para a cristalização, é necessário certo tempo até que as pequenas unidades se orientem e atinjam posições adequadas para a formação de um cristal. Um resfriamento rápido faz com que essas unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem, permanecendo o líquido em um estado metaestável⁸.

A mobilidade molecular é o que difere o estado vítreo da fase líquida. Durante a passagem pela transição vítrea não ocorre mudança de fase, pois se mantém a periodicidade e simetria de curto alcance da fase líquida.

A pressão constante a T_g pode variar dependendo da taxa de resfriamento (β), diferente da temperatura de fusão que é bem definida sob estas condições. A T_g é deslocada para altas temperaturas quando o resfriamento é rápido, e para baixas temperaturas quando o resfriamento é mais lento¹⁰, como é ilustrado na Figura 5.

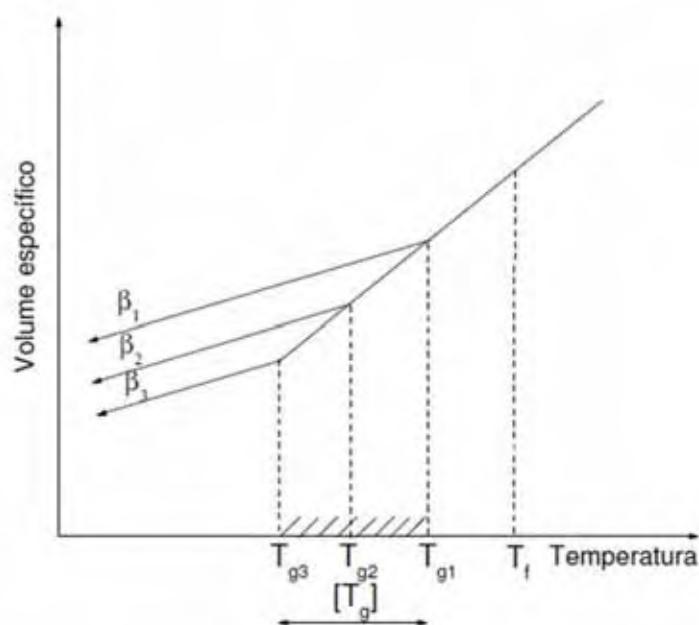


Figura 5: Intervalo da transição vítrea (T_g) devido à influência da taxa de resfriamento (β)¹⁰.

Observe na Figura 5 que uma determinada massa de um vidro que sofre um resfriamento rápido, ocupa um volume maior do que esta mesma massa resfriada lentamente. No primeiro caso (resfriamento rápido) a densidade é menor que no segundo.

2.4 Vidros Teluritos

Vidros que apresentam o óxido de telúrio, TeO_2 , como seu principal formador de rede são denominados de vidros teluritos. Estes vidros apresentam boa estabilidade em termos de resistência à corrosão (boa durabilidade química) quando comparados com os fluoretos; têm baixo ponto de fusão (800°C); alta constante dielétrica; alta densidade ($\sim 5,8 \text{ g/cm}^3$); alto índice de refração, $n \geq 2$, quando comparados aos vidros silicatos; uma razoável larga região espectral de transmissão ($0,35\text{-}5\mu\text{m}$), comparado com somente $0,2\text{-}3\mu\text{m}$ dos vidros silicatos e; baixa energia de fônons (aproximadamente 800 cm^{-1})¹¹. Estas propriedades permitem este material ser considerado um candidato ideal para a fabricação de dispositivos com aplicações em sistemas de comunicações ópticas, como a fibra e amplificadores ópticos¹².

A forma mais estável de óxido telúrico é exatamente o TeO_2 . O TeO é facilmente oxidado e o TeO_3 é facilmente decomposto a altas temperaturas. Assim conclui-se que em sistemas vítreos o telúrio apresenta-se na forma TeO_2 ⁸. O sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$ é principalmente compostos de unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} , TeO_3 e unidades estruturais distorcidas tipo octaedro WO_6 (clusters WO_6), observe a Figura 6.

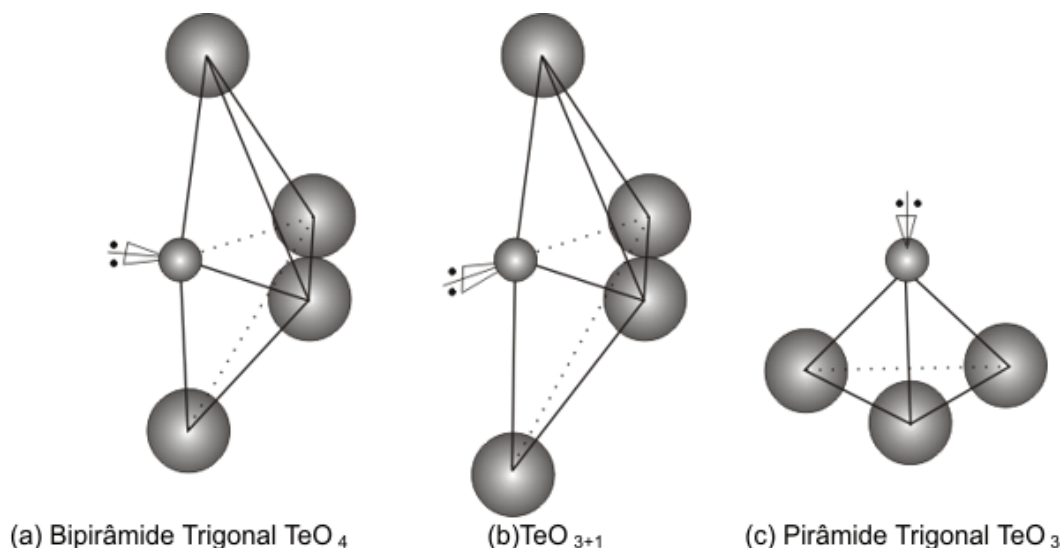


Figura 6: Ilustração das coordenações do TeO_4 : (a) bipirâmide trigonal, TeO_4 , (b) poliedro, TeO_{3+1} e (c) pirâmide trigonal, TeO_3 ¹³.

A adição de uma quantidade de óxido metálico à estrutura da rede de sistemas vítreos contendo TeO_2 é feita a partir da região quimicamente mais ativa da rede e rompe as ligações das bipirâmides trigonais, fazendo com que o óxido de telúrio passe de bipirâmides trigonais TeO_4 para poliedro TeO_{3+1} e depois para pirâmide trigonal TeO_3 , como mostra a Figura 6.

A adição de WO_3 em vidros de TeO_2 resulta na redução das ligações Te-O-Te e como consequência na formação das ligações W-O-W e W-O-Te . Para todas as concentrações de WO_3 no vidro telurito, ligações tipo W=O estão presentes e o número de coordenação dos átomos de tungstênio é igual a 6 (octaedros WO_6)¹⁴. Os octaedros WO_6 tendo ligação W=O compartilham alguns de seus vértices com poliedros TeO_{3+1} formando ligações $\text{Te-O}_{\text{eq}}\text{-W}$. As ligações W-O são muito mais fortes que as ligações Te-O , devido a que a temperatura de fusão do TeO_2 (452°C) cristalino é muito menor que do WO_3 (1473°C)¹⁵.

Observe na Figura 7 como se forma as unidades estruturais TeO_3 na adição de WO_3 :

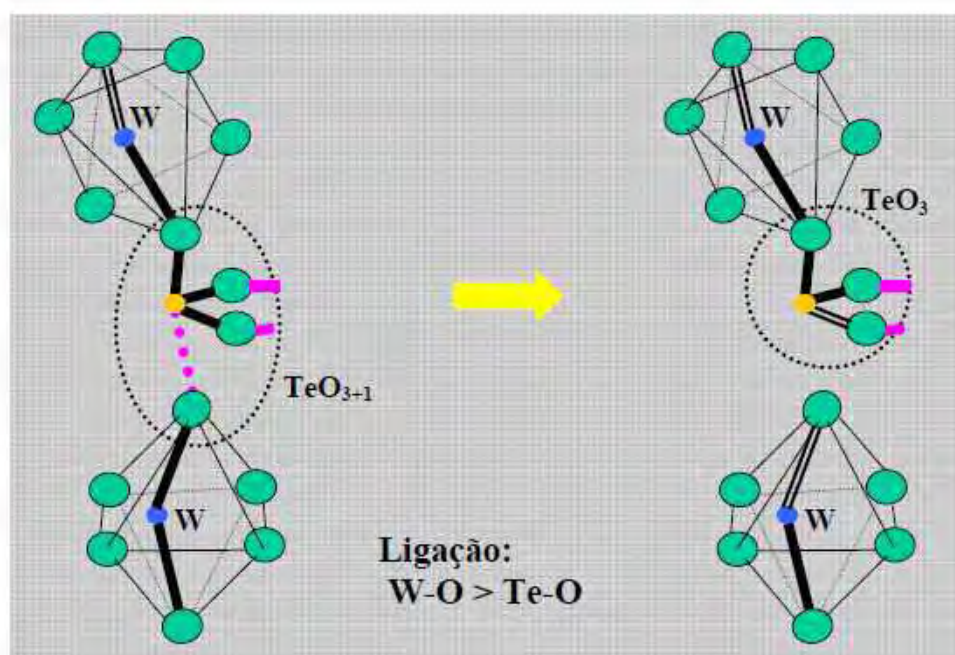
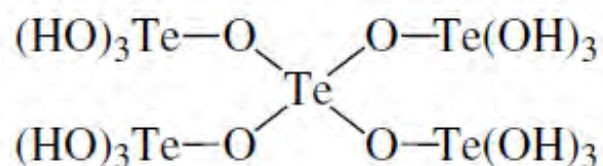


Figura 7: Influência das unidades estruturais distorcidas WO_6 na formação da unidade estrutural TeO_3 ¹⁵.

Um modelo de rede para o sistema vítreo $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ foi proposto e estudado por SOKOLOV, et al.²⁸. O estudo discute as propriedades vibracionais deste sistema. Este modelo propõe o sistemas vítreo $\text{WO}_3\text{-TeO}_2$ ser constituídos dos seguintes cluster:

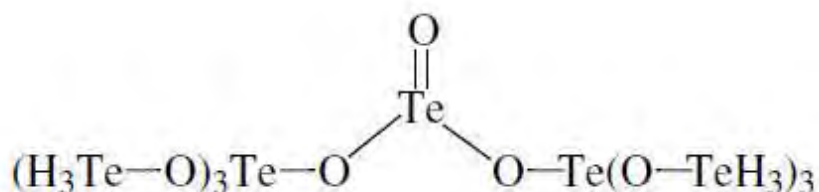
Átomo de telúrio de quatro coordenadas: TeO_4

A bipirâmide trigonal central é compartilhada por outros quatro TeO_4 (bipirâmide trigonal) , em que as ligações terminais do oxigênio estão saturados com átomos de H.²⁸

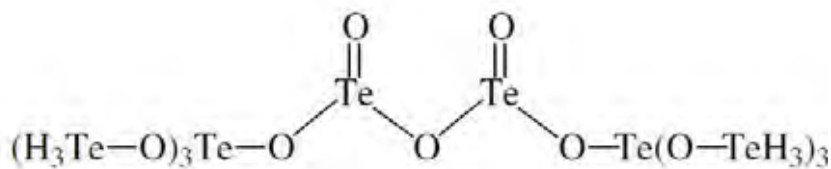


Átomo de telúrio de três coordenadas: $\text{O}=\text{TeO}_2$

A pirâmide trigonal $\text{O} = \text{TeO}_2$ compartilha com duas partes TeO_4 bipirâmide trigonal, em que as ligações dos oxigênios terminais estão saturados com grupos TeH_3 .

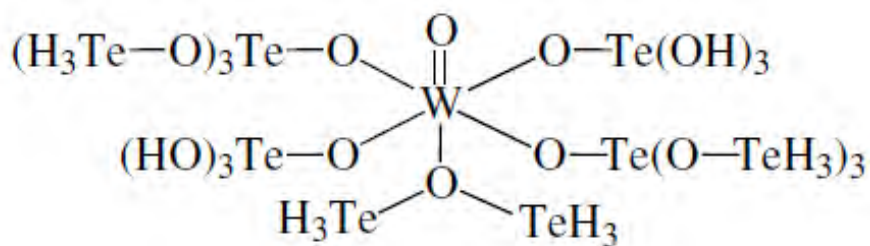


Foi examinado o cluster que contém dois átomos de telúrio de três coordenadas $\text{O} = \text{TeO}_2$ ligados por uma ponte de oxigênio, porque uma ligação $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ pode apresentar propriedades diferentes das ligações $\text{Te}-\text{O}-\text{Te}$ entre dois TeO_4 (bipirâmide trigonal). Esta configuração foi representada pelo cluster abaixo²⁸:

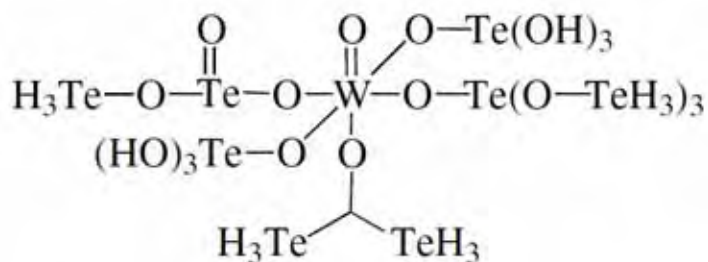


Simples átomo de tungstênio de seis coordenadas: $\text{O}=\text{WO}_5$

Um átomo W é ligado a seis átomos Te com cinco oxigênios dos quais quatro são oxigênios ligantes (ligações $\text{W}-\text{O}$ estão quase no mesmo plano) e um é de três coordenadas (a ligação $\text{W}-\text{O}$ é normal ao plano das outras ligações $\text{W}-\text{O}$). O sexto oxigênio que faz ligação dupla com W é não ligado²⁸.

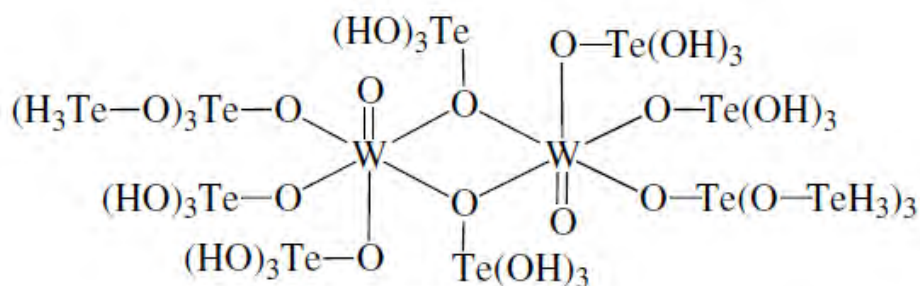


Pode conter ligações W-O-Te entre os átomos de W e átomos de três coordenadas (O = TeO₂). E estas ligações podem apresentar propriedades diferentes das ligações W-O-Te entre os átomos de W e átomos de quatro coordenadas (TeO₄). Esta configuração foi representada pelo cluster abaixo²⁸:



Par de átomo de tungstênio de seis coordenadas: 2[O=WO₅]

Dois simples átomo de tungstênio de seis coordenadas (O=WO₅) são ligados com oxigênios de três coordenadas²⁸.



2.5 Dopagem

A dopagem é a introdução de impurezas químicas. Esta adição pode ser controlada pela concentração e pelo elemento químico utilizado como agente de impureza. A finalidade da dopagem é ajustar as propriedades do material para a utilização em dispositivos ópticos. Um exemplo destas propriedades ópticas que podem ser melhoradas com a dopagem é a absorção e emissão de energia em determinados comprimentos de ondas que a matriz não apresentaria se não estivesse dopada.

Uma das aplicações para vidros dopados com íons de terras raras é em dispositivos amplificadores de sinal.

Para evitar perda na conversão de sinal nos circuitos de telecomunicações há o estudo de circuitos totalmente ópticos, retirando dispositivos eletrônicos que necessitam da conversão do sinal.

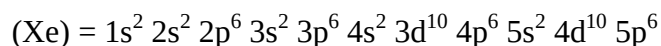
Os vidros teluritos apresentam vantagens em relação à sílica por possuírem constante dielétrica com valor mais alto, o que diminui a taxa de relaxação cruzada, estrutura mais aberta, que permite melhor arranjo dos íons de terras raras, a energia de fônons mais baixa do que a sílica, o que torna possível a dopagem sem que haja perda da energia na emissão radiativa.

2.6 Os Íons de Terras Raras

Os elementos terras raras são o conjunto de dezessete elementos químicos da tabela periódica. Quinze elementos da série dos lantanídeos, acrescido do escândio e ítrio.

O termo terra rara se deve a sua tardia descoberta no final do século 18, um minério incomum e de difícil separação. Deste minério uma nova “terra” ou óxido chamado gadolinita foi isolado. Sabe-se que hoje estes elementos não são raros quando considerada sua abundância na crosta terrestre¹⁶.

As configurações eletrônicas da série dos lantanídeos podem ser expressas na forma simplificada em função da configuração eletrônica do gás nobre Xenônio (Xe). O número atômico (Z) do Xenônio é igual a 54 e a configuração eletrônica é:



Quando estão na forma de íons geralmente são trivalentes, ou seja, possuem valência 3+, gerando uma configuração eletrônica $(\text{Xe})4f^N$. Também encontram-se íons no estado 2+ e 4+.

A Tabela 1 ilustra a configuração eletrônica dos átomos da série dos lantanídeos e a configuração eletrônica do íon trivalente.

É possível observar da Tabela 1, que as configurações eletrônicas dos íons trivalentes são obtidas removendo sucessivamente elétrons das últimas (6s, 5d e 4f) camadas eletrônicas.

Tabela 1: Configurações eletrônicas dos átomos da série dos lantanídeos ¹⁷.

Número atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração eletrônica do átomo	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}]6s^2 4f^0 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^0$
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}]6s^2 4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}]6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}]6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Itérbio	Yb	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

2.7 Óxido de Itérbio (Yb_2O_3)

O óxido de itérbio é um metal de número atômico 70, com temperatura de fusão em 819°C e temperatura de vaporização em 1196°C .

O diagrama de energia do Yb^{3+} é o esquema mais simples de todos os íons de terras raras, apresentando apenas dois estados eletrônicos com suas degenerescências, observe a Figura 9.

O desdobramento dos níveis de energia é causado por várias interações como: campo central devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon; a interação entre os elétrons; interação entre os momentos angulares orbitais e de spin (efeito Zeeman) e; a interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon (efeito Stark)¹⁸.

O efeito Zeeman é observado quando um átomo é submetido a um campo magnético externo. Ocorre quando o momento de dipolo magnético total (devido aos momentos de dipolo magnético orbital e de spin dos elétrons opticamente ativos) do átomo está submetido a um campo magnético externo e fica sob o efeito de um toque magnético que tenderá a alinhar o momento de dipolo com o campo, o átomo fica sujeito a uma energia potencial de orientação¹⁹.

O efeito Stark é observado quando consideramos a interação entre uma distribuição da carga e um campo elétrico externo, ou seja, a interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon.

Nos cristais ou nos vidros, o estado do elétron **4f** é separado em níveis Stark.

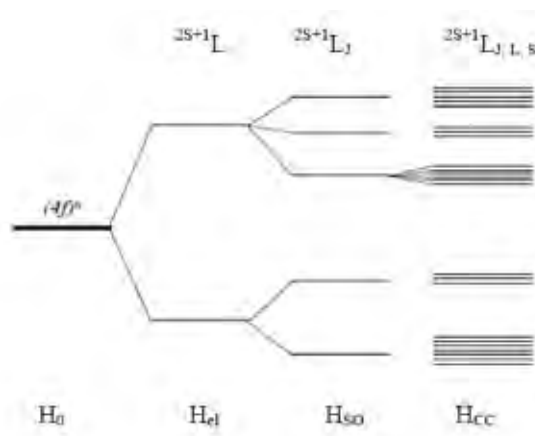


Figura 8: Efeito das diferentes interações energéticas nos níveis de um sistema¹⁸.

Sendo: H_0 = energia do campo central, devido à interação entre os elétrons e o núcleo do íon; H_{el} = energia da interação entre os elétrons; H_{so} = energia da interação entre os momentos angulares orbitais e de spin; H_{cc} = energia da interação entre o íon terra rara e o campo cristalino da matriz hospedeira na vizinhança do íon¹⁸.

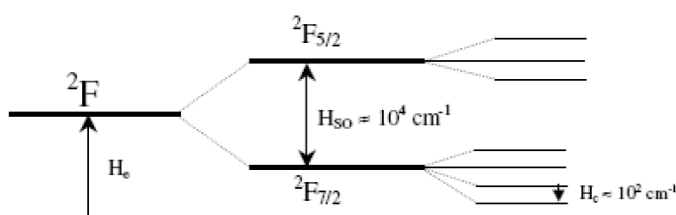


Figura 9: Diagrama de desdobramento dos níveis de energia do íon Yb^{3+} para diferentes interações¹⁸.

A Figura 9 ilustra o diagrama de energia do Yb^{3+} . Devido ao efeito Zeeman há o desdobramento em dois níveis, os dois estados eletrônicos: O primeiro estado é o fundamental ($^2F_{7/2}$) e o segundo é o estado excitado ($^2F_{5/2}$). Devido ao efeito Stark os dois níveis são desdobrados, o fundamental é desdobrado em quatro níveis Stark e o estado excitado em três níveis Stark^{20, 21}.

2.8 Luminescência

Luminescência pode ser entendida como um fenômeno no qual há uma produção de radiação não térmica. Ocorre quando a radiação incide sobre um material e sua energia é absorvida e reemitida radiativamente.

Um exemplo de material luminescente é a lâmpada fluorescente contendo vapor de mercúrio, onde a radiação ultravioleta é convertida em luz visível.

As propriedades luminescentes em um material são obtidas adicionando-se um íon ativador, como um terra rara, em pequenas quantidades à uma matriz hospedeira. Um íon ativador é um íon estranho à matriz que pode ser excitado para luminescer. Uma radiação de

excitação é absorvida pelo íon fazendo-o passar de um estado fundamental para um estado excitado e a emissão ocorre com o retorno do estado excitado para o nível fundamental, através da luminescência e dissipação de calor¹⁶.

O elétron pode perder o excesso de energia por dois tipos de recombinações fundamentais: por recombinação radiativa e recombinação não-radiativa. Na recombinação radiativa o excesso de energia é emitido total ou parcialmente na forma de fóton, já na recombinação não-radiativa o excesso de energia é transferido para outros elétrons ou para a rede estrutural. A dissipação de calor é um processo não-radiativo.

O processo é chamado de fotoluminescência quando a excitação deste elétron é causada por um feixe luminoso²².

3 ESTRUTURA ELETRÔNICA DOS VIDROS

Para compreender como o material se comporta no transporte de informações, há uma investigação dos mecanismos envolvidos na absorção dos fótons pelo material.

A absorção óptica em sólidos e líquidos ocorre devido a mecanismos que envolvem a absorção da energia do fóton pela estrutura de rede ou pelos elétrons²³. Em vidros, como se comportam os elétrons no material quando estes absorvem energia?

Em sólidos cristalinos, de acordo com o princípio quantum-mecânico, a distribuição eletrônica estipula que os elétrons estão distribuídos nos átomos em níveis energéticos quantizados. Seja um sólido cristalino consistindo de N átomos independentes, inicialmente separados por uma distância definida entre si, ilustrado na Figura 10, os níveis de energia do sistema de átomos contêm degenerescência de troca, isto é, a autofunção dos elétrons possuem o mesmo autovalor (mesma energia) e uma combinação das autofunções espaciais individuais dos átomos que seja simétrica numa troca de pares de coordenadas eletrônicas (diferentes coordenadas espaciais). Quando os átomos são aproximados a degenerescência de troca é removida, ou seja, um dado nível de energia do sistema é desdobrado em N níveis de energia distintos. Quanto maior for o número de átomos acrescentados ao sistema, maior será o número de subníveis contido no mesmo conjunto desdobrado. À medida que vamos acrescentando átomos, os níveis de cada conjunto num sólido ficam estreitamente espaçados no sólido e formam o que é denominada uma banda de energia eletrônica, uma banda contínua de energia^{24,23}.

Como ilustrado na Figura 10 e na Figura 11, pode-se perceber que há locais em que não é possível encontrar elétrons, é a chamada banda de energia proibida ou “gap”.

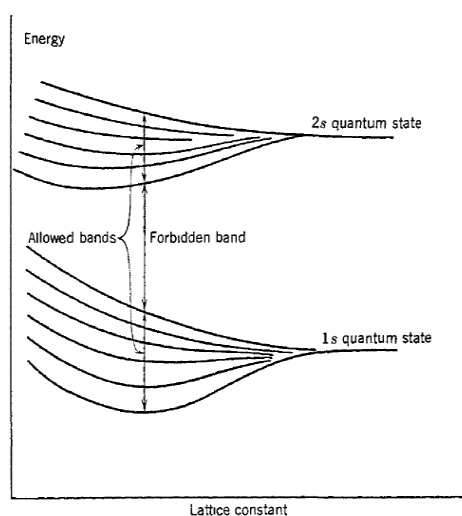


Figura 10: Nível de energia dos elétrons em função da separação interatômica para um agregado de 6 átomos ($N=6$)²³.

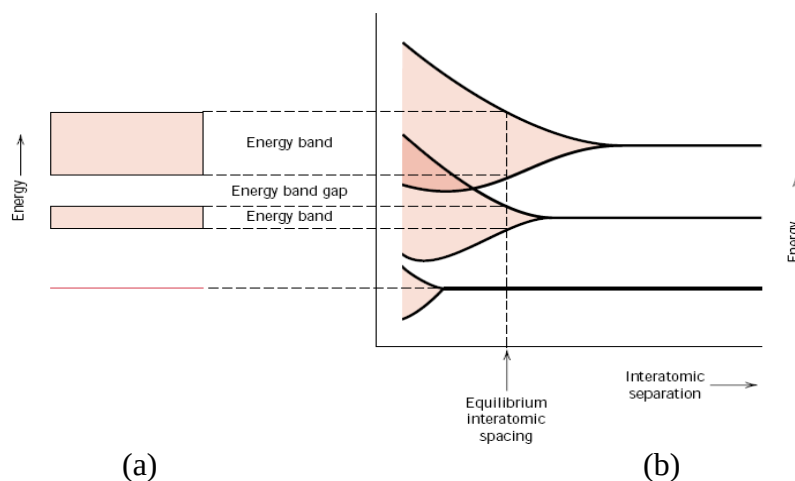


Figura 11: (a) Uma representação convencional da estrutura de banda eletrônica para separação de equilíbrio interatômico de um material sólido (b) Energia dos elétrons em função de separação interatômica em (a)²⁴.

A banda de energia que contém os elétrons de mais alta energia (elétrons de valência) é denominada banda de valência; já a banda de energia proibida ou “gap” é a banda que não se podem encontrar elétrons, o “gap” pode existir em alguns materiais; e a banda de condução é a próxima banda de maior energia.

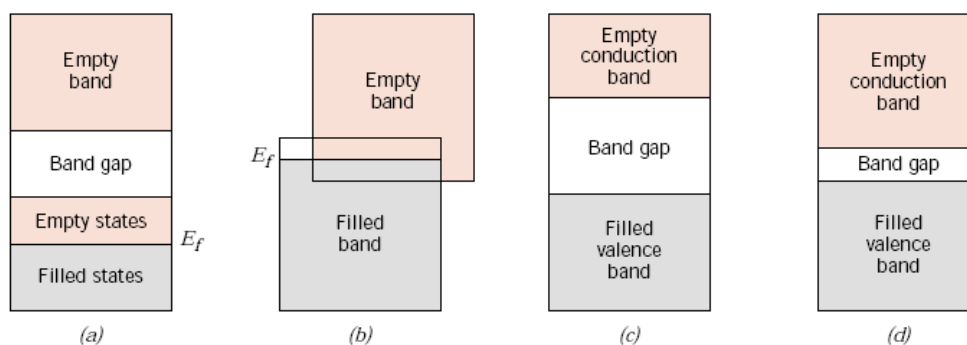


Figura 12: Possíveis estruturas de bandas eletrônicas em sólidos a 0K. (a) e (b) Estrutura de bandas eletrônicas de metal, (c) Estrutura de bandas eletrônicas característica de isolantes, (d) Estrutura de bandas eletrônicas encontrada em semicondutores²⁴.

A Figura 12 ilustra diferentes estruturas de bandas eletrônicas apresentadas por diferentes materiais, em (a) estrutura de bandas eletrônicas encontrada em metal como o cobre, no qual há banda eletrônica disponível acima da banda preenchida. (b) estrutura de bandas eletrônicas de metal como o magnésio, há uma sobreposição da banda preenchida sobre a banda vazia. (c) Estrutura de bandas eletrônicas características de isolantes, a banda de valência preenchida é separada da banda vazia por uma banda de “gap” relativamente larga. (d) Estrutura de bandas eletrônicas encontrada em semicondutores, que é a mesma encontrada em isolantes só que a banda de “gap” é, para grande maioria de materiais semicondutores, relativamente estreita²⁴.

O modelo de bandas parte do modelo do potencial periódico e nas estruturas amorfas não é satisfeito, portanto não podemos partir do modelo de bandas eletrônicas para explicar as propriedades de um sólido amorfo.

Uma descrição apropriada aplicada a materiais cristalinos que pode se estender a materiais amorfos é o conceito de densidade de estados eletrônicos.

A densidade de estados é o número de estados eletrônicos permitidos por unidade de volume entre as energias E e $E+dE$, e sua unidade é $[\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}]$ ²⁵.

Outra descrição aplicada a sólidos amorfos é o conceito de estado localizado e estado estendido. Este conceito é de suma importância para explicar o fenômeno de transporte nestes sólidos.

Existe um exemplo clássico que facilita o esclarecimento de estado localizado e estado estendido, observe a Figura 13. Esse exemplo faz uma analogia entre uma partícula sob potencial randômico e uma partícula sob a superfície da água a Figura 13 ilustra o movimento em duas dimensões de uma partícula sobre a superfície da água nos vales criados pelas montanhas de potencial.

Considerando uma partícula sobre a superfície de água temos a Figura 13 (a) quando o nível de água está baixo, no menor nível de água apenas existe os lagos, a partícula está localizada, a partícula fica ilhada em certas regiões; (b) nível de água aumenta formando canais que ligam os lagos; (c) nível de água sobe mais ainda, resultando em poucos poços de potencial, então há pouca região localizada, ou seja, a partícula encontra-se deslocalizada (estado estendido) e os picos das montanhas tornam-se ilhas num oceano. Estas ilhas permanecem como centros espalhadores para o movimento da partícula.

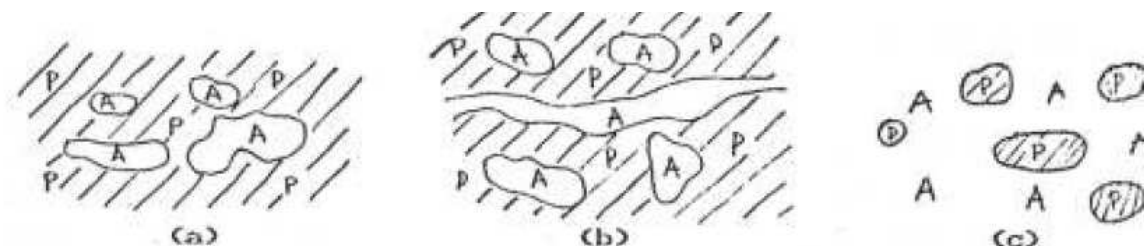


Figura 13: Representação esquemática dos estados localizados e estendidos, P designa as regiões proibidas e A as permitidas⁶.

Nos estados estendidos, Figura 14: (a) a função de onda do elétron é estendida, ou seja, se propaga sobre todo o cristal, motivo pelo qual os estados não estão localizados no espaço. No modo localizado, Figura 14: (b), a amplitude da função de onda decresce exponencialmente como $\exp(-\alpha r)$, em que α é chamado de comprimento de localização inversa, ou seja, em estados localizados no espaço o elétron se encontra numa região de um dos centros de impurezas ou defeitos e não se movimenta a outros centros, permanecendo nessa região. Então a sua função de onda diminui exponencialmente até zero, assim a função de onda permanece localizada.

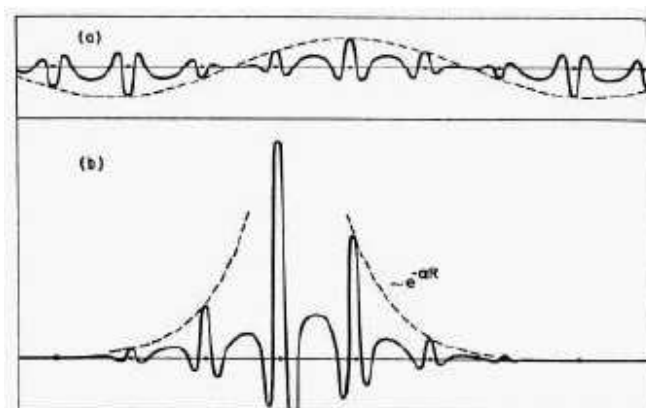


Figura 14: Representação da função de onda que descreve o elétron num estado estendido (a) e localizado (b)⁶.

Em uma escala energética existe uma faixa contínua de estados localizados que vão desde o início da banda até uma energia crítica, E_C (*borda de mobilidade*), no qual os estados passam de localizados para não-localizados ou estendidos²⁵, ilustrados na Figura 15.

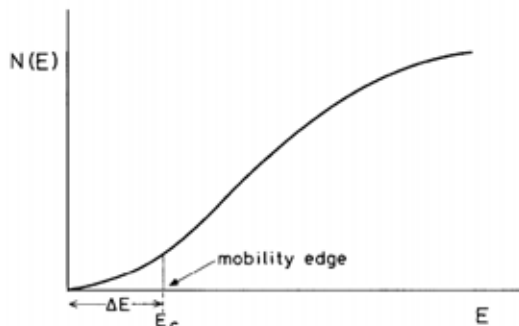


Figura 15: Densidade de estados na banda de condução de um material não cristalino²⁵.

Um método usual para investigar transições opticamente induzidas é o estudo da absorção óptica.

Para entender a absorção em vidros, será entendida a transparência na faixa do visível em vidros mesmo não utilizando materiais puros para fazê-lo.

Segundo Nevill Mott a transparência no visível se deve ao fato do fóton correspondente ao comprimento de onda do visível não ter a energia específica necessária para o material absorver este fóton. Uma medida de absorção óptica de um vidro mostra a existência de uma banda proibida nos vidros²⁵. Dados experimentais atuais demonstram a existência em sólidos amorfos das mesmas regiões de bandas permitidas e proibidas que nos cristais, assim conceitos de banda de condução e banda de valência podem ser aplicados a vidros.

A energia de Fermi (E_F) é a energia correspondente ao último estado ocupado a temperatura de 0K. O nível de Fermi separa as regiões dos estados ocupados e dos desocupados.

A Figura 16 (a) ilustra a densidade de estados eletrônicos em materiais cristalinos. Observe que não apresenta borda de mobilidade, portanto não há estados localizados, ou seja, há mobilidade eletrônica em diferentes níveis energéticos. A Figura 16 (b) ilustra a densidade de estados eletrônicos para materiais não cristalinos que possuem energia de Fermi menor que a borda de mobilidade ($E_F < E_C$). Neste caso os últimos estados ocupados se situam dentro dos estados localizados, o que significa que para este elétron ter mobilidade necessita absorver uma determinada quantidade discreta de energia que o leve acima de E_C . No zero absoluto a diferença entre E_C e E_F é o “gap” do material.

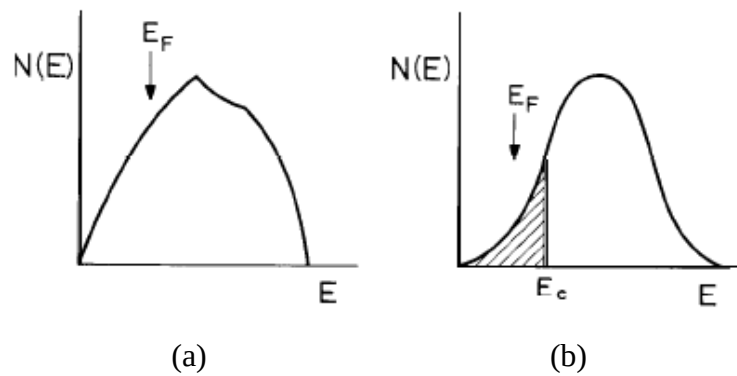


Figura 16: Densidade de estados numa banda de condução metálica com estados ocupados até o limite da energia de Fermi E_F , (a) em um cristal e (b) em um material não cristalino⁶.

Na realidade, a rede cristalina se encontra sempre a uma temperatura acima do zero absoluto, ou seja, contém sempre determinada quantidade de energia térmica. Quando há um aumento na temperatura observamos que há um aumento energético e os estados que antes não eram ocupados passam a ser ocupados, ver linha tracejada ilustrada na Figura 17, os elétrons passam a ocupar estados que não ocupava no zero absoluto, esta é a chamada cauda de Urbach²⁶.

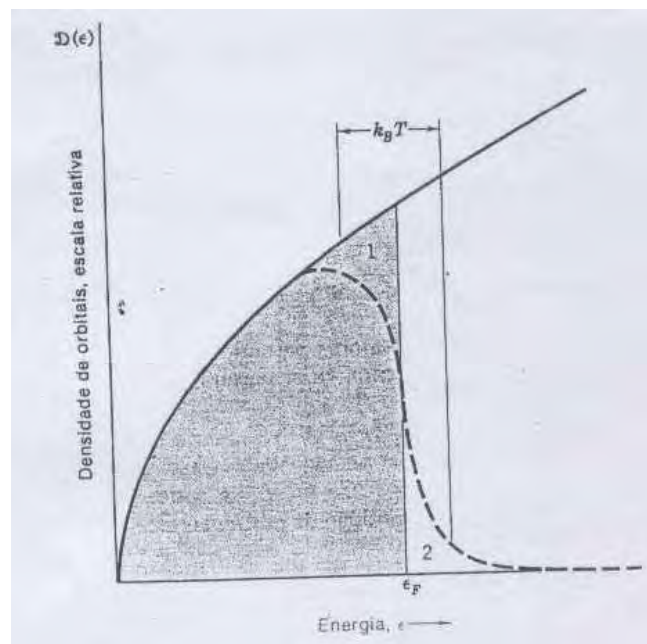


Figura 17: Densidade de estados em função da energia para um gás de elétrons livres em três dimensões.

Nos semicondutores, alguns elétrons poderão passar para a banda de condução se a energia térmica introduzida for tão elevada que supere a banda proibida. Estes elétrons ficam

livres de seus átomos e com isso se tornam móveis, são denominados, então, elétrons livres e estão em permanente movimento.

Nos isolantes a energia térmica não é suficiente para excitar um elétron para a banda de condução. Para isto é necessária a incidência de uma radiação eletromagnética na região do ultravioleta. Por isso, os isolantes são péssimos condutores.

A largura da cauda de Urbach dos estados localizados (ΔE) e os valores “gap” óptico de energia (E_{opt}) podem ser encontrados na análise da absorção óptica. O “gap” óptico de energia é a faixa compreendida do final do último estado ocupado até o começo da região de condução.

4 EXPERIMENTAL

4.1 Processo de síntese do sistema vítreo

Foram preparadas amostras utilizando os seguintes reagentes analíticos: óxido de telúrio, TeO_2 (Sigma-Aldrich, 99+%), óxido de tungstênio, WO_3 (Sigma-Aldrich, 99+%) e óxido de Itérbio Yb_2O_3 .

Os vidros foram sintetizados usando-se o método tradicional de fusão-resfriamento (melt quenching).

Foi obtida as massas dos reagentes em uma balança analítica (Shimadzu modelo AY220), misturados e homogeneizados manualmente por aproximadamente uma hora em almofariz de ágata. Em seguida, os reagentes misturados foram colocados no cadinho de platina e ouro, ver Figura 18, e levado ao forno.



Figura 18: Cadinho de Platina e Ouro utilizado para a fusão do material

A fusão do material foi realizada em um forno de resistência elétrica da EDG - Equipamentos (modelo F-1800 3p). Partindo da temperatura ambiente (T_A), o aquecimento do material foi realizado a uma taxa de $6^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até uma temperatura de 900°C , permanecendo nesse patamar por 1 hora, como ilustrado na Figura 19.

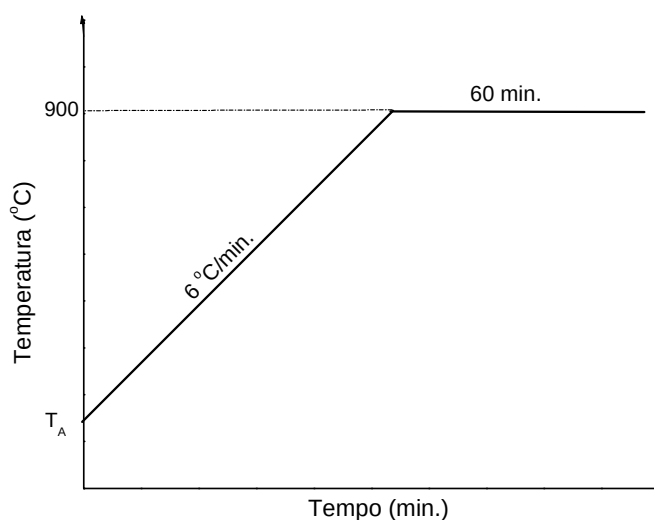


Figura 19: Processo de síntese

O resfriamento foi feito vertendo o material fundente sobre moldes de latão pré-aquecido, ver Figura 20.

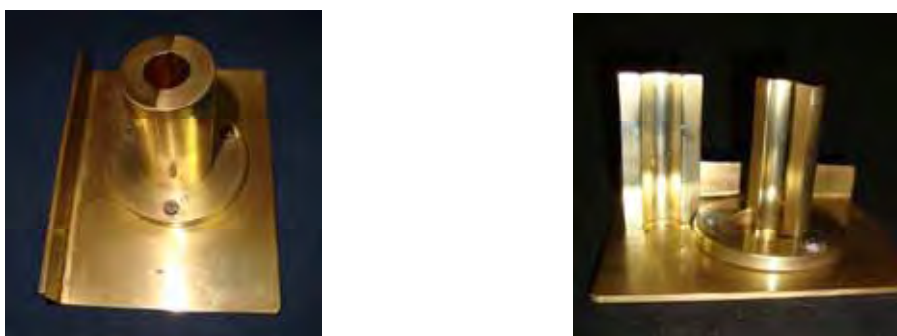


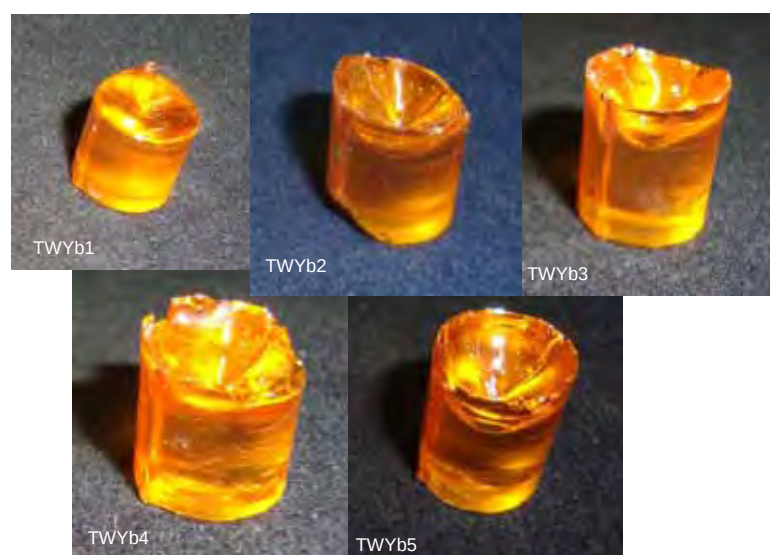
Figura 20: Molde de Latão

O molde contendo a amostra foi rapidamente levado a outro forno, de mesmo modelo, pré-aquecido para realizar um procedimento de recozimento por duas horas em temperaturas próximas a T_g (temperatura de transição vítrea) dos vidros, a temperatura de recozimento foi de 345°C . Este recozimento é realizado para aliviar as tensões no vidro, provocadas pelo choque térmico devido ao resfriamento rápido.

As amostras preparadas seguem as proporções indicadas na Tabela 2. A quantidade foi de 10g para todas as amostras.

Tabela 2: Concentração dos componentes

Amostras	TeO ₂ (% mol)	WO ₃ (% mol)	Yb ₂ O ₃ (% mol)
TW	80	20	0,0
TWYb1	99,9 x 80	99,9 x 20	0,1
TWYb2	99,8 x 80	99,8 x 20	0,2
TWYb3	99,7 x 80	99,7 x 20	0,3
TWYb4	99,6 x 80	99,6 x 20	0,4
TWYb5	99,5 x 80	99,5 x 20	0,5

**Figura 21:** Amostras em forma de “bulk”.

As amostras em forma de “bulk” foram preparadas (em pó, lâmina) para a caracterização.

4.2 Métodos de caracterização das amostras

A caracterização das amostras foi feita analisando estrutural e opticamente.

A análise estrutural é realizada para identificar o sistema formador da amostra, quais partes estruturais formam este material, ou seja, se houve ou não cristalização do material e como é sua rede de formação. Para isto foram realizadas medidas de difração de raios-X, de

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, de espectroscopia Raman e de espectroscopia ultravioleta-visível.

A análise óptica é realizada para identificar como o material responde à absorção de energia. Para isto foram realizadas medidas de fotoluminescência.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

No final do século XIX, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen passou a estudar experimentos com os “tubos catódicos” (tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde se aplica uma diferença de potencial entre dois terminais opostos, gerando uma corrente elétrica dentro do tubo) levando a descoberta dos Raios-X.

Max Von Laue, em 1912, verificou a possibilidade de realizar difração de raios-X utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional.

A técnica de difração por Raios-X utiliza da interação da radiação eletromagnética de Raios-X com a matéria, e envolve a análise da diferença no caminho percorrido pelos raios difratados por planos adjacentes da estrutura cristalina²⁴. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de uma onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de Å (Ångströms) e os raios-X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de Å. A incidência de raios-X sobre um átomo, provoca o espalhamento de radiação em todas as direções, no entanto, a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração. Assim, considerando uma estrutura cristalina, com átomos arranjados de forma organizada e periódica, a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção.

Os picos são identificados utilizando padrões difratométricos individuais de cada fase, disponibilizados em cartas JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), o que permite identificar a possível cristalinidade da amostra.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Isaac Newton foi o primeiro a demonstrar que o espectro de luz branca que enxergamos na verdade é composta por diferentes cores.

Em 1800, Herschel usando um termômetro de mercúrio com bulbo preto descobriu que existia radiação de calor além do vermelho no espectro solar, e foi denominada por ele de infravermelho. Em 1881, Abney e Festing observaram os primeiros espectros de vibração moleculares de 48 líquidos orgânicos em emulsões fotográficas que eram sensíveis na região do infravermelho. Julius, em 1892, obteve os espectros de infravermelhos de 20 compostos orgânicos e observou que todos os compostos orgânicos que contem o grupo metil (CH_3) apresentavam uma faixa de absorção em $3,45 \mu\text{m}$, chegando a conclusão que a absorção era devido a movimentos intramoleculares²⁷.

Coblentz, em 1905, publicou um atlas que contém espectros de absorção de 120 compostos orgânicos. Infelizmente, a importância deste trabalho, publicada por um físico, e suas conseqüências não foi reconhecido por químicos. Mas na Segunda Guerra Mundial este método teve grande aceitação²⁷.

O espectro da luz é composto por radiação eletromagnética de diferentes comprimentos de onda. Uma representação do espectro eletromagnético é ilustrada na Figura 22:

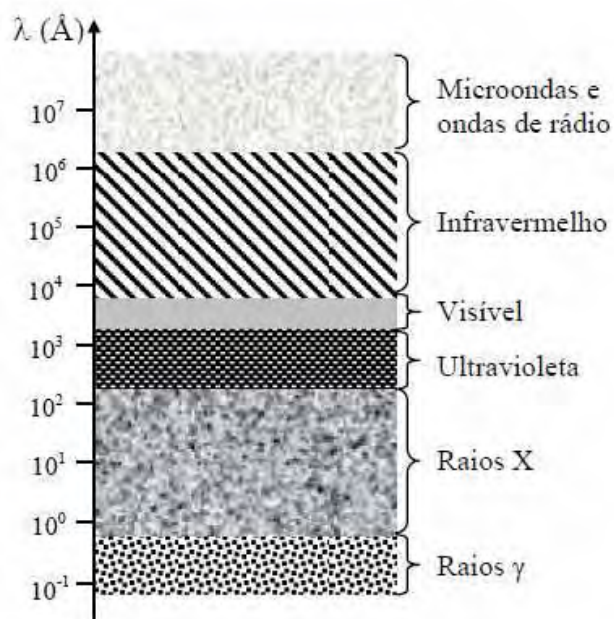


Figura 22: O espectro eletromagnético ($1 \text{ Å} = 10^{-10}$)

O espectro infravermelho abrange os comprimentos de onda de 10^{-3} m até $7,8 \times 10^{-7}$ m. Esta região do espectro é subdividida em três outras regiões: o infravermelho distante (de 10^{-3} m a 3×10^{-5} m), o infravermelho médio (de 3×10^{-5} m a 3×10^{-6} m) e o infravermelho próximo que se estende até $7,8 \times 10^{-7}$ m.

Na espectroscopia vibracional é comum a medida em unidades de número de onda

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} = \frac{\text{energia}(J)}{hc} \times 10^{-2} [\text{cm}^{-1}]$$

Sendo ν é a frequência de onda, h é a constante de Planck e c é a velocidade da luz.

A técnica de espectroscopia no infravermelho é amplamente utilizada para investigar materiais no estado sólido, líquido e gasoso. A técnica se baseia na interação da radiação infravermelho com as vibrações moleculares do material em investigação.

O espectro infravermelho é obtido pela passagem da radiação através da amostra, e determina qual fração da radiação incidente é absorvida a uma energia particular. A interação de radiação infravermelha com uma molécula vibrando só é possível se o vetor campo elétrico da radiação incidente oscila com a mesma frequência como faz o momento de dipolo elétrico da molécula ($\vec{\mu}$) (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga). Uma vibração só é infravermelha ativo se o momento de dipolo molecular é modulado pela vibração normal, ou seja, é necessário que haja variação periódica do momento de dipolo elétrico²⁷. A mudança periódica no momento de dipolo elétrico ocorre somente na direção com respeito a um eixo de coordenadas fixo no espaço.

Em molécula homonuclear, como o O_2 , N_2 ou Cl_2 , nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação da molécula, o que indica que essas substâncias não podem absorver no infravermelho⁸.

A energia de alguns picos que aparecem no espectro de espalhamento corresponde à frequência vibracional dos átomos de uma molécula.

O espectro de infravermelho permite a observação do espectro vibracional do sistema em estudo.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Quando um feixe de luz monocromática incide em um dado material, ocorre uma interação entre os fótons da luz incidente e as vibrações da rede, os fônons, que dá origem a um espalhamento de luz. O espalhamento de luz pode ocorrer sem mudança na energia (elástica) ou com a mudança de energia dos fótons espalhados pela matéria (inelástico). Quando a luz espalhada tem a mesma frequência que a luz incidente, o fenômeno é chamado de espalhamento elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh, como ilustrado na Figura 23 (a).

O efeito Raman é observado quando um fóton é absorvido pela molécula do material e é reemitido com energia diferente da energia do fóton incidente, ou seja, a frequência que a luz incidente é diferente da frequência da luz espalhada.

Podem ocorrer de a energia do fóton incidente (E_{F1}) ser maior ou menor que a reemitida pelo material (E_{F2}). Quando E_{F2} for menor que E_{F1} o espalhamento é conhecido como Espalhamento Raman Stokes, como ilustrado na Figura 23 (b). Quando E_{F2} for maior que E_{F1} o espalhamento é conhecido como Espalhamento Raman Anti-Stokes, como ilustrado na Figura 23 (c)²⁷.

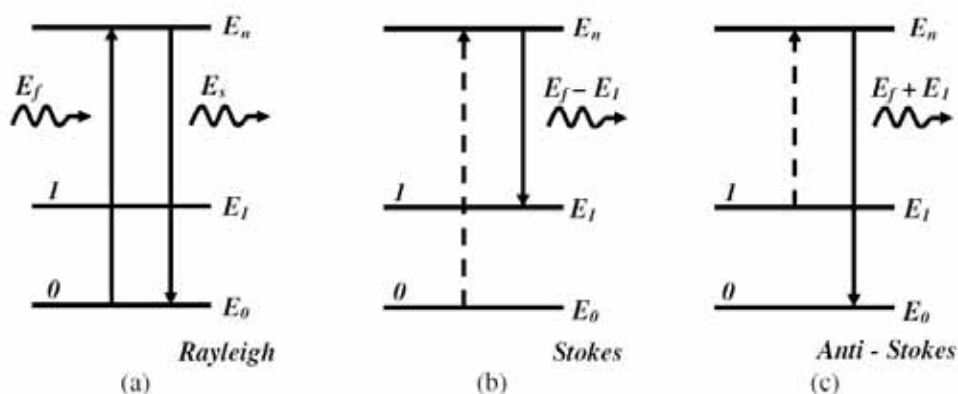


Figura 23: (a) Espalhamento elástico - Rayleigh, (b) espalhamento Raman Stoke e (c) espalhamento Raman Anti-Stoke. Onde E_f energia incidente, E_s energia espalhada e E_n nível de energia enésimo²⁷.

Uma condição deve ser cumprida para uma vibração ser observada no espectro Raman. Visto de uma forma clássica, quando uma molécula é exposta a um campo elétrico, elétrons e núcleos são deslocados de sua posição de equilíbrio. Um momento de dipolo é induzido, que é proporcional a força de campo elétrico e a polarizabilidade molecular. O dipolo oscilante afeta a amplitude da onda de luz, fazendo com que essa amplitude flutue com a frequência da vibração. Diz-se que a onda foi "modulada" pela variação do dipolo. Uma vibração molecular só pode ser observada no espectro de Raman se houver uma modulação da polarizabilidade molecular pela vibração²⁷.

No caso Stokes parte da energia da luz é perdida na interação. No caso anti-Stokes a amplitude é aumentada pela vibração já existente do dipolo da molécula.

O efeito Raman também permite a observação do espectro vibracional, logo o espectro Raman permite identificar o tipo de estrutura de ligação presente no sistema vítreo.

4.2.4 Espectroscopia UV-VIS

As transições eletrônicas, normalmente, estão situadas na região do ultravioleta ao visível e infravermelho próximo.

A transição eletrônica ocorre por absorção de fótons, e em condições normais de temperatura (ambiente ou próxima dela) as moléculas ou átomos estão no estado vibracional de menor energia do estado eletrônico fundamental. Deste modo, a absorção do fóton de

radiação irá excitar os elétrons de uma banda cheia (banda de valência) para uma banda vazia (banda de condução), como resultado há o crescimento do coeficiente de absorção (α). Os dados do coeficiente de absorção na região do ultravioleta – visível mostram as possíveis absorções das amostras.

A espectrofotometria na região UV-Vis do espectro eletromagnético permite analisar a transmissão, absorção e reflexão da luz no material em função do comprimento de onda da luz emitida.

As medidas a partir desta técnica permitem avaliar o que acontece quando se dá a interação da luz com os elétrons dos átomos constituintes, e ainda com as estruturas com cargas ligadas dos vidros.

Normalmente o espectro de absorção é obtido por um espectrofotômetro, que é formado por uma fonte de radiação seguida de um colimador e um monocromador que servem para controlar as condições de incidência e o comprimento de onda do feixe luminoso.

Com a absorção óptica podemos comprovar a incorporação dos íons de terras-raras na forma trivalente.

4.2.5 Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência, como já mencionado, é um processo de absorção de energia do material causada pelo feixe luminoso como fonte de excitação, e em seguida este material emite uma radiação com comprimento de onda que pode ser igual ou diferente do comprimento de onda absorvido. O comprimento de onda da luz emitida é característico da substância luminescente e não da radiação incidente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração foram realizadas com difratometro de raios-X modelo Rigaku Rotaflex RU200B de radiação $\text{CuK}\alpha$, no intervalo de varredura 2θ entre 20 e 70 graus. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

A Figura 24 ilustra um difratograma das amostras:

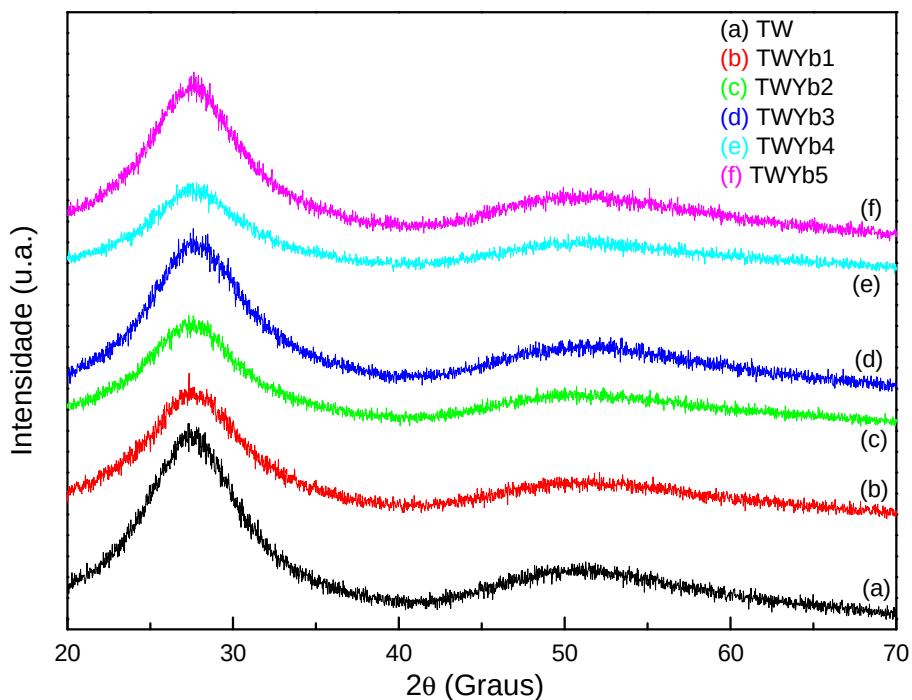


Figura 24: Difratoograma de Raios-X

Verifica-se pela Figura 24 que a estrutura amorfa das amostras vítreas, pois não há picos que indicam planos cristalográficos, somente uma curva característica de material amorfo.

5.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

O estudo por espectroscopia no infravermelho foi realizado na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), no campus de Ilha Solteira, utilizando um espectrômetro de FT-IR da Nicolet Nexus 670.

As medidas foram realizadas para amostras com partículas de tamanhos entre 38 μ m - 45 μ m. Os vidros em pó foram misturados com KBr em almofariz de ágata por aproximadamente 20 minutos e, em seguida, prensado para se obter a pastilha utilizada na medida.

Para verificar os picos de absorção das amostras foi feito a deconvolução dos espectros infravermelho para cada amostra. As deconvoluções foram reportadas na literatura e pelas observações dos gráficos obtidos experimentalmente.

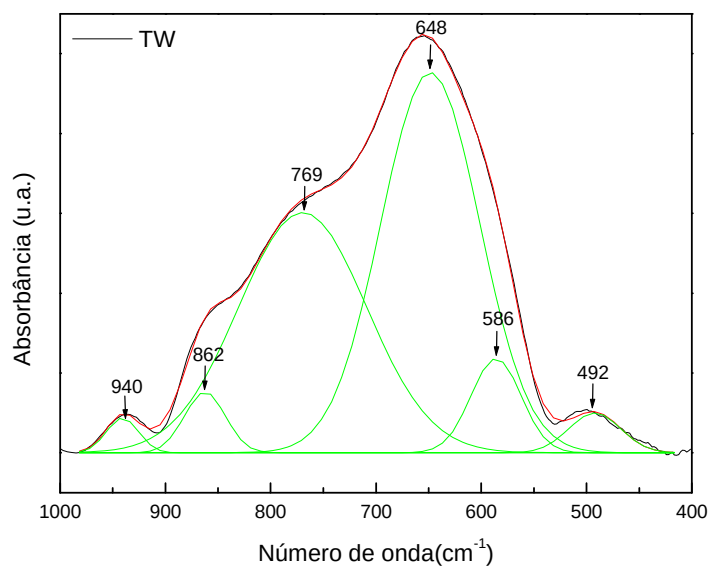


Figura 25: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TW das medidas de infravermelho.

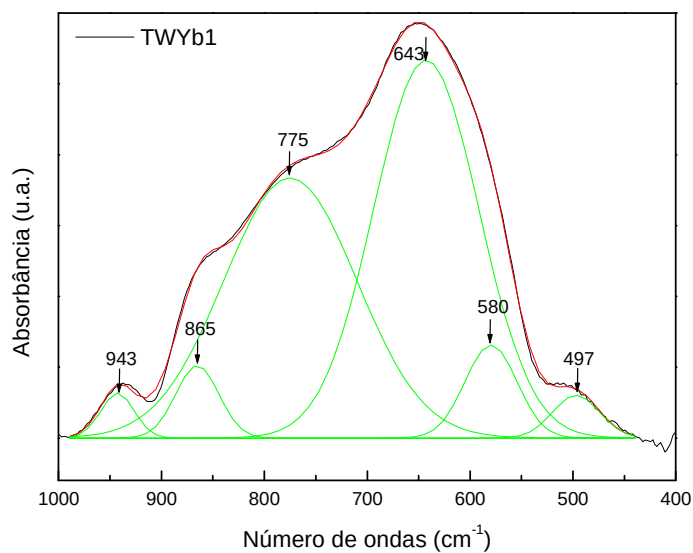


Figura 26: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb1 das medidas de infravermelho.

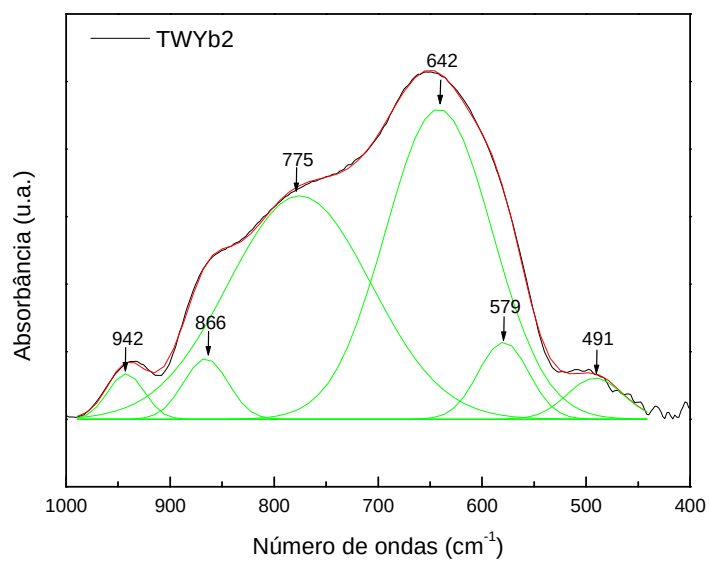


Figura 27: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb2 das medidas de infravermelho.

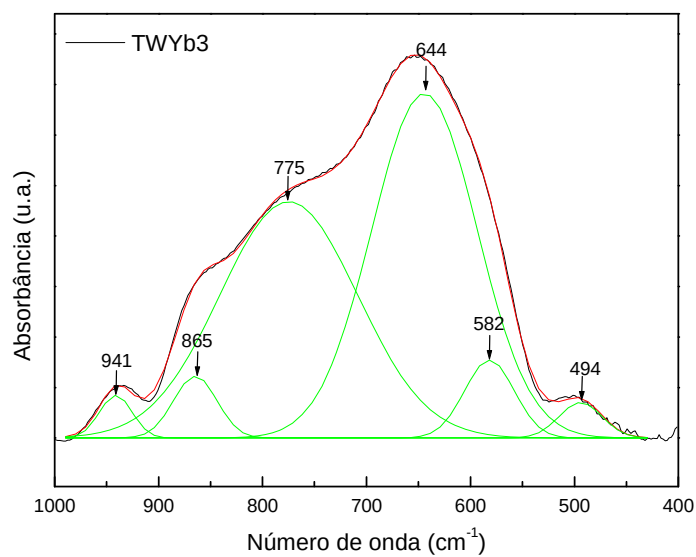


Figura 28: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb3 das medidas de infravermelho.

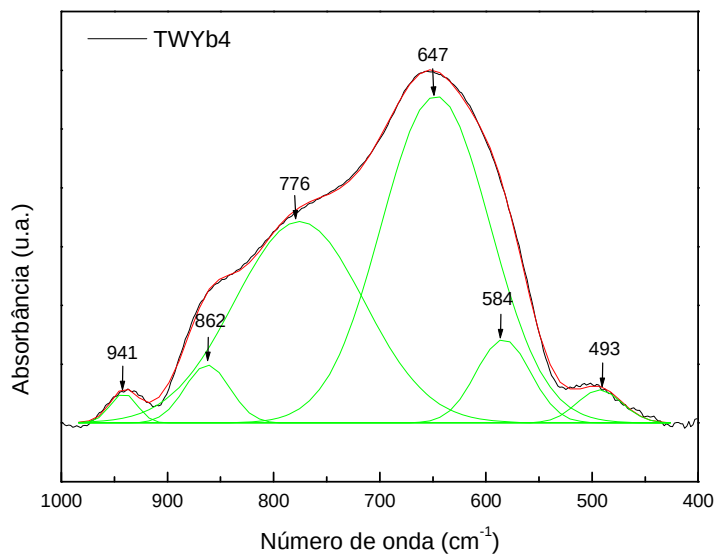


Figura 29: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb4 das medidas de infravermelho.

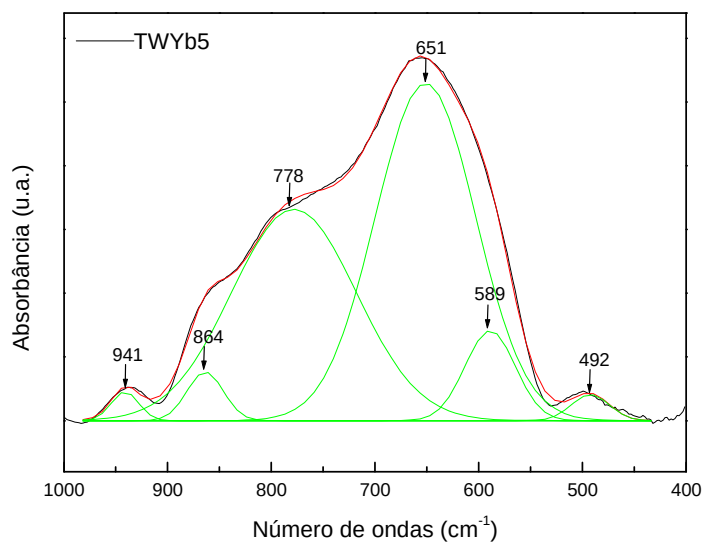


Figura 30: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb5 das medidas de infravermelho.

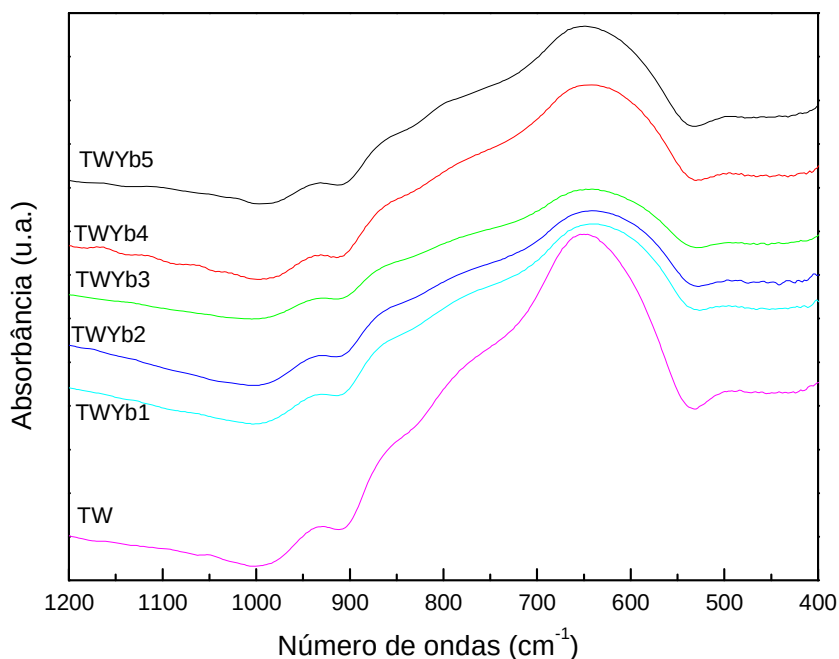
A Tabela 3 mostra os valores do número de onda dos picos referentes às deconvoluções para os espectros de infravermelho das amostras, observadas nas Figuras: Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28, Figura 29, Figura 30.

Tabela 3: Valores dos picos do espectro infravermelho (cm^{-1}) para as diferentes amostras.

Amostras	Número de ondas (cm^{-1}) referente aos picos					
TW	940	862	769	648	586	492
TWYb1	943	865	775	643	580	497
TWYb2	942	866	775	642	579	491
TWYb3	941	865	775	644	582	494
TWYb4	941	862	776	647	584	493
TWYb5	941	864	778	651	589	492

Os picos de absorção não variam significativamente de uma amostra para a outra, portanto, podemos inferir que não houve mudança na estrutura vítrea. Mostrando que o óxido de Itérbio é dopante nesta matriz vítrea.

Os espectros obtidos de todas as amostras estão ilustrados na Figura 31:

**Figura 31:** Espectros de absorbância no infravermelho.

Observe a Figura 31, as bandas próximas de 940 cm^{-1} são predominantemente devido vibrações simétricas do estiramento das ligações $\text{W}=\text{O}$ no átomo de tungstênio envolvendo seis coordenadas $\text{O}=\text{WO}_5$ (octaedro WO_6)^{28,29}.

As absorções próximas a 862 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas W-O das ligações W-O-W entre átomos de tungstênio com coordenação seis $\text{O}=\text{WO}_5$ ^{28, 29}.

As absorções próximas a 770 cm^{-1} indicam a presença de grupos $\text{Te}=\text{O}$, estiramento simétrico das ligações O-Te-O em átomos de telúrio de três coordenadas $\text{O}=\text{TeO}_2$ ²⁸ ($\alpha\text{-TeO}_2$).

As absorções próximas a 650 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétricas Te-O das ligações Te-O-Te entre dois grupos de TeO_4 ²⁸.

As absorções em 580 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de uma rede contínua composto de TeO_4 (bipirâmide trigonal)³⁰.

As absorções em 498 cm^{-1} são atribuídas às vibrações simétricas das ligações Te-O-Te.

5.3 Espectroscopia Raman

A medida de espectroscopia Raman foi realizada na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), no campus de Bauru.

Utilizou-se um equipamento de micro-Raman *Jobin Yvon* modelo T 64000, o microscópio da marca *Olimpus*, um detector CCD (*charge-coupled device*) resfriado a nitrogênio líquido (o resfriamento é realizado a fim de evitar ruídos). As medidas foram realizadas nas amostras em pó, e excitadas por laser de Argônio (Ar) *Spectra-Physics*, com comprimento de onda de excitação de 488 nm.

Para verificar os picos de espalhamento das amostras foi feito a deconvolução dos espectros Raman para cada amostra.

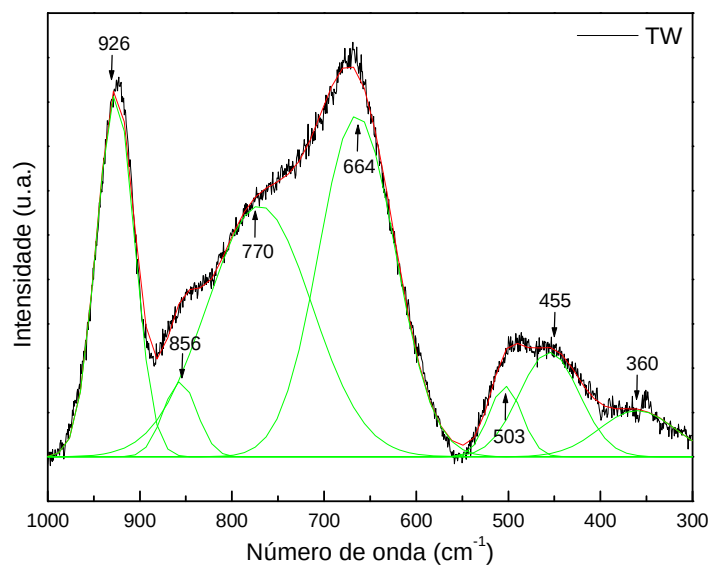


Figura 32: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TW das medidas de Raman.

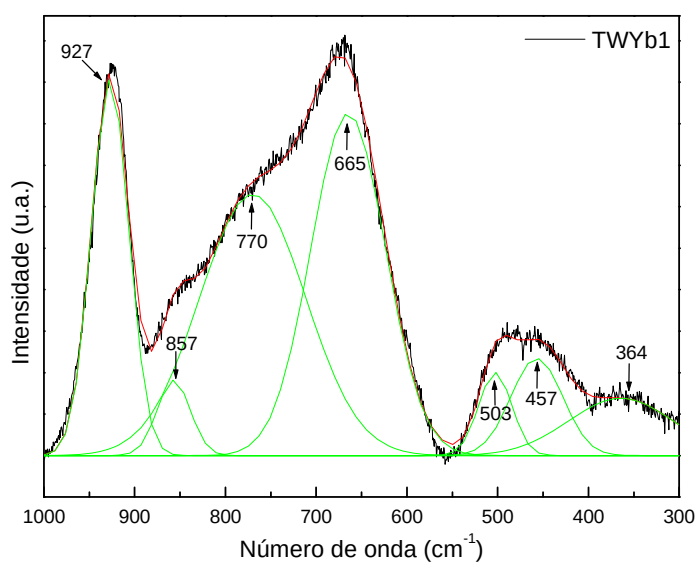


Figura 33: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb1 das medidas de Raman.

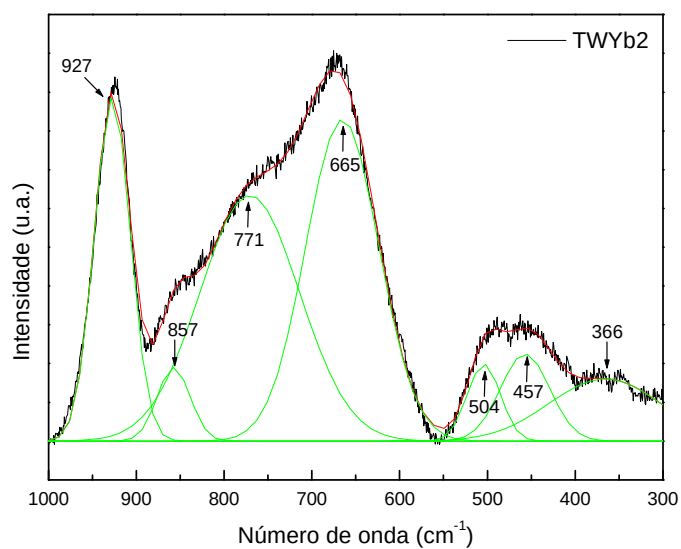


Figura 34: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb2 das medidas de Raman.

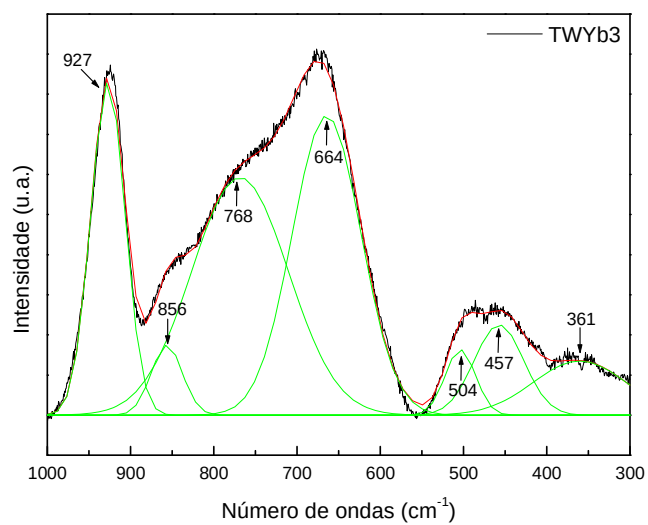


Figura 35: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb3 das medidas de Raman.

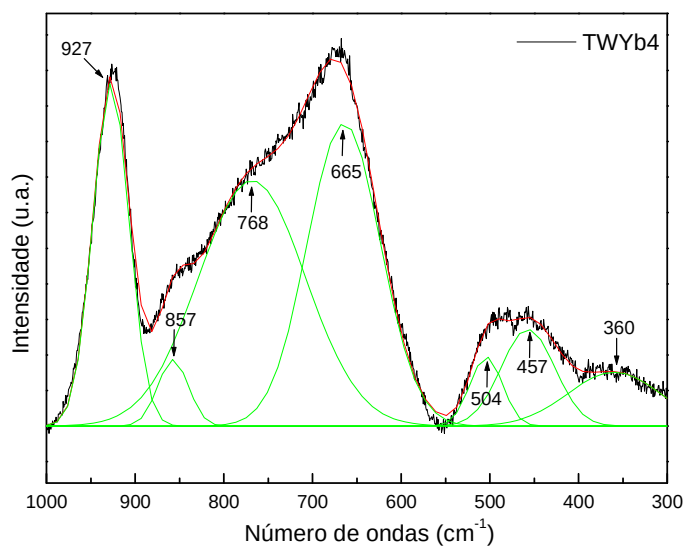


Figura 36: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb4 das medidas de Raman.

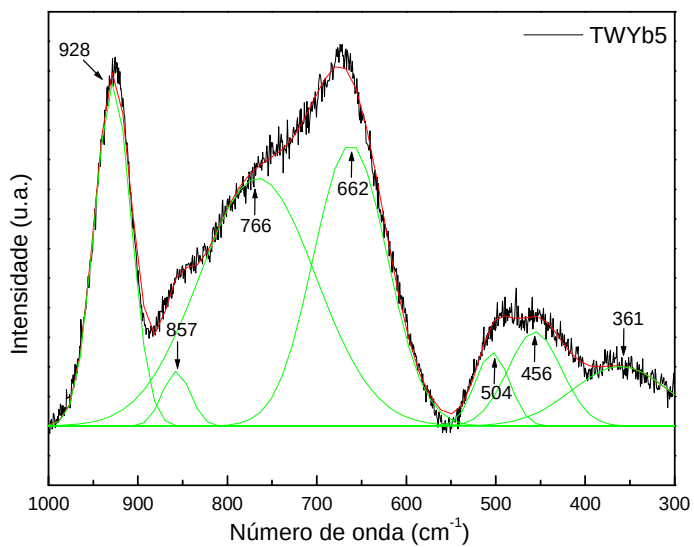


Figura 37: Deconvolução dos espectros de absorção da amostra TWYb5 das medidas de Raman.

A Tabela 4 mostra os valores do número de onda dos picos referentes às deconvoluções dos espectros Raman das amostras, observadas nas Figuras: Figura 32, Figura 33, Figura 34, Figura 35, Figura 36, Figura 37.

Tabela 4: Valores dos picos do espectro Raman (cm^{-1}) para as diferentes amostras.

Amostras	Número de ondas (cm^{-1}) referente aos picos						
TW	926	856	770	664	503	455	360
TWYb1	927	857	770	665	503	457	364
TWYb2	927	857	771	665	504	457	366
TWYb3	927	856	768	664	504	457	361
TWYb4	927	857	768	665	504	457	360
TWYb5	928	857	766	662	504	456	361

Em concordância com os resultados discutidos nos espectros de infravermelho, nos espectros Raman os espectros de espalhamento não variam significativamente de uma amostra para a outra.

Assim como nas análises dos espectros de infravermelho, as bandas de espalhamento próximas a 928 cm^{-1} correspondem ao estiramento da vibração W=O , de unidades estruturais WO_6 do tipo octaedro.

O espalhamento próximo a 857 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento assimétricas W-O das ligações W-O-W ^{28, 29}.

O espalhamento próximo a 770 cm^{-1} é atribuído ao estiramento simétrico das ligações O-Te-O .

O espalhamento próximo a 660 cm^{-1} é atribuído às vibrações de estiramento assimétricas Te-O das ligações Te-O-Te ²⁸.

Na literatura²⁸ encontramos espalhamento próximo a 504 cm^{-1} referente à presença das ligações W-O-W entre pares de átomos de tungstênio de seis coordenadas ($2[\text{O=WO}_5]$): estiramento assimétrico W-O . Este espalhamento não é ativo no infravermelho.

O espalhamento em 456 cm^{-1} está relacionada com as vibrações simétricas das ligações Te-O-Te , que são formadas ao compartilhar os vértices das unidades estruturais TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3 ³¹.

Em 360 cm^{-1} o espalhamento indica presença de clusters que são formados de unidades estruturais WO_6 do tipo octaedro que compartilham os vértices¹⁵.

5.4 Espectroscopia UV-VIS

O estudo por espectroscopia no infravermelho foi realizado na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho (UNESP), no campus de Ilha Solteira, utilizando um espectrofotômetro Varian, modelo CARY 50. O espectrofotômetro opera na faixa de 190 nm até aproximadamente 1100 nm.

A absorção de um fóton faz com que elétrons sejam excitados de uma banda cheia (banda de valência) para uma banda vazia (banda de condução), como resultado há o crescimento do coeficiente de absorção (α) que corre quase abruptamente em função da frequência. O início deste rápido crescimento do coeficiente de absorção (α), com $\alpha\omega$, em função de ω , é chamado de borda da absorção fundamental, e sua energia correspondente é definida como “gap” de energia óptico.

$$E_{\text{opt}} = E_{\text{corte}} - E_G$$

Sendo E_{opt} é a energia do “gap” óptico, E_{corte} é a energia de corte e E_G é a energia fundamental ou de “gap” do vidro. E_G é o “gap” que há na amostra caso ela esteja à temperatura de zero absoluto.

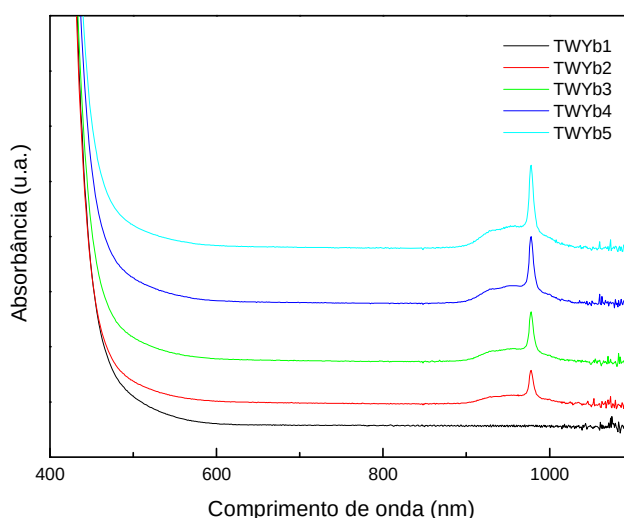


Figura 38: Absorção no UV-Vis.

A Figura 38 ilustra as absorções no Ultravioleta e no Visível. Podemos observar uma alta absorção em 977 nm que é característico da transição eletrônica do íon Yb^{3+} . E os picos aumentam com o aumento do incremento de Itérbio. A banda de absorção entre 900 e 1000 nm é atribuída a $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$, separado em energia por aproximadamente 10000 cm^{-1} .

O comprimento de onda de corte em todas as amostras está em torno de 430 nm, o que corresponde a uma energia de 2,88 eV necessária para esta absorção. Esta é a energia de corte E_{corte} .

Com os coeficiente de absorção é possível encontrar os valores do “gap” óptico (E_{opt}), e da calda de Urbach (ΔE).

Os valores de E_{opt} podem ser encontrados pelo gráfico $(\alpha E)^{1/2}$ por E, onde α é a absorção, o E_{opt} é obtido extrapolando a região linear desta reta quando $(\alpha E)^{1/2} = 0$.

Os valores da largura da calda de Urbach dos estados localizados (ΔE) podem ser encontrados a partir da inclinação da região linear do gráfico $\ln(\alpha)$ por E.

As figuras ilustram gráficos de $(\alpha E)^{1/2}$ por E.

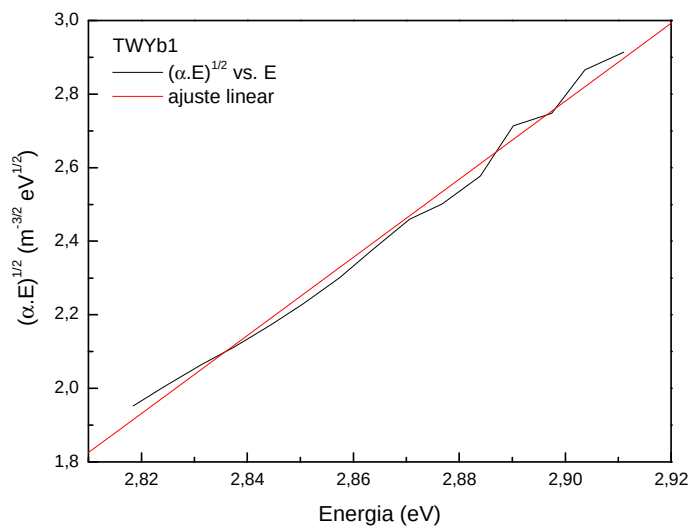


Figura 39: Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb1.

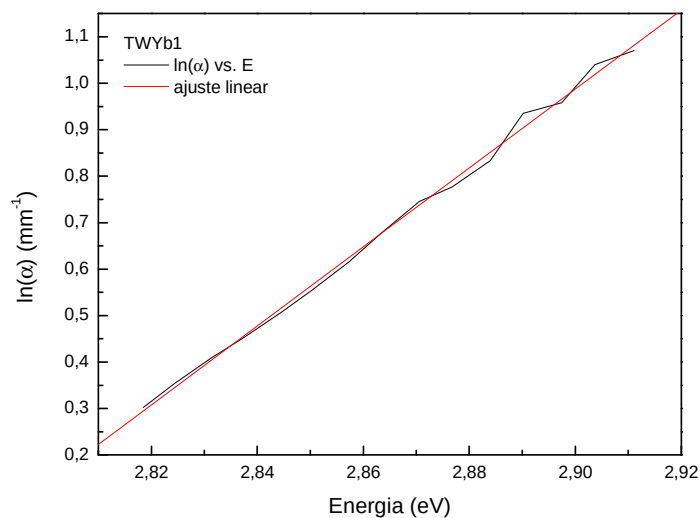


Figura 40: Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb1.

Os valores de E_{opt} e ΔE para o vidro TWYb1, podem ser obtidos pelo ajuste linear das Figura 39 e Figura 40, são respectivamente 2,64 eV e 0,12 eV.

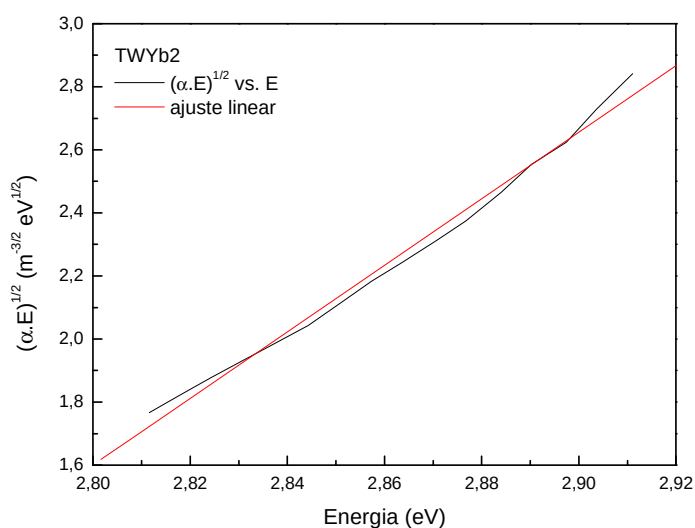


Figura 41: Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb2.

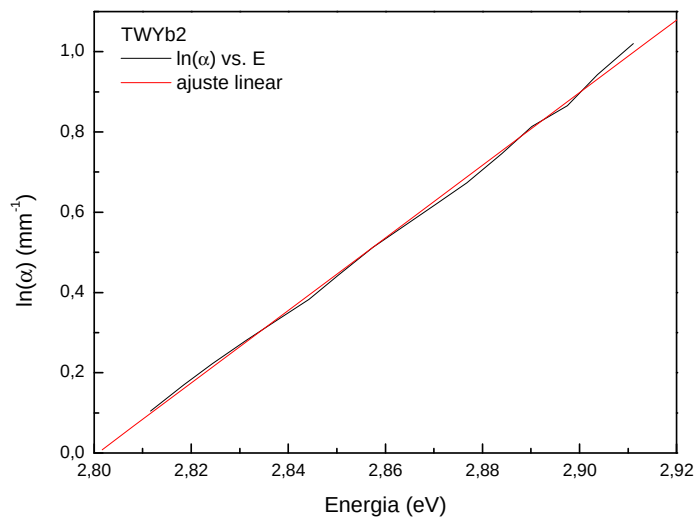


Figura 42: Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb2.

Os valores de E_{opt} e ΔE para o vidro TWYb2, podem ser obtidos pelo ajuste linear das Figura 41 e Figura 42, são respectivamente 2,65 eV e 0,11 eV.

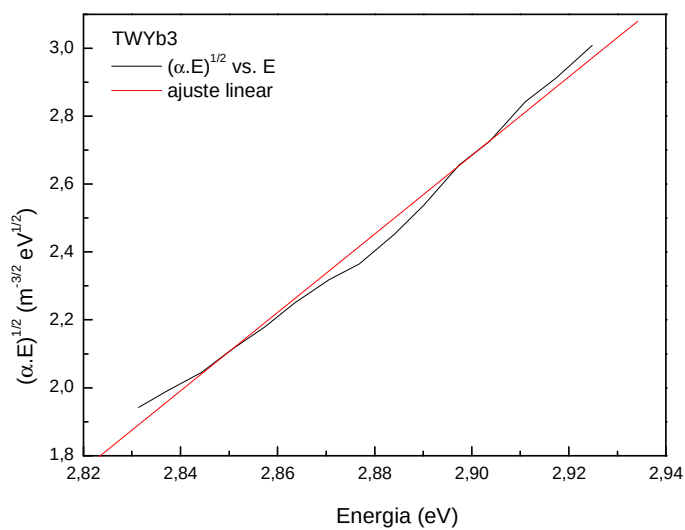


Figura 43: Gráfico de $(\alpha.E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb3.

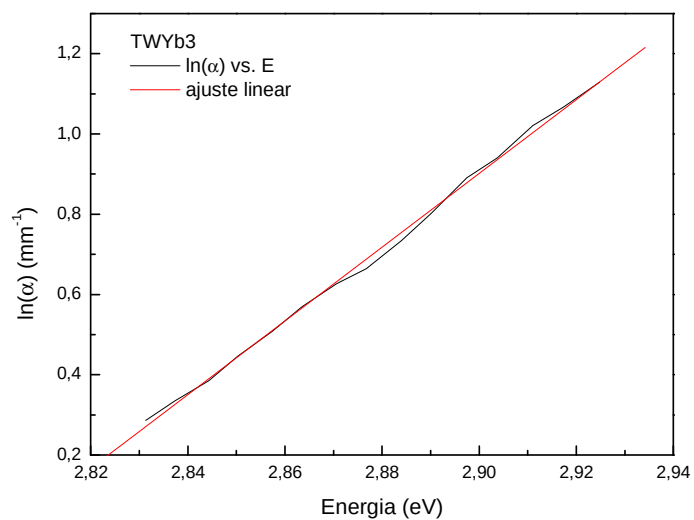


Figura 44: Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb3.

Os valores de E_{opt} e ΔE para o vidro TWYb3, podem ser obtidos pelo ajuste linear das Figura 43 e Figura 44, são respectivamente 2,67 eV e 0,11 eV.

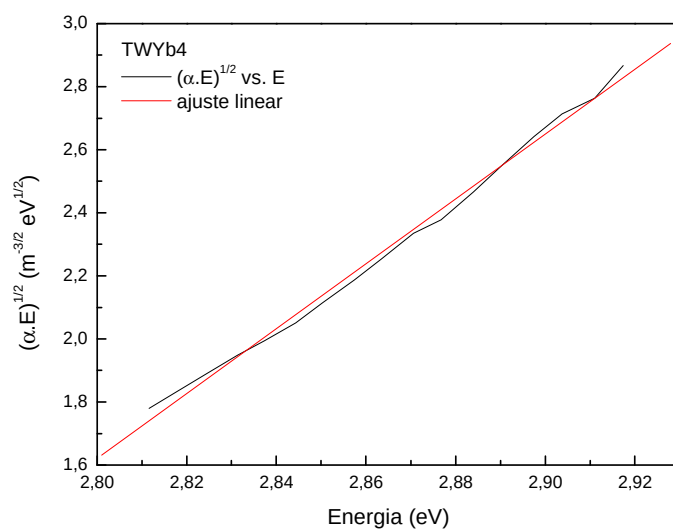


Figura 45: Gráfico de $(\alpha E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb4.

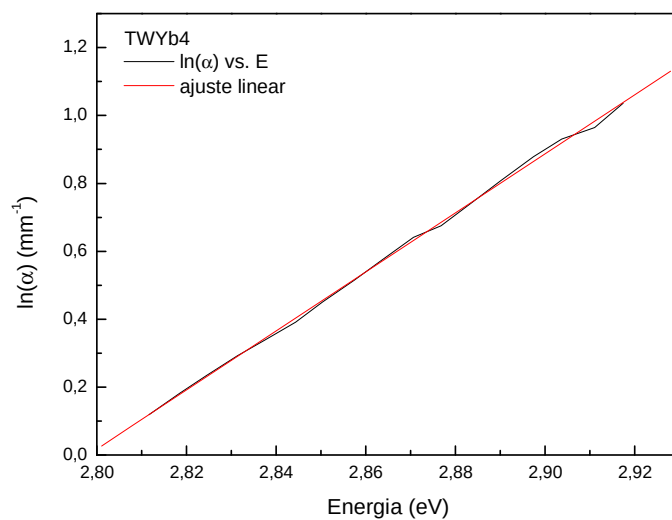


Figura 46: Gráfico de $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb4.

Os valores de E_{opt} e ΔE para o vidro TWYb4, podem ser obtidos pelo ajuste linear das Figura 45 e Figura 46, são respectivamente 2,64 eV e 0,11 eV.

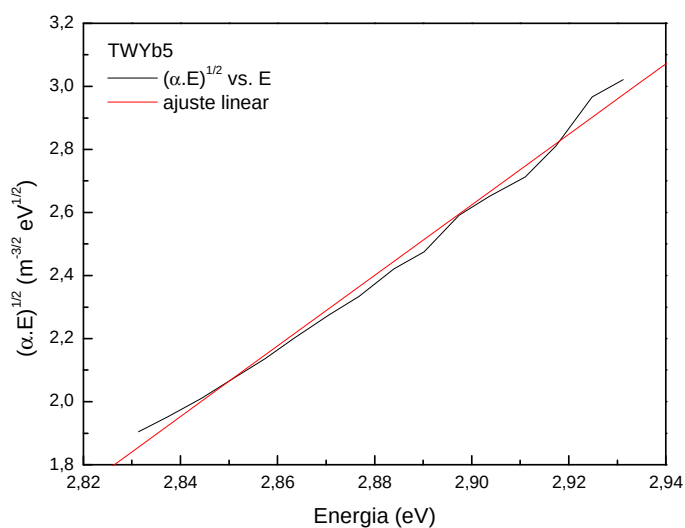


Figura 47: Gráfico de $(\alpha.E)^{1/2}$ versus E para o vidro TWYb5.

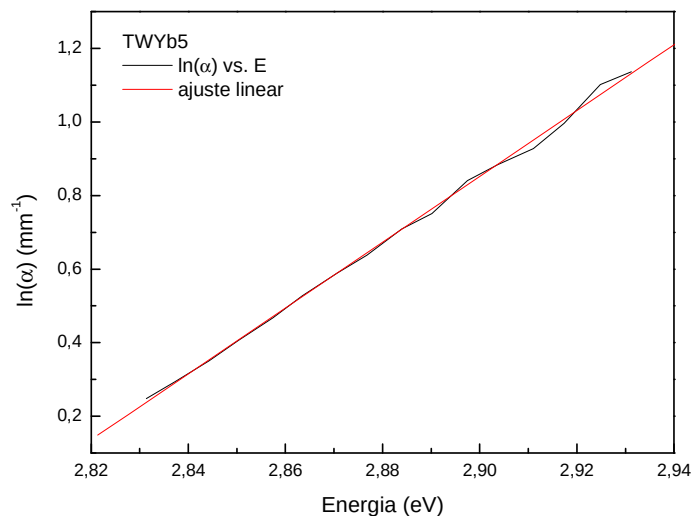


Figura 48: Gráfico $\ln(\alpha)$ versus E para o vidro TWYb5.

Os valores de E_{opt} e ΔE para o vidro TWYb5, podem ser obtidos pelo ajuste linear das Figura 47 e Figura 48, são respectivamente 2,66 eV e 0,11 eV.

A Tabela 5 ilustra os valores da energia de “gap” óptico, da calda de Urbach, do “gap” fundamental e da energia de corte para cada amostra.

Tabela 5: Energia de “gap” óptico, calda de Urbach, “gap” fundamental e energia de corte para os vidros.

Amostras	E_{opt} (eV)	ΔE (eV)	E_G (eV)	E_{corte} (eV)
TWYb1	2,64	0,12	2,76	2,88
TWYb2	2,65	0,11	2,76	2,88
TWYb3	2,67	0,11	2,78	2,88
TWYb4	2,64	0,11	2,75	2,88
TWYb5	2,66	0,11	2,77	2,88

É possível concluir que a pequena variação que houve em eV nas energias de E_{opt} , ΔE e E_G , ou nenhuma variação no caso da E_{corte} , é resultado de que não ocorreu mudança na estrutura do material. Então podemos concluir que o incremento de Itérbio entra na matriz vítrea realmente como dopante, não mudando então a estrutura da matriz.

Esta pequena variação nas energias pode ser atribuída ao próprio método adotado para análise, que é feito escolhendo a parte mais linear do corte de UV-Vis. Quando utilizando as

relações de Mott, Davis e a relação de Urbach. Nestas retas encontramos os valores de E_{opt} e ΔE . As relações utilizadas são:

relação de Mott e Davis

$$\alpha(E) = \frac{B(E - E_{opt})^2}{E}$$

relação de Urbach

$$\alpha(E) = \alpha_0 e^{\frac{E}{\Delta E}}$$

Por isto a escolha tem grande influência nos valores de E_{opt} e ΔE .

A escolha da parte mais linear foi feita seguindo o mesmo critério para todos os gráficos, por isto, podemos dizer que estes valores estão coerentes entre as diferentes amostras.

5.5 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na Universidade Federal de Uberlândia. Os espectros de fluorescência foram obtidos utilizando um detector de InGaAs acoplado a um monocromador SPEX 750, em que amostras foram excitadas com diferentes linhas de um laser de Ar⁺ (514.5, 501.7, 496.5, 488.0, 476.5, 457.9 nm). As medidas de fluorescência realizadas a baixas temperaturas foram obtidas utilizando um controlador de temperatura Neocera LTC 11.

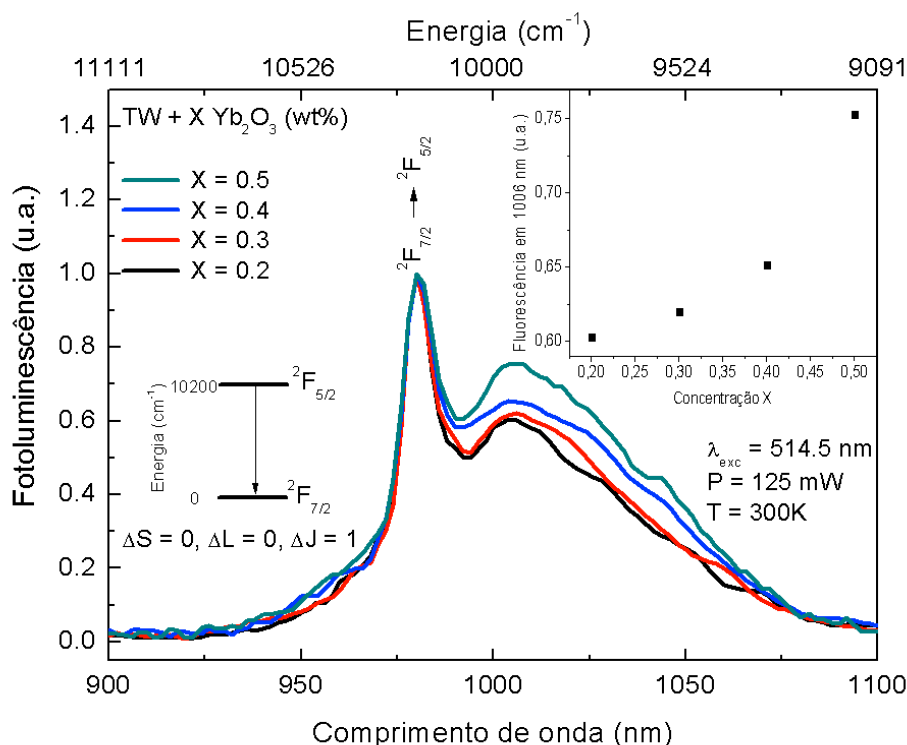


Figura 49: Espectro de fotoluminescência (PL) da matriz TW dopada com concentração $X=0,2; 0,3; 0,4$ e $0,5$ % Yb_2O_3 .

O íon de óxido de itérbio apresenta uma banda de absorção em torno de 978 nm, correspondente a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ via dipolo magnético dos íons de Yb^{3+} , que segundo a regra de seleção da Teoria de Judd-Ofelt é de baixa intensidade.

Na Figura 49 as amostras foram expostas a excitação de comprimento de onda de 514,5 nm, a temperatura de 300 K sob potência de 125 mW. Podemos observar que há uma banda de emissão no comprimento de onda de 1006 nm e uma em 980 nm, e estas são picos máximos no espectro de fotoluminescência. Estes picos são explicados devido ao nível energético dos íons de Yb^{3+} ser desdobrados nos estados $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$, devido ao efeito Zeeman. Devido ao efeito Stark, os estados $^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2}$ são desdobrados em quatro níveis e três níveis respectivamente. Os níveis desdobrados são também conhecidos como níveis Stark.

As transições dos níveis Starks do estado $^2F_{7/2}$ para os níveis Starks do $^2F_{5/2}$ favorece o alargamento da banda de luminescência que depende das taxas de transições radiativas. Verifica-se que a razão entre os máximos em torno de 1006 nm e 980 nm cresce com a diminuição da concentração de Yb_2O_3 . Isto devido ao efeito da concentração sobre as

probabilidades de transições eletrônicas de emissão entre os níveis Starks do estado $^2F_{5/2}$ para o $^2F_{7/2}$.

A Figura 50 ilustra os espectros de absorção óptica e de fluorescência do sistema vítreo TWYb5 e ilustra também o diagrama de energia representando três transições eletrônicas de absorção e quatro transições eletrônicas de emissão. Estas transições estão de acordo com o desdobramento dois estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ em três e quatro níveis Stark, respectivamente. Observa-se na Figura 50 que a banda absorção óptica (AO) apresenta maior intensidade em torno de 978 nm, que segundo a mecânica quântica, a maior probabilidade de transição eletrônica ocorre para o nível mais vazio e de menor energia do estado $^2F_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} . E também podemos observar um intenso pico de emissão em torno de 1000 nm obtido a 30K. Isto devido à probabilidade de transição eletrônica ser maior para o nível Stark que está acima e menos preenchido do que o fundamental.

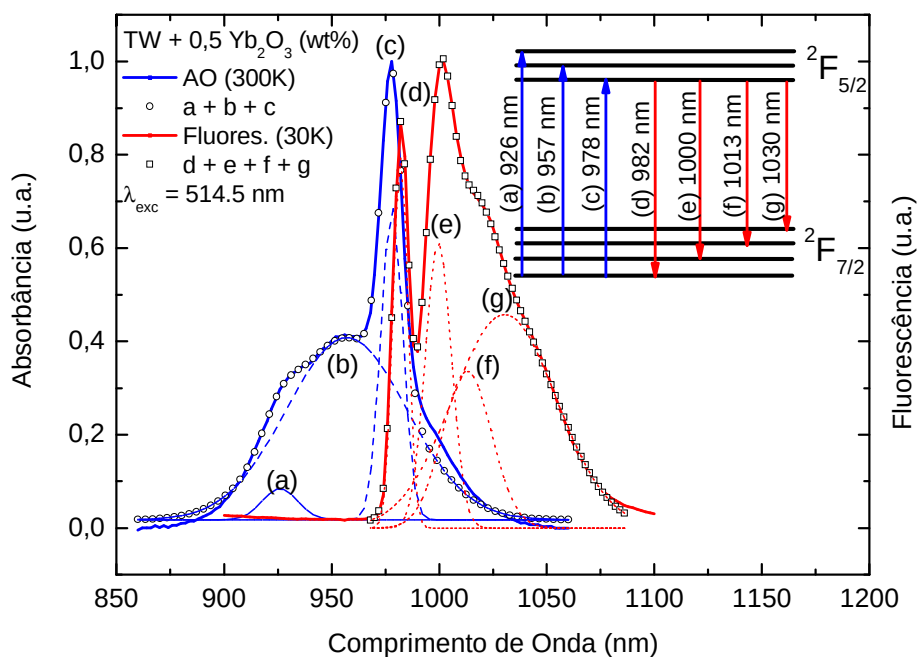


Figura 50: Espectros de absorção óptica e de fluorescência do sistema vítreo TWYb5 e o diagrama de energia representando as correspondentes possíveis transições eletrônicas permitidas.

A Figura 51 ilustra as possíveis transições eletrônicas para o íon de Yb^{3+} , onde **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f** e **g** são os níveis Stark.

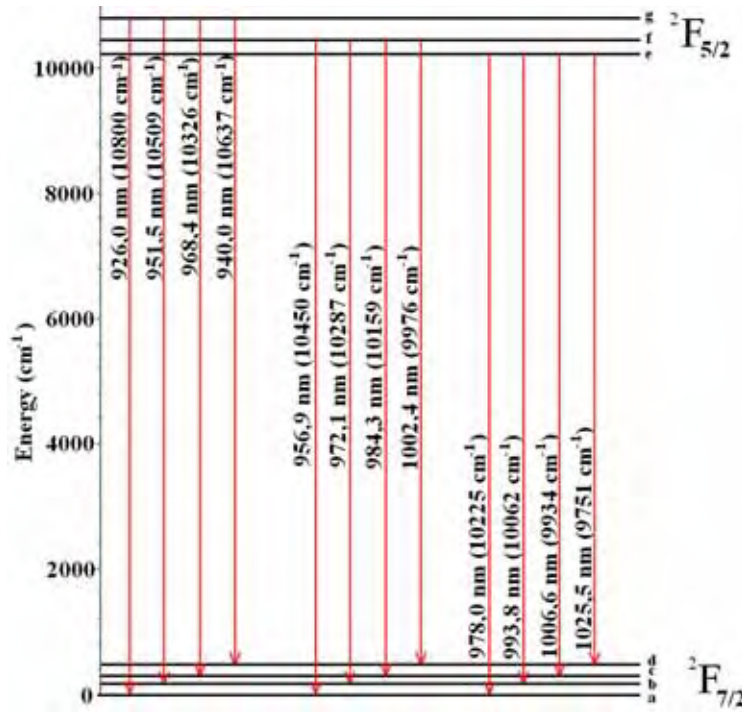


Figura 51: Possíveis transições eletrônicas entre os níveis Stark do íon Yb^{3+} .

As probabilidades de transições não-radiativas do nível energético $g \rightarrow (f, e)$ são maiores que as radiativas $g \rightarrow (a, b, c, d)$. Isto devido $E_g - (E_f, E_e)$ ser correspondentes às energias dos modos vibracionais de vidros teluritos ($440 - 925 \text{ cm}^{-1}$)³², favorecendo o preenchimento do nível Stark e , desta forma, predominando as transições radiativas $e \rightarrow (a, b, c, d)$.

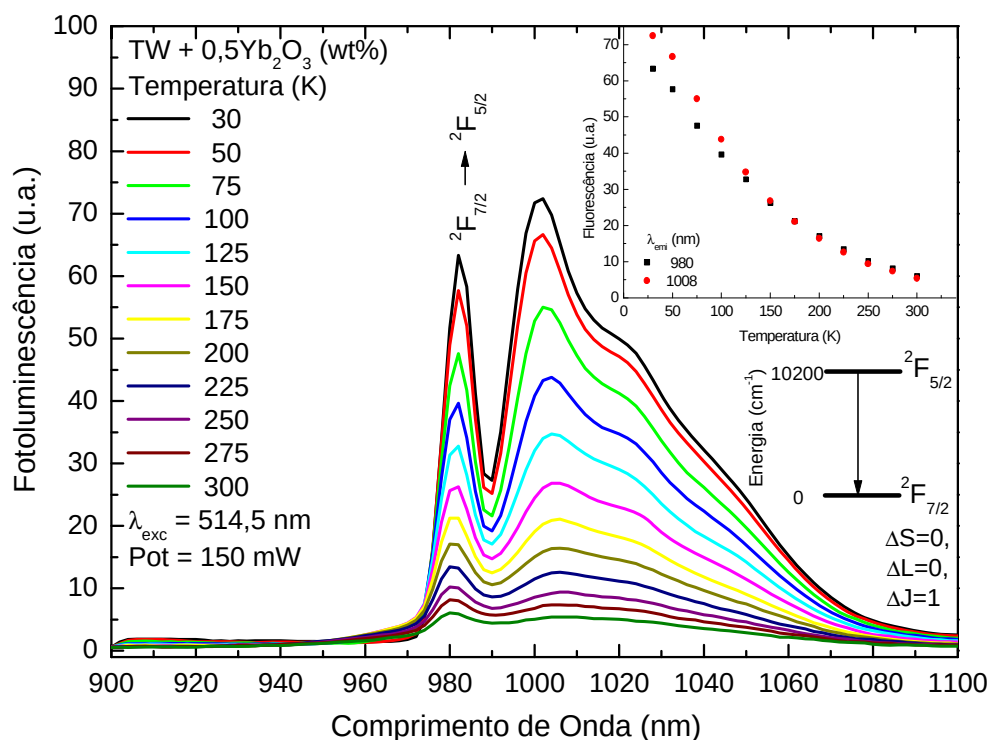


Figura 52: Espectro de fotoluminescência (PL) da amostra TWYb5 em potência de 150 mW, em comprimento de onda de 514,5 nm e para diferentes temperaturas.

Na Figura 52 as amostras foram expostas a excitação de comprimento de onda de 514,5 nm, em potência de 150 mW e variando a temperatura. Como ilustrado, a banda de emissão diminui com o aumento da temperatura, o formato da banda é modificado, a temperatura influencia na taxa de probabilidade de transição eletrônica. Verifica-se que os máximos de fotoluminescência, centrados em torno de 980 e 1006 nm, decaem com diferentes taxas em função da temperatura.

O decréscimo na emissão de fotoluminescência é causado pela probabilidade de transição eletrônica ser maior para os estados mais vazios e de menor energia. Desta forma, à medida que a temperatura aumenta os níveis Starks **a** e **b** vão sendo preenchidos e as taxas de probabilidades das transições eletrônicas $e \rightarrow a$ e $e \rightarrow b$ passam a ser as mesmas.

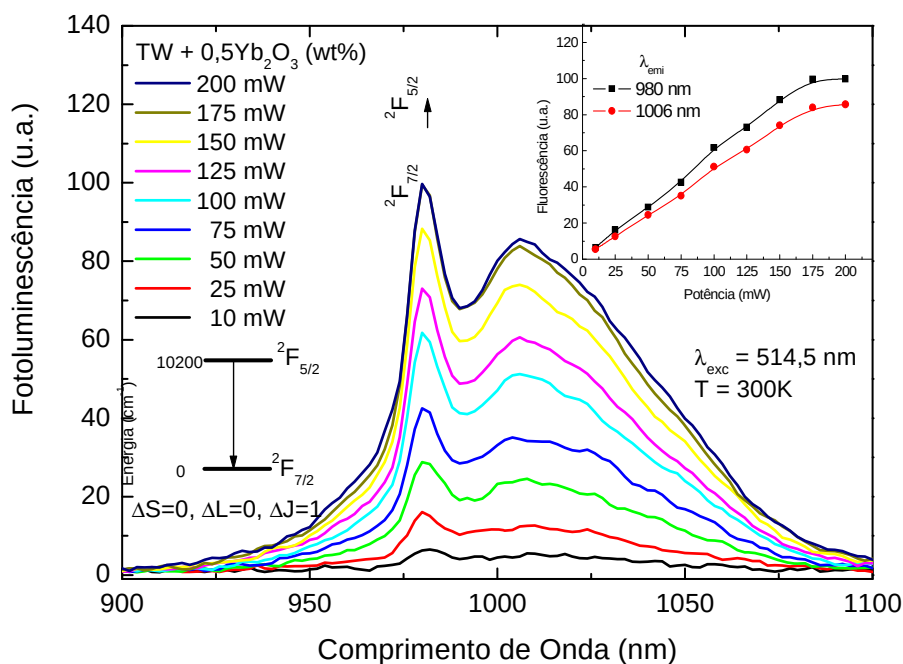


Figura 53: Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 300 K, comprimento de onda de 514,5 nm e para diferentes potências de excitação.

Na Figura 53 as amostras foram expostas a excitação de comprimento de onda de 514,5 nm, a temperatura de 300 K, e para diferentes potências de excitação. Como ilustrado, quando variamos a potência observa-se que o formato da banda de fotoluminescência é modificado. Isto dá indícios de que ocorrem diferentes taxas de transições eletrônicas do estado $^2F_{5/2}$ para os referidos níveis Starks do $^2F_{7/2}$ em função da potência de excitação laser. Verifica-se, também, que os dois máximos centrados em torno de 980 e 1006 nm crescem linearmente em função da potência até 175 mW.

À medida que aumenta a potência de excitação laser a taxa de transição de bombeio também aumenta e, conseqüentemente, maior número de elétrons passa do estado fundamental $^2F_{7/2}$ para o estado excitado $^2F_{5/2}$. Desta forma, a taxa de transição de decaimento desses elétrons tende a aumentar em função da taxa de bombeio até que o estado excitado $^2F_{5/2}$ seja totalmente preenchido, passando a ser constante a intensidade fluorescência.

Para potências laser relativamente altas este comportamento da fotoluminescência poderá ter, também, contribuição de processos não-radiativos via interação elétron-fônon do sistema vítreo, inibindo o crescimento da fotoluminescência. Este comportamento, em particular, difere do observado a 30K, como mostra a Figura 54, que para baixas temperaturas diminui a interação elétron-fônon e, conseqüentemente, o decaimento não-radiativo, fazendo com que a fotoluminescência continue crescendo na faixa de potência considerada. O

estreitamento da banda de fluorescência a 30K é devido à baixa taxa de transferência de energia para fônons da rede vítrea. Verifica-se que a relação dos máximos é modificada para diferentes temperaturas, isto está relacionado à variação de probabilidade de transição dos níveis Stark entre os estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ dos íons de Yb^{3+} embebidos no sistema vítreo TW quando submetidos a diferentes temperaturas. O sistema vítreo tende a manter-se a 30K, uma vez que a potência laser não é suficiente para contribuir para os processos de não-radiativos e a fotoluminescência tende a aumentar em função da potência de excitação.

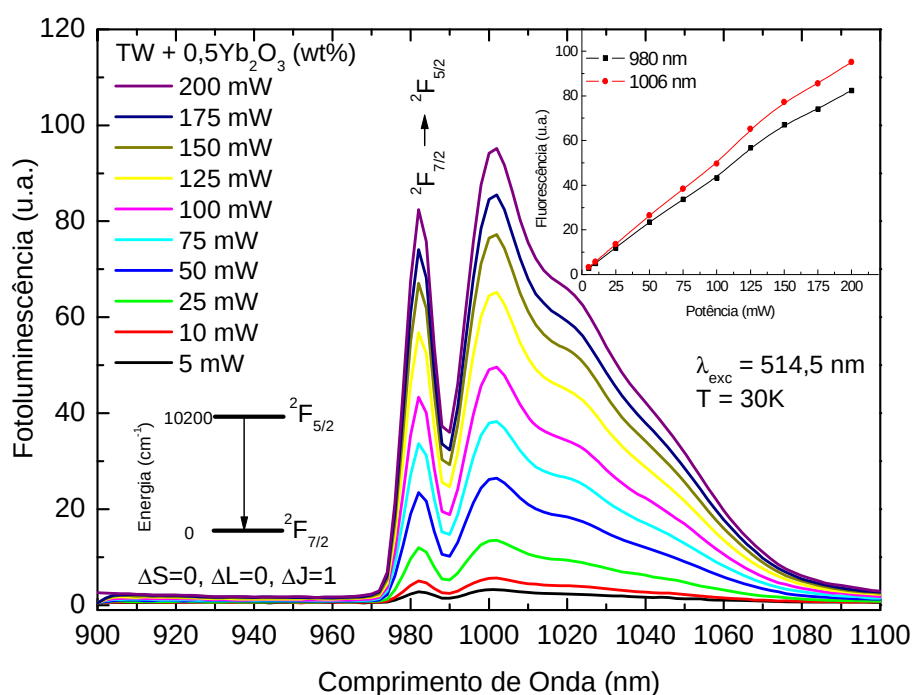


Figura 54: Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 30 K, comprimento de onda de 514,5 nm e para diferentes potências de excitação.

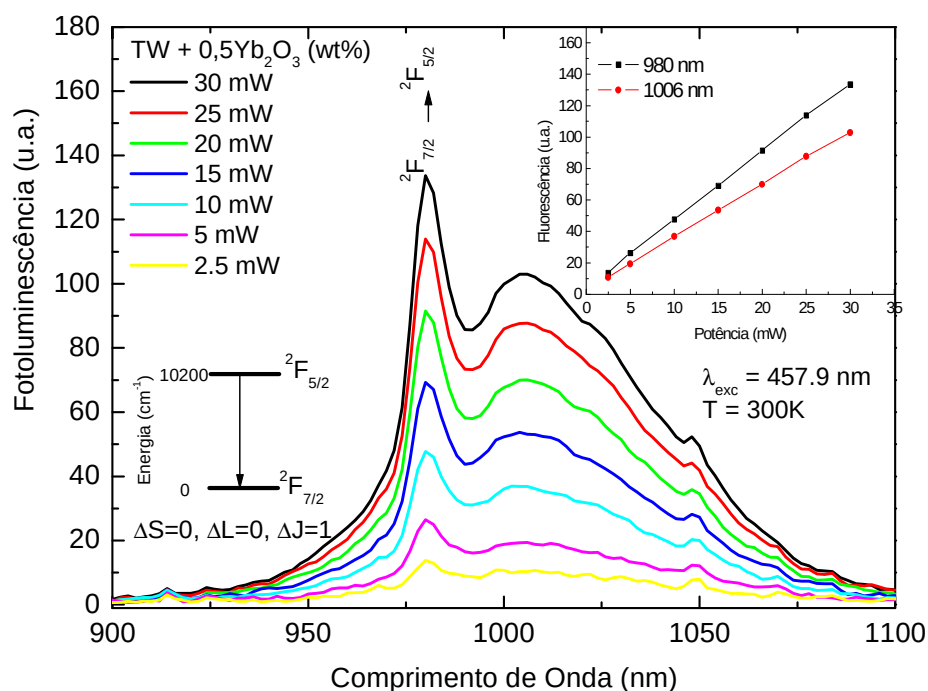


Figura 55: Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 300 K, comprimento de onda de 457,9 nm e para diferentes potências de excitação.

Na Figura 55 a amostra TWYb5 foi exposta a um comprimento de onda de excitação de 457,9 nm, a temperatura de 300 K, e para diferentes potências de excitação. Observa-se que o formato da banda de fotoluminescência é modificado e a existência de uma larga banda com dois máximos centrados em torno de 980 e 1006 nm. A fotoluminescência cresce linearmente em função da potência, e a banda centrada em torno de 980 nm apresenta, relativamente, uma intensa fotoluminescência. Isso devido a uma maior taxa de probabilidade de transição dos níveis Stark de menor energia dos estados $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, reforçando a teoria da mecânica quântica, em que a transição tende a ocorrer para os estados de menor energia.

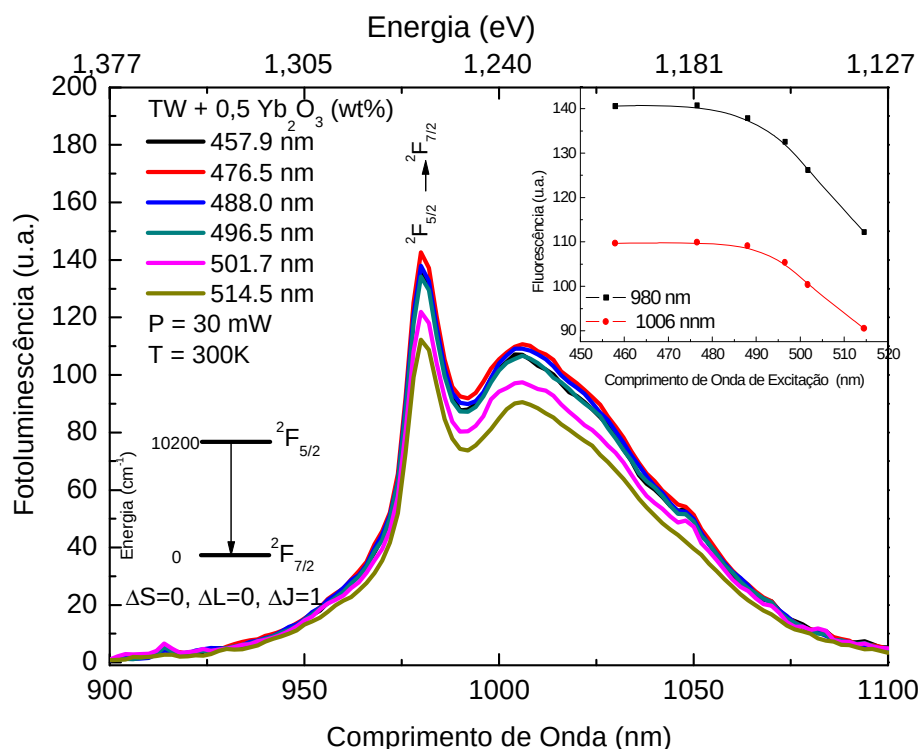


Figura 56: Espectro de fotoluminescência (PL) do sistema vítreo TWYb5 a temperatura de 300 K, potência 30 mW e para diferentes comprimentos de onda de excitação.

A Figura 56 ilustra os espectros de fotoluminescência da amostra TWYb5 em função do comprimento de onda de excitação, para uma potência de 30 mW e temperatura de 300K. Observa-se que as intensidades dos máximos de fotoluminescência crescem na região espectral de 514,5 até 488,0 nm e mantêm-se constantes para 457,9 e 476,5 nm. Este comportamento dá indícios de processos de transferência de cargas do sistema vítreo TW para o estado $^2F_{5/2}$ dos íons de Yb^{3+} . Este processo de transferência de cargas torna mais eficiente a medida que aumenta a energia de excitação laser e consequentemente a absorção do sistema vítreo TW. Portanto, à medida que a energia de excitação do laser cresce em direção ao gap óptico do sistema vítreo TW crescem as taxas de absorção, transferência de carga para o estado $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e da transição radiativa $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$, aumentando, desta forma, a fotoluminescência na região de 514,5 a 488,0 nm. Já para o comprimento de onda de excitações 457,9 e 476,5 nm as taxas de absorção do sistema vítreo TW, de transferência de carga para o estado $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e da transição radiativa $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ são as mesmas, e consequentemente, a intensidade da fotoluminescência é constante.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, os vidros teluritos do sistema $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3$ dopado com Yb_2O_3 foram preparados pelo método de resfriamento rápido (*melt quenching*). A composição de Yb_2O_3 foi variada de 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 % mol sobre a matriz de $(80\text{TeO}_2\text{-}20\text{WO}_3)$.

O comportamento estrutural dos sistemas vítreos foram estudados com a utilização das técnicas de caracterização de difração de raio X, espectrofotometria de transmissão na região do UV-Vis, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia Raman. O comportamento óptico foi analisado pela técnica de fotoluminescência.

As medidas de DRX confirmaram o estado amorfo dos vidros.

Os dados obtidos revelam que o reagente Yb_2O_3 com porcentagem analisada até 0,5% em mol sobre a matriz, entra realmente como dopante e não altera a rede estrutural da matriz.

É possível verificar nas análises de UV-Vis que a absorção em 970 nm, até a porcentagem estudada, aumenta com o incremento do dopante. Esta absorção é característica do Itérbio correspondente a transição $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$.

Nas análises de fotoluminescência há uma banda de emissão no comprimento de onda de 1006 nm e uma em 980 nm. Estes picos são explicados devido ao nível energético dos íons de Yb^{3+} ser desdobrados nos estados $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$.

Devido ao efeito Stark, os estados $^2\text{F}_{7/2}$ e $^2\text{F}_{5/2}$ são desdobrados em quatro níveis e o estado excitado é desdobrado em três níveis, os níveis desdobrados são também conhecidos como níveis Stark.

Também concluímos que uma das transições radiativas favorecidas é a do primeiro nível Stark do estado $^2\text{F}_{5/2}$ para os níveis do estado $^2\text{F}_{7/2}$.

Ocorrem diferentes taxas de transições eletrônicas do estado $^2\text{F}_{5/2}$ para os referidos níveis Starks do $^2\text{F}_{7/2}$ em função da potência de excitação laser e do incremento de temperatura no material. O aumento da temperatura diminui a banda de emissão de fotoluminescência. A taxa de transição de decaimento de elétrons devido à potência de excitação tende a aumentar em função da taxa de bombeio até que o estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ seja totalmente preenchido, passando a ser constante a intensidade fluorescência, e para potências de excitação muito altas temos que considerar processos não-radiativos via interação elétron-fônon do sistema vítreo, inibindo o crescimento da fotoluminescência.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para futuros trabalhos é de relevância o estudo da estabilidade térmica,
o estudo da cristalização do material para o futuro puxamento de fibras;
o estudo do tempo de vida em função da concentração de Yb, estudo da população
para a amplificação;
o estudo do índice de refração;
o estudo da densidade de hidroxilas no material, controlando a atmosfera de fusão do
material, verificando perdas não-radiativas.

REFERÊNCIAS

-
- ¹ MONTEIRO, A. A. **Um estudo da dependência do índice de refração linear com a composição dos vidros teluretos dos sistemas $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ e $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-WO}_3$** . 2008. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- ² RIBEIRO, J. A. J. **Comunicações ópticas**. São Paulo: Érica, 2003.
- ³ ALVES, O. L.; GIMENES, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola: Cadernos Temáticos**, São Paulo, n. 2, p. 9-19, 2001.
- ⁴ BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic glass: history and challenges. **Solid State Ionics**, Amsterdam, v. 105, n. 1-4, p. 1-13, 1998.
- ⁵ ARAÚJO, E. B. Estudando vidros por meio de análise térmica diferencial. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, p. 359-362, 1998.
- ⁶ VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. Boston: Academic Press, 1994.
- ⁷ ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- ⁸ CAPANEMA JUNIOR, W. A. **Um estudo do efeito da composição dos vidros teluretos sobre os índices de refração linear e não linear**. 2007. 155 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- ⁹ GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of non-crystalline solids**, Amsterdam, v. 195, p. 158-164, 1996.
- ¹⁰ ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 19, p. 325-330, 1997.
- ¹¹ FENG, X.; OI, C.; LIN, F.; HU, H. Tungsten–tellurite glass a new candidate medium for Yb3+-doping. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 256-257, p. 372-377, 1999.

¹² WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 3, p. 187, 1994.

¹³ OLIVEIRA, R. C. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xTiO₂**. 2005. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

¹⁴ SEKIYA, T.; MOCHIDA, N.; OGAWA, S. Structural study of WO₃-TeO₂ glasses. **Journal Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 176, p. 105, 1994.

¹⁵ CHILLCCE, E. F. **Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para amplificação de grande largura de banda**. 2005. 391 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghing”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

¹⁶ CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

¹⁷ MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e caracterização fototérmica de novos materiais vítreos dopados com íons emissores terras-raras**. 2009. 150 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

¹⁸ UDO, P. T. **Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminosilicato de Cálcio**. 2008. 134 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

¹⁹ EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Campus, 1988.

²⁰ DERBAL, M.; OUADJAOUT, D.; SISERIR, F.; JUBERA, V.; CHAMINADE, J. P.; GARCIA, A.; VIRAPHONG, O.; HANNIFI, M. K. Emission spectrum and simulated laser parameters of Yb³⁺: LiLu(WO₄)₂ crystal. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 32, n. 7, p. 756-758, 2010.

²¹ ZHANG, H. J.; MENG, X. L.; ZHU, L.; WANG, P.; LIU, X. S.; DAWES, J.; DEKKER, P.; CHENG, R. P.; ZANG, S. J.; SUN, L. K. Growth, stark energy level and laser properties of Yb:Ca₄YO(Bo₃)₃ crystal. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 35, p. 799–805, 2000.

-
- ²² RIGHINI, G. C.; FERRARI, M. Photoluminescence of rare-earth-doped glasses. **Rivista del Nuovo Cimento**, Bologna, v. 28, n. 12, p. 1-53, 2006.
- ²³ KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. New York: John Wiley & Sons, 1953.
- ²⁴ CALLISTER Jr., W. D. **Fundamentals of materials science and engineering**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- ²⁵ MOTT, N. F. Electrons in disordered structures. **Advances in physics**. London, v. 16, n. 61, p. 51, 1967.
- ²⁶ URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and the electronic absorption of solids. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 92, n. 5, p. 1324, 1953.
- ²⁷ SCHRADER, B. (Ed.). **Infrared and raman spectroscopy: methods and applications**. New York: VCH, 1995.
- ²⁸ SOKOLOV, V. O.; PLOTNICHENKO, V. G.; DIANOV, E. M. Structure of WO₃-TeO₂ Glasses. **Inorganic Materials**, New York, v. 43, n. 2, p. 194-213, 2007.
- ²⁹ LASBRUGNAS, C.; THOMAS, P.; MASSON, O.; CHAMPARNAUD-MASJARD, J. C.; FARBIN, E.; RODRIGUEZ, V.; LAHAYE, M. Second harmonic generation of thermally poled tungsten tellurite glass. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 31, p. 775-780, 2009.
- ³⁰ EYZAGUIRRE, G. C. R. **Fibras ópticas de vidros teluritos dopados com Érbio e Túlio para amplificadores ópticos de grande largura de banda**. 2004. 99 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- ³¹ SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização dos vidros teluretos do sistema (20-x)Li₂O-80TeO₂-xWO₃**. 2006. 93 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ³² O'DONNELL, M. D.; RICHARDSON, K.; STOLEN, R.; RIVERO, C.; CARDINAL, T.; COUZI, M.; FURNISS, D.; SEDDON, A. B. Raman gain of selected tellurite glasses for IR fibre lasers calculated from spontaneous scattering spectra. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 30, p. 946-951, 2008.