



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LAURA BISSOLI DE MELLO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DE VIDROS
GERMANONIOBOFOSFATO DOPADOS COM ÍONS TERRAS
RARAS**

CAMPINAS

2013



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

LAURA BISSOLI DE MELLO

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓTICAS DE VIDROS
GERMANONIOBOFOSFATO DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM
QUÍMICA NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

ORIENTADOR: PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO APARECIDO SIGOLI

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR LAURA BISSOLI DE MELLO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2013

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

M489p Mello, Laura Bissoli de (1987-).
Propriedades estruturais e óticas de vidros
germanoniobofosfato dopados com íons terras raras /
Laura Bissoli de Mello. – Campinas, SP: [s.n.], 2013.

Orientador: Ítalo Odone Mazali.
Coorientador: Fernando Aparecido Sigoli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Vidro fosfato. 2. Vidro germanofosfato. 3. Vidro
niobofosfato. 4. Íons terras raras. 5. Luminescência.
I. Mazali, Ítalo Odone. II. Sigoli, Fernando Aparecido.
III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Structural and optical properties of rare earth-doped
germanoniobophosphate glasses

Palavras-chave em inglês:

Phosphate glasses
Germanophosphate glasses
Niobophosphate glasses
Rare-earth ions
Luminescence

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Ítalo Odone Mazali [Orientador]
Celso Aparecido Bertran
Gaël Yves Poirier

Data de defesa: 21/02/2013

Programa de pós-graduação: Química

Aos meus pais e mentores, Manoel e Annette.

Ao meu irmão e maior amigo, Guilherme.

Ao meu grande amor, Eric.

*Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa,
nunca tem medo e nunca se arrepende.*

Leonardo da Vinci

*Um dia, quando olhares para trás,
verás que os dias mais belos foram aqueles em que lutaste.*

Sigmund Freud

*Suba o primeiro degrau com fé.
Não é necessário que você veja toda a escada.
Apenas dê o primeiro passo.*

Martin Luther King

*Cada pessoa é aquilo que crê:
fala do que gosta, retém o que procura,
ensina o que aprende, tem o que dá e vale o que faz.*

Emmanuel

Agradecimentos

A Deus, por mais essa oportunidade de crescer e reparar meus erros.

Aos meus pais e irmão por me levantarem toda vez que caí, por me darem seu amor incondicional, pelas suas palavras de consolo, pelo apoio nos momentos difíceis, por me aceitarem como eu sou.

Ao homem que me faz sentir viva, pela sua paciência, pelo incentivo, pelo suporte, pelo ombro, Eric Massoni.

Aos Professores Dr. Italo Odone Mazali e Dr. Fernando Aparecido Sigoli por terem me aceitado no programa de mestrado, pelo apoio, pela amizade, pelas diretrizes e valiosos conselhos.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais Funcionais pelas risadas, pelo companheirismo, pelas discussões proveitosas, pela amizade, pelas sugestões de trabalho: Andréia, Cecília, Elias, Emille, Ernesto, Fabiana, Gabriela, Jorge, João Paulo, Juliana, Mathias, Murilo, Nathalia, Natiara, Rafael, Renata, Tábita. Em especial agradeço à Cris (Cristine) pela grande ajuda no início do trabalho, me mostrando o mundo dos vidros, me auxiliando com o manuseio dos fornos e limpeza dos cadinhos de platina.

Ao João Henrique Lopes, pelas infundáveis discussões, pelas dicas, pelas dúvidas tiradas e principalmente por ter me auxiliado com a operação do forno.

Às grandes e verdadeiras amizades que fiz durante a graduação e que foram de extrema importância para a minha formação como química e como ser humano: Thaís, Renan, Ricardo, Giu (Giulianna). Em especial agradeço ao Fernando, pelas horas que passavam voando enquanto conversávamos, pelos puxões de orelha, pela paciência, pelas gargalhadas, pelas bobagens, pelas conversas sérias, pelos conselhos tanto ‘mundanos’ quanto ‘espirituais’.

Ao Professor Dr. Celso Aparecido Bertran, não só pelas valiosas contribuições para a redação deste trabalho, mas também por disponibilizar seu laboratório e seus fornos para a fusão de amostras.

Ao Professor Dr. Oswaldo Luiz Alves por disponibilizar seu laboratório para a fusão de amostras, corte de vidro e DTA.

Ao cursinho Alpha por ter me dado a oportunidade de lecionar química em sua maneira mais pura e simples.

Aos funcionários do IQ-UNICAMP pelo apoio técnico.

À CAPES pelo apoio financeiro.

À UNICAMP e ao Instituto de Química.

À todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

Dados Curriculares

Laura Bissoli de Mello

Nacionalidade: Brasileira.

Nascimento: 18/07/1987.

Naturalidade: Poços de Caldas/MG.

Formação Acadêmica

Mestrado, UNICAMP – de 03/2011 a 02/2013.

Título da Dissertação: “Propriedades estruturais e óticas de vidros germanoniobofosfato dopados com íons terras raras”.

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali; Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli.

Bacharelado em Química

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) – 03/2006 a 07/2010.

Iniciação Científica UNICAMP – de 08/2009 a 07/2010.

Título do trabalho: “Preparação de um Híbrido Molecular da Tacrina e Ibuprofeno”.

Orientadora: Profa. Dra. Wanda Pereira Almeida.

Iniciação Científica UNICAMP – de 02/2007 a 07/2009

Título do trabalho: “Estudo Calorimétrico da Interação de Surfatantes com Polímeros: Estudos com Surfatantes Zwitteriônicos”.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Apresentação de Trabalhos

1. Mello, L. B.; Mazali, I. O.; Sigoli, F. A. *Structural and Optical Properties of Germanoniobophosphate Glasses*. IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials. Curitiba. 2012
2. Silva da, G. S.; Mello, L. B.; Almeida, W. P.; Nishimura, L. S. *Planejamento de Híbridos Moleculares Baseados na Estrutura da Tacrina e Donepezil, Candidatos a Inibidores da Acetilcolinesterase*. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia. 2012
3. Brinatti, C.; Mello, L. B.; Loh, W. *Estudo Termodinâmico de Série Homóloga de Surfatante Zwitteriônico e Sua Interação com Polímeros Através de Titulação Calorimétrica*. 2º Encontro sobre Estruturas Auto-Organizadas em Soluções e Interfaces – AutoOrg 2010. São Pedro. 2010
4. Mello, L. B.; Almeida, W. P. *Preparação de um Híbrido Molecular da Tacrina e Ibuprofeno*. XVIII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas. 2010.
5. Mello, L. B.; Loh, W. *Estudo Calorimétrico da Interação de Surfatantes com Polímeros: Estudos com Surfatantes Zwitteriônicos*. XVII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP. Campinas. 2009

Cursos / Atividades extracurriculares

- Professora de Química – 08/2011 a 12/2011

Cursinho Pré–Vestibulinho Alpha

- Monitoria no Programa UPA – Universidade de Portas Abertas – 09/2011

Instituto de Química – UNICAMP

- Curso Espectroscopia de Terras Raras – 30 h – 08/2011

Universidade de São Paulo – USP, São Paulo

- Monitoria no Programa UPA – Universidade de Portas Abertas – 09/2010
- Instituto de Química – UNICAMP

Resumo

Título: *Propriedades estruturais e óticas de vidros germanoniobofosfato dopados com íons terras raras*

No presente trabalho, buscou-se avaliar as mudanças promovidas pela substituição parcial e total de TiO_2 por GeO_2 em vidros niobofosfato co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ previamente estudados pelo grupo. Uma série de sistemas vítreos de composições $20\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-(5-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5-(15-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2-y\text{Er}_2\text{O}_3-z\text{Yb}_2\text{O}_3$ com $x = (0; 5; 10; 15)$, $y = (0; 1)$, $z = (0; 2)$ mol%, obtidos por fusão-resfriamento, foram investigados quanto à sua estrutura, propriedades óticas e de luminescência. Análises de FTIR e Raman sugerem que a estrutura de vidro não se altera de forma significativa ao longo da série de substituições de TiO_2 por GeO_2 e, conseqüentemente, a coordenação dos elementos devem se manter semelhantes. Na literatura reporta-se que íons Ge^{4+} têm preferencialmente coordenação 4; entretanto, nos sistemas estudados, sugere-se que o Ge^{4+} apresente coordenação 6, semelhante à do Ti^{4+} substituído. Esta proposição é confirmada pelos espectros de ^{31}P MAS-NMR, os quais indicam que os vidros possuem cadeias majoritariamente do tipo pirofosfato, sem mudança no grau de polimerização com as substituições. Também pôde-se confirmar a manutenção da coordenação com os resultados obtidos da fotoluminescência dos sistemas vítreos co-dopados, nos quais os tempos de vida de emissão do íon Er^{3+} (5 ms) e parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt dos diferentes sistemas vítreos são muito semelhantes entre si, e o processo de emissão de *upconversion* dos vidros dopados envolve 1,5 fótons. Quanto ao comportamento térmico, observa-se que os vidros contendo maior proporção de GeO_2 têm maior estabilidade térmica e são, portanto, mais resistentes à desvitrificação quando comparado às composições contendo mais TiO_2 .

Abstract

Title: *Structural and optical properties of rare earth-doped germanoniobophosphate glasses*

The aim of this work was to study the changes promoted by partial and complete substitution of TiO_2 by GeO_2 in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped niobophosphate glasses previously studied by the group. A series of glasses with composition $20\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-(5-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5-(15-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2-y\text{Er}_2\text{O}_3-z\text{Yb}_2\text{O}_3$ with $x = (0; 5; 10; 15)$, $y = (0; 1)$, $z = (0; 2)$ mol%, prepared by quenching-melt process, were investigated with respect to their structural, optical and luminescence properties. FTIR and Raman analysis suggest that the glassy chains didn't suffer relevant modifications with the TiO_2 substitutions by GeO_2 and as a consequence, the coordination of the ions weren't affected. The coordination of the Ge^{4+} ion is reported as mainly tetrahedral; however, in the present work, is suggested that Ge^{4+} ion has an octahedral coordination, as well the TiO_2 substituted. This proposition is confirmed by the ^{31}P MAS-NMR spectra, which showed mainly pyrophosphate chains of the different glasses, without changings in their polymerization after the substitutions. The similar ions coordination was also confirmed by the photoluminescence behavior of the different co-doped samples, which showed equal Er^{3+} emission decay lifetimes (5 ms) and Judd-Ofelt intensity parameters, and the upconversion emission process involved 1,5 photons. Regarding the thermal behavior, it is noted that the glasses containing higher proportions of GeO_2 have higher thermal stability and are therefore more resistant to devitrification when compared to compositions containing more TiO_2 .

Índice

| | |
|---|--------|
| <i>I. Lista de Tabelas</i> | xxv |
| <i>II. Lista de Figuras</i> | xxvii |
| <i>III. Lista de Símbolos</i> | xxxiii |
| <i>IV. Lista de Abreviaturas</i> | xxxvii |
| Capítulo 1 <i>Introdução</i> | 1 |
| 1.1. Sistemas Vítreos | 3 |
| 1.1.1. Vidros Fosfato | 7 |
| 1.1.2. Vidros Germanato..... | 10 |
| 1.2. Amplificadores Óticos | 12 |
| 1.2.1. Princípios da Amplificação Ótica..... | 14 |
| Capítulo 2 <i>Objetivos do Trabalho</i> | 21 |
| 2.1. Objetivos Gerais | 21 |
| 2.2. Objetivos Específicos | 21 |
| Capítulo 3 <i>Materiais e Métodos</i> | 23 |
| 3.1. Reagentes Utilizados | 23 |
| 3.2. Composição dos Sistemas Vítreos Estudados e Nomenclatura | 23 |
| 3.3. Metodologia..... | 26 |
| 3.4. Métodos de Caracterização | 27 |
| 3.4.1. Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes | 27 |
| 3.4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)..... | 27 |
| 3.4.3. Índice de Refração | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 3.4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P segundo o ângulo mágico (^{31}P MAS–NMR)..... | 28 |
| 3.4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do UV–Vis | 28 |
| 3.4.6. Espectroscopia Raman..... | 28 |
| 3.4.7. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) | 29 |
| 3.4.8. Espectroscopia de Fotoluminescência – Emissão do Íon Er^{3+} | 29 |
| 3.4.9. Espectroscopia de Fotoluminescência – Tempo de Vida da Emissão do Íon Er^{3+} | 29 |
| 3.4.10. Espectroscopia de Fotoluminescência – Espectros de emissão de <i>Upconversion</i> | 30 |
| Capítulo 4 Resultados e Discussões | 31 |
| 4.1. Propriedades Estruturais e Óticas | 31 |
| 4.1.1. Formação dos Sistemas Não Cristalinos | 31 |
| 4.1.2. Comportamento térmico – Análise Térmica Diferencial (DTA) | 34 |
| 4.1.3. Densidade e Fração do Volume Iônico | 47 |
| 4.1.4. Índice de Refração e Parâmetros Óticos..... | 53 |
| 4.1.5. Propriedades Óticas na Região do UV–Vis dos Sistemas Vítreos Não-Dopados..... | 58 |
| 4.1.6. ^{31}P MAS–NMR..... | 61 |
| 4.1.7. FTIR e Raman | 65 |
| 4.2. Propriedades Óticas e Luminescentes dos Vidros co-dopados com os Íons Terras Raras..... | 70 |

| | |
|--|----|
| 4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do UV–Vis | 71 |
| 4.2.2. Espectros de Emissão na Região do NIR – Emissão do Íon Er^{3+} | 74 |
| 4.2.3. Tempo de Vida da Emissão do Íon Er^{3+} | 76 |
| 4.2.4. Espectros de Emissão de <i>Upconversion</i> | 77 |
| Capítulo 5 <i>Conclusões</i> | 85 |
| Capítulo 6 <i>Bibliografia</i> | 89 |

I. Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Características dos reagentes utilizados neste trabalho..... | 23 |
| Tabela 2 - Composições nominais dos sistemas vítreos estudados neste trabalho. . | 24 |
| Tabela 3 – Denominação dos dois grandes grupos de sistemas vítreos estudados neste trabalho. | 25 |
| Tabela 4 – Temperaturas dos fenômenos termodinâmicos dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) e co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb a taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ | 40 |
| Tabela 5 – Valores médios de energia de ativação da cristalização (E_c) dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) e co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb, obtidos da média entre os valores calculados pelos métodos de Augis–Bennett (E_{AB}), Kissinger (E_K) e Mahadevan (E_M). | 45 |
| Tabela 6 – Relações matemáticas entre T_g , T_x e T_c dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) e co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb observados nas curvas de DTA a taxa de aquecimento de 10 °C min ⁻¹ | 46 |
| Tabela 7 – Dados de raio iônico [69] e relação carga/raio dos íons metálicos constituintes das matrizes vítreas..... | 55 |
| Tabela 8 – Parâmetros óticos dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) e co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb..... | 57 |
| Tabela 9 – Valores de $\lambda_{cut-off}$ dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x)..... | 59 |
| Tabela 10 – Valores de energia de <i>gap</i> ótico dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x). | 60 |

| | |
|--|----|
| Tabela 11 - Parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb e de algumas composições de vidros fosfato co-dopados com Er ₂ O ₃ /Yb ₂ O ₃ encontrados na literatura..... | 73 |
|--|----|

II. Lista de Figuras

- Figura 1** - Representação esquemática de estruturas hipotéticas de redes (a) cristalina e (b) não cristalina. Adaptado de [7]..... 5
- Figura 2** – Esquema das possíveis unidades tetraédricas de PO_4 – (Q^3) ultrafosfato, (Q^2) metafosfato, (Q^1) pirofosfato e (Q^0) ortofosfato. 8
- Figura 3** – Ilustração do efeito da adição de cátions modificadores na rede germanato. Adaptado de [40]. As esferas azuis correspondem ao germânio, as esferas vermelhas correspondem ao oxigênio e as esferas verdes correspondem aos cátions modificadores de rede. 11
- Figura 4** – Representação esquemática dos níveis energéticos de um íon lantanídeo. Adaptado de [50]..... 15
- Figura 5** – Diagrama de energia do íon Er^{3+} e a escala em comprimento de onda correspondente às emissões dos diferentes níveis de energia para o estado fundamental. Adaptado de [50]..... 16
- Figura 6** – Mecanismos de *upconversion*: (a) transferência sequencial de energia, (b) *two-step absorption*, (c) sensitização cooperativa, (d) luminescência cooperativa, (e) geração de segundo harmônico, (f) excitação de dois fótons. Adaptado de [65]..... 18
- Figura 7** – Espectros de absorção de vidros fosfatos $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (ZALP) dopados com Er^{3+} e co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Adaptado de [29]. .. 19
- Figura 8** – Diagrama de energia esquemático da amplificação ótica de sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ 20
- Figura 9** – Fotografias para exemplificação das tonalidades dos sistemas vítreos (a) não dopados (sistema NNAPT00G15) e (b) co-dopados (sistema NNAPT15G00:Er/Yb). 32

Figura 10 – Difratomogramas de raios X dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x). 33

Figura 11 – Difratomogramas de raios X dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. 34

Figura 12 – Curvas DTA dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) a diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 °C min⁻¹, (b) 10 °C min⁻¹, (c) 15 °C min⁻¹ e (d) 20 °C min⁻¹. 35

Figura 13 – Curvas DTA dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb a diferentes taxas de aquecimento: (a) 5 °C min⁻¹, (b) 10 °C min⁻¹, (c) 15 °C min⁻¹ e (d) 20 °C min⁻¹. 36

Figura 14 – Detalhe da curva DTA do sistema vítreo NNAPT05G10, com taxa de aquecimento a 20 °C min⁻¹, exibindo a T_g. 38

Figura 15 – Gráficos de $\left\{ \ln \left[\frac{\phi}{(T_C - T_0)} \right] \right\}$ versus $\left(10^3 / T_C \right)$ para cálculo dos valores de energia de ativação da cristalização segundo o método de Augis-Bennett dos sistemas vítreos (a) não dopados NNAPT(15-x)G(x) e (b) co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Φ é a taxa de aquecimento, T_C a temperatura de devitrificação e T₀ a temperatura de início do aquecimento do DTA. 42

Figura 16 – Gráficos de $\left[\ln \left(\frac{\phi}{T_C^2} \right) \right]$ versus $\left(10^3 / T_C \right)$ para cálculo dos valores de energia de ativação da cristalização segundo o método de Kissinger dos sistemas vítreos (a) não dopados NNAPT(15-x)G(x) e (b) co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Φ é a taxa de aquecimento e T_C a temperatura de devitrificação. 43

- Figura 17** – Gráficos de $(\ln\phi)$ versus $\left(10^3/T_C\right)$ para cálculo dos valores de energia de ativação da cristalização segundo o método de Mahadevan dos sistemas vítreos (a) não dopados NNAPT(15-x)G(x) e (b) co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Φ é a taxa de aquecimento e T_C a temperatura de devitrificação..... 44
- Figura 18** – Comparação das densidades teóricas e experimentais dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) em função da razão das concentrações de TiO₂ e GeO₂ [Ti/Ge (mol%)]. 49
- Figura 19** – Comparação das densidades teóricas e experimentais dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb em função da razão das concentrações de TiO₂ e GeO₂ [Ti/Ge (mol%)]. 49
- Figura 20** – Efeito da taxa de resfriamento no volume de materiais vítreos. Adaptado de [4]...... 50
- Figura 21** – Valores de densidade, volume molar de oxigênio e fração do volume iônico dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x)..... 52
- Figura 22** – Valores de densidade, volume molar de oxigênio e fração do volume iônico dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. 52
- Figura 23** – Valores dos índices de refração dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) a 632,8, 1305,4 e 1536,0 nm. 54
- Figura 24** – Valores dos índices de refração dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb a 632,8, 1305,4 e 1536,0 nm. 55
- Figura 25** – Espectros de transmitância na região do UV-Vis dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x)..... 59
- Figura 26** – Gráfico de $(E\alpha)^2$ em função de E dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x). 61

- Figura 27** – Espectros de ^{31}P MAS–NMR dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x). As bandas indicadas com (*) são bandas laterais, características de sistemas não cristalinos vítreos. 62
- Figura 28** – Espectros de ^{31}P MAS–NMR dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb. As bandas indicadas com (*) são bandas laterais, características de sistemas não cristalinos vítreos. 63
- Figura 29** – Esquemas simplificados e hipotéticos de (a) sítio octaédrico ocupado por Ge^{4+} coordenado por 6 unidades O–P–O; (b) sítio de Ge^{4+} tetraédrico apenas com unidades pirofosfato – demandando maiores quantidades de cátions modificadores de rede para a neutralização das cargas oriundas das unidades não coordenadas (c) sítio de Ge^{4+} tetraédrico com unidades piro e metafosfato. Foram omitidos duas das quatro ligações P–O em cada fosfato e o segundo fosfato de cada unidade pirofosfato..... 64
- Figura 30** – Espectros de FTIR dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x)..... 66
- Figura 31** – Espectros de FTIR dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb..... 66
- Figura 32** – Espectros Raman dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) sob lasers de 632 e 514 nm. 67
- Figura 33** – Espectros Raman dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb sob lasers de 632 e 514 nm. 68
- Figura 34** – Espectros de absorvância na região do UV–Vis dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb..... 71
- Figura 35** – Espectros de emissão normalizados dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb. 75

- Figura 36** – Medida do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb..... 77
- Figura 37** – Espectros de emissão de *upconversion* dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb com excitação em 980 nm, 450 mW..... 78
- Figura 38** - Gráficos em escala logarítmica da dependência da intensidade de emissão de *upconversion* dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb *versus* a potência do laser (980 nm)..... 79
- Figura 39** – Diagrama de energia simplificada dos íons Er^{3+}/Yb^{3+} e os possíveis mecanismos de *upconversion* de sistemas vítreos co-dopados com $n = 2$ sob excitação em 980 nm. As linhas sólidas retas com orientação para cima representam energia absorvida e *upconversion* e com orientação para baixo representam as emissões; as linhas tracejadas representam energias transferidas e as curvas representam decaimentos por processos não-radiativos. Adaptado de [60]...... 80
- Figura 40** – Diagrama de energia simplificada dos íons Er^{3+}/Yb^{3+} e os possíveis mecanismos de *upconversion* de sistemas vítreos co-dopados com $n=1,5$ sob excitação em 980 nm. As linhas sólidas retas com orientação para cima representam energia absorvida e *upconversion* e com orientação para baixo representam as emissões; as linhas tracejadas representam energias transferidas. RC indica o processo de relaxação cruzada. 82

III. Lista de Símbolos

| | |
|----------------------------------|---|
| % | Porcentagem |
| 3 dB | Largura a meia altura da banda de emissão dos íons Er ³⁺ |
| Å | Angström |
| ° | Grau |
| °C | Grau Celsius |
| α | Polarizabilidade de um íon (10^{-23}) |
| $\alpha(\lambda)$ | Absorção ótica |
| α_m | Polarizabilidade de um vidro (10^{-23}) |
| ε | Constante dielétrica |
| η | Índice de refração |
| θ | Ângulo |
| λ | Comprimento de onda |
| $\lambda_{\text{cut-off}}$ | Comprimento de onda em que a transmitância de um espectro de transmitância de um vidro é igual a 5% |
| ν | Frequência |
| ρ | Densidade |
| φ | Taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) |
| χ | Eletronegatividade |
| χ_{ed} | Correção do campo local de Lorentz |
| ω | Fração do volume iônico |
| Ω_{λ} | Parâmetro de intensidade de Judd–Ofelt |
| A | Ampère |
| a.C. | Antes de Cristo |
| A_b^n | Absorção na região do UV–Vis do vidro n |

| | |
|------------------------------|--|
| <i>dB</i> | Decibel |
| <i>c</i> | Velocidade da luz |
| <i>C_p</i> | Capacidade calorífica |
| <i>E</i> | Energia |
| <i>e</i> | Carga do elétron ($4,8063 \times 10^{-10}$ esu; esu = $\text{g cm}^3 \text{s}^{-2}$) |
| <i>E_{AB}</i> | Energia de ativação da cristalização segundo o método de Augis–Bennett |
| <i>E_c</i> | Energia de ativação média da cristalização |
| <i>E_{gap}</i> | Energia do <i>gap</i> ótico |
| <i>E_K</i> | Energia de ativação da cristalização segundo o método de Kissinger |
| <i>E_M</i> | Energia de ativação da cristalização segundo o método de Mahadevan |
| <i>e_n</i> | Espessura da amostra de vidro <i>n</i> |
| <i>eV</i> | Elétron–Volts |
| <i>g</i> | Gramas |
| <i>h</i> | Hora |
| <i>h</i> | Constante de Plank |
| <i>Hz</i> | Hertz |
| <i>I</i> | Intensidade |
| <i>J</i> | Acoplamento spin–órbita |
| <i>M̄</i> | Massa molar do vidro |
| <i>M</i> | Massa Molar |
| <i>m</i> | Metro |
| <i>m_{ap}</i> | Massa aparente do monólito de vidro quando imerso em um líquido |

| | |
|-------------|--|
| m_e | Massa do elétron |
| min | Minuto |
| mol% | Porcentagem em Mol |
| m_r | Massa do monólito de vidro seco |
| n | Índice de refração |
| N | Número de Avogadro |
| ppm | Parte por milhão |
| Q^n | Identificação do tipo de unidade fosfato, onde n é o número de oxigênios <i>bridging</i> por tetraedro de PO_4 |
| R | Constante universal dos gases |
| r | Raio iônico (Å) |
| R (%) | Perda por reflexão |
| R_m | Refratividade molar |
| s | Segundo |
| S_c | Entropia configuracional |
| T | Temperatura |
| t | Tempo |
| T_c | Temperatura do pico de devitrificação de um vidro em uma curva de análise térmica |
| T_d | Temperatura de amolecimento de um vidro em uma curva de análise térmica |
| T_f | <i>Fictive temperature</i> de um vidro em uma curva de análise térmica |
| Ti/Ge | Razão entre as quantidades de TiO_2 e GeO_2 na rede vítrea |
| T_g | Temperatura de transição vítrea de um vidro em uma curva de análise térmica |

| | |
|-------------|---|
| T_x | Temperatura de início do pico de devitrificação de um vidro em uma curva de análise térmica |
| u.a. | Unidades arbitrárias |
| V | Volts |
| V | Volume |
| V_0 | Volume molar de oxigênio |
| W | Watts ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-3}$) |
| x_i | Fração molar de um componente i |
| z | Número de oxigênios do óxido MO_z |
| Z | Carga de um íon |
| Z/r | Relação carga/raio de um íon |

IV. Lista de Abreviaturas

| | |
|-------------------------------|---|
| ^{31}P MAS–NMR | Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com Rotação do Ângulo Mágico |
| CBMM..... | Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração |
| DSC | Calorimetria Diferencial de Varredura. |
| DTA | Análise Térmica Diferencial |
| EDFA | <i>Erbium–Doped Fiber Amplifier</i> |
| EDWA | <i>Erbium–Doped Waveguide Amplifier</i> |
| FTIR | Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier |
| Raman | Espectroscopia Raman |
| UV–Vis | Espectroscopia na Região do UV–Vis |

Capítulo 1

Introdução

1. Prólogo

Nos últimos anos, o mundo vem passando por transformações impressionantes em curtíssimo período de tempo. Todas as áreas de nossas vidas são influenciadas por estas mudanças repentinas, seja a produção de alimentos, o ensino, o comércio, o entretenimento, a moda, a saúde. A necessidade do ‘*novo*’ faz com que a exigência sobre novas tecnologias aumente cada dia mais e cabe ao campo da pesquisa atender a estas solicitações.

Uma área crucial para a concretização dessas transformações é a área das telecomunicações, cujo objetivo é promover a transmissão de dados – seja na forma de voz, áudio, códigos – cada vez mais segura, rápida e efetiva. Em 1791 iniciou-se a corrida pela comunicação a longas distâncias com a invenção do chamado *semáforo* por Chappe. Os *semáforos* eram constituídos de torres - dispostas pelo caminho entre duas localidades - que possuíam dois braços pivotados. Os operadores das torres enviavam sinais codificados que eram observados pela torre seguinte e assim transmitidos sucessivamente. Em 1835 Morse cria o telégrafo, que utilizava sinais elétricos e fios de cobre, e a primeira transmissão ocorre entre Baltimore e Washington em 1844, desativando assim os *semáforos*. Era um sistema de transmissão digital que utilizava dois dígitos, um longo e um curto, chamado então de código Morse. E, em 1876, Bell desenvolve o telefone, o meio de transmissão mais moderno à época que revolucionou as telecomunicações, sendo utilizado até os dias atuais. A partir de então, a crescente demanda por

conexões telefônicas promoveu o desenvolvimento de cabos coaxiais, substituindo os pares de fios, e então se pode transmitir sinais de TV. Em 1940 já era possível transmitir 300 canais de voz ou um canal de TV em um mesmo cabo coaxial. [1]

Entretanto, esse sistema de cabos não supria mais a necessidade mundial, pois se limitavam a uma determinada frequência do sinal sem que houvesse significativas perdas. Foi então nas décadas de 50 e 60 que apareceram os primeiros dispositivos com base na eletrônica do estado sólido e os sistemas de micro-ondas, com válvulas e componentes guias de ondas. Entre os novos desafios à época, estava a tentativa de desenvolver guias óticos, iniciando-se com estruturas compostas por lentes, espelhos e materiais dielétricos. [1]

O uso de fibras de vidro como materiais dielétricos já eram usados na medicina desde a década de 50, porém poucos acreditavam no seu potencial como guias óticos, uma vez que até então a perda ótica dos vidros existentes inviabilizava o seu uso. A perda do sinal era tão grande (1000 dB/km) que a quantidade de energia necessária para transmitir apenas um fóton de comprimento de onda igual a um micrômetro ao longo de um quilômetro demandaria 10^{61} anos inteiros de produção de energia elétrica. Os avanços na pesquisa com fibras de vidro logo se tornaram atraentes e novos materiais foram sendo desenvolvidos, com real aplicabilidade na transmissão de sinal ótico. As primeiras fibras viáveis para esta aplicação surgiram no final da década de 70, quando foram reportadas fibras com menores perdas (entre 2,0 e 1,5 dB/km), nos Estados Unidos e Japão. No início do século XXI, as fibras já apresentavam perdas abaixo de 0,1 dB/km, operando em 1,33 e 1,55 μm . [1]

Nas últimas décadas, tem sido amplamente reconhecido que o avanço na tecnologia das telecomunicações é uma das forças motrizes da globalização e do rápido crescimento da economia mundial. As evoluções dos satélites, fibra ótica, tecnologia móvel, a grande rede mundial de computadores e a internet têm

contribuído de forma significativa para as comunicações globais e simplificam a troca de informações entre diferentes pessoas em todo o mundo. Inovações tecnológicas em telecomunicações têm reduzido os custos e facilitado as condições para a globalização de produtos e mercados [2]. A busca pelo aprimoramento das telecomunicações faz com que haja uma necessidade em desenvolver novos materiais capazes de suprir a alta demanda. E é baseado neste contexto que este trabalho está inserido.

1.1. Sistemas Vítreos

O vidro é um material que há muito chama a atenção do homem por ser um material sólido transparente à luz visível, na maioria dos casos, e muitas vezes apresentar uma coloração vívida, que pode ser moldado quando aquecidos a uma determinada temperatura.

Na a Idade da Pedra, os homens utilizavam vidro natural (obsidiana e tectita) para confeccionar utensílios domésticos e para caça. Os egípcios tomaram esses vidros naturais como pedras preciosas e altamente valiosas, sendo usadas para manufatura de adornos das tumbas e máscaras dos grandes faraós, e logo os homens buscaram fabricar esses materiais. Entretanto, a data do início da fabricação de vidros é incerta, sendo relatado da era de 7000 a.C., quando fenícios observavam que um líquido brilhante escorria de seus fogões improvisados instalados sobre a areia e logo se solidificava. A arte vidreira fora então aprimorada e difundida pelos povos egípcios e mesopotâmicos.

Um grande passo para esta arte foi a técnica de sopragem, desenvolvida na região da Babilônia por volta do ano 200 a.C. permitindo a fabricação de peças ocas. Contudo fora apenas no ano 100 a.C. em Alexandria, que foram obtidos os primeiros vidros incolores com o melhoramento dos fornos, controle da temperatura e atmosfera de fusão e da composição dos vidros. A partir daí, com o

aprimoramento da técnica de fabricação do vidro, diversos avanços foram surgindo ao longo da história do homem, passando pela confecção de vitrais, desenvolvimento do espelho (deposição de película de chumbo–antimônio em vidro plano), vidros *cristais*, vidrarias de laboratório. Mas foi com a revolução industrial no século 19 que se passou a controlar de forma efetiva a fabricação de vidros e iniciou-se a produção em larga escala, podendo ser possível a obtenção de lentes, dispositivos óticos, fibras óticas, utensílios altamente resistentes à variação de pressão e temperatura, próteses e órteses, materiais para construção civil, dentre inúmeros outros objetos. [3, 4, 5]

Na década de 30, Zachariasen [6] propôs a primeira definição para vidros mais bem aceita pela academia, dizendo que “o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional estendida aleatória, a qual apresenta ausência de simetria e periodicidade”, chamada então de *Hipótese da Rede Aleatória*. Segundo sua proposta, qualquer material que tenha tais características poderia ser classificado como vidro. Na **Figura 1**, é representada de forma esquemática uma rede bidimensional de um material cristalino e de um material não cristalino.

Óxidos inorgânicos são os mais comumente usados e podem ser classificados basicamente em três diferentes categorias, como proposto por Stanworth [3]. Um óxido é considerado formador de rede se for capaz de formar um sólido não cristalino por si só. É o caso do SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 , B_2O_3 . Em geral, eles possuem ligação de caráter predominantemente covalente, com coordenação três (boratos) ou quatro (silicatos, fosfatos, germanatos), sendo a último mais comum. Eles seguem um arranjo que foi proposto inicialmente por Zachariasen [4]:

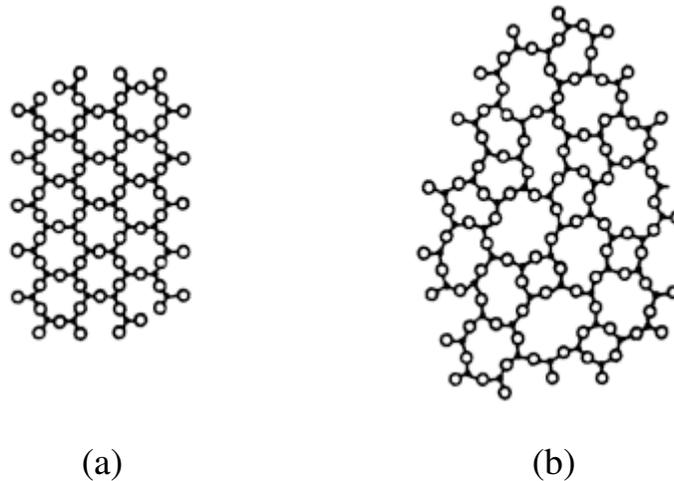


Figura 1 - Representação esquemática de estruturas hipotéticas de redes (a) cristalina e (b) não cristalina. Adaptado de [7].

- i. Um átomo de oxigênio não pode se ligar a mais do que dois cátions; se houver mais do que dois cátions ligados, não é possível variar a angulação entre as ligações e promover a rede não ordenada;
- ii. Os cátions devem estar rodeados por três ou quatro átomos de oxigênio;
- iii. Os poliedros formados pelo cátion central rodeado por oxigênios devem compartilhar somente seus vértices, e nunca uma aresta ou face;
- iv. A rede somente pode ser tridimensional se pelo menos três vértices de cada poliedro for compartilhado com outro poliedro.

Já para ser considerado um óxido modificador de rede, este deve promover efetivamente uma descontinuidade da rede e induzir a formação de oxigênios *non-bridging*, sendo, portanto, pouco eletronegativos e com forte caráter iônico, como é o caso dos óxidos de metais alcalino, alcalino terrosos e os terras raras. E o terceiro tipo é chamado de intermediário por não formar vidro por si só e não ser iônico o suficiente pra promover a ruptura da rede vítrea, ou seja, depende da presença de

óxidos formadores e modificadores de rede para formare vidro. Como exemplos de óxidos intermediários, podem ser citados os óxidos de metais de transição. [3]

Em 1996, Gupta [8] propõe uma separação do conceito de sólido não cristalino em sólido não cristalino *amorfo* e sólido não cristalino *vítreo*, ou simplesmente vidro, uma vez que já eram conhecidos sistemas sem periodicidade que apresentam comportamentos químico, mecânico e ótico muito distintos entre si. O ponto chave de diferenciação entre um sólido vítreo e de um sólido amorfo é a presença de uma temperatura característica chamada de temperatura de transição vítrea, T_g , definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico através da chamada relaxação estrutural. [3] Acima da T_g , o material passa a ter características do seu líquido, ou seja, está em um equilíbrio dinâmico com a fase líquida, podendo assim ser modelado. [9]

Atualmente, há diversos métodos para se obter vidro, como por exemplo através do resfriamento rápido, ou *quenching*, de uma mistura fundida, secagem na forma de géis ou precipitação a partir de soluções, separação eletrolítica usando altas densidades de corrente, evaporação térmica e condensação em alto vácuo, deposição química de vapor, oxidação de monocristais em superfícies, reações de decomposição no estado sólido, tratamento mecânico, radiação de nêutrons ou íons, etc. O método mais comum para vidros óxidos é o primeiro citado, comumente chamado de fusão–resfriamento. O maior desafio ao preparar um vidro a partir deste método é manter a sua alta homogeneidade e o estado isotrópico do seu líquido correspondente mesmo durante o resfriamento, o que significa suprimir a nucleação e o crescimento de cristais. Ou seja, a taxa de resfriamento deve ser suficientemente alta para que não haja a possibilidade do rearranjo dos componentes e formação de uma fase cristalina. [10]

1.1.1. Vidros Fosfato

Nas últimas décadas, têm-se dado especial atenção para vidros multicomponentes à base de fosfato devido às suas potencialidades e diversas aplicações em áreas distintas da ciência. Comparando-se com vidros silicatos, os vidros fosfatos possuem algumas propriedades estruturais e óticas atraentes para sua aplicação na indústria, tais como a habilidade de dissolver grande quantidade de óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição e íons terras raras, altos coeficientes de expansão térmica, baixos pontos de fusão, alta condutividade iônica, excelente transparência ótica, boas estabilidades térmicas e mecânicas, e boa durabilidade química na presença de óxidos intermediários e modificadores de rede. [11, 12, 13] Como exemplos de aplicações, podemos citar as áreas de biomateriais [14, 15, 16], semicondutores [17, 18], condutores iônicos [19, 20] e telecomunicações, com guias de ondas dopados com terras raras [12, 21, 22, 23].

Os principais formadores de rede em sistemas não cristalinos de fosfatos, assim como sistemas cristalinos, são tetraedros de PO_4 resultantes da hibridização sp^3 dos elétrons de valência do fósforo ($3s^2 3p^3$). Um dos elétrons $3p^3$ do fósforo é promovido ao orbital $3d$ e então forma uma ligação do tipo π muito forte com os elétrons $2d$ do oxigênio. O fosfato pode apresentar 4 unidades tetraédricas distintas, indicadas na **Figura 2**, dependendo da quantidade de modificadores de rede (tais como Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , etc), capazes de promover a ruptura da cadeia P–O–P. [24] Para representar as diferentes unidades, é comumente utilizada a denominação Q^n , onde n indica o número de átomos de oxigênio *bridging* por tetraedro PO_4 , ou seja, quantos oxigênios participam de ligações P–O–P. As unidades Q^3 , Q^2 , Q^1 e Q^0 são, portanto, referentes ao ultrafosfato, metafosfato, pirofosfato e ortofosfato, respectivamente. [25] Cada unidade Q^n apresenta um determinado deslocamento químico nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P com Rotação no Ângulo Mágico (^{31}P MAS–NMR). Estudando vidros fosfatos com cálcio, Feltcher

et al [26] identificaram que cadeias Q^1 , Q^2 e Q^3 têm deslocamentos químicos de -8 a -10 ppm, -25 a -28 ppm e ≈ -44 ppm, respectivamente. Observa-se com esses valores que o deslocamento químico para valores mais negativos indicam uma maior polimerização da cadeia, ou seja, diminui o caráter π da ligação $P=O$ com o aumento do número de oxigênios *bridging*. [24]

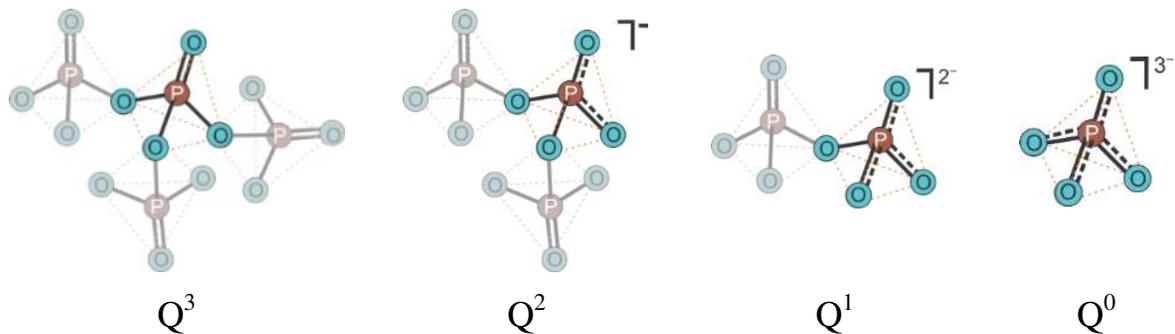


Figura 2 – Esquema das possíveis unidades tetraédricas de PO_4 – (Q^3) ultrafosfato, (Q^2) metafosfato, (Q^1) pirofosfato e (Q^0) ortofosfato.

Vidros fosfatos com baixa dispersão, índices de refração relativamente elevados e boa transparência para a luz ultravioleta quando introduzidos íons alcalino-terrosos em sua cadeia, comparando-se com os vidros à base de silicato, foram desenvolvidos para dispositivos óticos há mais de 100 anos. No entanto, a baixa durabilidade química dos primeiros vidros obtidos acabou limitando suas aplicações e desencorajando temporariamente o seu desenvolvimento. [24]

Hoje em dia há uma enorme quantidade de pesquisas pela melhoria das propriedades físicas, óticas e durabilidade química de vidros fosfatos. Vários óxidos intermediários e modificadores de rede são adicionados à matriz de P_2O_5 , tais como Na_2O , CaO , Al_2O_3 , MoO_3 , As_2O_3 , Fe_2O_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 , etc., para promover as mudanças desejadas nas propriedades estruturais e óticas, uma vez que essa matriz tem grande capacidade de dissolver quantidades consideráveis de metais alcalino terrosos, metais de transição e íons terras raras [11, 13, 27, 28, 29].

A incorporação de TiO_2 e Nb_2O_5 no vidro fosfato não só melhora a sua durabilidade química e aumenta o índice de refração como também modifica outras propriedades do material, como a densidade, o volume molar, coeficiente de expansão térmica, temperatura de transição vítrea, dentre outros [30, 31, 32, 33], tornando-os atraentes para aplicações industriais.

Lines [34] estudou os índices de refração linear e não-linear de óxidos de metal de transição com orbitais d vazios. Dos seus estudos resultaram em um maior índice de refração os óxidos de Ti^{4+} , Nb^{5+} e W^{6+} , dos quais os dois primeiros serão utilizados no presente trabalho. Os altos índices de refração dos vidros contendo TiO_2 e Nb_2O_5 podem ser explicados pela teoria da ligação de valência, onde o Ti^{4+} tetraédrico e/ou octaédrico e o Nb^{5+} octaédrico alteram a polarizabilidade das ligações, influenciando, portanto, na interação da luz com o material.

Tiwari *et al* [35] estudaram a influência que a adição de TiO_2 implica sobre redes $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{TiO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$, e observaram que até 10 mol%, o TiO_2 atua como típico óxido intermediário. Porém, a maiores concentrações, passa a existir ligações do tipo $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$, implicando em significativa despolimerização da rede fosfato e alteração na coordenação do Al^{3+} , passando de octaédrico para tetraédrico. Além disso, os autores observaram que ligações do tipo $\text{Ti}-\text{O}-\text{P}$ com diferentes unidades fosfato proporcionaram um enrijecimento da rede como um todo.

Sene *et al* [36] observaram em vidros niobofosfato que seus índices de refração são bastante elevados (1,70 – 1,85), têm alta transparência na região de 400 – 2500 nm e são bons hospedeiros para íons terras. São vidros bastante resistentes à devitrificação, uma vez que o aumento na proporção de Nb_2O_5 à rede fosfato promoveu um aumento nos valores de T_g .

A combinação de diversos elementos em uma matriz vítrea é, portanto, a chave para a obtenção de propriedades térmicas, mecânicas e óticas necessárias

para a aplicação desejada. No caso de dispositivos óticos, deve-se buscar um vidro que tenha alto índice de refração, baixa perda de atividade ótica, boa durabilidade química, alta estabilidade térmica e capacidade de solubilização de íons terras raras.

Com o intuito de dar continuidade aos trabalhos acerca de sistemas vítreos no Laboratório de Materiais Funcionais do IQ/Unicamp, neste trabalho propôs-se o estudo sobre a influência de óxidos intermediários em uma matriz vítrea à base de fosfato. O grupo iniciou seus trabalhos acerca da investigação das propriedades de vidros niobofosfato em 2004, quando Mazali *et al* [25] estudaram vidros de composições $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ e verificaram que o Nb_2O_5 tem simetria octaédrica e atua de forma muito semelhante à de formador de rede, além de que a rede é majoritariamente do tipo pirofosfato. Em 2007, Teixeira *et al* [11] estudaram a influência que os TiO_2 e Nb_2O_5 promoviam nas propriedades estruturais e óticas em uma rede vítrea de composição $20\text{Na}_2\text{O-5Al}_2\text{O}_3\text{-xTiO}_2\text{-(45-x)Nb}_2\text{O}_5\text{-30P}_2\text{O}_5$, e verificaram, por exemplo, que o Nb_2O_5 implica em uma maior durabilidade química ao sistema em comparação à TiO_2 , um típico intermediário. Ao mesmo tempo, o Nb_2O_5 também imprime um maior valor de índice de refração, o que é de extrema importância para dispositivos óticos. Desta maneira, optou-se por manter a concentração de Nb_2O_5 fixa e então substituir TiO_2 por GeO_2 , os quais apresentam potenciais propriedades para utilização em dispositivos óticos.

1.1.2. Vidros Germanato

Vidros à base de germânio foram primeiramente desenvolvidos no início do século XX por Dennis e Laubengayer. [37] Até então, conhecia-se apenas vidros de silício, fósforo e boro, obtidos a partir de seus respectivos ácidos.

O GeO_2 é um típico formador de vidro, assemelhando-se aos vidros silicatos por pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica. Vários trabalhos têm sido publicados ao longo dos últimos anos a fim de se entender os efeitos da introdução

de óxidos alcalinos em vidros germanatos. [27, 38, 39] Muitos têm como objetivo o entendimento de um efeito peculiar que ocorre nesses vidros. A coordenação do germânio pode ser 4 ou 6 dependendo da rede vítrea e da proporção dos modificadores de rede, e o efeito provocado por essa mudança é chamado de *germanate anomaly*. A adição de óxido modificador introduz oxigênios na rede e é a necessidade de acomodar estes oxigênios adicionais que promove as alterações estruturais. Esse efeito de mudança de coordenação é observado nas mudanças das propriedades físicas e químicas das composições e é decisivo para aplicações em materiais. [40, 41, 42] Na **Figura 3** tem-se uma ilustração da mudança gerada na coordenação do germânio pela presença de cátions modificadores de rede.

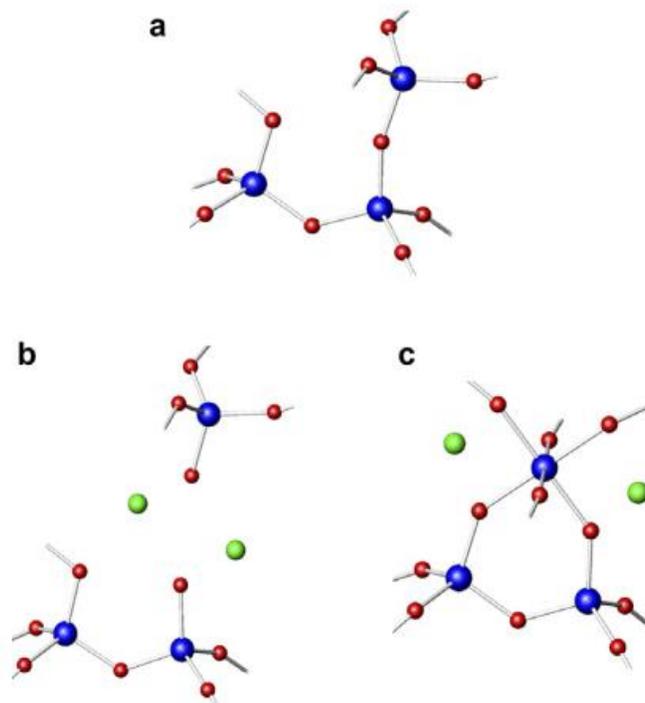


Figura 3 – Ilustração do efeito da adição de cátions modificadores na rede germanato. Adaptado de [40]. As esferas azuis correspondem ao germânio, as esferas vermelhas correspondem ao oxigênio e as esferas verdes correspondem aos cátions modificadores de rede.

A incorporação de cátions modificadores de rede à matriz inicialmente composta apenas por unidades GeO_4 [Figura 3(a)] promove a ruptura das ligações Ge–O–Ge nas unidades tetraédricas de germanato, inserindo novos átomos de oxigênio à rede [Figura 3(b)]. Com a adição contínua de modificadores de rede, há a mudança na coordenação do germânio [Figura 3(c)], onde se observa átomos de germânio em coordenação 4 e 6. Este efeito é também observado com a modificação da quantidade de óxidos intermediários na rede vítrea. Estudando sistemas vítreos contendo $(65-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-15\text{Li}_2\text{O}-20\text{GeO}_2-x\text{WO}_3$, Salem *et al* [43] observaram que na ausência de WO_3 há unidades GeO_4 e GeO_6 e com a adição de WO_3 , há um aumento na quantidade de unidades GeO_6 .

No entanto, esses materiais foram pouco explorados na literatura, em comparação aos vidros silicatos, boratos e fosfatos. Atualmente há um grande interesse no estudo desses sistemas vítreos devido à procura por materiais para a elaboração de fibras óticas com menores perdas de absorção na região do infravermelho. Em comparação com vidros silicatos, os vidros germanatos apresentam uma menor perda do sinal ótico por meio de fônons ($800-900\text{ cm}^{-1}$), tornando-se bastante útil em tecnologias de transmissão de dados. [44, 45, 46, 47] Há a possibilidade de fabricação de diversos dispositivos com este tipo de vidro, como por exemplo, deflectores, filtros, dispositivos de realimentação, multiplexadores e desmultiplexadores para utilização em sistemas integrados óticos. [48]

1.2. Amplificadores Óticos

O conceito de amplificação ótica foi primeiramente introduzido por Schawlow e Townes [49] no ano de 1958 através dos *masers* (*microwave amplified stimulated emission radiation*) e, em 1964, Snitzer inventa o primeiro amplificador ótico em forma de fibra, dopando-a com neodímio e amplificando sinais óticos na

região de 1060 nm [50]. Entretanto, as primeiras fibras óticas dopadas com érbio foram somente desenvolvidas no final da década de 80 [51], iniciando uma nova era na área das telecomunicações.

Os amplificadores óticos têm um papel extremamente importante em redes de comunicações de longas distâncias. Antes desses materiais, a forma padrão de se lidar com a atenuação dos sinais óticos guiados era a inserção de regeneradores eletrônicos periodicamente. Esses regeneradores eram constituídos de um fotodetector capaz de detectar o fraco sinal incidente, um amplificador eletrônico, um circuito de temporização para manter o padrão do sinal e um laser para bombear o sinal pelo período seguinte. O grande problema destes regeneradores é a sua limitação da velocidade, regida pelos seus componentes eletrônicos. Em contrapartida, os amplificadores óticos não necessitam de nenhum circuito eletrônico para operação, visto que têm natureza puramente ótica; o sinal ótico incidente não necessita ser reconhecido e transformado em sinal elétrico para ser amplificado. [50]

Amplificadores óticos que utilizam materiais dopados com íons de terras raras, mais especificamente os amplificadores a fibras dopadas com érbio (EDFA, do inglês *erbium-doped fiber amplifiers*), tornaram-se fundamentais para a nova geração dos sistemas de comunicação ótica. A partir do ano de 1989, estes materiais se tornaram o início de uma nova geração de redes de cabeamento de fibras óticas de alta capacidade. Os primeiros sistemas beneficiados com essa tecnologia foram os sistemas submarinos, onde os EDFAs substituíram os regeneradores eletrônicos caros e incertos. O reconhecimento das suas vantagens logo fez com que essa nova tecnologia fosse aplicada em sistemas de telecomunicação terrestres, e então foi desenvolvido, por exemplo, um híbrido do cabeamento de televisão com esta fibra dopada com érbio para aumentar o número de residências servidas. [50]

Guias de onda à base de vidros são considerados bons candidatos para integrar componentes óticos por serem compatíveis com as fibras óticas, apresentar baixo custo e baixas perdas por propagação, quando comparados a sistemas eletrônicos. Os íons Er^{3+} , Nd^{3+} e Pr^{3+} são comumente utilizados como dopantes em materiais para amplificação na região da janela ótica das telecomunicações por apresentarem emissões nas regiões de 1,3 e 1,5 μm . [52]

A composição da matriz vítrea atua diretamente no ambiente químico e na solubilidade dos íons terras raras, podendo afetar de forma significativa o tempo de vida da emissão estimulada desses dopantes. Em geral, deve-se buscar a máxima concentração de íons lantanídeos por unidade de volume sem que haja perdas na atividade de amplificação por transferências de energia entre íons. Diversos trabalhos têm sido publicados com o intuito de estudar a influência da matriz vítrea nas propriedades luminescentes, incluindo vidros borato [53], silicato, telurito [54, 55, 56] e principalmente fosfato [12, 21, 22, 57, 58] e germanato [59, 60, 61, 62, 63].

1.2.1. Princípios da Amplificação Ótica

Os elementos denominados terras raras estão divididos em dois grupos, o grupo dos lantanídeos (com números atômicos de 57 até 71) e o grupo dos actinídeos (com números atômicos de 89 a 103 e os elementos Y e Sc). A maioria das fibras dopadas com terras raras são constituídas de lantanídeos, como por exemplo érbio, itérbio e neodímio. A forma mais comum desses elementos da série dos lantanídeos é a sua forma iônica, com estado de oxidação 3+, enquanto que os átomos neutros possuem configuração $[\text{Xe}] 4f^N 6s^2$ ou $[\text{Xe}] 4f^{(N-1)} 5d^1 6s^2$, e a sua ionização envolve remoção dos dois elétrons 6s e um elétron 4f ou 5d. A blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons $5s^2 5p^6$ faz com que esses íons se assemelhem a átomos neutros, ou seja, o campo ligante ao redor do íon não afeta de forma

significativa nas propriedades óticas oriundas das transições $f-f$. Os acoplamentos spin-orbita e spin-spin presentes na camada $4f$ dão origem a níveis energéticos muito bem definidos, ilustrados na **Figura 4**. Cada estado está desdobrado em diversos níveis, chamados de níveis Stark, dependendo do ambiente químico em quem o íon se encontra. [50, 64]

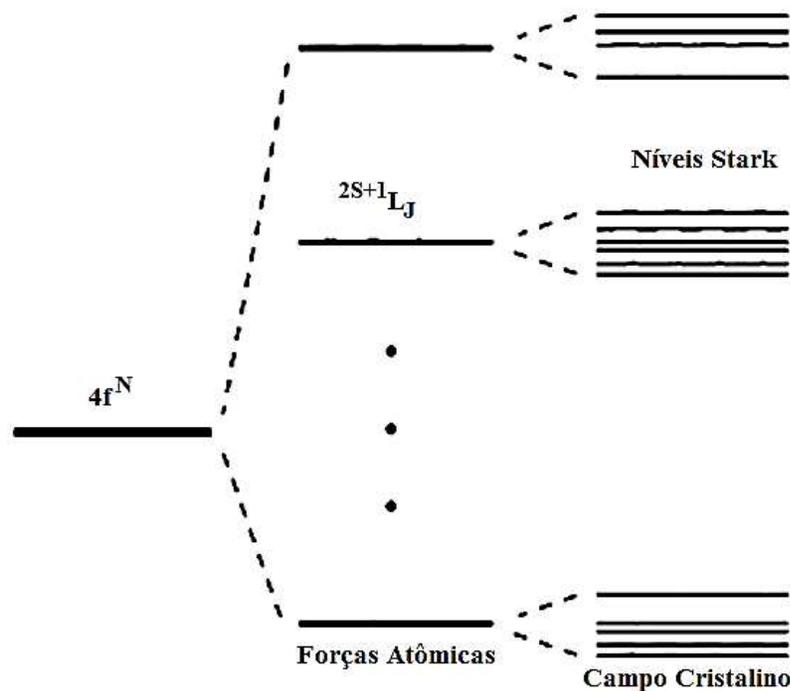


Figura 4 – Representação esquemática dos níveis energéticos de um íon lantanídeo. Adaptado de [50].

O íon Er^{3+} é largamente aplicado na área de fotônica por apresentar emissões radiativas nas regiões do visível, em especial na região de 1550 nm. Fibras óticas dopadas com érbio são utilizadas como amplificadores óticos para promover a recuperação do sinal ótico transmitido a longas distâncias que fora perdendo intensidade ao longo da fibra devido a espalhamentos, absorção ou dispersão. [50] Na **Figura 5** está representado o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} , com a

escala de comprimento de onda correspondente às transições dos níveis excitados para o estado fundamental.

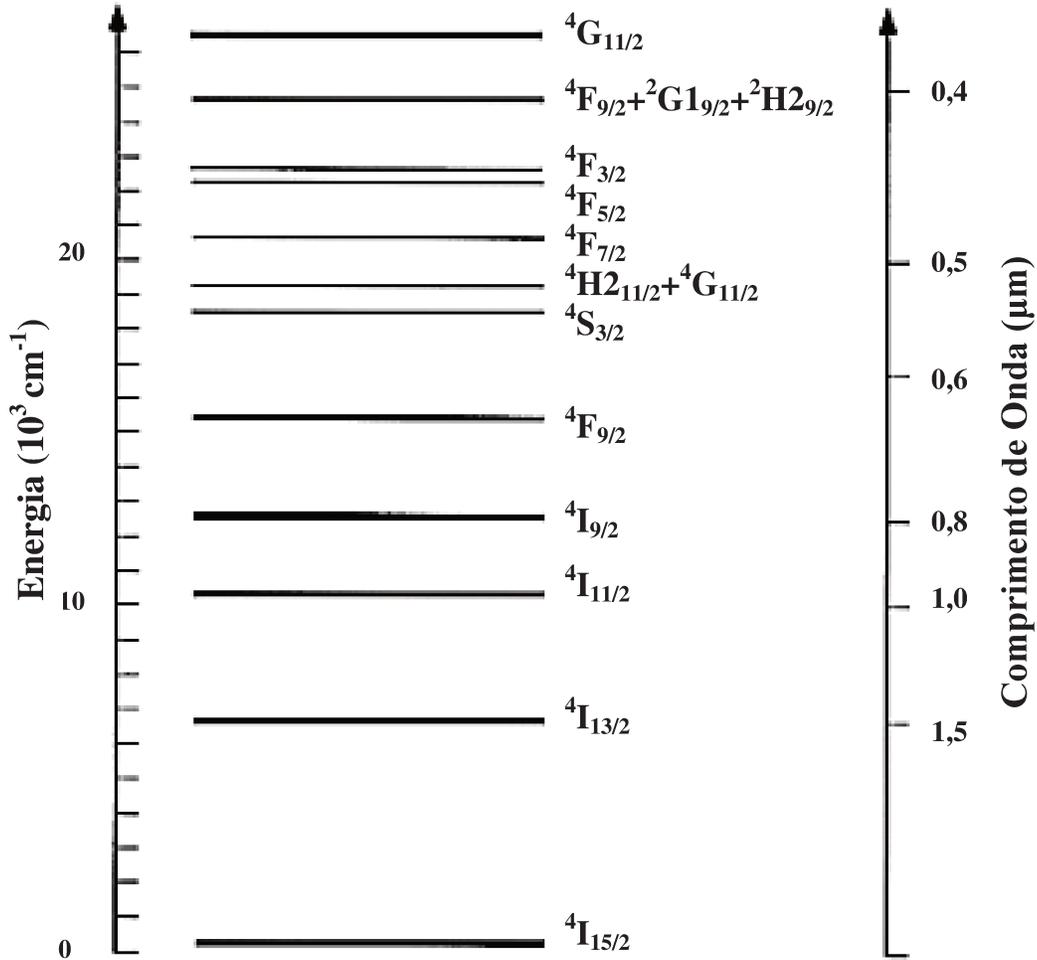


Figura 5 – Diagrama de energia do íon Er³⁺ e a escala em comprimento de onda correspondente às emissões dos diferentes níveis de energia para o estado fundamental. Adaptado de [50].

Em um amplificador ótico dopado com érbio, a excitação dos íons ativadores é feita com um laser externo de comprimento de onda bem definido; a excitação pode ser feita para o seu primeiro estado excitado (⁴I_{13/2}) utilizando-se um laser na região de 1480 nm ou para o segundo estado excitado (⁴I_{11/2}) com laser a 980 nm.

No segundo caso, com a excitação a 980 nm, ocorre uma rápida relaxação não radiativa para o primeiro estado excitado, promovendo a inversão da população eletrônica entre este estado e o estado fundamental ($^4I_{15/2}$) quando há potência suficiente, sendo este o comprimento de onda mais utilizado. A inversão da população neste estado excitado é crucial para que haja a emissão estimulada em 1550 nm, comprimento de onda do sinal ótico a ser amplificado. Já a inversão de população oriunda da excitação em 1480 nm é prejudicada, uma vez que o próprio laser incidente promove a emissão estimulada e reduz drasticamente a emissão estimulada em 1550 nm.

Entretanto, o íon Er^{3+} por si só absorve pouca radiação proveniente dos lasers comerciais em 980 nm, o que prejudica a sua atividade ótica. Algumas estratégias podem ser utilizadas para contornar esta situação: utilizar laser de alta potência para promover uma maior absorção dos íons Er^{3+} , o que seria comercialmente inviável, pois encareceria todo o sistema de amplificação; aumentar a concentração de íons Er^{3+} ; ou co-dopar o sistema com íons que absorvam melhor a energia oriunda do laser e transfiram esta energia de forma efetiva para o érbio, chamados de sensibilizadores.

O aumento na concentração de íons Er^{3+} , entretanto, pode não ser vantajoso, uma vez que a interação entre eles acaba levando a decaimentos não radiativos, comprometendo a emissão em 1550 nm. Um dos processos de interação entre íons lantanídeos é chamado de *upconversion*. O processo de *upconversion* ocorre quando, ao incidir uma radiação de determinado comprimento de onda sobre um material contendo íons lantanídeos, há absorção de mais de um fóton e então a emissão de um ou mais fótons de menores comprimentos de onda (mais energéticos). Há diversos mecanismos diferentes nos quais se dão os processos de *upconversion*, [64] sendo ilustrados na **Figura 6**.

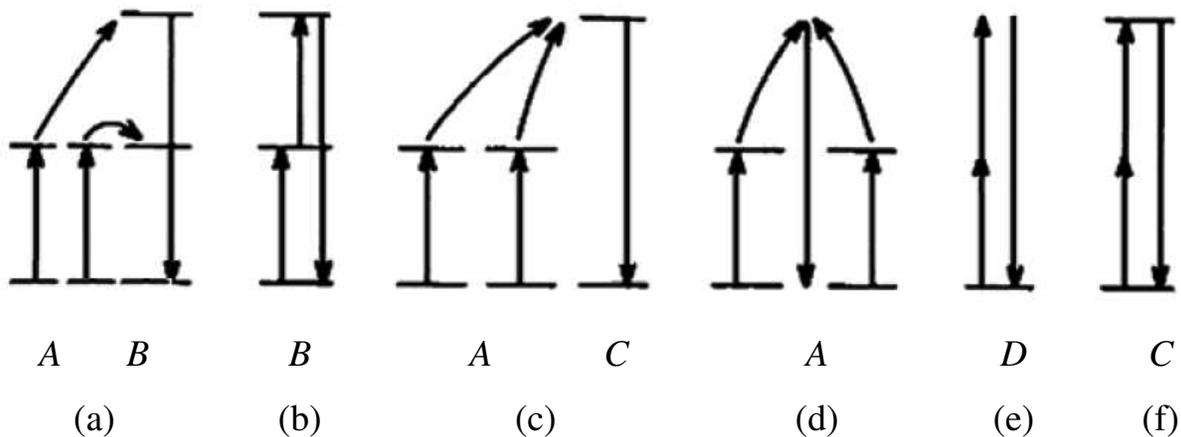


Figura 6 – Mecanismos de *upconversion*: (a) transferência sequencial de energia, (b) *two-step absorption*, (c) sensibilização cooperativa, (d) luminescência cooperativa, (e) geração de segundo harmônico, (f) excitação de dois fótons. Adaptado de [65].

O mecanismo mais comum para *upconversion* em sistemas co-dopados é o de transferência sequencial de energia [Figura 6 (a)], o qual consiste na transferência dos fótons absorvidos pelo íon A para o íon B, e este então emite de um nível mais energético. No mecanismo por *two-step absorption* [Figura 6 (b)], ocorre absorção e emissão de radiação por apenas um íon; para o érbio, este processo se dá entre os estados $^4I_{9/2}$ e $^4F_{7/2}$ quando a excitação é em 980 nm. Na sensibilização cooperativa [Figura 6 (c)], dois íons A transferem simultaneamente suas energias absorvidas para um íon C que não possui um nível próximo ao do íon A, o qual pode agora emitir de um nível mais energético. O mecanismo de luminescência cooperativa [Figura 6 (d)] é semelhante ao anterior, porém ocorre a combinação da energia absorvida pelo íon A e a emissão deste próprio íon, todavia sem ser a partir da excitação de um nível energético real. Na geração de segundo harmônico [Figura 6 (e)], há apenas a soma de dois fótons absorvidos e a emissão desta combinação. Por fim, a excitação de dois fótons [Figura 6 (f)] é dada com a absorção de dois fótons simultaneamente e a excitação de um nível mais

energético, sem passar pela excitação de um nível intermediário. Observa-se que para todos os casos, há a emissão de fótons mais energéticos, prejudicando, portanto, a emissão no comprimento de onda desejado para a amplificação ótica.

Uma boa alternativa para aumentar a absorção em 980 nm de sistemas contendo Er^{3+} é a utilização de íons sensibilizadores. O sensibilizador mais utilizado para a co-dopagem com o Er^{3+} é o íon itérbio, Yb^{3+} , o qual possui alta absorção na região de 980 nm. O Yb^{3+} possui apenas um estado excitado, $^2\text{F}_{5/2}$, praticamente ressonante com o segundo estado excitado do Er^{3+} , $^4\text{I}_{11/2}$, podendo então transferir não-radiativamente a energia absorvida. Diversos trabalhos exploram a co-dopagem de vidros com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com aplicações em fotônica. [56, 58, 59, 60] Obaton *et al* [29] estudaram a influência da concentração de Yb^{3+} na absorção em 980 nm de vidros $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (ZALP) co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e observaram que ao co-dopar o vidro com concentração de Yb^{3+} aproximadamente 20 vezes maior do que Er^{3+} , a absorção nesta faixa aumenta em 100 vezes quando comparado ao vidro dopado apenas com Er^{3+} (**Figura 7**).

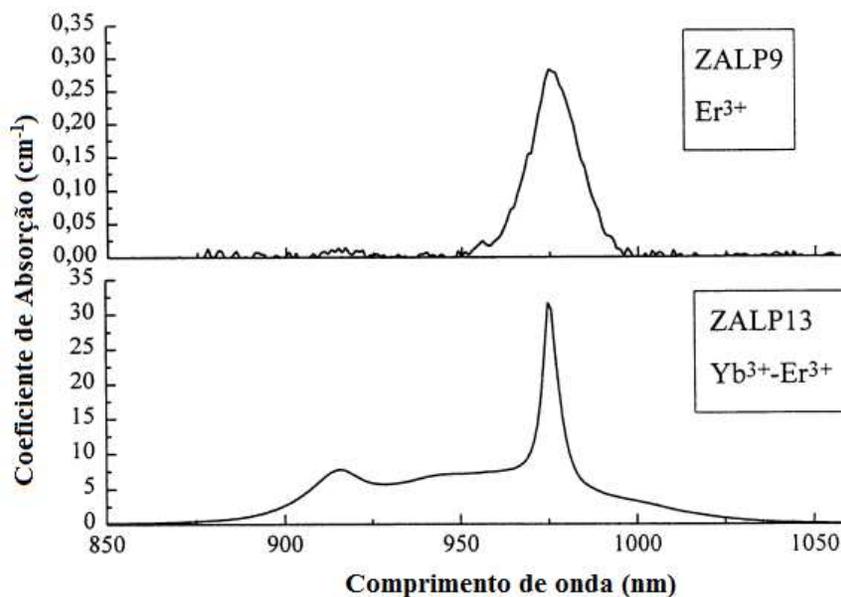


Figura 7 – Espectros de absorção de vidros fosfatos $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (ZALP) dopados com Er^{3+} e co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Adaptado de [29].

A amplificação ótica de sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, portanto, se dá a partir da absorção da radiação em 980 nm pelo íon Yb^{3+} e transferência de energia não radiativa para o íon Er^{3+} , o qual promove a inversão de população no estado excitado ${}^4\text{I}_{11/2}$ após relaxação também não radiativa. Em seguida, com a incidência do sinal a ser amplificado, há emissão estimulada em 1550 nm e consequente aumento na sua amplitude. A **Figura 8** ilustra de forma esquemática o processo de amplificação ótica de um sistema co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

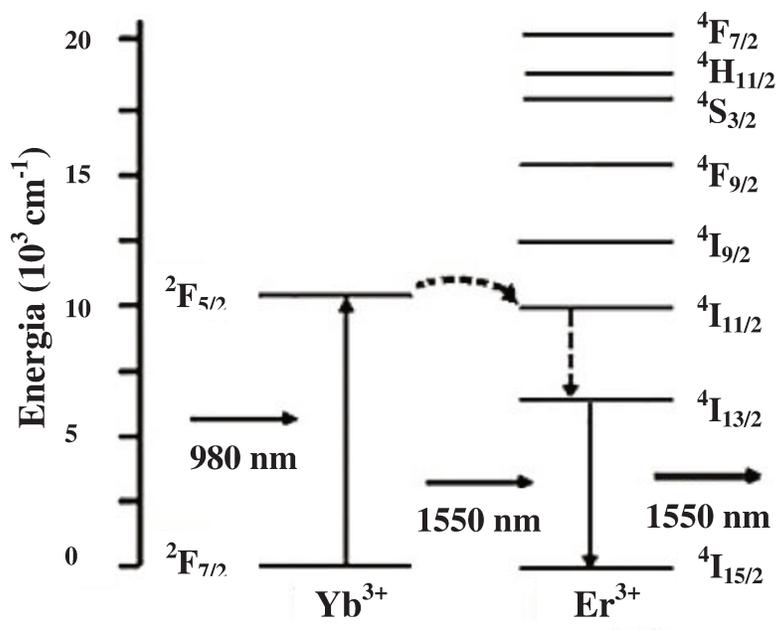


Figura 8 – Diagrama de energia esquemático da amplificação ótica de sistemas co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Capítulo 2

Objetivos do Trabalho

2.1. Objetivos Gerais

A proposta deste trabalho foi promover a aliança entre as boas propriedades estruturais e óticas dos vidros niobofosfatos com as boas propriedades óticas dos vidros germanatos, para fazer então a co-dopagem destes vidros com Er_2O_3 e Yb_2O_3 . Esta aliança foi realizada fazendo-se a substituição de TiO_2 por GeO_2 , mantendo-se de uma quantidade fixa Nb_2O_5 . Como foi citado na introdução do trabalho, estes materiais têm características bastante interessantes para aplicações em dispositivos das mais diversas naturezas, em especial, dispositivos fotônicos.

Portanto, este trabalho teve como objetivo geral a avaliação das mudanças nas propriedades estruturais e óticas promovidas pela troca de TiO_2 por GeO_2 em vidros niobofosfatos de composições $20\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-(5-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5-(15-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2-y\text{Er}_2\text{O}_3-z\text{Yb}_2\text{O}_3$ com $x = (0; 5; 10; 15)$, $y = (0; 1)$ e $z = (0; 2)$ em mol% para possível aplicação como amplificador ótico.

2.2. Objetivos Específicos

O trabalho foi dividido em duas etapas, onde inicialmente fez-se o estudo de vidros de composição $20\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-5\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5-(15-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2$ com $x = 0, 5, 10, 15$ em mol%, fazendo a sua caracterização estrutural e a avaliação do comportamento das sistemas vítreos quanto às suas propriedades óticas, dando enfoque na influência que o GeO_2 promove na rede niobofosfato ao substituir o TiO_2 .

Na segunda parte, fez-se o estudo de sistemas vítreos iguais às estudadas na primeira etapa, porém co-dopando-as com íons terras raras Er^{3+} e Yb^{3+} . A co-dopagem foi feita substituindo-se o Al_2O_3 pelos óxidos dos terras raras, obtendo-se vidros de composição $20\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-(5-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5-(15-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2-y\text{Er}_2\text{O}_3-z\text{Yb}_2\text{O}_3$ com $x = (0; 5; 10; 15)$, $y = (0; 1)$ e $z = (0; 2)$ em mol%. Estes sistemas co-dopados também foram avaliados quanto às suas propriedades estruturais e óticas, comparando-os com seus sistemas análogos não dopados, dando enfoque principal nas suas propriedades luminescentes para possível aplicação em dispositivos fotônicos.

Capítulo 3

*Materiais e Métodos***3.1. Reagentes Utilizados**

Os reagentes utilizados no presente trabalho estão listados na **Tabela 1**, bem como suas características. Estes foram utilizados sem purificação prévia.

Tabela 1 – Características dos reagentes utilizados neste trabalho.

| Reagente | Fórmula | Procedência | Pureza (%) |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------|------------|
| Carbonato de Sódio | Na ₂ CO ₃ | Sigma Aldrich | 99,5 |
| Dióxido de Germânio | GeO ₂ | Sigma Aldrich | 99,99 |
| Dióxido de Titânio (anatásio) | TiO ₂ | Sigma Aldrich | ≥ 99 |
| Óxido de Alumínio | Al ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | 99,7 |
| Óxido de Érbio (III) | Er ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | 99,9 |
| Óxido de Itérbio (III) | Yb ₂ O ₃ | Sigma Aldrich | 99,9 |
| Pentóxido de Nióbio | Nb ₂ O ₅ | CBMM* | 99,8 |
| Pentóxido de Fósforo | P ₂ O ₅ | Sigma Aldrich | ≥ 98 |

*Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

3.2. Composição dos Sistemas Vítreos Estudados e Nomenclatura

Os sistemas vítreos estudados neste trabalho têm composição geral 20Na₂O–30Nb₂O₅–(5–y–z)Al₂O₃–30P₂O₅–(15–x)TiO₂–xGeO₂–yEr₂O₃–zYb₂O₃ com x = (0; 5; 10; 15), y = (0; 1) e z = (0; 2) em mol% e estão dispostos na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Composições nominais dos sistemas vítreos estudados neste trabalho.

| Amostra | Composição (mol%) | | | | | | | |
|------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Na ₂ O* | Nb ₂ O ₅ | Al ₂ O ₃ | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | GeO ₂ | Er ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ |
| NNAPT15G00 | 20 | 30 | 5 | 30 | 15 | 0 | 0 | 0 |
| NNAPT10G05 | 20 | 30 | 5 | 30 | 10 | 5 | 0 | 0 |
| NNAPT05G10 | 20 | 30 | 5 | 30 | 5 | 10 | 0 | 0 |
| NNAPT00G15 | 20 | 30 | 5 | 30 | 0 | 15 | 0 | 0 |
| NNAPT15G00:Er/Yb | 20 | 30 | 2 | 30 | 15 | 0 | 1 | 2 |
| NNAPT10G05:Er/Yb | 20 | 30 | 2 | 30 | 10 | 5 | 1 | 2 |
| NNAPT05G10:Er/Yb | 20 | 30 | 2 | 30 | 5 | 10 | 1 | 2 |
| NNAPT00G15:Er/Yb | 20 | 30 | 2 | 30 | 0 | 15 | 1 | 2 |

(*) Os cálculos em mol% foram feitos para Na₂O e depois convertidos para Na₂CO₃, sendo esse o utilizado na fusão.

As siglas utilizadas para a identificação das amostras estão diretamente relacionadas com a sua composição. Buscou-se facilitar a visualização das proporções de GeO_2 e TiO_2 nas amostras e para isso adotou-se as nomenclaturas gerais $\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x)$ e $\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x):\text{Er/Yb}$. Cada letra identifica um óxido metálico utilizado para a obtenção das peças de vidro, ou seja, o primeiro N corresponde ao Na_2O , o segundo Nb ao Nb_2O_5 , A ao Al_2O_3 , P ao P_2O_5 , T ao TiO_2 - seguido de sua concentração -, G ao GeO_2 - seguido de sua concentração - e, quando as composições apresentarem os íons terras raras, utilizou-se o sufixo :Er/Yb para identificar a presença de Er_2O_3 e Yb_2O_3 .

Para facilitar a denominação das figuras e tabelas ao longo do texto, separou-se os sistemas vítreos em dois grandes conjuntos, o primeiro chamado de *sistemas vítreos não dopados* ($\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x)$), quando for relativo à série de sucessivas substituições de TiO_2 por GeO_2 na *ausência* dos íons terras raras, e o segundo de *sistemas vítreos co-dopados* ($\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x):\text{Er/Yb}$) quando for relativo à série de sucessivas substituições de TiO_2 por GeO_2 na *presença* dos íons terras raras, como indica a **Tabela 3**.

Tabela 3 - Denominação dos dois grandes grupos de sistemas vítreos estudados neste trabalho.

| Sistemas vítreos não dopados | Sistemas vítreos co-dopados |
|---|--|
| $\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x)$ | $\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x):\text{Er/Yb}$ |
| NNAPT15G00 | NNAPT15G00:Er/Yb |
| NNAPT10G05 | NNAPT10G05:Er/Yb |
| NNAPT05G10 | NNAPT05G10:Er/Yb |
| NNAPT00G15 | NNAPT00G15:Er/Yb |

3.3. Metodologia

Para a obtenção dos monólitos de vidro, utilizou-se o processo de fusão resfriamento. Primeiramente, homogeneizou-se os reagentes na forma de pó de seus respectivos óxidos (Nb_2O_5 , Al_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , GeO_2 , Er_2O_3 , Yb_2O_3) e carbonato (Na_2CO_3), calculando-se as porcentagens em mol (mol%) de modo a se obter uma massa final de 25 g. A mistura foi então disposta em cadinho de platina (97% Pt – 3% Rh) e transferida para um forno elétrico previamente aquecido a 1400 °C e sob atmosfera ambiente para que fosse feito o processo de fusão.

O conjunto de vidros não dopados NNAPT(15-x)G(x) e os vidros co-dopados NNAPT15G00:Er/Yb e NNAPT10G05:Er/Yb foram fundidos a uma temperatura de 1400 °C por 2,5 h, sendo então reduzida para 1200 °C e permanecendo por 0,5 h antes de serem vertidos, em forno elétrico da marca EDG, modelo F1700. Os vidros co-dopados NNAPT05G10:Er/Yb e NNAPT00G15:Er/Yb foram fundidos a 1400 °C por 3 h antes de serem vertidos, sem que houvesse a redução da temperatura, em um forno da marca Lindberg Blue M, modelo BF51314C. O cadinho de platina foi agitado diversas vezes durante o processo de refino.

Após o período de refino, o fundido foi rapidamente vertido em um molde de grafite pré-aquecido a uma temperatura $T = (T_g - 40)$ °C e imediatamente transferido para um outro forno elétrico previamente aquecido a $T = (T_g - 40)$ °C. Com o material solidificado completamente, o molde foi então retirado cuidadosamente e a amostra permaneceu por 20 h a esta temperatura para que fosse feito seu recozimento, em atmosfera ambiente.

Após o período de recozimento, os monólitos foram cortados em discos de diferentes espessuras. Alguns discos foram triturados em almofariz de ágata e peneirados para o controle da granulometria do pó (entre 105 e 149 μm). Outros discos foram polidos manualmente em politriz, com lixa d'água número 1200 e

pasta de diamante Pantec 3µm policristalina Panambra, e a sua espessura foi medida com o auxílio de um micrômetro, obtendo-se uma média de toda a superfície dos discos.

3.4. Métodos de Caracterização

3.4.1. Determinação da Densidade pelo Método de Arquimedes

Para a obtenção dos valores de densidade dos sistemas vítreos estudados, utilizou-se o princípio de Arquimedes, o qual faz uma relação entre a massa do corpo seco (a ser obtido o valor de densidade) com sua massa quando imerso em um líquido de densidade conhecida (chamada de massa aparente). A equação é dada por:

$$\rho = \left(\frac{m_r}{m_r - m_{ap}} \right) \rho_L$$

onde m_r é a massa do monólito seco, m_{ap} é a massa aparente, ou seja, é a massa do corpo quando imerso no líquido L e ρ_L é a densidade do líquido L no momento da medida. Como líquido de imersão, utilizou-se água deionizada recém-fervida a temperatura ambiente.

3.4.2. Análise Térmica Diferencial (DTA)

Os sistemas vítreos foram caracterizados acerca do seu comportamento térmico por análise térmica diferencial (DTA) em equipamento TA Instruments STD Q600. Utilizaram-se quatro diferentes taxas de aquecimento: 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹, até 1100 °C sob fluxo de N₂ a 100 mL min⁻¹. Foram utilizadas amostras na forma de pó com granulometria controlada (105 a 149 µm) e massa em torno de 20 mg, dispostos em porta amostra de platina.

3.4.3. Índice de Refração

Os valores de índices de refração dos sistemas vítreos na forma de discos polidos foram obtidos pelo método de acoplamento de prisma, utilizando-se equipamento da marca Metricon modelo 2010, com lasers de 632,8, 1305,4, e 1536,0 nm.

3.4.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{31}P segundo o ângulo mágico (^{31}P MAS–NMR)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{31}P dos sistemas vítreos na forma de pó foram obtidos em espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Bruker Avance II 300 MHz, campo magnético de 9,40 T, com rotação do ângulo mágico, a uma frequência de 15 kHz, tempo de aquisição 0,082 s e tempo de relaxação 60 s. Utilizou-se $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ como padrão interno. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do UV–Vis

Os espectros de absorção na região do UV–Vis foram obtidos com o espectrofotômetro de absorção UV–Vis Cary 5000, na faixa de 250 a 1000 nm. Utilizou-se sistemas vítreos na forma de discos polidos.

3.4.6. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos utilizando-se amostras na forma de disco polidos no espectrômetro confocal Horiba Jobin Yvon modelo System T64000 na faixa espectral de 15 a 1600 cm^{-1} com laser de comprimento de onda 514 (10 mW) e 632 nm (7,5 mW) (2 ciclos e 60 s de acumulação).

3.4.7. Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Diluiu-se as amostras, em pó, em KBr anidro até concentração de 3% em massa para todas as composições para então obter-se pastilhas. Foi utilizado o espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier MB100 Bomem na faixa espectral de 400 a 1500 cm^{-1} para a obtenção dos espectros, com resolução de 2 cm^{-1} e foram feitas 64 acumulações para os sistemas vítreos não dopados e 128 acumulações para os sistemas vítreos co-dopados, utilizando-se pastilha de KBr puro como branco.

3.4.8. Espectroscopia de Fotoluminescência – Emissão do Íon Er^{3+}

Os espectros de emissão na região do NIR (faixa espectral de 1400 a 1700 nm) dos sistemas vítreos co-dopados foram obtidos em espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22-iHR320) a temperatura ambiente, com fonte de excitação em 980 nm (laser – 0,1 mW), tempo de integração de 1 s, incremento de 1 nm, e SBW de 2 nm. A detecção da emissão foi realizada por fotomultiplicadora Hamamatsu H10330A.

3.4.9. Espectroscopia de Fotoluminescência – Tempo de Vida da Emissão do Íon Er^{3+}

Os espectros de tempo de vida da emissão dos íons Er^{3+} dos sistemas vítreos co-dopados foram obtidos com excitação de laser contínuo em 980 nm e pulso induzido por *chopper* de frequência 65 Hz. O sinal foi filtrado utilizando-se filtros da marca Thorlabs do tipo *cut-off* 1000 e *band-pass* 1550-12 e coletados em fotodetector de Ge New Focus modelo 2033 (800-1750 nm). Os espectros foram

processados com o auxílio de um Osciloscópio da marca Tektronix, modelo DPO4104.

3.4.10. Espectroscopia de Fotoluminescência – Tempo de Vida de Emissão do Íon Er³⁺

Os espectros de emissão de *upconversion* na região de 500 a 720 nm dos sistemas vítreos co-dopados foram obtidos em espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba FL3-22-iHR320) a temperatura ambiente, com fonte de excitação em 980 nm e potências entre 185 e 780 mW, tempo de integração de 1 s, incremento de 1 nm, e SBW de 4 nm. A detecção da emissão foi realizada por fotomultiplicadora Hamamatsu R928P.

3.4.11. Difractometria de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X dos sistemas vítreos em pó foram obtidos com difratômetro de raios X Shimadzu XDR7000, utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda=1,542$ Å), gerada a 40 kV e 30 mA de corrente. As varreduras foram feitas a $2^\circ(2\theta)$ min⁻¹ de 1,4 a 60° (2 θ).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Na primeira parte deste trabalho, será dado o enfoque nas propriedades estruturais e óticas dos sistemas vítreos de um modo geral, sendo discutidas as mudanças promovidas pela substituição de TiO_2 por GeO_2 nas redes vítreas. Na segunda parte, serão discutidas as propriedades óticas dos mesmos sistemas vítreos, porém, co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} , observando se a substituição de TiO_2 por GeO_2 implica em alterações nas propriedades luminescentes dos vidros contendo os íons lantanídeos.

4.1. Propriedades Estruturais e Óticas

4.1.1. Formação dos Sistemas Não Cristalinos

Os monólitos não dopados e os co-dopados apresentaram-se transparentes e livres de bolhas. Os monólitos não dopados (**Figura 9(a)**) apresentaram coloração marrom-amarelada tornando-se menos intensa conforme a série de substituições de TiO_2 por GeO_2 . Essa tonalidade é dada em função da presença de íons de nióbio e titânio em baixo estado de oxidação e, como a quantidade de TiO_2 diminui conforme a série de sucessivas substituições, as colorações das amostras passaram a ser mais claras, uma vez que o titânio em baixo estado de oxidação (Ti^{3+}) é considerado um agente de cor. Já os monólitos co-dopados (**Figura 9(b)**) apresentaram coloração semelhante, porém com tom rosado devido à presença do Er_2O_3 , o qual possui coloração rósea.

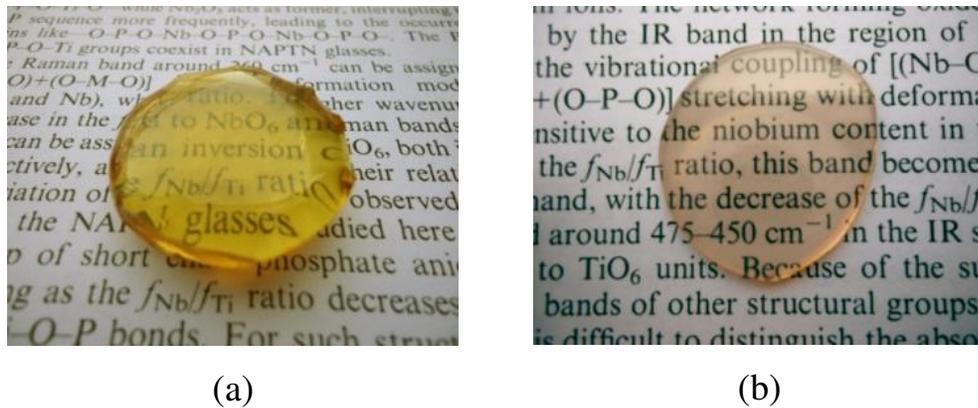


Figura 9 – Fotografias para exemplificação das tonalidades dos sistemas vítreos (a) não dopados (sistema NNAPT00G15) e (b) co-dopados (sistema NNAPT15G00:Er/Yb).

Os monólitos apresentaram leves convecções em seu interior, porém sem afetar a homogeneidade da coloração. Estas convecções têm origem no processo de resfriamento quando o fundido é vertido para o molde de grafite. Ao verter o fundido no molde de grafite (pré-aquecido a 620 °C), a taxa de resfriamento do fundido não é igual para toda a massa, sendo maior na região em contato com a parede do molde e mais lenta no meio do monólito a ser formado. Essa variação na taxa de resfriamento promove uma convecção no interior do monólito, podendo ser identificada ao observá-lo contra a luz. Vale a pena ressaltar que estas convecções não implicam necessariamente em diferentes composições. A homogeneização foi maximizada durante o processo de refino ao agitar-se diversas vezes, além de não ter sido observada considerável variação na estrutura dos sistemas vítreos por espectroscopia Raman, por exemplo, como será discutido mais adiante no trabalho (Seção 4.1.7).

Para uma boa descrição de um sistema de qualquer material, deve-se analisar cuidadosamente o seu grau de ordenamento, e definir se é um sólido cristalino ou não cristalino. [8] Como proposto por Zachariasen [6], um sólido pode ser

classificado como não cristalino se não apresentar ordenamento a longa distância, ou seja, se não apresentar cristalinidade. A cristalinidade de um material é confirmada por um padrão no seu difratograma de raios X, o qual pontua os seus respectivos planos cristalográficos. Os difratogramas de raios X das amostras não-dopadas e co-dopadas estão representadas na **Figura 10** e na **Figura 11**, respectivamente. Estes são caracterizados somente pela presença de um halo centrado em torno de 26° (2θ) sem qualquer sinal de picos de difração. Como não há um padrão de difração nos difratogramas das amostras não dopadas (**Figura 10**) e amostras co-dopadas (**Figura 11**) podemos afirmar que ambas são não cristalinas.

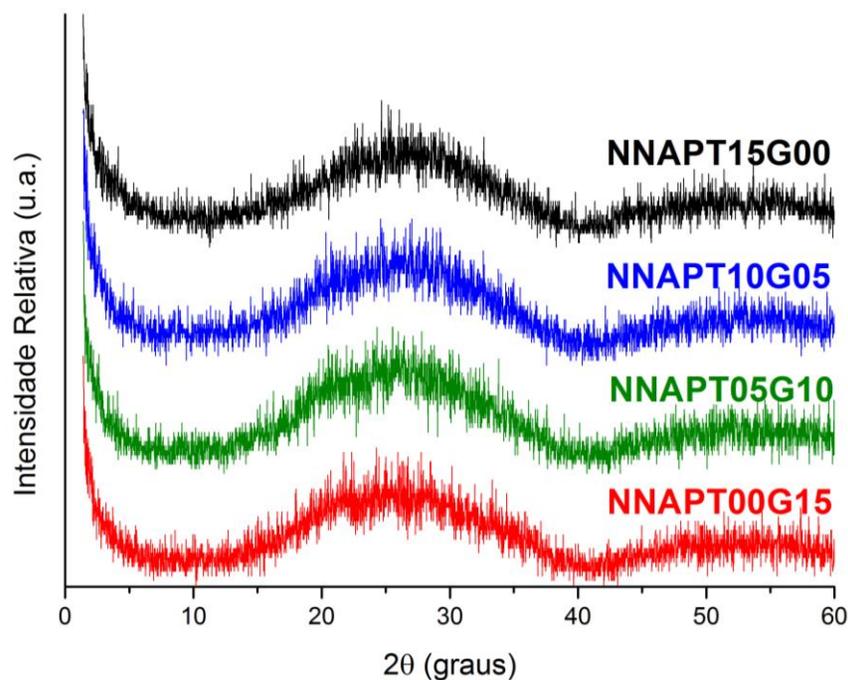


Figura 10 – Difratogramas de raios X dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x).

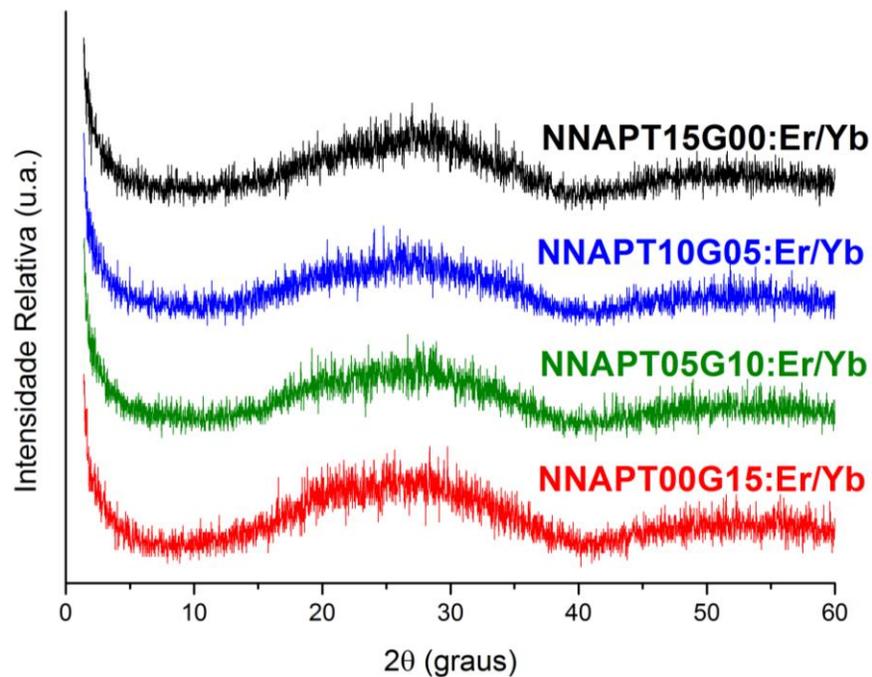


Figura 11 – Difratomogramas de raios X dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb.

4.1.2. Comportamento térmico - Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise do comportamento térmico é de fundamental importância para a caracterização de um sistema não cristalino, pois somente assim pode-se classificá-lo como não cristalino vítreo ou não cristalino amorfo. Uma técnica utilizada para este fim é a análise térmica diferencial, DTA, a qual consiste no aquecimento a uma taxa constante do material em questão, observando-se a variação no fluxo de calor em função do tempo. Todas as curvas DTA das amostras não dopadas e co-dopadas (com taxas de aquecimento de $\phi = 5, 10, 15$ e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) estão indicadas na **Figura 12** e **Figura 13**, respectivamente.

Em todas as curvas observam-se três eventos característicos de sistemas vítreos: T_g , temperatura de transição vítrea; T_x , temperatura do início da devitrificação; e T_c , temperatura de devitrificação. Observa-se também um evento

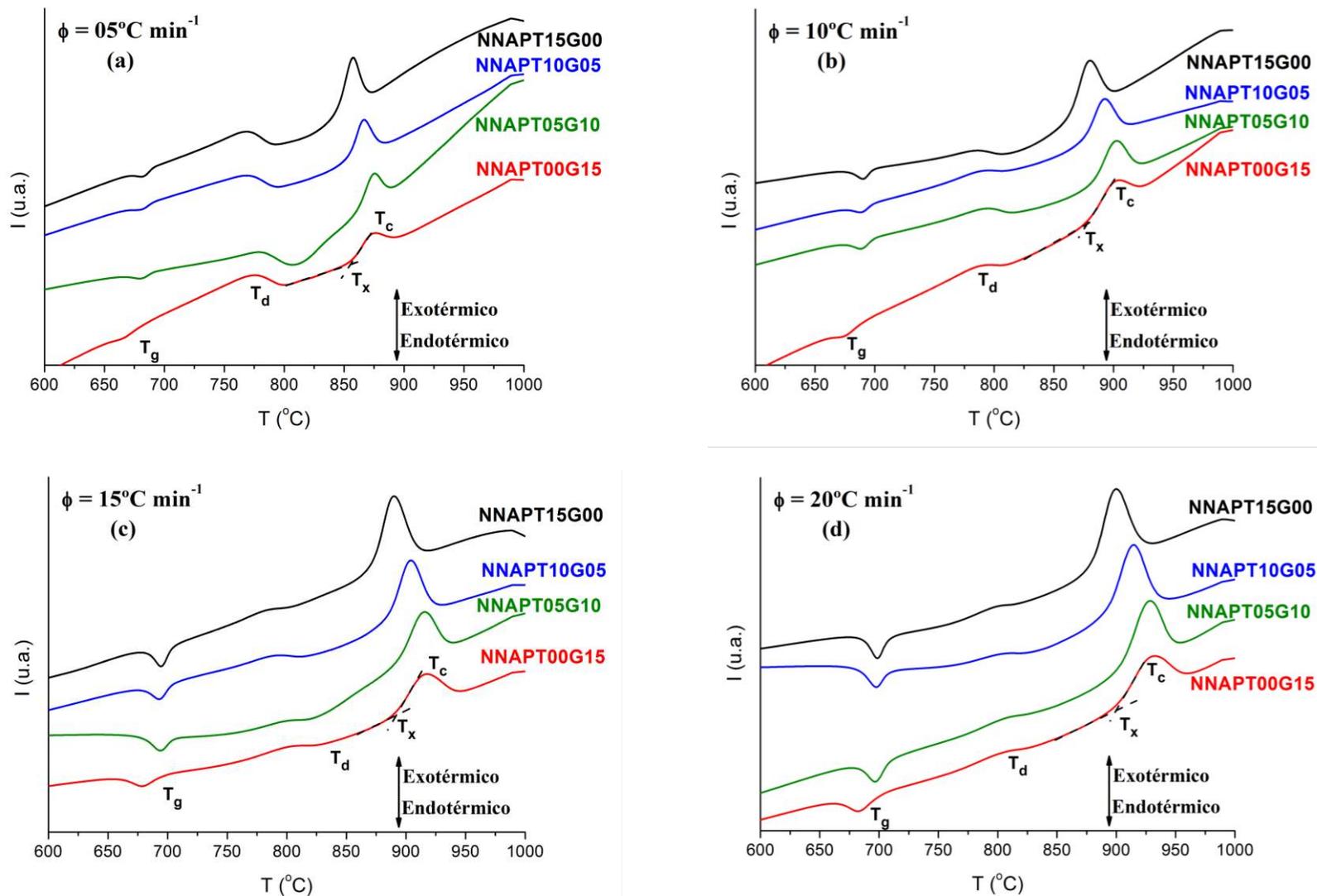


Figura 12 – Curvas DTA dos sistemas vítreos não dopados $\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x)$ a diferentes taxas de aquecimento: (a) $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (b) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (c) $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e (d) $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

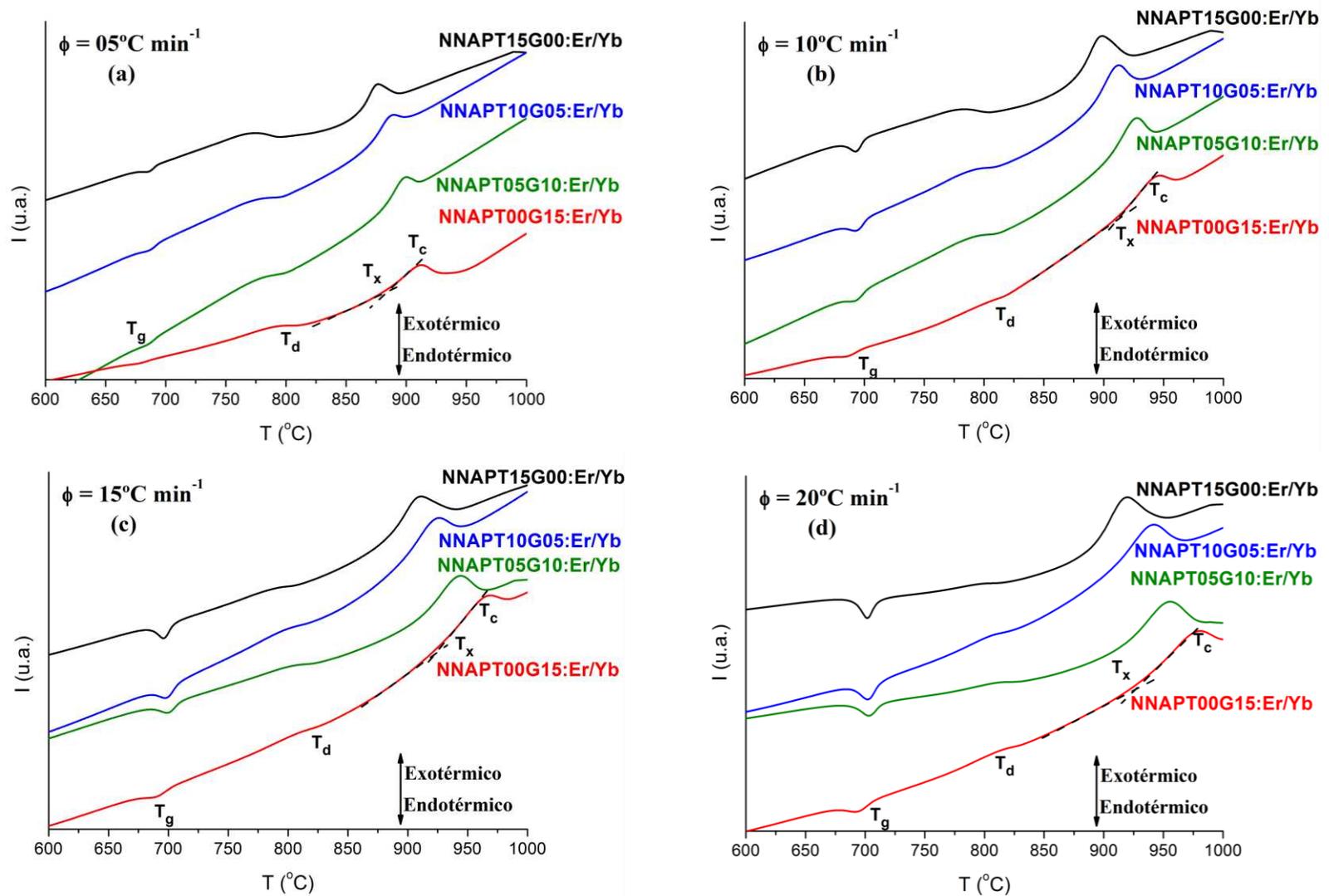


Figura 13 – Curvas DTA dos sistemas vítreos co-dopados $\text{NNAPT}(15-x)\text{G}(x):\text{Er}/\text{Yb}$ a diferentes taxas de aquecimento: (a) $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (b) $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, (c) $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e (d) $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

que ocorre entre a T_g e T_x , denominado T_d - temperatura de amolecimento (*softening*). Mazali *et al* [25] mostraram que este processo endotérmico é observado para amostras de vidros niobofosfato pulverizadas. Quando o DTA é feito com a amostra em forma de monólito (vidro fundido e recozido no próprio porta-amostra utilizado para o DTA) esse fenômeno não é observado, sendo decorrente da sinterização de amostras de vidros niobofosfato na forma de pó ao fazer a análise de DTA.

Em comparação com os sólidos cristalinos e líquidos, sólidos não cristalinos vítreos são uma fase da matéria única, devido à sua capacidade para expor tanto o comportamento semelhante de sólido quanto de líquido, dependendo da temperatura do sistema. Para esses sólidos, a faixa de temperatura na qual as propriedades do material passam de sólido (vidro) para líquido (líquido super-resfriado) ou vice-versa é chamada de transição vítrea (T_g). [66] Ou seja, por definição [8], um sólido é considerado não cristalino vítreo se apresentar relaxação estrutural a uma determinada temperatura (T_g) que, quando ausente, considera-se um material não cristalino amorfo.

A transição vítrea é um processo bastante complexo, dependente de muitas variáveis. O modo clássico de se compreender este fenômeno é através da viscosidade. Um vidro pode ser formado a partir do resfriamento de seu líquido à sua completa rigidez, sem que haja a devitrificação. Neste caso, rigidez é dada como uma resposta muito baixa, ou mesmo nula, a uma permanente força de cisalhamento. Em um líquido, esta força de cisalhamento tem resposta comumente chamada de viscosidade. A transição vítrea é, portanto, caracterizada pela drástica redução da viscosidade do vidro fundido e formação do sólido não cristalino. [9]

Em uma curva DTA, a T_g é caracterizada por uma variação na sua linha de base anterior ao evento exotérmico de devitrificação [67]. Este fenômeno é

observado para todas as amostras e todas as taxas de aquecimento, estando exemplificada no detalhe na **Figura 14**.

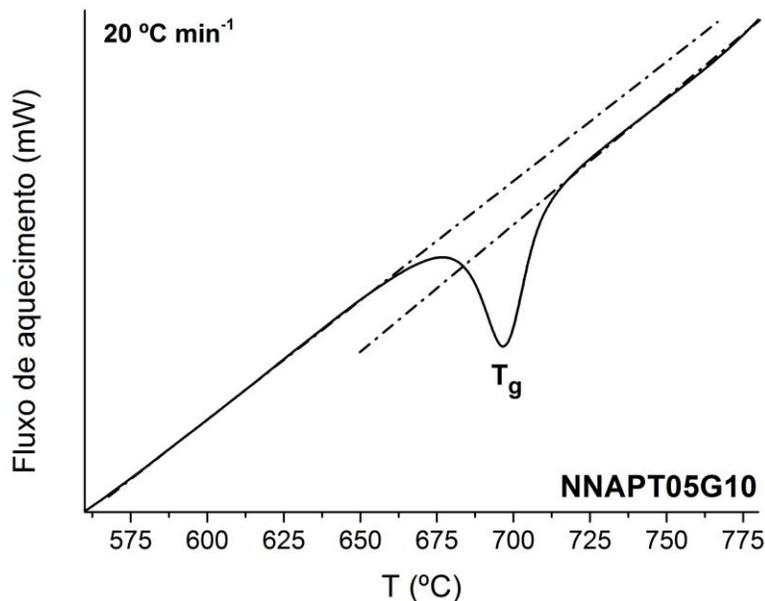


Figura 14 – Detalhe da curva DTA do sistema vítreo NNAPT05G10, com taxa de aquecimento a 20 °C min⁻¹, exibindo a T_g.

Esta mudança na linha de base da curva DTA ocorre devido à variação na capacidade calorífica do material ao ser aquecido. Com o aquecimento e a passagem pela T_g, a viscosidade do sistema é drasticamente reduzida, como citado anteriormente. A viscosidade pode ser dada em função da entropia do sistema, como propõe o modelo de Adam–Gibbs [68]:

$$\eta = \eta_0 e^{A/TS_c} \quad \text{Equação 1}$$

onde A e η_0 são constantes. A entropia configuracional S_c , dependente da capacidade calorífica do material, é dada por:

$$S_C(T_f) = \int_{T_0}^{T_f} \left(\frac{\Delta C_p}{T} \right) dT \quad \text{Equação 2}$$

Aqui, ΔC_p é a diferença na capacidade calorífica entre o líquido em equilíbrio e o vidro solidificado, T_f é a chamada *fictive temperature* (temperatura em que a estrutura do vidro se torna invariável, independentemente de resfriamento), T_0 é a temperatura de Kazumann, dada quando $S_C(T_0) = 0$. Observa-se, portanto, que a viscosidade é dependente da capacidade calorífica do sistema (lembrando que a capacidade calorífica a pressão constante, expressa a relação entre a quantidade de calor recebida por um corpo e a sua variação de temperatura.). Logo, com a variação da viscosidade do material vítreo ao passar pela transição vítrea, a capacidade calorífica também se alterará, promovendo uma variação na linha de base do DTA.

Para fins de comparação, estão listados na **Tabela 4** os valores de T_g , T_x e T_c obtidos das curvas de DTA com taxa de aquecimento a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) e co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Observa-se na que o valor da T_g diminui ao se introduzir GeO_2 à rede em cada série (não dopada e co-dopada). Essa diminuição sugere que a rede esteja ficando menos rígida, ou seja, é necessária uma menor temperatura para promover a sua relaxação. [36] Sabe-se que a ligação Ge-O é mais covalente que a ligação Ti-O (eletronegatividades [69]: $\chi_{\text{Ge}}=2,01$, $\chi_{\text{Ti}}=1,54$, $\chi_{\text{O}}=3,44$) contribuindo para uma rede vítrea mais aberta e, portanto, mais susceptível à relaxação estrutural. Pode-se verificar também que ao promover a dopagem com os íons terras-raras, as temperaturas T_g , T_x e T_c na série co-dopada têm valores superiores às composições correspondentes na série não-dopada (por exemplo $T_{g(\text{NNAPT00G15})} = 673 \text{ }^\circ\text{C} < T_{g(\text{NNAPT00G15:Er/Yb})} = 682 \text{ }^\circ\text{C}$), indicando um aumento na estabilidade dos sistemas vítreos.

Tabela 4 – Temperaturas dos fenômenos termodinâmicos dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) e co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb a taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

| | Composição | T _g (°C) | T _x (°C) | T _c (°C) |
|------------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | NNAPT15G00 | 690 | 862 | 880 |
| Sistemas vítreos | NNAPT10G05 | 688 | 873 | 893 |
| não dopados | NNAPT05G10 | 688 | 881 | 903 |
| | NNAPT00G15 | 673 | 877 | 905 |
| | NNAPT15G00:Er/Yb | 693 | 874 | 899 |
| Sistemas vítreos | NNAPT10G05:Er/Yb | 692 | 885 | 913 |
| co-dopados | NNAPT05G10:Er/Yb | 689 | 897 | 928 |
| | NNAPT00G15:Er/Yb | 682 | 909 | 947 |

A temperatura de devitrificação, T_c, também aumenta conforme a série de sucessivas substituições de TiO₂ por GeO₂. Esse aumento sugere que a cadeia está ficando mais resistente à devitrificação e, portanto, mais fácil de ser formado o vidro. Ou seja, é necessária uma taxa de resfriamento mais lenta para dar início à formação de cristais ao realizar o procedimento de fusão-resfriamento nos sistemas vítreos contendo 15 mol% de GeO₂, comparando-se com as demais. Essa tendência era esperada devido ao GeO₂ ser um típico formador de rede, diferentemente do TiO₂ que é considerado um intermediário, além de ser também um efeito da maior covalência da rede promovida pelo germânio.

A partir da temperatura de devitrificação e da taxa de aquecimento utilizada para a obtenção das curvas DTA, é possível estimar a energia de ativação da devitrificação dos sistemas vítreos. Dois métodos empíricos são mais utilizados na literatura, os métodos de Augis-Bennett (**Equação 3**) e de Kissinger (**Equação 4**). [70, 71] Há também o método proposto por Mahadevan *et al* [72] (**Equação 5**), que

leva em conta o tipo de nucleação que ocorre ao estudar a devitrificação por cristalização do sistema vítreo em um ensaio DTA. Como os ensaios foram conduzidos com amostras finamente pulverizadas e com granulometria controlada, supõe-se que a devitrificação ocorre via nucleação e cristalização de superfície, visto que a razão entre a área superficial e o volume das partículas do pó é muito alta, e, portanto, haja uma predominância da devitrificação na superfície. Com isso, na equação de Mahadevan, tem-se que os parâmetros que levam em conta a cristalização de superfície são $m = n = 1$.

$$\ln\left(\frac{\phi}{(T_c - T_o)}\right) = -\frac{E_{AB}}{R T_c} + \text{constante} \quad \text{Equação 3}$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right) = -\frac{E_K}{R T_c} + \text{constante} \quad \text{Equação 4}$$

$$\ln(\phi) = -\frac{m}{n} \frac{E_M}{R T_c} + \text{constante} \quad \text{Equação 5}$$

onde ϕ é a taxa de aquecimento, T_c é a temperatura de cristalização, T_o é a temperatura inicial da qual a amostra foi aquecida a ϕ , E_{AB} , E_K e E_M as energias de ativação da cristalização de Augis–Bennett, Kissinger e Mahadevan, respectivamente. R é a constante universal dos gases e $m=n=1$ são parâmetros de cristalização quando a cristalização é superficial. A partir destas equações, foram obtidos os valores de E_{AB} , E_K e E_M através das tangentes dos gráficos dispostos nas **Figuras 15, 16 e 17**.

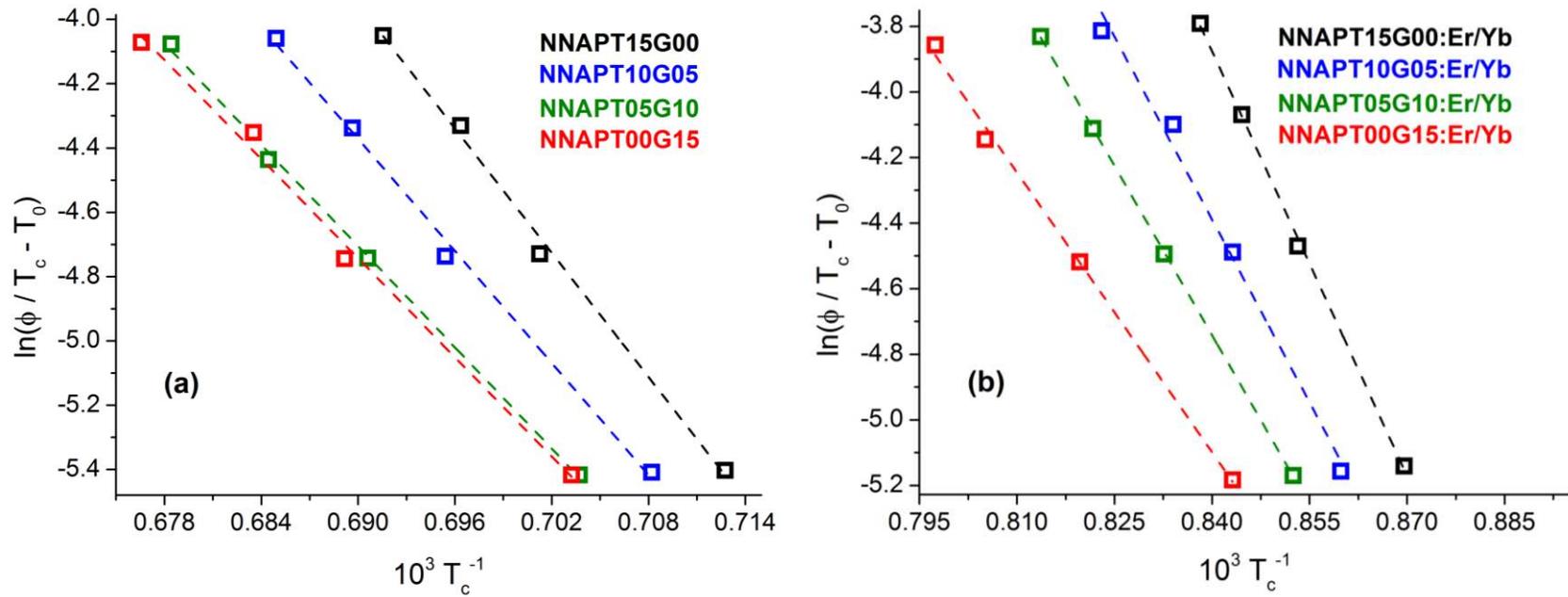


Figura 15 – Gráficos de $\left\{ \ln \left[\frac{\phi}{(T_c - T_0)} \right] \right\}$ versus $\left(10^3 / T_c \right)$ para cálculo dos valores de energia de ativação da cristalização segundo o método de Augis-Bennett dos sistemas vítreos (a) não dopados NNAPT(15-x)G(x) e (b) co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Φ é a taxa de aquecimento, T_c a temperatura de devitrificação e T_0 a temperatura de início do aquecimento do DTA.

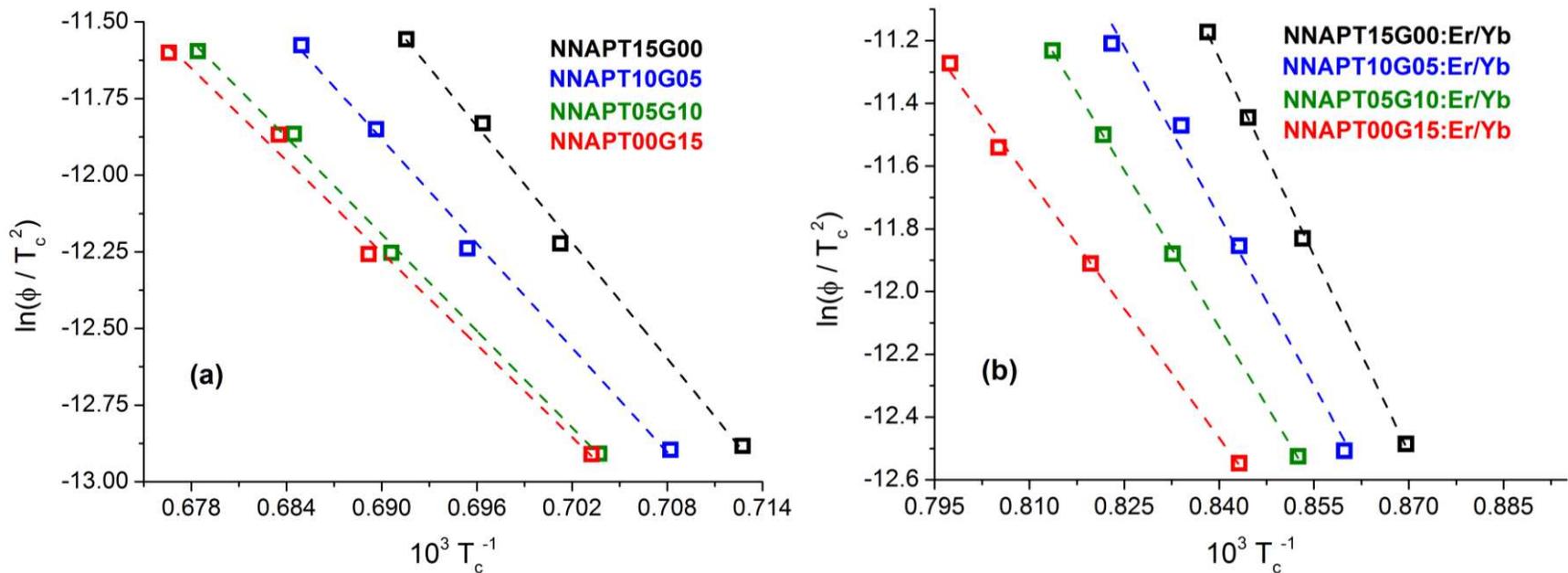


Figura 16 – Gráficos de $\left[\ln\left(\frac{\phi}{T_c^2}\right) \right]$ versus $\left(10^3/T_c\right)$ para cálculo dos valores de energia de ativação da cristalização segundo o método de Kissinger dos sistemas vítreos (a) não dopados NNAPT(15-x)G(x) e (b) co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Φ é a taxa de aquecimento e T_c a temperatura de devitrificação.

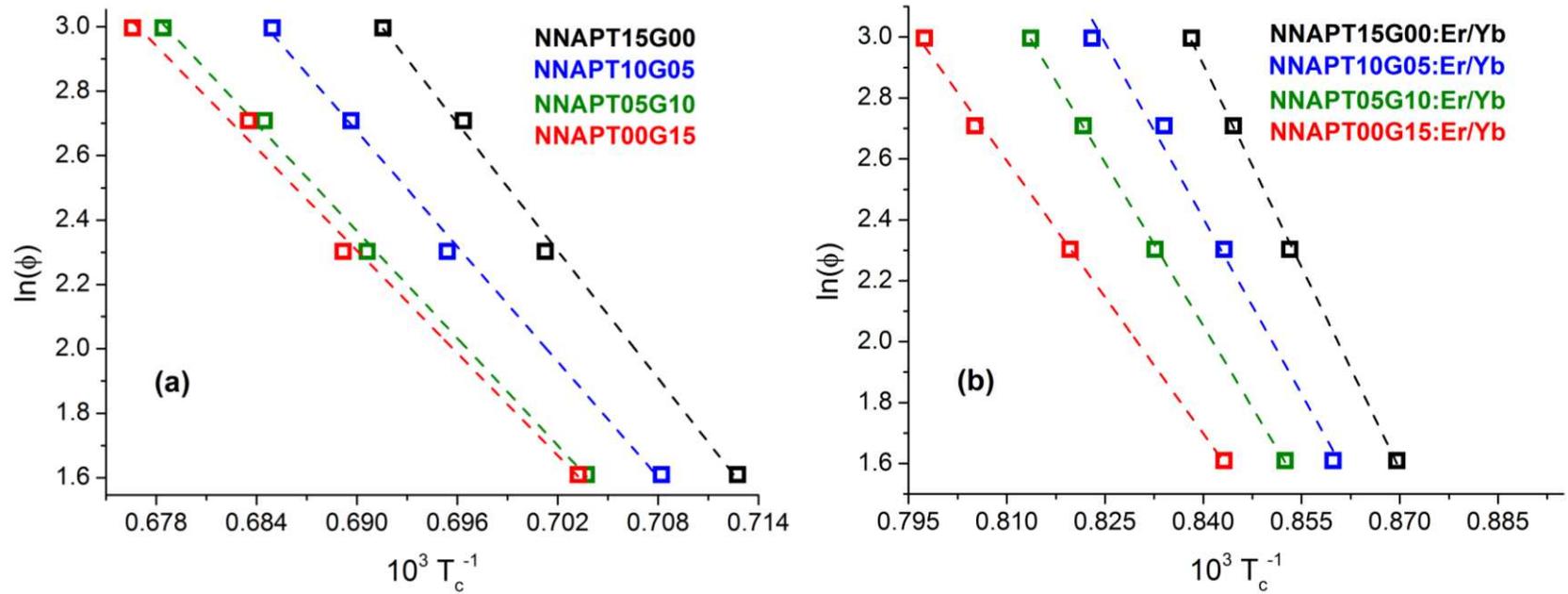


Figura 17 – Gráficos de $[\ln(\phi)]$ versus $\left(10^3/T_c\right)$ para cálculo dos valores de energia de ativação da cristalização segundo o método de Mahadevan dos sistemas vítreos (a) não dopados NNAPT(15-x)G(x) e (b) co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb. Φ é a taxa de aquecimento e T_c a temperatura de devitrificação..

Como não foi feito um estudo sistemático acerca da devitrificação dos sistemas vítreos, um valor indicativo da energia de ativação da cristalização (E_c) foi obtido pela média dos valores encontrados pelas diferentes metodologias, encontrando-se dispostos na **Tabela 5**. Como os sistemas estudados apresentam uma complexa composição, deve haver a separação de diversas fases cristalinas ao devitrificar e, portanto, não é possível afirmar a(s) qual(is) fase(s) cristalina(s) os valores de E_c correspondem.

Tabela 5 – Valores médios de energia de ativação da cristalização (E_c) dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) e co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb, obtidos da média entre os valores calculados pelos métodos de Augis–Bennett (E_{AB}), Kissinger (E_K) e Mahadevan (E_M).

| Amostra | | E_{AB} | E_K | E_M | E_C |
|------------------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | (kJ mol ⁻¹) |
| Sistemas vítreos não dopados | NNAPT15G00 | 129 | 132 | 126 | 129 ± 2 |
| | NNAPT10G05 | 143 | 146 | 139 | 143 ± 3 |
| | NNAPT05G10 | 158 | 158 | 150 | 155 ± 4 |
| | NNAPT00G15 | 162 | 166 | 157 | 161 ± 4 |
| Sistemas vítreos co- dopados | NNAPT15G00:Er/Yb | 193 | 198 | 188 | 193 ± 4 |
| | NNAPT10G05:Er/Yb | 224 | 231 | 216 | 223 ± 6 |
| | NNAPT05G10:Er/Yb | 241 | 250 | 233 | 241 ± 7 |
| | NNAPT00G15:Er/Yb | 292 | 303 | 278 | 291 ± 10 |

As energias de ativação E_c são crescentes ao longo da série de sucessivas substituições de TiO₂ por GeO₂, indicando que os sistemas vítreos estão se tornando mais resistentes à devitrificação. É possível verificar que a co-dopagem promove um aumento significativo da energia de ativação da cristalização, o que é

um resultado bastante interessante, pois indica que a retirada do íon alumínio para a inserção dos íons érbio e itérbio não desestabiliza a rede; o Al_2O_3 é comumente adicionado à rede vítrea para atuar como um *cross-linker* iônico, ou seja, um íon que auxilia na interconexão das redes fosfato. [12, 21, 11]

Observam-se também algumas tendências ao se relacionar T_g , T_x e T_c (**Tabela 6**). O valor de $(T_x - T_g)$ está diretamente relacionado com a tendência de formar o vidro, ou seja, quanto maior o seu valor, mais fácil é a obtenção do vidro e mais resistente à devitrificação. De forma semelhante, o valor de $(T_c - T_x)$ indica a intensidade do processo de devitrificação frente à taxa de resfriamento do material fundido e, portanto, a facilidade de obtenção do vidro.

Tabela 6 – Relações matemáticas entre T_g , T_x e T_c dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) e co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb observados nas curvas de DTA a taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

| | Composição | $(T_x - T_g)$ ($^\circ\text{C}$) | $(T_c - T_x)$ ($^\circ\text{C}$) |
|------------------|------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | NNAPT15G00 | 172 | 18 |
| Sistemas vítreos | NNAPT10G05 | 185 | 20 |
| não dopados | NNAPT05G10 | 193 | 22 |
| | NNAPT00G15 | 204 | 27 |
| | NNAPT15G00:Er/Yb | 181 | 25 |
| Sistemas vítreos | NNAPT10G05:Er/Yb | 193 | 28 |
| co-dopados | NNAPT05G10:Er/Yb | 208 | 31 |
| | NNAPT00G15:Er/Yb | 227 | 38 |

É possível observar com os valores de $(T_x - T_g)$ que os sistemas vítreos contendo 15 mol% de GeO_2 , NNAPT00G15 e NNAPT00G15:Er/Yb, são mais fáceis de serem trabalhados para fabricação de fibra ótica, por exemplo. As

temperaturas de devitrificação destas composições estão mais ‘distantes’ das suas temperaturas de relaxação, ou seja, há uma maior liberdade para variações de temperaturas para se trabalhar com os vidros, sem que haja o início da sua devitrificação, além de indicar uma maior facilidade para a formação do vidro.

Com os valores crescentes de $(T_c - T_x)$, pode-se observar que também há a indicação de uma maior facilidade à formação dos vidros, pois quanto menor for esta diferença (chamado de vidro curto), mais intenso é o processo de devitrificação e, portanto, maior é a necessidade de ter uma alta taxa de resfriamento para ‘passar’ por este processo sem que haja o início da nucleação do sistema. Pode-se então sugerir que os vidros co-dopados contendo 15 mol% de GeO_2 são os mais fáceis de serem obtidos dentre os estudados.

4.1.3. Densidade e Fração do Volume Iônico

Outra propriedade importante para a caracterização de um sistema não cristalino é a densidade, uma propriedade aditiva dependente dos óxidos que compõe a matéria. Valores de densidade (ρ^{exp}) das amostras não dopadas e co-dopadas foram obtidos pelo método de Arquimedes e comparados a valores teóricos calculados pelo Método dos Fatores Aditivos (ρ^{teo}) (**Equação 6**). Segundo Paul [7], o volume específico de um material vítreo é aproximadamente uma propriedade aditiva dos óxidos que o compõe. Dessa forma, o cálculo da densidade pelo método dos fatores aditivos pode promover uma aproximação razoável em relação ao valor correto, ou pelo menos indicar uma tendência.

$$\rho^{\text{teo}} = \sum x_i \rho_i \quad \text{Equação 6}$$

onde ρ_i é a densidade do óxido em sua forma cristalina e x_i sua fração molar no vidro.

Outra propriedade bastante utilizada para a caracterização da rede vítrea é o volume molar de oxigênio (V_0), também dependente da densidade, dada por **(Equação 7)** [73]:

$$V_0 = \bar{M} / \rho \cdot n_0 \quad \text{Equação 7}$$

onde $n_0 = \sum f_i n$ (f_i a fração molar de um óxido MO_n e n o número de oxigênios do óxido MO_n). Estes valores podem dar indícios de como se comporta a polimerização da rede vítrea conforme a substituição de TiO_2 por GeO_2 na rede. Uma variação significativa desses valores implica em proporções diferentes de oxigênio na rede, ou seja, alteração na polimerização.

Ainda mais relevante para a avaliação da estrutura da matriz vítrea é a fração de volume iônico, ω . Essa propriedade, dada pela **Equação 8** [74], indica o quão compacta é a rede do vidro.

$$\omega = N_s \sum v_i \quad \text{Equação 8}$$

onde, v_i é o volume de um íon (considerado como sendo esférico) e $N_s = N_a / V$ (onde N_a é o número de Avogadro). O volume V é dado por $V = \bar{M} / \rho$, com $\bar{M} = \sum x_i M_i$ a massa molar do vidro (onde M_i é a massa molar do componente i e x_i a fração molar do componente i). Este parâmetro foi calculado utilizando-se valores de raio iônico para os íons Ti^{4+} e Ge^{4+} em sítios octaédricos, sendo justificado ao longo da discussão da presente dissertação. [75]

Observa-se nas **Figuras 18 e 19** que os valores de densidade obtidos experimentalmente são maiores que os seus valores teóricos, calculados pelo Método dos Fatores Aditivos.

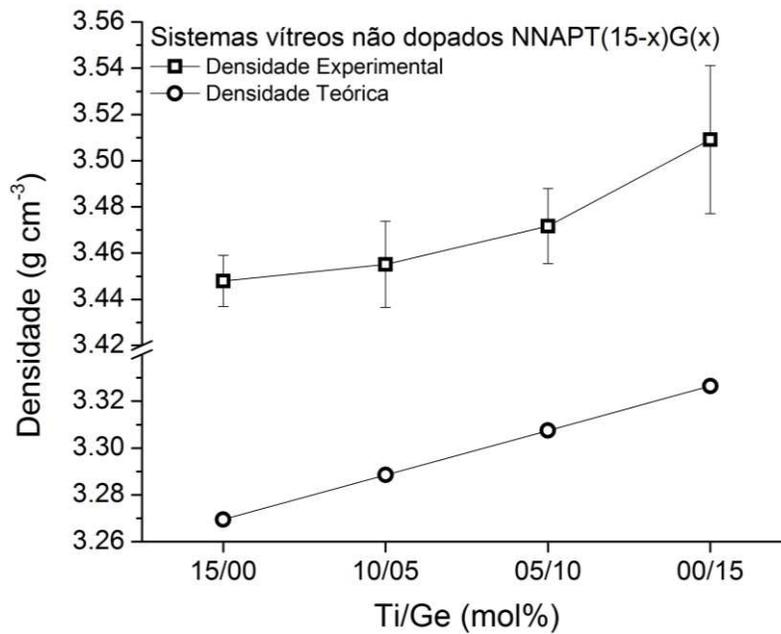


Figura 18 – Comparação das densidades teóricas e experimentais dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) em função da razão das concentrações de TiO₂ e GeO₂ [Ti/Ge (mol%)].

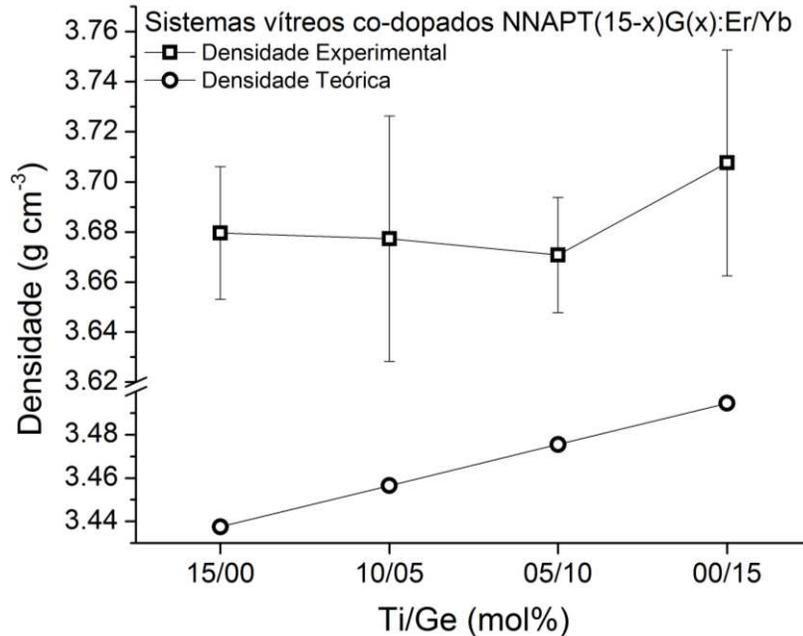


Figura 19 – Comparação das densidades teóricas e experimentais dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb em função da razão das concentrações de TiO₂ e GeO₂ [Ti/Ge (mol%)].

A princípio, um vidro deveria apresentar uma densidade menor do que o seus cristais correspondentes, uma vez que ao se solidificar a cadeia permanece mais aberta devido às diferentes angulações entre as unidades que a forma, criando espaços vazios e conseqüentemente, aumentando o volume (chamado de volume livre). Porém, a densidade costuma ser maior devido a presença de cátions modificadores de rede pequenos o suficiente para preencher o interstícios vazios sem alterar o volume de forma significativa, aumentando a massa total.

Na série não dopada, **Figura 18**, observa-se que a tendência crescente de densidade é mantida para os sistemas vítreos, porém, para os sistemas vítreos co-dopados, **Figura 19**, há um desvio na tendência. Em média, a diferença entre os valores de densidades experimentais e teóricos mantêm-se constante para ambas as séries (aproximadamente $0,20 \text{ g cm}^{-3}$). Sabe-se que a história térmica tem uma influência bastante pronunciada em todas as propriedades dos vidros, principalmente na densidade e índice de refração [4, 76]. Esse efeito pode ser observado pelo diagrama apresentado na **Figura 20**.

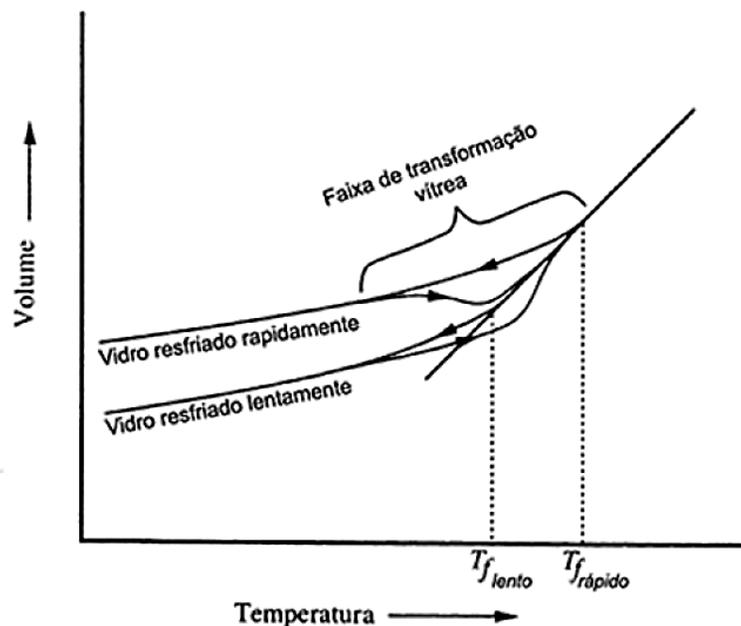


Figura 20 – Efeito da taxa de resfriamento no volume de materiais vítreos. Adaptado de [4].

Ao promover o resfriamento do material fundido, há a contração do seu volume. Quando a temperatura alcança a região de ‘transformação’, ou seja, a região em que o material começa a se solidificar, o tempo de relaxação estrutural passa a ser comparável à taxa de resfriamento. Se o fundido é resfriado rapidamente, um rearranjo estrutural apropriado não é passível de ocorrer, fazendo com que o volume do material sólido seja maior. A partir de uma determinada temperatura, o tempo de relaxação estrutural passa a ser maior do que a taxa de resfriamento e então há a chamada *fictive temperature* (T_f), na qual a estrutura do vidro não se altera mais com o resfriamento. Todavia, ao fazer o resfriamento a uma taxa menor, a relaxação estrutural é mais facilmente atingida e, portanto, o volume é menor e a densidade é maior. [4] Com este raciocínio, podemos então sugerir que a variação na linearidade dos valores de densidade da série de sistemas vítreos co-dopados é dada em função das diferentes histórias térmicas destes sistemas, comparando-os aos sistemas não-dopados de composição análoga.

Os valores de densidade, volume molar de oxigênio e fração do volume iônico dos sistemas vítreos não dopados e co-dopados estão representados nas **Figuras 21 e 22** respectivamente. Como para a série co-dopada não há uma tendência clara nos parâmetros de densidade, tomou-se como referência para a discussão dos resultados a série não dopada. Na **Figura 21** observa-se um decréscimo nos valores de fração do volume iônico, os quais sugerem que a rede vítrea apresenta uma menor compactação. Como ao longo dessa série há apenas a substituição do TiO_2 pelo GeO_2 , esta se dá apenas devido à presença do GeO_2 na rede. Este comportamento concorda com o esperado, pois o germânio participa de uma ligação mais covalente com o oxigênio do que o titânio e forma, portanto, uma rede mais aberta quando há a completa substituição. Estes dados também contribuem para a confirmação de um maior caráter de formador de rede do GeO_2 , enquanto que o TiO_2 é considerado um cátion intermediário.

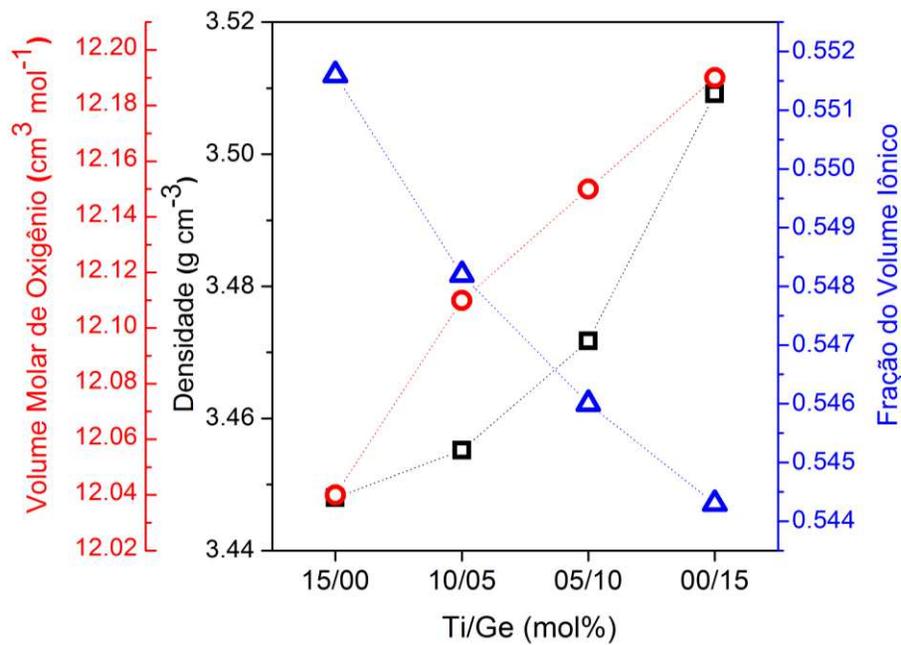


Figura 21 – Valores de densidade, volume molar de oxigênio e fração do volume iônico dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x).

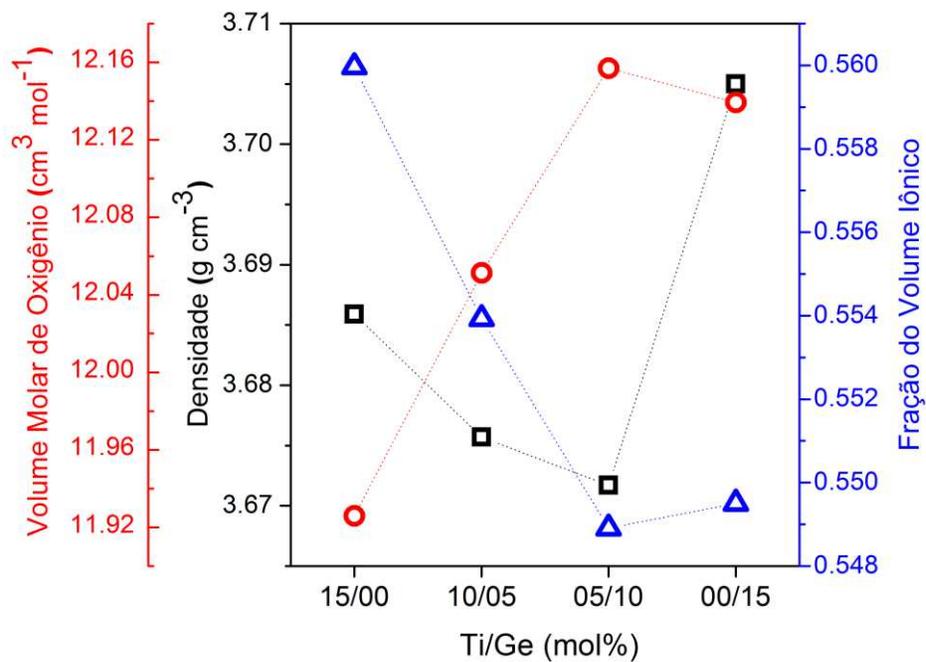


Figura 22 – Valores de densidade, volume molar de oxigênio e fração do volume iônico dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb.

Também é possível observar pelas **Figuras 21 e 22** que V_0 , calculado a partir de valores experimentais de densidade, não sofre significativa alteração em seus valores conforme a série. Com isso, pode-se sugerir que o aumento do valor da densidade dos sistemas vítreos se dá devido apenas ao aumento da massa molar total, uma vez que o GeO_2 apresenta maior massa molar que o TiO_2 [$M(\text{GeO}_2) = 104,6 \text{ g mol}^{-1}$ e $M(\text{TiO}_2) = 79,9 \text{ g mol}^{-1}$] além de apresentarem provavelmente a mesma coordenação (sem haver uma variação na polimerização da rede vítrea), questão esta que será discutida na **Seção 4.1.6**.

4.1.4. Índice de Refração e Parâmetros Óticos

O índice de refração de um material é definido como a razão da velocidade da luz no vácuo pela sua velocidade no meio em questão. Essa razão pode ser medida aplicando-se a lei de Snell, dada por:

$$n = \frac{\text{sen}\theta_i}{\text{sen}\theta_r} \quad \text{Equação 9}$$

onde θ_i é o ângulo de incidência da luz e θ_r o ângulo refratado na superfície do material. O índice de refração varia segundo a interação da luz com os elétrons dos átomos que constituem a matéria. Ao aumentar a densidade eletrônica ou a polarizabilidade dos íons, o índice de refração irá também aumentar. Para o caso dos vidros óxidos, os íons são majoritariamente ânions (O^{2-}) e são os maiores contribuintes para o índice de refração. Como oxigênios *non-bridging* (oxigênio localizado na extremidade da cadeia) são muito mais polarizáveis que os oxigênios *bridging* (oxigênio em ponte com outros átomos), vidros com rede mais fragmentada têm maiores índices de refração. [4] No caso dos sistemas vítreos estudados, a variação do índice de refração se dará apenas pela diferença de polarizabilidade dos íons Ti^{4+} , Ge^{4+} para todas as amostras e Al^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} para

as amostras co-dopadas, uma vez que a fragmentação da rede não é alterada de forma significativa, como será discutido detalhadamente na **Sessão 4.1.6**. O índice de refração também é dependente da estrutura na qual a rede se solidificou comparando-se com o seu líquido correspondente e, portanto, sendo variável conforme a história térmica de cada amostra. [77]

Para a avaliação de algumas propriedades óticas dos sistemas vítreos não dopados (**Figura 23**) e co-dopados (**Figura 24**), as medidas dos índices de refração foram obtidas com o auxílio de lasers com comprimentos de onda de 632,8, 1305,4 e 1536,0 nm. Para os três comprimentos de onda, observa-se a tendência de diminuição do índice de refração com o aumento do teor de GeO_2 , tanto para as amostras não dopadas, quanto para as amostras co-dopadas. Como essa propriedade varia com a polarizabilidade dos seus componentes e a polarizabilidade do Ge^{4+} ($1,63 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) [78] é muito menor do que a do Ti^{4+} ($2,93 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) [78], a tendência observada concorda com o esperado.

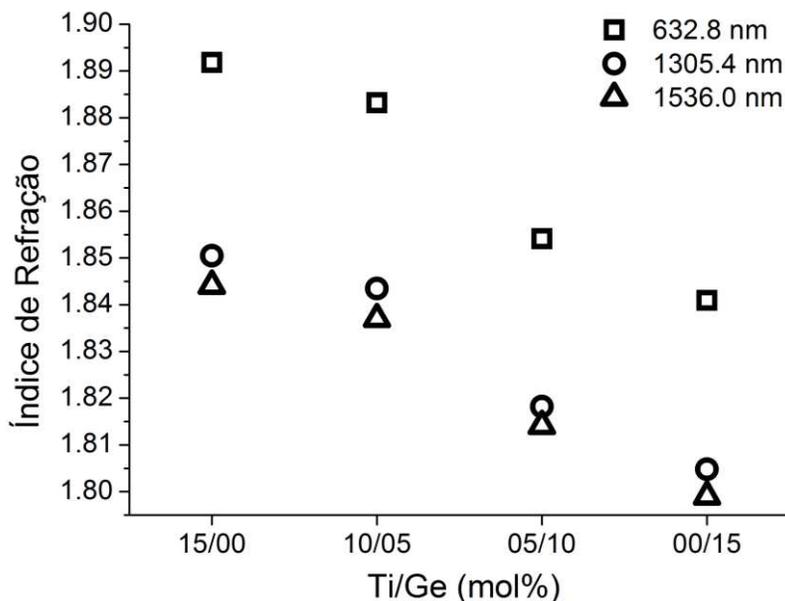


Figura 23 – Valores dos índices de refração dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) a 632,8, 1305,4 e 1536,0 nm.

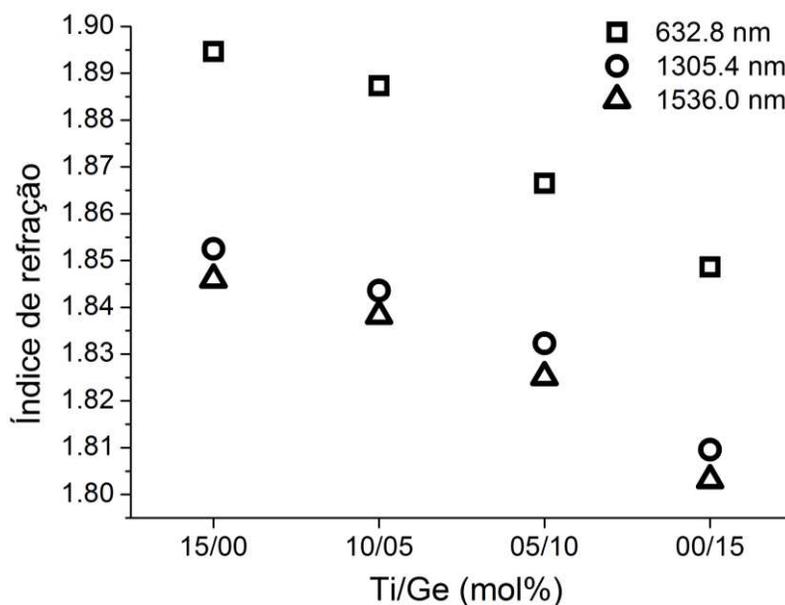


Figura 24 – Valores dos índices de refração dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb a 632,8, 1305,4 e 1536,0 nm.

Pode-se também avaliar essa tendência na redução no índice de refração segundo a variação na polarização das ligações metal’–oxigênio–metal’’ ($M^{\prime}-O-M^{\prime\prime}$). Tomando como exemplo as ligações Ti–O–Nb e Ge–O–Nb, observamos que a polarização destas ligações são distintas. A diferença na relação carga/raio (Z/r) (indicados na **Tabela 7**) entre Ti^{4+} e Nb^{5+} é maior do que a diferença entre Ge^{4+} e Nb^{5+} , fazendo com que os ânions O^{2-} das unidades Ti–O–Nb sejam mais polarizados do que em Ge–O–Nb. Ou seja, o germânio polariza menos os ânions de oxigênio, fazendo com que o índice de refração seja reduzido como um todo.

Tabela 7 – Dados de raio iônico [69] e relação carga/raio dos íons constituintes das matrizes vítreas.

| Cátion | Ti^{4+} | Ge^{4+} | P^{5+} | Nb^{5+} |
|--------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| r (Å) | 0,605 | 0,53 | 0,29 | 0,64 |
| Z/r (Å ⁻¹) | 6,15 | 7,54 | 17,24 | 7,81 |

Ao fazer uma comparação entre as séries de amostras não dopadas e co-dopadas, quase não há mudança do índice de refração das composições correspondentes (como por exemplo, NNAPT15G00 e NNAPT15G00:Er/Yb), apesar das maiores polarizabilidades dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} ($3,81$ e $3,58 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$, respectivamente) [78] em comparação ao Al^{3+} ($0,79 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) [78], substituído na série dopada. De qualquer modo, os altos valores de índice de refração são bastante interessantes para a obtenção de guias de onda, após ser feita troca iônica nos materiais.

Com base nos índices de refração, foram obtidos alguns parâmetros óticos dos sistemas vítreos, tais como refratividade molar (R_m), perda por reflexão (R), polarizabilidade (α_m) e constante dielétrica (ϵ). Esses parâmetros estão listados na **Tabela 8**, calculados segundo as relações a seguir [79].

$$\epsilon = n^2 \quad \text{Equação 10}$$

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad \text{Equação 11}$$

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(\frac{M}{\rho} \right) \quad \text{Equação 12}$$

$$\alpha_m = \frac{3R_m}{4\pi N} \quad \text{Equação 13}$$

A constante dielétrica é uma grandeza adimensional relacionada com a permissividade de um material dielétrico, ou seja, a capacidade do material em transportar um fluxo elétrico. Em comparação com um guia de onda metálico, o dielétrico faz com que as perdas de sinal ótico sejam reduzidas, sendo interessantes para a área de telecomunicações. [80] Ou seja, quanto maior for o valor da constante dielétrica, melhor é o material para atuar como guia de onda.

Tabela 8 – Parâmetros óticos dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x) e co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb.

| Amostra | Índice de refração*, n | Constante dielétrica, ϵ | Perda por reflexão, R (%) | Refratividade molar, R_m | Polarizabilidade, $\alpha_m (10^{-23})$ |
|------------------|-------------------------------|--|----------------------------------|--|---|
| NNAPT15G00 | 1,8918 | 3,58 | 9,51 | 20,31 | 0,81 |
| NNAPT10G05 | 1,8832 | 3,55 | 9,38 | 20,29 | 0,81 |
| NNAPT05G10 | 1,8541 | 3,44 | 8,96 | 19,88 | 0,79 |
| NNAPT00G15 | 1,8409 | 3,39 | 8,76 | 19,72 | 0,78 |
| NNAPT15G00:Er/Yb | 1,8946 | 3,59 | 9,55 | 20,27 | 0,80 |
| NNAPT10G05:Er/Yb | 1,8873 | 3,56 | 9,44 | 20,26 | 0,80 |
| NNAPT05G10:Er/Yb | 1,8665 | 3,48 | 9,14 | 20,10 | 0,80 |
| NNAPT00G15:Er/Yb | 1,8496 | 3,42 | 8,87 | 19,77 | 0,79 |

(*) O comprimento de onda escolhido como referência para o índice de refração foi 632,8 nm.

Em contrapartida, a perda por reflexão ocorre quando parte da luz incidida sobre a amostra reflete em direção à fonte de excitação sendo, portanto desvantajoso. Em fibras óticas, esse fenômeno acontece principalmente na interface vidro–ar. [81] O conceito de polarizabilidade é referente à polarizabilidade de uma molécula, enquanto que refratividade molar é do material como um todo. Abdel–Baki *et al* [82] sugerem que a polarizabilidade, e refratividade molar conseqüentemente, são dependentes principalmente dos cátions de metais de transição e a polarizabilidade das ligações M–O e não exclusivamente dos oxigênios *non–bridging*, pois os índices de refração obtidos das amostras são superiores a 1,7.

Observa-se que a presença de íons terras raras nos vidros não implica significativa mudança nos valores dos parâmetros óticos, quando comparados com seus análogos não–dopados. Como há a mesma tendência decrescente nos parâmetros óticos para todos os sistemas vítreos (não dopados e co–dopados), não é possível fazer uma avaliação mais precisa do quão relevantes são estes parâmetros para uma escolha do melhor sistema para uma possível aplicação como guia de onda.

4.1.5. Propriedades Óticas na Região do UV–Vis dos Sistemas Vítreos Não-Dopados

As propriedades óticas dos sistemas vítreos não dopados foram avaliadas através da espectroscopia de absorção no UV–Vis, cujos espectros de transmitância estão dispostos na **Figura 25**. As curvas são constantes a partir de 800 nm, paralelamente ao eixo x do gráfico. O valor do “cut–off” $\lambda_{\text{cut-off}}$, comprimento de onda em que a transmitância cai para 5%, estão dispostos na **Tabela 9**. Os espectros de absorção no UV–Vis dos sistemas vítreos co-dopados serão discutidos na **Sessão 4.2.1**.

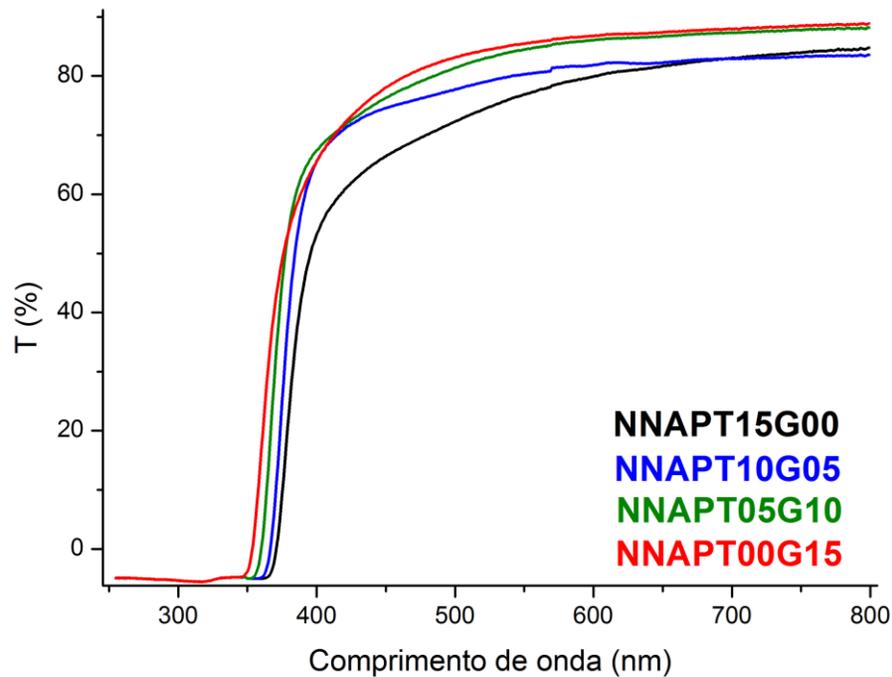
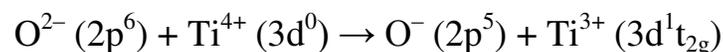
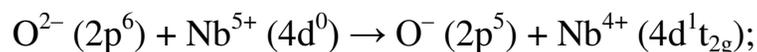


Figura 25 – Espectros de transmitância na região do UV–Vis dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x).

Tabela 9 – Valores de $\lambda_{\text{cut-off}}$ dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x).

| Amostra | NNAPT15G00 | NNAPT10G05 | NNAPT05G10 | NNAPT00G15 |
|---------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| $\lambda_{\text{cut-off}}$ (nm) | 375 | 372 | 362 | 357 |

Teixeira *et al* [11] atribuem os valores de $\lambda_{\text{cut-off}}$ de sistemas vítreos titanoniobofosfato às seguintes transferências de carga:



Os valores decrescentes de $\lambda_{\text{cut-off}}$ podem ser explicados pela diferença entre as eletronegatividades [69] do germânio e titânio. Como o germânio ($\chi = 2,01$) é

mais eletronegativo do que o titânio ($\chi = 1,54$), as interações do germânio com os elétrons dos oxigênios *non-bridging* são mais intensas do que as interações destes elétrons com o titânio, [28] dificultando a transferência de carga dos ânions de oxigênio para o nióbio e/ou titânio. Com a substituição do TiO_2 pelo GeO_2 ao longo das séries, a transferência de carga para o nióbio e titânio é dificultada, sendo então necessária energia mais alta para esta transferência de carga. Esta necessidade é caracterizada pelo deslocamento para menores comprimentos de onda (maiores energias) conforme as sucessivas substituições. Na literatura não há relatos de transferência de carga relacionados ao germânio.

Com os espectros de transmitância, foram obtidas as absorções óticas, $\alpha(\lambda)$, através da **Equação 14** [83]

$$\alpha(\lambda) = 2,303 \cdot \frac{A_b^1(\lambda) - A_b^2(\lambda)}{e_1 - e_2} \quad \text{Equação 14}$$

onde $A_b^1(\lambda)$ e $A_b^2(\lambda)$ são as absorções das amostras 1 e 2, e e_1 e e_2 suas espessuras. Com esses dados, construiu-se os gráficos de $(E\alpha)^2$ ($\text{eV}^2 \text{ cm}^{-2}$) *versus* E (eV) (**Figura 26**) e então, através da reta tangente à curva obtida [quando $(E\alpha)^2$ é zero], obteve-se os valores de energia do *gap* ótico (E_{gap}), dispostos na **Tabela 10**.

Tabela 10 – Valores de energia de *gap* ótico dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x).

| Amostra | NNAPT15G00 | NNAPT10G05 | NNAPT05G10 | NNAPT00G15 |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| E (eV) | 3,10 | 3,35 | 3,43 | 3,45 |

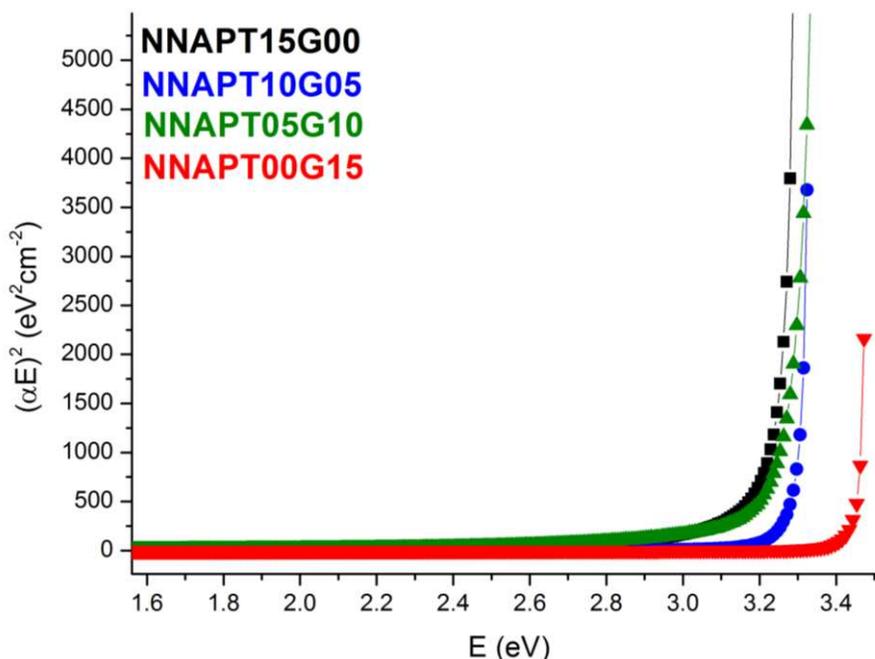


Figura 26 – Gráfico de $(E\alpha)^2$ em função de E dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15-x)G(x).

Tiwari *et al* [35] observaram que no sistema $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{TiO}_2-(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=0-20$ mol%), quanto maior a quantidade de TiO_2 na rede, menor é o *gap* ótico do sistema. Esse decréscimo nos valores é atribuído ao aumento do caráter iônico da rede, uma vez que há a substituição de grupos fortemente covalentes P-O-P por grupos Ti-O-P ou Ti-O-Ti. Do gráfico das absorbâncias dos sistemas vítreos não dopados, observa-se a mesma tendência, uma vez que o aumento nos valores do *gap* ótico é característico do aumento na covalência da cadeia promovido pela substituição de TiO_2 por GeO_2 na rede.

4.1.6. ³¹P MAS-NMR

Um dos parâmetros mais importantes a ser determinado a respeito da matriz vítrea é o seu grau de polimerização, ou seja, o quanto os modificadores de rede e intermediários afetam a continuidade da cadeia fosfato. Os espectros de ³¹P MAS-

NMR dos sistemas vítreos não dopados e co-dopados estão apresentados na **Figura 27** e **Figura 28**, respectivamente. Observa-se pelas curvas que não há um relevante deslocamento da banda centrada na região de -8 ppm, atribuída a sítios do tipo pirofosfato, (Q^1), [26] com a substituição do TiO_2 por GeO_2 na rede, independentemente da dopagem ou não. Isso nos leva a sugerir que o germânio deve ocupar um sítio semelhante ao titânio, havendo apenas a sua substituição ao longo das séries. Em estudos prévios realizados em nosso grupo de pesquisa [11], foi observado que o Ti^{4+} ocupa um sítio octaédrico em uma rede correspondente à composição de NNAPT15G00.

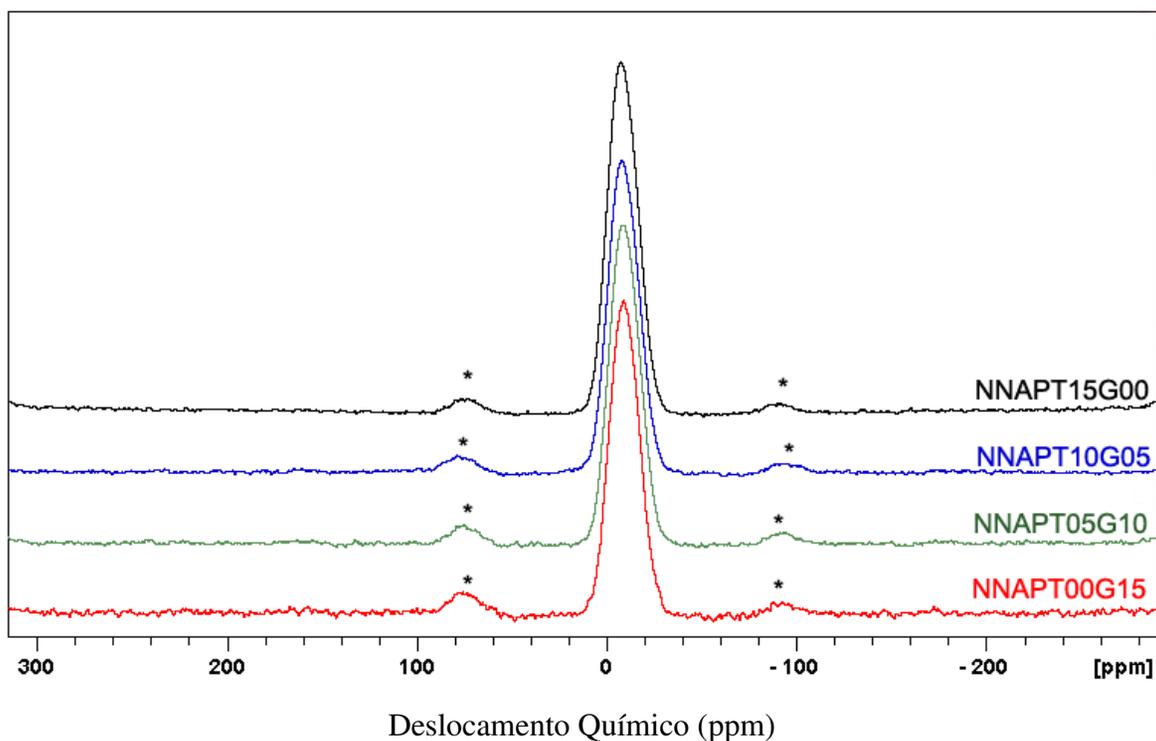


Figura 27 – Espectros de ^{31}P MAS–NMR dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x). As bandas indicadas com (*) são bandas laterais, características de sistemas não cristalinos vítreos.

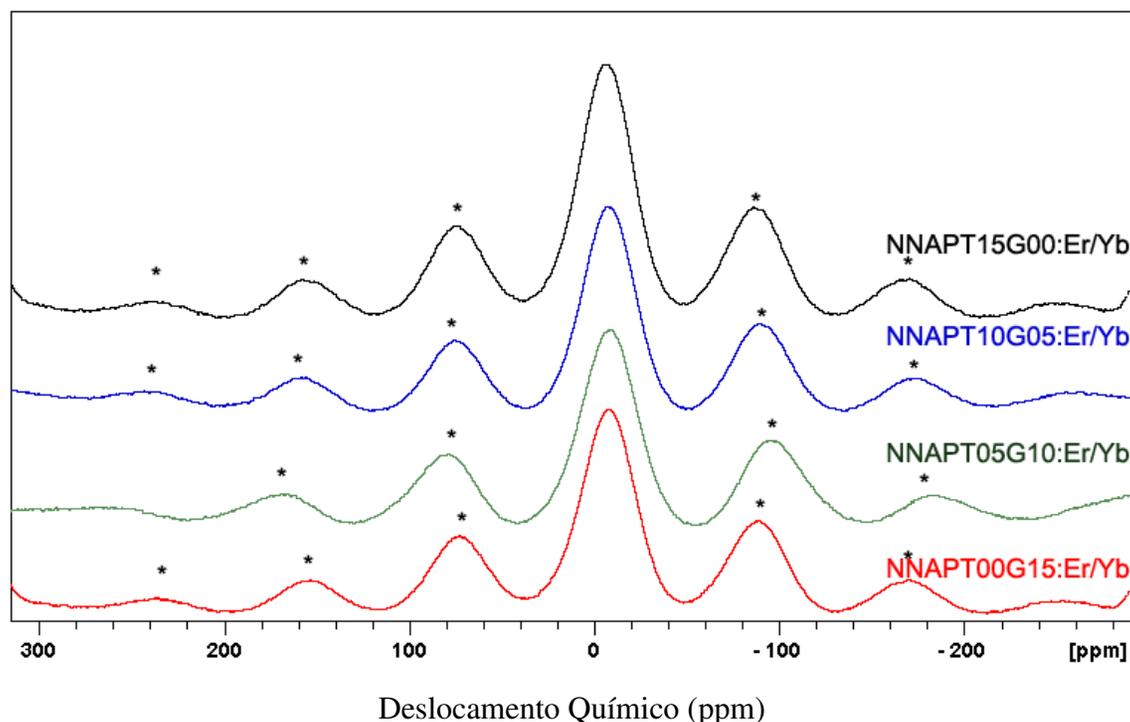


Figura 28 – Espectros de ^{31}P MAS–NMR dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb. As bandas indicadas com (*) são bandas laterais, características de sistemas não cristalinos vítreos.

A presença majoritária de unidades Q^1 nas redes vítreas não implica necessariamente em uma completa despolimerização; os óxidos intermediários não promovem o rompimento da cadeia como os modificadores de rede essencialmente o fazem (gerando cargas $\text{P-O}^- \text{Na}^+$, por exemplo). Devido à presença de nióbio, titânio e/ou germânio, a matriz não está de todo rompida, uma vez que as ligações têm uma parcela covalente, resultando em fragmentos do tipo O-P-O-Nb-O , O-P-O-Ti-O e/ou O-P-O-Ge-O . Como o método apenas identifica as ligações do tipo P-O , as ligações M-O-P ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ti}$ ou Ge) são desconsideradas e, então, é sugerido um alto grau de despolimerização aparente. Além disso, a presença dessas ligações promove uma distorção dos sítios pirofosfatos, justificando as largas bandas dos espectros. Montagne *et al* [84] sugerem em seu trabalho que cadeias

fosfato predominantemente Q^1 , podem também apresentar unidades Q^0 e Q^2 devido ao equilíbrio $2Q^1 \leftrightarrow Q^0 + Q^2$.

A **Figura 29** mostra um esquema hipotético bastante simplificado da rede vítrea, indicando o sítio octaédrico de Ti^{4+} substituído por Ge^{4+} , como sugerido.

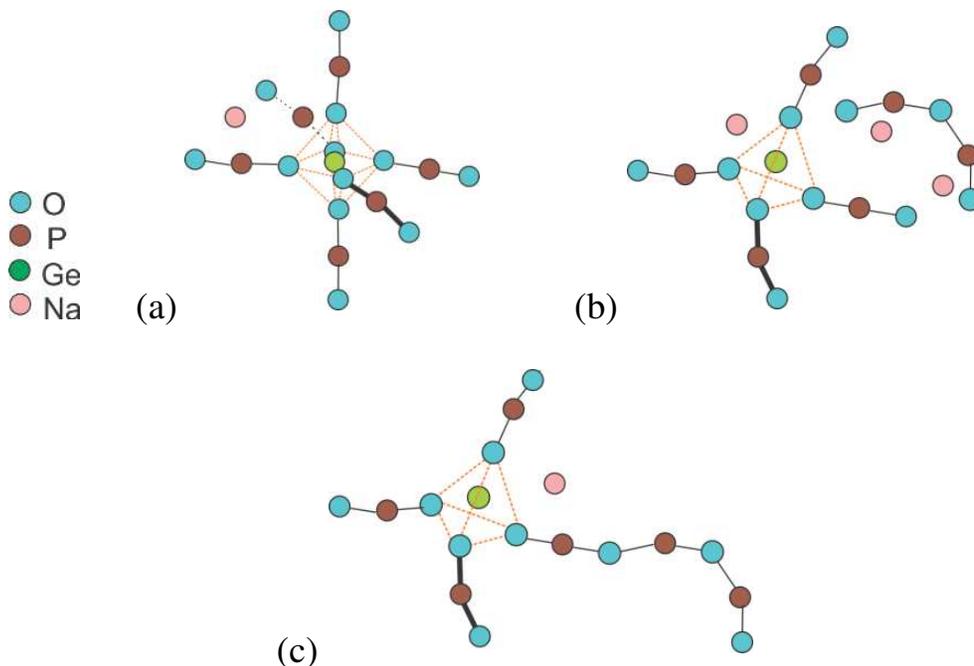


Figura 29 – Esquemas simplificados e hipotéticos de (a) sítio octaédrico ocupado por Ge^{4+} coordenado por 6 unidades O–P–O; (b) sítio de Ge^{4+} tetraédrico apenas com unidades pirofosfato – demandando maiores quantidades de cátions modificadores de rede para a neutralização das cargas oriundas das unidades não coordenadas; (c) sítio de Ge^{4+} tetraédrico com unidades piro e metafosfato. Foram omitidas duas das quatro ligações P–O em cada fosfato e o segundo fosfato de cada unidade pirofosfato.

No esquema, observa-se que no sítio octaédrico de Ti^{4+} e/ou Ge^{4+} , há seis unidades O – P – O (assinalando unidades pirofosfato) coordenadas ao átomo central. Se o germânio estivesse em um sítio tetraédrico, como é o mais comum em vidros germanatos puros, duas dessas unidades O – P – O não poderiam mais estar coordenadas ao átomo de germânio, demandando maiores concentrações de

modificadores de rede [Figura 29(b)] para neutralizar as cargas negativas resultantes dessas unidades não coordenadas. Como a proporção de Na_2O , Al_2O_3 e/ou Er_2O_3 e Yb_2O_3 permanece constante para todas as composições estudadas em cada série [$20\text{Na}_2\text{O}$ e $(5-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{Er}_2\text{O}_3-z\text{Yb}_2\text{O}_3$ mol%], essas unidades O–P–O deveriam se ligar a outras unidades fosfatos que já estão coordenadas ao germânio e, então, passariam a formar uma maior quantidade de unidades metafosfato [Figura 29(c)]. Esse aumento na quantidade de unidades metafosfato deveria ser suficiente para promover um deslocamento nos espectros de ^{31}P MAS–NMR para valores mais negativos, o que não é observado.

Com isso, pode-se sugerir que o Ge^{4+} também tem coordenação octaédrica, uma vez que não há deslocamento no padrão observado no ^{31}P MAS–NMR em todas as amostras. As intensidades dos espectros não têm significado quantitativo, pois todos os sistemas vítreos têm a mesma quantidade de P_2O_5 (30 mol%). As bandas laterais são características de sólidos não–cristalinos.

4.1.7. FTIR e Raman

Os espectros vibracionais na região do infravermelho e Raman dos sistemas vítreos não dopados e co-dopados estão representados nas Figuras 30 e 31 (FTIR) e Figuras 32 e 33 (Raman). Foram coletados espectros Raman de diversas posições dos discos polidos dos sistemas não dopados e co-dopados, todos apresentando os mesmos perfis.

Na caracterização por FTIR dos sistemas vítreos não dopados (Figura 30) e dos sistemas vítreos co-dopados (Figura 31), observa-se que não há uma mudança significativa nos perfis dos espectros, havendo apenas uma aparente intensificação das bandas nas regiões de 1200 cm^{-1} e 800 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas aos tetraedros de fosfato. Na região de 450 cm^{-1} observa-se que há um aumento na intensidade de uma banda larga ao introduzir GeO_2 na rede.

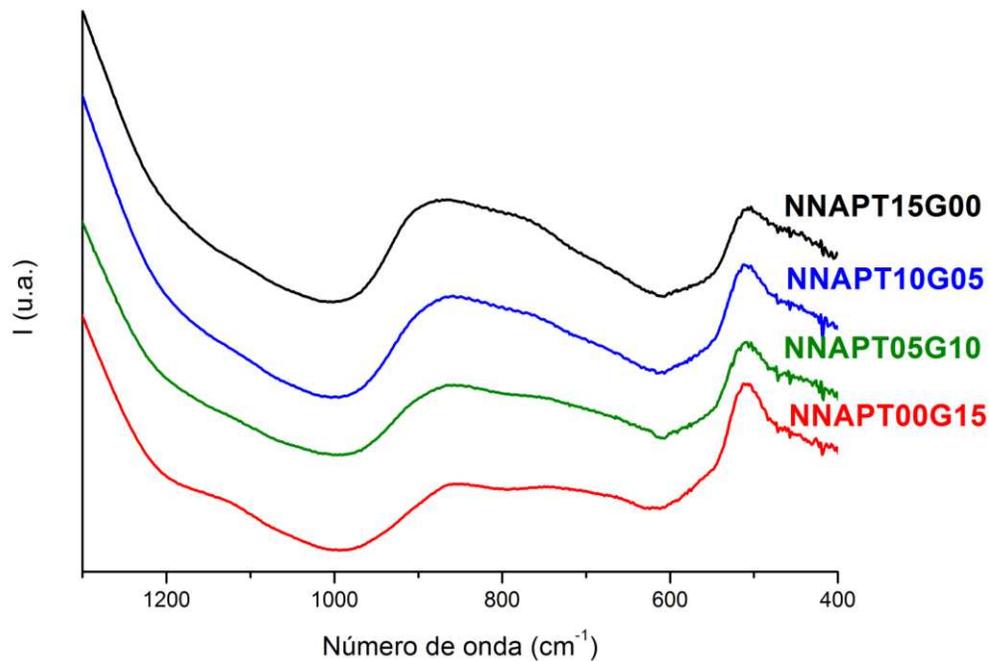


Figura 30 – Espectros de FTIR dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x).

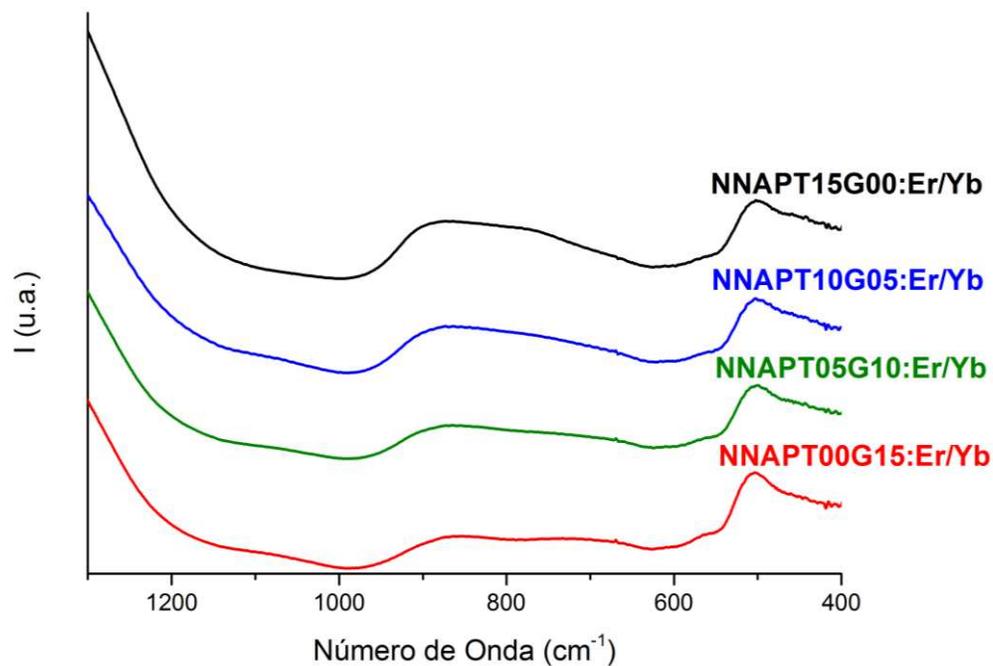


Figura 31 – Espectros de FTIR dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb.

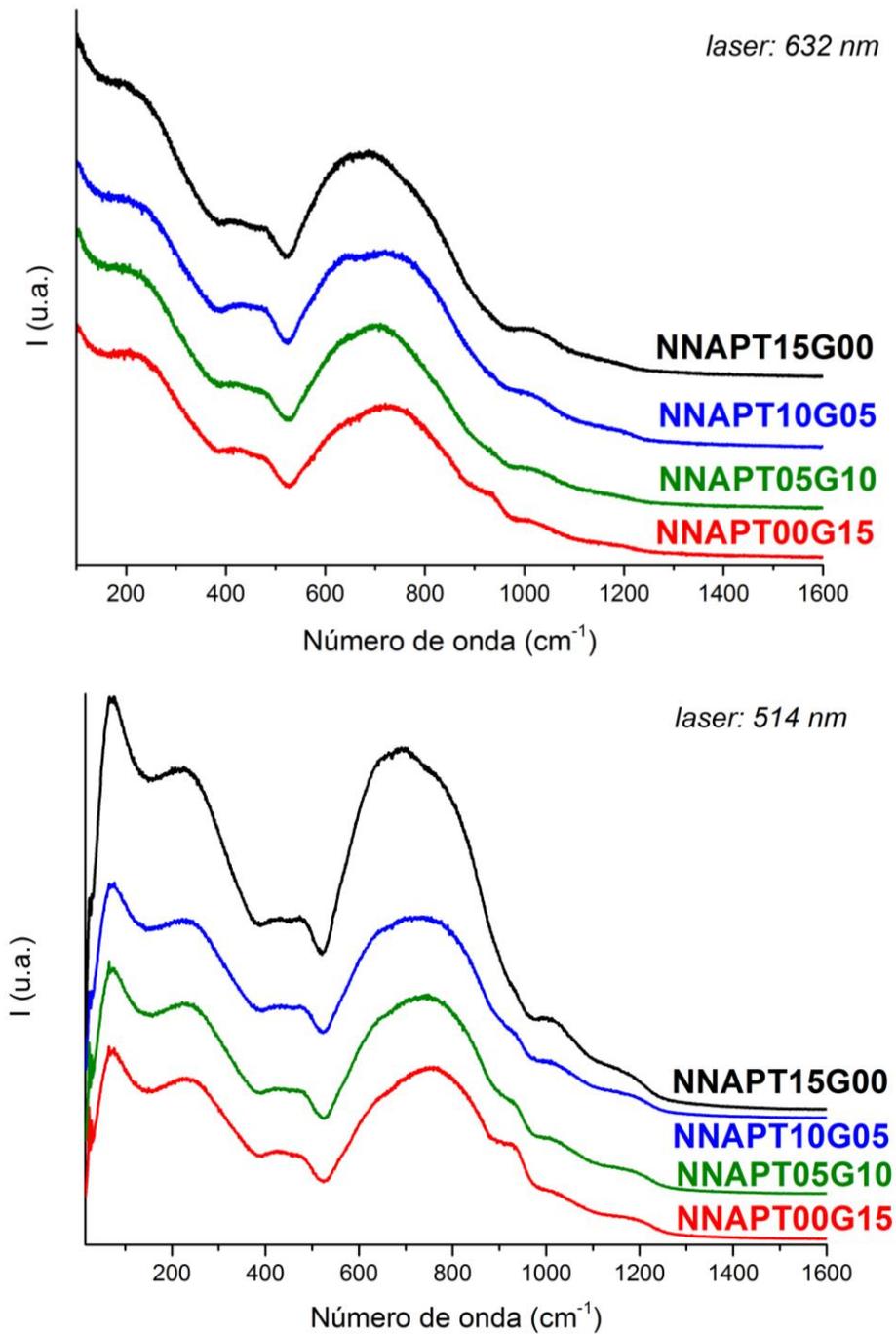


Figura 32 – Espectros Raman dos sistemas vítreos não dopados NNAPT(15–x)G(x) sob lasers de 632 e 514 nm.

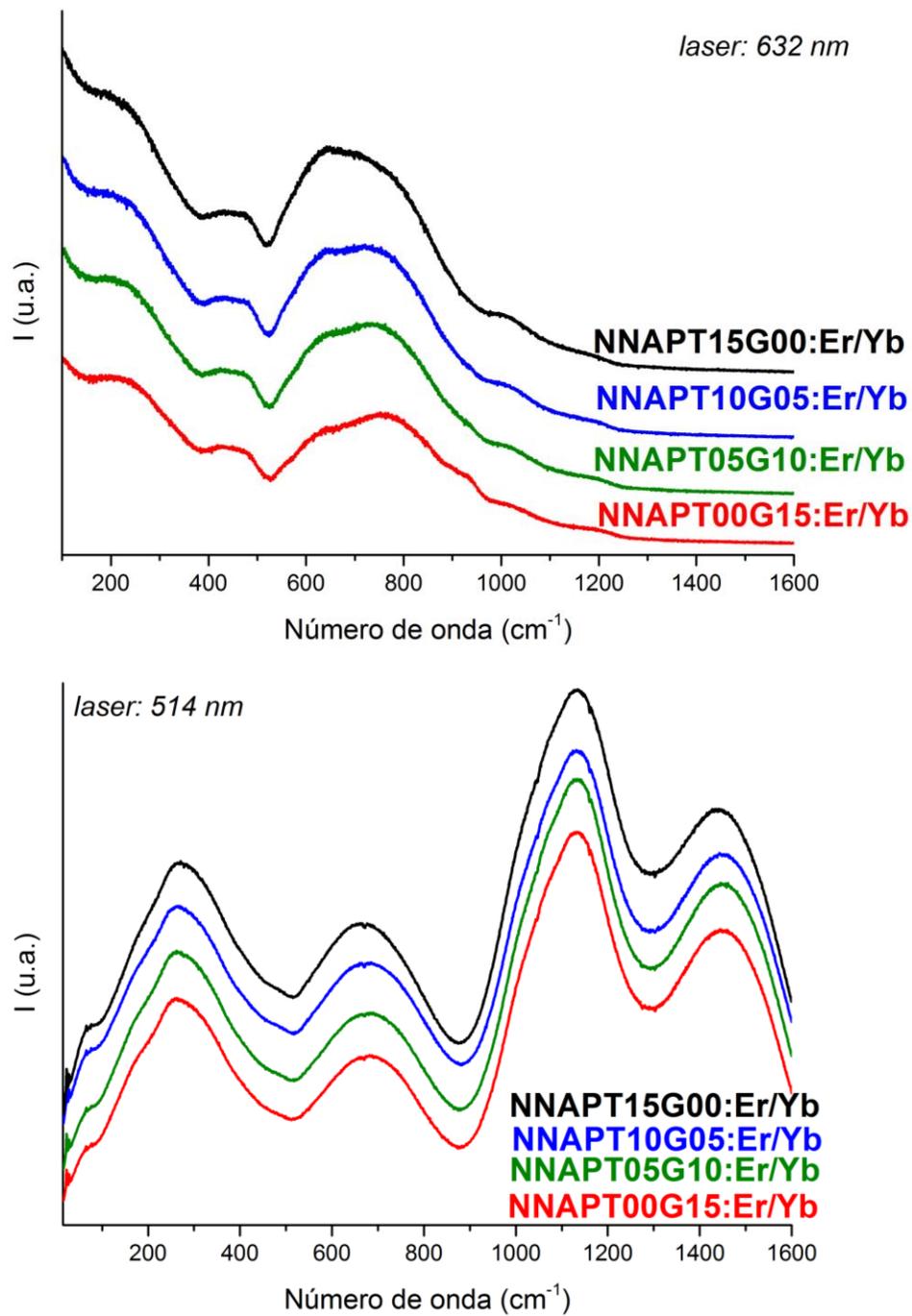


Figura 33 – Espectros Raman dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb sob lasers de 632 e 514 nm.

Estudando sistemas $x\text{Na}_2\text{O}-0,5\text{P}_2\text{O}_5-(0,5-x)\text{GeO}_2$, $0 < x < 0,5$ mol%, Sahar *et al* [42] atribuem a esta região vibrações referentes ao estiramento simétrico de ligações Ge–O–Ge em anéis de GeO_4 de três membros. Teixeira *et al* [11] atribuem à mesma região as unidades de TiO_6 , uma vez que em seus espectros há um aumento na intensidade da banda com o aumento da proporção de TiO_2 na rede. Como nos sistemas estudados no presente projeto a quantidade de GeO_2 na rede não é alta, supõe-se não haver anéis ternários de Ge–O–Ge, mas como há redução da quantidade de TiO_2 até sua total retirada e é observado um incremento na intensidade da banda, pode-se atribuir à presença de germânio na rede.

Nos espectros Raman dos sistemas vítreos não dopados, **Figura 32**, e co-dopados, **Figura 33**, observa-se uma nítida modificação nos perfis dos espectros conforme as sucessivas substituições de TiO_2 por GeO_2 na rede. Com o laser a 514 nm, observa-se esta modificação mais pronunciada para as amostras não dopadas, enquanto que para as amostras co-dopadas houve um processo de luminescência dos íons lantanídeos, cujos espectros de sobrepuseram às bandas referentes à rede vítrea [excitação dos íons Er^{3+} para o nível ${}^2\text{H}_{11/2}$ com consequentes emissões dos níveis desdobrados ${}^2\text{H}_{11/2}$ (bandas em 270 cm^{-1} e 660 cm^{-1}) e ${}^4\text{S}_{3/2}$ (bandas em 1130 cm^{-1} e 1440 cm^{-1}) [59]]. Porém, como para o laser em 632 nm os perfis dos espectros são semelhantes, apesar de indicar bandas menos intensas, podem ser pontuadas algumas observações quanto à estrutura vítrea, independentemente da dopagem. Os íons Er^{3+} e Yb^{3+} não promoveram mudanças significativas nos espectros, uma vez que atuam como modificadores de rede, substituindo Al^{3+} , não alterando a rede vítrea de forma expressiva.

Observa-se nitidamente o surgimento de uma banda na região de 927 cm^{-1} ao introduzir GeO_2 à rede. Liu *et al* [85] atribuem à banda em 912 cm^{-1} o estiramento assimétrico Ge–O–Ge em sistema vítreo de composição $15\text{Na}_2\text{O}-85\text{GeO}_2$.

Estudando vidros de composição $R_2O-GeO_2-P_2O_5$ ($R = Na, K$ ou Rb), Henderson e Amos [86] atribuíram a banda na região de 930 cm^{-1} ao estiramento assimétrico da ligação $Ge-O-Ge$ e a banda na região de 670 cm^{-1} à presença de GeO_6 . A região de 670 cm^{-1} também pode ser atribuída à presença de unidades TiO_6 [87] e NbO_6 [11, 33] octaédricos, comprometendo a resolução e identificação da banda referente à ligação $Ge-O$. À região de 540 cm^{-1} , os autores atribuem estiramentos simétricos correspondentes a anéis de 3 membros de GeO_4 . Como nesta região não é observada mudança visível nos espectros ao longo da série de sucessivas substituições, pode-se sugerir que não há quantidade significativa de Ge em sítio tetraédrico para que sejam formados anéis ternários.

Dos espectros Raman, podemos sugerir que, apesar da sobreposição de diversas bandas, a rede vítrea não se altera de forma significativa e o sítio octaédrico previamente ocupado por titânio passa a ser ocupado por germânio, uma vez que não há deslocamento aparente das bandas, concordando com as observações realizadas nas demais caracterizações.

Com estes dados, pode-se então sugerir que a substituição de TiO_2 por GeO_2 na rede e a inserção de terras raras ternários não promovem mudanças significativas na rede vítrea, e que o germânio ocupa sítios octaédricos, previamente ocupados por titânio, corroborando com as demais caracterizações.

4.2. Propriedades Óticas e Luminescentes dos Vidros co-dopados com os Íons Terras Raras

Neste capítulo serão feitas as discussões acerca dos resultados obtidos para o estudo da fotoluminescência dos sistemas vítreos co-dopados com os íons Er^{3+}/Yb^{3+} , $NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb$, e a influência que a substituição de TiO_2 por GeO_2 implica nas propriedades luminescentes destes sistemas.

4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do UV–Vis

Foram obtidos os espectros de absorção na região do UV–Vis dos sistemas vítreos co-dopados com os íons terras raras, indicados na **Figura 34**. Os espectros não foram corrigidos, podendo apresentar desnivelamento na linha de base promovida pela troca de grade de difração e detector do aparelho em 800 nm.

As bandas de absorção são atribuídas às transições do estado fundamental do íon Er^{3+} , $^4I_{15/2}$, para os seus respectivos estados excitados: as bandas em 378, 407, 490, 522, 545, 654, e 800 nm são atribuídas às transições para os estados $^4G_{11/2}$, $^2H_{9/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ e $^4I_{9/2}$, respectivamente. A baixa absorção em ≈ 450 nm é atribuída às transições $^4F_{3/2} + ^4F_{5/2}$. A banda de absorção intensa na região de 980 nm se dá principalmente pela transição $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{5/2}$ do Yb^{3+} , se sobrepondo à transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ do Er^{3+} [59].

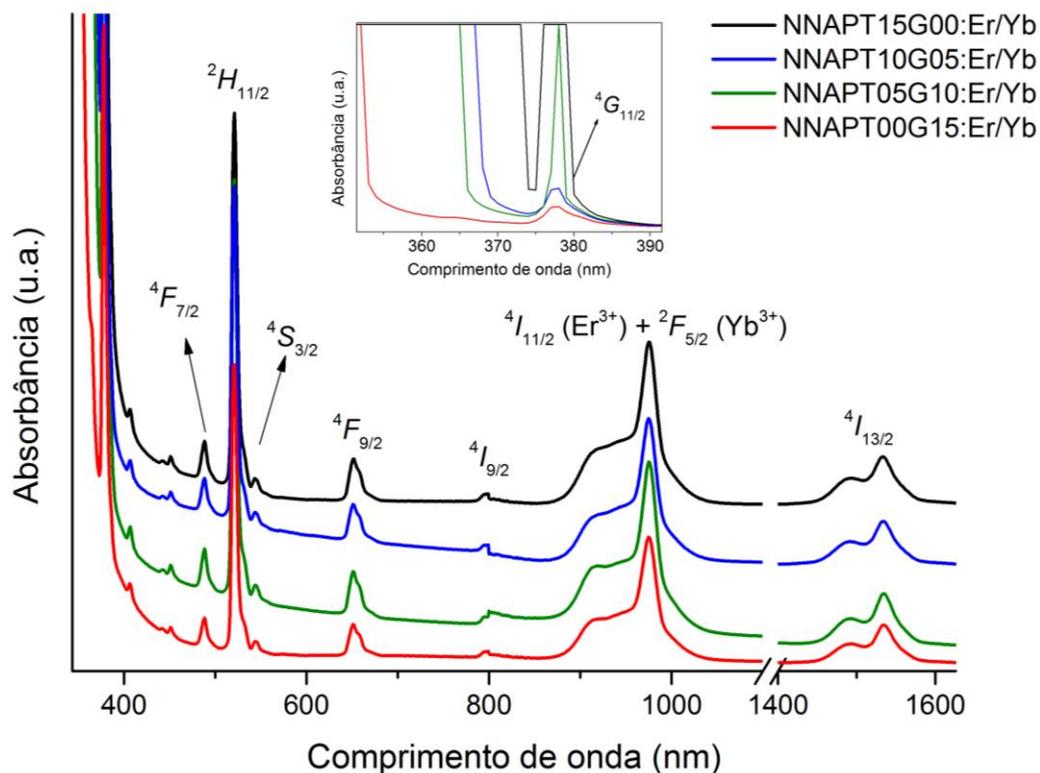


Figura 34 – Espectros de absorvância na região do UV–Vis dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb.

A partir desses espectros foram obtidos os parâmetros de intensidade de emissão (Ω_λ) para os íons Er^{3+} segundo a teoria de Judd–Ofelt. Estes parâmetros foram calculados a partir da igualdade dos valores da força do oscilador de cada transição eletrônica experimentais e teóricos, dados pelas **Equações 15 e 16**, respectivamente. [88] Os cálculos dos parâmetros foram desenvolvidos com o auxílio do software Mathcad® e como o erro associado aos cálculos é da ordem de 20%, pode-se dizer que os valores de Ω_2 , Ω_4 e Ω_6 encontrados para os sistemas estudados estão de acordo com dados da literatura para vidros fosfatos (**Tabela 11**).

$$P_{exp} = \frac{m \cdot c}{\pi \cdot e^2 \cdot N} \int \alpha(\nu) \cdot d\nu \quad \text{Equação 15}$$

$$P_{calc} = C \cdot \sum_{\lambda=2; 4; 6} \Omega_\lambda | \langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle |^2 \quad \text{Equação 16}$$

$$C = \frac{8 \cdot \pi^2 \cdot m \cdot \nu \cdot \chi_{ed}}{3 \cdot h \cdot (2J + 1) \cdot n^2} \quad \text{Equação 17}$$

onde m é a massa do elétron ($9,11 \times 10^{-28}$ g), c é a velocidade da luz ($2,9979 \times 10^{10}$ cm s⁻¹), e é a carga do elétron ($4,8063 \times 10^{-10}$ esu; esu = g cm³ s⁻²), $\int \alpha(\nu) \cdot d\nu$ a área integrada do gráfico do coeficiente de absorção *versus* frequência (ν / s^{-1}), N a densidade de íons lantanídeos, $| \langle aJ || U^{(\lambda)} || bJ' \rangle |^2$, é o quadrado da matriz reduzida dos elementos de transição (calculados por Carnal [89]), $\chi_{ed} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ é a correção do campo local de Lorentz para transições de dipolo elétrico, h é a constante de Planck ($6,63 \times 10^{-27}$), J é o número quântico do estado inicial e n é o índice de refração (utilizou-se o valor nominal da amostra).

Tabela 11 - Parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb e de algumas composições de vidros fosfato co-dopados com Er₂O₃/Yb₂O₃ encontrados na literatura.

| Amostra / Matriz Vítreia | Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²) | Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²) | Ω_6 (10 ⁻²⁰ cm ²) | Ref. |
|--|--|--|--|---------------|
| NNAPT15G00:Er/Yb | 6,2 | 1,0 | 0,7 | Este trabalho |
| NNAPT10G05:Er/Yb | 6,0 | 1,0 | 0,7 | Este trabalho |
| NNAPT05G10:Er/Yb | 6,4 | 0,9 | 0,8 | Este trabalho |
| NNAPT00G15:Er/Yb | 5,8 | 1,1 | 0,6 | Este trabalho |
| (0,99–x)Ca(PO ₃) ₂ –0,01Er(PO ₃) ₃ –xYb(PO ₃) ₃ (x = 0,01; 0,05; 0,10) (mol%) | 5,5 | 1,3 | 0,8 | [57] |
| NaH ₂ PO ₄ H ₂ O; K ₂ O; Al ₂ O ₃ ; 1Er ₂ O ₃ ; 2,5Yb ₂ O ₃ (mol%) | 4,1 | 0,7 | 1,1 | [58] |
| Vidro fosfato comercial (QX Kigre®) | 6,3 | 1,0 | 1,4 | [90] |
| 37P ₂ O ₅ –6Al ₂ O ₃ –31,4CaO–25,6Na ₂ O–0,25Er ₂ O ₃ –7,5Yb ₂ O ₃ (mol%) | 8,0 | 2,1 | 1,1 | [91] |
| 60P ₂ O ₅ –29,8Li ₂ O–10CaF ₂ –0,2TiO ₂ –0,25Er ₂ O ₃ –5Yb ₂ O ₃ . | 8,4 | 1,8 | 10 | [92] |

Os parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2 , Ω_4 e Ω_6) podem fornecer uma série de informações estruturais e químicas em torno do íon lantanídeo. O primeiro, Ω_2 , é correlacionado com a simetria ao redor do íon lantanídeo. O valor de Ω_4 está relacionado com a simetria e efeitos de longa distância, enquanto que Ω_6 está relacionado com a rigidez do sistema ao redor do íon [88]. Observa-se que todos os valores de Ω_λ são pequenos, o que indica que os íons terras raras estão em um ambiente químico pouco polarizável e distorcido e Ω_6 indica que os íons estão bastante dispersos na amostra, com pouca interação entre si.

Além disso, observa-se também que os valores de Ω_λ para todas as composições praticamente não varia, o que corrobora com a proposição de que as cadeias mantêm-se muito semelhantes entre si após a substituição de TiO_2 por GeO_2 . Caso houvesse mudança na estrutura das redes vítreas que levasse a alteração na simetria local do íon Er^{3+} , provavelmente seriam observadas alterações nos valores dos parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt.

4.2.2. Espectros de Emissão na Região do NIR – Emissão do Íon Er^{3+}

Os espectros de emissão das amostras co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (**Figura 35**) apresentam uma larga banda centrada em 1534 nm, referente à transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} em sítios não-cristalinos.

Ao incidir a amostra com radiação (980 nm), há a excitação do nível fundamental do Yb^{3+} , ${}^2\text{F}_{7/2}$ para o nível ${}^2\text{F}_{5/2}$. A energia é então transferida para o nível excitado quase-ressonante do íon Er^{3+} , ${}^4\text{I}_{11/2}$, por um processo não radiativo e que então decai para os primeiro nível excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ de modo também não-radiativo. Os espectros são, portanto, referentes à transição deste primeiro nível excitado para o nível fundamental do Er^{3+} , como já mencionado acima. [93] A partir dos espectros, foi possível obter o valor da largura da banda a meia altura (3

dB a partir do pico de maior intensidade) das amostras, sendo 37,0, 32,5, 32,6 e 27,9 nm para NNAPT15G00:Er/Yb, NNAPT10G05:Er/Yb, NNAPT05G10:Er/Yb e NNAPT00G15:Er/Yb, respectivamente, estando dentro do padrão encontrado para sistemas à base de fosfato.

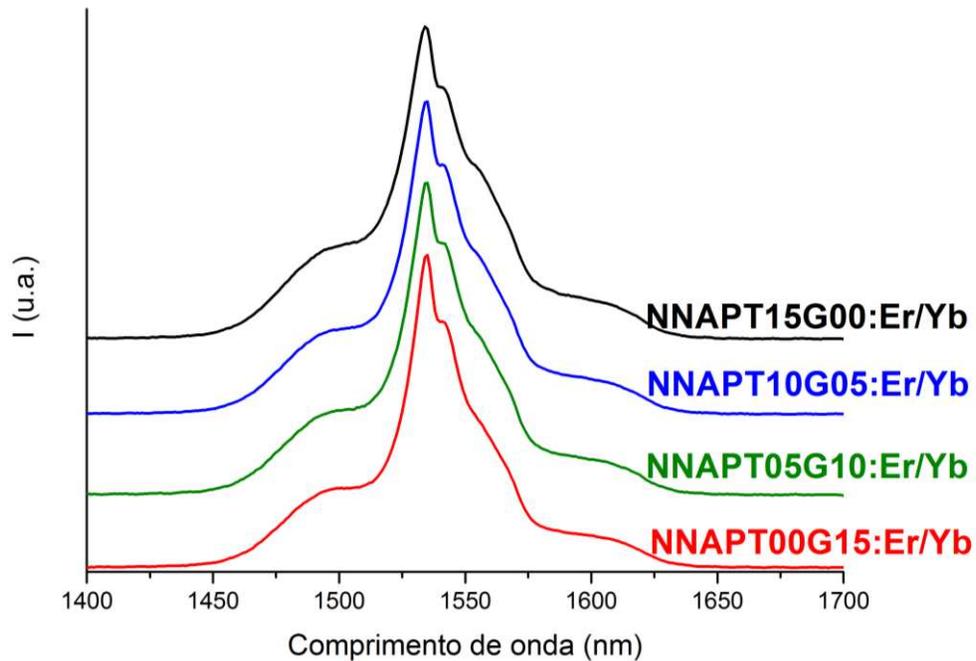


Figura 35 – Espectros de emissão normalizados dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb.

Estudando um sistema análogo à amostra NNAPT15G00:Er/Yb, Bozelli *et al* [12] obtiveram uma largura a meia altura na ordem de 53 nm a 3 dB. O estreitamento da largura da banda a meia altura sugere que os íons Er^{3+} estão distribuídos em ambientes químicos similares. Vale ressaltar que a referência a ambientes químicos ao redor do íon lantanídeo não sugere cristalinidade dos sistemas estudados.

Apesar dos valores não apresentarem uma aparente sequência crescente ou decrescente, observa-se que a faixa é larga, sendo um resultado interessante para que o material possa ser aplicado como um dispositivo ótico. Riviera-López *et al*

[22] obtiveram valores de 37, 44 e 47 nm de largura a meia altura da banda dos espectros de emissão de sistemas $(59-x/2)\text{P}_2\text{O}_5-17\text{K}_2\text{O}-(14-x/2)\text{BaO}-9\text{Al}_2\text{O}_3-1\text{Yb}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 1, 2$ e 4). Os autores também citam em seu trabalho que amplificadores óticos mais comuns têm larguras de 37 nm quando à base de fosfato, 40 nm silicatos e 32–48 nm outros sistemas.

4.2.3. Tempo de Vida da Emissão do Íon Er^{3+}

As curvas de decaimento de emissão do estado metaestável $^4\text{I}_{13/2}$ do íon Er^{3+} foram obtidas a temperatura ambiente, sob excitação em 980 nm, e todas apresentaram perfis de decaimento exponencial de primeira ordem, indicando boa homogeneidade do ambiente químico ao redor do íon lantanídeo. O tempo de vida de uma emissão é dado quando a intensidade da luminescência decai para $1/e$, obtida do ajuste mono-exponencial da curva de decaimento. As curvas de decaimento dos sistemas vítreos estudados se encontram na **Figura 36**.

Observa-se que os tempos de vida dos sistemas vítreos são semelhantes, com valor médio de 5 ms, sugerindo mais uma vez que há grande similaridade entre as redes vítreas. Este valor está de acordo com valores encontrados na literatura para sistemas fosfato [12, 29, 58, 94].

Uma estratégia para aumentar o tempo de vida do decaimento pode ser apenas reduzir a quantidade de íons lantanídeos nas composições. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Reddy *et al* [21], onde foi observado que para as sistemas vítreos $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (NAP) de composições $92\text{NAP}-(8-x)\text{Al}_2\text{O}_3-(x)\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x=2-8$ mol%), os tempos de vida variam desde 7,86 (2 mol% Er_2O_3) a 0,97 (8 mol% Er_2O_3) ms. Entretanto, a redução da quantidade dos íons ativadores em um amplificador ótico não é recomendado, pois pode promover uma diminuição da intensidade de emissão, podendo levar a uma menor amplificação do sinal.

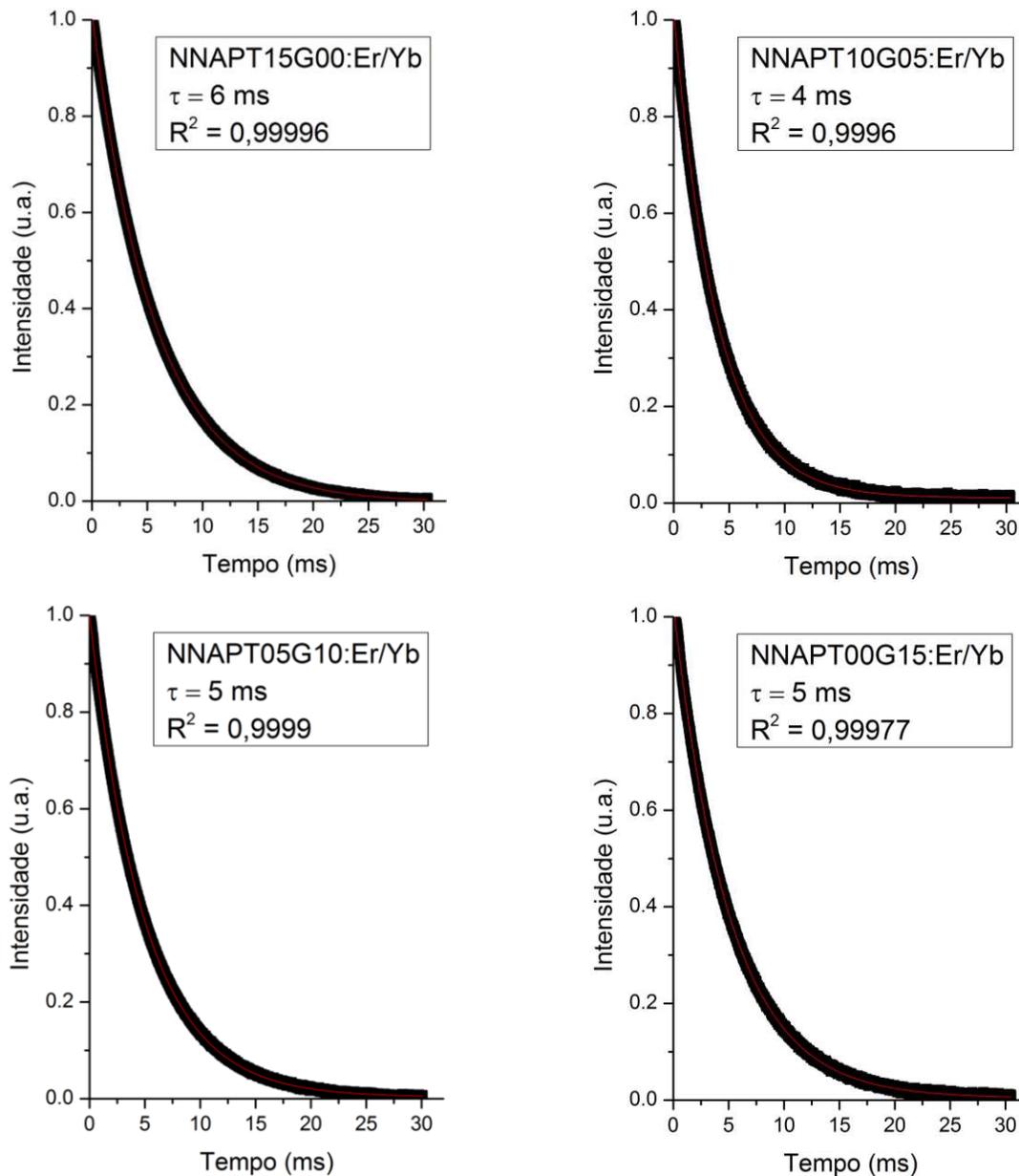


Figura 36 – Medida do tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb.

4.2.4. Espectros de Emissão de *Upconversion*

Para a avaliação quanto ao processo de *upconversion* de uma amostra contendo íons terras raras são obtidos espectros de emissão utilizando-se uma mesma fonte de radiação, porém, com diversas potências. Os sistemas vítreos co-dopados foram excitados com laser a 980 nm e potências de 185, 300, 370, 450,

520, 600, 680 e 730 mW . Para todas as potências, os perfis dos espectros são semelhantes e na **Figura 37** são mostrados os espectros com $P = 450$ mW.

Observam-se três emissões do íon Er^{3+} , uma em 524 nm atribuída à transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, uma em 547 nm atribuída à ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (região do verde), e outra em 660 nm correspondendo à ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (região do vermelho).

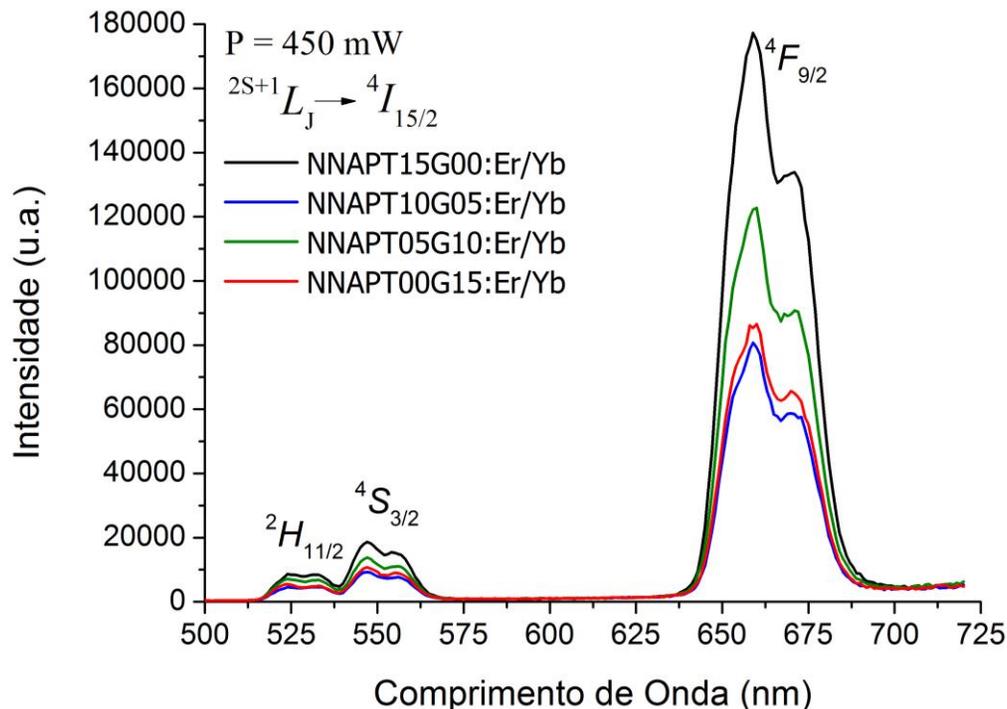


Figura 37 – Espectros de emissão de *upconversion* dos sistemas vítreos codopados NNAPT(15-x)G(x):Er/Yb com excitação em 980 nm, 450 mW.

A partir de todos os espectros com diferentes potências, obteve-se um gráfico do logaritmo da intensidade da transição *versus* potência e a partir da inclinação da curva obteve-se o número de fótons envolvidos no processo de *upconversion* ($I_{em} = P^n$). Para todas as amostras, obteve-se um valor médio de 1,5, como indicado na **Figura 38**.

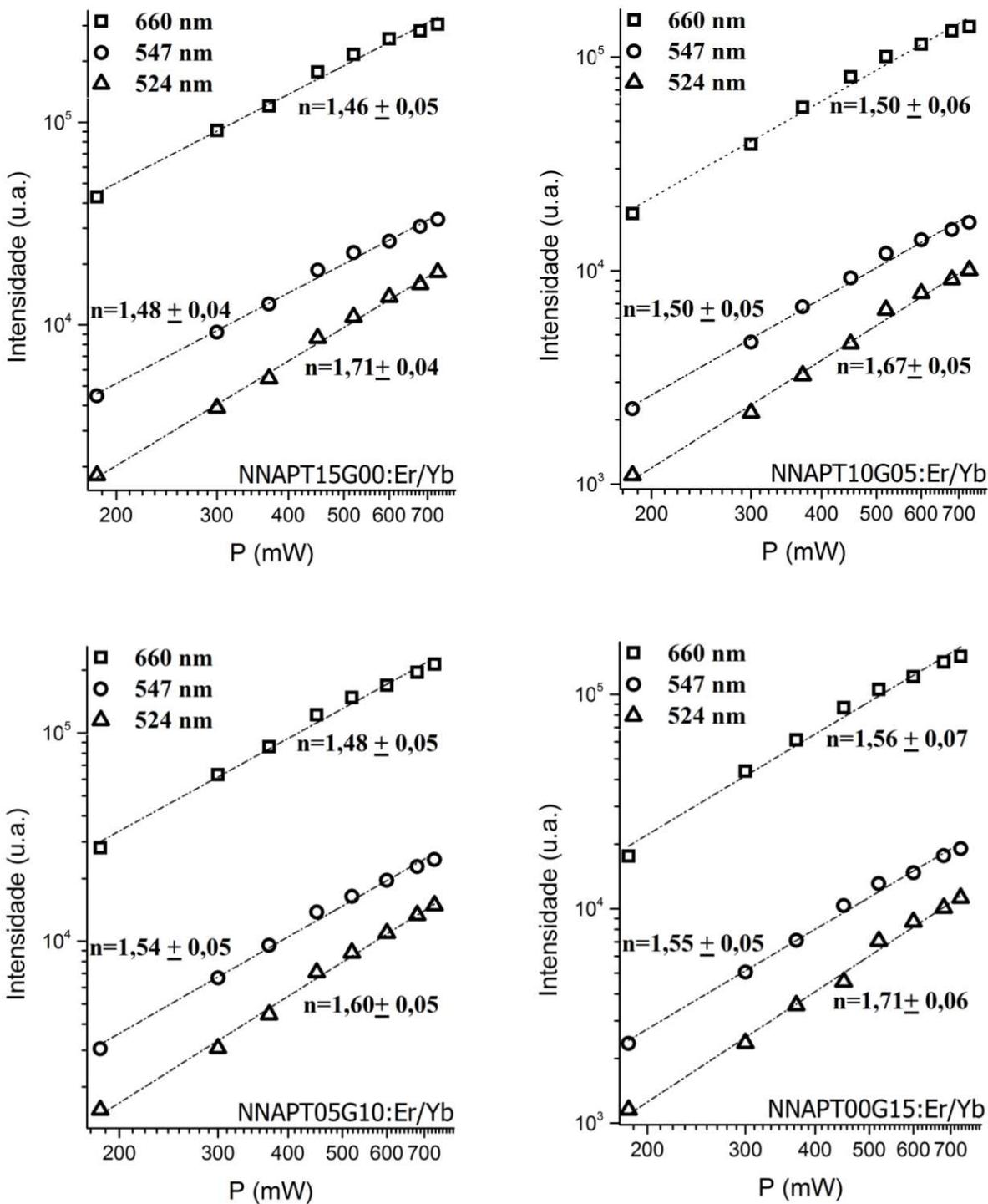


Figura 38 - Gráficos em escala logarítmica da dependência da intensidade de emissão de *upconversion* dos sistemas vítreos co-dopados NNAPT(15–x)G(x):Er/Yb *versus* a potência do laser (980 nm).

Para as emissões na região do verde (524 e 547 nm), considera-se um processo envolvendo a absorção de dois fótons e emissão de um ($n = 2$). Entretanto, para as emissões no vermelho (660 nm), são descritos na literatura dois processos distintos: alguns autores consideram $n = 1,5$ como a absorção de dois fótons e emissão de um [95, 96, 97, 98], aproximando este valor para $n = 2$; outros autores consideram $n = 1,5$ como sendo a absorção de três fótons e emissão de dois. [99, 100] Serão discutidos ambos os processos.

Na **Figura 39**, demonstra-se um esquema simplificado dos diagramas de energia dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e os processos de *upconversion* para a aproximação com $n = 2$. Os níveis eletrônicos ${}^2\text{H}_{11/2}$ e ${}^4\text{S}_{3/2}$ são alcançados de sucessivas transferências de energia dos íons Yb^{3+} , como indicado na figura por (1) e (2). Há também uma transferência desse íon para o nível ${}^4\text{F}_{9/2}$, indicado por (3). [60]

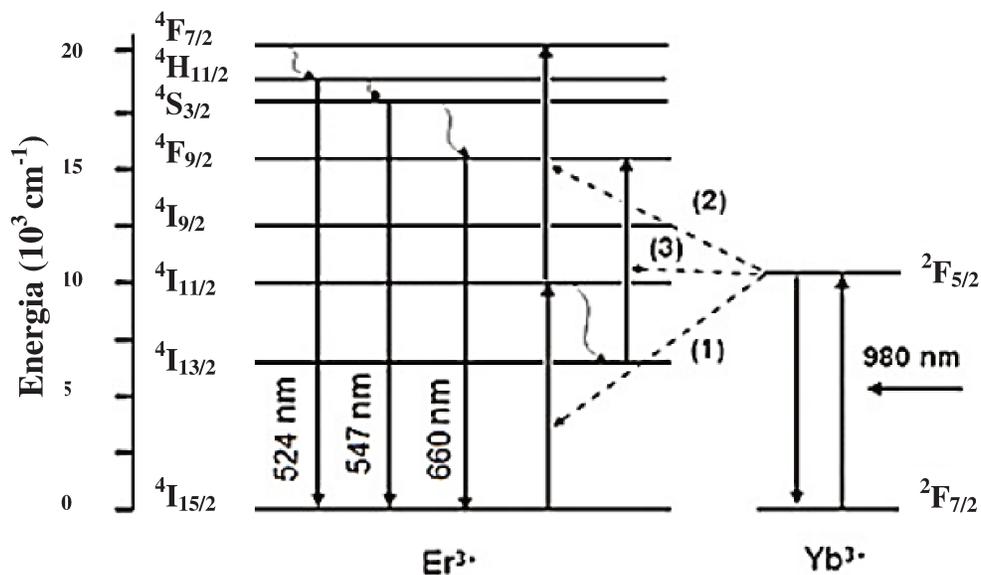


Figura 39 – Diagrama de energia simplificada dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e os possíveis mecanismos de *upconversion* de sistemas vítreos co-dopados com $n = 2$ sob excitação em 980 nm. As linhas sólidas retas com orientação para cima representam energia absorvida e *upconversion* e com orientação para baixo representam as emissões; as linhas tracejadas representam energias transferidas e as curvas representam decaimentos por processos não-radiativos. Adaptado de [60].

As emissões na região do verde (524 e 547 nm) têm origem dos seguintes processos: ao absorver um fóton da radiação incidente em 980 nm, o íon Yb^{3+} é excitado do seu estado fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ para o seu único estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$; este então transfere a energia para o íon Er^{3+} , excitando-o do seu estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para o segundo estado excitado, $^4\text{I}_{11/2}$, e então promovendo-o para o estado $^4\text{F}_{7/2}$ (**Figura 39**, processos (1) e (2)). O íon Er^{3+} então relaxa de forma não-radiativa para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ e a emissão é portanto observada. [60] Observa-se nos espectros (**Figura 37**) que estas emissões são bem menos intensas que as emissões no vermelho, indicando que esta emissão é suprimida pela rede vítrea, provavelmente por fônons.

Em contrapartida, as emissões na região do vermelho (660 nm), com $n = 2$, se dão do decaimento a partir do estado excitado $^4\text{F}_{9/2}$ para o estado fundamental do Er^{3+} . Para popular o estado $^4\text{F}_{9/2}$, há dois mecanismos distintos. O primeiro é a partir de decaimentos não-radiativos a partir do estado $^4\text{F}_{7/2}$ para o estado $^4\text{F}_{9/2}$ de forma semelhante ao descrito anteriormente (após os processos (1) e (2)); já o segundo está relacionado ao estado $^4\text{I}_{13/2}$, que é populado por relaxação não-radiativa do estado $^4\text{I}_{11/2}$ após o processo (1). Este estado pode então ser excitado para o estado $^4\text{F}_{9/2}$ com a transferência de energia do íon Yb^{3+} , representado como o processo (3) na **Figura 39**. [60] As maiores intensidades dessas emissões na região do vermelho podem ser explicadas por esse processo (3). O número de íons Er^{3+} no estado excitado $^4\text{I}_{11/2}$ que relaxam para o estado $^4\text{I}_{13/2}$ é muito maior do que aqueles que são excitados para o estado $^4\text{F}_{7/2}$ diretamente, pois, como o estado $^4\text{I}_{13/2}$ tem um tempo de vida muito maior que o estado $^4\text{I}_{11/2}$, é mais fácil a excitação a partir deste estado.

O processo de *upconversion* na região do vermelho quando toma-se $n = 1,5$ é bem diferente do descrito acima, além de envolver dois íons Er^{3+} distintos. Na

Figura 40 ilustra-se o mecanismo do processo, com a absorção de três fótons e emissão de dois.

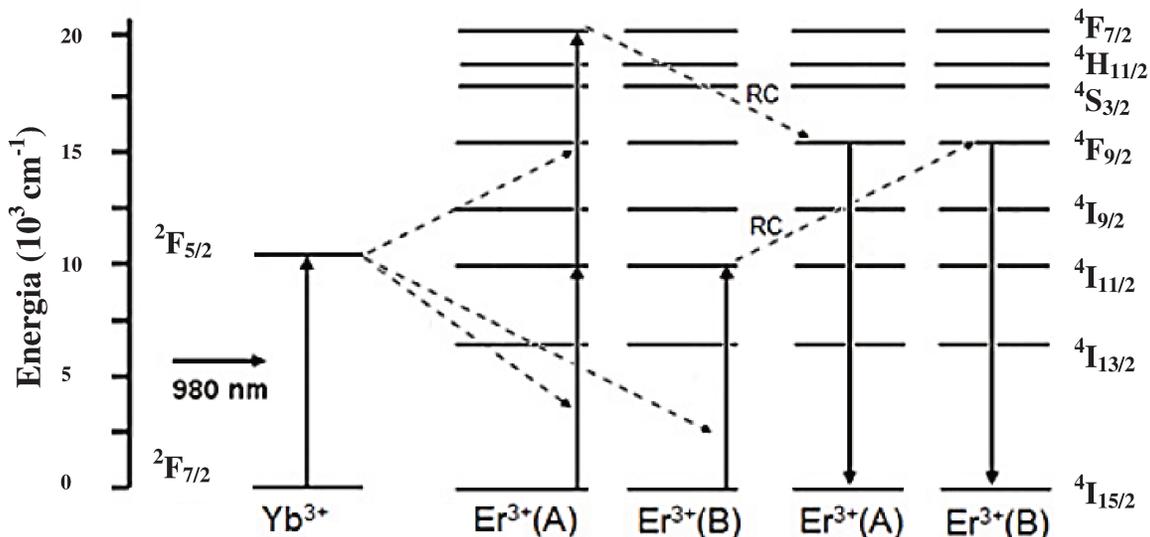


Figura 40 – Diagrama de energia simplificada dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e os possíveis mecanismos de *upconversion* de sistemas vítreos co-dopados com $n=1,5$ sob excitação em 980 nm. As linhas sólidas retas com orientação para cima representam energia absorvida e *upconversion* e com orientação para baixo representam as emissões; as linhas tracejadas representam energias transferidas. RC indica o processo de relaxação cruzada.

Inicialmente o íon Yb^{3+} absorve três fótons e os transfere para os íons $\text{Er}^{3+}(\text{A})$ e $\text{Er}^{3+}(\text{B})$, excitando o primeiro para o estado ${}^4\text{F}_{7/2}$ e o segundo para o estado ${}^4\text{I}_{11/2}$. Em seguida ocorre o processo de relaxação cruzada, onde há transferência de energia entre esses íons Er^{3+} vizinhos, fazendo com que ambos agora estejam com os seus estados ${}^4\text{F}_{9/2}$ populados, emitindo então radiação de comprimento de onda de 660 nm. Este processo explica também a intensidade muito maior desta emissão no vermelho do que as emissões no verde.

Estudando um sistema análogo à NNAPT15G00:Er/Yb, Bozelli *et al* [12] encontraram o valor de $n = 2$. Como a composição nominal é a mesma para ambos os sistemas estudados, a diferença entre os números de fótons envolvidos no processo de *upconversion* observada pode ser atribuída a diferentes histórias térmicas das amostras vítreas, o que promoveu uma alteração no ambiente químico ao redor dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .

Contudo, observa-se que os valores obtidos para os sistemas vítreos estudados neste trabalho não variam de forma significativa conforme a série se sucessivas substituições de TiO_2 por GeO_2 , o que corrobora com a sugestão de que os ambientes químicos ao redor dos íons lantanídeos são muito similares entre si. Além disso, as intensidades das emissões não foram altas para todas as potências, indicando que pouco compete com as emissões em 1534 nm.

Capítulo 5

Conclusões

As amostras de composição $20\text{Na}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-(5-y-z)\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{P}_2\text{O}_5-(15-x)\text{TiO}_2-x\text{GeO}_2-y\text{Er}_2\text{O}_3-z\text{Yb}_2\text{O}_3$ com $x = (0; 5; 10; 15)$, $y = (0; 1)$ e $z = (0; 2)$ em mol%, foram obtidas pelo método de fusão-resfriamento e caracterizadas por difratometria de raios X, DTA, espectroscopia vibracional na região do FTIR, Raman, ressonância magnética nuclear de ^{31}P , absorção UV-Vis, índice de refração e espectroscopia de luminescência. Com relação à estrutura dos vidros, observa-se por ^{31}P MAS-NMR que a substituição de TiO_2 por GeO_2 não afeta a cadeia principal da rede vítrea, onde há principalmente cadeias do tipo pirofosfato, Q^1 , uma vez que os deslocamentos químicos ficaram todos em -8 ppm. Como os íons Ti^{4+} estão localizados em sítios octaédricos, segundo estudos prévios [11], pode-se propor que os íons Ge^{4+} também ocupam esse mesmo sítio. Esse dado pode ser confirmado também pela espectroscopia FTIR, uma vez que não ocorreram mudanças significativas nos perfis das curvas obtidas. Já na espectroscopia Raman, observou-se que as bandas atribuídas ao TiO_2 reduzem de intensidade, enquanto que há o surgimento de uma banda em 927 cm^{-1} atribuída às ligações $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$. Apesar de ocupar um sítio semelhante, o germânio, por ser mais pesado e promover uma ligação mais covalente com o oxigênio em relação ao titânio, promoveu importantes modificações em algumas propriedades, como densidade, volume molar de oxigênio, fração do volume iônico, todos decrescentes. Os valores decrescentes de fração do volume iônico, principalmente, mostraram que o aumento da quantidade de GeO_2 na rede vítrea promove uma expansão da mesma

tornando-se menos compacta, de modo que o GeO_2 funciona mais como um formador de rede do que o TiO_2 , que é classificado como um intermediário. A densidade das amostras aumentou com a presença de GeO_2 como esperado, uma vez que o germânio é mais pesado do que o titânio e esta é uma propriedade aditiva.

As curvas DTA indicaram que com a substituição de TiO_2 por GeO_2 a rede vítrea passa a ser mais resistente à devitrificação e conseqüentemente a apresentar maior facilidade para se obter o vidro, uma vez que os valores de T_x-T_g e T_c-T_x são crescentes conforme a série. Pode-se também verificar claramente tal aumento na resistência à devitrificação pelas tendências nas energias de ativação da cristalização (E_c), as quais têm valores crescentes quando há o aumento na proporção de GeO_2 . É importante observar também que as curvas DTA evidenciaram que os sistemas vítreos co-dopados são mais resistentes à devitrificação em comparação às composições não-dopadas correspondentes, ou seja, a substituição de Al_2O_3 por Er_2O_3 e Yb_2O_3 promove uma estabilização térmica da rede vítrea.

Quanto às propriedades óticas, observou-se que o índice de refração diminui quando se retira TiO_2 da rede e se introduz GeO_2 . Isso se deve ao fato de que o germânio é menos polarizável que o titânio e, com isso, há menor interação da luz com seus elétrons de valência e menor desvio. Com os resultados de densidade e índice de refração, foram obtidas constantes dielétricas, perdas de reflexão, refratividades molares e polarizabilidades, sendo todos decrescentes. Os valores de *gap* ótico E_{gap} obtidos dos sistemas vítreos não dopados mostram que há aumento nos seus valores com a entrada de GeO_2 na rede, pois a ligação Ge–O é mais covalente do que a ligação Ti–O. Os espectros na região do UV–Vis dos sistemas vítreos co-dopados são característicos de íons terras raras, onde é possível observar

as diversas transições eletrônicas, tanto dos íons Er^{3+} quanto Yb^{3+} , indicando que os terras raras ocupam ambientes químicos similares. Os espectros de emissão das amostras dopadas evidenciam uma larga banda, sendo bastante interessante para dispositivos óticos, porém a troca de TiO_2 por GeO_2 na rede não implica de forma significativa na atividade ótica. Os tempos de vida das emissões em 1534 nm são os mesmos para todos os sistemas vítreos co-dopados (5 ms), indicando também similaridade no ambiente químico dos terras raras. O processo de *upconversion* envolve 1,5 fótons para todas as amostras, podendo ser atribuído à absorção de dois fótons de comprimento de onda em 980 nm e emissão de um fóton em 1534 nm ou a absorção de três fótons e emissão de dois.

Capítulo 6

Bibliografia

- [1] NUNES, F. D. **Sistemas de Comunicação Óptica**, vol. 1, São Paulo: Renovarum Ltda., 2001.
- [2] LAM, P., SHIU, A., Economic growth, telecommunications development and productivity growth of the telecommunications sector: Evidence around the world. **Telecommunications Policy**, v.34, p.185–199, 2010.
- [3] ALVES, O.L., GIMENEZ, I. F., MAZALI, I. O., Vidros. **Química Nova na Escola – Cadernos Temáticos**. Edição Especial, maio 2001.
- [4] SHELBY, J. E., **Introduction to Glass Science and Technology**, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [5] DOREMUS, R. H., **Glass Science**, 2a. ed., Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [6] ZACHARIASEN, W. H., The Atomic Arrangement in Glass. **J. Am. Chem. Soc.** p.3841, 1932.
- [7] PAUL, A., **Chemistry of Glasses**. New York, NY: Champman and Hall, 1982.
- [8] GUPTA, P. K., Non–crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non–Cryst. Solids.**, v.195, p.158–164, 1996.
- [9] DONTN, E., **The Glass Transition**, Berlin: Springer, 2001.
- [10] FELTZ , A., **Amorphous Inorganic Materials and Glasses**. New York: VCH, 1993.

- [11] TEIXEIRA, Z., ALVES, O. L., MAZALI, I. O., Structure, Thermal Behavior, Chemical Durability, and Optical Properties of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ Glass System. **J. Am. Chem. Soc.**, v.90, p.256–263, 2007.
- [12] BOZELLI, J. C., et al., Erbium and Ytterbium Codoped Titanoniobophosphate Glasses for Ion-Exchange-Based Planar Waveguides. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.93, p.2689–2692, 2010.
- [13] SUBBALAKSHMI, P., VEERAI AH, N., Study of $\text{CaO}-\text{WO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glass system by dielectric properties, IR spectra and differential thermal analysis. **J. Non-Cryst. Solids**, v.298, p.89–98, 2002.
- [14] HOPPE, A., GÜLDAL, N. S., BOCCACCINI, A. R., A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics. **Biomaterials**, v.32, p.2757–2774, 2011.
- [15] BANDEIRA, L. C. et al, Effect of Calcium Phosphate Coating on Polyamide Substrate for Biomaterial Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.23, n.5, p.810–817, 2012.
- [16] KNOWLES, J. C., Phosphate based glasses for biomedical applications. **J. Mater. Chem.**, v.13, n.10, p.2395–2401, 2003.
- [17] SONAWANE, R., et al., Preparation and optical study of CdS nanocrystals embedded phosphate glass. **Mater. Res. Bull.**, v.43, n.3, p.618–624, 2008.
- [18] AL-ASSIR, M. S., SALEM, S. A., EL-DESOKY, M. M., Effect of iron doping on the characterization and transport properties of calcium phosphate glassy semiconductors. **J. Phys. Chem. Solids**, v.67, n.8, p.1873–1881, 2006.
- [19] SALMAN, F. E., et. al, Electrical conduction and dielectric properties of vanadium phosphate glasses doped with lithium, **J. Phys. Chem. Solids**, v.63, n.11, p. 1957-1966, 2002.
- [20] CHEN, H, et. al., Fabrication and ionic conductivity of amorphous $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ti}-\text{P}-\text{O}$ thin film. **J. Non-Cryst. Solids**, v.357, p.3267–3271, 2011.

- [21] REDDY, A. A., et. al., "Optical properties of highly Er^{3+} -doped sodium–aluminium–phosphate glasses for broadband 1.5 μm emission. **J. Alloys Compd.**, v.509, p.4047–4052, 2011.
- [22] RIVERA–LÓPEZ, F., et. al., " Er^{3+} – Yb^{3+} codoped phosphate glasses used for an efficient 1.5 μm broadband gain medium. **Opti. Mater.**, v.34, p.1235–1240, 2012.
- [23] ZHOU, et. al., Population dynamics of Yb^{3+} , Er^{3+} co-doped phosphate glass. **J. Appl. Phys.**, v.96, 2004.
- [24] BROW, R. K., Review: the structure of simple phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.263–264, p 1–28, 2000.
- [25] MAZALI, I. O. , BARBOSA, L. C., ALVES, O. L. , Preparation and characterization of new niobophosphate glasses in the Li_2O – Nb_2O_5 – CaO – P_2O_5 system. **J. Mater. Sci.**, v.39, p.1987–1995, 2004.
- [26] FLETCHER, J. P., et. al., ^{31}P Magic-angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Calcium Phosphate Glasses. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v.89(17), p.3297–3299, 1993.
- [27] AMOS, R., HENDERSON, G., The effects of alkali cation mass and radii on the density of alkali germanate and alkali germano–phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.331, p.108–121, 2003.
- [28] CHU, C., et. al., Optical and structural properties of Sr–Nb–phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.357, p.939–945, 2011.
- [29] OBATON, A. F., et. al., Excited state absorption in Yb^{3+} – Er^{3+} -codoped phosphate glasses (ZnO – Al_2O_3 – La_2O_3 – P_2O_5) around the $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ emission spectral range. **Spectrochim. Acta Part A**, vol. 55, p. 263–271, 1997.

- [30] HSU, S., et. al., Evaluation of chemical durability, thermal properties and structure characteristics of Nb–Sr–phosphate glasses by Raman and NMR spectroscopy. **J. Non–Cryst. Solids**, v.358, p.14–19, 2012.
- [31] MARTINELLI, J., SENE, F., GOMES, L., Synthesis and properties of niobium barium phosphate glasses. **J. Non–Cryst. Solids**, v.263&264, p.263–270, 2000.
- [32] GHUSSN, L., et. al., Crystallization of a niobium phosphate glass. **J. Non–Cryst. Solids**, v.352, p.3391–3397, 2006.
- [33] KOUDELKA, L., et. al., Structure and properties of potassium niobato–borophosphate glasses. **J. Non–Crust. Solids**, v.354, p.129–133, 2008.
- [34] LINES, M. E., Bond–Orbital Theory of Linear and Nonlinear Electronic Response in Ionic–Crystals. 2. Nonlinear Response. **Phys. Rev. B**, v.41, n.6, p.3383–3390, 1990.
- [35] TIWARI, B., et. al., Effect of TiO₂ Addition on the Optical, Thermo–Physical, and Structural Aspects of Sodium Alumino–Phosphate Glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.94, p.1440–1446, 2011.
- [36] SENE, F., MARTINELLI, J., GOMES, L., Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium. **J. Non–Cryst. Solids**, v.348, p.30–37, 2004.
- [37] DENNIS L. M., LAUBENGAYER, A. W., Germanium XVII fused germanium dioxide and some germanium glasses. **J. Phys. Chem.**, v.30, p.1510–1526, 1926.
- [38] AZZONI, C., et. al., Paramagnetic sites in alkali germanate glasses. **J. Non–Cryst. Solids**, v.278, p.19–23, 2000.

- [39] KICZENSKI, T., et. al., A study of selected physical properties of alkali germanate glasses over wide ranges of composition. **J. Non-Cryst. Solids**, v.272, p.57–66, 2000.
- [40] HANNON, A. C., et. al., A model for the Ge–O coordination in germanate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.353, p.1688–1694, 2007.
- [41] HOPPE, U., et. al., The change of the Ge–O coordination number in potassium germanate glasses probed by neutron diffraction with high real–space resolution. **J. Non-Cryst. Solids**, v.248, p.1–10, 1999.
- [42] SAHAR, M., HUSSEIN, A. W. M., HUSSIN, R., Structural characteristic of Na₂O–P₂O₅–GeO₂ glass systems. **J. Non-Cryst. Solids**, v.353, p.1134–1140, 2007.
- [43] SALEM, S. M., et. al., A study on the optical, structural, electrical conductivity and dielectric properties of a lithium bismuth germanium tungsten glasses. **J. Alloys Compd.**, v.513, p.35–43, 2012.
- [44] ANAN'EV, A., Origin of Rayleigh scattering and anomaly of elastic properties in vitreous and molten GeO₂. **J. Non-Cryst. Solids**, v.354, p.3049–3058, 2008.
- [45] SAKAGUCHI, S., TODOROKI, S., RIGOUT, N., Optical properties in ternary germanate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.196, p.58–62, 1996.
- [46] SAKAGUCHI, S., TODOROKI, S., Optical properties of GeO₂ glass and optical fibers. **Appl. Opt.**, v.37, n.27, p.6809–6814, 1997.
- [47] AJROUD, M., et. al., Energy transfer processes in (Er³⁺–Yb³⁺)–codoped germanate glasses for mid–infrared and up–conversion applications. **Mater. Sci. Eng. C**, v.26, p.523–529, 2006.
- [48] YIN, Z., GARSIDE, B., Low–loss GeO₂ optical waveguide fabrication using low deposition rate rf sputtering. **Appl. Opt.**, v.21, n.23, p.4324–4328, 1982.

- [49] SCHAWLOW, A. L., TOWNES, C. H., Infrared and optical masers. **Physical Review**, v.112, n.6, pp.1940–1949, 1958.
- [50] BECKER, P. C., **Erbium–Doped Fiber Amplifiers: Fundamentals and Technology**, Academic Press, 1999.
- [51] MEARS, R., et. al., Low–noise erbium–doped fibre amplifier operating at 1.54 μm . **Electron. Lett.**, v.23, n.19, p.1026, 1987.
- [52] LALLIER, E., Rare–earth–doped glass and LiNbO_3 waveguide lasers and optical amplifiers. **Appl. Opt.**, v.31, p.5276–5282, 1992.
- [53] COELHO, J., HUNGERFORD, G., HUSSAIN, N. S., Structural and time resolved emission spectra of Er^{3+} : Silver lead borate glass. **Chem. Phys. Lett.**, v.16, p.70–75, 2011.
- [54] POKHRELA, M., et. al., Optical characterization of Er^{3+} and Yb^{3+} co–doped barium fluorotellurite glass. **J. Limun.**, v.132, p.1910–1916, 2012.
- [55] JLASSI, I., et. al., Effect of heat treatment on the structural and optical properties of tellurite glasses doped erbium. **J. Luimin.**, v.132, p.832–840, 2012.
- [56] MANZANI, D., et. al., “1.5 μm and visible up–conversion emissions in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co–doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications. **J. Mater. Chem.**, v.22, p.16540–16545, 2012.
- [57] SPEGHINI, A., et. al., Spectroscopic properties of Er^{3+} , Yb^{3+} and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped metaphosphate glasses. **Spectrochim. Acta A**, v.57, p.2001–2008, 2001.
- [58] DESIRENA, H., et. al., Concentration effect of Er^{3+} ion on the spectroscopic properties of Er^{3+} and $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co–doped phosphate glasses. **Opt. Mater.**, v.28, p.560–568, 2006.

- [59] BOMFIM, F. A., et. al., Infrared-to-visible upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped PbO-GeO_2 glass with silver nanoparticles. **J. Non-Cryst. Solids**, v.356, p.2598–2601, 2010.
- [60] BOMFIM, F., et. al., Effect of the ytterbium concentration on the upconversion luminescence of $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped $\text{PbO-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$ glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.354, p.4755–4759, 2008.
- [61] JHA, A., et. al., Rare-earth ion doped TeO_2 and GeO_2 glasses as laser materials. **Prog. Mat. Sci**, v.57, p.1426–1491, 2012.
- [62] ZHAO, R., SHEN, L., LIN, H., Gain evaluation of compact designing on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped germanate glass channel waveguide. **Optik**, v.122, p.2237–2241, 2011.
- [63] WANG, R., et. al., Effect of optical basicity on broadband infrared fluorescence in erbium-doped germanate glasses. **J. Alloys Compd.**, v.513, p.339–342, 2012.
- [64] BLASSE, G., GRABMAIER, B. C., **Luminescent Materials**, Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [65] AUZEL, F., **Rare earth Spectroscopy**, Singapore: World Scientific, 1985.
- [66] BAIRD, J. A., TAYLOR, L. S., Evaluation of amorphous solid dispersion properties using thermal analysis techniques. **Adv. Drug Deliver Rev.**, v.64, p.396–421, 2012.
- [67] HEIDE, K., Thermal Analysis of Glass. **Thermochim. Acta**, v.110, p.419–425, 1987.
- [68] ZANOTTO, E. D., GUPTA, P. K., Do cathedral glasses flow – Additional remarks. **Am. J. Phys.**, v.67 (3), p.260 – 262, 1999.

- [69] LIDE, D. R., **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, Boca Raton, FL: Taylor and Francis, 2007.
- [70] PARK, H. C., et. al. Nucleation and crystallization kinetics of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ in powdered anorthite glass. **J. Mater. Sci.**, v.31, p.4249 – 4253, 1996.
- [71] SUNG, Y.-N., The effect of additives on the crystallization and sintering of $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ glass-ceramics. **J. Mater. Sci.**, v.31, p.5421 – 5427, 1996.
- [72] MAHADEVAN, S., GIRIDHAR, A., SINGH, A. K., Calorimetric measurements on As-Sb-Se glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.88, p.11–34, 1986.
- [73] MONTAGNE, L., PALAVIT, G., DELAVAL, R., Effect of ZnO on the properties of $(100-x)(\text{NaPO}_3)-x\text{ZnO}$ glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.223, p.43–47, 1998.
- [74] WALTER, G., et. al., The Structure of $\text{CaO-Na}_2\text{O-MgO-P}_2\text{O}_5$ invert glass. **J. Non-Cryst. Solids**, v.296, p.212–223, 2001.
- [75] SHANNON, R., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Cryst.**, v.A32, p.751–767, 1976.
- [76] LANCRY, M., RÉGNIE, E., POUMELLE, B., Fictive temperature in silica-based glasses and its application to optical fiber manufacturing. **Prog. Mat. Sci.**, v.57, p.63–94, 2012.
- [77] HAKEN, U., HUMBACH, O., ORTNER, H. F. S., Refractive index of silica glass: influence of fictive temperature. **J. Non-Cryst. Solids**, v.265, p.9–18, 2000.

- [78] GRIMES, N. W., GRIMES, R. W., Dielectric polarizability of ions and the corresponding effective number of electrons. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.10, p.3029–3034, 1998.
- [79] PRAKASH, G. V., JAGANNATHAN, R., RAO, D. N., Physical and optical properties of NASICON–type phosphate glasses. **Mater. Lett.**, v.57, p.134–140, 2002.
- [80] YIP, J. G. M., COLLIER, R. J., RIDLER, N. M., New impedance measurement system using dielectric. **CPEM 2006 Conference on Precision Electromagnetic Measurements**, p.282–283, 9–14 Julho 2006.
- [81] “Telecommunications: Glossary of Telecommunication Terms,” [Online]. Disponível em: <http://www.its.bldrdoc.gov/fs-1037/fs-1037c.htm>. [Acesso em 30/Janeiro/2012].
- [82] ABDEL–BAKI, M., EL–DIASTY, F., Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium– and chromium–containing glasses. **Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.**, v.10, p.217–229, 2006.
- [83] MAZALI, I. O., Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO_2 , TiO_2 e Nb_2O_5) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto noibofosfato e de sílica (Vycor). Campinas, 2001. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química Universidade Estadual de Campinas.
- [84] MONTAGNE, L., PALAVI, G., MAIRESSE, G., ^{31}P MAS NMR and FT IR analysis of $(50-x/2)\text{Na}_2\text{O}.x\text{Bi}_2\text{O}_3.(50-x/2)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses. **Phys. Chem. Glasses**, v.37, p.206, 1996.
- [85] LIU, Y., et. al., Confocal Raman imaging of femtosecond laser induced microstructures in germanate glasses. **Chem. Phys. Lett.**, v.477, p.122–125, 2009.

- [86] HENDERSON, G. S., AMOS, R. T., The structure of alkali germanophosphate glasses by raman spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v.328, p.1–19, 2003.
- [87] SIGAEV, V. N., ET. AL., On relationship of atomic structure, nano-sized inhomogeneities and second-order optical non-linearity of $K_2O-TiO_2-P_2O_5$ glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.352, p.4142–4148, 2006.
- [88] MONTEIRO, J. H. S. K., MAZALI, I. O., SIGOLI, F. A., Determination of Judd-Ofelt intensity parameters of pure samarium(III) complexes. **J. Fluoresc.**, v.21, p.2237 – 2243, 2011.
- [89] CARNALL, W., **Energy structure and transition probabilities of the trivalent lanthanides in LaF_3** , Argonne: National Laboratory Report, 1977.
- [90] SARDAR, D. K., et. al., Judd-Ofelt analysis of the $Er^{3+}(4f^{11})$ absorption intensities in phosphate. **J. Appl. Phys.**, v.93, p.2041 – 2046, 2003.
- [91] YU, X., et. al., Comparison of optical parameters and luminescence between Er^{3+}/Yb^{3+} codoped phosphate glass ceramics and precursor glasses. **J. Appl. Phys.**, v.104, p.113105–, 2008.
- [92] YU, X., et. al., Fabrication and luminescence behavior of phosphate glass ceramics co-doped with Er^{3+} and Yb^{3+} . **Opt. Commun.**, v.285, p.3805–3808, 2012.
- [93] SIGOLI, F. A., MESSADDEQ, Y., RIBEIRO, S. J. L., Erbium and ytterbium co-doped $SiO_2:GeO_2$ planar waveguide prepared by the sol-gel route using an alternative precursor. **J. Sol-Gel Sc.i Technol.**, v.45, p.179–185, 2008.
- [94] JLASSI, I., et. al., Judd-Ofelt analysis and improvement of thermal and optical properties of tellurite glasses by adding P_2O_5 . **J. Lumin.**, v.130, p.2394–2401, 2010.

- [95] CHEN, G., et. al., Upconversion mechanism for two-color emission in rare-earth-ion-doped ZrO_2 nanocrystals. **Phys. Rev. B**, v.75, p.195204, 2007.
- [96] LI, Y., WEI, X., YIN, M., Synthesis and upconversion luminescent properties of Er^{3+} doped and $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ codoped GdOCl powders. **J. Alloys Compd.**, v.509, p.9865–9868, 2011.
- [97] SOKOLNICKI, J., Upconversion luminescence from Er^{3+} in nanocrystalline $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Er}^{3+}$ and $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{:Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ phosphors. **Mater. Chem. Phys.**, v.131, p.306–312, 2011.
- [98] LIU, L., et. al., Efficient two-color luminescence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+\text{:ZrO}_2$ nanocrystals. **Opt. Mater.**, v.33, p.1234–1238, 2011.
- [99] CATUNDA, T., et. al., Spectroscopic properties and upconversion mechanisms in Er^{3+} -doped fluorindate glasses. **Phys. Rev. B**, v.53, p.6065–6070, 1996.
- [100] REDDY, B. R., VENKATESWARLU, P., Infrared to visible energy upconversion in Er^{3+} doped oxide glass. **Appl. Phys. Lett.**, v.64, p.1327–1329, 1994.