

9/

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

**“PROPRIEDADES ÓPTICAS E ESTRUTURAIS DE FIBRAS ÓXIDAS
CRISTALINAS DOPADAS COM ER³⁺”**

CRISTINA TEREZA MONTEIRO RIBEIRO

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para
obtenção do título de Doutor em Ciências “Física Aplicada”

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

OK

USP/IFSC/SBI



São Carlos – São Paulo
2000

8-2-001350

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Ribeiro, Cristina Tereza Monteiro

"Propriedades Ópticas e Estruturais de Fibras Óxidas Cristalinas dopadas com Er^{3+} " / Cristina Tereza Monteiro Ribeiro – São Carlos, 2000

Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2000 – páginas: 135

Área: Física Aplicada

Prof. Dr. Máximo Siu Li

1. Espalhamento Raman, 2. Propriedades Ópticas, 3. Fibras Óxidas

I. Título



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE CRISTINA
TEREZA MONTEIRO RIBEIRO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO
CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 06 DE SETEMBRO DE 2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Máximo Siu Li/IFSC-FCM-USP

Profa. Dra. Ana Regina Blak/IF-USP

Prof. Dr. José Pedro Venoso Gonzalez/IFSC-FFI-USP

Profa. Dra. Maria Cristina Terrile/IFSC-FFI-USP

Prof. Dr. Nilson Dias Vieira Júnior/IPEN

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Máximo Siu-Li pela orientação e por ter tornado possível este trabalho de tese. Ao Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta (IFSC) pelas discussões, sugestões, comentários e toda a ajuda que me dedicou durante a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. José Pedro Andreetta e ao Diógenes Reyes Ardila (IFSC) pelas amostras e, também pelas sugestões e comentários. Ao Dr. Evaldo Ribeiro e aos demais integrantes do Grupo de Propriedades Ópticas do Instituto de Física "*Gleb Wataghin*"- UNICAMP por permitirem usar o equipamento de micro-Raman. Ao Prof. Dr. Fernando Alvarez e ao Dr. Peter Hammer (UNICAMP) por me ajudarem nas medidas de XPS. À Isabel e ao Beto (Grupo de Biofísica- IFSC) pela paciência, ajuda e amizade. Aos meus colegas de laboratório: Bete, Rosa, Cláudia, Sandra, Antônio Carlos, Luís e Fábio. A todas as bibliotecárias, técnicos, secretárias, professores e colegas do IFSC que de alguma maneira ajudaram na realização deste trabalho. E finalmente gostaria de agradecer ao CNPq pela concessão de bolsa para realização deste trabalho.

Índice Geral

Lista de Figuras.....	i
Lista de Tabelas.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
<i>Capítulo 1- Introdução</i>	1
<i>Capítulo 2 Técnicas Experimentais</i>	5
2.1- Introdução.....	5
2.2- Crescimento das amostras.....	6
2.2.1- Crescimento das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	8
2.2.2- Crescimento das fibras de LiNbO_3	8
2.2.3- Crescimento das fibras de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO).....	9
2.3- Caracterização.....	10
2.3.1- Índice de Refração.....	10
2.3.2- Interação da Radiação com a Matéria.....	11
2.3.3- Absorção.....	12
2.3.4- <i>Gap</i> de Tauc (E_g).....	13
2.3.5- Cauda de Urbach.....	14
2.3.6- Fotoluminescência.....	16
2.3.7- Espectroscopia Raman.....	18
2.3.8- Difração de Raios X.....	23
<i>a</i> - Método de Laue.....	24
<i>b</i> - Método do Pó.....	26
2.3.9- Fotoemissão de elétrons por raios X (XPS).....	27
2.3.10- Espectroscopia Auger.....	30
2.3.11- Dispersão de raios-X por elétrons (EDX).....	31
<i>Capítulo 3- Fibras Cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$</i>	32
3. 1- Introdução.....	32
3. 2- Estrutura Cristalina.....	33
3. 3- Resultados e Discussão.....	38
3.3 1- Composição.....	38
<i>a</i> - EDX.....	38
<i>b</i> - XPS.....	40
3.3 2- Medidas Ópticas.....	46
<i>a</i> - Absorção.....	46
<i>b</i> - Luminescência.....	50
3.3 3- Espalhamento Raman.....	56
3.3 4- Difração de Raios-X.....	63
3.3 5- Conclusões.....	66
<i>Capítulo 4- Fibras cristalinas de LiNbO_3</i>	70
4. 1- Introdução.....	70
4. 2- Estrutura cristalina.....	72
4. 3- Resultados e Discussão.....	76
4.3 1- Composição.....	76
4.3 2- Medidas Ópticas.....	77
<i>a</i> - Absorção.....	77
<i>b</i> - Luminescência e Tempo de vida.....	82
<i>b.1</i> - $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$	82
<i>b.2</i> - $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$	90

4.3.3- Espalhamento Raman	92
4.3.4- Difração de Raios X	99
4.4- Conclusões.....	100
<i>Capítulo 5- Fibras Cristalinas de Bi₁₂TiO₂₀</i>	102
5.1- Introdução.....	102
5.2- Estrutura Cristalina.....	103
5.3- Resultados e Discussão.....	107
5.3.1- Composição.....	107
5.3.2- Absorção Óptica.....	107
5.3.3- Fotoluminescência.....	113
5.3.4- Espalhamento Raman	116
5.3.5- Difração de Laue	121
5.4- Conclusões.....	123
<i>Capítulo 6- Conclusões & Perspectivas</i>	125
<i>Referências</i>	132

Lista de Figuras

Figura 2.1- Diagrama esquemático do sistema de LHPG	7
Figura 2.2- Esquema da montagem experimental para medidas de índices de refração	10
Figura 2.3- Absorção de uma amostra com espessura d	12
Figura 2.4- Determinação do <i>gap</i> de Tauc	14
Figura 2.5- Representação do logaritmo do coeficiente de absorção em função da energia do fóton	16
Figura 2.6- Diagrama esquemático da montagem para medidas de fotoluminescência	17
Figura 2.7- Ilustração esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman e, absorção no infravermelho para uma molécula composta de dois átomos	20
Figura 2.8- Sistema de micro-Raman	22
Figura 2.9- Experimento Raman com polarização a zero e 90 graus	23
Figura 2.10- Montagem esquemática para medidas de difração de Laue	24
Figura 2.11- Visão artística do fenômeno de fotoemissão mediante a utilização de raios X com diferentes energias	28
Figura 2.12- Diagrama esquemático da produção de elétrons Auger	30
Figura 3.1- Representação da estrutura dos cristais $Ba_3(VO_4)_2$ e $Ca_3(VO_4)_2$	34
Figura 3.2- Representação esquemática da célula unitária trigonal do $Ca_3(VO_4)_2$	36
Figura 3.3- Espectros de XPS para a fibra CVOE10 e para a “barquinha” de grafite	41
Figura 3.4- Espectro XPS, em alta resolução, obtido para fibras cristalinas de $Ca_3(VO_4)_2$	42
Figura 3.5- Concentrações atômica dos átomos de O, Ca e V em fibras de $Ca_3(VO_4)_2$ preparadas a diferentes pressões de O_2	43
Figura 3.6- Espectros de absorção na região de 350-800nm para fibras de $Ca_3(VO_4)_2$ não-dopadas com Er^{3+}	43
Figura 3.7- Espectro de absorção para a fibra CVOEAR em função da temperatura	48
Figura 3.8- Análise da superfície da fibra CVO04 e CVOE04 através de SEM	50
Figura 3.9- Curvas de fotoluminescência do Er^{3+} em fibras cristalinas de $Ca_3(VO_4)_2$	51
Figura 3.10- Intensidade de emissão e tempo de vida (τ) em função da pressão de O_2 para os comprimentos de onda em 550nm e 1540nm	53
Figura 3.11- Luminescência visível das fibras CVOEAR e CVOE12 em função da temperatura	54
Figura 3.12- Razão entre as intensidades de luminescência das transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ pelo inverso da temperatura	55
Figura 3.13- Espectro Raman à temperatura ambiente para a fibra cristalina de $Ca_3(VO_4)_2$ crescidas no ar ..	57
Figura 3.14- Espectros Raman à temperatura ambiente para as fibras cristalinas de $Ca_3(VO_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2	61

Figura 3.15- Razão entre as intensidade dos modos de vibração <i>stretching</i> simétrico e anti-simétrico, pelos modos <i>bending</i>	62
Figura 3.16- Padrões de raios-X para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2	64
Figura 4.1- Representação da estrutura do cristal LiNbO_3 (a) hexagonal e (b) romboédrica	74
Figura 4.2- Espectros Auger para as fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crescidas sob as pressões ambiente e 1.25 MPa .	77
Figura 4.3- Espectros de absorção para fibras de LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} nas regiões visível e infravermelho.....	78
Figura 4.4- Espectros de absorção à temperatura ambiente para fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ nas regiões de 0.3 - 0.8 μm e 2.3 -10 μm	79
Figura 4.5- Fotoluminescência à temperatura ambiente para o Er^{3+} em fibras cristalinas de LiNbO_3	83
Figura 4.6- Separação em energia entre os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ em função da pressão de O_2 durante o crescimento das amostras	85
Figura 4.7- Fotoluminescência à temperatura ambiente para fibras cristalinas de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^3$	86
Figura 4.8- Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} ..	87
Figura 4.9- Tempo de vida para as transições $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon terra rara Er^{3+} em fibras cristalinas de LiNbO_3	89
Figura 4.10- Curvas de luminescência à temperatura ambiente para fibras cristalinas de LiNbO_3 dopadas com Cr^3	91
Figura 4.11- Espectro Raman à temperatura ambiente para a fibra cristalina de LiNbO_3 dopada com Cr^{3+} , crescida a pressão ambiente, com orientação no plano x.....	93
Figura 4.12- Espectros Raman polarizados, à temperatura ambiente, para as fibras cristalinas de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crescidas sob pressões de O_2 de 1.0MPa e 1.23MPa.....	96
Figura 4.13- Largura a meia altura HWHM do modo de vibração em 149.94 cm^{-1} para fibras de LiNbO_3	98
Figura 4.14- Espectros de difração de raios X obtidos pelo método do pó para as fibras cristalinas de LiNbO_3 crescidas sob diferentes pressões de O_2	99
Figura 5.1- Representação esquemática da célula unitária do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	104
Figura 5.2- Ligações dos átomos de Bi e Ti com átomos de oxigênio no BTO	105
Figura 5.3- Espectros de absorção para fibras de BTO.....	109
Figura 5.4- Espectros de absorção em escala logarítmica para fibras de BTO.....	111
Figura 5.5- Curvas de fotoluminescência do Er^{3+} em fibras de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	113
Figura 5.6- Espectros Raman à temperatura ambiente para fibra pura de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	117
Figura 5.7- Espectros Raman para fibras de BTO dopadas.....	120
Figura 5.8- Difractogramas obtidos pelo método de retro-reflexão para as fibras de BTO.	122

Lista de Tabelas

Tabela 1.1- Técnicas utilizadas para a caracterização dos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	3
Tabela 2.1- Métodos de difração de raios X.....	24
Tabela 3.1- Ligações atômicas lineares V-O no cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	37
Tabela 3.2- Ligações angulares O-V-O no cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	38
Tabela 3.3- Composição obtida por EDX das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	39
Tabela 3.4- Energias de ligação associadas aos níveis de caroço para os átomos de Ca, V e O.....	41
Tabela 3.5- Concentrações atômicas obtidas a partir da análise por XPS para fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	44
Tabela 3.6- Índice de refração, coeficiente de absorção e <i>gap</i> óptico para fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	49
Tabela 3.7- Modos de vibração internos do tetraedro VO_4 , livre e, nos cristais $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	59
Tabela 3.8- Modos de vibração calculados e medidos através de espectroscopia Raman para o cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	59
Tabela 3.9- Parâmetros de rede à temperatura ambiente, célula unitária hexagonal, para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2	65
Tabela 3.10- Parâmetros de rede, célula romboédrica, determinados para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2	65
Tabela 4.1- Parâmetros de rede para cristais de LiNbO_3 na fase ferroelétrica na representação hexagonal e romboédrica.....	73
Tabela 4.2- Ligações atômicas Nb-O e Li-O no cristal LiNbO_3	75
Tabela 4.3- Distâncias interatômicas O-M-O no cristal LiNbO_3 na fase ferroelétrica.....	75
Tabela 4.4- Nomenclatura, pressão de crescimento e espessura para as fibras de LiNbO_3 dopadas com Cr^{3+} e Er^{3+}	76
Tabela 4.5- Índice de refração e <i>gap</i> óptico para fibras cristalinas de LiNbO_3	81
Tabela 4.6- Modos de vibração calculados e, medidos através de espalhamento Raman para o cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crescido a pressão ambiente.....	95
Tabela 5.1- Ligações lineares atômicas Bi-O e Ti-O no cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	106
Tabela 5.2- Ligações angulares O-Bi-O e O-Ti-O no cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	106
Tabela 5.3- Denominação utilizada no texto para as diversas fibras, composição de partida utilizada e a composição final obtida por EDX.....	107
Tabela 5.4- <i>Gap</i> óptico e energia de Urbach para fibras de BTO.....	112
Tabela 5.5- Transições do Er^{3+} e respectivos comprimentos de onda observadas em cristais de BTO.....	114
Tabela 5.6- Modos vibracionais da fibra cristalina $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crescida pelo método LHPG à partir de um nutriente cristalino.....	119

Resumo

No presente trabalho é feito um estudo sistemático do efeito do campo cristalino nas propriedades ópticas do íon Er^{3+} . Para tal propósito utilizamos três diferentes sistemas cristalinos dopados com Er^{3+} : Ortovanadato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$], Niobato de lítio [LiNbO_3] e Titanato de bismuto [$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$]. Os cristais foram crescidos no formato de fibras, pela técnica LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*). O uso deste método de crescimento permitiu não apenas o estudo do efeito do campo cristalino da matriz no Er^{3+} como também, a influência de diferentes condições de crescimento. As composições dos cristais foram determinadas através de EDX (*Energy Dispersive X Ray*), XPS (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*) e microscopia Auger. As amostras também foram investigadas através de absorção óptica e emissão, incluindo a determinação de seus índices de refração, *gap* óptico, identificação e análise de várias transições, medidas de emissão dependentes do tempo e da temperatura. A estrutura de todos os cristais foram investigadas pelas técnicas de difração de raios X e espalhamento Raman. Baseados nos resultados experimentais foi possível inferir sobre as regras impostas pelas condições de crescimento nas propriedades finais das fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dopados com Er^{3+} . Especificamente relacionado com as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} , a inserção de diferentes pressões de oxigênio molecular, durante o crescimento, induz mudanças significativas na sua estrutura cristalina. A inserção de íons Er^{3+} na matriz $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ produz uma luminescência fraca, quando comparada a do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e LiNbO_3 , porém esta luminescência apresenta um aumento considerável quando as amostras são co-dopada com íons Ga^{3+} .

Abstract

In this work we performed a systematic study of the crystal field effect on the optical properties of the Er^{3+} ion. For such a purpose we used three different crystalline Er^{3+} -doped systems: calcium orthovanadate [$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$], lithium niobate [LiNbO_3] and bismuth titanate [$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$]. The crystals were grown in the shape of fibers by the *Laser Heated Pedestal Growth* (LHPG) technique. By using this growth technique it was possible to explore not only the effects of different crystal fields on the Er^{3+} ion but also, the influence of different growth conditions. The composition of each fiber was determined from EDX (*Energy Dispersive X Ray* analysis), XPS (*X Ray Photoelectron Spectroscopy*) and Auger microprobe. The fibers were also optically investigated through optical absorption and emission and included the determination of their index of refraction, optical band gap, the identification and analysis of several different transitions, temperature and time-dependent measurements, etc. The structure of all crystals were investigated by *X ray diffraction* and *Raman scattering* techniques. Based on these experimental results it was possible to infer the role played by the growth technique and conditions on the final properties of these Er^{3+} -doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crystalline fibers. Specifically related to the Er^{3+} -doped $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ and LiNbO_3 fibers, different pressures of molecular oxygen, during the growth, induces significant changes on their atomic (and electronic) structure. The insertion of Er^{3+} ions in the $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ matrix produces a small photoluminescence intensity, when compared with $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ and LiNbO_3 , which is considerably increased by co-doping with Ga^{3+} ions.

Capítulo 1

Introdução

Materiais cristalinos preparados no formato de fibras têm despertado grande interesse ao longo dos últimos anos. Em função de sua geometria (e da técnica de preparação), tais materiais podem apresentar interessantes propriedades físicas, além de potenciais aplicações tecnológicas tais como: guias de onda, geradores de harmônicos, *mini-lasers* de estado sólido, sensores diversos, etc.¹⁻⁴ Em outras palavras, a exemplo das fibras ópticas convencionais, as fibras cristalinas podem ser integradas aos atuais recursos das nossas tecnologias óptica e eletrônica. Além disto, as fibras cristalinas preparadas pela técnica de LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*)— objeto da presente dissertação— apresentam uma alta taxa de crescimento (cerca de 60 vezes maior que aquelas exibidas por técnicas convencionais); tendo baixo peso (da ordem de alguns poucos mg) e; custo reduzido. Apresentam, também, pequeno volume. Quando dopadas com íons Er^{3+} , por exemplo, mostram várias linhas de emissão. Em especial, uma transição em aproximadamente 1540nm, que corresponde ao comprimento de onda de menor perda nas atuais fibras à base de sílica. Isto permitiria a confecção de amplificadores ópticos integrados que, uma vez acoplados à linha de transmissão de sinais, eliminariam os inconvenientes apresentados pelo uso de repetidoras atualmente empregados para este fim.

Apesar da blindagem exercida pelos elétrons mais externos, localizados nas camadas $5s$ e $5p$, as transições opticamente ativas (camada $4f$) dos íons terras-raras são parcialmente influenciadas pela vizinhança química local.⁵ Ou seja, dependendo da matriz hospedeira (campo ligante) algumas transições podem se tornar mais ou menos prováveis; mudanças significativas podem ser observadas no tempo de decaimento de alguns níveis eletrônicos; etc.⁶ Além do mais, as características da matriz (se amorfa ou cristalina, se condutora ou isolante, etc.), onde o íon terra-rara é incorporado, determinam a possível aplicação.

Motivada pelos aspectos descritos acima e, no intuito de se investigar as propriedades devidas a íons terras-raras em diferentes matrizes este trabalho correspondeu, basicamente, ao estudo de cristais óxidos dopados com o íon terra-rara Er^{3+} . Para tanto, foram investigadas fibras cristalinas de ortovanadato de cálcio $[Ca_3(VO_4)_2]$, niobato de lítio $[LiNbO_3]$ e de BTO $[Bi_{12}TiO_{20}]$. Como principais características destes compostos pode-se dizer que:

- os cristais de $Ca_3(VO_4)_2$ e $LiNbO_3$ apresentam estrutura romboédrica com grande potencial como matrizes *lasers* quando dopados com íons terras-raras.^{7,8} Para tanto, há a necessidade de se eliminar o efeito fotorefrativo presente em cristais de $LiNbO_3$,
- o $LiNbO_3$ é ferroelétrico abaixo de $1100^\circ C$, apresentando efeitos não-lineares,
- o $Ca_3(VO_4)_2$, por sua vez, é ferroelétrico acima de $1000^\circ C$ e exibe efeitos não-lineares desprezíveis,
- o BTO possui estrutura cúbica e tem sido muito estudado em função de suas propriedades não-lineares relacionadas ao efeito fotorefrativo,

Tirando-se proveito do método de preparação, também foi realizado um estudo em função da atmosfera empregada durante o crescimento das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e LiNbO_3 . Uma discussão detalhada dos principais resultados experimentais e das propriedades dos três compostos estudados são apresentadas, de forma independente, ao longo desta dissertação.

O *Capítulo 2* contém uma descrição de todas as técnicas utilizadas para a elaboração deste trabalho. Para tanto, são apresentados e discutidos vários aspectos relacionados à preparação dos compostos pelo método de LHPG assim como das diferentes técnicas empregadas para a caracterização das amostras. A propósito, é de se salientar que este trabalho destaca-se pela utilização de diferentes e variadas técnicas experimentais para o estudo dos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. A Tabela 1.1 ilustra as principais técnicas empregadas e em quais compostos. A técnica de EDX não foi empregada na análise dos cristais de LiNbO_3 devido ao fato do equipamento utilizado ser insensível ao Li e ao O. Dada a disponibilidade/existência, algumas técnicas experimentais foram usadas apenas para a análise dos cristais de LiNbO_3 e/ou de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Tabela 1.1- Principais técnicas experimentais utilizadas para o estudo dos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Valem as seguintes siglas: EDX (*Energy Dispersive X-ray analysis*), XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), AUGER (espectroscopia Auger), OA (*Optical Absorption*), PL (*Photo-Luminescence*).

	EDX	XPS	AUGER	OA	PL	Raman	Raios X
$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
LiNbO_3	-	-	✓	✓	✓	✓	✓
$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	✓	-	-	✓	✓	✓	✓

A *Apresentação e Discussão de Resultados Experimentais* é feita de forma independente nos *Capítulos 3, 4 e 5*. Neste sentido, o *Capítulo 3* corresponde ao estudo do

$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e contém uma discussão sobre os efeitos devidos à utilização de uma atmosfera de O_2 durante o crescimento, bem como da dopagem com Er. O *Capítulo 4* refere-se à apresentação e discussão dos resultados do LiNbO_3 em função da pressão de O_2 e dopado com Er e Cr. De maneira análoga, o *Capítulo 5* versa sobre os cristais de BTO dopados com Er.

Por fim, as principais *Conclusões* deste estudo e *Perspectivas de Trabalhos Futuros* são apresentadas no *Capítulo 6*.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Introdução

Todas as amostras estudadas ao longo deste trabalho foram preparadas pelo método LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*). Esta técnica vem sendo largamente empregada no crescimento de diversos materiais cristalinos⁹ e permite a obtenção de amostras com pontos de fusão relativamente altos e/ou difíceis de se obter por técnicas convencionais. Além disto, uma grande vantagem da técnica LHPG é a rapidez no crescimento da amostra—geralmente da ordem de minutos. Os cristais crescidos por esta técnica exibem o formato de fibras, permitindo sua utilização em sistemas acoplados a fibras ópticas e posterior aplicação na área de telecomunicações, por exemplo. Assim sendo, fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 e de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ foram preparadas pela técnica de LHPG, no Grupo de Crescimento de Cristais (IFSC- USP), em colaboração com o Prof. José Pedro Andreeta e pelo aluno de doutorado Diógenes Reyes Ardila.

Após o crescimento, as fibras foram analisadas quanto à composição, estrutura, e propriedades ópticas. Opticamente as fibras foram caracterizadas através de medidas de absorção e de fotoluminescência. No caso particular das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2:\text{Er}^{3+}$ e $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, foi medido o tempo de decaimento entre os níveis do íon Er^{3+} . Medidas de espalhamento Raman foram realizadas em todas as fibras estudadas neste trabalho.

Para a análise estrutural e verificação de deformações provenientes do crescimento das fibras, foram realizadas medidas de difração de raios X usando o método de retro-reflexão de Laue e o método de difração de pó. A composição final das fibras foi obtida através de medidas de micro-análise (EDX- *Energy Dispersive X-ray analysis*) e, particularmente para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e LiNbO_3 também foram realizadas medidas de espectroscopia Auger e, apenas para os cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, medidas de fotoemissão de elétrons (XPS- *X-ray Photoelectron Spectroscopy*). As principais características e informações que podem ser obtidas mediante cada uma destas técnicas são expostas a seguir.

2.2 Crescimento das amostras

A montagem experimental empregada para o crescimento das fibras pelo método de LHPG consistiu em um *laser* de CO_2 ($\lambda = 10.6\mu\text{m}$) como fonte energética, um sistema óptico incluindo espelhos planos, um *reflexicon*¹⁰ (dispositivo óptico usado para expandir o feixe do *laser* em forma de anel), um espelho parabólico e um pedestal (no qual é colocado o nutriente). Um esquema da montagem para crescimento por LHPG é mostrado na Figura 2.1.

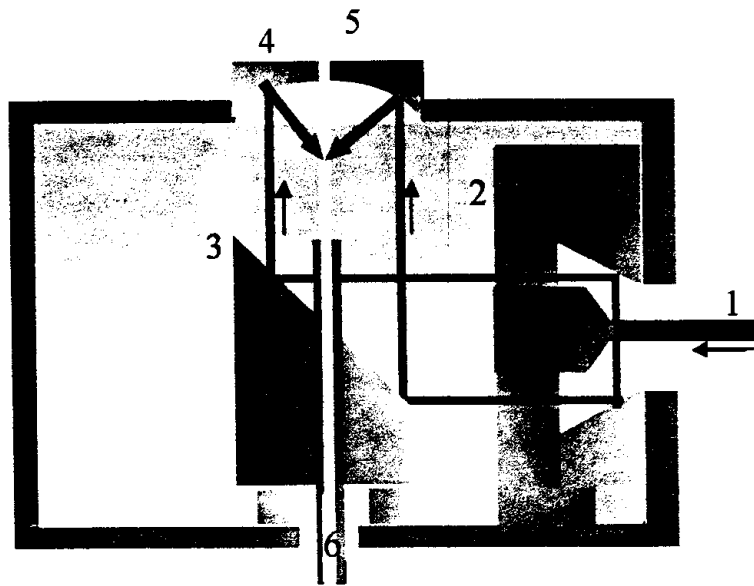


Figura 2.1- Diagrama esquemático do sistema de LHPG: feixe do *laser* de CO₂ (1), *reflexicon* (2), espelho plano (3), espelho parabólico (4), semente e fibra (5), nutriente (6).

O esquema apresentado na Fig. 2.1 encontra-se no interior de uma câmara cilíndrica de aço que compõe um forno. Esta câmara dispõe ainda de uma janela de vidro que permite o acompanhamento visual do processo de crescimento. O crescimento da fibra em si, pode ser descrito pela introdução de um nutriente do material desejado (indicado pelo número 6 na Fig. 2.1), o qual é fundido pelo feixe de *laser* (1) e puxado pela semente do material (5).

O feixe do *laser* é focalizado em um ponto com dimensões muito menores que seu diâmetro original. Esta característica permite a fusão de materiais óxidos (com ponto de fusão tão altos quanto 2000⁰C) utilizando-se uma potência de 50W para o *laser* de CO₂.

Em princípio não é necessário nenhum cuidado especial para o crescimento de amostras em atmosfera ambiente. Para o crescimento em atmosferas controladas é necessário o emprego de uma câmara fechada e, no caso específico de fibras de LiNbO₃ e Ca₃(VO₄)₂ crescidas em atmosferas de O₂, o procedimento adotado foi reportado anteriormente.¹¹

Enquanto o diâmetro da fibra crescida depende da potência do *laser* de CO₂, da taxa de puxamento e temperatura de fusão do nutriente, seu comprimento é limitado pelas dimensões da câmara.

2.2.1 Crescimento das fibras de Ca₃(VO₄)₂

As fibras de Ca₃(VO₄)₂ foram preparadas sob atmosfera controlada. Durante o crescimento destas fibras, uma atmosfera de O₂ variando entre 0.4 e 1.25 MPa foi utilizada. Para a preparação do nutriente empregado no crescimento destas fibras foram misturados, e homogeneizados mecanicamente por ~30min em um moinho de ágata, óxidos de cálcio (CaO) e de vanádio (V₂O₅) em proporções estequiométricas. No caso das fibras dopadas foi acrescentado Er₂O₃ à mistura. Feito isto, foi acrescentado o polímero PVA (*Polyvinyl Alcohol*) para aumentar a viscosidade da mistura, a qual foi então *extrudada* (isto é, prensada no formato de fibra e comprimida sucessivas vezes, no sentido do diâmetro, até apresentar uma espessura de ~1mm). Após este procedimento o nutriente, no formato de fibra, foi utilizado para o crescimento, conforme descrito anteriormente (seção 2.2).

2.2.2 Crescimento das fibras de LiNbO₃

Tal como no caso das fibras de Ca₃(VO₄)₂, as fibras de LiNbO₃ foram preparadas em uma câmara fechada mediante uma atmosfera de oxigênio. Neste último caso, a principal diferença no processo de preparação foi na obtenção dos nutrientes, feita a partir de cristais de LiNbO₃ previamente crescidos pelo método Czochralski e triturados em um moinho de ágata. Após triturado, o pó resultante foi misturado com óxidos de érbio (Er₂O₃) ou de cromo (Cr₂O₃). O processo final de preparação do nutriente cerâmico e crescimento da fibra é o mesmo descrito para as amostras de Ca₃(VO₄)₂.

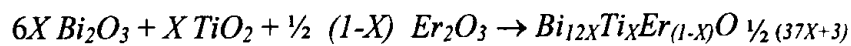
Enquanto as fibras não dopadas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e de LiNbO_3 , não exibem coloração característica após o processo de crescimento, as fibras dopadas com Er apresentaram uma coloração rósea (característica do Er^{3+}) e, aquelas dopadas com Cr^{3+} um tom verde escuro.

2.2.3 Crescimento das fibras de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO)

As fibras de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) foram preparadas em atmosfera ambiente com o sistema descrito na Fig. 2.1. Para a preparação dos nutrientes foram utilizados dois métodos diferentes:

(1) Um cristal de BTO obtido pelo método *Czochralski* foi triturado até virar pó; posteriormente foi adicionado Er_2O_3 (e em algumas fibras, GaO_2) e homogeneizado em um moinho de ágata. A mistura de BTO e óxidos foi então extrudada com diâmetro de 1mm e comprimento de 25-50mm. As fibras obtidas a partir deste nutriente apresentaram um tom amarelo claro, com boa transparência a olho nu.

(2) No segundo método, os óxidos Bi_2O_3 (99.9995%, Alfa Aesar), TiO (99%, Merck) e Er_2O_3 (99.99%, Alfa Aesar) foram pesados e misturados em proporções estequiométricas de acordo com a reação



com $0 \leq X \leq 1$. Esta reação foi feita assumindo que o Er assume ambas as posições do Ti e do Bi na estrutura cristalina. Os óxidos Bi_2O_3 e TiO foram misturados em um “moinho de bola” (~55mm) por ~48h. Posteriormente acrescentamos Er_2O_3 à mistura, e homogeneizamos de forma mecânica em um moedor de ágata por ~30min. O processo de preparação das fibras cerâmicas foi idêntico ao usado na preparação do nutriente obtido a partir do pó do cristal de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

2.3 Caracterização

2.3.1 Índice de Refração

O índice de refração foi determinado através de um método bastante simples proposto por Papazoglou *et. al.*,¹² no qual a montagem experimental consistiu de: um microscópio óptico, um filtro interferométrico (passa banda) que nos permitiu selecionar o comprimento de onda desejado (536nm), uma câmara CCD (*Charge Coupled Device*) para detecção do sinal e, um microcomputador. A fibra foi montada sobre o porta-lâminas do microscópio com o feixe de luz perpendicular à direção de crescimento da fibra. A montagem experimental é apresentada na Figura 2.2, onde *A* e *B* são as superfícies superior e inferior da fibra, respectivamente. O foco do microscópio é ajustado para as regiões *A* e *B* da fibra, sendo suas respectivas posições anotadas. Desde que o ângulo de incidência é aproximadamente zero, a distância entre as duas leituras (caminho óptico *L*) é igual à distância *AB* entre as duas superfícies da fibra, dividida pelo índice de refração do cristal ($n = AB/L$). Para a verificação da viabilidade do sistema, usamos amostras do cristal LiNbO_3 puro e amostras de sílica como referência. Através deste procedimento obteve-se um erro nas medidas do índice de refração de, no máximo, 0.04 para as fibras estudadas.

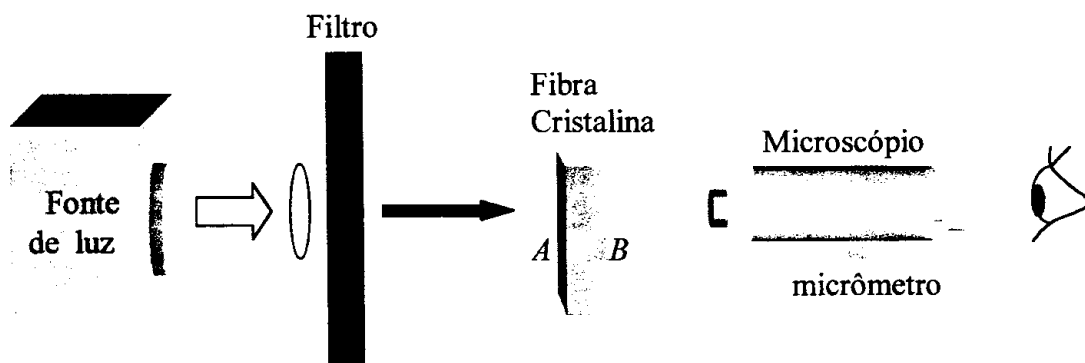


Figura 2.2- Esquema da montagem experimental para medidas de índices de refração. As letras *A* e *B* designam a parte superior e inferior da fibra.

2.3.2 Interação da Radiação com a Matéria

Para decaimentos puramente radiativo, a probabilidade de emissão pode ser determinada experimentalmente através de medidas de tempo de vida, ou seja, o tempo que um elétron permanece em um determinado nível excitado e que é expresso como $\tau_R = 1/A_{ba}$. Porém, na maioria dos casos, temos que levar em consideração todos os processos de decaimento que podem ocorrer do nível mais energético para o nível menos energético tais como: decaimento puramente radiativo, decaimento assistido por fônons e transferência de energia.¹³

Se considerarmos que todo o decaimento entre dois níveis é puramente radiativo, também poderemos determinar a largura da transição $\Delta\omega$, expressa como $\Delta\omega = 1/\tau_R = A_{ba}$. Desde que outros processos de decaimento possam ocorrer, é necessário adicionar todas as taxas de decaimento para obter a taxa de decaimento total $1/\tau$, com $\tau \leq \tau_R$ determinando a largura da transição, $\Delta\omega = 1/\tau$.

O alargamento medido pelo tempo de vida é conhecido como alargamento homogêneo e é a largura mínima medida experimentalmente. Outros fatores tais como: estruturas não-resolvidas, distorções na vizinhança cristalina dos centros opticamente ativos e, distorções associadas a vibrações da rede, podem provocar alargamento das linhas de transição, caracterizando um alargamento não-homogêneo.

Um exemplo de alargamento não-homogêneo é dado por uma impureza colocada em um vidro. Esta impureza passa a fazer parte da rede e a vibrar de acordo com os modos naturais do cristal. Esta interação da impureza com a rede influencia os mecanismos de absorção e de emissão, provocando um alargamento do sinal.

Quando tratamos com íons terras-raras temos que, a camada opticamente ativa $4f^n$ desses íons possui uma blindagem eletrônica devido às camadas $5s$ e $5p$ mais externas e totalmente preenchidas. Esta blindagem faz com que as linhas de emissão e de absorção desses íons não sejam grandemente influenciadas pela vizinhança química, variando pouco de uma estrutura para outra. Para os metais de transição ocorre justamente o contrário. Para o Cr^{3+} , por exemplo, podemos verificar grandes mudanças nas transições ópticas dependendo do campo ligante “sentido” pelo íon. Esta característica dos metais de transição pode ser muito valiosa na análise das mudanças na estrutura do campo cristalino.

2.3.3 Absorção

Através de medidas de absorção foi possível observar não apenas as bandas de absorção do Er^{3+} ou Cr^{3+} nas fibras estudadas, mas também informações concernentes a estrutura das bandas do cristal, sendo possível inferirmos os defeitos e deformações que ocorrem no mesmo.

O processo de absorção é ilustrado na Figura 2.3 onde, um feixe de luz com intensidade I_0 incide sobre uma amostra com espessura d .

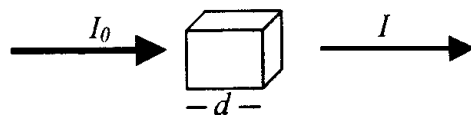


Figura 2.3- Absorção de uma amostra com espessura d . I_0 é a intensidade do feixe incidente e I é a quantidade de luz que atravessa a amostra.

Ao atravessar a amostra, parte da radiação incidente é absorvida de forma que o coeficiente de absorção pode ser descrito por:

$$\alpha(\hbar\omega) = -\ln T \quad (2.3)$$

onde $T = I/I_0$ é a luz transmitida através da amostra e depende de $\hbar\omega$.

Em espectrofotômetros comerciais é possível medir o sinal transmitido, absorvido ou refletido. Neste trabalho foram feitas medidas de transmissão e absorção usando para isto um espectrofotômetro *VARIAN 2315* de feixe duplo. Nas medidas de transmissão, fótons provenientes de uma fonte luminosa, passam por um monocromador onde são “dispersados” em diferentes comprimentos de onda. A luz é então dividida em dois feixes de mesma intensidade luminosa e encaminhados ao compartimento da amostra e da referência. Após incidir sobre a amostra o sinal luminoso é comparado com o feixe de referência (que pode ser simplesmente a atmosfera) e através de um sistema eletrônico, divididos entre si. Os espectros de transmissão assim obtidos são expressos pela porcentagem de luz transmitida em função da energia do fóton incidente. Mediante o espectro de transmissão e conhecendo-se o índice de refração da amostra, utiliza-se a Eq. 2.3 para determinar o coeficiente de absorção.

2.3.4 *Gap* de Tauc (E_g)

Existem diferentes maneiras pelas quais pode-se definir o *gap* óptico de um material. Dentre elas, o chamado *gap* de Tauc¹⁴ E_g tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. Segundo este método, E_g é dado a partir da seguinte relação:

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = B^{1/2}(\hbar\omega - E_g) \quad (2.4)$$

onde $\hbar\omega$ é a energia do fóton incidente e $B^{1/2}$ um parâmetro que inclui informações relativas à convolução dos estados de valência, de condução e do elemento de matriz das transições ópticas.

Na prática, o *gap* de Tauc é determinado a partir de representações do tipo $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ versus $\hbar\omega$. A partir da extrapolação linear de tais curvas, com $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ igual a zero,

encontra-se E_g . Um exemplo deste procedimento é ilustrado na Fig. 2.4 para cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, à temperatura ambiente.

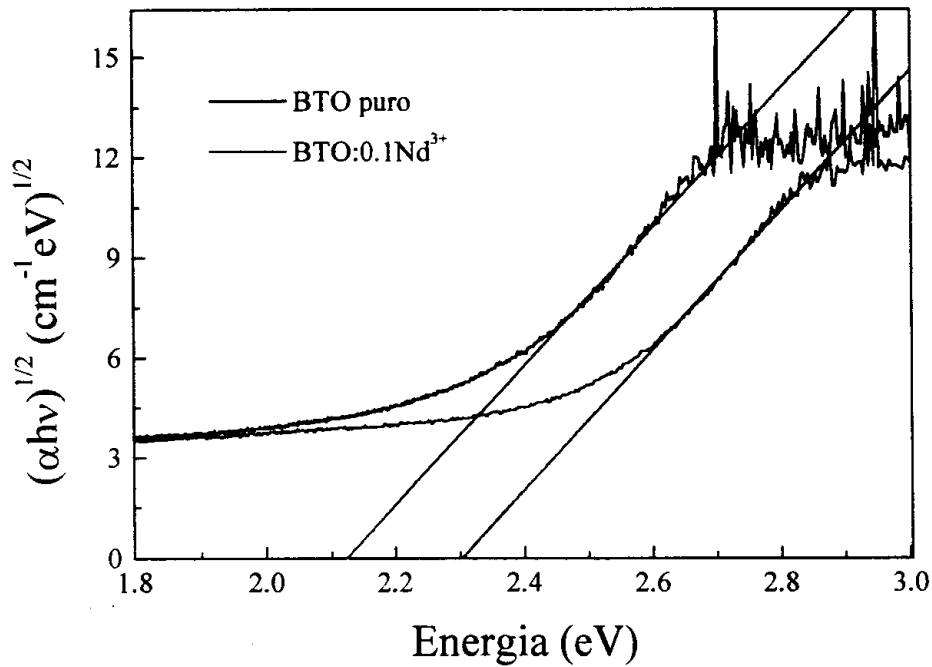


Figura 2.4- Determinação do gap de Tauc aplicado a cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (puro e dopado com Nd^{3+}). A partir da extrapolação da região linear de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ a zero, encontra-se o gap de Tauc.

2.3.5 Cauda de Urbach

Analisando as curvas de absorção de películas fotográficas, Urbach¹⁵ notou um comportamento sistemático, e exponencial, do coeficiente de absorção em determinadas regiões. Mais tarde, este mesmo tipo de comportamento foi observado em vidros calcogenetos e em semicondutores amorfos,¹⁶ tal comportamento sendo atribuído à

existência de desordem estrutural (e/ou eletrônica) nestes compostos. Para materiais de estrutura regular, ou perfeitamente cristalinos, temos as bandas de valência e de condução perfeitamente definidas, fazendo com que as transições ópticas sejam bem determinadas e a inclinação do coeficiente de absorção apresente pequenos valores. No caso de materiais desordenados, ou amorfos, onde não existem limites bem definidos para as bandas de valência e de condução, verifica-se uma “mistura” das funções de onda das transições ópticas permitidas e, conseqüentemente, um incremento no coeficiente de absorção a baixas energias. Em uma representação do logaritmo do coeficiente de absorção em função da energia do fóton incidente, a região intermediária (próxima ao *gap* do material) recebe o nome de região de Urbach e, a inclinação característica desta curva, de energia de Urbach. A energia de Urbach reflete qualquer tipo de desordem presente no material. No caso de compostos cristalinos, esta desordem pode ser devida a: (i) desordem estrutural induzida pela temperatura; (ii) contribuição de campos elétricos induzidos por impurezas; (iii) estados de superfície, etc. No caso de compostos desordenados, a energia de Urbach fornece informações a respeito tanto da estrutura atômica (desordem da matriz, por exemplo) quanto da eletrônica (influência exercida por impurezas, estados de superfície, etc.). Em ambas as situações, o valor da energia de Urbach é obtido a partir da representação logarítmica do coeficiente de absorção pela energia do fóton incidente como esquematizado na Fig. 2.5. Assim sendo, a energia de Urbach E_0 é obtida por:

$$\frac{1}{E_0} = \frac{d(\ln \alpha)}{d(\hbar\omega)} \quad (2.5).$$

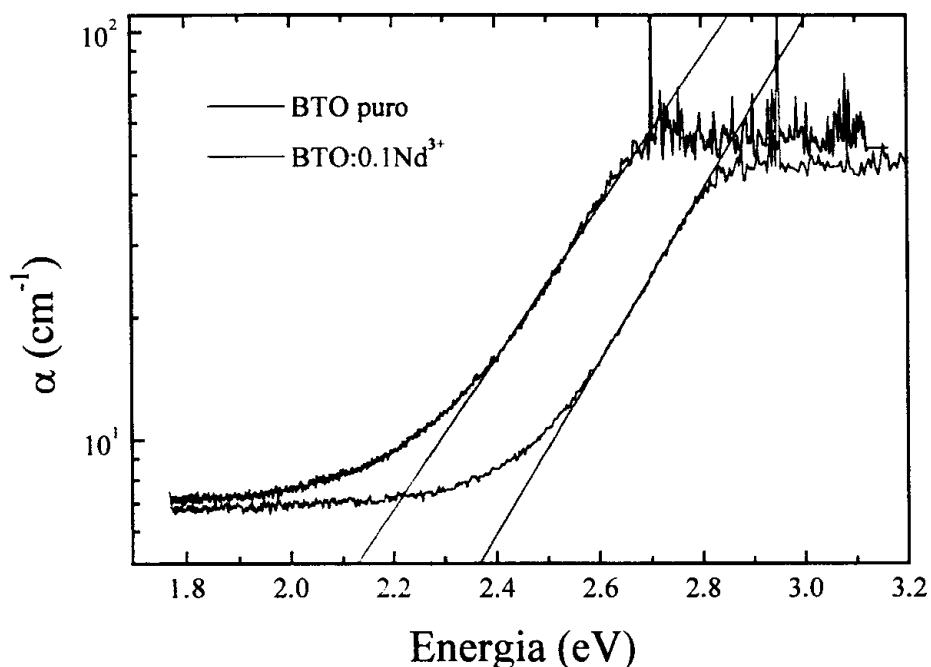


Figura 2.5- Representação do logaritmo do coeficiente de absorção em função da energia do fóton para determinar a energia de Urbach para cristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ puro e dopado com Nd^{3+} à temperatura ambiente.

2.3.6 Fotoluminescência

Na espectroscopia de fotoluminescência, radiação eletromagnética nas regiões ultravioleta (UV), visível (VIS) e infravermelho-próximo (NIR) são usadas na excitação de transições entre estados eletrônicos. A luz incidente é absorvida, e elétrons são excitados para níveis mais energéticos. Após determinado tempo no estado excitado os elétrons decaem para níveis menos energéticos, ou até mesmo para o estado fundamental. Os mecanismos de decaimento vão depender, por exemplo, da disposição dos níveis de energia do íon ativo, do campo ligante, e do número de centros eletrônicos incorporados na amostra. Além disto, o decaimento pode ser feito através de fônons (processos não-

radiativos) ou ainda, o elétron pode decair emitindo fótons, o que caracteriza o processo radiativo ou de fotoluminescência.¹⁷ Na maioria dos casos, o que temos é uma combinação desses dois processos.

Um diagrama em blocos para aquisição de espectros de fotoluminescência é apresentado na Fig. 2.6. Usualmente, os espectros são obtidos sob a forma de intensidade em função do comprimento de onda do fóton emitido.

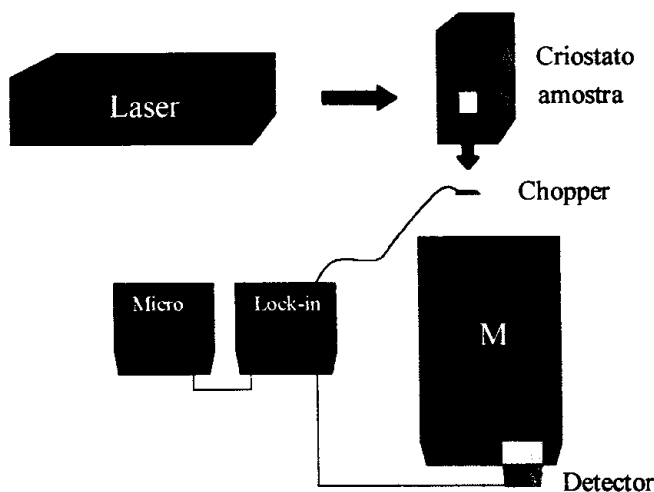


Figura 2.6- Diagrama esquemático da montagem para medidas de fotoluminescência. Onde M corresponde ao monocromador.

Nesta montagem, radiação monocromática proveniente de um *laser* incide na amostra, geralmente no interior de um criostato (para a realização de medidas em função da temperatura). A radiação produzida pela amostra é então dispersa em suas diversas componentes em um monocromador e coletada por um detector. Sinais muito fracos requerem a utilização de detecção síncrona e, nestes casos emprega-se um *lock-in* acoplado a um *chopper*. O sinal assim obtido é então registrado em um microcomputador.

Para medidas de tempo de vida, a montagem experimental é semelhante à apresentada na Fig.2.6 sendo o *chopper* deslocado para uma posição entre o *laser* e a

amostra. Neste caso, faz-se a excitação de maneira pulsada e, o monocromador é mantido em uma posição fixa (coincidente com o comprimento de onda de interesse). O sinal é então monitorado com o auxílio de um osciloscópio digital. Neste caso não é necessário o uso do *lock-in* e do microcomputador.

Nas medidas de fotoluminescência e de tempo de vida apresentadas neste trabalho, um *laser* de Ar^+ (488nm) foi usado como fonte de excitação. Os detectores usados foram uma fotomultiplicadora Hamamatsu para a região visível e um detector de Ge para a região do infravermelho. O sinal de decaimento nas medidas de tempo de vida foi coletado em um osciloscópio Tektronix 200MHz.

2.3.7 Espectroscopia Raman

Quando radiação eletromagnética com energia $h\nu$ incide em uma molécula, esta energia pode ser transmitida, absorvida ou ainda espalhada. No caso de espalhamento da luz podemos ter espalhamento Rayleigh, no qual as moléculas ao serem irradiadas espalham a luz sem que ocorra mudança no comprimento de onda dos fótons incidentes. Outro tipo de espalhamento que pode ocorrer é o efeito Raman, nome dado em homenagem ao físico indiano C.V. Raman que primeiro observou este efeito. No espalhamento Raman, o comprimento de onda do fóton espalhado é sempre diferente do comprimento de onda do fóton incidente.¹⁸

Numa medida de espalhamento Raman, a amostra (sólida, líquida ou gasosa) é irradiada com uma fonte de luz monocromática. O espalhamento Rayleigh pode ser visualizado como uma colisão elástica entre o fóton incidente e a “superfície” da amostra (ou com os átomos que a compõem). Desde que a energia de rotação e a energia de

vibração não mudam em uma colisão elástica, a energia e portanto a frequência do fóton espalhado é a mesma que a do fóton incidente. O espalhamento Rayleigh é a componente mais forte da luz espalhada. O efeito Raman, por sua vez, corresponde a uma colisão inelástica entre o fóton incidente e os átomos da amostra. Neste caso, temos como resultado desta colisão que a energia de rotação e de vibração aumentam ou diminuem de uma quantidade ΔE . Para que a energia seja conservada a energia do fóton espalhado $h\nu_e$, tem que ser diferente da energia do fóton incidente $h\nu_i$, por uma quantidade igual a ΔE .

$$h\nu_i - h\nu_e = \pm \Delta E \quad (2.6).$$

Se a molécula ganha energia, então ΔE é positivo e ν_e é menor que ν_i , dando origem a linhas chamadas de Stokes no espectro Raman. Esta terminologia vem da regra de Stokes da fluorescência que estabelece que a radiação fluorescente sempre ocorre para frequências menores que a de excitação. Se a molécula perde energia, então ΔE é negativo e ν_e é maior que ν_i , gerando linhas anti-Stokes no espectro Raman. Na Fig. 2.7 é mostrado um diagrama esquemático de alguns possíveis processos que ocorrem em uma interação da radiação com a matéria.

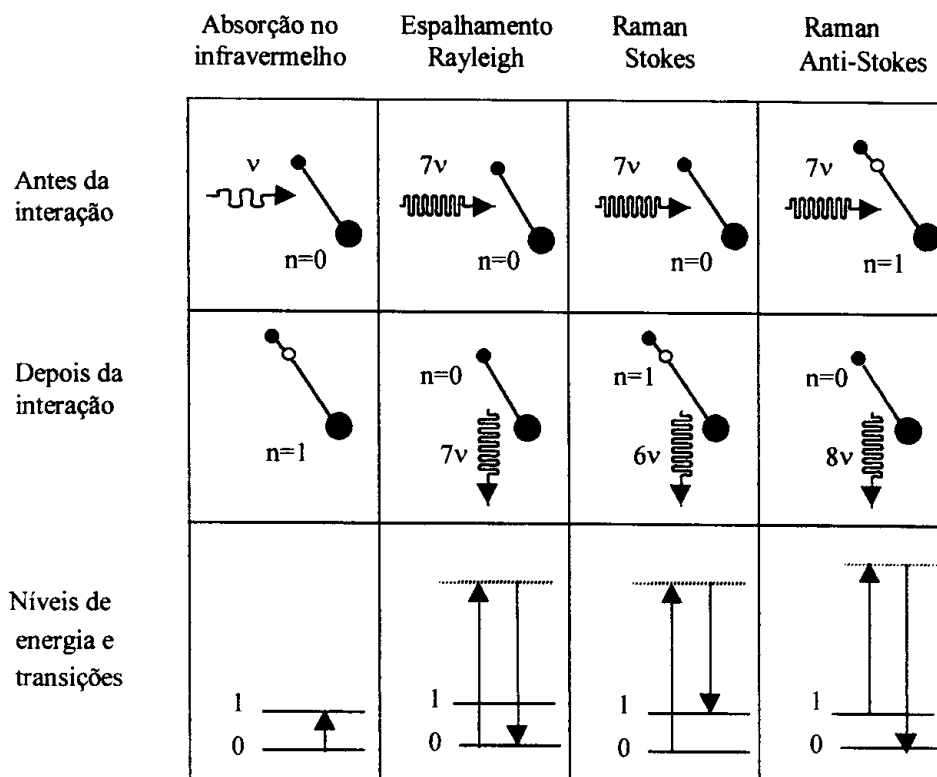


Figura 2.7- Ilustração esquemática dos espalhamentos Rayleigh e Raman e, absorção no infravermelho para uma molécula composta de dois átomos. No espalhamento Rayleigh o fóton espalhado tem a mesma frequência que o fóton incidente. No espalhamento Raman, porém, o fóton espalhado pode possuir energia menor ou maior que a do fóton incidente (espalhamento Stokes ou anti-Stokes).

Na espectroscopia de infravermelho, só ocorre absorção se o fóton incidente tiver a mesma frequência de vibração da molécula. De acordo ao nosso esquema, a molécula no estado $n=0$, absorve este fóton e efetua uma transição para o estado $n=1$ com maior energia. Nos espalhamentos Raman e Rayleigh, o fóton incidente tem uma energia muito maior que a frequência natural de vibração da molécula. Quando o fóton incidente interage com a molécula no estado fundamental ($n=0$) a molécula absorve a energia do fóton e efetua uma transição para um estado de energia instável ($n>1$). Imediatamente a molécula perde energia e, muito provavelmente, retorna ao nível fundamental mediante o espalhamento de um fóton com a mesma frequência que o fóton incidente— este é o

espalhamento Rayleigh. Entretanto, uma pequena proporção de moléculas no nível instável pode decair para o nível $n=1$. O fóton espalhado neste caso pode ter energia menor ou maior que a do fóton incidente (espalhamento Stokes ou anti-Stokes, respectivamente). No espalhamento Stokes a molécula passa do estado fundamental $n=0$ para um nível instável e então ao nível $n=1$, espalhando um fóton com energia inferior à do fóton incidente. No espalhamento Stokes há a emissão de um fônon com energia igual à energia de vibração da molécula (a diferença em energia de $n=0$ para $n=1$ é a energia de vibração da molécula). No espalhamento anti-Stokes, a molécula absorve um fóton e a transição ocorre do nível $n=1$ para o nível instável decaindo, em seguida, para o nível fundamental com o espalhamento de um fóton com energia superior a do fóton incidente. No espalhamento anti-Stokes há a necessidade da molécula absorver um fônon da rede para efetuar a transição.

Desde que a mudança no comprimento de onda das linhas Stokes ou anti-Stokes no espectro Raman é muito pequena, assim como sua intensidade (quando comparada à luz do *laser*), para a realização destas medidas há a necessidade de se usar sistemas de grande sensibilidade e de alta precisão. Neste trabalho todas as medidas de micro-Raman foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Propriedades Ópticas (UNICAMP), utilizando para isto um equipamento Jobin-Yvon T64000 com resolução melhor que 1cm^{-1} . A título de ilustração, um esquema de um sistema de medidas de micro-Raman é apresentado na Fig. 2.8.

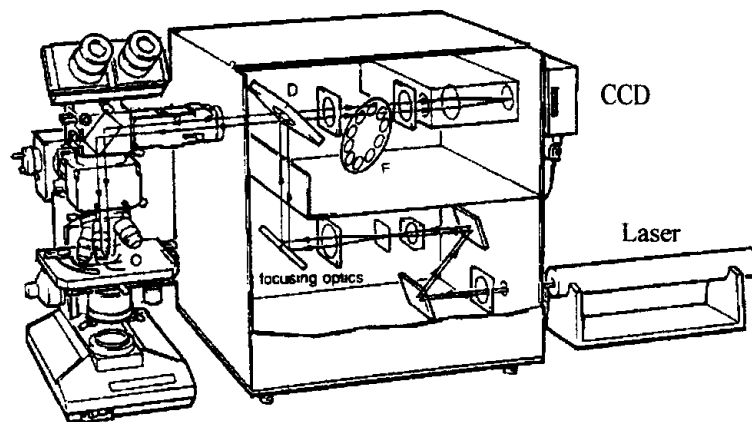


Figura 2.8- Ilustração de um sistema de micro-Raman. Podemos observar o caminho percorrido pela luz do *laser* através de uma óptica de focalização. Através de um separador dicróico (D) a luz é desviada para a amostra no microscópio e coletada pelo próprio microscópio, passando novamente pelo separador de feixes e um conjunto de filtros, sendo detectada em uma câmara CCD.

Os *lasers* usados foram de Ar^+ (488.0 e 514.5nm) e de Kr^+ (647.0nm), porém estes sistemas costumam ser compatíveis com praticamente todos os *lasers* com emissão na região visível do espectro eletromagnético. A luz monocromática do *laser* passa através de uma óptica para focalizar o feixe de luz e por um separador de feixes dicróico, que permite que a luz excite a amostra no microscópio óptico. A luz espalhada passa novamente através do separador de feixes e de filtros, sendo coletada em um detector que, em nosso caso, era uma câmara CCD (*Charge Coupled Device*). Um microcomputador é empregado para o controle das medidas: varredura, coleta e processamento de dados. A utilização de um microscópio para este tipo de medidas permite, além de grande resolução espacial (da ordem de até μm), uma maior eficiência na coleta dos fótons espalhados.

Para os cristais de LiNbO_3 e $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ realizamos medidas de espalhamento Raman para duas posições do eixo de crescimento da fibra em relação ao polarizador: *i-* O eixo de crescimento é posicionado na direção do polarizador. *ii-* O eixo de crescimento é girado em

90° em relação ao polarizador. Um esquema da posição da fibra em relação ao polarizador é apresentado na Figura 2.9.

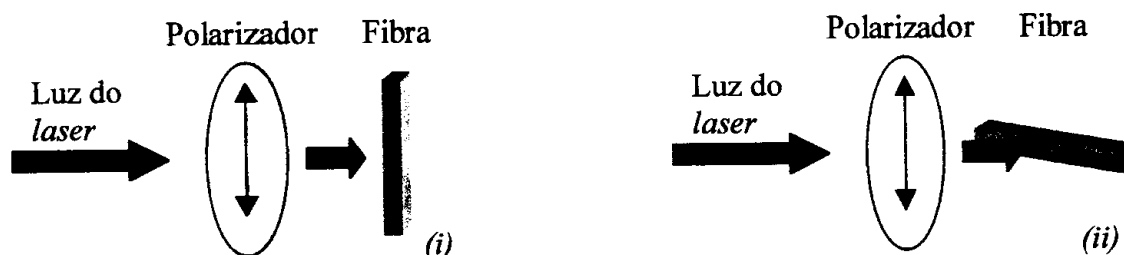


Figura 2.9- Experimento Raman com polarização a zero (i), e 90 graus (ii) usado nas medidas de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ e LiNbO_3 .

2.3.8 Difração de Raios X

O estudo das fibras através da difração de raios X é extremamente importante neste trabalho pois, através desta análise foi possível determinar mudanças estruturais nas redes cristalinas. Muito embora não seja perceptível ao olho humano, os raios X apresentam propriedades semelhantes àquelas apresentadas pela luz visível tais como de se propagarem em linha reta e possuírem a habilidade de impressionar filmes fotográficos. Os raios X, no entanto, são muito mais penetrantes que a luz visível e podem penetrar (ou até mesmo atravessar) com facilidade pedaços de metal e outros objetos “opacos” à luz visível.

Para que possa ocorrer difração de raios X a equação de Bragg $\lambda = 2d\sin\theta$ tem que ser satisfeita. De acordo com esta equação, numa experiência de difração de raios X, podemos variar o comprimento de onda dos raios espalhados, ou podemos variar o ângulo de varredura do material. Esta restrição classifica os diferentes métodos de difração de raios X como apresentado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1- Métodos de difração de raios X. Nesta tabela os métodos são separados de acordo com a variação dos parâmetros λ ou θ .

Método	λ	θ
Laue	Variável	Fixo
Rotação do cristal	Fixo	Parcialmente variável
Do pó	Fixo	Variável

De acordo com nossas necessidades e disponibilidade de material, as técnicas de difração utilizadas foram o método de Laue e o método do pó. Em consequência nos restringiremos apenas à apresentação destes dois métodos.

a- Método de Laue

Neste método utiliza-se um tubo de raios X (espectro contínuo) e chapas fotográficas. O ângulo de Bragg é mantido fixo para cada conjunto de planos cristalográficos, e cada conjunto difrata um determinado comprimento de onda. Existem duas variações do método de Laue dependendo da posição da fonte de raios X, da amostra, e do filme: o método de transmissão e o de método de retro-reflexão (esquematisados na Fig. 2.10). Nos dois métodos o filme é plano, e perpendicular ao feixe incidente.

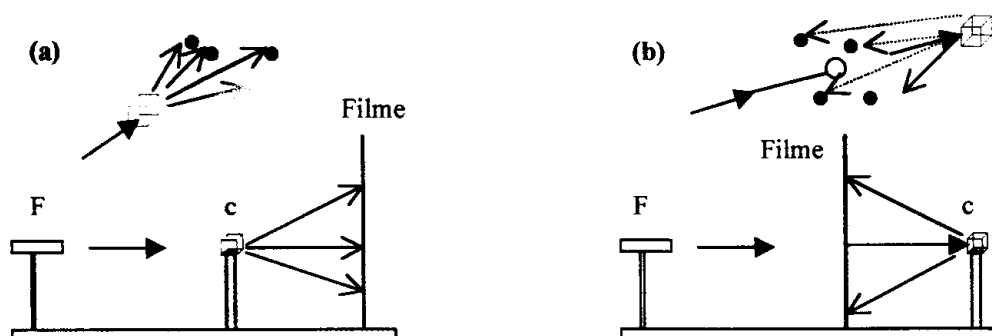


Figura 2.10- Montagem esquemática para medidas de difração de Laue. (a) Transmissão, (b) Retro-Reflexão. Na figura temos representados a fonte de raios X (F) e o cristal ou amostra (c). Na parte superior ilustra-se em detalhe a geometria de espalhamento (cristal *versus* filme).

A disposição dos pontos de difração no filme fotográfico depende da orientação do cristal em relação ao feixe incidente. Os pontos se tornam manchados e distorcidos no caso do cristal estar inclinado ou apresentar algum tipo de deformação. Devido a esta sensibilidade, sua principal aplicação é na determinação da orientação do cristal e perfeição cristalina. A posição dos pontos de difração no difratograma de Laue é inalterada por mudanças no espaçamento dos planos do cristal. Logo, dois cristais com mesma orientação, mesma estrutura cristalina, e diferentes parâmetros de rede, apresentam a mesma configuração no padrão de difração de Laue.

Por ser um método simples e que não demanda muito tempo ou equipamentos caros, o método de Laue é o método mais usado para se determinar a orientação de cristais. Dos dois métodos apresentados acima o de retro-reflexão é o mais utilizado já que, exceto pela necessidade de uma face plana (polida) posicionada paralela ao plano do filme, este método não requer qualquer tipo de preparação prévia da amostra. O método de transmissão, no entanto, requer que as amostras sejam muito finas e com baixa absorção para que se possa obter sinal.

O procedimento para se determinar a orientação de cristais é explicado em diversos livros-texto.¹⁹ Neste trabalho, o tratamento dos difratogramas de Laue foi feito com a ajuda do programa *Orient Express*[†] através do qual é determinada a projeção estereográfica e, conseqüentemente, a direção dos cristais.

A perfeição da rede cristalina também é avaliada através do método de Laue, bem como se o cristal é mono- ou poli-cristalino. Se a rede cristalina for inclinada, ou torcida, os pontos de difração são manchados em forma de listas devido às contínuas mudanças na

[†] Orient Express 3.3, J. Laugier

orientação. Além disto, um cristal que sofre fortes tensões é, geralmente, forçado a curvar e neste caso os pontos no difratograma de Laue serão sob a forma alongada.

No caso de materiais poli-cristalinos, o difratograma costuma apresentar diversos pontos para cada plano, ou formar anéis, dependendo do tamanho dos cristalitos do qual o material é formado.

b- Método do Pó

Dentre as diferentes técnicas de difração, a do método do pó é a mais geral. Basicamente, este método envolve a difração de raios X monocromáticos por uma amostra, na forma de pó. O método do pó tem a vantagem de poder ser aplicado a qualquer tipo de amostra, contanto que alguns cuidados sejam tomados. A amostra deve ser triturada até dimensões extremamente pequenas, para que possa produzir linhas de difração em todas as direções. As medidas são feitas em equipamentos comerciais que, em conjunto com programas de aquisição, fornecem as posições e intensidades das linhas de difração da amostra.

Segundo diversos trabalhos de difração de raios X, e as estruturas observadas em diferentes cristais, foi verificado que são necessários apenas sete diferentes tipos de sistemas cristalinos para incluir todas as possíveis redes. E, de acordo à vizinhança dos átomos nas redes cristalinas, as redes cristalográficas foram classificadas em 14 tipos, conhecidas como redes (ou sistemas) de Bravais.¹⁹

Os cristais estudados neste trabalho pertencem aos sistemas cúbico e romboédrico. Os cristais cúbicos, possuem os três eixos iguais e formam ângulos retos entre si. Usando os índices de Miller, a distância entre os planos da rede é dada por:

$$d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (2.7)$$

A célula primitiva do sistema romboédrico pode ser referida como uma célula hexagonal. Logo, todo o trabalho de indexação e determinação dos parâmetros de rede pode ser feito no sistema hexagonal (H), e então transformado para o sistema romboédrico (R) usando as Equações (2.8) e (2.9).

$$a_R = \frac{1}{3} \sqrt{3a_H^2 + c^2} \quad (2-8),$$

$$\text{sen} \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2\sqrt{3 + (c/a_H)^2}} \quad (2-9).$$

Onde a_R e α são os parâmetros de rede para a célula unitária na representação trigonal (romboédrica). a_H e c são os parâmetros de rede na representação hexagonal.

A indexação dos índices de Miller, a determinação da estrutura e parâmetros de rede foram feitos através dos programas comerciais *TREOR*^t e *Dicvol*^s. Nos difratogramas de raios X, obtidos pelo método do pó, foi usada como fonte a linha K_α do Al.

2.3.9 Fotoemissão de elétrons por raios X (XPS)

Através de espectroscopia de foto-elétrons é possível obter informações sobre a composição e vizinhança química dos átomos quando em compostos. O fenômeno de fotoemissão, nada mais é que a remoção de elétrons de um dado material a partir do fornecimento de energia, através de fótons. Entretanto, o processo real não se apresenta de maneira tão simples e vários outros aspectos devem ser considerados. A primeira consideração a ser feita se refere ao fato de que XPS é uma técnica extremamente sensível apenas à superfície do material analisado. Muito embora, dependendo da energia inicial, fótons possam percorrer algumas centenas de Angstroms (Å) no interior do material, o

mesmo não ocorre para os elétrons emergentes devido ao seu pequeno livre caminho médio.

Uma vez que em fotoemissão temos acesso a informações através da coleta de elétrons, podemos inferir a respeito de sua respectiva energia. Formalmente, o processo de fotoemissão pode ser compreendido pelo modelo dos 3 passos.²⁰ De acordo a este modelo, a fotoemissão pode ser tratada como uma sequência de três processos independentes: (i) a excitação de um elétron; (ii) o seu transporte através do sólido, incluindo a possibilidade de espalhamento inelástico por outros elétrons e; (iii) a emissão através da superfície do sólido. Uma visão artística de como os elétrons são excitados, dentro do átomo, é mostrada na Fig. 2.11.

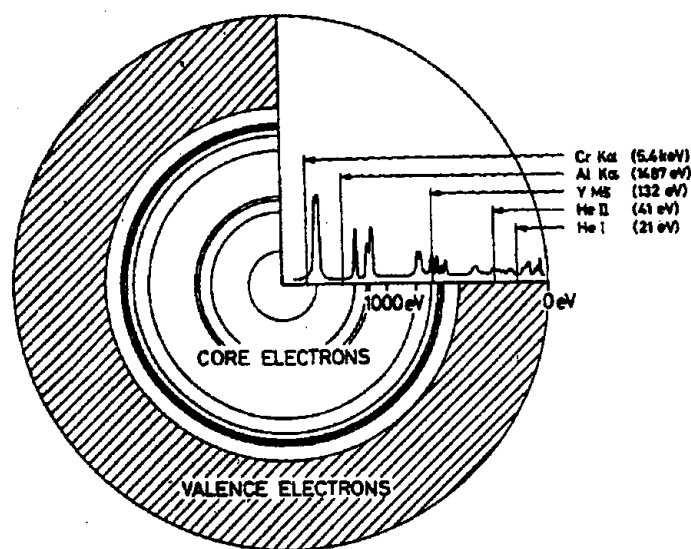


Figura 2.11- Visão artística do fenômeno de fotoemissão mediante a utilização de raios X com diferentes energias (Cr, Al, Y e He). Em fotoemissão, o átomo é considerado em duas regiões principais e distintas: região dos elétrons de caroço (mais fortemente ligados ao núcleo) e, região de elétrons de valência (compreendendo os elétrons mais externos e que participam de ligações químicas com outros átomos).

[‡] *TREOR 1.0*, P.E. Werner.

[§] *Dicvol 1.0*, D. Louer.

A distribuição de elétrons fotoemitidos em função da energia é uma combinação entre a distribuição de elétrons primários (que não sofreram colisão antes de serem emitidos) e a de elétrons secundários (elétrons submetidos a perdas energéticas após uma ou mais colisões).²¹ A distribuição de elétrons primários está sujeita ao modelo dos três passos e pode ser separada nas seguintes componentes: uma distribuição de elétrons fotoexcitados, uma função de transmissão e, uma função de escape.

Muito embora estudos de superfície forneçam informações relativas apenas às camadas mais externas do material, indiscutivelmente eles podem contribuir em muito no entendimento de novos materiais. Sob o ponto de vista microscópico, a análise dos níveis de caroço, por exemplo, resulta em interessantes detalhes do ambiente atômico de um dado sólido, tal como o papel desempenhado por átomos vizinhos e correspondente influência nas propriedades macroscópicas (comportamento óptico, características elétricas, etc.).

Mudanças no ambiente químico de um átomo qualquer envolve um novo arranjo espacial em suas cargas de valência, além de um potencial diferente criado pelas cargas nucleares e eletrônicas em todos os outros átomos do composto, dando origem ao chamado deslocamento químico (*chemical shift*). O estudo dos deslocamentos químicos pode ser dividido em dois grupos principais: (a) aqueles com fins de identificação de um ambiente químico, por meio de comparação entre energias de ligação e, (b) aqueles procurando por um entendimento detalhado dos fatores que governam o deslocamento químico bem como o tipo de informação contida neste fenômeno.

O ambiente químico local é decisivo na energia de ligação final dos níveis de caroço. Ambientes químicos locais são determinados essencialmente pela composição local e pela ordem de curto alcance de um dado átomo, isto é, pela natureza dos primeiros vizinhos (simetria dos orbitais das ligações químicas e, ângulos e forças de ligação

característicos). Sendo assim, a estrutura atômica, ordenada ou não, também deve ser considerada, uma vez que, flutuações no potencial eletrostático podem ser responsáveis por alargamentos no sinal dos níveis de caroço. A resolução experimental, incluindo as principais características da fonte de fótons e do analisador de elétrons devem também ser observadas. As medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Pesquisas Fotovoltáicas (UNICAMP) em um sistema de *UHV* (ultra alto vácuo) utilizando-se uma fonte de *Al K α* (energia dos fótons igual a 1486.6eV).

2.3.10 Espectroscopia Auger

Assim como na técnica de XPS, em espectroscopia Auger a base desta análise reside na medida do espectro de energia dos elétrons emitidos. Esta técnica é comumente empregada na determinação de estados químicos e concentração dos átomos em compostos. O efeito Auger é a relaxação de um átomo ionizado por um processo não-radiativo. Quando o elétron é ejetado de uma camada interna do átomo a vacância resultante é preenchida por um elétron de uma camada mais externa. Um diagrama esquemático da produção de elétrons Auger é apresentado na Fig. 2.12.

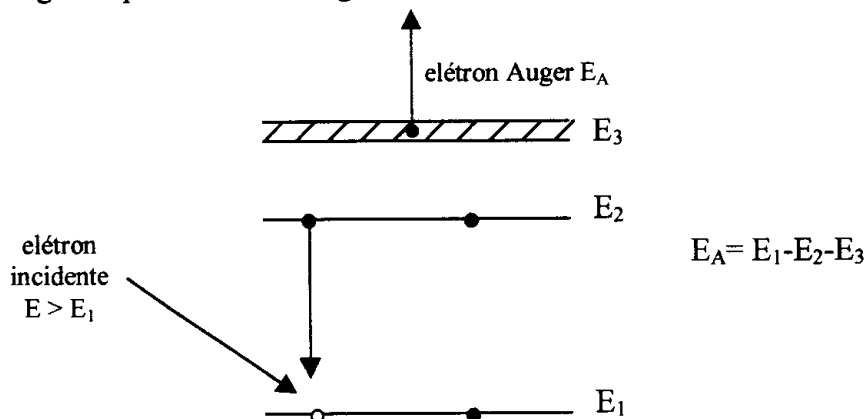


Figura 2.12- Diagrama esquemático da produção de elétrons Auger. Nesta figura temos que um feixe de elétron incide sobre um elétron no estado E_1 . Com a ejeção do elétron da camada E_1 há a ocupação da vacância por um elétron da camada mais externa E_2 . A energia liberada neste processo é transferida para um elétron mais externo (elétron Auger- E_3) o qual ejeta da amostra com energia E_A .

Transições Auger são típicas para cada elemento. A energia dos elétrons Auger para a maioria dos elementos encontra-se tabelada em *Handbooks* específicos. A análise de elétrons Auger para baixas energias, contudo, é relativamente difícil devido ao fato que, muitos elementos apresentam picos nesta região. Outras complicações na análise dos elétrons Auger são devidas ao deslocamento químico resultante da ligação atômica. A análise dos deslocamentos químicos é análoga à que ocorre em medidas de XPS.

2.3.11 Micro-análise (EDX)

Mediante a técnica de micro-análise pode-se detectar e quantificar, raios X emitidos pela superfície de uma amostra em função da interação com um feixe de elétrons, possibilitando a quantificação dos átomos que a compõem. O princípio da técnica reside na detecção eficiente e na discriminação dos raios X emitidos de uma espécie submetida a um feixe de elétrons com alta energia. Medidas de EDX são usualmente realizadas em equipamentos comerciais, sendo que em nosso trabalho usamos o sistema DSM 960 ZEISS. Uma limitação do sistema utilizado é a incapacidade de detectar elementos mais leves que o Mg (em função do detector utilizado), como consequência, não foi possível determinar a quantidade de oxigênio em nossas amostras.

Capítulo 3

Fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$

3.1 Introdução

Cristais de ortovanadato de cálcio, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ foram sintetizados pela primeira vez por Brixner *et al.*, em 1964.²² Dentre suas principais características podemos mencionar a existência de propriedades ferroelétricas a altas temperaturas e transição de fase em $\sim 1380^\circ\text{C}$.²³ Apresentam ainda: alta transparência, índice de refração próximo a 1.8 (similar àquele reportado para a matriz laser Al_2O_3), alto limiar para danos térmicos e, pequeno coeficiente não-linear,²⁴ características que os tornam atraentes para aplicações como meio *laser* ativo quando dopados com íons terras-raras ou metais de transição. A primeira tentativa para a utilização de cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ na confecção de *lasers* foi feita por Brixner e Fournoy,⁷ mediante a dopagem com Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} e a emissão *laser* foi observada apenas para o $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ quando dopado com Nd^{3+} . Estudos posteriores em cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ dopados com Sm^{3+} demonstraram que este íon apresenta pequena intensidade de luminescência e bandas de emissão relativamente largas.²⁵

Em função de seu potencial tecnológico, neste trabalho de tese foi realizado o estudo das propriedades de cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ preparados pelo método de LHPG e dopados com o íon Er^{3+} . Não apenas as propriedades do Er^{3+} nesta matriz foram investigadas mas, principalmente, a influência exercida por uma atmosfera de O_2 durante o

crescimento das fibras. As técnicas de caracterização utilizadas compreenderam medidas de composição (EDX e XPS); técnicas de espectroscopia óptica (absorção, fotoluminescência, tempo de vida, espalhamento Raman) e, difração de raios X. Detalhes das montagens experimentais e equipamentos utilizados foram apresentados no *Capítulo 2*.

3.2 Estrutura Cristalina

O cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ é isoestrutural ao $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e sua estrutura foi determinada por Gopal e Calvo²⁶ como sendo romboédrica (ou trigonal). Consiste de 7 unidades $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ perfazendo um total de 91 átomos por célula unitária. O $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ pertence ao grupo espacial $R3c$, com parâmetros de rede $a = 14.124\text{Å}$ e $\alpha = 44.96^\circ$, na representação romboédrica, ou $a = 10.809\text{Å}$ e $c = 38.028\text{Å}$, quando na representação hexagonal. Embora não correspondam à mesma estrutura, as ligações do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ podem ser comparadas às ligações do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$.²⁷ As ligações atômicas do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ são distorcidas em relação às ligações do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$. Uma comparação visual entre estas duas estruturas cristalinas pode ser feita através da Fig. 3.1, onde são apresentadas as ligações efetuadas pelos átomos de Ba no cristal $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ e as ligações equivalentes para os átomos de Ca no cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

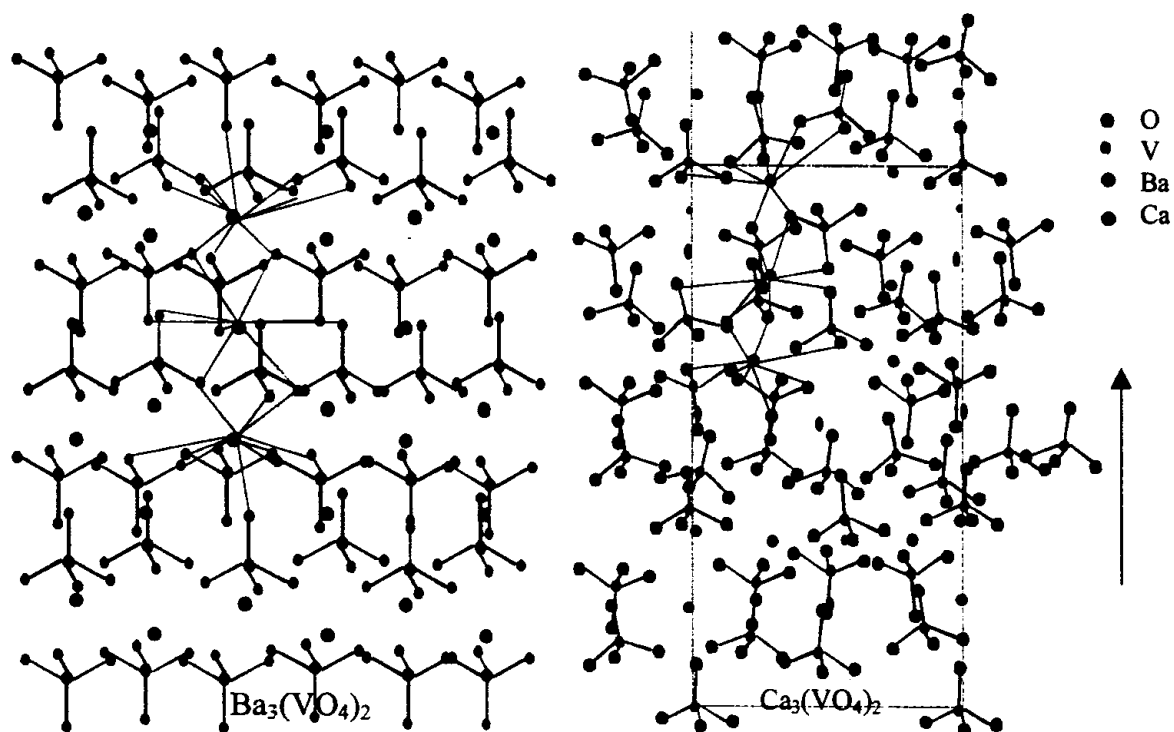


Figura 3.1- Representação da estrutura dos cristais $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ (esquerda) e $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. As ligações Ba-O e Ca-O são mostradas de forma explícita apenas para as ligações equivalentes nos dois cristais enquanto as ligações V-O no tetraedro VO_4 são mostradas de forma repetida por toda a rede. Note que as ligações apresentadas para o $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ se repetem por toda a estrutura cristalina, o que não ocorre para a estrutura do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. A seta indica a direção [001].

A estrutura do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ (Fig. 3-1) pode ser expressa como camadas de grupos VO_4 ao longo da direção [001] associada a outra camada de grupos VO_4 ao longo da direção $[\bar{0}01]$. Desta maneira, apresentam a seqüência $\text{VO}_4\text{-BaO}_{10}\text{-BaO}_{12}\text{-BaO}_{10}\text{-VO}_4$, com poliedros adjacentes compartilhando átomos de oxigênio. Esta seqüência atômica é repetida ao longo de toda a estrutura cristalina de forma a existirem apenas duas diferentes posições ocupadas pelos átomos de Ba. No cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ os átomos de Ca não conseguem coordenar um número tão grande de átomos de oxigênio quanto os átomos de Ba, sendo que a seqüência atômica correspondente àquelas apresentadas na estrutura do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ é composta da seguinte forma: $\text{VO}_4\text{-CaO}_7\text{-CaO}_8\text{-CaO}_8\text{-VO}_4$. Esta, por sua vez,

é uma versão distorcida da sequência Ba/VO₄, com ligações Ca-O perdidas. Vale ressaltar que, nesta sequência, os átomos de Ca encontram-se em diferentes posições em relação à sua vizinhança atômica. Os grupos VO₄ no Ca₃(VO₄)₂ são interrompidos e não há ligações V-O paralelas à direção [001]. O resultado desta distorção no Ca₃(VO₄)₂, em relação a estrutura do Ba₃(VO₄)₂, é a perda de um grupo VO₄ e de 1 ½ íon de Ca; além da ocupação apenas parcial de alguns átomos de Ca na rede.

Na estrutura Ba₃(VO₄)₂ temos íons de Ba que se encontram ligados a 12 átomos de O, através de ligações com 6 tetraedros VO₄ e, átomos de Ba que efetuam 10 ligações do tipo Ba-O através de ligações com 7 tetraedros VO₄. Nesta estrutura, todos os átomos de V ocupam posições equivalentes. No caso da estrutura Ca₃(VO₄)₂, os átomos de Ca ocupam cinco posições diferentes na célula unitária, e os átomos de V ocupam três posições equivalentes. Além disto, a distorção na rede afeta as posições dos átomos de oxigênio no cristal Ca₃(VO₄)₂, que assumem dez posições distintas na estrutura cristalina. Uma representação da estrutura do Ca₃(VO₄)₂ na forma trigonal é apresentada na Fig. 3.2.

A estrutura do cristal Ca₃(VO₄)₂ pode ser descrita em termos de poliedros de Ca, os quais podem ser coordenados por 6, 7 ou 8 átomos de oxigênio, dependendo da posição ocupada por estes átomos na célula unitária. Nas Fig. 3.2 (b), (c), (d) e (e) ilustram-se as ligações dos átomos de *Ca1*, *Ca2*, *Ca3* e *Ca4* com os átomos de oxigênio. Os átomos *Ca5* podem ser observados na Fig. 3.2 (a). O número de ligações *Ca5-O* são seis, e a posição ocupada por este átomo na rede pertence ao tetraedro VO₄ na estrutura do Ba₃(VO₄)₂ (ver Fig. 3.1). O comprimento das ligações Ca-O situa-se entre 2 a 3Å.

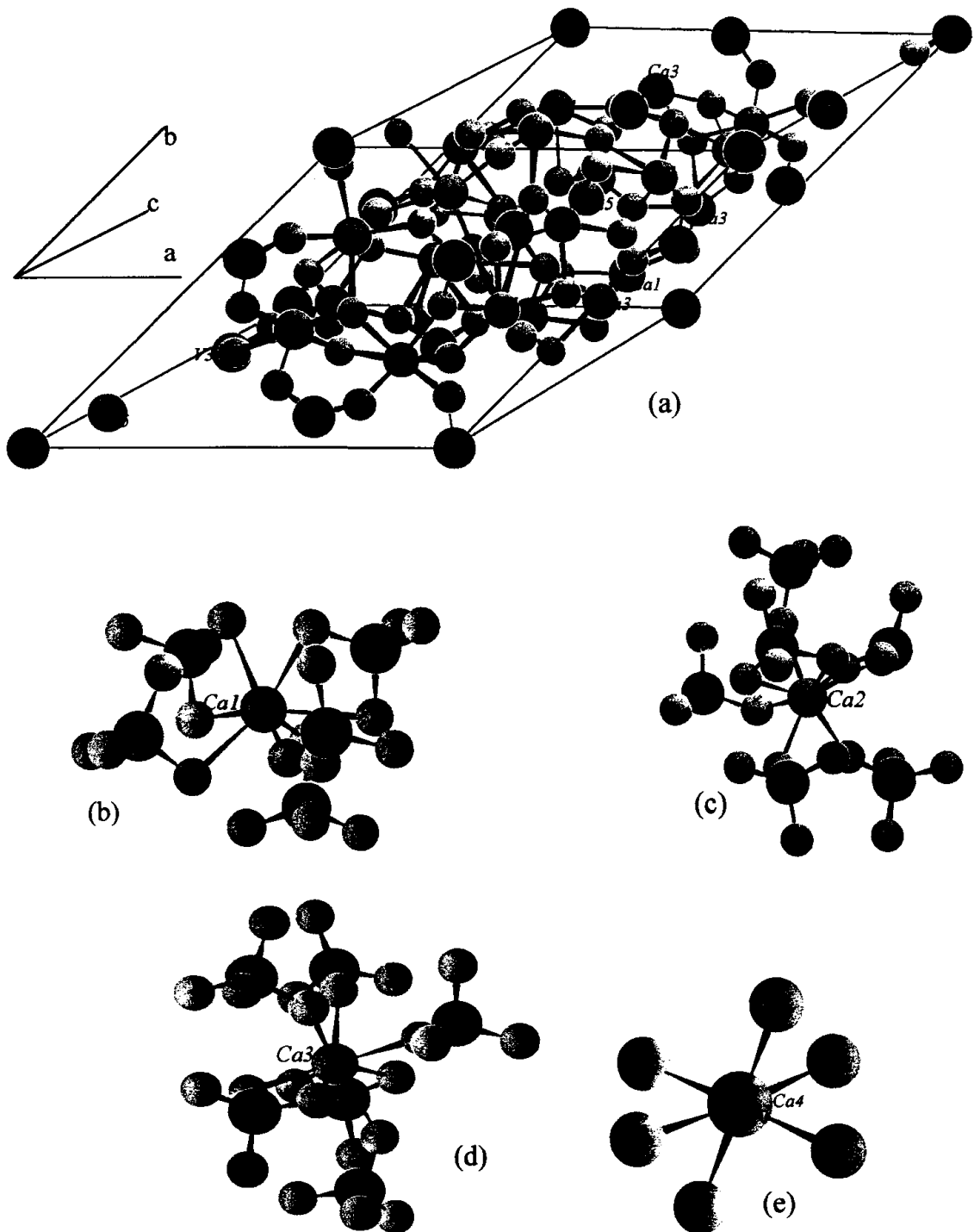


Figura 3.2- (a) Representação esquemática da célula unitária trigonal do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, na direção [100], a partir das coordenadas reportadas por Gopal e Calvo.²⁶ Os átomos de Ca e de V foram numerados para melhor visualização das posições ocupadas. As Figuras 3.2(b), (c), (d) e (e) ilustram detalhes das ligações *Ca1*, *Ca2*, *Ca3* e *Ca4* com os átomos de oxigênio.

No cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, os tetraedros V1O_4 localizam-se nos vértices e no centro da célula unitária com duas diferentes ligações V-O, enquanto que os tetraedros V2O_4 e V3O_4 estão localizados nas demais posições na rede cristalina. Os átomos de V estão ligados a três diferentes átomos de oxigênio e suas ligações lineares e angulares estão listadas na Tabela 3.1 e Tabela 3.2, respectivamente.

Tabela 3.1- Ligações atômicas lineares V-O no cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Note as diferentes ligações dos átomos de V com os átomos de O nas dez diferentes posições ocupadas por este átomo na estrutura. O número de ligações químicas está indicado na segunda coluna.

Ligação	Nº de ligações	Distância interatômica (Å)
<i>V1-O10</i>	1	1.67
<i>V1-O9</i>	3	1.70
<i>V2-O1</i>	1	1.68
<i>V2-O2</i>	1	1.69
<i>V2-O3</i>	1	1.71
<i>V2-O4</i>	1	1.72
<i>V3-O8</i>	1	1.70
<i>V3-O5</i>	1	1.69
<i>V3-O6</i>	1	1.69
<i>V3-O7</i>	1	1.70

Tabela 3.2- Ligações angulares O-V-O no cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Devido as diferentes ligações V-O, teremos 14 diferentes ângulos entre estes átomos.

Ligação atômica	Ângulo	Ligação atômica	Ângulo
<i>O10-V1-O9</i>	106.9°	-	-
<i>O9-V1-O9</i>	111.9°	-	-
<i>O1-V2-O2</i>	114.3°	<i>O2-V2-O3</i>	118.2°
<i>O1-V2-O3</i>	103.8°	<i>O2-V2-O4</i>	105.0°
<i>O1-V2-O4</i>	113.6°	<i>O3-V2-O4</i>	101.5°
<i>O8-V3-O5</i>	106.6°	<i>O5-V3-O6</i>	118.7°
<i>O8-V3-O6</i>	106.1°	<i>O5-V3-O7</i>	108.9°
<i>O8-V3-O7</i>	111.1°	<i>O6-V3-O7</i>	105.4°

3.3 Resultados e Discussão

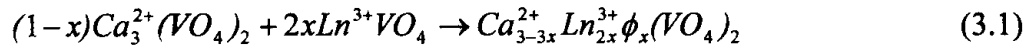
3.3.1 Composição

a- EDX- Energy Dispersive X-Ray Analysis

Fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ foram obtidas a partir do método LHPG conforme descrito no *Capítulo 2*. As fibras cristalinas, puras ou dopadas com 1at % de Er, foram crescidas sob diferentes pressões de O_2 e em ar (pressão ambiente). Após o preparo, suas respectivas composições foram determinadas por análise de EDX e os principais resultados estão apresentadas na Tabela 3.3. Nestas medidas, é importante salientar que, desde que o EDX não determina a concentração de oxigênio, as concentrações atômicas de V e de Ca foram normalizadas a 100%.

Através dos valores apresentados na Tabela 3.3, podemos observar que a concentração de V, permanece praticamente inalterada para as diversas fibras, independentemente destas serem, ou não, dopadas. Com relação à concentração atômica de

Ca na amostra, temos que a introdução de átomos de Er na estrutura diminui a sua concentração. Esta redução em [Ca] pela introdução de átomos de Er é um indicativo que os íons Er^{3+} entram na rede em substituição aos átomos de Ca^{2+} segundo o seguinte esquema de compensação de cargas:⁷



onde Ln se refere ao terra-rara considerado e ϕ indica a vacância.

Tabela 3.3- Composição obtida por EDX das fibras de $Ca_3(VO_4)_2$. Na primeira coluna tem-se a identificação utilizada no texto para as diversas fibras, na segunda coluna estão listadas as pressões de O_2 empregadas no crescimento das fibras. Por **ar** representamos as fibras crescidas à pressão ambiente. A espessura das fibras é apresentada na última coluna.

Fibra	Pressão (MPa)	[Ca] (at.%)	[V] (at.%)	[Er] (at.%)	Espessura (mm)
Puras					
CVOAr	ar	58.1	41.9	-	0.36
CVO4	0.4	58.4	41.6	-	0.38
CVO7	0.7	58.3	41.7	-	0.37
CVO10	1.0	58.3	41.7	-	0.32
CVO12	1.25	58.3	41.7	-	0.28
Dopadas					
CVOEAr	ar	57.1	41.9	1.0	0.33
CVOE4	0.4	57.3	41.7	1.0	0.38
CVOE7	0.7	57.3	41.7	1.0	0.40
CVOE10	1.0	57.5	41.7	0.8	0.42
CVOE12	1.25	57.4	41.7	0.9	0.44

b- XPS- X-ray Photoelectron Spectroscopy

Tendo-se em conta as limitações nas análises de composição feitas por EDX (o equipamento utilizado não consegue detectar elementos mais leves que o Mg), utilizamos a técnica de XPS na tentativa de determinar a composição de oxigênio presente nas fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Vale a pena ressaltar que as medidas de XPS são restritas apenas à superfície das fibras, fornecendo informações relativas a uma profundidade de aproximadamente 50Å.

Espectros de XPS (*ex-situ*) para o $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ foram obtidos usando a linha $K\alpha$ do Al (1486.6eV), sob condições de ultra alto vácuo (UHV). Devido às dimensões reduzidas das fibras (~1mm x 5mm), foi utilizada uma “barquinha” de grafite ultra-puro como porta-amostras que também se prestou para a manipulação das fibras na câmara de análise. Um espectro completo de XPS (0-1280eV) é apresentado na Fig. 3.3, para uma fibra cristalina de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ [CVOE10] e para a barquinha de grafite [Cref].

As estruturas observadas no espectro de XPS para a “barquinha” de grafite (Cref) foram identificadas como sendo devidas aos níveis 1s do carbono e 1s do oxigênio livre. Os níveis associados ao Ca, V e O, observados para a fibra CVOE10, estão listados na Tabela 3.4 e foram determinados a partir das Fig. 3.3 e 3.4, em conjunto com tabelas de XPS para compostos baseados em Ca. Na Fig. 3.3, além das emissões XPS para os átomos de Ca, V, O e C também foram observadas outras estruturas, relacionadas a transições Auger envolvendo os átomos de Ca, V e O. Dada sua baixa concentração (< 1at.%), não foram detectadas contribuições devidas ao Er nestes espectros.

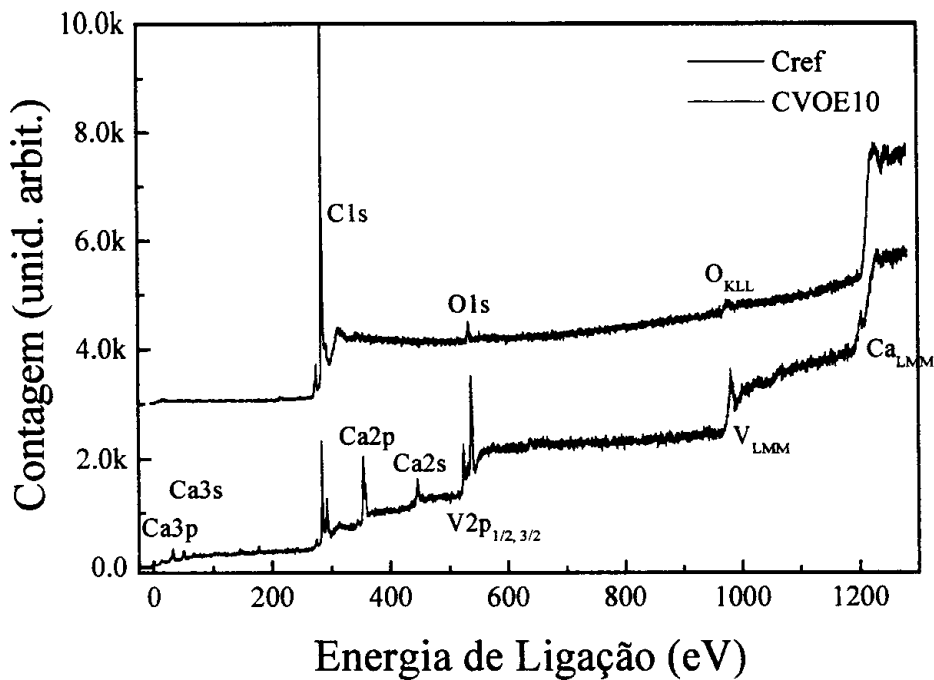


Figura 3.3- Espectros de XPS para a fibra CVOE10 e para a “barquinha” de grafite (Cref). Em detalhe, os níveis de caroço do Ca (3p, 3s, 2p e 2s), V(2p), O (1s) e o C (1s) da “barquinha” de grafite. Também podemos observar transições Auger para o Ca (LMM), V (LMM) e O (KLL). Estes espectros foram obtidos com uma resolução de ~1.2eV. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização.

Tabela 3.4- Energias de ligação associadas aos níveis de caroço para os átomos de Ca, V e O nas fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. A energia correspondente ao C 1s da “barquinha” de grafite é dada por 284.8eV. O valor associado à transição Auger, para o átomo de oxigênio, foi assinalado a partir do espectro do Cref (“barquinha”).

Átomo	Níveis de caroço (eV)					Auger (eV)		
	3p _{3/2,1/2}	3s	2p _{3/2}	2p _{1/2}	2s	1s	LMM	KLL
Ca	27.3	43	347	350.4	440	-	1196.2	-
V	-	-	517	524.4	-	-	984.7	-
O	-	-	-	-	-	529.8	-	973.5

Para uma determinação mais precisa dos níveis de caroço (posição e intensidade relativa), foram realizadas medidas de XPS com maior resolução (passo em energia 0.2eV) na região entre 320 e 570eV. Estes espectros são mostrados na Fig. 3.4 para as fibras CVOE10 e CVOEAR. Para fins comparativos, também é mostrado o espectro de XPS referente à “barquinha” de grafite nesta região.

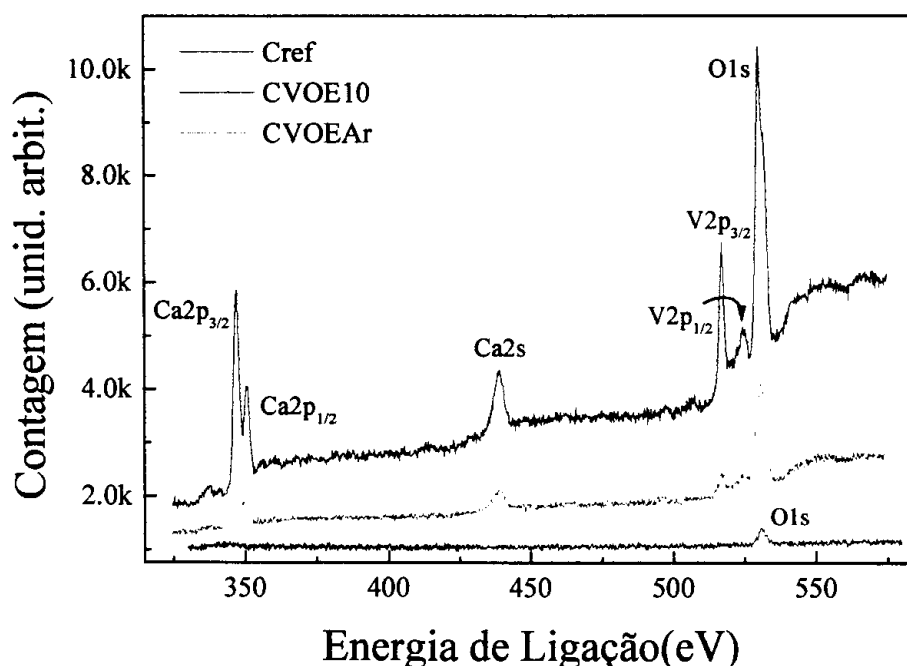


Figura 3.4- Espectro XPS, em alta resolução, obtido para fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Neste espectro é possível observar claramente a separação entre os níveis $\text{Ca}2p_{1/2}$ e $\text{Ca}2p_{3/2}$.

A partir dos espectros apresentados na Fig. 3.4, podemos verificar uma mudança expressiva na concentração relativa dos átomos constituintes do cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, para as fibras CVOEAR e CVOE10. Entretanto, para melhor avaliar as mudanças nas concentrações atômicas em função da pressão de O_2 , é necessário uma análise quantitativa para todas as amostras estudadas. Esta quantificação dos átomos de Ca, V e O foi feita de forma direta,

segundo procedimentos convencionais para a análise quantitativa de espectros de XPS. Inicialmente, foi obtida a intensidade I correspondente a determinados níveis de carvão (fazendo-se inclusive as devidas correções quanto a contribuições de fundo). Em seguida, obtivemos a concentração atômica C_A , de um dado elemento A através de:²⁸

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_n (I_n/S_n)} \quad (3.2)$$

onde I_n é a medida da intensidade de cada um dos elementos observados no espectro de XPS e, S_n é o fator de sensibilidade atômica relativa para cada transição. Os valores assim obtidos, para as concentrações atômicas das fibras estudadas, estão na Fig. 3.5.

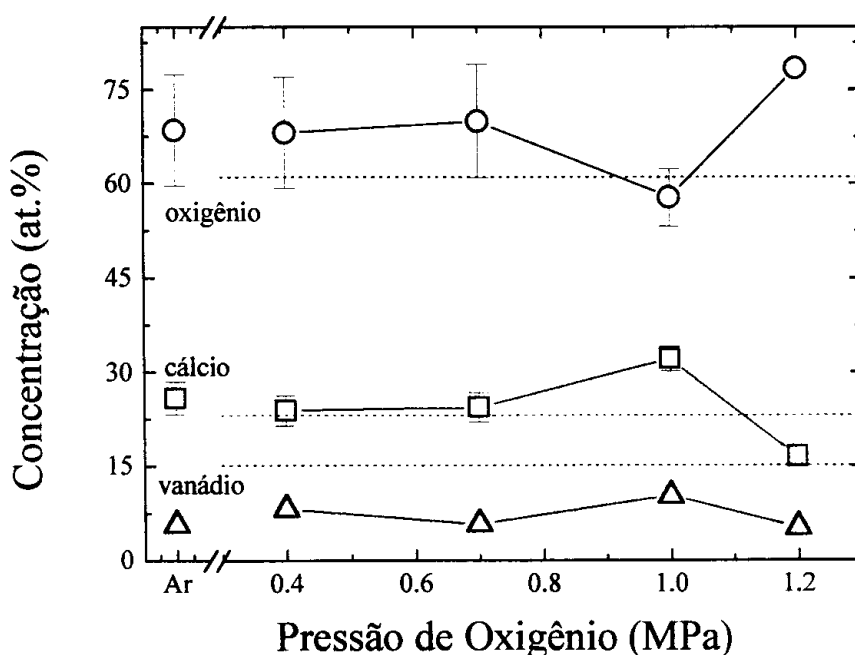


Figura 3.5- Concentração atômica dos átomos de O, Ca e V em fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ preparadas a diferentes pressões de O_2 . As linhas tracejadas indicam os valores de O, Ca e V, verificados em cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ estequiométricos. O erro na medida de oxigênio para a fibra CVOE12 e nas concentrações do V para todas as fibras é menor que o tamanho do ponto. Ar corresponde à fibra preparada à atmosfera ambiente.

Segundo a análise feita por XPS (Fig. 3.5) temos que, a fibra crescida a 1.0MPa (CVOE10), apresenta um comportamento singular em relação às demais. Com relação a [O], por exemplo, temos que, exceto pela fibra CVOE10, a quantidade de oxigênio presente nas fibras aumenta conforme aumentamos a pressão de O₂ durante o crescimento. Em relação aos átomos de V, verificamos o comportamento inverso: [V] diminui com o aumento da pressão de O₂ (exceto para a fibra preparada a 1.0MPa). A concentração de Ca é aproximadamente constante para as fibras CVOE4, CVOE7 e CVOEAr, tendo valor máximo para CVOE10 e valor mínimo para a fibra CVOE12. Os valores nominais para as diversas concentrações atômicas de Ca, V e O estão relacionadas na Tabela 3.5. Os valores correspondentes a um cristal estequiométrico também estão listados para comparação.

Tabela 3.5- Concentrações atômicas obtidas a partir da análise por XPS para fibras de Ca₃(VO₄)₂. Os valores esperados para um cristal estequiométrico também estão indicados. Não foi observada qualquer transição referente ao átomo de Er nas fibras analisadas.

Fibra	[Ca] (at.%)	[V] (at.%)	[O] (at.%)
CVOEAr	25.8 ± 2.6	5.7 ± 0.9	68.5 ± 8.9
CVOE4	23.8 ± 2.4	8.1 ± 1.2	68.1 ± 8.9
CVOE7	24.4 ± 2.4	5.7 ± 0.9	70.0 ± 9.1
CVOE10	32.1 ± 1.9	10.2 ± 1.0	57.7 ± 4.6
CVOE12	16.5 ± 1.7	5.2 ± 0.8	78.4 ± 1.1
estequiométrico	23.1	15.4	61.5

De acordo à Tabela 3.5 vemos que, a concentração de Ca apresentada pelas fibras CVOEAr, CVOE4 e CVOE7 é aproximadamente igual àquela esperada para um cristal estequiométrico. A fibra CVOE10, no entanto, apresenta um excesso de Ca de $\sim 9at.\%$ e a fibra CVOE12 apresenta uma deficiência de Ca de $\sim 7at.\%$. Para a concentração de V há uma quantidade menor que a esperada para todas as fibras, sendo esta deficiência de até $\sim 9at.\%$ para a fibra CVOE12. Com relação à concentração de oxigênio, temos um maior valor para a fibra CVOE12, ou seja, $17at.\%$ acima do esperado. Para as demais fibras e, dentro da margem de erro experimental, temos uma concentração de oxigênio próxima ao valor estequiométrico.

Comparando os valores de concentração obtidos através das técnicas de EDX e de XPS (Tabelas 3.3 e 3.5, respectivamente) ocorre que, de acordo com o observado por EDX, não temos variação na concentração dos átomos de Ca e V. Entretanto, tal resultado não é confirmado pelas medidas de XPS onde é observada uma variação expressiva com a pressão de O_2 . Como as medidas de EDX não levam em consideração a quantidade de oxigênio presente nas amostras e, as medidas de XPS são relativas à superfície das amostras, medidas de concentração por outras técnicas podem ser de grande utilidade na elucidação da composição real da fibras de $Ca_3(VO_4)_2$.

Para este propósito utilizamos a espectroscopia Auger, muito embora ainda seja uma técnica para caracterização de superfícies. Neste último caso, procedemos à remoção da camada mais externa das fibras (com um feixe de íons de argônio) de modo a minimizar os efeitos devidos à “contaminação” *ex-situ*. Através deste procedimento verificamos que a razão entre as concentrações de átomos de Ca por átomos de oxigênio é praticamente constante para todas as fibras estudadas.

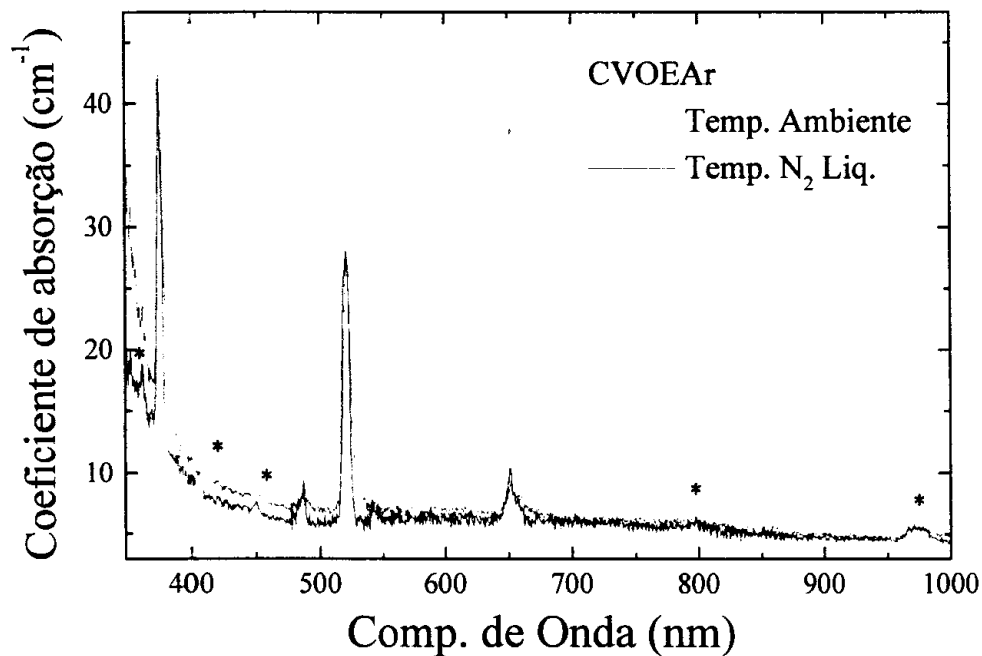


Figura 3.7- Espectro de absorção para a fibra CVOEAr para as temperaturas ambiente e N₂ líquido. Os símbolos * referem-se a transições não observadas na Fig. 3.6 e que estão relacionadas às transições $^4I_{15/2} \rightarrow ^2K_{15/2}$ (363nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{9/2}$ (407.5nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ (451nm); $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ (798.5nm) e; $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (~ 980nm).

Os valores do *gap* óptico para as fibras de Ca₃(VO₄)₂ foram determinados a partir dos espectros de absorção (Fig. 3.6), utilizando-se para isto o método de Tauc (descrito no *Capítulo 2*). Os valores obtidos por este método estão relacionados na Tabela 3.6. juntamente com os valores de índice de refração e coeficiente de absorção para todas as amostras consideradas. Embora os valores de índice de refração tenham sido determinados em ~536nm, acreditamos que os mesmos não acarretam um erro grande no cálculo do *gap* de Tauc.

Tabela 3.6- Índice de refração (n), coeficiente de absorção em 700nm e gap E_g para fibras de $Ca_3(VO_4)_2$. Os valores do índice de refração foram calculados a partir do procedimento apresentado no Capítulo 2. O erro estimado nas medidas de índice de refração é de 0.04 e em E_g de ~ 0.1 eV.

Fibra	n (@536nm)	α (cm^{-1})	E_g (eV)
Puras			
CVOAr	1.75	6.10	3.25
CVO4	1.85	37.80	-
CVO7	2.08	20.25	3.14
CVO10	1.89	3.51	3.24
CVO12	1.96	3.82	3.28
Dopadas			
CVOEAr	1.90	12.66	3.13
CVOE4	2.01	12.81	3.12
CVOE7	2.16	11.97	3.09
CVOE10	2.11	10.45	3.13
CVOE12	2.18	10.48	3.15

Os valores do índice de refração, coeficiente de absorção e gap óptico, claramente são governados pela pressão de O_2 utilizada durante o crescimento das fibras. Estas mudanças com a pressão são um claro indicativo de mudanças estruturais nas fibras cristalinas. A inserção de Er^{3+} em substituição ao Ca nas fibras de $Ca_3(VO_4)_2$ pode ser um argumento para modificações observadas nas fibras dopadas, porém para o caso de fibras não-dopadas certamente estas mudanças são de caráter estrutural.

As mudanças mais expressivas para as fibras não-dopadas, estão relacionadas com os coeficientes de absorção apresentados pelas fibras CVO04 e CVO07, como visto na Fig. 3.6. O alto coeficiente de absorção apresentado por estas fibras pode ser atribuído a tensões devidas ao crescimento por LHPG e, também, a efeitos relacionados à pressão de O_2

durante o crescimento das amostras que podem causar deformações superficiais nas fibras. Este efeito pode ser visualizado através de micrografias SEM (*Scanning Electron Microscopy*), mostradas na Fig. 3.8, para a superfície das fibras dopadas, e não-dopadas, crescidas a pressão de 0.4MPa.



Figura 3.8- Análise da superfície da fibra CVO04 e CVOE04 através de SEM. A fibra não-dopada [Fig. 3.8(a)] apresenta defeitos superficiais (profundos) que estão associados às condições de crescimento e deformações na estrutura. A fibra dopada CVOE04 é mostrada na Fig. 3.8(b) e, apresenta uma superfície lisa com poucos defeitos aparentes.

b- Luminescência

Na Fig. 3.9 são apresentados espectros de luminescência à temperatura ambiente nas regiões de 500-700 e 800-1700nm, para fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ dopadas com Er^{3+} , crescidas em ar e sob pressões de O_2 de 0.7, 1.0 e 1.25MPa.

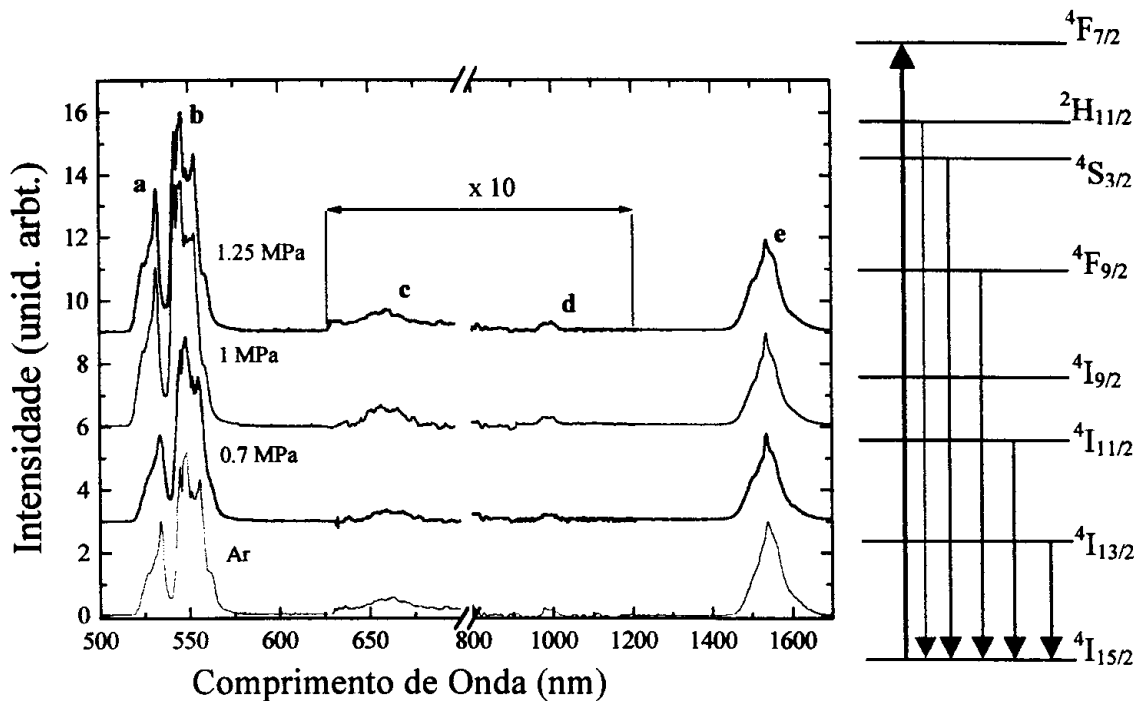


Figura 3.9- Curvas de fotoluminescência do Er^{3+} em fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Note que os espectros na região de 630-1200nm foram multiplicados por dez. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente mediante excitação com fótons de 488nm provenientes de um *laser* de Ar^+ . Os índices a, b, c, d e e correspondem a transições devidas ao íon Er^{3+} . As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização. As transições observadas para o Er^{3+} estão assinaladas no diagrama de energia.

As transições observadas na Fig. 3.9 foram identificadas de acordo com os níveis de energia do Er^{3+} como sendo: a ($^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em ~535nm; b ($^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em ~550nm; c ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em ~660nm; d ($^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em ~980nm e; e ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) em ~1540nm. As emissões observadas em ~660nm (~980nm) são muito fracas e os espectros na região de 625-700nm (800-1200nm) foram multiplicados por dez para melhor visualização. Embora todas as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ estudadas sejam cristalinas, as emissões observadas do íon Er^{3+} são mais largas que as relatadas em outros cristais. Uma possível razão pode estar relacionada à estrutura do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ que é conhecida como sendo distorcida e, na qual, os íons Ca^{2+} podem ocupar até cinco posições diferentes na célula unitária (Seção 3.2). Por

este motivo, a substituição dos íons Ca^{2+} por Er^{3+} na estrutura⁷ induz o alargamento das bandas de emissão. A determinação dos diferentes sítios do Er^{3+} nos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ pode ser feita através de medidas de fotoluminescência seletiva, entretanto este tópico não será explorado nesta dissertação.

De acordo à Fig. 3.9, enquanto as emissões no infravermelho (transições observadas em ~ 980 e $\sim 1540\text{nm}$) não apresentam mudanças expressivas com a pressão de O_2 (exceto para a fibra CVOE12 onde é observado um pequeno acréscimo na sua intensidade) o oposto aplica-se às transições em ~ 535 e 550nm . Em outras palavras, para maiores pressões de O_2 é observada uma maior intensidade de luminescência. Não só a emissão de luz é afetada, mas também o tempo de vida de algumas transições apresenta variações com a pressão de O_2 . Este comportamento é ilustrado na Fig. 3.10 onde são apresentados os valores do tempo de vida para os níveis do Er^{3+} nas fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. As intensidades de luminescência para alguns níveis do Er^{3+} também estão representadas nesta figura.

De acordo com a Fig. 3.10 a emissão no verde (550nm) é influenciada por aspectos estruturais, isto é, a intensidade de emissão aumenta com o aumento da pressão de O_2 . O tempo de vida para esta transição é extremamente pequeno ($\sim 2.4 \times 10^{-2}\text{ms}$) sendo praticamente constante para todas as fibras. Esta relativa “insensibilidade” de τ_{rad} com a pressão de O_2 durante o crescimento, observada para o nível $^4\text{S}_{3/2}$, pode ser devida ao grande erro na obtenção destes valores ou ainda a inibição de decaimento não radiativo a partir do nível $^4\text{S}_{3/2}$.

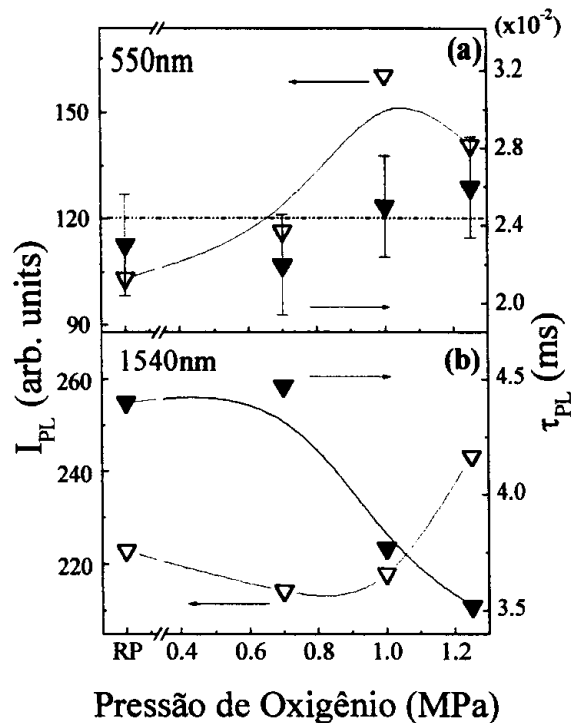


Figura 3.10- Intensidade de emissão e tempo de vida (τ) em função da pressão de O_2 para os comprimentos de onda em 550nm (a) e 1540nm (b). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As linhas são apenas guias para os olhos.

A emissão em 1540nm apresenta uma considerável mudança na intensidade apenas para a fibra crescida a 1.25MPa. O tempo de vida desta transição decresce à proporção que a pressão de O_2 aumenta. Vale ressaltar que a transição em 1540nm é feita a partir do primeiro nível excitado do Er^{3+} e, que este tempo de vida está sujeito aos tempos de vida de todos os demais níveis que para ele decaem.

A emissão de luz em função da temperatura usualmente apresenta interessantes características. Uma análise mais detalhada de certas transições a diferentes temperaturas pode ser muito útil na identificação dos diferentes mecanismos que governam a excitação dos íons Er^{3+} . A influência da vizinhança química dos íons Er^{3+} pode ser inferida a partir das medidas de luminescência em função da temperatura. Espectros de luminescência na

região de 520-570nm em função da temperatura são representados na Fig. 3.11 para duas fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ dopadas com Er^{3+} e crescidas na atmosfera ambiente e a 1.25MPa.

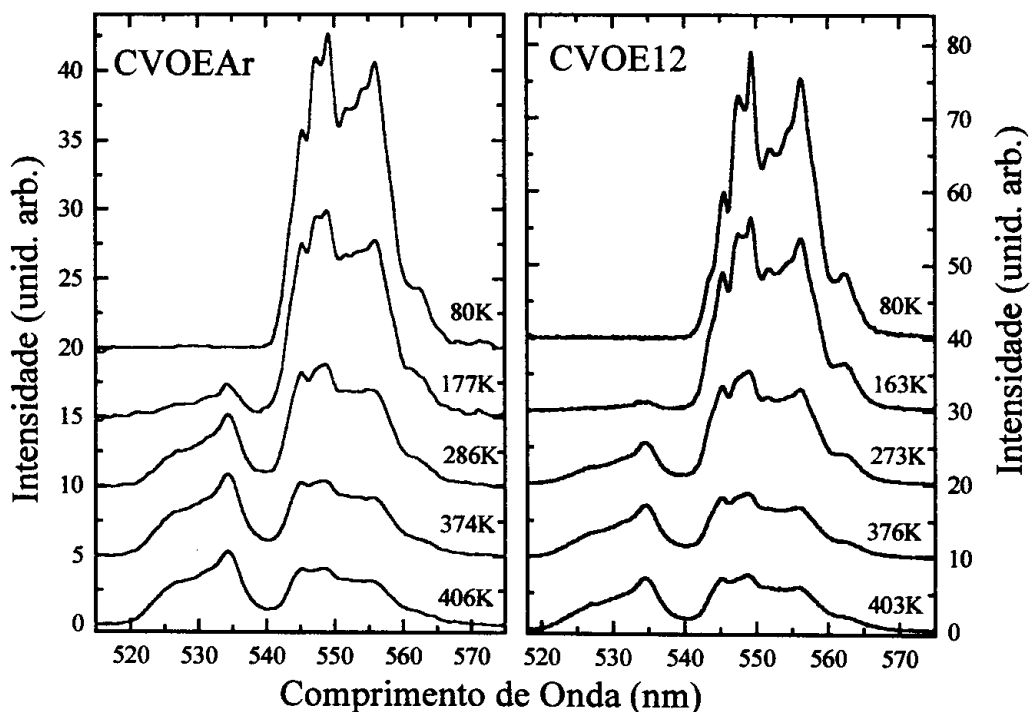


Figura 3.11- Fotoluminescência na região visível das fibras CVOEAr e CVOE12, em função da temperatura. As transições verificadas em ~535 e 550nm correspondem às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, respectivamente. Note as diferentes intensidades apresentadas por ambas as transições na faixa de temperatura que vai de ~400K até ~80K. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

De acordo ao observado na Fig. 3.11 as emissões $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ são claramente governadas por mecanismos dependentes da temperatura. Além disto, os efeitos térmicos são mais intensos para a fibra CVOEAr. O nível $^2\text{H}_{11/2}$ é conhecido por ser parcialmente ocupado por processos térmicos a partir do nível $^4\text{S}_{3/2}$.³⁰ Como consequência, qualquer variação na intensidade de emissão das transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$

apresenta contribuições devidas a efeitos da temperatura. Uma análise mais rigorosa dos espectros da Fig. 3.11 é apresentada na Fig. 3.12. Nesta figura é feita uma representação da razão entre a intensidade das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para as fibras CVOEAr, CVOE07 e CVOE12 pelo inverso das temperaturas analisadas.

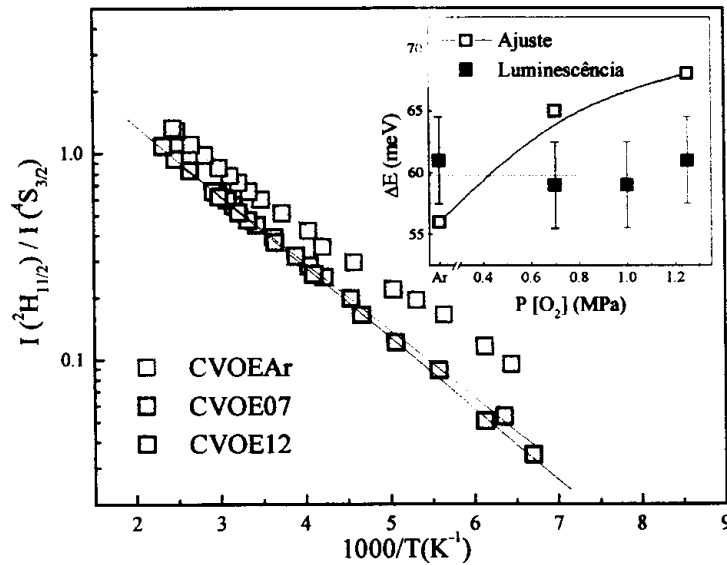


Figura 3.12- Razão entre as intensidades de fotoluminescência das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ pelo inverso da temperatura. Dados relativos às fibras CVOEAr, CVOE07 e CVOE12 são apresentados. Em detalhe temos os valores de energia ΔE obtidos para os espectros à temperatura ambiente e os valores de energia obtidos pelo ajuste dos pontos experimentais. Observe a diferença entre os valores de ΔE encontrados por um método sensível a estrutura e mecanismos de transferência (ajuste dos pontos experimentais da figura) e por uma medida visual a partir do espectro de emissão à temperatura ambiente (Fig. 3.11).

Todas as fibras apresentadas na Fig. 3.12 apresentam um comportamento similar, para o qual um ajuste matemático dos ponto experimentais nos permite obter a separação em energia ΔE entre os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ através da relação:

$$\frac{I({}^2H_{11/2})}{I({}^4S_{3/2})} = A \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right] \quad (3.3)$$

onde I e ΔE correspondem, respectivamente, à intensidade de luminescência e à separação em energia dos níveis considerados. A é uma constante que leva em consideração a degenerescência do nível, a taxa de emissão espontânea e a resposta do sistema de detecção. k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. No detalhe da Fig. 3.12 temos os valores entre os dois níveis considerados e verificamos, claramente, um aumento da separação entre os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ à proporção que aumentamos a pressão de O_2 . Os valores obtidos mediante a variação com a temperatura são muito mais sensíveis e, incluem detalhes associados a mecanismos de transferência de energia entre os níveis, bem como a estrutura atômica das fibras.

3.3 3 Espalhamento Raman

Em cristais iônicos complexos existem dois tipos de modos vibracionais distintos:^{31,32} (a) modos externos, os quais são vibrações de unidades rígidas, e (b) modos internos, que envolvem vibrações atômicas dos grupos iônicos que tem o centro de massa estacionário. Os modos vibracionais observados em cristais $Ca_3(VO_4)_2$ ³³ estão associados aos modos internos devido às vibrações $(VO_4)^{3-}$ que dominam o espectro Raman, tal como observados para cristais de $Ba_3(VO_4)_2$ e de $Sr_3(VO_4)_2$ que também apresentam este tipo de agrupamento.³⁴ Na Fig. 3.13 está representado o espectro Raman à temperatura ambiente, na faixa espectral de $50-1000cm^{-1}$, para as fibras cristalinas de $Ca_3(VO_4)_2$ crescidas em atmosfera ambiente (ar).

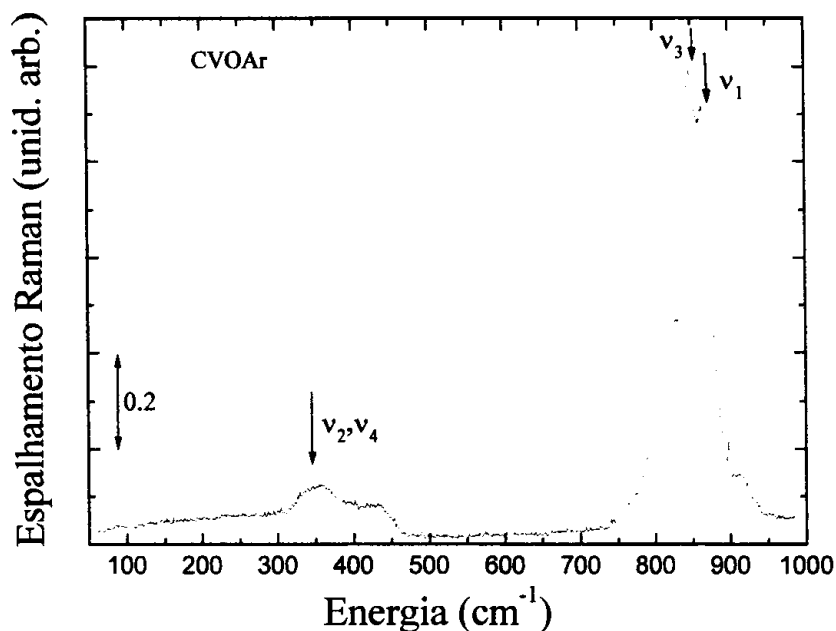


Figura 3.13- Espectro Raman à temperatura ambiente da fibra cristalina de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescida no ar. Os modos normais das frequências da unidade $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre estão indicadas por setas como ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 .

Além dos picos em $\sim 849\text{cm}^{-1}$ e em $\sim 865\text{cm}^{-1}$, que apresentam as maiores intensidades de espalhamento, pelo menos outras oito bandas distintas podem existir. As bandas localizadas na região de $50\text{-}300\text{cm}^{-1}$ podem ser relacionadas com os modos externos de vibração e as demais bandas são devidas a vibrações da unidade $(\text{VO}_4)^{3-}$. As posições e os tipos de vibração observadas serão discutidas a seguir, em conjunto com as vibrações dos tetraedros $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre e nos cristais de $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Os tetraedros $(\text{VO}_4)^{3-}$ isolados apresentam simetria T_d com modos vibracionais $T_d = A_1 + E + T_1 + 3T_2$, onde E e T representam os modos com degenerescências duplas e triplas, respectivamente. O modo T_1 , relativo a rotações livres, e um dos modos T_2 , que corresponde a translação rígida, apresentam frequência igual a zero. Os nove modos restantes apresentam frequências diferentes de zero e são decompostos como $A_1 + E + 2T_2$,

segundo as representações irredutíveis da simetria T_d .³² O modo pertencente a simetria A_1 corresponde ao modo de estiramento simétrico (ν_1) das ligações do grupamento V-O, e apresentam a maior intensidade de espalhamento Raman. Um dos modos T_2 , triplamente degenerado, corresponde ao modo de estiramento assimétrico (ν_3) também envolvendo movimentos do V. Enquanto os outros dois modos T_2 e o modo E correspondem a deformações do modo de balanço O-V-O do tetraedro ν_4 e ν_2 , respectivamente.

Os valores experimentais das frequências Raman obtidos para o tetraedro $(VO_4)^{3-}$ livre³⁵ são $\nu_1 = 874 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = \nu_4 = 345 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_3 = 855 \text{ cm}^{-1}$. Estas posições estão assinaladas por setas na Fig. 3.13. Quando colocadas na estrutura do cristal $Ca_3(VO_4)_2$ as unidades $(VO_4)^{3-}$ sofrem influências do campo cristalino que pode distorcer o tetraedro VO_4 , diminuindo a simetria e levantando a degenerescência dos modos. Também um outro efeito do campo cristalino é a mudança nas distâncias e ângulos entre átomos causando variações nas constantes de força e, conseqüentemente, deslocando em energia os modos do tetraedro.

Os tetraedros VO_4 quando livres possuem simetria T_d , porém quando passam a fazer parte da estrutura do $Ca_3(VO_4)_2$ (descrita na Seção 3.2) há uma redução na simetria e as unidades VO_4 passam a ocupar sítios com simetria C_1 e C_3 com conseqüente remoção de degenerescência. Os novos modos vibracionais para o VO_4 no sítio C_1 são $\nu_1 \rightarrow 2A_1 + 2A_2 + 4E$, $\nu_2 \rightarrow 4A_1 + 4A_2 + 8E$, $\nu_3 \rightarrow 6A_1 + 6A_2 + 12E$ e $\nu_4 \rightarrow 6A_1 + 6A_2 + 12E$ e para o sítio C_3 serão $\nu_1 \rightarrow A_1 + A_2$, $\nu_2 \rightarrow 2E$, $\nu_3 \rightarrow A_1 + A_2 + 2E$ e $\nu_4 \rightarrow A_1 + A_2 + 2E$. Os modos vibracionais para o tetraedro VO_4 livre e no $Ca_3(VO_4)_2$ são listados na Tabela 3.7. Também nesta Tabela são relacionadas frequências Raman assinaladas para a unidade VO_4 em

diferentes matrizes. Na Tabela 3.8 são apresentados os valores das frequências calculadas para o cristal de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ ³³ e os valores experimentais obtidos neste trabalho.

Tabela 3.7- Modos de vibração internos do tetraedro $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre e, nos cristais $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$, $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$.

	ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_3 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
$(\text{VO}_4)^{3-}$	874	345	855	345
$\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$	836	330	836 e 780	418 e 381
$\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$	854	430	854 e 782	396 e 328

Tabela 3.8- Modos de vibração calculados³³ e medidos através de espectroscopia Raman para o cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Os tipos de vibração foram assinalados de acordo com as vibrações do $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre. Para efeito de comparação, na última coluna são apresentados os modos vibracionais característicos (região que aparecem) para o cristal $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.³⁶ Os modos de vibração entre 300-450 cm^{-1} (ν_2 e ν_4) estão misturados aos modos de translação e rotação da unidade $(\text{VO}_4)^{3-}$.

ν_{exp} (cm^{-1})	ν_{calc} (cm^{-1})	vibração	$\nu[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ (cm^{-1})
912.5	912 (A)	$\nu_1 + \nu_3$	1005-1091 (ν_3)
865.2	871 (A), 866 (A)	$\nu_1 + \nu_3$	946-960 (ν_1)
848.8	848(A), 842(A)	$\nu_1 + \nu_3$	-
824.3	831(A)	$\nu_1 + \nu_3$	-
~790	819(A), 817(A), 810(A)	$\nu_1 + \nu_3$	-
756.7	762(A)	$\nu_1 + \nu_3$	-
436.6	406(A), 399-367	ν_4	631-547 (ν_4)
355.2	354(A), 352(A), 349(E)	ν_2	483-405 (ν_2)
338.4	342(A), 336 (A)	ν_2	-
235.2	-	Modos da rede	204-305
147.7	-	Modos da rede	170

As energias de vibração para os cristais com maior ordem estrutural, como no caso do cristais isoestruturais $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ e $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$ são facilmente identificados de acordo com os modos do tetraedro $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre sendo que, devido a ligação com outros átomos, estas vibrações de estiramento serão deslocadas para menores valores de energias, com o aumento da massa do átomo ligado ao tetraedro.

O átomo Ca pertence a mesma coluna da Tabela Periódica dos átomos Ba e Sr, porém, possui menor capacidade de coordenação quando comparada com o Ba e o Sr. Como consequência, a estrutura do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ é distorcida em relação a estrutura do $\text{Ba}_3(\text{VO}_4)_2$ ²⁷ e $\text{Sr}_3(\text{VO}_4)_2$,³⁷ o que torna difícil a determinação dos modos de vibração apenas pela comparação com os modos do tetraedro $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre.

A comparação do espectro Raman do cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ com o cristal isoestrutural $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ necessita de algumas considerações. As bandas de espalhamento Raman observadas para o $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (apresentadas na Tabela 3.8 e Fig. 3.13), dividem-se em três regiões distintas:

- i-* 750-950 cm^{-1} que corresponde aos modos de estiramento ν_1 e ν_3 ,
- ii-* 300-450 cm^{-1} onde estão localizados os modos de balanço ν_2 e ν_4 e os modos de rotação e translação da unidade $(\text{VO}_4)^{3-}$,
- iii-* região situada abaixo de 250 cm^{-1} referente aos modos de vibração da rede.

Os modos de vibração do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ são distribuídos em cinco grupos distintos relacionados às vibrações da unidade $(\text{PO}_4)^{3-}$: 946-970 cm^{-1} (ν_1), 405-483 cm^{-1} (ν_2), 1005-1091 cm^{-1} (ν_3) e 547-631 cm^{-1} (ν_4) e ainda, às vibrações da rede localizadas na região de 170-305 cm^{-1} . Estas diferenças entre o espectro vibracional do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e do $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ não são devidas apenas as diferenças nas massas atômicas do V (50.94 uma) e P (30.97

uma) mas, também, ao comprimento das ligações e distorções nos ângulos da unidade tetraédrica $(\text{PO}_4)^{3-}$ no $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ³⁸ quando comparadas com os das unidades $(\text{VO}_4)^{3-}$ no $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ (Tabela 3.2).

Espectros Raman à temperatura ambiente obtidos para fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ não-dopadas, crescidas em ar e, sob diferentes pressões de O_2 são apresentados na Fig. 3.14.

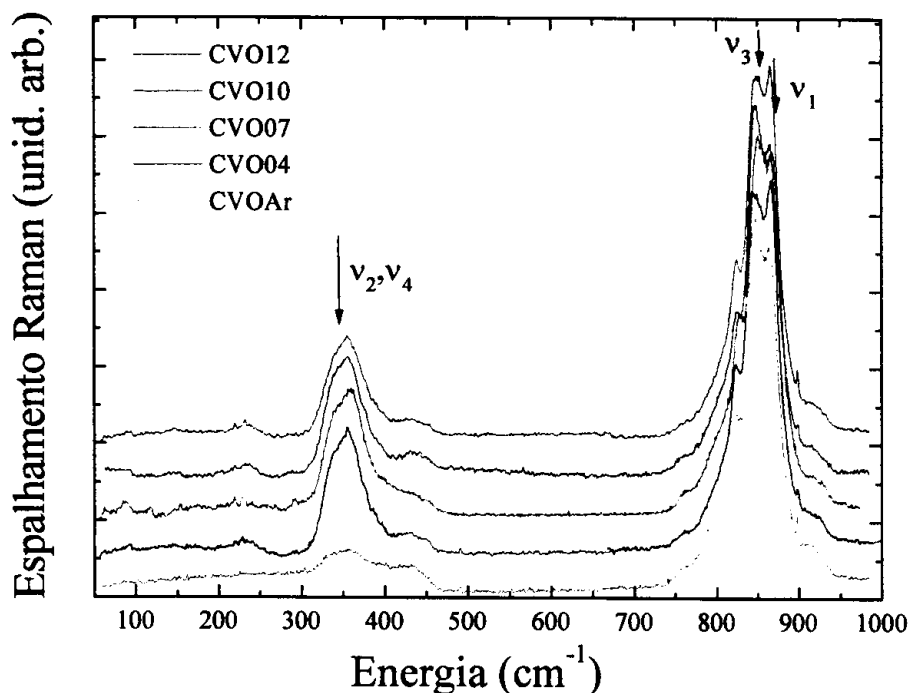


Figura 3.14- Espectros Raman à temperatura ambiente para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2 . Os espectros foram obtidos mediante excitação em 514.5nm de um *laser* de Ar^+ . As curvas foram normalizadas e deslocadas verticalmente para melhor visualização. As setas indicam as vibrações do tetraedro $(\text{VO}_4)^{3-}$ livre.

Através da Fig. 3.14, podemos observar que os modos de vibrações na região abaixo de 500cm^{-1} , para as fibras crescidas sob uma atmosfera de O_2 , são mais bem definidos e estreitos que aqueles observados para a fibra crescida em ar. Estas modificações nos espectros vibracionais estão relacionadas, provavelmente, com mudanças na célula unitária

das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Neste sentido, a presença de uma atmosfera de O_2 durante o crescimento das fibras altera o comprimento, os ângulos das ligações atômicas e, portanto, o espectro Raman.

Estas mudanças na estrutura do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ também podem ser verificadas nos espectros Raman pelos modos de vibração externos, localizados em energias inferiores a 300cm^{-1} os quais se tornam mais bem definidos quando crescidos em uma atmosfera controlada de O_2 .

Além das modificações com a pressão na configuração das bandas de vibração do $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, as vibrações observadas na Fig. 3.14 apresentam variação na intensidade relativa dos modos de balanço ($\sim 350\text{cm}^{-1}$) em relação aos modos de estiramento ($\sim 850\text{cm}^{-1}$). A razão entre estes dois modos está esquematizada na Figura 3.15.

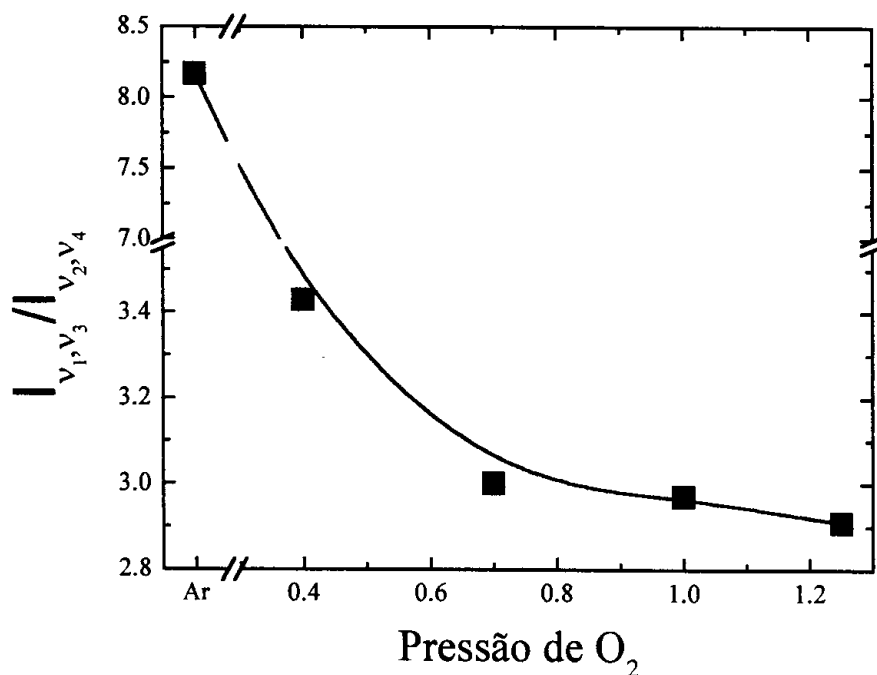


Figura 3. 15- Razão entre as intensidades dos modos de vibração de estiramento simétrico e anti-simétrico (v_1 e v_3), pelos modos de balanço (v_2 e v_4). Na figura acima, a linha serve apenas de guia para os olhos.

De acordo a Fig. 3.15 a razão entre os modos de estiramento e os modos de balanço diminui drasticamente conforme a atmosfera utilizada (de ambiente até 0.7 MPa de O₂), tornando-se praticamente constante para maiores pressões de O₂. Mediante a introdução desta atmosfera controlada de O₂ estamos alterando, de alguma forma, as estruturas das fibras de Ca₃(VO₄)₂ e, provocando mudanças nos tetraedros VO₄ distribuídos por toda a rede cristalina o que é refletido no espectro de vibração do cristal.

A razão entre os modos de estiramento e de balanço observada para as fibras de Ca₃(VO₄)₂ confirmam a dependência observada na separação entre os níveis ²H_{11/2} e ⁴S_{3/2} observada na Fig. 3.12, onde a menor separação em energia entre os dois níveis ocorre para a menor razão entre os modos Raman (fibra CVOAR).

3.3 4 Difração de Raios-X

Padrões de difração obtidos pelo método do pó, à temperatura ambiente, são apresentados na Fig. 3.16 para as fibras cristalinas de Ca₃(VO₄)₂ crescidas em ar e sob atmosferas de O₂ de 0.4, 0.7 e 1.0 MPa. Também nesta figura é incluído o padrão de raios X para o cristal de Ca₃(VO₄)₂ simulado no programa *Power Cell* a partir das coordenadas e parâmetros de rede reportados na literatura.²⁶

O número de picos observados se mantém praticamente constante, para todas as fibras, entretanto suas intensidades relativas variam de uma amostra para outra. As posições dos picos no espectro de difração para as fibras crescidas sob a atmosfera de O₂ são deslocadas em até ~ 0.2° com relação ao difratograma da fibra crescida em ar. Também, para a fibra CVOEAR, as posições das linhas do espectro de difração são perfeitamente coincidentes com aquelas assinaladas na literatura por Gopal e Calvo.²⁶

Apesar das diferenças observadas nos padrões de raios X apresentados para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, todas foram indexadas como pertencentes ao grupo espacial $R3c$ – o mesmo do cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ determinado anteriormente²⁶ – indicando não haver transição de fase em função da atmosfera de O_2 durante o crescimento, para esta região de pressão (ar – 1.0 MPa).

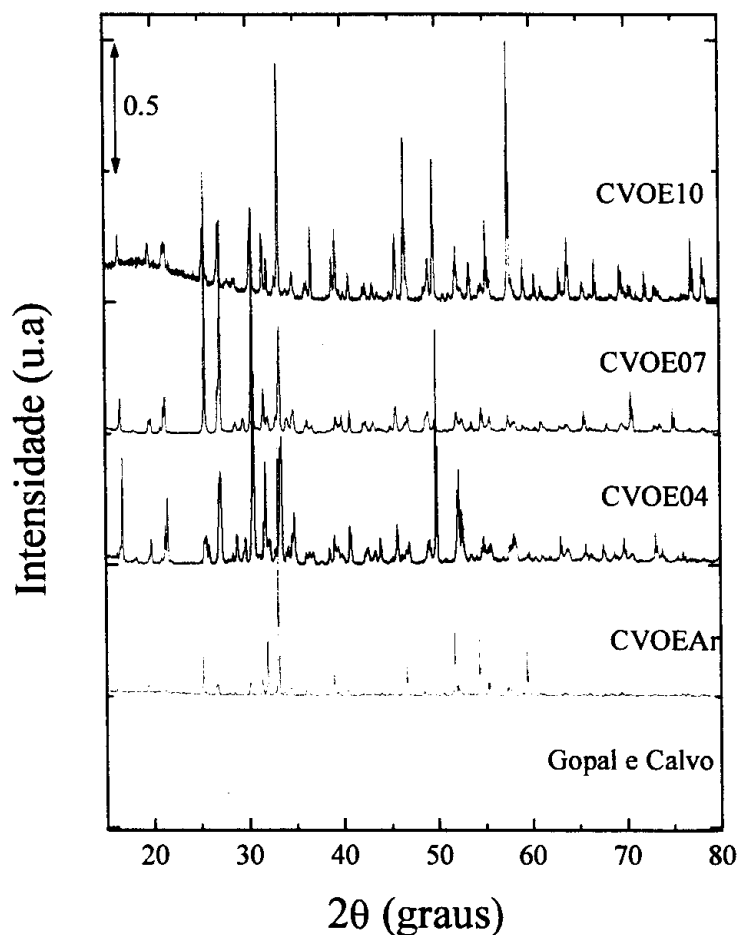


Figura 3.16- Padrões de raios X para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2 . Os padrões foram normalizados em relação ao pico mais intenso e deslocados verticalmente para melhor visualização. Na figura também está incluído o padrão de raios X de acordo com as coordenadas reportadas para o $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.²⁶ Todos os padrões de raios X apresentados foram obtidos pelo método do pó.

A partir dos padrões de raios X apresentados na Fig. 3.16 e, através do programa *DICVOL*, os padrões observados foram indexados e obtivemos os parâmetros de rede para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Os valores para os parâmetros de rede, bem como o volume da célula unitária, estão relacionados na Tabela 3.9 e Tabela 3.10 para as estruturas hexagonal e romboédrica, respectivamente. Os valores de a e α na configuração romboédrica, foram obtidos através da transformação dos parâmetros de rede da representação hexagonal por meio das Equações 2.8 e 2.9 (*Capítulo 2*).

Tabela 3.9- Parâmetros de rede à temperatura ambiente, considerando a célula unitária hexagonal, para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2 . Na última linha estão relacionados os parâmetros de rede para o $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ reportados anteriormente.

Amostra	a (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)
CVOEAr	10.833 ± 0.026	38.015 ± 0.016	3863.507
CVOE04	10.459 ± 0.215	38.547 ± 0.215	3652.039
CVOE07	10.766 ± 0.006	37.754 ± 0.043	3790.008
CVOE10	10.653 ± 0.125	47.041 ± 0.125	4623.382
Gopal e Calvo	10.811	38.025	3848.880

Tabela 3.10- Parâmetros de rede para a célula romboédrica, determinados para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ crescidas sob diferentes pressões de O_2 . Os valores reportados na literatura também estão contidos na tabela.

Amostra	a (Å)	α (°)	Volume (Å ³)
CVOEAr	14.131	45.077	1287.825
CVOE04	14.197	43.229	1217.335
CVOE07	14.036	45.104	1263.325
CVOE10	16.843	36.871	1541.113
Gopal e Calvo	14.129	44.989	1282.949

Comparando os valores da célula unitária da fibra CVOEAr com os valores obtidos por Gopal e Calvo, a fibra crescida em ar apresenta um desvio de no máximo $\sim 0.03\%$ para a e c na representação hexagonal e um desvio de 0.19% no ângulo α na representação romboédrica. Estas pequenas variações observadas, provavelmente, são decorrentes de tensões devidas ao método de crescimento da fibra (LHPG). Para as amostras crescidas sob atmosfera de O_2 , os valores dos parâmetros de rede para as fibras CVOE04 e CVOE07 são relativamente próximos aos valores obtidos para a fibra CVOEAr (desvio máximo de $\sim 5\%$). A fibra CVOE10, por outro lado, apresenta grandes desvios para os valores de célula unitária, indicando uma grande mudança na estrutura do cristal. De acordo com os valores de a e c (a e α) da célula hexagonal (romboédrica). Do ponto de vista do volume da célula unitária, há um aumento com o acréscimo da pressão de O_2 durante o crescimento, com a fibra CVOE10 tendo um volume de $\sim 20\%$ maior que a célula unitária da fibra crescida em ar. Em função destas mudanças nos parâmetros de rede, é razoável supormos variações nas distâncias atômicas e na estrutura, o que poderia acarretar as mudanças observadas no espectro Raman das fibras de $Ca_3(VO_4)_2$ em função da pressão de O_2 . Também, em suporte a nossas suposições de mudanças estruturais, é verificado um comportamento singular nas medidas de XPS para a fibra CVOE10, tal e qual ocorre com o padrão de raios X para esta amostra.

3.3. 6 Conclusões

As caracterizações feitas para as fibras cristalinas de $Ca_3(VO_4)_2$, puras e dopadas com Er^{3+} e, crescidas em ar ou sob atmosferas controladas de O_2 , permitiram obter informações composicionais, ópticas, vibracionais e estruturais.

Com relação às medidas de absorção óptica não foram observadas alterações nas intensidades e posições para as bandas do Er^{3+} nestes cristais. Todas as fibras dopadas apresentaram um coeficiente de absorção da ordem de $\sim 12\text{cm}^{-1}$ em 700nm, sendo que a absorção diminui com o aumento da pressão de O_2 durante o crescimento das fibras. No caso das fibras não-dopadas temos a mesma tendência com relação a pressão de O_2 , porém, com grandes variações na intensidade: a fibra CVO04 apresentou um coeficiente de absorção de $\sim 40\text{cm}^{-1}$ em 600nm enquanto a fibra CVOE10 apresentou um coeficiente de absorção de $\sim 4\text{cm}^{-1}$ para o mesmo comprimento de onda. Análises de SEM indicaram que o alto coeficiente de absorção da fibra CVO04 é devido, muito provavelmente, a irregularidades na superfície da fibra. Estas por sua vez, podem ser advindas do crescimento por LHPG ou ainda por distorções na estrutura das fibras devido a pressão de O_2 .

Variações na intensidade de fotoluminescência em função da pressão de O_2 foram verificadas principalmente na região entre $\sim 500\text{nm}$ e $\sim 570\text{nm}$. Fibras crescidas a maiores pressões de O_2 apresentaram maior intensidade de luminescência, com o valor máximo observado para a fibra crescida a 1.0MPa. A intensidade da luminescência no infravermelho ($\sim 1540\text{nm}$) se mantém praticamente constante para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ com um pequeno aumento observado para a fibra CVOE12.

Medidas de fotoluminescência em função da temperatura demonstraram, principalmente, que a separação entre os níveis $^4\text{S}_{3/2}$ e $^2\text{H}_{11/2}$ é governada pela pressão de O_2 durante o crescimento das fibras. A presença desta atmosfera afeta o campo cristalino do Er^{3+} melhorando as propriedades ópticas das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$.

Os modos Raman observados para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ são devidos, em sua grande maioria, aos modos de vibrações da unidade $(\text{VO}_4)^{3-}$. Uma comparação

entre os modos de vibração medidos com aqueles observados em cristais $Ba_3(VO_4)_2$ e $Sr_3(VO_4)_2$ demonstram a influência da baixa capacidade de coordenação do átomo de Ca gerando desordem na rede cristalina.

Espectros Raman de fibras crescidas a diferentes pressões de O_2 demonstraram que, tal como na luminescência, ocorrem variações nos modos de vibração para o cristal $Ca_3(VO_4)_2$, tais mudanças foram atribuídas a alterações sofridas pela célula unitária.

Medidas de difração de raios X demonstram, de modo indireto, que as mudanças observadas na estrutura das fibras analisadas não são devidas apenas à presença da atmosfera de O_2 . Outros fatores que alteram a estrutura, tal como tensões estruturais, podem ser creditadas ao método de crescimento empregado. Entretanto, a presença de uma atmosfera de O_2 durante o crescimento faz com que a estrutura do cristal de $Ca_3(VO_4)_2$ seja alterada provocando mudanças tanto na composição das fibras quanto nas propriedades ópticas das mesmas. As mudanças mais expressivas na célula unitária foram observadas para a fibra CVOE10, corroborando as observações feitas pelas demais técnicas utilizadas.

Muitas das mudanças verificadas nos espectros de absorção, fotoluminescência, Raman, etc., foram atribuídas: (i) a uma possível dissociação de moléculas de O_2 durante o crescimento, permitindo que íons de oxigênio entrassem na rede cristalina através de ligações com átomos de Ca ou V ou ainda; (ii) à pressão exercida pelo O_2 nas superfícies da fibra durante o crescimento, alterando a sua estrutura através de tensões “puramente” mecânicas. Para determinarmos precisamente qual o papel exercido pelo O_2 utilizamos as técnicas de EDX e XPS, as quais nos deram informações sobre as composições das mesmas.

Devido a limitações experimentais, as medidas de EDX não forneceram o conteúdo de oxigênio presente nas fibras, e a soma das concentrações atômicas dos átomos Ca e V

foi normalizada a 100%. Como consequência, não foi observada praticamente nenhuma variação nas concentrações de Ca e V.

A técnica de XPS, por outro lado, nos permite determinar a concentração dos três átomos constituintes do cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Tais informações, porém, são relativas apenas à superfície da amostra (até $\sim 50\text{\AA}$) e correspondentes a medidas *ex-situ*, podendo sugerir uma concentração de oxigênio maior que a real. Resultados obtidos por esta técnica nos mostram uma concentração de V inferior ao valor estequiométrico para todas as fibras analisadas. Também foi observado que a fibra crescida a 1.0 MPa apresenta uma concentração singular quando comparada às demais. Através da técnica de XPS temos que, as concentrações atômicas finais do cristal $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ são afetadas pela atmosfera de O_2 presente no crescimento das fibras.

Desde que as medidas de EDX e XPS não nos permitiram identificar completamente a origem dessas alterações, utilizamos espectroscopia Auger como técnica complementar. Muito embora ainda seja uma técnica para caracterização de superfícies, neste último caso, procedemos à remoção da camada mais externa das fibras de modo a minimizar os efeitos devidos à “contaminação” *ex-situ*. Como resultado, não foram verificadas mudanças significativas na razão Ca/O e V/O das fibras analisadas. Logo, existe uma grande probabilidade que as variações verificadas estejam associadas, principalmente, ao efeito de compressão das superfícies das fibras pela atmosfera de O_2 .

Capítulo 4

Fibras cristalinas de LiNbO₃

4.1 Introdução

Cristais de niobato de lítio (LiNbO₃) têm sido exaustivamente estudados ao longo das últimas décadas devido às suas propriedades físicas e às suas potenciais aplicações tecnológicas. Estes cristais existem apenas quando sintetizados em laboratório, sendo que, sua preparação foi descrita pela primeira vez em 1928 por Zachariasen.³⁹ Nas décadas de 60 e 70, muitos experimentos básicos e melhorias na qualidade do cristal de LiNbO₃ foram efetuadas e, a partir destas pesquisas, chegou-se a um melhor entendimento de suas propriedades. Como consequência, inúmeras aplicações têm sido propostas e testadas desde então. Nos dias atuais, o uso de cristais de LiNbO₃ é bastante difundido em diversas áreas tecnológicas e suas aplicações vão desde memórias ópticas e meios holográficos,⁴⁰⁻⁴² até *lasers* de estado sólido; guias-de-onda integrados, amplificadores ópticos, entre outros.⁴³⁻⁴⁸

O cristal de LiNbO₃ é não-estequiométrico e funde de forma congruente. O principal método de crescimento tem sido através da técnica *Czochralski*, entretanto esta técnica não permite o crescimento de cristais de LiNbO₃ estequiométricos sem presença de impurezas estabilizadoras tais como K pois, para o crescimento congruente de cristais de LiNbO₃ é necessário uma mistura com ~48.6 mol% de Li₂O. Na tentativa de crescimento estequiométrico do LiNbO₃ e, para diminuir defeitos na rede cristalina, novas técnicas de

crescimento tem sido utilizadas sendo que, técnicas de zona flutuante apresentaram resultados satisfatórios com relação a estequiometria do cristal.^{49,50} Dentre estas, o método LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*), além de ser rápido e de preparação simples, produz cristais no formato de fibras, tendo grande apelo tecnológico devido a possibilidade de seu uso em sistema ópticos integrados.

A introdução de diferentes átomos, tais como terras-raras e metais de transição, na rede cristalina do LiNbO_3 induz mudanças significativas em algumas das suas propriedades. A introdução destes dopantes pode ser feita facilmente já que a rede cristalina do LiNbO_3 é capaz de se ajustar a uma quantidade considerável de diferentes átomos em sua estrutura. Os metais de transição podem ser incorporados até quantidades da ordem de alguns moles, enquanto íons terras-raras até o máximo de ~ 1 mol%. Neste trabalho está sendo proposto o estudo de fibras cristalinas de LiNbO_3 , dopadas com átomos de Er ou Cr, crescidas pelo método LHPG sob uma atmosfera controlada de O_2 . As principais características desta técnica de crescimento foram apresentados no *Capítulo 2*.

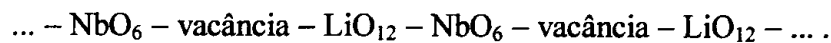
Cristais de LiNbO_3 , dopados com íons Er ou Cr trivalentes, são matrizes desejáveis para utilização como sonda na verificação de mudanças ocorridas pela aplicação de uma pressão de oxigênio durante o crescimento dos cristais, por exemplo. Além disto, o desenvolvimento de *lasers* baseados em cristais de LiNbO_3 dopados com Nd^{3+} auto-chaveado e com dobrador de frequência,⁴³ tornaram esta matriz desejável para o desenvolvimento de outros *lasers*. A dopagem com o íon Er^{3+} pode ser bastante interessante devido a emissão apresentada pelo Er^{3+} em $\sim 1540\text{nm}$, que corresponde ao comprimento de onda de menor perda nas fibras de sílica, permitindo a confecção de amplificadores ópticos nesta região.^{45,46} A introdução de íons Er^{3+} permite ainda o desenvolvimento de *lasers* de estado sólido no ultravioleta, visível ou infravermelho devido ao seu diagrama de níveis eletrônicos.⁵¹

Aplicações relacionadas a emissão por conversão ascendente de energia também tem sido almeçadas.^{52,53} A introdução de íons Cr^{3+} em cristais de LiNbO_3 visa a utilização de sua larga banda de emissão ($\sim 120\text{nm}$) em torno de 700nm ,⁵⁴ o que permitiria a construção de um *laser* sintonizável. Assim sendo, a utilização de uma atmosfera de O_2 no crescimento de amostras de LiNbO_3 pode melhorar as propriedades tanto ópticas quanto físicas deste material permitindo novas aplicações.

As técnicas de caracterização empregadas para o estudo deste material foram as de: absorção óptica; fotoluminescência e tempo de vida; espectroscopia Auger; espalhamento Raman e; difração de raios X. Os principais resultados são apresentados e discutidos a seguir.

4.2 Estrutura cristalina

O cristal LiNbO_3 apresenta uma transição de fase com temperatura de Curie (T_c), dependente da composição, entre $1100\text{-}1210^\circ\text{C}$. Abaixo de T_c o cristal é ferroelétrico, com estrutura romboédrica $R3c$, consistindo de planos de empacotamento com os interstícios dos octaedros preenchidos por $1/3$ de átomos de Nb, $1/3$ de átomos de Li e $1/3$ são deixados vazios formando a seguinte sequência:



Acima de T_c o cristal tem propriedades paraelétricas com estrutura romboédrica não-polar, correspondendo ao grupo espacial $R\bar{3}c$. O grupo $R\bar{3}c$ é um super-grupo do $R3$. Na estrutura trigonal, a célula unitária do cristal pode ser representada tanto como hexagonal quanto como romboédrica. A representação hexagonal do LiNbO_3 contém seis fórmulas por

célula unitária enquanto que na representação romboédrica teremos apenas duas unidades LiNbO_3 perfazendo um total de dez átomos por célula unitária. Os parâmetros de rede para as representações hexagonal e romboédrica são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1- Parâmetros de rede para cristais de LiNbO_3 (fase ferroelétrica) nas representações hexagonal e romboédrica. Os valores de a e α da representação romboédrica foram obtidos pelas relações de transformação apresentadas no *Capítulo 2*.

Hexagonal	
$a = 5.150 \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c = 13.867 \pm 0.005 \text{ \AA}$
Romboédrica	
$a = 5.496 \pm 0.002$	$\alpha = 55.87^\circ \pm 0.02^\circ$

Na Fig. 4.1 apresentamos as células unitárias para o LiNbO_3 (fase ferroelétrica) para as representações hexagonal e romboédrica. As posições atômicas consideradas na obtenção da estrutura foram determinadas por Abrahams *et. al.*⁵⁵ A estrutura da fase paraelétrica não será discutida neste texto já que, devido a alta temperatura de Curie apresentada pelo cristal de LiNbO_3 , a fase ferroelétrica é mais provável na faixa de temperatura de interesse para este trabalho (abaixo de 1000°C).

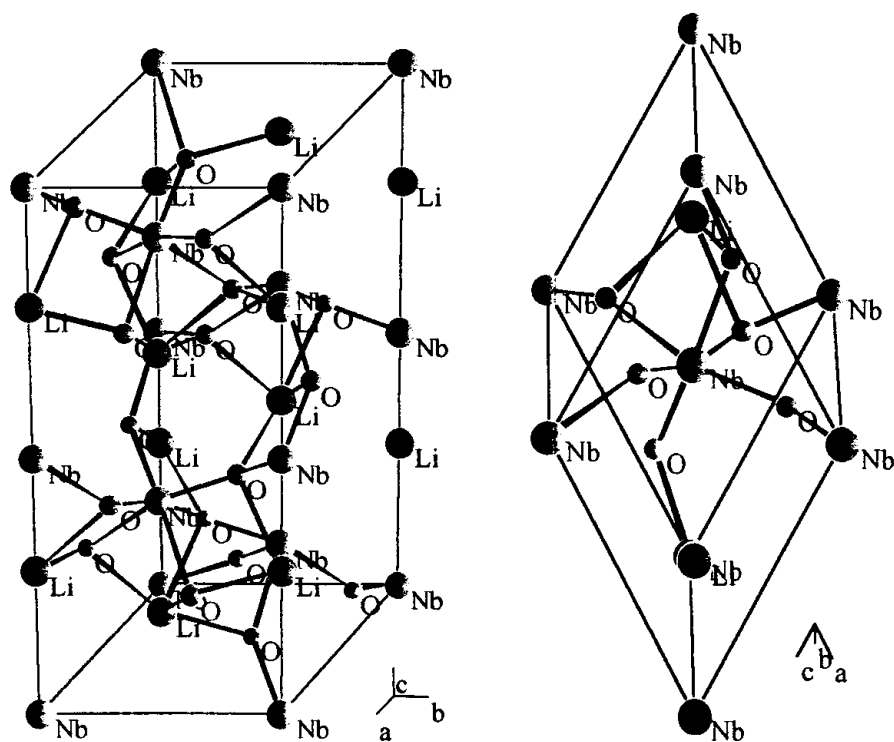


Figura 4.1- Representação da estrutura do cristal LiNbO_3 hexagonal (à esquerda) e romboédrica (à direita). As ligações Li-O são mostradas de forma explícita apenas com os vizinhos mais próximos. As demais ligações foram omitidas da figura. As seis ligações Nb-O podem ser visualizadas na figura acima.

A estrutura básica do LiNbO_3 na representação hexagonal é formada por seis planos de oxigênio equidistantes, com o arranjo estrutural destes átomos descrito como hexagonal compacto distorcido. A origem da estrutura $R3c$ do LiNbO_3 pode ser escolhida de forma arbitrária sendo que, no sistema representado acima, um átomo de Nb foi escolhido como origem do sistema. As ligações Nb-O são mostradas claramente na Fig. 4.1, com os átomos de Nb coordenados por seis átomos de oxigênio. Cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois átomos de Nb e dois átomos de Li. Os átomos de Li são coordenados por doze átomos de oxigênio (nem todas as ligações Li-O são mostradas na Fig. 4.1). Os átomos de oxigênio mais próximos aos cátions são arranjados no espaço formando triângulos. Os átomos de Nb são circundados por dois triângulos localizados em lados opostos formando um octaedro distorcido, sendo que cada triângulo é formado por átomos de oxigênio situados a diferentes

distâncias do átomo de Nb. Os átomos de Li estão situados em um octaedro distorcido. As distâncias interatômicas Li-O e Nb-O para o cristal de LiNbO₃ na fase ferroelétrica estão relacionadas na Tabela 4.2, e os ângulos O-Nb-O e O-Li-O na Tabela 4.3.

Tabela 4.2- Ligações atômicas Nb-O e Li-O no cristal LiNbO₃. O número de ligações efetuadas por ambos os cátions com os átomos de oxigênio estão relacionadas na segunda coluna. As distâncias para as quais o erro não está indicado foram obtidas da Fig. 4.1.

Ligação	Nº de ligações	Distância interatômica (Å)
Nb-O	3	1.889 ± 0.003
	3	2.112 ± 0.004
Li-O	3	2.068 ± 0.011
	3	2.238 ± 0.023
	3	3.4514
	3	3.2869

Tabela 4.3- Ângulos O-Metal-O no cristal LiNbO₃ na fase ferroelétrica. As duas primeiras colunas referem-se as ligações Nb-O enquanto as duas últimas estão relacionadas com as ligações Li-O.

Ligação atômica	Ângulo (°)	Ligação atômica	Ângulo (°)
O-Nb-O	80.1 ± 0.2	O-Li-O	74.8 ± 0.9
	88.7 ± 0.1		81.0 ± 0.3
	90.3 ± 0.1		89.8 ± 0.4
	9.3 ± 0.2		108.7 ± 0.9
	-		154.2 ± 0.3

4.3 Resultados e Discussão

4.3.1 Composição

Fibras cristalinas de LiNbO_3 dopadas com 0.2% de Er ou 1% de Cr foram crescidas pelo método LHPG a partir de nutrientes cristalinos obtidos pela técnica *Czochralski* (detalhes do crescimento são mostrados no *Capítulo 2*). O crescimento das fibras foi realizado em ar ou sob atmosfera controlada de oxigênio com pressões nominais de 0.25, 0.4, 0.6, 0.9, 1.1 e 1.4 MPa para as fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ e, sob as pressões de 0.5, 0.75, 1.0 e 1.25 MPa para as fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$. As pressões de O_2 usadas no crescimento das diversas fibras estão relacionadas na Tabela 4.4 juntamente com a nomenclatura e espessura de cada fibra.

Tabela 4.4 Nomenclatura, pressão de crescimento e espessura para as fibras de LiNbO_3 dopadas com Cr^{3+} e Er^{3+} . Além das fibras relacionadas abaixo, foram usadas fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ crescidas à pressões ambiente e de 0.5, 0.75, 1.0 e 1.25 MPa na obtenção dos espectros de raios X.

Fibra	Pressão (MPa)	Espessura (mm)	Fibra	Pressão (MPa)	Espessura (mm)
	Cr^{3+}			Er^{3+}	
LNOCAr	Ar	4.8	LNOE02	0.25	3.8
LNOC05	0.5	4.8	LNOE04	0.4	4.0
LNOC07	0.75	5.6	LNOE06	0.6	4.4
LNOC10	1.0	4.0	LNOE09	0.9	3.0
LNOC12	1.25	6.0	LNOE11	1.1	4.2
-	-	-	LNOE14	1.4	2.7

Devido ao equipamento de EDX (disponível no IFSC) ser insensível a elementos com peso atômico inferior ao do Mg, a determinação da composição das fibras foi feito por meio da técnica de espectroscopia Auger. Nos resultados obtidos por esta técnica não foram observadas variações apreciáveis na composição relativa nas fibras de LiNbO_3 em função da

pressão de O₂. Espectros Auger das fibras de LiNbO₃:Cr³⁺ crescidas à pressão ambiente e à pressão de 1.25MPa são apresentadas na Fig. 4.2.

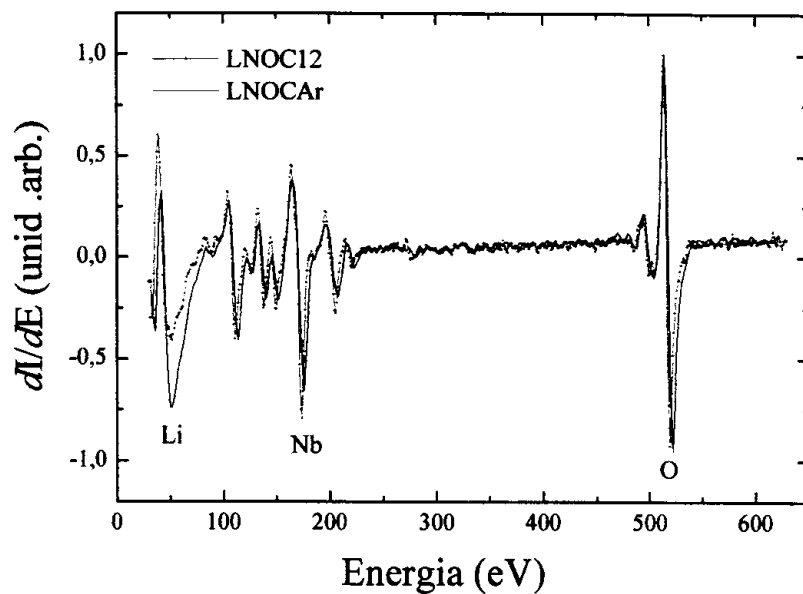


Figura 4.2- Espectros Auger para as fibras de LiNbO₃:Cr³⁺ crescidas sob as pressões ambiente e 1.25 MPa. As transições referentes aos átomos de Nb, Li e O estão assinalados na figura. Neste espectro é representada a derivada da intensidade pela energia de ligação.

4.3 2 Medidas Ópticas

a- Absorção

A transmissão dos cristais de LiNbO₃, quando livres de água e bem “oxigenados”, se estende desde 0.35μm a ~5μm, onde tem início a região de absorção devido a vibrações da rede. Espectros de absorção à temperatura ambiente, na região de 0.3–0.8μm e na região de 2.3–10μm para algumas fibras de LiNbO₃ dopadas com Er são apresentados na Fig. 4.3. Desde que acima de 0.45μm as curvas de absorção são praticamente paralelas, foi possível representar o comportamento da absorção para as diversas fibras em função da pressão

tomando o valor em $0.7\mu\text{m}$. O resultado deste procedimento está representado no detalhe da Fig. 4.3.

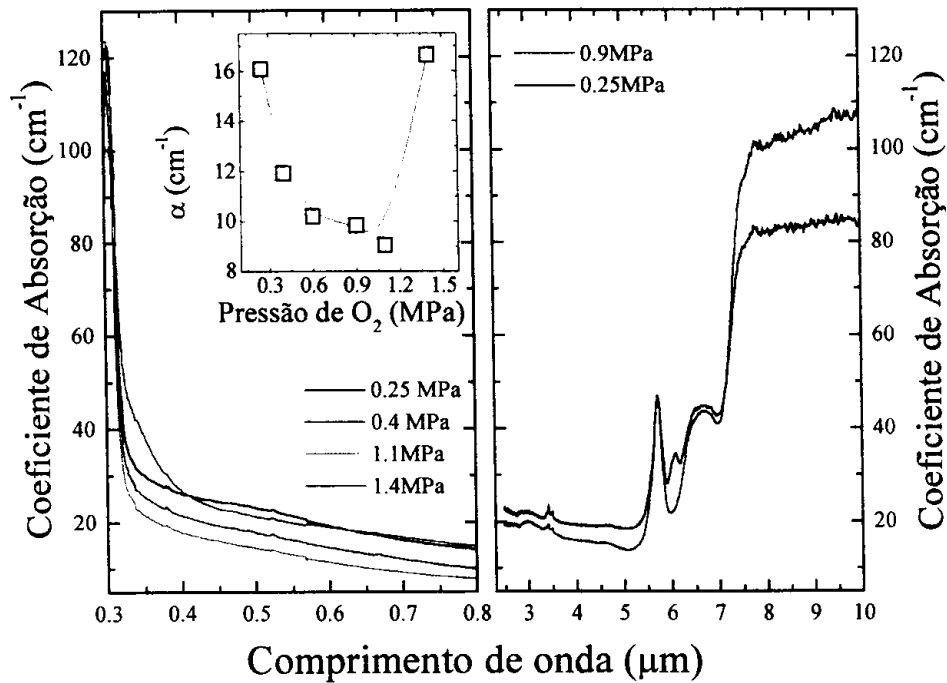


Figura 4.3- Espectros de absorção para fibras de LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} nas regiões visível ($0.3\text{--}0.8\mu\text{m}$) e infravermelho ($2.3\text{--}10\mu\text{m}$). Em detalhe, apresentamos os valores de α em $0.7\mu\text{m}$ em função da pressão de O_2 usado no crescimento das fibras.

Através dos espectros exibidos na Fig. 4.3 não foi possível detectar qualquer banda de absorção característica do íon Er^{3+} , entretanto, é possível observar uma pequena banda de absorção centralizada em $\sim 0.5\mu\text{m}$ relacionada ao LiNbO_3 para a fibra crescida a 0.25MPa . Esta banda tem sua origem provavelmente a defeitos causados pela pressão de O_2 usada no crescimento da fibra. No detalhe da Fig. 4.3, vemos que o coeficiente de absorção (α) diminui com o aumento da pressão de oxigênio empregada durante o crescimento até 1.1MPa , quando então observamos um aumento abrupto para a pressão de 1.4MPa . Na região do

infravermelho, observamos o aparecimento de duas pequenas bandas de absorção na região de 2.5–3.5 μm às quais atribuímos as vibrações O-H livre e O-H ligado ao terra-rara.⁴⁹ Para maiores comprimentos de onda (menores energias), observamos as bandas de absorção devidas às vibrações da rede (a partir de $\sim 5\mu\text{m}$). Nesta região, destacamos o aparecimento de uma pequena estrutura apenas para a fibra LNO025 em $\sim 6.1\mu\text{m}$ (1640 cm^{-1}) relacionada a vibrações da rede cristalina do LiNbO_3 .

Na Fig. 4.4 são apresentados os espectros de absorção nas regiões de 0.3–0.8 μm e 2.3–10 μm , à temperatura ambiente, para as fibras de LiNbO_3 dopados com Cr^{3+} .

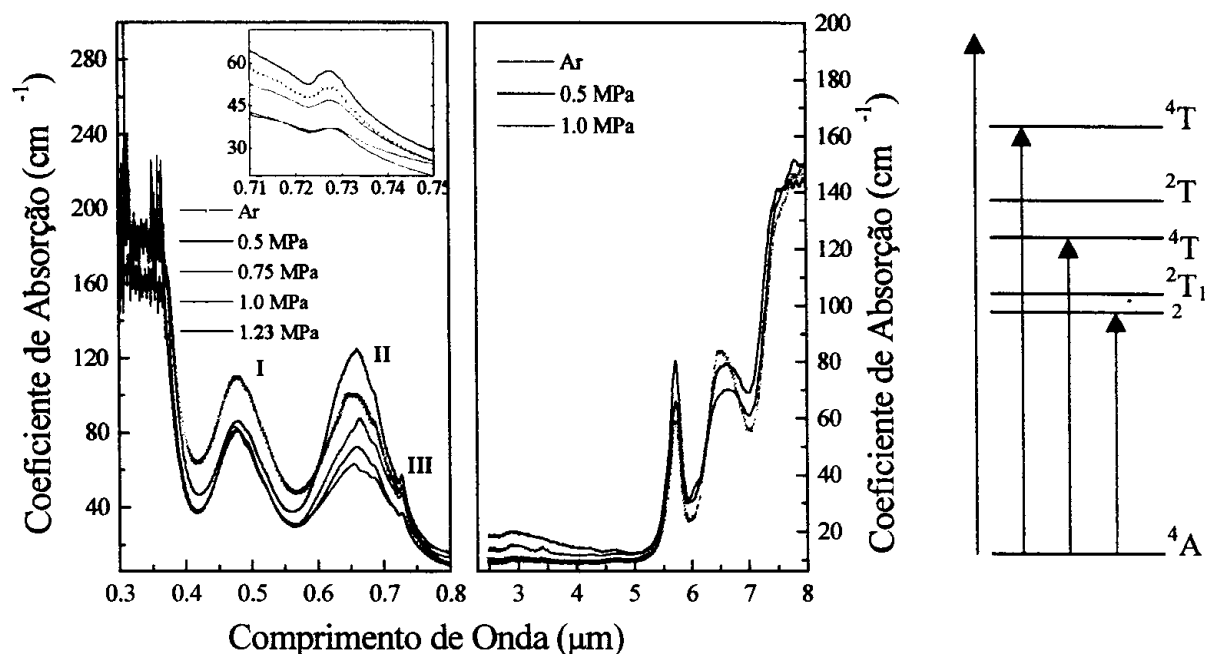


Figura 4.4- Espectros de absorção à temperatura ambiente para fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ nas regiões de 0.3–0.8 μm e 2.3–10 μm . As transições assinaladas são devidas ao íon Cr^{3+} . No detalhe são apresentadas as curvas de absorção referentes a linha R (em $\sim 0.73\mu\text{m}$, transição ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$). Os índices I, II e III indicam bandas de absorção do Cr^{3+} .

Segundo os espectros de absorção apresentados na Fig. 4.4, na região de 0.3 a 0.8 μm , são observadas três bandas de absorção designadas como I, II e III, as quais foram atribuídas às seguintes transições do Cr^{3+} : ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (em $\sim 0.48\mu\text{m}$), ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ (em $\sim 0.66 \mu\text{m}$) e, transição ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ (banda conhecida como R e localizada em $\sim 0.73\mu\text{m}$), respectivamente. Também é observado o aparecimento de estruturas em ~ 0.49 e $0.69\mu\text{m}$ atribuídas às transições ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_2$ e ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{T}_1$, mais proeminentes para as fibras crescidas sob a atmosfera de O_2 . Todas as bandas de absorção observadas para o espectro acima podem ser relacionadas às transições dos íons de Cr^{3+} em substituição tanto ao Nb quanto ao Li na estrutura LiNbO_3 .⁵⁶ Nos espectros apresentados na Fig. 4.4 não foram observadas transições relacionadas a íons Cr^{4+} , características de cristais de LiNbO_3 dopados com Mg e Cr.⁵⁷

A banda de absorção R para o cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, mostrada em detalhe na Fig. 4.4, apresenta pequena intensidade quando comparada as bandas ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ e ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$. Porém, esta transição em $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ é extremamente sensível a mudanças na vizinhança química do Cr^{3+} , à proporção que aumentamos a pressão de O_2 durante o crescimento das fibras, há um decréscimo na intensidade desta transição indicando mudanças no campo cristalino do Cr^{3+} nas fibras de LiNbO_3 (Fig. 4.4).

O espectro de absorção, para o $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, na região 2.3–10 μm é muito semelhante àquele observado para o cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, mostrado na Fig. 4.3, indicando que as vibrações da rede não são fortemente afetadas pela introdução de pequenas quantidades de íons Cr^{3+} ou Er^{3+} .

O *gap* óptico para as fibras de LiNbO_3 foi determinado a partir dos espectros de absorção, utilizando para isto o método de Tauc (descrito no *Capítulo 2*). Devido a grande absorção apresentada pelo cristal dopado com Cr^{3+} nesta região, os valores de *gap* óptico são

relativos apenas às fibras dopadas com Er^{3+} . Tais valores encontram-se relacionados na Tabela 4.5. Os valores do índice de refração medidos para as fibras de LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} ou Cr^{3+} também são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5- Índice de refração (n) em 536nm e g_{ap} óptico (obtido pelo método de Tauc) para fibras cristalinas de LiNbO_3 . Os valores para o índice de refração para as fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$ e $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ foram calculados a partir do procedimento apresentado no *Capítulo 2*.

$\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$	n	E_g (eV)	$\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$	n
LNOE02	2.74	3.63	LNOCAr	2.14
LNOE04	2.49	3.63	LNOC05	2.18
LNOE06	2.02	3.63	LNOC07	2.05
LNOE09	2.07	3.65	LNOC10	2.29
LNOE11	2.27	3.66	LNOC12	2.21
LNOE14	2.25	3.58	-	-

O índice de refração em $\sim 550\text{nm}$ para cristais puros de LiNbO_3 é ~ 2.33 e, ~ 2.26 quando dopado com Cr^{3+} .^{58,59} O índice de refração de um cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, crescido pela técnica *Czochralski*, foi medido em nosso laboratório como sendo 2.25, valor comparável àqueles obtidos para o cristal puro e dopado com Cr^{3+} e que comprova a eficácia do método de medida utilizado. O índice de refração para as fibras de LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} apresenta valores variáveis, com um mínimo de 2.07 para a fibra crescida a 0.6MPa e um máximo para a fibra LNOE02 (menor pressão de O_2 durante o crescimento); estes valores sendo distintos daquele obtido para o cristal $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$. O índice de refração em função da pressão de O_2 para as fibras dopadas com Cr apresenta, tal como no caso das fibras dopadas com Er, um comportamento variável com o menor valor medido para as fibras crescidas a 0.75MPa.

Entretanto, para as fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, os valores dos índices de refração não são tão altos quanto aqueles exibidos pelas fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$.

b- Luminescência e Tempo de vida

b.1- $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$

Na Fig. 4.5 são apresentados espectros de luminescência à temperatura ambiente na região 515–700nm, para as fibras LNOE02 e LNOE09. Nesta figura é possível identificar três grupos distintos de transições, denominados **a**, **b** e **c** os quais foram relacionadas às transições do Er^{3+} [**a**- $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 530\text{nm}$), **b**- $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 550\text{nm}$) e **c**- $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 660\text{nm}$)]. Devido a baixa intensidade de luminescência da transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ os espectros foram multiplicados por um fator dez na região que vai de 630nm até 700nm. As linhas de emissão observadas para o Er^{3+} em LiNbO_3 são constituídas por diversas estruturas, o que pode ser decorrente dos vários sítios que o Er pode ocupar nestes cristais,⁶⁰ ou ainda da baixa simetria do campo cristalino a que este íon está submetido (c_{3v}).

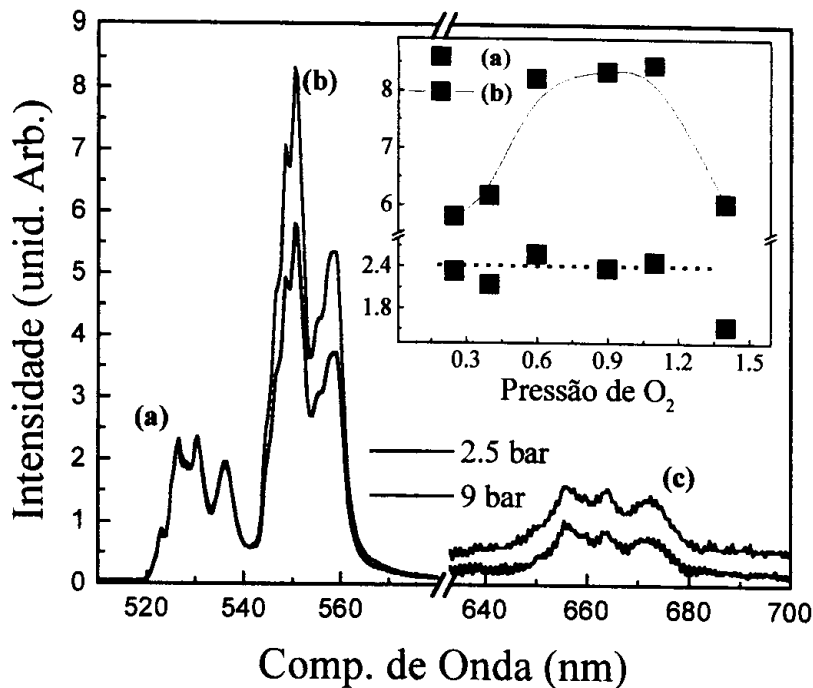


Figura 4.5- Curvas de fotoluminescência à temperatura ambiente para o Er^{3+} em fibras cristalinas de LiNbO_3 . A região 630–700nm foi multiplicada por dez para melhor visualização. No detalhe, são apresentadas as intensidades das transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (a) e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (b) em função da pressão de O_2 usada durante o crescimento das fibras. No detalhe, as linhas são apenas guia para os olhos.

No detalhe da Fig. 4.5 são apresentadas os valores da intensidade das transições ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (a) e ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (b) em função da pressão de O_2 durante o crescimento das fibras. De acordo com a curva apresentada temos que, a intensidade da transição ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ apresenta um comportamento praticamente constante de 0.25MPa até 1.1MPa, apresentando um decréscimo considerável para pressões maiores. Com relação à transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, a intensidade da luminescência aumenta com o aumento da pressão desde 0.25MPa até 0.6MPa, após este valor é observado um comportamento constante até 1.1MPa, quando então a intensidade diminui drasticamente sugerindo que em torno de 1.0MPa ocorre alguma mudança induzida pela pressão de crescimento nas vizinhanças dos íons de Er^{3+} .

Novamente, uma análise da relação entre as intensidades das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ é de grande importância para a análise dos níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ (conforme demonstrado no *Capítulo 3*). A separação em energia entre dois níveis eletrônicos é expressa pela relação:

$$\frac{I({}^2H_{11/2})}{I({}^4S_{3/2})} = A \exp\left[-\frac{\Delta E}{k_B T}\right] \quad (4.1).$$

Para uma temperatura constante, esta relação pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\Delta E = k_B T \ln\left[\frac{1}{A} \frac{I({}^4S_{3/2})}{I({}^2H_{11/2})}\right] \quad (4.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura (neste caso 300 K) e A uma constante relacionada com as características do níveis envolvidos. As separações em energia entre os níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^2H_{11/2}$ calculadas por intermédio da Eq. 4.2, para as diversas pressões de O_2 consideradas neste trabalho, estão representadas na Fig. 4.6.

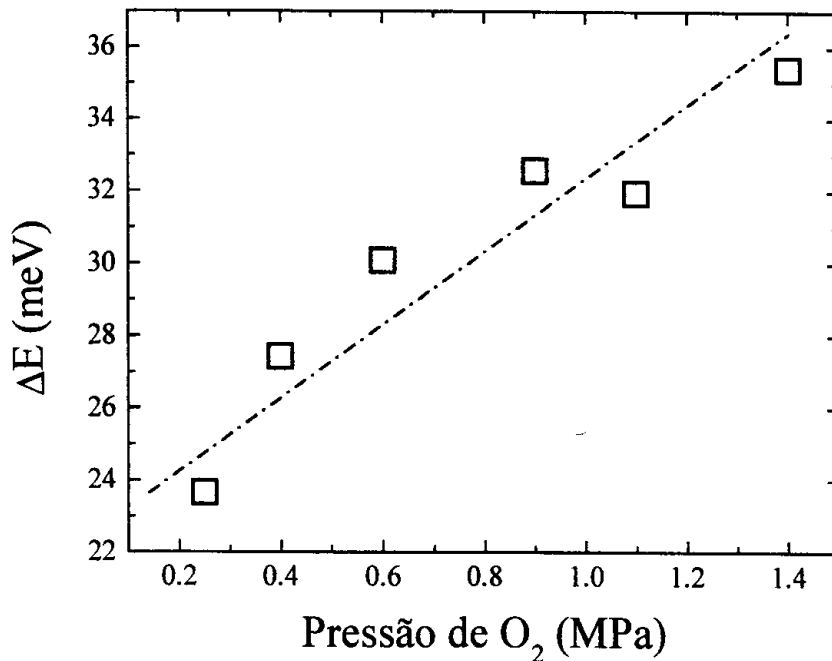


Figura 4.6- Separação em energia entre os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ em função da pressão de O_2 durante o crescimento das amostras. Na figura a linha serve apenas de guia para os olhos. O valor da constante A foi assumido como sendo 0.78, valor encontrado para o cristal de $Ca_3(VO_4)_2:Er^{3+}$ (Capítulo 3).

Usualmente, o nível ${}^2H_{11/2}$ (mais energético) é “populado” a partir do ${}^4S_{3/2}$ em função de vibrações térmicas.³⁰ À temperatura ambiente, esta energia é da ordem de $k_B T$, ou seja, aproximadamente 26meV. De acordo com a curva apresentada na Fig. 4.6, observamos que a separação entre os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ aumenta com a pressão de O_2 , indicando uma menor transferência de elétrons para o nível ${}^2H_{11/2}$ ou, uma sensível mudança nos níveis eletrônicos do Er^{3+} .

Observamos que a intensidade de luminescência do cristal de $LiNbO_3$ em função da pressão de O_2 (detalhe da Fig. 4.5) possui um comportamento inverso àquele apresentado pela absorção (detalhe da Fig. 4.3): enquanto a absorção decresce com o aumento da pressão de O_2 ,

a luminescência aumenta. Entretanto, a separação observada entre os níveis $^4S_{3/2}$ e $^2H_{11/2}$ não apresenta a mesma tendência, indicando que esta razão não é governada pela absorção do cristal.

Além da análise da luminescência do Er^{3+} em fibras de $LiNbO_3$ em função da pressão, na região visível do espectro, também foram efetuadas medidas de luminescência no infravermelho próximo. Espectros de luminescência à temperatura ambiente para as fibras LNOE02 e LNOE09, são apresentadas na Fig. 4.7 na região de 940–1700nm.

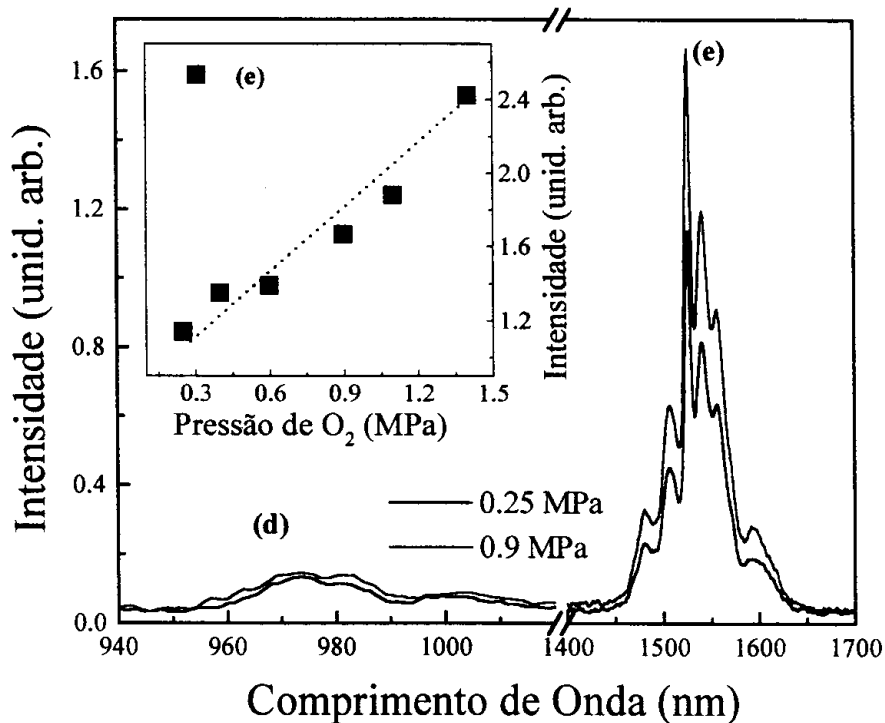


Figura 4.7- Fotoluminescência à temperatura ambiente para fibras cristalinas de $LiNbO_3:Er^{3+}$. No detalhe mostramos a intensidade da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (e) em função da pressão de O_2 . A linha no detalhe da figura serve apenas como guia para os olhos.

Na Fig. 4.7 observamos duas bandas de emissão, as quais foram relacionadas às seguintes transições do Er^{3+} : $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (d) e, $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (e) localizadas em ~ 980 e

~1540nm, respectivamente. Nos espectros de luminescência apresentados, o número de linhas em cada banda, e intensidades relativas entre as linhas permanece inalterado. O efeito da pressão de O₂ é refletido apenas na intensidade das bandas, que aumenta com o aumento da pressão. Este efeito é melhor visualizado no detalhe da Fig. 4.7 onde está representada a intensidade da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da pressão de O₂. Esta intensidade (em ~1540nm) apresenta um aumento contínuo com o aumento da pressão de O₂ tal como a separação entre os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ (Fig. 4.6) sugerindo que, desde que as populações eletrônicas tanto do nível $^2H_{11/2}$ quanto do nível $^4I_{15/2}$ são originadas no nível $^4S_{3/2}$, ambas podem estar sendo controladas pelo mesmo mecanismo.

Para analisarmos o comportamento da luminescência das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da pressão de O₂ é útil um esquema dos níveis eletrônicos do Er³⁺. Na Fig. 4.8 mostramos um diagrama de níveis de energia para o Er³⁺ em LiNbO₃.⁶¹ As emissões observadas em nosso trabalho também são esquematizadas nesta figura.

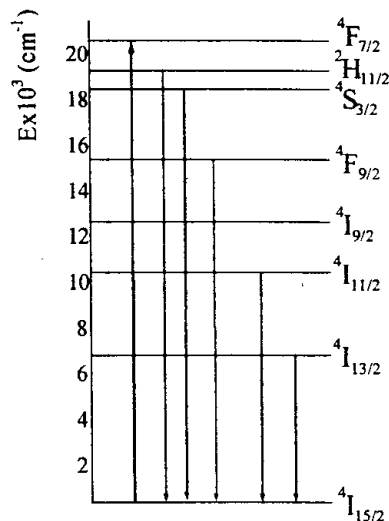


Figura 4.8- Diagrama de níveis de energia do íon Er³⁺. A seta ascendente indica a excitação promovida através do *laser* de Ar⁺ (488.0nm). As setas descendentes indicam as transições observadas nos cristais de LiNbO₃.

As medidas de luminescência, tanto na região visível quanto no infravermelho, foram obtidas mediante excitação em 488.0nm ($\sim 20490\text{cm}^{-1}$ e, praticamente ressonante ao nível $^4F_{7/2}$) proveniente de um *laser* de Ar^+ . Parte da radiação absorvida por este nível decai de forma não-radiativa para os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$. A transição à partir do nível $^2H_{11/2}$ apresenta um decaimento não-radiativo intenso para o nível $^4S_{3/2}$. À temperatura ambiente, parte destes elétrons são novamente excitados ao nível $^2H_{11/2}$ por processos térmicos,⁵⁹ a partir de onde podem decair a níveis de menor energia ($^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$). A partir dos espectros de luminescência (Figs. 4.5 e 4.7), não foi observada qualquer emissão relacionada ao nível $^4I_{9/2}$ e, a luminescência a partir dos níveis $^4F_{9/2}$, $^4I_{11/2}$ são extremamente fracas quando comparadas à luminescência dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4I_{13/2}$, dando indícios de que praticamente toda a radiação decai a partir destes dois últimos níveis indicando a forte presença de acoplamento elétron-fônon na matriz. Do que foi discutido, concluímos que grande parte da radiação absorvida será emitida radiativamente apenas a partir dos níveis $^4S_{3/2}$ e $^4I_{13/2}$. Além disto, a intensidade da luminescência destes níveis é controlada por mudanças na vizinhança química dos íons Er^{3+} provocadas pela pressão de O_2 . Isto deve-se ao fato de que, em todas as fibras, não houve variação intencional na concentração do Er^{3+} .

Uma outra maneira de avaliarmos mudanças nos níveis eletrônicos do íon Er^{3+} é através de medidas do tempo de vida dos estados. Através da equação de taxa para os níveis do Er^{3+} ,⁶² temos que a intensidade da luminescência é proporcional ao tempo de vida e à densidade de íons terras-raras na amostra. Entretanto, como foi discutido anteriormente no *Capítulo 2*, o tempo de vida medido é uma combinação do tempo de vida radiativo (τ_r) e do tempo de vida não-radiativo (τ_{nr}), expresso pela seguinte relação:

$$\frac{1}{\tau_{\text{medido}}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (4.3).$$

Logo, podemos esperar pequenas diferenças entre a luminescência e o tempo de vida para a transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ devido a perdas não-radiativas. Para o nível ${}^4I_{13/2}$, que é o primeiro nível excitado, não ocorrem transições devido a este tipo de perdas, logo, seu tempo de vida deve “refletir” o comportamento da luminescência. Os tempos de vida foram medidos para as transições ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e seus valores estão representados na Fig. 4.9.

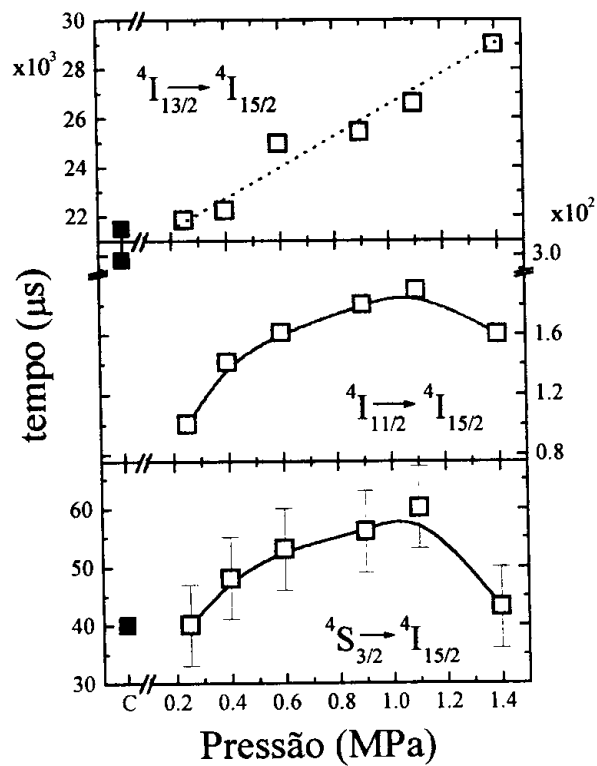


Figura 4.9- Tempo de vida para as transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em fibras cristalinas de LiNbO_3 . Os pontos cheios referem-se ao tempo de vida para os níveis do Er^{3+} em um cristal crescido por *Czochralski*. Os tempos de vida para as transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ foram divididos por 1000 e 100, respectivamente. Nesta figura as linhas servem apenas como guia para os olhos.

Através desta figura, podemos observar que a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ aumenta de forma monótona com a pressão de O_2 . As transições ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ apresentam aspectos semelhante entre si: o tempo de vida destes níveis aumenta com a pressão de O_2 até 1.1MPa, decrescendo para a pressão de 1.4MPa. Além disto, o comportamento apresentado pelos tempos de vida dos níveis ${}^4S_{3/2}$ e ${}^4I_{13/2}$ são muito semelhantes àquele exibido pelas suas respectivas intensidades de luminescência (detalhe da Figs. 4.5 e 4.7).

Uma provável razão para este tipo de dependência, tanto na intensidade de luminescência quanto no tempo de vida, seria que, durante o crescimento os átomos de oxigênio na forma molecular exercem uma força contra a superfície da fibra provocando modificações na sua estrutura. Isto refletir-se-ia no campo cristalino e, conseqüentemente, na disposição dos níveis eletrônicos do íon Er^{3+} . Outra possível explicação é que, durante o crescimento, as moléculas de O_2 seriam dissociadas e os átomos de oxigênio entrariam na rede cristalina, modificando assim a estrutura (e composição) do cristal. Uma terceira e última possibilidade inclui a ação conjunta dos efeitos de pressão e químicos descritos acima.

b.2- $LiNbO_3:Cr^{3+}$

Na Fig. 4.10 são apresentados espectros de luminescência à temperatura ambiente para fibras cristalinas de $LiNbO_3:Cr^{3+}$ crescidas sob diferentes atmosferas de O_2 .

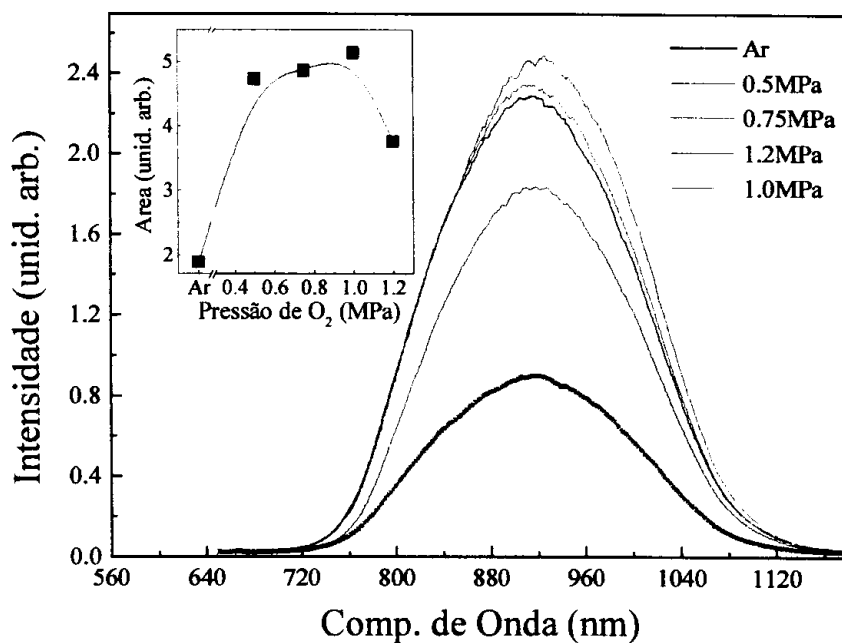


Figura 4.10- Curvas de luminescência à temperatura ambiente para fibras cristalinas de LiNbO₃ dopadas com Cr³⁺. A excitação foi realizada com a linha 488.0nm de um *laser* de Ar⁺. No detalhe está representada a área da emissão sob cada curva em função da pressão de O₂.

O espectro de fotoluminescência do Cr³⁺ em LiNbO₃ consiste em uma banda larga centrada em ~900nm. Esta banda de emissão, embora bastante deslocada da posição do nível ⁴A₂, foi atribuída à transição ⁴T₂ → ⁴A₂.⁶³ Nestas fibras não foram detectadas as emissões das linhas R do Cr³⁺, muito provavelmente, devido à superposição com a emissão da banda mais intensa e larga ⁴T₂ → ⁴A₂. Devemos ressaltar ainda que, as fibras de LiNbO₃:Cr³⁺ apresentam bandas de emissão simétricas podendo ser ajustadas com apenas uma curva *Gaussiana*; diferentemente do observado para cristais de LiNbO₃:Cr³⁺:Mg onde as bandas são claramente assimétricas.⁶⁴

O centro de emissão das bandas do Cr³⁺ para cristais de LiNbO₃ crescidos a diferentes pressões de O₂ apresentam um pequeno deslocamento, sendo mais pronunciado para a fibra

LNOC10, a qual também apresenta maior intensidade de luminescência como observado no detalhe da Fig. 4.10. Neste detalhe podemos observar o comportamento da intensidade da luminescência do Cr^{3+} em função da pressão de O_2 , que é similar ao observado na região visível para a fibra de LiNbO_3 dopada com Er^{3+} .

4.3.3 Espalhamento Raman

O espectro vibracional em uma rede atômica qualquer depende da simetria do campo cristalino e, estes modos de vibração podem ser classificados em: modos externos (movimentos de rotação e translação da rede) e modos internos (referentes às vibrações das moléculas que constituem a rede).³² As vibrações do LiNbO_3 são caracterizadas por um grande número de ramos de fônons. A célula unitária do cristal LiNbO_3 é constituída por duas moléculas (10 átomos). Através de análise de fator de grupo foram determinados 30 modos de vibração para este cristal, divididos da seguinte maneira: 3 modos acústicos, 6 modos de rotação, 3 modos de translação e, 18 modos internos. Esses modos são classificados segundo a representação irreduzível do grupo C_{3v} como:

$$\Gamma = 5A_1 + 5A_2 + 10E,$$

sendo, um modo A_1 e um modo E acústicos, o que nos dá a seguinte configuração para os modos ópticos:

$$\Gamma = 4A_1 + 5A_2 + 9E.$$

Mediante cálculos de Teoria de Grupo, todos os modos A_1 e E são Raman e infravermelho ativos, enquanto os modos A_2 são inativos tanto para vibrações Raman quanto no infravermelho. Espectros de espalhamento Raman polarizados, à temperatura ambiente, na faixa espectral $50\text{--}1000\text{cm}^{-1}$ para uma fibra de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$, crescida a pressão ambiente, são apresentados na Fig. 4.11. Estes espectros foram obtidos com duas diferentes geometrias entre

a posição da fibra e o polarizador: (i) a fibra é posicionada perpendicularmente ao feixe do *laser* e a 0° (direção de crescimento em relação ao polarizador) e, (ii) a fibra é posicionada perpendicularmente ao feixe do *laser* e a 90° em relação ao polarizador. O restante da montagem é mantida exatamente igual nos dois casos.

Os espectros Raman apresentados na Fig. 4.11 contém algumas diferenças nas posições dos modos relativos a vibrações *stretching* Nb-O (localizada em $\sim 625\text{cm}^{-1}$) e deformações do poliedro NbO_6 (em $\sim 185\text{cm}^{-1}$). Quando comparamos os espectros a 0° e 90° observamos que a mudança de polarização leva ao desaparecimento do modo *stretching* Nb-O em $\sim 875\text{cm}^{-1}$. Este modo é atribuído ao *stretching* Nb-O com o Nb ocupando o sítio do Li na estrutura.⁶⁵ De acordo aos espectros apresentados na Fig. 4.11, este modo existe apenas para a polarização de 0° .

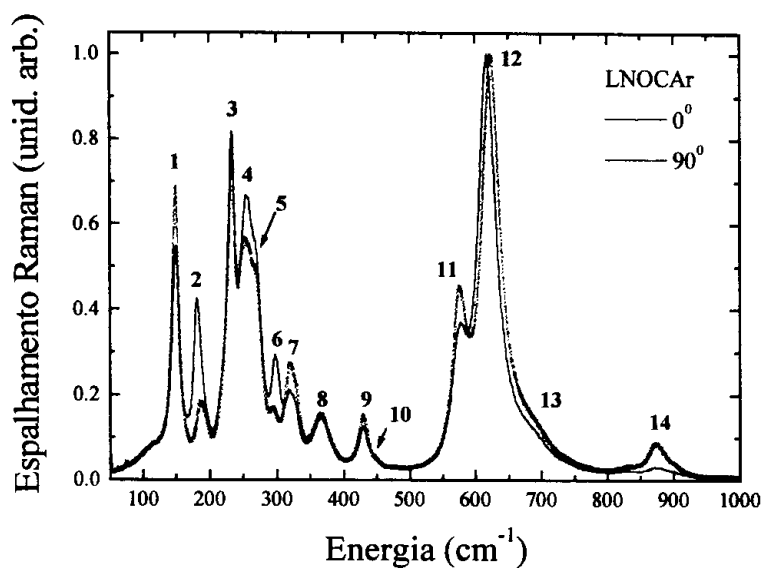


Figura 4.11- Espectros Raman à temperatura ambiente para a fibra cristalina de LiNbO_3 dopada com Cr^{3+} , crescida a pressão ambiente, com orientação no plano x . Este espectro foi obtido com excitação de 514.5nm. As legendas 0° e 90° indicam ângulos entre a direção de crescimento da fibra e o polarizador. Os tipos de vibração observadas são relacionadas na Tabela 4.6.

Em compostos monocristalinos com eixo de crescimento preferencial, os modos de vibração aparecem apenas em direções bem definidas. Além disto, alguns modos são mais ou menos permitidos dependendo da direção em que as vibrações são observadas. Medidas polarizadas permitem que “provemos” apenas uma direção do cristal de cada vez, o que explica as diferenças nas posições (e intensidades) observadas nos dois espectros da Fig. 4.11.

A denominação dos modos ativos Raman e infravermelho para cristais de LiNbO_3 tem sido proposta por diversos autores através de medidas de espalhamento Raman polarizadas.⁶⁶⁻⁷⁰ Os modos A_1 têm sido assinalados sem qualquer ambigüidade. Com relação aos modos E, entretanto, e embora a maioria das contribuições tenham sido identificadas, algumas dúvidas ainda persistem.

Em um trabalho recente, Ridah⁷⁰ atribuiu a origem de alguns modos como sendo devido a diferenças na composição dos cristais de LiNbO_3 : tais como o modo de vibração localizado em torno de 100cm^{-1} bem como o ombro observado em $\sim 690\text{cm}^{-1}$.⁶⁴

Assim sendo, os modos de vibração observados nos espectros apresentados na Fig. 4.11 foram identificados de acordo aos trabalhos de Parlinski⁷¹ e Repelin⁶⁷ e estão relacionados na Tabela 4.6.

Os modos de vibração calculados pelo método *ab initio* e por análise das coordenadas normais são apresentados na Tabela 4.6. Algumas energias de vibração estão assinaladas em posições bastante diferentes a partir dos dois métodos: tais como os modos localizados em $\sim 324\text{cm}^{-1}$ segundo Repelin e em $\sim 350\text{cm}^{-1}$ de acordo com Parlinski. Além disto, quando comparamos os modos de vibração da fibra LNOCAr, apresentados neste trabalho, com aqueles apresentados para os cristais de LiNbO_3 na literatura (ver por exemplo Ref. 66-71), são observadas pequenas discrepâncias nas posições de algumas transições.

Tabela 4.6- Modos de vibração calculados^{65,69} e medidos, através de espalhamento Raman, para o cristal de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crescido a pressão ambiente. Os tipos de vibração foram obtidos pelo método *ab initio*,⁶⁹ e pela análise de coordenadas normais.⁶⁵

	$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{exp}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{calc}} (\text{cm}^{-1})$	Modo	Tipo de vibração
	0°	90°	Repelin	Parlinski		
1	149.94	150.57	163 (E)	-	E	deformações Nb-O
2	187.74	182.70	199.9 (E)	204.3 (E)	E	deformações Nb-O
3	234.99	234.36	249 (E)	214.7 (E)	E	deformações Nb-O
4	255.15	255.15	239.4 (A_1)	239.8 (A_1)	A_1	deformações NbO_6
5	~270	~270	271	310	A_1	<i>stretching</i> Li-O
6	294.84	298.62	-	317	E	-
7	320.67	320.04	324	350.16	E	-
8	367.29	367.29	372	373.2	E	<i>bending</i> O-Li-O
-	-	-	328	382.3	E	deformações NbO_6
9	430.29	430.29	424	423.7	E	<i>bending</i> O-Nb-O
10	~450	~450	-	446	E	<i>bending</i> O-Nb-O
11	577.71	579.60	572	571.9	E	<i>stretching</i> Nb-O
12	623.70	618.03	633	608.7	A_1	<i>stretching</i> Nb-O
13	~690	~690	-	692.3	E	-
14	874.80	-	-	833	A_1	<i>stretching</i> Nb-O

A partir do método de difração de Laue, a direção perpendicular à de crescimento das fibras é x para a fibra LNCOAr, y para a fibra LNOC07 e z para as fibras crescidas a 1.0MPa e 1.23MPa. Em função destas diferentes orientações, medidas Raman em função da pressão serão consideradas apenas para as fibras crescidas a 1.0MPa e 1.23MPa.

Espectros Raman polarizados na região 50–1000 cm^{-1} , à temperatura ambiente, para as fibras LNOC10 e LNOC12 são apresentados na Fig. 4.12.

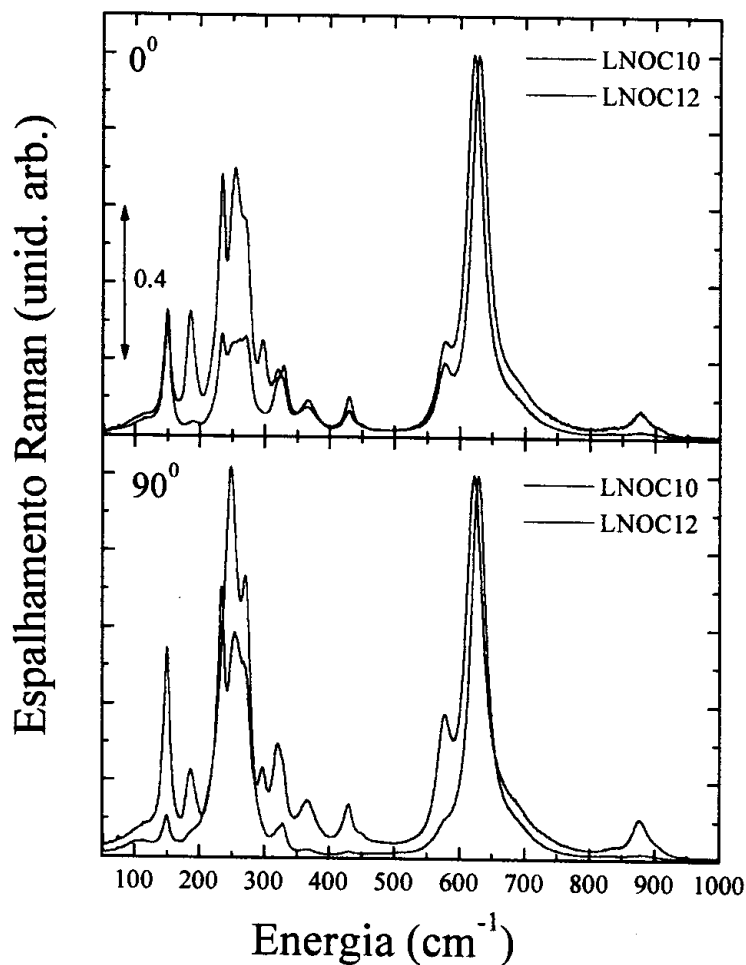


Figura 4.12- Espectros Raman polarizados, à temperatura ambiente, para fibras cristalinas de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ crescidas sob pressões de O_2 de 1.0MPa e 1.23MPa. Na parte superior da figura são apresentados os espectros a 0° e na parte inferior os espectros obtidos com polarização de 90° . Todos os espectros foram obtidos mediante excitação em 514.5nm e foram normalizados em relação a banda em $\sim 625 \text{ cm}^{-1}$.

Muito embora a pequena diferença quanto à pressão de O_2 durante o crescimento, os espectros Raman das fibras LNOC10 e LNOC12 apresentam mudanças consideráveis. Vamos nos concentrar apenas nestes espectros polarizados a 0° . Quanto aos modos referentes às vibrações Li-O temos que aquele localizado em $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ (modo *stretching*) é fracamente definido, sendo apenas um ombro tanto para a fibra LNOC10 quanto para a fibra LNOC12. O

modo referente às vibrações Li-O localizado em $\sim 367\text{cm}^{-1}$ (modo *bending*) é claramente definido para as duas fibras analisadas sendo assinalados exatamente na mesma posição em energia. Os modos de vibração do Li-O não apresentam mudanças drásticas com a variação da pressão de O_2 para a polarização de 0° , entretanto, quando observamos os modos de vibração das ligações Nb-O, os dois espectros apresentam comportamentos diferentes: enquanto os modos de vibração do Nb-O localizados em 149.94 e 430.29 cm^{-1} não apresentam mudanças nas suas posições para as pressões de 1.0MPa e 1.25MPa , os demais modos de vibração Nb-O são deslocados. Também, o modo de vibração do NbO_6 localizado em 185.85cm^{-1} , não é observado para a fibra LNOC10, e o modo *stretching* Nb-O localizado em 879.6cm^{-1} desaparece para a pressão de 1.25MPa . Além disto, os modos localizados na região de ~ 295 até $\sim 330\text{cm}^{-1}$ são fortemente influenciados pela pressão de O_2 .

Deslocamentos nas posições dos modos de vibração do LiNbO_3 têm sido discutidos por diversos autores como sendo dependentes da composição do cristal.^{64,68} Uma maneira de verificarmos desvios na composição de nossas amostras, através de espectros Raman, é através do cálculo da meia largura a meia altura (HWHM) das bandas de vibração.⁷² Para este procedimento utilizamos apenas o modo vibracional localizado em $\sim 150\text{cm}^{-1}$ que apresenta maior regularidade na posição, para todas as amostras e nas duas polarizações empregadas.

A HWHM para as fibras cristalinas de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ obtidas através de uma distribuição de *Lorentz* é apresentada na Fig. 4.13. Para efeito de comparação, nesta figura estão representados os dados referentes à HWHM do modo em $\sim 150\text{cm}^{-1}$ determinada na literatura para cristais com diferentes composições.⁶⁴

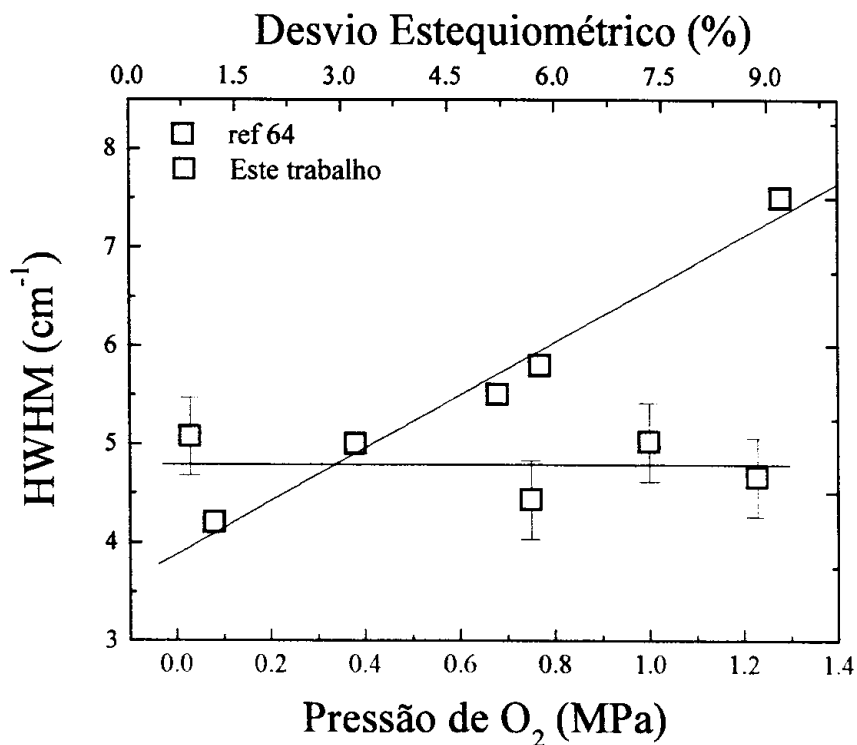


Figura 4.13- Meia largura a meia altura (HWHM) do modo de vibração em 149.94 cm^{-1} para a série de fibras de LiNbO_3 considerada neste trabalho. Também estão representados os pontos experimentais reportados na literatura para amostras de LiNbO_3 com diferentes composições.

Segundo a Fig. 4.13 e, já que a HWHM é praticamente constante para toda a série de amostras, as mudanças observadas nos espectros Raman para as fibras LNOC10 e LNOC12 não estão relacionadas a variação de composição devido a pressão de O_2 . As modificações estruturais observadas nos espectros Raman, certamente têm origem em efeitos mecânicos (e não químicos) da pressão de O_2 .

3.5 Difração de Raios X

Padrões de difração à temperatura ambiente para as fibras cristalinas de LiNbO_3 , obtidos pelo método do pó, são apresentados na Fig. 4.14. Também nesta figura é incluído o padrão de raios X para o cristal de LiNbO_3 simulado no programa *Power Cell* a partir das coordenadas e parâmetros de rede reportados na literatura.⁵⁵

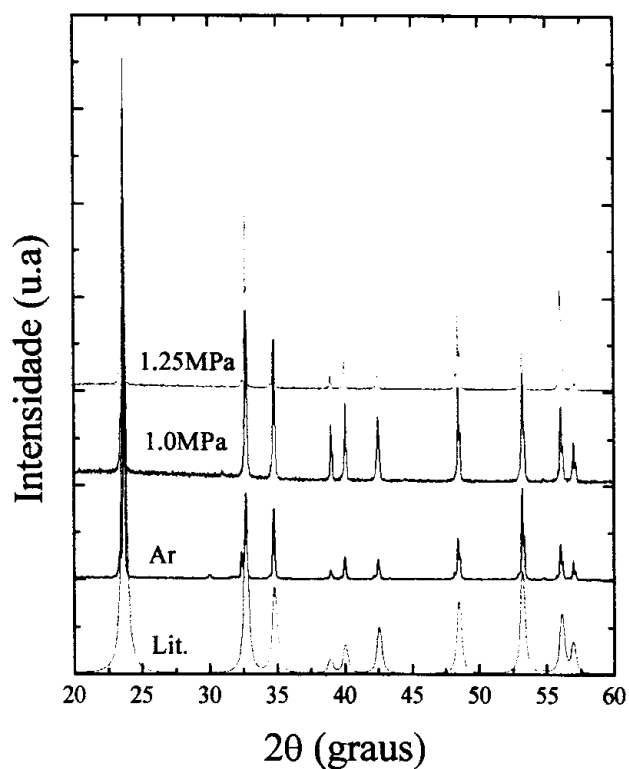


Figura 4.14- Espectros de difração de raios X obtidos pelo método do pó para as fibras cristalinas de LiNbO_3 crescidas sob diferentes pressões de O_2 . Os padrões foram normalizados com relação ao pico mais intenso (110). Na figura também está incluído o padrão de raios X de acordo com as coordenadas reportadas por Abrahams *et al.*⁵⁵

4.4 Conclusões

De maneira análoga aos resultados apresentados no *Capítulo 3*, a presença de uma atmosfera de O₂ durante o crescimento de fibras de LiNbO₃ induz significativas mudanças estruturais que se refletem nas propriedades ópticas e estruturais destes compostos.

As medidas de absorção para as fibras de LiNbO₃, dopadas com Er³⁺ ou Cr³⁺, permitiram verificar a diminuição do coeficiente de absorção, na região visível, para pressões entre ~0.03MPa e ~1.1MPa. Pressões crescentes induzem um aumento neste mesmo coeficiente de absorção. Bandas de absorção relativas ao Er³⁺ não foram observadas no espectro devido às baixas concentrações deste íon na matriz (valor nominal de partida ~0.2at.%). Para as fibras de LiNbO₃:Cr³⁺ entretanto, foram observadas duas bandas de absorção bastante largas e características do Cr³⁺ nesta matriz. Também observamos uma transição estreita devido às linhas R, porém com intensidades muito fracas para qualquer pressão de O₂.

Luminescência para as fibras de LiNbO₃ dopadas com Er³⁺ foram realizadas nas regiões de 500–700nm e 900–1700nm. Nestes espectros observamos 5 bandas de emissão, as quais foram relacionadas a transições devidas ao íon Er³⁺. Não foram observados quaisquer deslocamentos nas posições destas bandas em função da pressão de O₂. A intensidade da luminescência da banda do Er³⁺ em ~550nm apresenta um comportamento oposto àquele observado no espectro de absorção (700nm): sua intensidade aumenta com a pressão de O₂, de 0.25 até ~1.1MPa. Após este valor, é verificado um decréscimo na intensidade da luminescência. Para a transição em ~1530nm observamos um aumento linear da intensidade da emissão com a pressão de O₂. Análises da separação em energia entre os níveis ²H_{11/2} e ⁴S_{3/2} revelaram um aumento desta separação com o aumento da pressão de O₂.

Para as fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Cr}^{3+}$ espectros de luminescência apresentaram apenas uma larga banda de emissão centrada em $\sim 900\text{nm}$. A intensidade desta banda, tal como no caso da emissão em $\sim 550\text{nm}$ nas fibras de $\text{LiNbO}_3:\text{Er}^{3+}$, apresenta uma dependência linear com a pressão até $\sim 1.0\text{MPa}$, após este valor, a intensidade de emissão diminui.

Mediante medidas de espalhamento Raman observamos as modificações induzidas pela pressão nos modos vibracionais das fibras de LiNbO_3 . Os modos de vibração relativos às ligações Li-O não sofrem uma mudança expressiva com a variação da pressão de O_2 . Os modos relacionados às vibrações Nb-O, por outro lado, apresentam comportamentos peculiares para cada pressão analisada. Ainda através dos espectros Raman, investigamos possíveis mudanças na composição das fibras. Para tanto, utilizamos o valor da largura a meia altura do modo localizado em $\sim 150\text{cm}^{-1}$ e, obtivemos composições praticamente constantes, para todas as fibras, e com um desvio de $\sim 3\%$ do valor estequiométrico.

Uma possível explicação para as mudanças observadas nas propriedades ópticas e vibracionais das fibras de LiNbO_3 , dopadas com Er^{3+} ou Cr^{3+} e crescidas sob condições diferentes, foi dada baseando-se em modificações na estrutura das mesmas (em analogia às fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$).

Através dos espectros de raios X não foram observadas mudanças significativas no número de picos ou posição dos mesmos: apenas mudanças nas intensidades. Este fato, em conjunto com os resultados obtidos por espectroscopia Auger, levam à suposição de que as mudanças observadas nas diferentes fibras de LiNbO_3 são devidas apenas a deformações na estrutura. Isto deve-se ao fato de não termos verificado a incorporação de oxigênio através de ligações com átomos de Li ou Nb.

Fibras cristalinas de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

5.1 Introdução

Cristais da família das *silenitas* são muito estudados devido à existência do chamado efeito fotorefrativo, atribuindo-lhes várias características eletro-ópticas e fotocondutivas.⁷³ Este efeito diz respeito a mudanças reversíveis, induzidas por luz, no índice de refração e faz com que estes materiais possam ser utilizados em inúmeras aplicações tais como holografia,⁷⁴ e conjugação de fase.⁷⁵

As *silenitas* são cristais cúbicos de face centrada, sem centro de inversão, pertencentes ao grupo espacial I_{23} , sendo os principais representantes deste grupo os cristais $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (mais usualmente denominado por BTO), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) e o $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO). Estes cristais são considerados semicondutores piezoelétricos, com separação em energia entre as bandas de valência e de condução (*gap* de energia) da ordem de $\sim 25000\text{cm}^{-1}$ (ou 3.1eV).⁷⁶

Modificações nas propriedades fotorefrativas dos cristais BTO, BSO e BGO vêm sendo estudadas há vários anos, usando para isto diversos íons sensitizadores. O aumento na sua condutividade elétrica tem sido observado mediante a inserção de V em pequenas quantidades,⁷⁷ o que também aumenta o coeficiente de absorção nas regiões azul e verde do espectro eletromagnético. A dopagem com Ga, Al e P aumenta o *gap* de energia dos cristais *silenitas*,^{78,79} e diminui o efeito fotorefrativo, possibilitando sua aplicação como matriz *laser* através da introdução de íons luminescentes tais como os terras-raras, por exemplo.

Neste sentido, existem tentativas de dopagem^{78,80} do cristal BGO com o íon terra-rara Nd^{3+} e com Ga^{3+} e Nd^{3+} , simultaneamente. Cristais de BTO e de BGO também foram dopados com o metal de transição Cr com diferentes valências^{77,81} (Cr^{3+} , Cr^{4+} e Cr^{5+}), sendo observada luminescência dos referidos íons. A dopagem de cristais BTO com o íon terra-rara Er^{3+} , e sua co-dopagem com Er^{3+} e Ga^{3+} , está sendo proposta (e testada) pela primeira vez, neste trabalho, sendo que exceto pelo íon Nd^{3+} não foram incorporados outros terras raras nesta matriz até o presente momento.

Neste capítulo apresentamos um estudo das propriedades ópticas do cristal BTO dopado com Ga e/ou Er e as características do Er^{3+} nesta matriz. Os cristais utilizados neste capítulo foram crescidos na forma de fibras cristalinas pelo método LHPG sendo os detalhes de crescimento apresentados no *Capítulo 2* (Seção 2.1). As técnicas de caracterização utilizadas compreenderam: difração de Laue, absorção óptica, fotoluminescência, e espalhamento Raman. Detalhes das montagens experimentais foram descritos na Seção 2.2 (*Capítulo 2*).

5.2 Estrutura Cristalina

O cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ possui estrutura cúbica de corpo centrado conhecida como *silenita*. Tal estrutura foi investigada pela primeira vez por Sillen⁸² que a atribuiu à fase γ do Bi_2O_3 . A célula cúbica de corpo centrado na qual o $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ cristaliza é característica de um grupo de compostos formados por Bi_2O_3 e uma pequena quantidade de óxidos metálicos à base de Si, Ge, Al, Fe, Zr, V, B, Pb, etc., com constante de rede entre 10.10 e 10.25Å.

A estrutura cristalina do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ foi determinada por diversos autores,^{83,84} como sendo cúbica de corpo centrado pertencente ao grupo espacial I_{23} e ao grupo pontual T . A célula unitária apresenta 66 átomos correspondentes a duas unidades $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Uma representação desta célula unitária, obtida com o programa *Power Cell*, usando as coordenadas de posições reportadas por Efendiev *et al.*,⁸³ está esquematizada na Fig. 5.1.

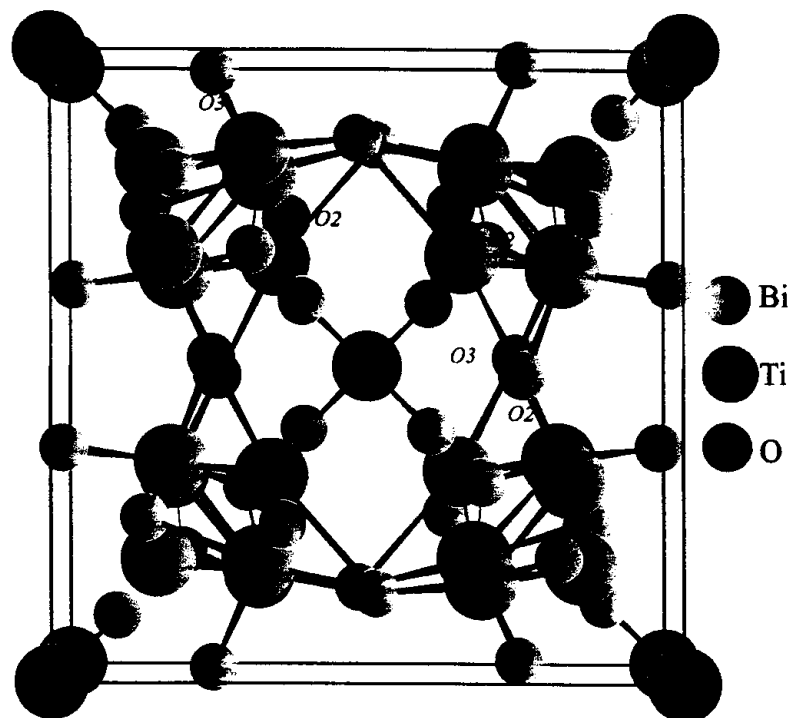


Figura 5.1- Representação esquemática da célula unitária do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, a partir de simulação utilizando o programa *Power Cell* e as coordenadas reportadas por Efendiev *et al.*⁸³

Formalmente, a estrutura completa do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ pode ser descrita em termos de poliedros de Bi coordenados por 7 átomos de oxigênio com os vértices compartilhados por outros poliedros de Bi idênticos, e com tetraedros TiO_4 . Os átomos de Ti estão localizados no centro e nos vértices da célula unitária cúbica. Cada átomo de Ti está ligado a quatro átomos de oxigênio, formando um tetraedro regular TiO_4 (simetria T_d) com ligações Ti-O de 1.809Å e com os ângulos O-Ti-O iguais a 109.47°. As ligações efetuadas pelos átomos de Bi e Ti com átomos de oxigênio são melhores visualizadas nas Figs. 5.2(a) e 5.2(b),

respectivamente. Na Fig. 5.2(a) podemos observar as ligações do tetraedro TiO_4 com os poliedros de Bi. Na Fig. 5.2(b), mostramos em detalhe o tetraedro TiO_4 .

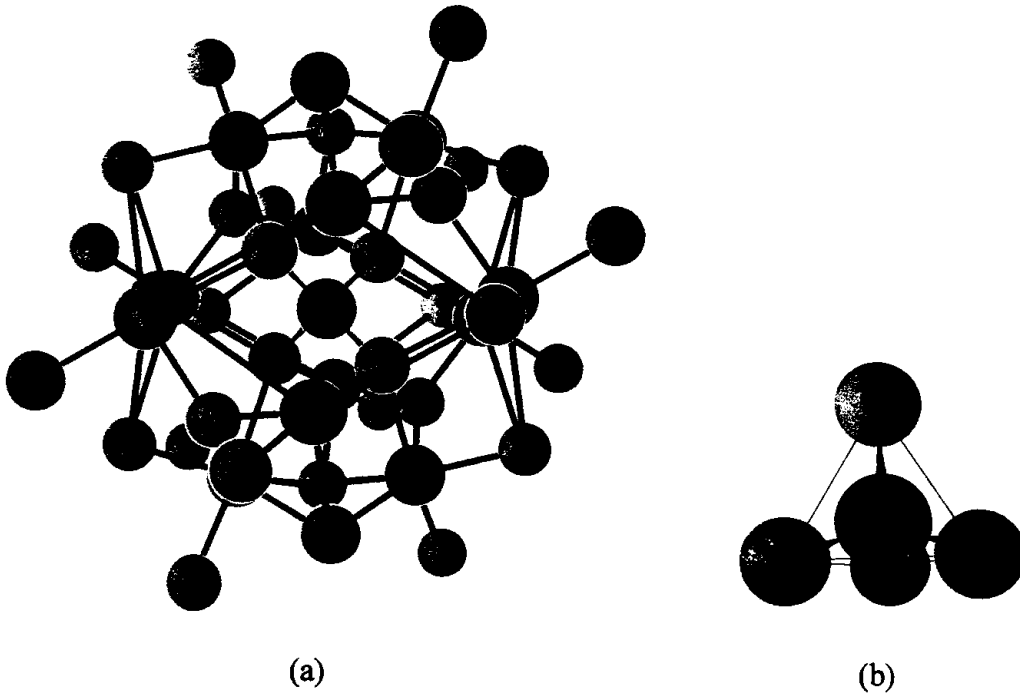


Figura 5.2- Ligações efetuadas pelos átomos de Bi e Ti com átomos de oxigênio. (a) Detalhe das ligações do tetraedro TiO_4 com os poliedros de Bi. (b) Detalhe do tetraedro TiO_4 .

Os átomos de oxigênio ocupam três posições com diferentes simetrias sendo denotados como $O1$, $O2$ e $O3$. Os átomos $O3$ estão ligados aos átomos de Ti, formando os vértices das unidades TiO_4 . Os átomos $O2$ estão localizados na diagonal da célula unitária e, os átomos $O1$ ocupam as demais posições de mais baixa simetria.

Na Tabela 5.1 estão relacionados os comprimentos das ligações Bi-O e Ti-O enquanto, na Tabela 5.2 são apresentados os ângulos formados pelos átomos de Bi e Ti com átomos de oxigênio. Os vizinhos mais próximos aos átomos $O3$ são três átomos de Bi, sendo que cada átomo de Bi tem como vizinhos mais próximos sete átomos de oxigênio.

Tabela 5.1- Ligações lineares atômicas Bi-O e Ti-O no cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.⁸³ As ligações dos átomos de Ti ocorrem apenas com átomos *O3*, tendo um único comprimento característico. Os átomos de Bi efetuam ligações com átomos de oxigênio em sete posições diferentes.

Ligação	Distância interatômica (Å)
Bi- <i>O1a</i>	2.613
Bi- <i>O1b</i>	2.514
Bi- <i>O1c</i>	2.206
Bi- <i>O1d</i>	3.131
Bi- <i>O1e</i>	3.369
Bi- <i>O2</i>	2.206
Bi- <i>O3</i>	2.622
Ti- <i>O3</i>	1.809

Tabela 5.2- Ligações angulares O-Bi-O e O-Ti-O no cristal $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.⁸³ Devido as ligações do Bi ocorrerem com átomos de oxigênio em sete diferentes posições, temos treze ângulos entre estes átomos.

Ligação atômica	Ângulo (°)	Ligação atômica	Ângulo (°)
<i>O1a</i> -Bi- <i>O1c</i>	88.12	<i>O3</i> -Bi- <i>O1c</i>	88.34
<i>O1a</i> -Bi- <i>O2</i>	91.70	<i>O1d</i> -Bi- <i>O1b</i>	118.38
<i>O1a</i> -Bi- <i>O1b</i>	64.83	<i>O1d</i> -Bi- <i>O3</i>	112.65
<i>O1b</i> -Bi- <i>O3</i>	116.16	<i>O1a</i> -Bi- <i>O1e</i>	115.65
<i>O1b</i> -Bi- <i>O1c</i>	81.92	<i>O1e</i> -Bi- <i>O2</i>	148.52
<i>O2</i> -Bi- <i>O1c</i>	80.98	<i>O1e</i> -Bi- <i>O3</i>	67.29
<i>O2</i> -Bi- <i>O3</i>	86.20	<i>O3</i> -Ti- <i>O3</i>	109.47

Os átomos *O2*, *O3* e três átomos *O1* (*O1a*, *O1b*, e *O1c*) pertencem a mesma célula primitiva com comprimentos de ligação da ordem de 2.2Å, enquanto, dois átomos *O1* (*O1d* e *O1e*) pertencem às células primitivas mais próximas (ligações da ordem de 3Å). As ligações do átomo de Bi são do tipo iônica-covalentes (em número de 5) e do tipo eletrostáticas (Bi-*O1d* e Bi-*O1e*).

5.3 Resultados e Discussão

5.3.1 Composição

A partir do método LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*), descrito no *Capítulo 2*, foram crescidas fibras cristalinas de BTO:Er³⁺ e BTO:Er³⁺:Ga³⁺. As fibras foram obtidas por dois diferentes processos de preparação: (i) no primeiro processo, o nutriente foi preparado a partir da mistura estequiométrica e homogeneizada de óxidos de Bi e Ti, sendo a preparação das fibras descrita no *Capítulo 2* e; (ii) no segundo processo, cristais de BTO crescidos pelo método *Czochralski* foram adotados como nutrientes.

Após o preparo, as composições químicas finais foram determinadas por EDX e estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3- Identificação utilizada no texto para as diversas fibras, composição de partida utilizada e, composição final obtida por EDX. Tanto na composição inicial como final a quantidade de oxigênio apresentada é estimada a partir do esquema de compensação de cargas. O índice c (p) representa fibras preparadas a partir do cristal de BTO (da mistura de óxidos- pó). As composições relacionadas na Tabela estão expressas na quantidade de átomos por fórmula química.

Fibra	Composição de partida	Composição Final	Bi/Ti
BTO(c)	Bi ₁₂ TiO ₂₀	Bi _{12.1} Ti _{0.9} O _{18.9}	13.44
BTO(c): 0.54%Ga	Bi ₁₂ TiO ₂₀ :Ga	Bi _{12.05} Ti _{0.77} Ga _{0.18} O _{19.88}	15.65
BTO(c): 0.18%Ga, Er	Bi ₁₂ TiO ₂₀ :Ga:Er	Bi _{12.12} Ti _{0.77} Ga _{0.06} O _{19.93} :Er	14.64
BTO(p): 0.09%Er	Bi _{11.9} TiEr _{0.01} O ₂₀	Bi _{12.07} Ti _{0.9} Er _{0.03} O _{19.95}	13.41
BTO(p): 0.15%Er	Bi _{11.9} TiEr _{0.05} O ₂₀	Bi _{12.11} Ti _{0.85} Er _{0.05} O _{19.95}	14.25
BTO(p): 2%Er	Bi _{10.8} Ti _{0.9} Er _{0.1} O _{18.15}	Bi _{10.35} Ti _{0.77} Er _{0.68} O _{19.94}	13.44
BTO(p): 0.34%Ga, 0.04%Er	Bi _{9.6} Ti _{0.8} Ga _{0.15} Er _{0.05} O _{16.3}	Bi _{9.84} Ti _{0.65} Ga _{0.09} Er _{0.01} O _{16.21}	15.14

Segundo a Tabela 5.3 pode-se observar que, para a composição final dos cristais, a razão Bi/Ti varia desde 13.4 até 15.7, mesmo empregando no nutriente de partida uma

razão Bi/Ti = 12.0 ou menor (BTO(p): 0.09%Er). Este excesso de Bi nas fibras de BTO é responsável pela coloração levemente marrom observada nos compostos *silenitas*. Sendo que, este excesso de Bi, também é observado em outros cristais com esta mesma estrutura, porém, crescidos por diferentes métodos.⁸⁵ A maior razão molar Bi/Ti foi observada para as fibras de BTO dopadas com Ga, (0.54%Ga) indicando uma forte competição entre os átomos de Ga e Ti dentro da estrutura do Bi₁₂TiO₂₀, porém, a substituição mútua desses dois compostos é muito mais eficiente [Bi/(Ti + Ga) = 12.7]. A co-dopagem com Ga e Er nos compostos BTO aparentemente aumenta a “competição” dentro da rede, na posição no centro do tetraedro, o que claramente afeta a composição final e, provavelmente, a qualidade cristalina dos cristais. O excesso de átomos de Bi presente nas composições finais (Tabela 5.3), está relacionado à compensação de cargas necessária pela introdução dos íons Ga³⁺ ou do Er³⁺ na posição do Ti⁴⁺. Isto faz com que parte dos sítios do Ti sejam ocupados por Bi⁵⁺.⁸⁶ Com relação à presença de átomos de Er, a relação Bi/Ti apresenta tendências opostas tanto para baixas (0.09%Er) quanto para altas concentrações (0.15%Er e 2%Er). Para concentrações muito altas de Er (2%Er), estes entram na rede tanto em substituição aos átomos de Ti quanto aos átomos de Bi.

5.3.2 Absorção Óptica

Na Fig. 5.3 são ilustrados os espectros de absorção à temperatura ambiente na faixa de 300–800nm referentes as fibras de BTO, dopadas com Er³⁺ e co-dopadas com Ga³⁺, relacionadas na Tabela 5.3.

Para a fibra BTO(p): 2%Er foram verificadas bandas de absorção, confirmando a alta concentração de Er³⁺ indicada por EDX (Tabela 5.3). Estas bandas foram denominadas

como I, II, III e IV e foram atribuídas, respectivamente, às transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{3/2}$, ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ do íon Er^{3+} . As posições das bandas de absorção na Fig. 5.3 estão relacionadas na Tabela 5.5.

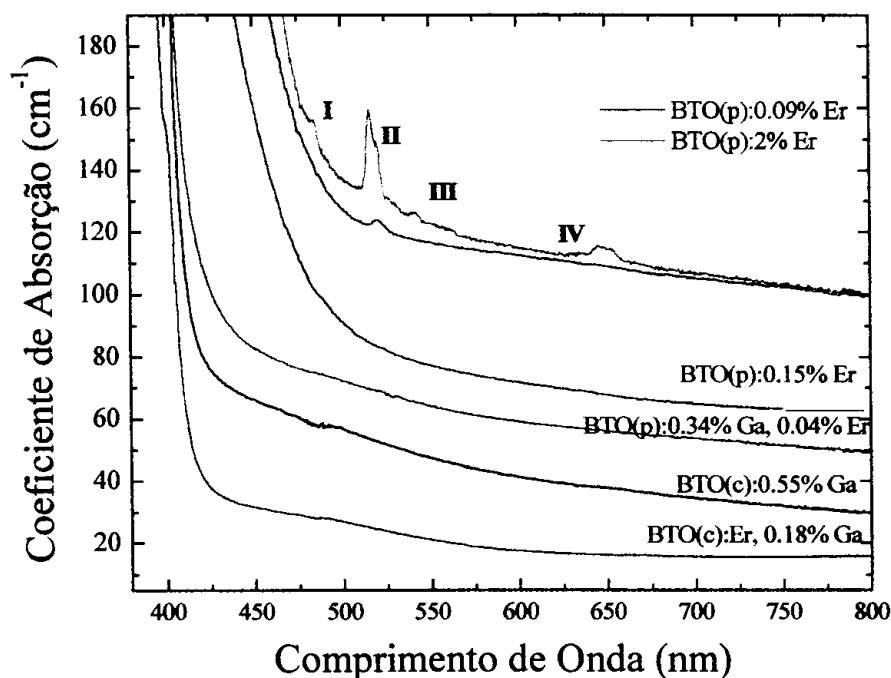


Figura 5.3- Espectros de absorção de diferentes fibras de BTO (ver Tabela 5.3). Note as bandas de absorção devidas ao íon Er^{3+} para a fibra mais dopada (BTO(p):2%Er).

Em função da baixa concentração de Er^{3+} nas demais fibras, não foi possível verificar quaisquer transições relacionadas a este íon. Também foi observado um coeficiente de absorção para a amostra BTO(p):0.09%Er maior que aquele da amostra BTO(p):0.15%Er, com maior concentração de Er^{3+} , comportamento semelhante ao observado⁷⁷ para cristais de BTO dopados com Nd^{3+} . Este comportamento do coeficiente de absorção pode ser atribuído a um grande número de defeitos relacionados à vacância de

átomos de Ti na estrutura cristalina, bem como uma forte deformação da estrutura *silenita* pelos átomos de Ti na posição tetraédrica.

Ainda relacionado à Fig. 5.3, um decréscimo significativo no coeficiente de absorção foi observado para fibras que contém Ga na sua composição (BTO(c): 0.54%Ga, BTO(c): 0.18%Ga, Er e BTO(p): 0.34%Ga, 0.04%Er), efeito semelhante ao observado pela introdução de V nestes cristais.⁷⁷ A presença de Er aumenta o coeficiente de absorção das fibras de BTO:Ga³⁺, havendo um aumento significativo para a fibra BTO(p): 0.34%Ga, 0.04%Er. Também pudemos observar que as fibras de BTO, dopadas apenas com Er, apresentaram coeficiente de absorção maior que os exibidos pelas fibras co-dopadas, independentemente do método de preparação do nutriente. Além disto, deve-se ressaltar que o nutriente usado na preparação das fibras (a partir do cristal ou a partir de óxidos) influencia as propriedades finais das fibras (Fig. 5.3).

Em escala logarítmica, o valor do coeficiente de absorção para cada uma das curvas apresentadas na Fig. 5.4 varia muito de amostra para amostra, assim como suas correspondentes inclinações a altas energias (ou comprimentos de onda menores). Estas inclinações estão relacionadas à desordem estrutural, a qual pode ser avaliada através da energia de Urbach.¹⁵

Nas fibras de BTO, a variação da energia de Urbach certamente está associada à estrutura dos compostos, determinando diferentes mecanismos de absorção óptica no cristal. Dentre alguns dos fatores que podem influenciar estas variações estruturais deve-se mencionar o alto gradiente de temperatura no processo de crescimento por LHPG, induzindo deformações no interior da fibra e promovendo a existência de aglomerados policristalinos, por exemplo. Deve ainda ser considerada a presença dos íons terras-raras em altas concentrações, podendo induzir tensões e deformação na estrutura local do cristal

(2%Er). Os valores da energia de Urbach (E_0), obtidos a partir da Fig. 5.4, estão relacionados na Tabela 5.4.

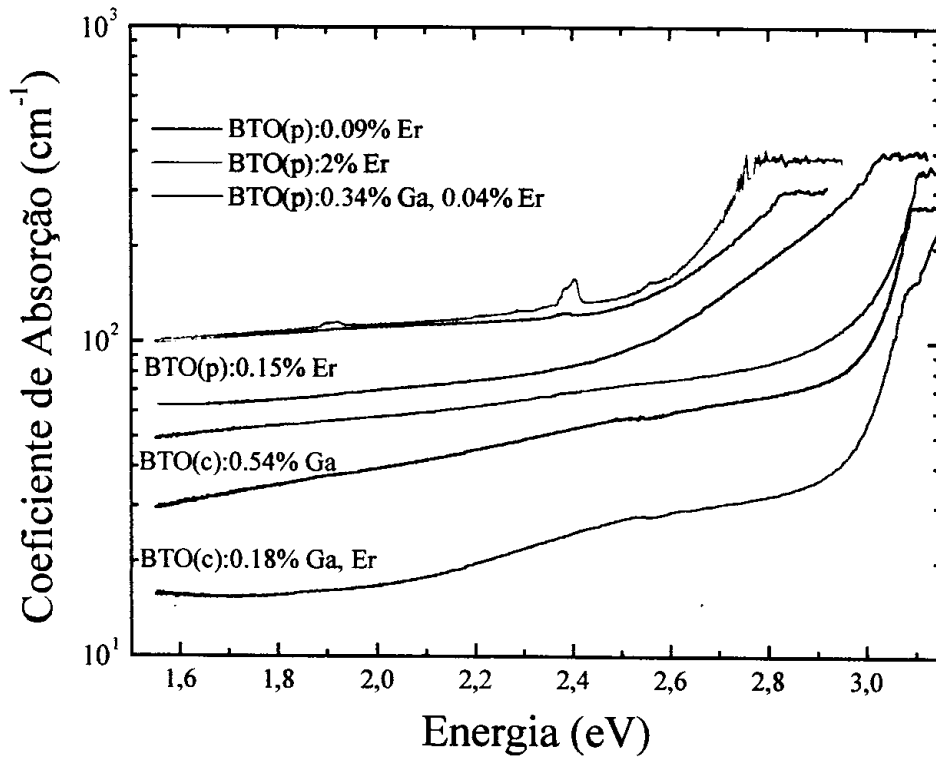


Figura 5.4- Espectros de absorção correspondentes às fibras de BTO. Note-se as regiões de absorção intermediária (entre ~ 2.7 e 3eV) de onde são extraídos os valores das energias de Urbach.

Além da energia de Urbach, a absorção de radiação eletromagnética pode ser analisada mediante o *gap* óptico (E_g) do material, indicando sua região de transparência. Para as fibras aqui consideradas, utilizou-se o método de Tauc (*Capítulo 2*) para a determinação de E_g , os quais estão relacionados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4- *Gap* óptico E_g (obtido pelo método de Tauc) e energia de Urbach E_0 para fibras de BTO. Nesta tabela, a *Cristal* corresponde a um cristal puro de BTO crescido pelo método *Czochralski*.

Fibra	E_g (eV)	E_0 (meV)
BTO(c): 0.54%Ga	2.9	80 ± 10
BTO(c): 0.18%Ga, Er	2.9	80 ± 4
BTO(p): 0.09%Er	2.05	290 ± 40
BTO(p): 0.15%Er	2.1	305 ± 20
BTO(p): 2%Er	2.3	190 ± 10
BTO(p): 0.34%Ga, 0.04%Er	2.9	90 ± 7
Cristal	2.1	250 ± 5

De acordo à Tabela 5.4, podemos observar que a presença do Ga^{3+} claramente aumenta o *gap* óptico das fibras de BTO⁷⁹ e diminui a desordem (energia de Urbach) na matriz. A presença do íon terra-rara Er^{3+} também aumenta o *gap* óptico, porém não de forma tão acentuada quanto a alteração promovida pelo Ga^{3+} . Uma comparação dos valores de E_g para o cristal crescido pelo método *Czochralski* mostra grande semelhança com as fibras BTO(p): 0.09%Er e BTO(p): 0.15%Er (com baixa concentração de Er e sem Ga). Com relação à energia de Urbach, quando comparamos os valores das fibras de BTO com o cristal crescido por *Czochralski*, observamos que o Er^{3+} , aparentemente, diminui a desordem na estrutura cristalina, o que podemos confirmar visualmente a partir da Fig. 5.4. O íon Er^{3+} , provavelmente está entrando na estrutura do $Bi_{12}TiO_{20}$ nos sítios em que existem vacâncias de Ti, efetuando as ligações com o oxigênio por um mecanismo semelhante ao proposto por Oberschimnd para o BSO.⁸⁷

5.3.3 Fotoluminescência

Espectros de fotoluminescência, à temperatura ambiente, para as diversas fibras de BTO, são apresentadas na Fig. 5.5, nas regiões de 500–700nm e 750–1800nm.

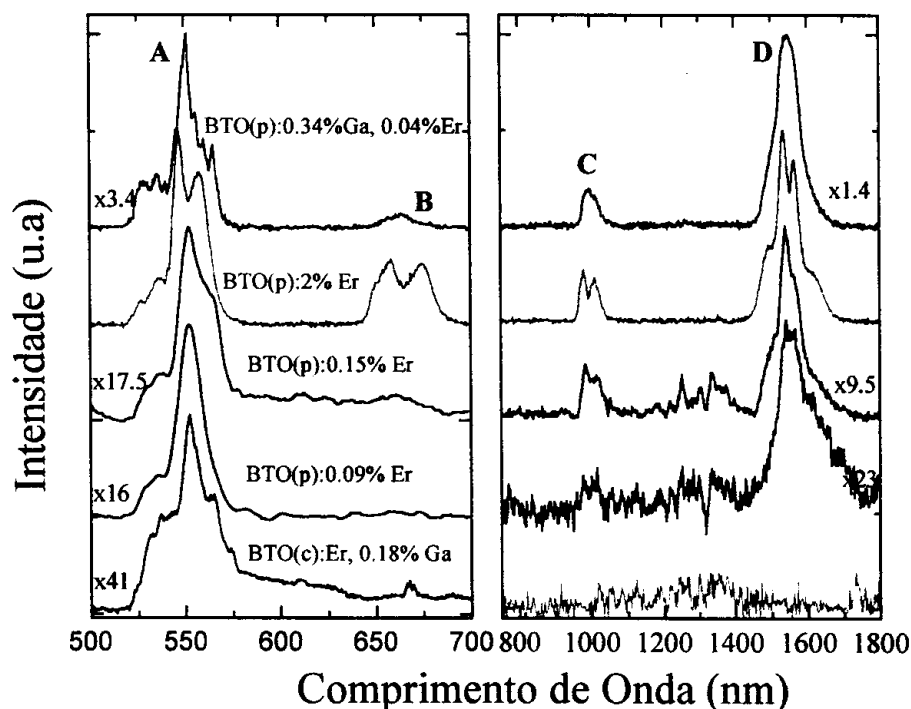


Figura 5.5- Curvas de fotoluminescência, à temperatura ambiente, em fibras cristalinas de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$. Todos os espectros foram normalizados e deslocados verticalmente para melhor visualização. Note os fatores multiplicativos indicados ao lado de cada curva.

As transições observadas nestes espectros são devidas ao Er^{3+} e consistem em duas bandas na região 500–700nm, as quais foram identificadas pelas transições (A) ${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (verde); (B) ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ (vermelho). A transição verde é mais intensa que a vermelha para todas as fibras analisadas. Na região de 750–1500nm, também temos duas bandas de emissão identificadas como (C) ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ e, (D) ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Para fins

comparativos, as posições dos centros das bandas de emissão e de absorção, estão relacionadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5- Transições devidas ao íon Er^{3+} e respectivos comprimentos de onda observadas em cristais de BTO. O símbolo * indica apenas os valores observados na fibra BTO(p): 2%Er. Para as demais fibras as transições ocorrem a 538.0nm e 552.5nm.

Emissão	Posição	Absorção	Posição
-	-	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$	485.5nm
$^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	538.0nm	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$	516.0nm
$^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	547.0 e 558.0nm*	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{S}_{7/2}$	542.5nm
$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	658.5 e 675.0nm*	$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{9/2}$	650nm
$^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	982 e 1010nm	-	-
$^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$	1534 e 1564nm	-	-

A transição em ~650nm é mais intensa para a fibra com 2%Er. Já que estamos observando as intensidades relativas das bandas de emissão em ~650nm e ~550nm, este fato sugere a transferência de energia entre os níveis do íons Er^{3+} nestes cristais.⁸⁸ Uma correlação entre a quantidade de íons Er^{3+} na amostra e a intensidade da luminescência é verificada apenas para as fibras de BTO. A adição de pequenas concentrações de Ga nitidamente melhora a eficiência de foto-luminescência sendo que, para uma baixa concentração de Er^{3+} (BTO(p): 0.34%Ga, 0.04%Er), a intensidade da emissão é comparável àquela apresentada pelo Er^{3+} na fibra com 2%Er.

À temperatura ambiente, e na região visível do espectro, podemos observar da Fig. 5.5 que, dentre todas as fibras de BTO, a fibra BTO(c): 0.18%Ga, Er apresenta a menor intensidade de emissão. Aparentemente, a introdução de íons Er^{3+} nesta amostra é mais

difícil, causando maior *stress* na fibra e, conseqüentemente, um alargamento não-homogêneo (na emissão) superior ao das demais fibras analisadas.

Na região espectral 750–1800nm não foi observada qualquer banda de emissão relacionada ao Er^{3+} para a fibra BTO(c): 0.18%Ga, Er. Porém, as transições do Er^{3+} nesta região foram observadas para todas as demais fibras. Vale ressaltar que, as posições das bandas de emissão no infravermelho são as mesmas para todas as fibras. A fibra com 0.09%Er, que na região visível apresenta intensidade de emissão comparável à da fibra com 0.15%Er, na região do infravermelho é muito mais fraca. Ainda nas fibras obtidas do nutriente de óxidos com 0.09%Er e 0.15%Er, na região que vai de 1200 até ~1400nm, aparecem bandas muito fracas que não foram identificadas como sendo pertencentes ao Er^{3+} .

Ainda com relação a Fig. 5.5, o formato das linhas de emissão a partir dos níveis $^2\text{H}_{1/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ são largos e não apresentam uma separação bem definida. Esta estrutura de linhas sugere que esteja ocorrendo alargamento não-homogêneo, muito provavelmente, em função da natureza poli-cristalina das fibras e do *stress* que os íons de Er^{3+} e o método de crescimento induzem na fibra. Também devemos observar que as larguras das bandas de absorção na Fig. 5.3, do nível fundamental para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ (~7 e 5nm, respectivamente), é muito inferior àquelas observadas no espectro de fotoluminescência (~16nm), havendo no espectro de absorção uma separação distinta entre estas duas transições. Esta clara separação no espectro de absorção indica que o alargamento das bandas de emissão deve estar relacionado aos processos térmicos dos elétrons nos níveis excitados do Er^{3+} e não a diferentes sítios do Er^{3+} no BTO.

Na Tabela 5.5, podemos observar que as posições das bandas de emissão ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4S_{7/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ variam em torno de 17nm para as fibras com alta e baixa concentração de Er^{3+} . Ainda com relação a posição das bandas vemos que, o máximo da banda de emissão (apenas para a fibra BTO(p):2%Er) está deslocado do máximo da banda de absorção em até ~25nm. Este deslocamento, provavelmente, é devido a um forte acoplamento elétron-fônon durante a recombinação, fazendo com que ocorra um deslocamento Stokes da emissão.⁸⁹

5.3.4 Espalhamento Raman

Sistemas desordenados apresentam espalhamento Raman em todas as direções. Porém, quando tratamos de compostos cristalinos, as moléculas que constituem o cristal apresentam uma disposição atômica bem definida, de onde temos que o espalhamento Raman observado, irá depender de uma orientação preferencial.

Uma outra característica do espalhamento Raman é relativo à largura das bandas vibracionais que, no caso cristalino são normalmente bastante estreitas. No caso do sólido considerado ser formado por um aglomerado de cristais (sistema poli-cristalino, por exemplo), não teremos uma direção preferencial de orientação, o que ocorre é uma distribuição aleatória de grãos em todas as direções. Tem-se então, a partir de espectroscopia Raman, a possibilidade de extrair informações a respeito das ligações entre os diversos átomos que constituem a amostra, bem como informações concernentes à estrutura do composto: se mono- ou poli-cristalina ou ainda, amorfa.

Neste sentido, foram realizadas medidas Raman com o eixo de crescimento da fibra a 0° e a 90° , em relação ao polarizador (conforme ilustrado no *Capítulo 2*).

Na Fig. 5.6 apresentamos as medidas de espalhamento Raman polarizado para a fibra BTO(c). Exceto pela fibra BTO(c), os espectros Raman deram exatamente iguais para as duas polarizações adotadas, indicando não haver uma direção preferencial de crescimento. Como consequência, pode-se especular que as fibras sejam poli-cristalinas. Além do mais, a largura dos modos vibracionais observados dão indícios de que as fibras não possuem componentes amorfas.

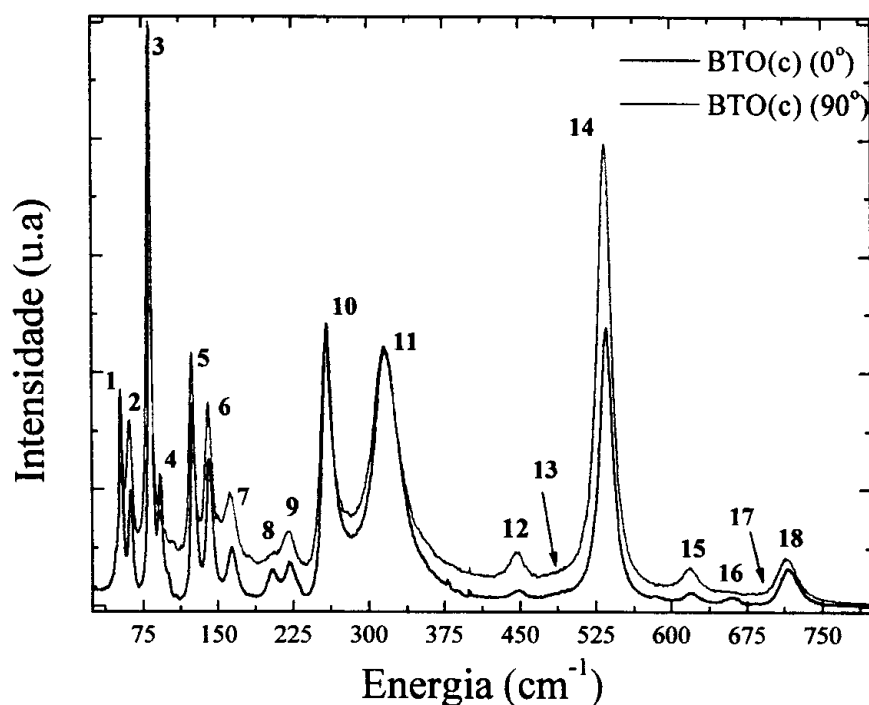


Figura 5.6- Espectros de espalhamento Raman, à temperatura ambiente, de uma fibra cristalina de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO(c)). Na curva em preto o eixo de crescimento da fibra e o polarizador estão alinhados (0°), na curva em vermelho a fibra sofreu rotação de 90° . Os índices indicam os diferentes modos vibracionais existentes no BTO.

Os espectros Raman apresentados na Fig. 5.6 para a fibra BTO(c), a 0° e 90° com relação ao polarizador, apresentam os mesmos picos nas mesmas posições, porém, as

intensidade relativas observadas são diferentes para algumas transições. Muito embora as fibras sejam poli-cristalinas, estas diferenças apresentadas pela fibra BTO(c) dão indícios de uma direção preferencial de crescimento através da existência de alguns mono-cristais relativamente grandes imersos na matriz. Esta hipótese também sugere que as fibras não sejam perfeitamente homogêneas. As fibras que apresentam espectros Raman semelhantes para qualquer orientação da fibra em relação ao polarizador, provavelmente são constituídas por maior número de pequenos cristais de BTO sendo a luz espalhada com igual intensidade em todas as direções.

Os espectros Raman para as fibras de BTO (puro) apresentaram as mesmas características qualquer que seja o processo de obtenção do nutriente para crescimento.

De acordo com a estrutura do $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ discutida na Seção 5.2, e através de Teoria de Grupo, é possível classificar os modos normais de vibração com $q = 0$ de acordo com a representação irredutível do grupo pontual T da célula unitária do BTO. O grupo T, pertence aos grupos cúbicos e consiste em 12 operações de rotação de um tetraedro, que podem ser facilmente visualizadas se considerarmos o tetraedro como sendo inscrito em um cubo. As operações do grupo T são: $T = 8A + 8E + 25F$, sendo que os 24 modos F se dividem em 24 modos ópticos e um modo acústico.

Os modos do tetraedro TiO_4 são os de interação entre átomos de Ti e O3. O tetraedro TiO_4 pertence ao grupo de simetria T_d ($T_d = A + E + 4F_2$). Quando o TiO_4 é colocado na estrutura $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, sua simetria muda de T_d para T e se transforma como $T = A + E + 4F$, não havendo quebra de simetria dos modos E e F devido a redução de simetria. De acordo com a Teoria de Grupos, podemos facilmente mostrar que todos os modos do tetraedro são Raman ativos mas, apenas os modos F apresentam atividade no infravermelho.³² Os modos de vibração relacionados às vibrações do tetraedro TiO_4

correspondem aqueles localizados em: $\sim 716\text{cm}^{-1}$ (combinação dos modos de estiramento A e F), 490cm^{-1} (E) e 166cm^{-1} (F), correspondentes aos modos de vibração e translação e o modo de curvatura em $\sim 490\text{cm}^{-1}$ (F).

Tabela 5.6- Modos vibracionais da fibra cristalina $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ crescida pelo método LHPG a partir de um nutriente cristalino (*Czochralski*). As vibrações foram identificadas segundo o trabalho de Wojdowski.⁹⁰

	Frequência (cm^{-1})	Modo	Vibração
1	54	F	Vibrações Bi, O1 e O2
2	63.5	E	Vibrações do átomo de Bi em Bi_2O_3
3	83	E	Vibração Bi, O2 e O3 alongando Bi_2O_3
4	94	A	Balanço das ligações Bi-O1 e respiração dos átomos O2
5	126	E	Combinações de estiramento e balanço em Bi_3O_4
6	142	A	“respiração” do Bi e átomos O2
7	165	A	“respiração” do Bi e todos os átomos O
8	206	F	Modos de estiramento Bi-O2 e balanço Bi-O2-Bi
9	222	E	Mistura dos modos de balanço e estiramento no Bi_2O_3
10	260	A	“respiração” dos átomos O2 e balanço Bi-O1
11	318	A	Modo de estiramento simétrico Bi-O1 e Bi-O2
12	450	E	Modo vibracional do tetraedro TiO_4
13	~ 485	F	Modo de balanço do tetraedro TiO_4
14	537	A	“respiração” dos átomos O1
15	621	E	Modo de estiramento Bi-O1 e Bi-O2
16	663	F (TO)	Modo de estiramento assimétrico do tetraedro TiO_4
17	685	F (LO)	Modo de estiramento assimétrico do tetraedro TiO_4
18	716	A	Modo de estiramento simétrico do tetraedro TiO_4

Os modos de vibração para a unidade Bi_3O_4 foram calculados para os cristais BGO e BSO nos quais foi observado que as posições são praticamente independentes do metal localizado no centro do tetraedro MO_4 (Si ou Ge).⁹⁰ Trabalhos recentes⁹¹ na determinação

dos modos vibracionais do cristal de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ demonstraram que os tipos de vibração e simetrias observadas são as mesmas que as verificadas no BSO e BSMnO ,⁹² porém, o comportamento vibracional do tetraedro TiO_4 influencia nas vibrações Bi-O. Os modos⁹² e as frequências das vibrações observadas para o cristal BTO são apresentados na Tabela 5.6.

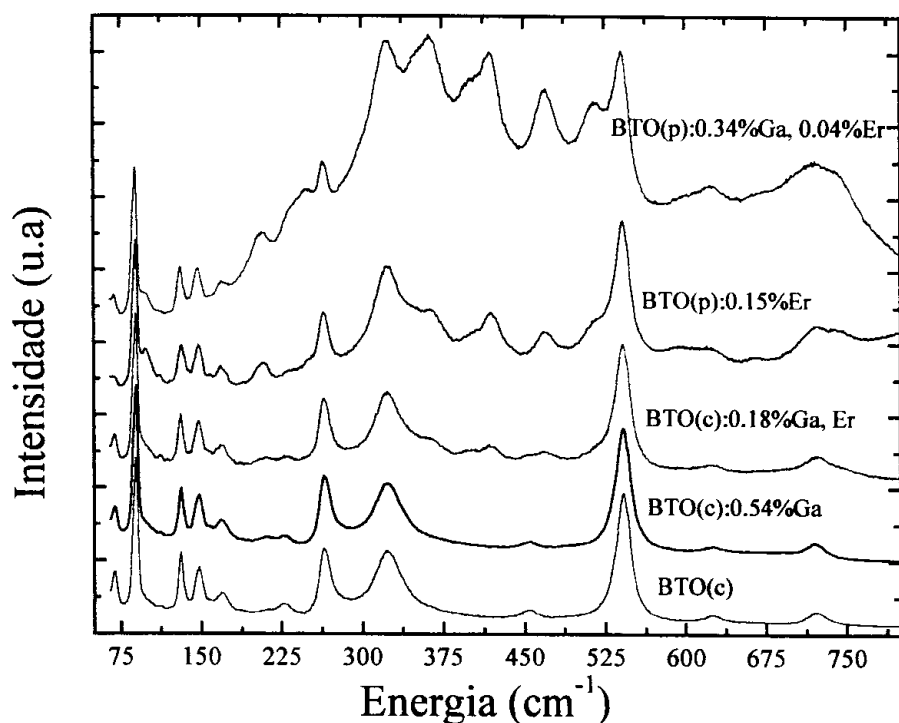


Figura 5.7- Espectros Raman para fibras de BTO com excitação em 514.5nm. Os espectros foram normalizados, pela banda em $\sim 85\text{cm}^{-1}$, e deslocados verticalmente para melhor visualização dos espectros.

Na Figura 5.7 são apresentados os espectros Raman para as fibras cristalinas dopadas com Er^{3+} e/ou com Ga^{3+} e crescidas pelo método LHPG. Os nutrientes, à partir dos quais as fibras foram crescidas, foram obtidos pelos dois processos descritos anteriormente. Podemos observar nesta figura o aparecimento de uma pequena contribuição de fundo na fibra BTO(p): 0.15%Er e que aumenta consideravelmente para a fibra BTO(p): 0.34%Ga,

0.04%Er. Esta radiação de fundo está relacionada à emissão do Er^{3+} nestas fibras. A fibra BTO(c): 0.18%Ga, Er não apresenta traços de emissão radiativa embora tenha sido dopada. As bandas vibracionais, em sua maioria, correspondem às vibrações assinaladas para a fibra BTO(c), porém três transições localizadas em ~ 370 , 420 e 470cm^{-1} estão relacionadas às vibrações do dipolo Er-O.⁹³

A introdução de Ga nas fibras não altera a estrutura, intensidade, ou posição das bandas vibracionais (isto pode ser verificado comparando-se as fibras BTO(c): 0.54%Ga e BTO(c)). Porém, a presença de íons Er^{3+} nos cristais além de provocar o aparecimento de novos picos situados na região entre 350 e 500cm^{-1} , também favorece alguns modos (206 e 222cm^{-1}).

5.3.5 Difração de Raios X (Laue)

Segundo estudos anteriores realizados em fibras cristalinas de BTO, crescidas pelo método LHPG, tais fibras são mono-cristalinas.⁹⁴ Neste trabalho, e através do emprego de diferentes técnicas, não obtivemos indicações conclusivas de que tais cristais sejam de fato mono-cristalinos. O mais provável é que as fibras sejam poli-cristalinas e formadas por aglomerados mono-cristalinos. A verificação do tipo de conformação estrutural dos cristais estudados neste trabalho foi feita através do método de difração de Laue. Fotografias de Laue para as fibras BTO(c): 0.54%Ga e BTO(p): 2%Er são apresentadas na Fig. 5.8.

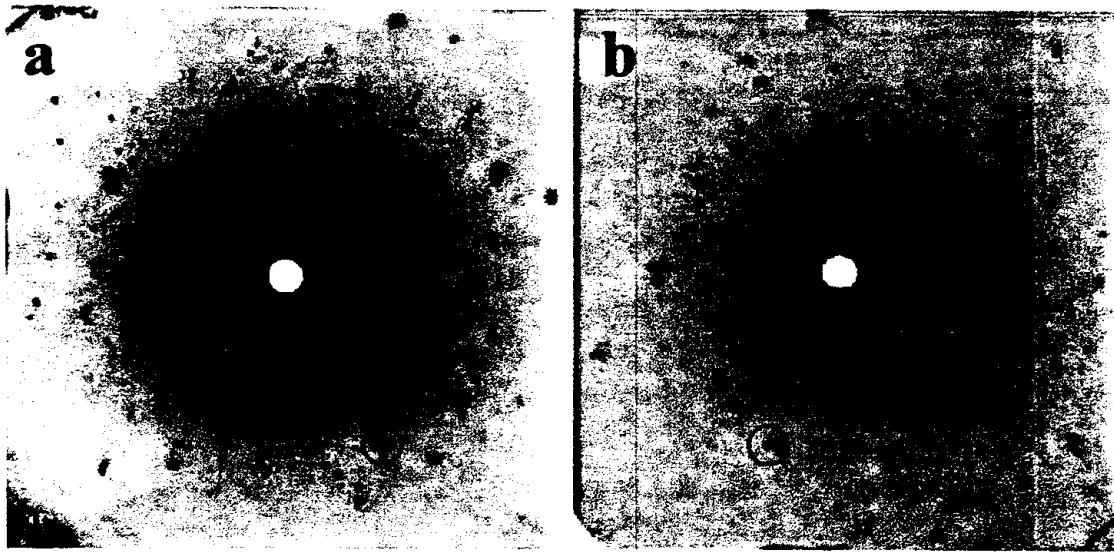


Figura 5.8- Difratoformas obtidos pelo método de retro-reflexão (fotografias de Laue) para as fibras BTO(c): 0.54%Ga (a) e, BTO(p): 2%Er (b). Nos círculos em vermelho são mostrados pontos de difração duplicados.

Segundo estes difratogramas, as fibras de BTO:Ga (a) e BTO:Er (b) são policristalinas, independentemente do nutriente utilizado. Na fibra de BTO:Ga, obtida a partir do nutriente cristalino [Fig. 5.8(a)], temos uma estrutura com pontos de difração bem definidos. Estes pontos, porém, são duplicados e, algumas vezes até, triplicados indicando a existência de aglomerados cristalinos envolvendo um número grande de átomos em cada cristal. Para a fibra de BTO crescida a partir da mistura dos óxidos, Fig. 5.8(b), por outro lado, observam-se poucos pontos de difração com a maioria se superpondo uns aos outros. Nesta fibra, também, não foi observada uma direção preferencial de crescimento do cristal, indicando a existência de aglomerados mono-cristalinos constituídos por um número pequeno de átomos.

5.4 Conclusões

O estudo de fibras de BTO dopadas com Er^{3+} ou Er^{3+} e Ga^{3+} , permitiu a determinação de algumas informações relativas às suas propriedades ópticas e estruturais.

As fibras cristalinas de BTO (com exceção da fibra BTO(p):2%Er) apresentaram um excesso de Bi na sua composição final. Este excesso foi atribuído à substituição de íons Ti^{4+} por íons Bi^{5+} , para haver neutralidade de carga, quando da dopagem com Ga^{3+} e/ou Er^{3+} .

As medidas de absorção óptica mostraram claramente a influência do Er e do Ga no *gap* óptico destas amostras. Através da análise da energia de Urbach, foi verificado que o grau de desordem apresentado pelos cristais depende do tipo e da concentração de impureza incorporada nas fibras. Outra característica relacionada às impurezas presentes nas fibras é a sua transparência, que claramente é favorecida com a introdução de Ga.

As medidas de fotoluminescência demonstraram que é possível a dopagem do BTO com Er, indicando a possibilidade de estudo destes cristais com outros íons terras-raras (ou metais de transição) no intuito de se aproveitar sua extensa janela de transmissão. A co-dopagem com Ga aumenta a eficiência de fotoluminescência do Er^{3+} na matriz possibilitando a obtenção de um material de alta qualidade para atuar como meio *laser*. Ainda com relação ao espectro de fotoluminescência (Fig. 5.5) observamos um forte alargamento não-homogêneo na região 515–560nm, não sendo possível distinguir as transições relativas aos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. Também foi observado um forte acoplamento elétron-fônon na fibra BTO(p): 2%Er, provocando um deslocamento das posições das bandas de emissão para menores energias com relação àquelas apresentadas na absorção.

Ainda temos que, nas fibras obtidas a partir do nutriente cristalino não houve uma boa incorporação dos íons Er^{3+} , resultando em uma luminescência extremamente fraca.

Sob o ponto de vista químico, observamos uma grande concordância entre as vibrações observadas e aquelas reportadas na literatura.⁹² Os tipos de vibração foram determinados, sendo três deles atribuídos à existência de dipolos Er-O. Também foi observado que os íons Er^{3+} alteram a intensidade de alguns modos do BTO indicando modificações no campo cristalino do material. Através da verificação dos espectros Raman polarizado ficou evidenciada a característica poli-cristalina das fibras obtidas a partir de nutrientes cristalinos (exceto para as amostras de BTO não dopadas). Isto foi confirmado através de medidas de raios X e da energia de Urbach das fibras de BTO.

As fibras estudadas são de caráter poli-cristalino em consequência, muito provavelmente, da técnica de crescimento empregada. Além dos aspectos estruturais (e eletrônicos) impostos pela técnica de crescimento deve-se considerar a grande influência exercida pela presença do Er, Ga e Ti na rede cristalina. O tipo de nutriente usado no crescimento das fibras favorece o tamanho dos cristais que formam os aglomerados, sendo grandes para o nutriente preparado a partir do cristal e, pequenos para fibras crescidas a partir de nutrientes provenientes da mistura dos óxidos.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho foram estudados cristais de ortovanadato de cálcio [$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$], niobato de lítio [LiNbO_3] e BTO [$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$], crescidos sob o formato de fibras, pela técnica LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth*). Além de investigarmos a influência exercida por uma atmosfera de O_2 durante o crescimento [fibras de LiNbO_3 e $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$] alguns compostos foram dopados com o terra-rara Er [$\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, LiNbO_3 e BTO] e com o metal de transição Cr [LiNbO_3]. As propriedades ópticas dos cristais de BTO também foram investigados mediante a introdução de Ga.

Os cristais foram analisados através de diferentes e variadas técnicas experimentais tais como: absorção e emissão óptica, espalhamento Raman, difração de raios X, fotoemissão, etc. Os principais resultados obtidos a partir do emprego destas técnicas podem ser resumidos da seguinte maneira:

Na composição

No estudo dos cristais de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e de LiNbO_3 , observamos que a utilização de uma atmosfera de O_2 induz mudanças significativas apenas em suas respectivas estruturas, o que é também refletido em muitas das suas propriedades físicas.

Com relação à determinação da composição final das amostras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, foram usadas três diferentes técnicas (EDX, XPS e espectroscopia Auger). Em função de

limitações experimentais do equipamento utilizado, as medidas de EDX não forneceram o conteúdo de oxigênio presente nas fibras mas, apenas as concentrações de Ca e de V normalizadas. Os resultados de EDX, no entanto, não apresentam qualquer variação nas concentrações de Ca e V para as várias pressões de O₂ utilizadas durante o crescimento. Através de medidas de XPS pudemos determinar a concentração dos três átomos constituintes do Ca₃(VO₄)₂. Esta, porém, é uma técnica sensível apenas à superfície da amostra (profundidades de até ~50Å). Ainda assim, os resultados de XPS apontam para mudanças nas concentrações atômicas de Ca, V e O dependendo da pressão de O₂. Tais informações, porém, são extremamente sensíveis à superfície e correspondem a medidas *ex-situ*, podendo sugerir uma concentração de oxigênio maior que a real. Neste sentido, utilizamos espectroscopia Auger como técnica complementar. Muito embora ainda seja uma técnica para caracterização de superfícies, neste último caso, a camada mais externa das fibras foi removida com um feixe de íons de Ar, de modo a minimizar os efeitos devidos à “contaminação” *ex-situ*. Como resultado, não foram verificadas mudanças significativas na razão Ca/O e V/O das fibras analisadas. Logo, existe uma grande probabilidade que as variações verificadas estejam associadas, principalmente, ao efeito de compressão das superfícies das fibras durante o crescimento em uma atmosfera de O₂.

A composição atômica dos cristais de LiNbO₃ foi avaliada através da largura a meia altura de um de seus modos vibracionais presentes em medidas de espalhamento Raman. Assim sendo, verificou-se não haver variações com a pressão de O₂, o que foi confirmado através de medidas de espectroscopia Auger.

A composição das fibras de BTO foram avaliadas através da técnica de EDX e, exceto pela fibra obtida do nutriente cristalino com 2% de Er, todas as demais apresentaram um excesso de Bi em sua composição final. Tal fenômeno foi atribuído à substituição de

íons Ti^{4+} por íons Bi^{5+} , quando da dopagem com Ga^{3+} e/ou Er^{3+} , para haver neutralidade de carga.

Na absorção óptica

As medidas ópticas apontaram para uma diminuição do coeficiente de absorção com o aumento da atmosfera de crescimento: de pressão atmosférica (~ 0.03 MPa de O_2) até ~ 1.2 MPa de O_2 para o $Ca_3(VO_4)_2$ e o $LiNbO_3$. Bandas de absorção devidas ao Er^{3+} foram observadas apenas para os cristais de $Ca_3(VO_4)_2$ dopados, sendo que as mesmas não apresentaram dependência alguma em suas intensidades ou posições em função da pressão de O_2 . Ainda relativo ao $Ca_3(VO_4)_2$, as fibras não dopadas crescidas sob pressões de 0.4 e 0.7MPa apresentaram alto coeficiente de absorção, o que não foi observado para as fibras de $Ca_3(VO_4)_2$ dopadas. Mediante micrografias SEM, o incremento do coeficientes de absorção para estas fibras devem-se a defeitos existentes na superfície. Tais defeitos podem ser consequência direta da técnica de LHPG (envolvendo uma alta taxa de aquecimento e de resfriamento e, também, distorções na estrutura das fibras devido à pressão de O_2).

O espectro de absorção para as fibras de $LiNbO_3:Cr^{3+}$ apresenta duas bandas de absorção muito largas e que são características do Cr^{3+} nesta matriz. Além dessas bandas, também foi observada uma transição estreita devida à linha R. Esta transição porém, é de baixa intensidade, independentemente da pressão de O_2 utilizada.

Medidas de absorção óptica em fibras de BTO demonstraram claramente a influência exercida pelo Er e pelo Ga no *gap* óptico. Neste sentido, quanto maior a concentração de Ga, maior será o *gap* das fibras. Além disto, mediante a análise da energia de Urbach, foi verificado que o grau de desordem apresentado pelos cristais depende do tipo e da concentração de impureza incorporada.

Na fotoluminescência

Variações na intensidade de fotoluminescência em função da pressão de O₂ foram verificadas nas diversas fibras de Ca₃(VO₄)₂:Er³⁺, LiNbO₃:Er³⁺ e LiNbO₃:Cr³⁺. A intensidade da luminescência em ~ 550nm (para o Er³⁺) e em ~1000nm (para o Cr³⁺) aumenta com o aumento da pressão de O₂ até ~1.1MPa. Para fibras crescidas a pressões acima deste valor ocorre a diminuição da intensidade da luminescência. Na região do infravermelho próximo, temos apenas a emissão para o Er³⁺ em ~1540nm. Tal emissão se mantém praticamente constante para as fibras de Ca₃(VO₄)₂:Er³⁺ enquanto que, para as fibras de LiNbO₃:Er³⁺, observamos um aumento linear da intensidade da emissão com a pressão de O₂. Tanto para as fibras de Ca₃(VO₄)₂:Er³⁺ quanto para as fibras de LiNbO₃:Er³⁺ não foram observados quaisquer deslocamentos nas posições das suas bandas de emissão, em função da pressão de O₂. Medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas para as fibras de Ca₃(VO₄)₂ e demonstraram, principalmente, que a separação entre os níveis ⁴S_{3/2} e ²H_{11/2} aumenta com o aumento da pressão de O₂. Nas fibras de LiNbO₃ a análise da separação energética entre estes dois níveis também revelou certa dependência com a pressão de O₂. Em outras palavras, verificamos que a utilização de O₂ durante o crescimento afeta diretamente o campo cristalino do Er³⁺, melhorando as propriedades ópticas em ambos os casos [Ca₃(VO₄)₂ e LiNbO₃]. Estritamente falando, a utilização de uma atmosfera de O₂ durante o crescimento induz alterações na estrutura do cristal, provocando mudanças em suas propriedades ópticas, mediante a alteração do campo cristalino do íon dopante na rede. Nas medidas de luminescência dos cristais de BTO dopados com Er, foi observado um forte alargamento não-homogêneo na região 515–560nm, não sendo possível distinguir as transições relativas aos níveis ²H_{11/2} e ⁴S_{3/2}.

Também observou-se a influência devida ao acoplamento do tipo elétron-fônon na fibra BTOp3, provocando um deslocamento das posições das bandas de emissão (com relação àquelas apresentadas pelas bandas de absorção) para menores energias. Além de aumentar o *gap* óptico, a incorporação de Ga aumenta a eficiência de luminescência do Er^{3+} na matriz de BTO. Com relação à maneira pela qual as fibras foram preparadas, vale mencionar que aquelas obtidas a partir da preforma cristalina apresentaram uma intensidade de luminescência muito fraca. De maneira geral, espectros de emissão para as fibras de BTO apresentaram características ópticas inferiores àquelas observadas para as fibras cristalinas de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e LiNbO_3 dopadas com Er^{3+} .

No espalhamento Raman e difração de Raios X

A influência exercida pela pressão de O_2 também foi investigada através das características vibracionais das fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e de LiNbO_3 . Para tanto foram realizadas medidas de espalhamento Raman e, tal e qual ao observado nas medidas de fotoluminescência, a utilização de O_2 induz variações nos modos de vibração. Tal comportamento foi atribuído como sendo devido a mudanças na célula unitária das fibras.

A difração de raios X fornece evidências de que as mudanças verificadas na estrutura das diversas fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ não são devidas apenas à presença da atmosfera de O_2 mas, também, ao método de crescimento, induzindo *stress* nas fibras. A mudança mais expressiva nos valores de célula unitária foi observada para a fibra CVOE10. Diga-se de passagem, esta fibra também apresentou características peculiares segundo as outras técnicas empregadas e, além disto, possui as melhores características ópticas. Com relação às fibras de LiNbO_3 , difratogramas de raios X não apresentaram mudanças no número de picos ou nas posições dos mesmos; sendo observadas somente mudanças na intensidade de

alguns picos. As fibras de BTO apresentaram caráter poli-cristalino, em consequência, muito provavelmente, da técnica de crescimento empregada. Além dos aspectos estruturais (e eletrônicos) impostos pela técnica de crescimento, deve-se considerar a grande influência exercida pela presença do Er, Ga e Ti na rede cristalina. O tipo de nutriente utilizado no crescimento da fibra favorece o tamanho dos cristais que formam os aglomerados poli-cristalinos, sendo relativamente grandes para o nutriente cristalino e pequenos para fibras crescidas com nutrientes preparados a partir da mistura de óxidos.

Sugestões

Como sugestões para a continuação deste trabalho podemos propor:

a- Para as fibras de $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ e LiNbO_3

- (1) Determinação estrutural em função da pressão de O_2 para um entendimento completo das mudanças induzidas na célula unitária,
- (2) Um estudo das propriedades *laser* para as fibras preparadas a 1.0 e 1.1MPa, e dopadas com diferentes concentrações de Er^{3+} ,
- (3) Crescimento utilizando-se gases não-reativos tais como Ar ou Kr, no sentido de observar se as mudanças estruturais são devidas a efeitos mecânicos (ou químicos).

b- Para as fibras de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

- (1) Estudo sistemático das fibras dopadas com o íon Er^{3+} , inicialmente buscando a concentração “ideal” de Ga e, a partir de então, investigar diferentes concentrações do dopante Er^{3+} ,
- (2) Crescimento de fibras de BTO dopado com Er monocristalino,

- (3) Estudos de EPR e espectroscopia seletiva para determinação dos sítios de Er nos cristais de BTO.

Referências

- ¹ W. Que, Y. Zhou, Y. Lam, Y. Chan, C. Kam, L. Zhang, and X. Yao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5137 (1999).
- ² S. Yin, *J. Non-Linear Opt. Phys.* **8**, 147 (1999).
- ³ D.A. Nikolaev, S. Ya. Rusanov, I.A. Scherbakov, V.B. Tsvetkov, and A.A. Yakovlev, *Laser Phys.* **9**, 319 (1999).
- ⁴ Y. Shen, Y. Wang, L. Tong, and L. Ye, *Sensors and Actuators A* **71**, 70 (1998).
- ⁵ Ver, por exemplo, F. Gan em “*Laser Materials*” (World Scientific, 1995).
- ⁶ Ver, por exemplo, C.T.M. Ribeiro, “*Espectroscopia óptica dos íons terras-raras Er³⁺ e Gd³⁺ em vidros fluoroindatos*”, Tese de Mestrado, IFSC- USP (1996).
- ⁷ L.H. Brixner, P.A. Flournoy, and K. Babcock *J. Electrochem. Soc.* **111**, 873 (1965).
- ⁸ J. Aim, J.A. Aust, and N.A. Sanford, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3785 (1996).
- ⁹ R. S. Feigelson em “*Crystal Growth of Electronic Materials*”, Ed. E. Kaldis (1995).
- ¹⁰ J. Hayes, K.L. Underwood, J.S. Loomis, E.R. Parks, and J.C. Wyant, *Appl. Opt.* **20**, 235 (1981).
- ¹¹ D.R. Ardila, J.P. Andreetta, C.T.M. Ribeiro and M. Siu-Li, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 4606 (1999).
- ¹² D.G. Papazoglou, A.G. Apostolidis, and E.D. Vanidhis, *Appl. Phys. B* **65**, 499 (1997).
- ¹³ B. Henderson and G.F. Imbusch em “*Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*” (1989).
- ¹⁴ J. Tauc, R. Grigorocivi, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).
- ¹⁵ F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- ¹⁶ N. Mott and E. Davis, em “*Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*” (Oxford, 1979).
- ¹⁷ H. Walther em “*Laser Spectroscopy of Atoms and Molecules*” (Springer Verlag, 1976).
- ¹⁸ N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley em “*Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*” (Academic Press 1990).
- ¹⁹ B.D. Cullity em “*Elements of X-ray Diffraction*” (Addison-Wesley, 1959).
- ²⁰ B. Feuerbacher, B. Fitton, and R.F. Willis em “*Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*” (John Wiley & Sons, 1978).
- ²¹ D. Briggs and M.P. Seah em “*Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*” (John Wiley & Sons, 1984).
- ²² L.H. Brixner, P.A. Flournoy, and K. Babcock, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 873 (1964).
- ²³ A.M. Glass, S.C. Abraham, and A.A. Balman, *Ferroelectrics* **17**, 579 (1978).
- ²⁴ P.S. Betthold, J. Liebertz, and U. Deserno, *Optics Commun.* **27**, 393 (1978).
- ²⁵ C.Z. Li, W. H. Yang, and Y.C. Chang, *Ferroelectrics* **142**, 131 (1993).

- ²⁶ R. Gopal and C. Calvo, *Zeitschrift für Kristallographie* **137**, 67 (1973).
- ²⁷ P. Süssse and M.J. Buerger, *Z. Krist.* **131**, 161 (1970).
- ²⁸ J.M. Walls em “*Methods of Surface Analysis*” (Cambridge University Press, 1992).
- ²⁹ G.H. Dieke em “*Spectra and Energy Levels of Rare-Earth Ions in Crystals*” (Interscience, 1968).
- ³⁰ M. D. Shin, W. A. Sibley, M. G. Drexhage, and R. N. Brown, *Phys. Rev. B* **27**, 6636 (1983).
- ³¹ G. Ventkatamaran and V.C. Shani, *Rev. Mod. Phys.* **42**, 409 (1970).
- ³² S.D. Ross em “*Inorganic Infrared and Raman Spectra*” (McGraw-Hill, 1972).
- ³³ L.V. Kristallov and A.A. Fotiev, *Russ. J. Inorg. Chem.* **26**, 1456 (1981).
- ³⁴ A. Grzechnik and P.F. McMillan, *J. Sol. St. Chem.* **132**, 156 (1997).
- ³⁵ W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A* 286 (1970).
- ³⁶ P. Aza, C. Santos, A. Pazo, S. Aza, R. Cusco, and L. Artús, *Chem. Mater.* **9**, 912 (1997).
- ³⁷ W. Carrilo-Cabrera and H.G. Von Schnering, *Z. Kristallogr.* **205**, 271 (1993).
- ³⁸ B. Dieckens, L.W. Schroeder, and W.E. Brown, *J. Sol. St. Chem.* **10**, 232 (1974).
- ³⁹ W.H. Zachariasen, S.N.V.-Ada, *Mat. Naturv.* **4**, (1928).
- ⁴⁰ A.A. Freschi and J. Frejlich, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 1837 (1994).
- ⁴¹ G. Nogami and M. Imosaki, *Ferroelectrics* **11**, 403 (1976).
- ⁴² S. Tao, Z.H. Song, and D.R. Selviah, *Opt. Commun.* **108**, 144 (1994).
- ⁴³ A. Cordova-Plaza, M.J.F. Digonnet, H.J. Shaw, *IEEE J. Quant. Eletron.* **23**, 262 (1987).
- ⁴⁴ C. Huang, L. McCaughan, and D.M. Gill, *J. Lightwave Technol.* **12**, 803 (1994).
- ⁴⁵ H. Suche, A. Grenier, W. Qiu, R. Wessel, and W. Sohler, *Proceedings of the 8th. European Conference on Integrated Optics (ECIO 97, Stockhölms)* 578 (1997).
- ⁴⁶ W. Sohler, *Integrated Photonics Research, OSA Technical Digest Series* **7**, 212 (1997).
- ⁴⁷ H. Nagata and J. Ichikawa, *Opt. Eng.* **34**, 3284 (1995).
- ⁴⁸ Y. Maeda, H. Nagata, T. Nakashima, J. Ichikawa, and K. Higuma, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 4067 (1999).
- ⁴⁹ K. Polgar, Á. Peter, L. Kovács, G. Corradi, and Z. Szaller *J. Crystal Growth* **177**, 211 (1997).
- ⁵⁰ K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, and T. Hayashi, *J. Crystal Growth* **116**, 327 (1992).
- ⁵¹ J. Zheng, Y. Lu, G. Luo, J. Ma, and Y. Lu, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1808 (1998).
- ⁵² D.M. Gill, L. McCaughan, and J.C. Wright, *Phys. Rev. B* **53**, 2334 (1996).
- ⁵³ O. White, H. Stolz, and W. Von der Osten, *J. Phys. D* **29**, 561 (1996).
- ⁵⁴ V.G. Babadjanyan, E.P. Kokanyan, R.B. Kostanyan, and V.R. Nikosyan, *Opt. Commun.* **78**, 247 (1990).
- ⁵⁵ S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 997 (1966).

- ⁵⁶ W. Jia, H. Liu, R. Knutson, and W. Yen, *Phys. Rev. B* **41**, 10906 (1990).
- ⁵⁷ L. Kovacs, I. Földvári, I. Cravero, and K. Polgár, *Phys. Lett. A* **133**, 433 (1988).
- ⁵⁸ A. Rüber em “*Chemistry and Physics of Lithium Niobate– Current Topics in Materials Science*”, Vol. 1, Ed. E. Kaldis (North Holland, 1978).
- ⁵⁹ K. Chah, M. Aillerie, M.D. Fontana, G.I. Malovichko, K. Beltzer, and E. Kokanyan, *Optics Commun.* **136**, 235 (1997).
- ⁶⁰ D.M. Gill, L. McCaughan, and J.C. Wright, *Phys. Rev. B* **53**, 2334 (1996).
- ⁶¹ V.T. Gabrielyan, A.A. Kaminskii, and L. Li, *Phys. Stat. Sol. (a)* **3**, k37 (1970).
- ⁶² F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, and A. Carnera, *Phys. Rev. B* **57**, 4443 (1998).
- ⁶³ G. Burns, D.F. O’Kane, and R.S. Title, *Phys. Rev.* **167**, 314 (1968).
- ⁶⁴ J.D. Caro, J.G. Sole, J.L. Martinez, B. Henderson, F. Jaque, and T.P.J. Han, *Opt. Mater.* **10**, 69 (1998).
- ⁶⁵ A. Bernabé, C. Prieto, and A. Andrés, *J. Appl. Phys.* **79**, 143 (1996).
- ⁶⁶ Y.C. Ge, L.X. Li, and C.Z. Zhao, *Spectrosc. Lett.* **30**, 567 (1997).
- ⁶⁷ Y. Repelin, E. Husson, F. Benani, and C. Proust, *J. Phys. Chem. Sol.* **60**, 819 (1999).
- ⁶⁸ C. Raptis, *Phys. Rev. B* **38**, 10007 (1988).
- ⁶⁹ A.F. Penna, A. Chaves, R.P. Andrade, and S.P.S. Porto, *Phys. Rev. B* **13**, 4907 (1976).
- ⁷⁰ A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, and J. Malovichko, *J. Phys. Cond. Matter* **9**, 9787 (1997).
- ⁷¹ K. Parlinski, and Z.Q. Li, *Phys. Rev. B* **61**, 272 (2000).
- ⁷² G.I. Malovichko, V.G. Grachev, and E.P. Kokanyan, *Appl. Phys. A* **56**, 103 (1993).
- ⁷³ L. Arizmendi, J.M. Cabrera, and F. Agulló-Lopez, *Inter. J. Optoelectronics* **7**, 149 (1992).
- ⁷⁴ P. Heriau and J.P. Huighard, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1140 (1986).
- ⁷⁵ A.A. Kamshilin, T. Jaaskelainen, A.V. Khomenko, and A. Garcia-Weidner, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2585 (1995).
- ⁷⁶ M.L. Barsukova, V.A. Kuznetsov, A.N. Lobachev, and Yu V. Shaldin, *J. Crystal Growth* **13/14**, 530 (1972).
- ⁷⁷ Z. Aneva, D. Nesheva, and Z. Levi, *J. Physics – Cond. Matter* **6**, 11167 (1994).
- ⁷⁸ B.C. Grabmaier, and R. Oberschmid, *Physica Status Solidi (a)* **96**, 199 (1986).
- ⁷⁹ C. Coya, C. Zaldo, V.V. Volkov, A.V. Egorysheva, K. Polgar, and A. Péter, *J. Optical Society of America* **13**, 908 (1996).
- ⁸⁰ S.E. Sarkisov and A.A. Kaminski, *Physica Status Solidi (a)* **95**, 641 (1986).
- ⁸¹ A.V. Egorysheva, V.V. Volkoia, C. Coya, and C. Zaldo, *Physica Status Solidi (b)* **207**, 283 (1998).
- ⁸² L.G. Silen, *Ark. Kemi (Sweden)* **12A**, 1 (1937).

- ⁸³ S. M. Efendiev, T. Z. Kulieva, V.A. Lomonov, M.I. Chiragov, M. Grandolfo, and P. Vecchia, *Physica Status Solidi (a)* **74**, K17 (1981).
- ⁸⁴ C. Svensson, S.C. Abrahams, and J.L. Bernstein, *Acta Cryst. B* **35**, 2678 (1979).
- ⁸⁵ S.L. Hou, R.B. Lauer, and R.E. Aldrich, *J. Appl. Phys.* **44**, 2652 (1973).
- ⁸⁶ O.F. Schirmer, *J. de Physique C* **6**, 479 (1980).
- ⁸⁷ R. Oberschmid, *Physica Status Solidi (a)* **89**, 263 (1985).
- ⁸⁸ C.T.M. Ribeiro, A.R. Zanatta, Y. Messadeque, L.A.O Nunes, and M. Aegerter, *J. Appl. Phys.* **83**, 2256 (1998).
- ⁸⁹ R.A. Street, *Adv. Phys.* **25**, 397 (1976).
- ⁹⁰ Wojdowski W, *Physica Status Solidi (b)* **130**, 121 (1985).
- ⁹¹ B. Mihailova, G. Bogachev, V. Marinova, and L. Konstatinov, *J. Phys. Chem. Sol.* **60**, 1829 (1999).
- ⁹² B. Mihailova, M. Gospodinov, and L. Konstatinov, *J. Phys. Chem. Sol.* **60**, 1821 (1999).
- ⁹³ A M. Lejus, D. Michel, *Physica Status Solidi (b)* **84**, K105 (1977).
- ⁹⁴ V.V. Prokofiev, J.P. Andreeta, and C.J. de Lima, *Opt. Mater.* **4**, 521 (1995).