UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE VIDROS FOSFATO
DOPADOS COM ÉRBIO

WALDEMAR THOMAZINI NETO

Dissertação Apresentada à Área Interunidades em Ciência e Engenharia dos Materiais da EESC, IFSC da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Younes Messaddeq

São Carlos - São Paulo
2005

Dedico,

A minha mãe pelo exemplo de bondade, coragem e dedicação. Pelo seu amor e compreensão em todos os momentos.

Agradeço,

A minha namorada Daniela pelo apoio e incentivo na execução deste trabalho, assim como seu amor e companheirismo.

Aos meus irmãos Daniel, Fábio, Fran, João e principalmente a Sandra que me acompanhou e incentivou na execução deste trabalho.

Ao meu cunhado Younes pelo seu apoio e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Younes pela orientação, apoio e confiança no meu trabalho.

Ao professor Sidney e Ygor pelo apoio.

Aos amigos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Aos meus amigos do laboratório de Materiais Fotônicos, César, Helton, Cíntia, Anne, Hilton, Mateus, Andréa, Alexandre, Marquinho, Paula, Silvia, Rafael (Tola), Tatiane, Bianca, Roberto, Gael, Marcelo (Pre), Bruno, Maurício, Carnaúba, Edson e a todos os outros pelos bons momentos.

Ao pessoal da seção de alunos e professores do Instituto de Física da USP de São Carlos , principalmente a Wladerez e Bete, e do Departamento de engenharia de Materiais.

SUMÁRIO.

LISTA DE FIGURAS.

LISTA DE TABELAS.

RESUMO

ABSTRACT

Capítulo 1.

Introdução

1.1- Histórico.....	1
1.2 - Formação vítrea.....	1
1.3 - Condições Termodinâmicas e Cinéticas.....	2
1.4 - Vidros fosfatos.....	4
1.5 - Amplificadores.....	10
1.5.1 - Amplificador eletrônico.....	11
1.5.2 - Amplificador óptico semicondutor.....	12
1.5.3 - Amplificador óptico com fibra dopada com Er^{3+}	13
1.6 - Motivação do trabalho.....	13
1.7 - Objetivos.....	14

Capítulo 2.

Técnicas experimentais e fundamentos teóricos.

2.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	15
2.1.1 - Temperaturas características.....	17
2.1.1.1 - Transição vítrea - (T_g).....	17

2.1.1.2 - Temperaturas de cristalização (Tx) e (Tp).	17
2.1.1.3 - Temperatura do início da fusão (Tf) e temperatura do máximo de fusão (Tm).....	18
2.1.1.4 - Estabilidade frente a devitrificação (Tg-Tx).....	19
2.2 - Espectroscopia.....	20
2.2.1 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho	20
2.2.2 - Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.	21
2.2.2.1 - Absorção.....	21
2.2.3 - Luminescência.....	22
2.2.3.1 - Largura da banda de emissão.....	25
2.2.3.2 - Tempo de vida.....	25
2.3 - Cálculos de Judd-Ofelt.....	26
2.4 - Índice de refração.....	31
2.5 - Ressonância Magnética Nuclear- RMN.....	32
2.6 - Difratometria de Raios-X.....	33

Capítulo 3

Estudo estrutural dos vidros fosfatos em função da incorporação de Al₂O₃

3.1 - Preparação dos vidros.....	36
3.1.1 - Determinação das composições das amostras.....	37
3.2 - Resultados e discussão.....	39
3.2.1 - Difratometria de Raios-X.....	39
3.2.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	39
3.2.2.1 – Estabilidade frente a devitrificação (Tx-Tg).....	42

3.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho.....	42
3.2.4 - Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.....	47
3.2.5 - Luminescência (largura da banda de emissão).....	50
3.2.5.1 - Determinação do tempo de vida experimental do íon érbio.....	53
3.2.6 - Cálculos de Judd-Ofelt.....	57
3.2.7 - Índice de refração.....	64
3.2.8 - Densidade.....	66
3.2.9 – RMN.....	68
3.3 - Avaliação do efeito da água.....	69
3.3.1 – Preparação do vidro.....	69
3.3.2 – Análise Térmica.	70
3.3.3 – Infravermelho.....	71
3.3.4 – Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	74
3.3.5 – Luminescência (Largura da banda de emissão).....	75
3.3.5.1 - Tempo de vida.....	77
3.3.6 - Cálculos de Judd-Ofelt.....	79
3.3.7 - Índice de refração.....	81
3.3.8 – Densidade.....	82

Capítulo 4

Estudo dos vidros em função da concentração do íon Er^{3+} .

4.1 - Determinação das composições estudadas.....	84
4.2 - Resultados e discussão.....	85
4.2.1 - Difratometria de Raios-X.....	85

4.2.2 - Determinação das temperaturas características.....	86
4.2.3 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	88
4.2.4 - Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis.....	92
4.2.4.1 – Absorção.....	92
4.2.4.2 - Luminescência.....	95
4.2.4.3 - Tempo de vida experimental.....	98
4.2.5 - Cálculos de Judd-Ofelt.....	102
4.2.6 - Índice de refração.....	108
4.2.7 – Densidade.....	109
4.2.8 - Ressonância Magnética Nuclear.....	111
4.2.8.1 - Fósforo.....	111
4.2.8.2 - Alumínio.....	116
Conclusões.....	122
Representação das matrizes vítreas estudadas neste trabalho.....	125
Perspectivas.....	131
Referências bibliográficas.....	132

LISTA DE FIGURAS.

Capítulo 1.

Figura 1.1 - Diagrama de volume em função da temperatura para um fundido formador de vidro ^[1]	4
Figura 1.2 - Representação de um grupo ortofosfato (PO ₄) ⁻³	5
Figura 1.3 - Representação de um grupo pirofosfato (P ₂ O ₇) ⁻⁴	6
Figura 1.4 - Representação de uma cadeia metafosfato.....	6
Figura 1.5 - Representação de uma cadeia formada por estruturas Q ³ composta apenas por átomos de fósforo e oxigênio.....	7
Figura 1.6 - Representação esquemática de um amplificador eletrônico.....	11
Figura 1.7 - Representação esquemática de um amplificador óptico semiconductor.....	12
Figura 1.8 - Representação esquemática de um amplificador óptico com fibra dopada com Er ³⁺	13

Capítulo 2.

Figura 2.1 - Diagrama esquemático do forno de um equipamento de análise térmica.....	16
Figura 2.2 - Curva típica do DSC de um vidro.....	16
Figura 2.3 - Determinação da temperatura de transição vítrea.....	17
Figura 2.4 - Determinação de início (Tx) e máximo de cristalização (Tp).....	18
Figura 2.5 - Determinação de início da fusão (Tf) e sólido completamente fundido (Tm)..	19
Figura 2.6 - Representação esquemática da absorção de um sistema de dois níveis.....	22
Figura 2.7 - Representação esquemática de um sistema com relaxação por decaimento radiativo e decaimento não radiativo.....	23
Figura 2.8 - Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes na matriz de LaCl ₃ ^[1]	24

Figura 2.9 - Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes na matriz de LaCl_3 ^[7]	26
Figura 2.10 - Onda plana interagindo com uma fenda.....	34
Figura 2.11 - Figura de difração referente a interferência de duas ondas esféricas.....	34
Figura 2.12 - Representação da interação de um feixe de raio-x e um cristal.....	35

Capítulo 3:

Figura 3.1 - Padrão de difração referente à amostra Am1.....	39
Figura 3.2 - Análise térmica (DSC) da amostra Am1.....	40
Figura 3.3 - Valores para transição vítrea em função da concentração de óxido de alumínio.....	41
Figura 3.4: Espectros de absorção da série Am _n no intervalo de 1400 a 400 cm ⁻¹	44
Figura 3.5 - Espectro de transmissão para a série Am _n no intervalo de 4000 - 1500 cm ⁻¹ ...	46
Figura 3.6 – Picos de absorção na região do UV-Vis para a serie de amostras Am.....	49
Figura 3.7 - Posição dos picos de absorção referentes á serie de amostras Am _n , transição..	50
Figura 3.8 - Espectros de emissão $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para a série de amostras Am _n	51
Figura 3.9 - Largura de banda de emissão em 1550 nm.....	52
Figura 3.10 – Tempo de vida experimental para a amostra Am ₅	54
Figura 3.11 – Tempos de vida para a série de amostras Am _n em função da concentração de Al ₂ O ₃	55
Figura 3.12 – Transferência de energia entre os íons Er ³⁺ e OH ⁻	56
Figura 3.13 - Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras Am _n	57
Figura 3.14 - Força de oscilador experimental e calculada para as amostras Am _n em função dos picos de absorção.....	59

Figura 3.15 - Probabilidade de transição via dipolo magnético em função da concentração de Al_2O_3	60
Figura 3.16 - Probabilidade de transição via dipolo elétrico em função da concentração de Al_2O_3	61
Figura 3.17- Probabilidade total de transição.....	62
Figura 3.18 - Valores dos tempos de vida teóricos em função da concentração de Al_2O_3 ...	63
Figura 3.19 - Valores obtidos para os índices de refração em função da concentração de Al_2O_3	65
Figura 3.20 - Densidade das amostras da série Am_n em função da concentração de Al_2O_3 ...	67
Figura 3.21 - Câmara seca com controle de atmosfera.....	69
Figura 3.22 - Curva de DSC para amostra Am1 e Am1 seca.....	70
Figura 3.23 – Espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras Am1 e Am1 seca.....	72
Figura 3.24 – Espectro de absorção na região do UV-Vis para as amostras Am1 e Am1 seca.....	74
Figura 3.25 – Espectro de emissão para as amostras Am1 e Am1 seca em 1550 nm.....	76
Figura 3.26 – Resultado experimental para o tempo de vida de Am1 seca.....	78
Figura 3.27 – Identificação dos picos de absorção.....	79

Capítulo 4.

Figura 4.1 - Difratoograma de raios-x da amostra 0,05% Er_2O_3	85
Figura 4.2 - Resultados experimentais para as medidas de DSC para a amostra com 0,5% de Er_2O_3	86
Figura 4.3 - Temperaturas de transição vítrea em função da concentração de Er_2O_3	87

Figura 4.4 – Espectro de transmitância na região do infravermelho entre 400 e 1400 cm^{-1} para série de amostras.....	89
Figura 4.5 - Espectros de transmitância das diferentes amostras.....	91
Figura 4.6 – Pico de absorção na região do UV-Vis para a serie de todas as amostras.....	94
Figura 4.7 - Espectros de emissão $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para a série de amostras N51.....	96
Figura 4.8 - Largura de banda de emissão em 1550 nm.....	97
Figura 4.9 - Resultado experimental para o tempo de vida da amostra de 0.5% Er_2O_3	98
Figura 4.10 - Tempo de vida em função da concentração de Er_2O_3	99
Figura 4.11a - Transferência de energia entre Er^{3+} e um ion OH^-	101
Figura 4.11b - Transferência de energia entre dois íons Er^{3+}	101
Figura 4.11c - Transferência de energia entre íons em um <i>cluster</i>	101
Figura 4.12 - Espectros de absorção das amostras.....	102
Figura 4.13 - Força de oscilador experimental e calculada para as amostras em função dos picos de absorção.....	104
Figura 4.14 - Probabilidade de transição via dipolo elétrico em função da concentração de Er_2O_3	105
Figura 4.15 - Probabilidade de transição via dipolo magnético em função da concentração de Er_2O_3	106
Figura 4.16 - Probabilidade total de transição.....	106
Figura 4.17 - Índice de refração em função da concentração de Er_2O_3 para a série de amostras.....	108
Figura 4.18 - Densidade das amostras em função da concentração de Er_2O_3	110

Figura 4.19 - Espectro RMN para as amostras N51(1) e N51(2) ^{31}P	112
Figura 4.20 - Representação de um fósforo ligado a quatro oxigênios e três sódios (Q^0).....	113
Figura 4.21 - Representação de dois fósforos ligados a quatro oxigênios e quatro sódios (Q^1).....	113
Figura 4.22 - Representação de fósforos ligados a átomos de oxigênios e sódios os dois fósforos centrais representam espécies (Q^2).....	114
Figura 4.23 - Espectro RMN de ^{27}Al para as amostras N51 (1) e N51(2).....	117
Figura 4.24 - Representação da coordenação do alumínio $\text{Al}(6)$ em uma estrutura metafosfato.....	118
Figura 4.25 - Representação da coordenação do alumínio $\text{Al}(4)$ em uma estrutura ortofosfato.....	120
Figura 4.26 - Representação de uma estrutura Q^3	126
Figura 4.27 - Representação de uma matriz de fosfato e sódio.....	127
Figura 4.28 - Representação das ligações iônicas formadas pelo bário em uma matriz de fosfato.....	128
Figura 4.29 - Representação da participação do alumínio na matriz de fosfato.....	129
Figura 4.30 - Representação das matrizes estudadas neste trabalho.....	130

LISTA DE TABELAS.

Lista de tabelas capítulo 2.

Tabela 2.1 - Comprimentos de onda para algumas faixas do espectro eletromagnético.....	20
Tabela 2.2 - Forças de oscilador, Pdm, para Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}	28
Tabela 2.3 - Níveis de energia e seus referentes elementos de matriz U_2 , U_4 e U_6 para Er^{3+}	29

Capítulo 3:

Tabela 3.1 - Composições das amostras estudadas neste trabalho.....	36
Tabela 3.2 - Temperaturas de fusão e recozimento para a série Am.....	37
Tabela 3.3 - Proporções entre os compostos que formam as matrizes da série Am_n	38
Tabela 3.4 – Critério de estabilidade frente a devitrificação para a série aAm.....	42
Tabela 3.5 - Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão apresentado na figura 1 e correspondentes frequências vibracionais	43
Tabela 3.6 - Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão apresentado na figura 3.5 e correspondentes frequências vibracionais.....	46
Tabela 3.7 - Dados referentes às medidas de luminescência para série Am.....	51
Tabela 3.8 - Valores referentes à largura de banda de emissão a 1550 nm.....	52
Tabela 3.9 - Valores obtidos para os tempos de vida experimentais para série Am.....	54
Tabela 3.10 - Picos de absorção, suas transições e valores dos $U_{(2,4,6)}$	58
Tabela 3.11 - Valores obtidos para as forças de oscilador experimental e calculados.....	58
Tabela 3.12 - Valores obtidos para os $\Omega_{(2,4,6)}$	60

Tabela 3.13 - Valores obtidos para as probabilidades via dipolo magnético e dipolo elétrico.....	60
Tabela 3.14 - Valores obtidos para os tempos de vida calculados.....	62
Tabela 3.15 - Índices de refração para série Am.....	64
Tabela 3.16 - Valores obtidos para a densidade em função da concentração de alumínio...	66
Tabela 3.17 – Temperatura de transição vítrea, início da cristalização e Tx-Tg para Am1 e Am1 seca.....	71
Tabela 3.18 - Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão apresentado na figura 3.23 e correspondentes frequências vibracionais.....	73
Tabela 3.19 - Dados referentes às medidas de luminescência para Am1 e Am1 seca.....	75
Tabela 3.20 – Larguras das bandas de emissão de Am1 e Am1 seca.....	77
Tabela 3.21 – Picos de absorção suas transições e respectivos $U_{(2,4,6)}$ para Am1 seca.....	80
Tabela 3.22 – Força de oscilador experimental e calculada para Am1 seca.....	80
Tabela 3.23 - Probabilidades de transição via dipolo elétrico (Pe) e dipolo magnético (Pm) assim com o tempo de vida calculado.....	81
Tabela 3.24 – Índice de refração para Am1 seca e Am1.....	81
Tabela 3.25 – Densidade das amostras Am1 seca e Am1.....	82

Capítulo 4.

Tabela 4.1 - Proporções entre os compostos que formam as matrizes.....	84
Tabela 4.2 - Composições das amostras estudadas.....	85
Tabela 4.3 - temperaturas características para diferentes concentrações de érbio.....	87
Tabela 4.4 - Grupos vibracionais referentes às amostras.....	88
Tabela 4.5 - Dados referentes às medidas de luminescência.....	95

Tabela 4.6 - Valores referentes à largura de banda de emissão a 1550 nm.....	96
Tabela 4.7 - Posição do pico de emissão.....	97
Tabela 4.8 - Valores experimentais dos tempos de vida das amostras.....	99
Tabela 4.9 - Picos de absorção, suas transições e referentes valores dos $U_{(2,4,6)}$	103
Tabela 4.10 - Valores obtidos para as forças de oscilador experimental e calculada.....	103
Tabela 4.11 - Valores obtidos para os $\Omega_{(2,4,6)}$	105
Tabela 4.12 - Valores obtidos para as probabilidades via dipolo magnético e dipolo elétrico.....	105
Tabela 4.13 - Valores obtidos para os tempos de vida calculados.....	107
Tabela 4.14 - Valores dos tempos de vida experimental e calculado e variação percentual.....	107
Tabela 4.15 - Valores experimentais obtidos para os índices de refração das amostras.....	108
Tabela 4.16 - Valores obtidos para as densidades das amostras.....	110

RESUMO

Os vidros fosfatos são bem conhecidos pela facilidade de sua formação vítrea. Assim, estes vidros despertam interesse seja para estudos acadêmicos ou aplicações tecnológicas. Deste modo, no presente trabalho buscou-se explorar as propriedades ópticas de uma matriz a base de fosfatos contendo alta concentração de íon Er^{3+} . Em uma primeira etapa, em amostras vítreas contendo 4% mol de Er_2O_3 , avaliou-se o efeito de incorporação da concentração de Al_2O_3 . Assim, determinou-se as suas temperaturas características dos vidros, o tempo de vida experimental e calculado, o índice de refração, densidade, espectros na região do infravermelho e espectros de absorção na região do UV-Vis. Os tempos de vida teóricos foram obtidos utilizando os cálculos de Judd-Ofelt, para posteriormente poder serem comparados com os tempos de vida experimentais e avaliar a solubilidade do íon érbio. Nesta etapa também foi possível de se reproduzir a amostra 5 % de Al_2O_3 em câmara seca e observar a influência da água sobre as propriedades descritas acima.

Em uma segunda etapa foram preparadas matrizes de fosfato que apresentassem na sua maioria a estrutura ortofosfato. Amostras com diferentes concentrações de íon érbio foram preparados. As características térmicas e ópticas foram determinadas como foi também explorado as propriedades estruturais dos vidros contendo 1 e 2 % de Er_2O_3 .

ABSTRACT

Phosphate glasses are very good as glass forming system. These glasses have attracted considerable interest because of their scientific and technological importance. In this work we investigated the optical properties of phosphate glasses having a high concentration of Er^{3+} ion.

In a first step, the effect of incorporation of Al_2O_3 was studied in samples having Er_2O_3 (4% mol). In this way, their characteristics temperatures, life time, refraction index, density, infrared measurements and Uv-Vis absorption spectra are measured.

Judd-Ofelt data was used to determine the lifetime values and to estimate the erbium ions solubility. The sample contain Al_2O_3 (5% mol) was prepared in a dry box and the influence of water was also studied in the above mentioned properties.

The second step was focus in prepared phosphate glasses matrix that has an ortophosphate structure. The thermal and optical properties were measured in function of Er concentration. The structural properties of glass containing Er_2O_3 (1 and 2% mol) were determined.

Capítulo 1

Introdução

1.1- Histórico.

A prática de se trabalhar com o vidro iniciou-se na antigüidade; foram encontrados alguns objetos de vidro que datam de 2600 a.C. aproximadamente; no entanto, esta data é questionável ^[1]. O provável predecessor do vidro é um material chamado de *faianças egípcias*, usado para fabricação de pequenos objetos decorativos como estátuas ou jóias. Este material apareceu por volta de 4000 a.C. e foi muito usado pelos egípcios entre 2700 e 350 a.C. Os objetos continham muitos poros e eram feitos basicamente de sílica (areia). Durante a sua queima, que não atingia mais de 900⁰C, eram borrifados com silicatos alcalinos na superfície, que continham basicamente uma mistura de areia e sais alcalinos, coloridos de verde ou azul. Neste processo havia a formação de fases cristalinas da sílica nos objetos. Com o desenvolvimento dos processos de fabricação, os vidros obtidos apresentavam uma melhor qualidade, sendo empregados em várias finalidades como janelas e vasos. No início do século XX os estudos caminharam na direção de se entender as relações entre a composição e suas propriedades ópticas e mecânicas.

1.2 - Formação vítrea.

Alguns critérios foram propostos na literatura para explicar a formação vítrea em alguns sistemas óxidos. De acordo com Sun ^[2], a formação vítrea pode ser relatada como a força de ligação entre E_b . E_b é definida como E_d/CN onde E_d é a energia de dissociação dos átomos gasosos e CN é o numero de coordenação dos cátions. De acordo com Rawson ^[3], a formação vítrea é mais bem definida como E_b/T_m , onde T_m é a temperatura de fusão e $E_b/T_m > 0,05$ para sistemas que são viáveis a formação de uma estrutura vítrea. Para Stanworth ^[4] a eletronegatividade dos cátions dos óxidos que são os formadores de vidro devem estar

dentro de certos valores (entre 1,9 e 2,2). Dietzel ^[5] propôs que a força do campo Z/a^2 é um parâmetro crítico onde Z corresponde a carga do cátion e a distância entre o cátion e o oxigênio. Baldwin e Mackenzie ^[6] também demonstraram que os critérios de Sun também podem ser aplicados aos sistemas fluoretos. Recentemente, Poulain ^[7] propôs critérios estruturais e energéticos para a formação de vidros em sistemas iônicos e demonstrou que a razão das forças dos campos dos cátions e ânions é um fator decisivo.

Além destas considerações, Soga ^[8] sugeriu um modelo mais ou menos termodinâmico; propôs uma aproximação mais cinética, considerando a viscosidade do fundido. Ele mostrou que para vários sistemas óxidos e também para o sistema baseado em $ZnCl_2$ existe uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade do líquido e a menor taxa de resfriamento necessária para a formação do vidro; desta forma, quanto mais viscoso o líquido menor a taxa de resfriamento.

1.3 - Condições Termodinâmicas e Cinéticas.

Os modelos mencionados na seção anterior sugerem critérios para a formação vítrea levando em conta parâmetros fundamentais para que o fenômeno ocorra com mais facilidade. Teoricamente qualquer fundido pode ser levado à estrutura vítrea se as condições de resfriamento forem adequadas.

Na figura 1.1, considerando um fundido homogêneo de um material poliatômico (ponto a), nesta condição, a energia térmica do sistema é suficientemente elevada para evitar que ocorram ligações entre os átomos. Se a temperatura é reduzida lentamente, os primeiros pares de átomos a se ligarem serão os energeticamente mais estáveis, ou seja, a energia térmica referente a esta temperatura não é suficiente para impedir que esta ligação seja feita,

levando em conta todos os critérios de estabilidade como eletronegatividade, tamanho atômico, etc. Assim, pares de átomos se ligarão homogeneamente no fundido; o volume do líquido tende a ser reduzido pelo aumento do empacotamento atômico (linha b-d) enquanto ocorre aumento da viscosidade pela diminuição da temperatura. Diminuindo ainda mais a temperatura, as próximas ligações mais estáveis serão feitas também de forma homogênea no fundido unindo átomos isoladamente ou ao primeiro grupo, o que for energeticamente mais estável (linha d-e). Posteriormente chega-se a um ponto onde todos os átomos estarão ligados e organizados, pois seguiram uma seqüência de ligações visando a menor energia do sistema, chegando a uma estrutura cristalina (ponto e). Para que este processo ocorra é necessário que haja difusão dos átomos ou moléculas que estão se ligando deixando explícito a necessidade uma taxa de resfriamento lenta.

No entanto, se a temperatura for reduzida rapidamente (linha d-g), a viscosidade aumentará e não haverá tempo para que os átomos se organizem com a menor energia e volume possível, como no caso anterior. Assim, o rápido aumento da viscosidade impede a difusão dos átomos. A viscosidade aumenta até que o líquido atinja a temperatura necessária para que ocorra uma mudança na estrutura; esta mudança leva o líquido do estado viscoelástico para o estado sólido; a temperatura na qual esta mudança ocorre é denominada de Temperatura de Transição Vítrea (T_g). Nestas condições a estrutura terá uma energia interna maior do que da fase cristalina, pois, as combinações não são as melhores possíveis. A densidade será menor por um empacotamento menos eficiente do arranjo. Quanto mais rápido for o resfriamento, mais crítica será esta situação.

A figura 1.1 mostra o processo de resfriamento de um líquido em três situações: um resfriamento rápido (linha a-b-c-g), um resfriamento lento (linha a-b-c-h) e um resfriamento

super lento (linha d-e).

Figura 1.1 - Diagrama de volume em função da temperatura para um fundido formador de vidro ^[9]

1.4 - Vidros fosfatos:

O termo fosfato é utilizado quando a substância que está sendo tratada é composta de tetraedros que possuem um átomo de fósforo central ligado a quatro átomos de oxigênio. Com esta estrutura básica é possível a formação de sistemas complexos dependendo da forma como se organizam. Como exemplo substâncias compostas de ânions PO_4^{3-} são chamadas de ortofosfatos (figura 1.2). As características físicas e químicas podem ser determinadas através

da sua composição ^[10] viabilizando sua utilização em várias áreas de atuação. Estes vidros apresentam alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de transição vítrea quando comparados com vidros silicatos ou boratos ^[11]. Uma das suas desvantagem diz respeito a alta solubilidade em água ^[61]. Vários trabalhos mostram que a adição de Al_2O_3 aumenta a resistência de matrizes metafosfato a solubilização^{[12], [13]} assim como a sua temperatura de transição vítrea e diminui o coeficiente de expansão térmica^[41].

Figura 1.2 - Representação de um grupo ortofosfato (PO_4)³⁻.

O grupo ortofosfato não apresenta nenhuma ligação do tipo (P-O-P), em todas as suas três ligações são encontrados outros vizinhos, por exemplo, o sódio, onde cada sódio apresenta uma ligação química de caráter iônico. Assim, temos a estrutura de um grupo ortofosfato.

O conjunto formado de dois ânions ortofosfato ligados por um dos vértices de cada tetraedro é denominado pirofosfato, figura 1.3. Para este grupo existe apenas uma ligação P-O-P, e os outros quatro vértices não estão disponíveis para realizar ligações P-O-P.

Figura 1.3 - Representação de um grupo pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$).

Alguns ânions podem se ligar formando cadeias. Estes compostos são chamados de metafosfato, figura 1.4. Neste caso cada tetraedro apresenta duas ligações (P-O-P) e a outra ligação disponível para realizar uma ligação química não apresenta esta estrutura.

Figura 1.4 - Representação de uma cadeia metafosfato.

É possível ainda obter estruturas onde cada um dos vértices disponíveis do tetraedro está ligado a outro tetraedro; neste caso cada um dos três vértices disponíveis para realizar ligações químicas se liga a outro tetraedro por ligações do tipo (P-O-P) formando um grupo ultrafosfato, figura 1.5.

Figura 1.5 - Representação de um grupo ultrafosfato.

Pentóxido de fósforo, P_2O_5 , é um típico formador de vidro que representa um caso raro onde a pressão de vapor do vidro é menor do que a do cristal de mesma composição. Hautefeuille e Perrey ^[14] descobriram que a pressão de vapor e a polimerização do P_2O_5 diminuem rapidamente para temperaturas acima de $250^{\circ}C$. A partir daí, podemos já pensar nas diferenças fundamentais entre os vidros fosfatos e silicatos.

Os vidros fosfatos apresentam propriedades que não podem ser obtidas no campo dos vidros silicatos, pois a diferença entre os formadores de vidro SiO_2 e P_2O_5 é baseada na razão cátion-oxigênio. Na sílica pura, o número de cátions (silício) é a metade do número de oxigênios; a razão é 1:2. Cada oxigênio necessariamente pertence a dois silícios; em outras palavras, os tetraedros têm todos os seus vértices compartilhados. Assim, a razão Si:O de 1:2 gera uma estrutura rígida. Este tipo de estrutura confere à sílica uma grande estabilidade e um

alto ponto de fusão.

Da mesma maneira, os vidros fosfatos são formados por tetraedros ligados pelos seus vértices; no entanto o fósforo é pentavalente, ou seja, no P_2O_5 a razão de P:O é 1:2,5 ocasionado uma dupla ligação entre fósforo e um dos oxigênios ligados a ele, bloqueando desta forma a continuação da cadeia por este vértice. Assim, a cadeia dos vidros fosfatos é mais flexível e seu ponto de fusão é mais baixo.

Um vidro não é composto apenas por formadores, na sua composição são introduzidos elementos que modificam a estrutura das cadeias e podem alterar drasticamente suas propriedades físicas e químicas. Estes elementos são chamados de modificadores.

Outros elementos, além de participar da matriz vítrea como modificadores também podem conferir ao vidro características especiais, os lantanídeos são exemplos. Com suas propriedades físicas e químicas, participam da matriz, quebrando as cadeias de fosfato ^[49] e também alteram as propriedades ópticas favorecendo a formação de meio ativo para lasers ^[22].

Lantanídeos, lantânios ou terras-raras são os elementos químicos da família que compreende o escândio (Sc), número atômico 21; o ítrio (Y) de número atômico 39, e a série de 15 elementos encabeçados pelo lantânio (La), de números atômicos entre 57 e 71. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do lantânio justifica o nome lantanídeos com que são designados. Integram ainda essa família: cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu).

Os vidros fosfatos podem ser utilizados como hospedeiros de terras-raras para produção de meio ativo para lasers, despertando assim um grande interesse na área tecnológica ^{[15], [16]}. Desde 1965 ^[17] o íon érbio tem sido usado como dopante para meio ativo

de lasers. A matriz de fosfato apresenta alta transmitância na região do infravermelho e com o desenvolvimento do laser de diodo InGaAs foi possível o desenvolvimento de fibras ópticas de vidro fosfato dopado com érbio para a produção de amplificadores ópticos em 1550nm^[18]. O laser de diodo InGaAs emite em 980nm. Com isso, possibilita a população do nível $^4I_{11/2}$ do érbio que em seguida relaxa de forma não radiativa para o nível $^4I_{13/2}$ e posteriormente para o nível fundamental $^4I_{15/2}$ emitindo um fóton em 1550nm. Este é um dos comprimentos de onda utilizados para transmissão em linhas de fibra óptica. A matriz de fosfato também pode apresentar bons resultados como conversores ascendentes de energia^{[19], [20]} o que não é desejável em uma fibra para amplificador óptico em 1550nm.

Uma fibra óptica ideal para ser utilizada como meio ativo em um amplificador deve ter alto ganho, o menor tamanho possível, baixo índice de conversão ascendente de energia e requer baixa potência de bombeio para uma amplificação eficiente. Para a fibra apresentar um alto ganho por unidade de comprimento a concentração de érbio deve ser a mais alta possível. Infelizmente, a alta concentração de érbio propicia a conversão ascendente de energia devido a pequena distância entre os íons.

Um íon que está no seu estado excitado recebe um fóton decorrente da emissão de um íon vizinho. Este fóton leva o elétron do primeiro íon para níveis de maior energia, ao decair parte da energia é perdida de forma não radiativa e apenas uma pequena parcela é convertida em fótons que contribuirão para a amplificação do sinal^[39], com isso, diminuindo a eficiência da emissão em 1550nm^[21] e prejudicando o desempenho amplificador. Na figura 2.7 é apresentado o diagrama de decaimento não radiativo e radiativo. Outro mecanismo de decaimento em que fótons que deveriam estar sendo utilizados na amplificação do sinal e são perdidos é referente transferência de energia dentro de um *cluster*, figura 4.11c. Íons érbio

em um *cluster* estão muito próximos, desta forma, quando um íon emite um fóton, um íon vizinho absorve este fóton, ao decair um terceiro íon que está na vizinhança do segundo absorve novamente este fóton e assim por diante. Esta seqüência só é interrompida quando o fóton é absorvido por um defeito ou por um íon OH^- [39]. Desta forma a eficiência do amplificador é limitada pela solubilidade dos íons. Assim, é importante o desenvolvimento de matrizes que apresentem alta solubilidade do íon érbio e conseqüentemente pequena conversão ascendente de energia. Neste sentido é empregado o óxido de alumínio nas matrizes de fosfato pois este promove a maior solubilização dos *clusters* de érbio [39].

Os vidros fosfatos são superiores aos silicatos com relação as fibras ópticas de alto ganho com alta concentração de érbio [22], [23], pois tanto a potência de bombeio quanto o coeficiente de conversão ascendente de energia do nível $^4\text{I}_{13/2}$ são menores que os observados nas matrizes de sílica [23], [24]. São necessários 20 metros de fibra de sílica dopada em um amplificador sendo que para matrizes de fosfato são necessários apenas alguns centímetros [23], [24]. Um resultado apresentado por Kigre [25] demonstra uma fibra de fosfato dopada com érbio de alto ganho e extremamente curta, denominada de MM-2 apresenta um ganho de 20 dB em 4 centímetros.

1.5 - Amplificadores. [26]

Em sistemas de comunicação utilizando fibras ópticas como meio de transmissão, existem três possibilidades de amplificação e regeneração do sinal, sendo uma eletrônica e duas ópticas, o amplificador óptico semicondutor e o amplificador óptico com fibra dopada com érbio (Er^{3+})

As principais vantagens dos amplificadores ópticos com fibras dopadas com érbio

(AOFDE) em relação aos demais são, compatibilidade com os sistemas de transmissão usando fibras ópticas monomodo na terceira janela de transmissão ($1.55\mu\text{m}$), baixa perda devida à inserção do amplificador na linha, alta largura de banda, baixa ruído de amplificação e operante em diversas taxas de transmissão.

1.5.1 - Amplificador eletrônico.

Uma das formas de se amplificar um sinal óptico é transformando o sinal luminoso em sinal elétrico, através de foto detectores, amplificar este sinal elétrico utilizando equipamentos eletrônicos, e posteriormente este sinal elétrico é transformado novamente em sinal luminoso através de um laser e injetado na linha de transmissão, figura 1.6. Este amplificador tem o inconveniente de utilizar um sistema eletrônico dotado de vários componentes. A complexidade de um sistema aumenta a chance de problemas técnicos e consequentemente mais difícil é a manutenção, principalmente quando levamos em consideração cabos submarinos. Estes geralmente têm vários amplificadores montados paralelamente, assim na falha do sistema que está em operação um outro assume imediatamente. Outro problema deste tipo de amplificador é o seu tamanho que pode dificultar sua acomodação do sistema nas linhas de transmissão.

Figura 1.6 - Representação esquemática de um amplificador eletrônico.

1.5.2 - Amplificador óptico semiconductor.

Outra forma de se amplificar um sinal óptico é utilizando um amplificador óptico semiconductor. Neste sistema um semiconductor tem seus elétrons excitados através de corrente elétrica, assim que o sinal luminoso que está sendo transmitido pela fibra passa pelo sistema ocorre uma emissão estimulada acarretando em um acréscimo no numero de fótons e consequentemente o sinal é amplificado. Neste caso já existe uma grande simplificação do amplificador, este sistema requer a alimentação do laser de diodo através de um sistema eletrônico mais simples comparado com o sistema anterior. Uma das desvantagens deste sistema é a diferença do índice de refração do semiconductor e o da sílica. Quando o sinal é injetado no semiconductor a variação de índice de refração acarreta perdas por reflexão comprometendo a eficiência do sistema, Figura 1.7.

Figura 1.7 - Representação esquemática de um amplificador óptico semiconductor

1.5.3 - Amplificador óptico com fibra dopada com Er^{3+} .

Neste sistema é utilizada uma fibra óptica dopada com íons érbio, o sistema de obtenção da amplificação do sinal consiste em excitar os íons érbio através de um laser de bombeio, que consiste em um diodo alimentado por um sistema eletrônico simples, quando o sinal luminoso passa pela fibra dopada induz uma emissão estimulada dos elétrons excitados levando a um acréscimo de fótons, com isso aumentando a intensidade do sinal.

Neste caso a conexão é feita de um vidro para outro vidro, o que minimiza as perdas referentes a materiais diferentes, figura 1.8.

Figura 1.8 - Representação esquemática de um amplificador óptico com fibra dopada com Er^{3+}

1.6 - Motivação do trabalho.

Para que o funcionamento de um amplificador óptico seja eficiente é necessário que a fibra ativa do amplificador contenha um número suficiente de íons érbio que, quando relaxarem por emissão estimulada resulte em um número expressivo de fótons que amplifiquem o sinal luminoso que está sendo transmitido.

Alta concentração do íon dopante que apresenta baixa solubilidade numa matriz vítrea, a favorece a formação de *clusters*, comprometendo a eficiência da emissão, pois neste caso ocorre decaimento não radiativo, fenômeno conhecido por *quenching* por concentração.

Os amplificadores ópticos que utilizam silicatos como matriz vítrea para as fibras ativas necessitam de vários metros de fibra dopada, pois a solubilidade do érbio é baixa, causando o inconveniente de aumentar o tamanho, peso e consequentemente custo dos amplificadores.

A solubilidade do érbio é maior nos vidros fosfatos e a adição de óxido de alumínio contribui ainda mais nesta direção; desta forma é possível de se desenvolver amplificadores mais eficientes.

1.8 - Objetivos.

Este trabalho visa o estudo de duas séries de composições vítreas á base de fosfatos. Na primeira série será observada a solubilidade do íon érbio em diferentes matrizes e na segunda é estudado o efeito da variação da concentração do dopante. Assim o objetivo deste trabalho pode ser definido da seguinte maneira:

- Exploração dos vidros no sistema P_2O_5 - Na_2O - BaO - Al_2O_3 - Er_2O_3 .
- Em uma primeira etapa a concentração de Er_2O_3 se mantém constante em 4%. A concentração de Al_2O_3 é substituída sobre a de P_2O_5 .
- Na segunda etapa deste trabalho a concentração de Er_2O_3 varia de($x= 0,05$; $0,5$; 1 ; 2 ; 3 e 4) sendo substituído sobre o P_2O_5 .
- Otimização da composição com alto teor do íon dopante
- Caracterização dos vidros explorados
- Estudo de luminescência dos vidros dopados com íon terra- rara.

Capítulo 2

Técnicas experimentais e fundamentos teóricos.

2.1 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A avaliação das mudanças físicas e químicas em função da temperatura é de extrema importância no estudo de materiais. Alguns materiais liberam ou absorvem calor quando são submetidos a uma taxa de aquecimento e neste sentido quantizar o calor e a energia envolvida, determinar as temperaturas características das diferentes mudanças físicas e químicas é considerado fundamental para uma avaliação térmica como também para o estudo cinético dos materiais envolvidos.

A técnica de análise térmica exploratória diferencial (DSC) consiste em estudar as mudanças físicas e químicas em função da temperatura ou tempo a uma certa taxa de aquecimento. Assim, amostra e referência são colocadas num forno e o equipamento é programado para que a taxa de aquecimento seja mantida constante. Se a amostra passa por um processo exotérmico, sua temperatura tende a se elevar acima da temperatura da referência, neste ponto o equipamento detecta este acréscimo de temperatura, esta variação de temperatura é convertida em fluxo de calor e obtemos uma curva de fluxo de calor em $(W/g)^{[27], [28]}$ em função da temperatura. Na figura 2.1 é apresentado um diagrama esquemático do forno de um equipamento de análise térmica.

A figura 2.2 representa uma curva de DSC típica de um vidro, nela podemos determinar as temperaturas características como a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início do pico de cristalização (T_x), temperatura do máximo de cristalização (T_p), temperatura do início da fusão (T_f) e temperatura do máximo de fusão (T_m).

Figura 2.1 - Diagrama esquemático do forno de um equipamento de análise térmica.

Figura 2.2 - Curva típica do DSC de um vidro

2.1.1 - Temperaturas características

2.1.1.1 - Transição vítrea - (Tg).

Podemos determinar a Tg como o encontro de duas tangentes, indicadas na figura 2.3.

Figura 2.3 - Determinação da temperatura de transição vítrea

Nota-se pela curva que a Tg indica uma mudança no calor específico do vidro (Cp) que pode ser determinado pela relação:

$$Cp = \frac{P}{m} * \frac{1}{a}$$

onde (a) é a taxa de aquecimento (em °C/s), P é a potência (em W) e m é a massa (em g), indicando uma variação estrutural na matriz vítrea que está de acordo com a variação da taxa de expansão volumétrica e amolecimento a partir deste ponto.

2.1.1.2 – Temperaturas de cristalização (Tx) e (Tp).

A cristalização é um fenômeno exotérmico. A determinação da energia liberada

quando um vidro cristaliza pode ser considerada como um parâmetro de estabilidade frente a cristalização e pode ser determinada integrando o pico de cristalização.

Podemos identificar a temperatura T_x através das tangentes indicadas na figura 2.4 assim como a temperatura T_p que indica a temperatura com a maior taxa de cristalização.

Figura 2.4 - Determinação de início (T_x) e máximo de cristalização (T_p).

2.1.1.3 - Temperatura do início da fusão (T_f) e temperatura do máximo de fusão (T_m).

O ultimo pico representa um fenômeno endotérmico, que se caracteriza pela fusão da fase cristalina. Assim como é possível se determinar a quantidade de energia liberada na cristalização, também podemos determinar a quantidade de energia necessária para fundir a fase cristalina determinando assim seu calor latente. A temperatura de início da fusão, T_f , é determinado pelas tangentes como indicado na figura 2.5 assim como a temperatura onde todo o sólido está fundido, (T_m).

Figura 2.5 - Determinação de início da fusão (T_f) e sólido completamente fundido (T_m)

2.1.1.4 - Estabilidade frente a devitrificação (T_g - T_x).

Um parâmetro importante a se determinar quando se estuda composição vítrea voltadas para a produção de fibras ópticas é o estabilidade frente a devitrificação.

O processo de produção de uma fibra óptica impõe que a pré-forma (bastão de vidro composto por um núcleo e uma casca com índices de refração diferentes utilizada na produção de fibras ópticas) seja submetido a um gradiente de temperatura onde a temperatura pode variar em alguns centímetros desde próxima a temperatura de fusão até a temperatura ambiente, nestas condições um vidro instável tem alta tendência a se cristalizar .

A estabilidade frente a devitrificação ^[29] consiste em se determinar a diferença de temperatura entre a T_g e T_x , se este valor for maior que 80 °C as chances de cristalização durante o puxamento são consideradas baixas.

2.2 - Espectroscopia.

A espectroscopia consiste na observação dos fenômenos relacionados com a interação da radiação eletromagnética e a matéria. Dependendo do sistema que está sendo estudado como orbitais atômicos, parâmetro de rede de um cristal ou vibrações de uma molécula, é usada uma técnica sensível às energias referentes a cada um destes sistemas que pode variar do infravermelho ao raio X.

Na tabela 2.1 temos as faixas de comprimento de onda para as regiões do ultravioleta, visível, infravermelho próximo e infravermelho.

Tabela 2.1 - Comprimentos de onda para algumas faixas do espectro eletromagnético.

Espectro Eletromagnético	Faixa em (nanômetros – nm)
Ultra Violeta	< 400
Visível	400 até 800
Infravermelho Próximo	800 até 2500
Infravermelho	> 2500

2.2.1 - Espectroscopia na região do infravermelho (absorção)

A espectroscopia vibracional na região do infravermelho é uma técnica muito utilizada na avaliação da estrutura de um vidro, pois pode ser utilizada para identificar os grupos vibracionais que fazem parte da matriz vítrea ^[30]. Enquanto a absorção das radiações no ultravioleta e no visível é convenientemente considerada como uma unidade, é preferível tratar separadamente os fenômenos correspondentes na região do infravermelho. Há duas razões importantes para isso: primeiro as técnicas ópticas são suficientemente divergentes para que não seja disponível nenhum espectrofotômetro que cubra ao mesmo tempo e sem modificação os intervalos do infravermelho assim como os do visível-ultravioleta; segundo a absorção no infravermelho baseia-se em um mecanismo físico diferente da radiação visível e ultravioleta.

A absorção da radiação infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com uma ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula. Isso significa que quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção no infravermelho.

Os espectros no infravermelho de compostos covalentes poliatômicos são com frequência excepcionalmente complexos constituindo em numerosas bandas de absorção.

As posições das absorções no espectro referentes a vibrações das moléculas mostram apenas pequenas alterações quando se muda a sua vizinhança (o que inclui o resto da própria molécula), esta importante característica possibilita a construção de tabelas que se referem apenas às vibrações de que estão sendo estudadas.

2.2.2 - Espectroscopia na região do UV-Vis.

2.2.2.1 - Absorção.

Os espectros de absorção são de grande utilidade quando se quer observar níveis de energia em um determinado sistema ^[31].

Uma transição eletrônica ocorre quando um fóton que possui a diferença de energia entre um estado inicial, E_1 e um estado final E_2 é absorvido (Fig 2.6). A frequência referente a este fóton é dada pela equação 1

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do fóton.

Figura 2.6 - Representação esquemática da absorção de um sistema de dois níveis.

Um feixe de luz com intensidade inicial I_0 ao atravessar um meio absorvedor emerge com intensidade I_f , obedecendo a lei de Lambert- Beer (equação 2)

$$I_f = I_0 e^{(-kd)} \quad (2)$$

onde K é o coeficiente de absorção da amostra e d a distancia percorrida dentro da amostra.

2.2.3 - Luminescência

O processo de luminescência ocorre quando um elétron que ocupa um nível de energia, diferente do nível fundamental, decai para níveis de menor energia emitindo um fóton, ou seja, de forma radiativa. Se a diferença de energia entre os níveis adjacentes é pequena, o elétron tende a decair de forma não radiativa emitindo desta forma fônons que serão absorvidos pela estrutura do material e conseqüentemente aumentando sua temperatura.

Se a energia entre os níveis for grande, a tendência é o decaimento de forma radiativa (Fig 2.7).

Figura 2.7 - Representação esquemática de um sistema com relaxação por decaimento radiativo e decaimento não radiativo.

As propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} , como linhas finas de absorção e emissão (dependendo da matriz elas se apresentam alargadas), são devidas às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Devido à blindagem da camada 4f pelas camadas 5s e 5p, as variações no ambiente do íon são, em geral, refletidas como variações nas energias características das suas linhas espectrais.

Na figura 2.8 são apresentados os níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes na matriz de $LaCl_3$

2.2.3.1 - Largura da banda de emissão

Se a matriz que hospeda os íons é um cristal ideal, toda a vizinhança em qualquer posição da matriz será a mesma. Desta forma, todos os íons estarão sujeitos ao mesmo campo cristalino e consequentemente todos serão perturbados igualmente e terão a mesma diferença de energia entre seus níveis levando a espectros de absorção e emissão com linhas estreitas e bem localizadas. Por outro lado se os íons estão em uma matriz vítrea cada um deles está sujeito a perturbações diferentes, pois a estrutura vítrea é desprovida de qualquer organização fora das imediações do ponto em questão. Assim as aberturas de energia entre os níveis de energia são diferentes para cada um deles levando a espectros de emissão e absorção com bandas alargadas e com possíveis deslocamentos nas suas posições.

2.2.3.2 - Tempo de vida. ^[31]

Para a medida do tempo de vida de um estado excitado de um íon em uma amostra vítrea é utilizado um laser de bombeio que contenha o comprimento de onda adequado para popular o nível de energia que está sendo estudado. Depois de cessado o feixe de bombeio o decaimento da intensidade de luz referente à relaxação dos elétrons excitados via emissão radiativa obedecem a lei de Beer-Lambert (equação 3)

$$I = I_0 e^{(-t/\tau)} \quad (3)$$

onde τ é o tempo de vida do nível emissor.

No caso de materiais vítreos esta lei não é obedecida. Em função da estrutura desordenada da matriz vítrea cada íon está sujeito a um ambiente químico resultando em um tempo de vida diferente.

2.3 - Cálculos de Judd-Ofelt ^{[33], [31], [34]}

A quebra da degenerescência da configuração $4f$ nos íons Ln^{3+} é devida a três efeitos. Os dois primeiros aparecem no íon livre e são a interação Colombiana e o acoplamento spin-órbita. Quando o íon é incorporado em uma matriz sólida aparece o terceiro efeito, que é a interação com o campo cristalino (ou campo ligante no caso de vidros). É apresentada na figura 2.9 a ação dos três efeitos na quebra da degenerescência de um íon Ln^{3+} :

Figura 2.9– Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon lantanídeo devido às interações eletrostática, spin-órbita e do campo cristalino.

De acordo com a teoria de judd-Ofelt a probabilidade de transição de um estado aJJ_z para um estado bJJ'_z , é dada por:

$$P_{de} = \frac{64\pi^4 E^3}{3(2J+1)hc^3} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ')] \quad (4)$$

onde $\chi_{DE} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}$ (chamado de fator de correção de Lorentz);

$$S_{DE}(aJ; bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (5)$$

é a força de linha para transições via mecanismo de dipolo-elétrico forçado.

A probabilidade para as transições via dipolo magnético é dada por:

$$Pd_m = \frac{8\pi^2 \nu^2}{mc} P_{md} e^2 n^3 \quad (6)$$

onde ν é a frequência do fóton referente a transição considerada, P_{md} é a força de oscilador (tabela 2.2), n é o índice de refração, m é a massa do elétron e C a velocidade da luz.

Tabela 2.2 - Forças de oscilador, Pdm, para Pr^{3+} , Nd^{3+} , Pm^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} .

	$S'L'J'$	E_{calc} (cm^{-1}) ^b	$P' \times 10^8$ °		$S'L'J'$	E_{calc} (cm^{-1}) ^b	$P' \times 10^8$ °
Pr^{3+}	3H_5	2 322	9.76	Tb^{3+}	7F_5	2 112	12.11
	3F_3	6 540	0.02		5G_6	26 425	5.03
	3F_4	6 973	0.49		5G_5	27 795	0.36
	1G_4	9 885	0.25		5L_6	29 550	0.14
Nd^{3+}	$^4I_{11/2}$	2 007	14.11	Dy^{3+}	5H_7	31 537	0.06
	$^2H_{9/2}$	12 738	1.12		5H_6	33 027	0.46
	$^4F_{9/2}$	14 854	0.20		5H_5	33 879	0.03
	$^2G_{7/2}$	17 333	0.02		5F_5	34 927	1.87
Pm^{3+}	$^2I_{11/2}$	28 624	0.05		5G_6	41 082	0.23
	5I_5	1 577	16.36	Ho^{3+}	$^6H_{13/2}$	3 506	22.68
	5F_4	14 562	0.08		$^4I_{15/2}$	22 293	5.95
	3H_4	17 327	1.30		$^4I_{13/2}$	25 919	0.41
Sm^{3+}	5G_4	20 181	0.26		$^4K_{17/2}$	26 365	0.09
	3G_4	23 897	0.11		$(^4M, ^4I)_{15/2}$	29 244	0.69
	3I_5	27 916	0.23		$^4M_{17/2}$	30 892	0.03
	3H_4	35 473	0.04		$^4K_{15/2}$	31 795	0.12
Eu^{3+}	$^6H_{7/2}$	1 080	17.51	Er^{3+}	$^4H_{13/2}$	33 471	0.60
	$^6F_{8/2}$	6 641	0.02		$(^4K, ^4L)_{13/2}$	33 776	0.37
	$^6F_{6/2}$	7 131	0.08		$(^2K, ^2L)_{15/2}$	38 811	0.09
	$^4G_{5/2}$	17 924	1.76		$^4I_{15/2}$	41 596	0.03
Gd^{3+}	$^4F_{3/2}$	18 832	0.03	Tm^{3+}	5I_7	5 116	29.47
	$^4G_{7/2}$	20 014	0.05		3K_8	21 308	6.39
	$^4F_{5/2}$	22 098	0.45		3K_7	26 117	0.28
	$^4H_{7/2}$	28 396	0.67		3L_9	29 020	0.12
Er^{3+}	$^4G_{5/2}$	30 232	0.03	Yb^{3+}	3L_8	34 306	0.17
	$^4G_{5/2}$	42 714	0.02		3L_7	38 022	0.04
	$^4G_{7/2}$	42 965	0.06		3I_7	38 470	0.36
	$(^4H, ^2G)_{7/2}$	44 237	0.04		$^4I_{13/2}$	6 610	30.82
Tm^{3+}	7F_1	350	17.73	Yb^{3+}	$^2K_{15/2}$	27 801	3.69
	5D_1	19 026	1.62		$^2K_{13/2}$	33 085	0.11
	5F_1	33 429	2.16		$^2L_{17/2}$	41 686	0.03
	$^6P_{7/2}$	32 224	4.13		$^2I_{13/2}$	43 717	0.12
Yb^{3+}	$^6P_{5/2}$	32 766	2.33	Yb^{3+}	3H_5	8 390	27.25
	$^6D_{9/2}$	39 779	0.03		1I_6	34 886	1.40
	$^6D_{7/2}$	40 712	0.39		$^2F_{3/2}$	10 400	17.76
	$^6D_{5/2}$	40 977	0.20				

Os valores de $U^{(\lambda)}$ ($\lambda=2,4,6$) são tabelados e referentes aos níveis de energia (tabela 2.3) [34].

Tabela 2.3 - Níveis de energia e seus referentes elementos dematriz U_2 , U_4 e U_6 para Er^{3+} .

$S' L' J'$	E_{exptl} (cm^{-1})	E_{calc} (cm^{-1})	ΔE (cm^{-1})	$U(2)^b$	$U(4)^b$	$U(6)^b$
$^4I_{15/2}$	108 ^c	109	-1	...	...	...
$^4I_{13/2}$	6 600	6 610	-10	0.0195	0.1173	1.4316
$^4I_{11/2}$	10 250	10 219	31	0.0282	0.0003	0.3953
$^4I_{9/2}$	12 400	12 378	22	0	0.1733	0.0099
$^4F_{9/2}$	15 250	15 245	5	0	0.5354	0.4618
$^4S_{3/2}$	18 350	18 462	-112	0	0	0.2211
$^2H_{11/2}$	19 150	19 256	-106	0.7125	0.4125	0.0925
$^4F_{7/2}$	20 450	20 422	28	0	0.1469	0.6266
$^4F_{5/2}$	22 100	22 074	26	0	0	0.2232
$^4F_{3/2}$	22 500	22 422	78	0	0	0.1272
$(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$	24 550	24 505	45	0	0.0189	0.2256
$^4G_{11/2}$	26 400	26 496	-96	0.9183	0.5262	0.1172
$^4G_{9/2}$	27 400	27 478	-78	0	0.2416	0.1235
$^2K_{15/2}$	...	27 801	...	0.0219	0.0041	0.0758
$^2G_{7/2}$	28 000	27 979	21	0	0.0174	0.1163
$(^2P, ^2D, ^4F)_{3/2}$	31 600	31 653	-53	0	0	0.0172
$^2K_{13/2}$	33 200	33 085	115	0.0032	0.0029	0.0152
$^4G_{5/2}$	33 400	33 389	11	0	0	0.0026
$^2P_{1/2}$	...	33 453	...	0	0	0
$^4G_{7/2}$	34 050	34 022	28	0	0.0334	0.0029
$^2D_{5/2}$	34 850	34 800	50	0	0	0.0228
$(^2H, ^2G)_{9/2}$	36 550	36 566	-16	0	0.0501	0.0001
$^2D_{3/2}$	38 600	38 576	24	0	0	0.0267
$^4D_{7/2}$	39 200	39 158	42	0	0.8921	0.0291
$^2I_{11/2}$	41 150	41 009	141	0.0002	0.0284	0.0034
$^2L_{17/2}$	41 650	41 686	-36	0.0047	0.0664	0.0327
$^4D_{5/2}$	42 300	42 257	43	0	0	0.0126
$(^2D, ^2P)_{3/2}$	...	42 966	...	0	0	0.0002
$^2I_{13/2}$	43 550	43 717	167	0.0050	0.0170	0.0050
$^4D_{1/2}$	...	47 040	...	0	0	0
$^2H_{9/2}$	...	47 822	...	0	0.0038	0.0001
$^2L_{15/2}$	...	47 916	...	0.0002	0.0026	0.0021
$(^2D, ^4D)_{5/2}$	49 000	49 033	-33	0	0	0.0096
$^2H_{11/2}$	...	51 000	...	0.0001	0.0082	~0

Os Ω_{λ} ($\lambda=2,4,6$) são obtidos através da solução de um sistema de equações, que pode ser solucionado utilizando o método dos mínimos quadrados, dadas pelas força de oscilador experimental e calculada:

A força de oscilador experimental é dada por:

$$F_{\text{exp}} = \frac{mc}{\pi e^2 N} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (7)$$

onde N é o número de íons/cm³, $\int \alpha(\nu) d\nu$ é a integral do pico de absorção e α é o coeficiente da absorção.

E a força de oscilador calculada é dada por:

$$F_{\text{calc}} = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{\nu}{(2j+1)n^2} [\chi_{DE} S_{DE}(aJ; bJ)] \quad (8)$$

onde $\chi_{DE} = \frac{n(n^2 + 2)^2}{9}$

e

$$S_{DE}(aJ; bJ') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle aJ \| U^{(\lambda)} \| bJ' \rangle \right|^2 \quad (9)$$

Assim podemos calcular o tempo de vida através da relação:

$$T.V. = \frac{1}{P_{de} + P_{dm}} \quad (10)$$

Os cálculos de Judd-Ofelt não consideram a interação do íon com vibrações da matriz vítrea omitindo assim decaimentos via fônons, desta forma não é possível haver transições não radiativas neste sistema. Neste sentido os valores obtidos para o tempo de vida através desta teoria são os maiores possíveis. Desta forma podemos utilizar os valores calculados para os tempos de vida e comparar com valores obtidos experimentalmente e avaliar a natureza destas relaxações no sistema em estudo.

2.4 - Índice de refração.

Uma onda eletromagnética que se propaga em um meio material sofre influência do campo elétrico referente ao meio. A sua propagação também pode induzir uma perturbação que polarize o meio levando a um campo elétrico resultante que irá interagir com a onda eletromagnética. Estes campos atuando sobre a luz causam variações de velocidade e de intensidade.

O índice de refração de um meio é dado pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio em questão (equação 1)

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz no meio em questão.

Desta forma, índice de refração (n) de um meio é função de sua polarizabilidade, ou seja, quanto mais fácil é de se polarizar os constituintes do meio maior será o índice de refração.

Nos vidros fosfatos o índice de refração aumenta quando o raio iônico dos metais alcalinos terrosos que possam fazer parte de sua composição aumenta. Quanto maior o raio

atômico maior é a distancia dos elétrons com relação ao núcleo assim menor é a ação do campo elétrico entre eles. Como exemplo, passando do Mg para o Ca e Ba temos valores crescentes de índice de refração^[35].

2.5 - Ressonância Magnética Nuclear- RMN

A ressonância nuclear magnética é uma técnica amplamente utilizada como ferramenta analítica em física, química, indústria de alimentos e no estudo e caracterização de novos materiais (polímeros, cerâmicas, vidros, compósitos, condutores iônicos, etc). As bases experimentais da espectroscopia por ressonância magnética foram estabelecidas à quase 50 anos por F. Bloch e E. M. Purcell. Desde então, ela é utilizada em estudos relativos à dinâmica dos átomos e às conformações das estruturas moleculares^[36].

A espectroscopia de ressonância magnética, constitui um exemplo de interação da matéria com a radiação eletromagnética, em que a energia é emitida ou absorvida segundo a frequência de Bohr $\Delta E = h\nu$, sendo ΔE a diferença de energia entre o estado inicial da matéria em estudo, h a constante de Planck e ν a frequência da radiação. A diferença de energia respeita os estados magnéticos nucleares que possuem energia diferente quando a amostra é sujeita a um campo magnético externo. Os valores ΔE relativos as transições magnéticas são muito pequenos e, por isso, a frequência ν corresponde entre os valores típicos das rádios frequência (RF).

Os espectros de RMN são gráficos de probabilidade de absorção (ou emissão) de energia em função da frequência ν , onde importa a posição a intensidade e a forma das bandas. Esta informação depende da natureza dos núcleos magnéticos e, o que é mais interessante do ponto de vista químico, das características do ambiente eletrônico em que os

núcleos se encontram imersos e das relações de posição entre núcleos da mesma molécula. Assim, os núcleos magnéticos funcionam como sonda informativas da estrutura molecular.

O fenômeno chamado *desvio químico* torna a espectroscopia RMN uma técnica muito poderosa na identificação da estrutura de substâncias. Assim como em espectroscopia de absorção no infravermelho há frequências características de grupos de átomos também se verificam zonas características de absorção RMN para maior parte situações moleculares em que se encontram núcleos ^1H e ^{14}C [37].

A técnica de RMN de alta resolução, normalmente aplicada a química na análise de estruturas moleculares, permite identificar ligações e grupos químicos a partir da posição e da estrutura das linhas espectrais.

2.6 - Difração de Raios-X.

Quando estamos tratando de um vidro, esperamos que sua estrutura seja amorfa, neste sentido a sua avaliação utilizando a técnica de raios-X é necessária.

A utilização da técnica de difração de raios-X na avaliação de estruturas cristalinas é eficiente.

Uma onda plana que, ao se propagar, encontra uma barreira que contenha uma fenda, se propagará através dela como se tivesse sido gerada naquele ponto, ou seja, como se a fenda fosse uma nova fonte emissora de ondas esféricas, mantendo o período da onda original.

Se um anteparo é posicionado a frente da fenda, a figura formada será uma linha contínua de maior intensidade no centro, figura 2.10.

Figura 2.10 - Onda plana interagindo com uma fenda.

Por outro lado, se a barreira apresentar duas fendas, o comportamento em cada uma delas será o mesmo discutido anteriormente; a partir de cada fenda será gerada uma onda esférica e estas ondas estarão em fase. Nesta nova condição, as novas ondas irão interagir e serão formados pontos simétricos no anteparo, que se posicionam sobre o mesmo plano das fendas. Desta forma figuras de difração serão formadas, figuras 2.11.

Figura 2.11 - Figura de difração referente a interferência de duas ondas esféricas.

Este raciocínio pode ser estendido para n fendas: quanto maior o n , mais estreito será

o ponto formado sobre o anteparo, mas a distância entre seus centros será mantida.

Podemos considerar um cristal como um conjunto de fendas distribuídas uniformemente nas três dimensões onde o feixe é difratado pelos planos cristalinos que constituem o cristal. Neste caso ao invés da figura de difração apresentar a forma de pontos distribuídos em uma linha, apresentará pontos distribuídos em um plano.

Para que a interação entre as ondas resulte na formação de pontos sobre o anteparo é necessário que uma condição seja satisfeita: a lei de Bragg. A equação 1 representa esta condição ^[38].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação - 1})$$

A figura 2.12 representa a interação entre um feixe de raios-X e um cristal.

Figura 2.12 - Representação da interação de um feixe de raios-X e um cristal.

Capítulo 3

Estudo estrutural dos vidros
fosfatos em função da
incorporação de Al_2O_3

3.1 - Preparação dos vidros.

Os vidros foram preparados a partir do óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de bário (BaO), óxido de érbio (Er_2O_3), pentóxido de fósforo (P_2O_5) e carbonato de sódio (Na_2CO_3).

As composições das amostras estudadas neste trabalho referentes a série Am_n estão relacionadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composições das amostras estudadas neste trabalho.

amostra	%mol P_2O_5	%mol BaO	%mol Na_2O	%mol Er_2O_3	%mol Al_2O_3
Am1	48	2	41	4	5
Am2	43	2	41	4	10
Am3	38	2	41	4	15
Am4	33	2	41	4	20
Am5	28	2	41	4	25

O óxido de sódio foi obtido a partir da decomposição do carbonato de sódio pela reação indicada na equação 1.

O carbonato de sódio foi colocado em um cadinho de platina e levado ao forno a 100°C por uma hora para que a água absorvida da atmosfera pelo composto fosse eliminada. Posteriormente a temperatura foi levada a 800°C para promover a reação de decomposição.

Todos os compostos foram pesados em balança analítica e misturados por agitação mecânica durante alguns segundos dentro de um reservatório fechado hermeticamente, pois o P_2O_5 é extremamente reativo com água. Desta reação é obtido ácido fosfórico.

Depois de misturados os componentes foram colocados dentro de um cadinho de

platina e levados ao forno por uma hora a 100°C para que a água absorvida da atmosfera fosse eliminada. Posteriormente a temperatura foi elevada a 500°C para a formação das primeiras cadeias de fosfato, reduzindo a sublimação do P₂O₅ e o ataque do cadinho de platina. A temperatura foi então elevada até a fusão, permanecendo por uma hora. Os vidros foram vertidos em moldes de latão e recozidos. O recozimento foi realizado colocando-se o molde com o material vertido num forno a temperaturas pouco inferiores à T_g e a partir deste ponto o forno era desligado. O processo era concluído quando o forno atingia a temperatura ambiente.

A tabela 3.2 apresenta as temperaturas de fusão e recozimento para as amostras:

Tabela 3.2 - Temperaturas de fusão e recozimento para a série Am.

	Am1	Am2	Am3	Am4	Am5
Temp. de fusão °C	900	1200	1350	1450	1600
T. recozimento °C	315	390	400	415	430

3.1.1 - Determinação das composições das amostras.

Com o intuito de estudar a solubilidade do íon érbio foi proposto um conjunto de cinco amostras cujas estruturas fossem distintas (presença de orto, piro e metafosfato) possibilitando assim analisar seu comportamento.

Para uma melhor visualização da variação das matrizes foram calculadas as proporções entre os compostos, tabela 3.3. As colunas apresentam a relação de dois elementos (indicados na coluna da esquerda) em cada uma das composições. Na última coluna à direita se encontra a variação em porcentagem entre a primeira e a última amostra dos componentes indicados, como exemplo a relação O/P em Am1 é 3,23 e em Am5 4,82, assim a relação O/P em Am1 é 33% menor que Am5.

Tabela 3.3 - Proporções entre os compostos que formam as matrizes da série Am_n.

	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	Δ%
O/P	3,23	3,49	3,8	4,24	4,82	33
O/Ba	155	150	145	140	135	13
O/Er	38,75	37,5	36,25	35	33,75	13
O/Al	31	15	9,66	7	5,4	82
O/Na	3,78	3,66	3,53	3,41	3,29	13
Na/P	0,85	0,95	1,08	1,24	1,46	42
Ba/P	0,021	0,023	0,026	0,03	0,036	58
P/Er	12	10,75	9,5	8,25	7	42
Al/Er	1,25	2,5	3,75	5	6,25	80
Ba/Er	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0
P/Al	9,6	4,3	2,53	1,65	1,12	88
AL/Na	0,12	0,24	0,36	0,488	0,61	80

Através da tabela 3.3 podemos observar a variação da relação entre os compostos, assim é possível de se avaliar quanto uma matriz é diferente da outra e principalmente como esta relação influencia nas propriedades do vidro. Quando consideramos a relação O/P notamos que ela varia de 3.23 a 4.82, neste sentido a matriz pode apresentar cadeias de metafosfato (O/P = 3), cadeias pirofosfato (O/P = 3.5) ou monômeros ortofosfato (O/P = 4).

Outra relação importante é a proporção Na/P, quanto maior o numero de sódio na matriz menor será o comprimento das cadeias, pois o sódio contribui apenas com uma ligação de caráter iônico.

O alumínio aumenta a solubilidade do íon érbio ^[39], o que é extremamente desejável, pois diminui o numero de relaxações por *quenching* por concentração, e mudança da sua coordenação de 6 para 4 para concentrações maiores que 15% Al₂O₃ mol contribui para a variação na estrutura da matriz^[40]

3.2 - Resultados e discussão.

3.2.1 - Raios-x.

Na figura 3.1 é apresentado o padrão de difração de raios-x da amostra Am1 onde se encontra apenas o halo característico de um material amorfo sem a presença de picos característicos de fases cristalinas. Para todas as amostras preparadas foi verificado o caráter amorfo

Figura 3.1 - Padrão de difração referente à amostra Am1.

3.2.2 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC).

As temperaturas características das amostras foram determinadas usando calorimetria diferencial exploratória (DSC). As medidas foram realizadas em cadinhos de alumínio sob atmosfera controlada de nitrogênio, sendo uma rampa de aquecimento de 10°C/minuto a

partir de 100°C e uma massa de 10mg em pó. Todas as medidas foram realizadas de 100 °C a 600°C visto que foram utilizados cadinhos de alumínio. para uma melhor visualização da curva, na figura 3.2 apresentamos o gráfico na faixa de 350 °C a 600°C.

Na figura 3.2 é apresentada a curva de DSC da amostra Am1.

Figura 3.2 - Análise térmica (Dsc) da amostra Am1.

Para uma melhor observação do comportamento das temperaturas de transição vítrea os valores obtidos para as Tgs são apresentados graficamente na figura 3.3.

Figura 3.3 - Valores para transição vítrea em função da concentração de óxido de alumínio.

Através dos resultados experimentais pode-se notar que a temperatura de transição vítrea aumenta com o aumento da concentração de alumínio, ele promove ligações cruzadas entre as cadeias diminuindo a solubilidade aumentando a dureza e a $T_g^{[41]}$. Esta série de amostras também apresenta outros fatores que acentuam ainda mais esta característica, o aumento da concentração de modificadores, a relação Na/P tem uma variação de 42% e Ba/P 58%, e a diminuição da concentração de fósforo também aumentam o valor da $T_g^{[42]}$.

O aumento da temperatura da transição vítrea indica que as ligações covalentes promovidas pelo alumínio (Al-O) são mais fortes do que as encontradas nas composições menos concentradas, que por sua vez apresentam um número maior de ligações (O-P-O).

A partir de Am3 a temperatura de transição vítrea sofre uma redução e volta a aumentar em Am4. Podemos sugerir que o aumento da concentração de sódio nas amostras de Am1 até Am3 é responsável pela quebra das cadeias de metafosfato em partes menores. Em Am4 a estrutura vítrea apresenta uma concentração maior de grupos pirofosfato e ortofosfato referentes ao aumento da relação O/P. Podemos considerar também que neste ponto ocorre

uma mudança na coordenação do alumínio ($^{[6]}\text{Al}$ para $^{[4]}\text{Al}$) devido ao aumento da concentração do próprio alumínio na estrutura vítrea^[1] acarretando em um novo aumento da temperatura de transição vítrea para a amostra Am5.

3.2.2.1 – Estabilidade frente a devitrificação (Tx-Tg)^[43].

De modo geral, a estabilidade vítrea frente a devitrificação é de extrema importância para muitos tipos de aplicações. Desde então vários critérios foram propostos na literatura para avaliar a estabilidade térmica dos vidros(REF). O mais empregado é a partir da diferença (tx-tg) visto que tais temperaturas podem ser determinadas diretamente a partir da curva de DSC ou DTA. Quanto maior a diferença (Tx-Tg), mais estável é o vidro frente a devitrificação. Os resultados para esta série de amostras são apresentados na tabela 3.4

Tabela 3.4 – Critério de estabilidade frente a devitrificação para a série Am.

Amostra	Tx-Tg (°C)
Am1	86±5
Am2	51±2
Am3	45±7
Am4	62±4
Am5	-----

A partir dos resultados apresentados na tabela 3.4 nota-se que a amostra que apresenta a melhor estabilidade frente a devitrificação é Am1,

3.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho^[44].

Podemos observar através dos espectros de transmitância na região do infravermelho, entre 1400 - 400 cm^{-1} , as bandas de absorção dos grupos vibracionais das estruturas formadas pelo fósforo (figura 3.4). Podemos dividir este espectro em duas regiões, na primeira, de 400

a 800 cm^{-1} , onde estão presentes as vibrações do grupo (P-O-P), as vibrações simétricas em $715 - 830\text{ cm}^{-1}$ e assimétricas em $458 - 680\text{ cm}^{-1}$, nota-se que sofreram pequenas variações na posição das bandas assim como nas proporções das suas áreas relativas, mas por outro lado, se comparadas com a segunda região do espectro, de 800 a 1400 cm^{-1} , sofreram uma grande redução.

Na segunda região nota-se uma grande variação na estrutura do vidro, principalmente quando a relação O/P passa de 3.8 em AM3 para 4.2 em AM4. A banda posicionada entre $880 - 1022\text{ cm}^{-1}$ referente à vibração assimétrica grupo metafosfato (P-O-P) é sobreposta por vibrações do grupo ortofosfato (PO_4^{3-}) com vibrações simétricas, de $940 - 950\text{ cm}^{-1}$, e assimétrica entre $980 - 1100\text{ cm}^{-1}$, outra mudança estrutural observada ocorre com relação ao aumento da banda de absorção referente ao grupo pirofosfato com vibrações assimétricas de $1080 - 1330\text{ cm}^{-1}$ e simétricas de $1020 - 1200\text{ cm}^{-1}$. A tabela 3.5 reuni os modos de vibração e suas atribuições^[45].

Tabela 3.5 - Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão apresentado na figura 3.4 e correspondentes números de onda^[45].

Num. onda (cm^{-1})	Grupos vibracionais
507	assimétrica. (P-O-P) ou (P=O) (metafosfato)
(715-830) 737	simétrica. (P-O-P) (metafosfato)
(880-1022) 888	assimétrica. (P-O-P), as (PO_2^-) (metafosfato)
950	simétrica (PO_4^{3-}) (ortofosfato)
~978	Al-O
(980-110) 1040	assimétrica (PO_4^{3-}) (ortofosfato)
~1100	assimétrica (P-O-P) (PO_3^-) (pirofosfato)
~1200	simétrica (P=O)
1282	assimétrica (P=O)

Figura 3.4 - Espectros de absorção da série Am_n no intervalo de 1400 a 400 cm^{-1} .

O possível surgimento da banda em 978 cm^{-1} é devido ao aumento da concentração de óxido de alumínio referente à ligação (AL-O) e o aumento da banda em 1020-1050 cm^{-1} referente à estrutura terminal (PO_3^{2-}).

Os resultados referentes à região entre 400 e 800 cm^{-1} indicam a diminuição do número de ligações (P-O-P) o que sugere um encurtamento do comprimento das cadeias de metafosfato formando mais grupos ortofosfato (PO_4^{3-}) e grupos terminais (PO_3^{2-}).

Quanto maior a relação Na/P maior será o número de ligações (P-O⁻ Na⁺) que interrompem a prolongação da cadeia. Este resultado é esperado, pois a relação Na/P aumenta gradativamente variando de 0.85 em AM1 a 1.46 em AM5 (tabela-2) o que também está de acordo com o aumento da banda referente a vibrações dos grupos ortofosfato (PO₄³⁻) e grupos terminais (PO₃²⁻) para as amostras mais concentradas em sódio.

Outro fator que contribui ainda mais na acentuada mudança da estrutura vítrea é a relação O/P, para a amostra Am3 tem-se 3,8 e para Am4 4,24 que sugere um grande aumento da concentração de grupos ortofosfato e uma conseqüente diminuição dos grupos pirofosfato e metafosfato na matriz vítrea (tabela 4.2).

A coordenação do alumínio também sofre mudança na passagem de Am3 para Am4, a forma preferencial do alumínio é ^[4]Al e para concentrações maiores que 15% de óxido de alumínio para concentrações menores ele apresenta a coordenação ^[6]Al o que propicia ainda mais a mudança estrutural neste ponto^[40].

Estes resultados indicam a quebra das estruturas de metafosfato e pirofosfato da matriz por parte do aumento da concentração de sódio em relação à concentração de fósforo, fazendo com que as cadeias de fosfato fiquem menores, por outro lado temos um aumento da concentração de alumínio que promove ligações cruzadas entre as cadeias de fosfato aumentando a estruturação do vidro elevando a dureza, o ponto de fusão, diminuindo a solubilidade em água e aumentando a densidade.

Na figura 3.5 são apresentadas as curvas referentes à transmitância para a região do espectro de 4000 a 1500 cm⁻¹.

Figura 3.5 - Espectro de transmissão para a série Am_n no intervalo de 4000 - 1500 cm^{-1} .

Através dos resultados apresentados na figura 3.5 nota-se um pico de absorção em 1710 cm^{-1} referente à vibração do grupo Al-H, em 2362 cm^{-1} é posicionado um pico vinculado à vibração do grupo C-O, em 2623 cm^{-1} uma absorção do grupo H-P, em 3000 cm^{-1} vibração P-OH e em 3438 uma absorção vinculada à vibração do grupo O-H (tabela 3.6).

Tabela 3.6 - Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão apresentado na figura 4.5 e correspondentes números de onda .

Num. onda (cm^{-1})	Grupos vibracionais
1710	Al-H
2363	C-O
2623	P- H
3000	P-OH
3438	O-H

Os grupos Al-H, P-H, P-OH e O-H são formados a partir da contaminação dos compostos de partida, com água, ainda na fase de preparação dos vidros. Como discutido anteriormente, os vidros foram preparados em atmosfera livre favorecendo com isso a reação do P_2O_5 com água formando ácido fosfórico, durante a fusão parte da água absorvida é eliminada na forma de vapor, mas uma parte continua retida na matriz vítrea na forma de ligações Al-H, O-H e P-H. A banda referente ao grupo C-O é atribuída à presença de CO_2 contido na atmosfera.

3.2.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

Os espectros de absorção foram medidos através de um espectrofotômetro Cary 17, utilizando ar como meio de referência, os espectros foram realizados entre 1500 a 250 nm com passo de 1 nm à temperatura ambiente.

Como discutido anteriormente cada uma das composições perturba de forma diferente o íon na matriz vítrea, gerando desta forma, espectros de emissão e de absorção com possíveis diferenças.

Na figura 3.6 são apresentados individualmente os picos de absorção e suas referentes transições indicando esta variação.

Figura 3.6 – Picos de absorção na região do Uv-Vis para a serie de amostras Am.

Através da figura 3.6 pode-se notar que os picos de absorção não apresentam muitas variações em função da mudança na estrutura da matriz vítrea.

No Pico 1 nota-se uma pequena variação do coeficiente de absorção próximo ao comprimento de onda de 360 nm que também é percebido no Pico 2 entre 385 e 390 nm, no Pico 4 em 435 nm, no Pico 6 entre 325 e 330 nm, no Pico 7 entre 550 e 560 nm, no Pico 8 entre 660 e 680 nm e no Pico 9 entre 980 e 1000 nm. Apenas o Pico 7 apresenta pequenas

variações na posição da banda de absorção . As absorções dos Picos 3 e 5 praticamente não apresentaram alterações com a mudança das matrizes vítreas.

As posições dos picos de absorção referentes às amostras Am_n para a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, pico 7, são apresentadas na figura 3.7.

Figura 3.7 - Posição dos picos de absorção referentes á serie de amostras Am_n, transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

Através da figura 3.7 nota-se que a maior diferença entre os picos de absorção ocorreu entre Am1 e Am4 e corresponde a aproximadamente a 1nm evidenciando a pequena influencia da matriz vítrea nas bandas de absorção encontras nesta série de amostras.

3.2.5 - Luminescência (largura da banda de emissão).

As medidas de luminescência foram realizadas através do monocromador Spectra Pro 300 i, os dados referentes à medida são apresentados na tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Dados referentes às medidas de luminescência para série Am.

tempo de integração	2 s
laser	488 nm
passo	1 nm
sensibilidade	50 mV
constante de tempo	30 ms
potência do laser	181 mW
filtro de entrada	> 1000 nm

Na figura 3.8 são apresentados os espectros de emissão referentes a série de amostras Am.

Figura 3.8 - Espectros de emissão ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para a série de amostras Am_n .

Os valores referentes à largura de banda de emissão referente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ estão apresentados na tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Valores referentes à largura de banda de emissão a 1550 nm

Amostra	Largura de banda nm.
Am1	113
Am2	90
Am3	86
Am4	88
Am5	90

Os resultados para largura de banda estão apresentados graficamente na figura 3.9.

Figura 3.9 - Largura de banda de emissão em 1550 nm.

Através dos resultados obtidos pode-se observar o caráter decrescente na largura de banda de emissão até a amostra com 15% de Al_2O_3 , a partir deste ponto a largura de banda de emissão aumenta.

Pelos espectros de infravermelho notamos a grande variedade de tamanhos de cadeias de fosfato para a amostra com 5% de Al_2O_3 , resultando em um grande número de diferentes ambientes químicos levando a um alargamento da banda de emissão. Com o encurtamento das cadeias de fosfato, ocasionado pelo aumento da relação Na/P e O/P, houve uma diminuição

da variedade de ambientes químicos, devido a menor quantidade de cadeias com comprimentos diferentes, até a amostra de 15% de Al_2O_3 onde é encontrado um grande número de cadeias metafosfato e a menor largura de banda de emissão. A amostra de 20% Al_2O_3 apresenta grande parte da sua estrutura composta por grupos ortofosfato e pirofosfato, o que deveria diminuir ainda mais a largura de banda de emissão, mas a mudança na coordenação do alumínio de $^{[6]}\text{Al}$ para $^{[4]}\text{Al}$ e a crescente união das cadeias promovidas pelo aumento da concentração de alumínio levam a um aumento da variedade de ambientes químicos voltando a alargar a banda de emissão.

Estudos indicam que o índice de refração e a largura de banda de emissão são influenciados pela polarizabilidade da matriz vítrea^[46]. A presença de modificadores, como íons alcalinos terrosos com grande raio atômico, bário no caso desta série de amostras, têm alta polarizabilidade e com isso aumentam a largura da banda de emissão. O campo elétrico gerado pela polarização, efeito Stark, favorece um maior desdobramento dos níveis de energia do íon Er^{3+} alargando a banda, por outro lado, átomos como o alumínio não tem o mesmo efeito, pois apresentam uma polarizabilidade menor. Esta série de amostras apresenta uma variação de 80% na proporção Al/Er, e 0% na relação Ba/Er, indicando que o grande parte dos íons Er^{3+} passaram a estar sobre efeito do ambiente químico proporcionado pela presença de alumínio e favorecendo o estreitamento da banda de emissão.

3.2.5.1 - Determinação do tempo de vida experimental do íon érbio

Os valores dos tempos de vida para as amostras foram obtidos usando um bombeio em 962 nm e o sinal emitido observado em 1550 nm. O resultado experimental referente à amostra Am5 é apresentado graficamente na figura 3.10.

Figura 3.10 – Tempo de vida experimental para a amostra Am5.

O decaimento da intensidade luminosa emitida por uma amostra se dá de forma exponencial quando o feixe de bombeio é interrompido. Se o eixo Y do gráfico é plotado na forma $\ln(Y)$, temos uma reta onde o seu coeficiente angular é o tempo de vida.

Desta forma se os íons estiverem em mais de um ambiente químico, teremos retas com coeficientes angulares diferentes referentes a cada um destes ambientes. Através dos resultados experimentais nota-se a presença de duas regiões que sugerem a presença de duas retas com coeficientes angulares diferentes, levando a dois ambientes químicos diferentes, um referente a matriz vítrea e outro aos íons presentes nos clusters de Er_2O_3 .

Os valores dos tempos de vida experimentais são apresentados na tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Valores obtidos para os tempos de vida experimentais para série Am.

	τ (μs)
Am1	130
Am2	440
Am3	740
Am4	900
Am5	1080

A representação gráfica destes valores é apresentada na figura 3.11.

Figura 3.11 – Tempos de vida para a série de amostras Am_n em função da concentração de Al_2O_3 .

Através da figura 3.11 notamos que o tempo de vida referente aos íons solúveis na matriz vítrea tem uma taxa de crescimento até a concentração de 15% de Al_2O_3 , neste ponto a taxa apresenta um decréscimo. Este comportamento indica uma alteração na estrutura vítrea referente à mudança dos grupos metafosfato e pirofosfato para grupos ortofosfato, neste ponto também deve ser considerado a mudança da coordenação do alumínio. Por outro lado o aumento da concentração de Al_2O_3 claramente aumenta o tempo de vida indicando uma maior solubilização do íon érbio na matriz vítrea.

Estudos indicam que o aumento da concentração de Al_2O_3 aumenta o tempo de vida do íon Er^{3+} em matrizes do fosfato [47].

Vidros fosfatos que contem altas concentrações de íons alcalinos e alcalinos terrosos apresentam grandes quantidades de oxigênios ligados ionicamente, neste caso as ligações se apresentam na forma (P-O...Ba...O-P) ou (Na...O-P) e assim por diante. Vidros que contem Al_2O_3 apresentam uma quantidade menor de oxigênios ligados ionicamente, pois o óxido de

alumínio participa com ligações covalentes nos vidros fosfato diminuindo as chances as ligações dos íons OH^- .

Durante o resfriamento de um fundido se da início da formação da matriz vítrea, nesta condição, existe uma competição entre as ligações que estão sendo formadas. Os íon OH^- competem com os íons alcalinos e alcalinos terrosos e com isso tem uma probabilidade de se ligar a matriz, por outro lado quando a competição é entre os íons OH^- e as ligações covalentes feitas pelo alumínio os íons OH^- apresentam uma probabilidade menor de ligação assim a sua concentração diminui.

Um dos fatores que influenciam diretamente o tempo de vida do íon érbio é a quantidade de íons OH^- que se encontram na matriz vítrea.

Quando um íon érbio está no seu estado excitado e relaxa segundo a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, um íon OH^- que esteja na sua vizinhança pode absorver este fóton e relaxar por dois fônons, levando desta forma a uma redução no tempo de vida ^[48] pois um fóton que poderia contribuir na emissão foi absorvido pela matriz na forma de fônons figura 3.12.

Figura 3.12 – Transferência de energia entre os íons Er^{3+} e OH^- .

3.2.6 - Cálculos de Judd-Ofelt.

Para os cálculos de Judd-Ofelt foram obtidos espectros de absorção na região do Uv-Vis onde foram identificados os picos de absorção, suas respectivas transições eletrônicas e calculadas suas áreas (figura 3.13).

Figura 3.13 - Espectros de absorção na região do Uv-Vis das amostras Am_n.

Na tabela 3.10 são apresentados as bandas de absorção, suas transições eletrônicas e referentes valores dos $U_{(2,4,6)}$.

As áreas das absorções referentes as bandas 1, transição $^2K_{15/2}$ e $^4G_{9/2}$ e pico 4, transição $^4F_{3/2}$ e $^4F_{5/2}$, foram somadas pois o erro obtido tratando as áreas separadamente é

maior.

Tabela 3.10 - Picos de absorção, suas transições e valores dos $U_{(2,4,6)}$.

	Transição	U_2	U_4	U_6
Pico 1	$^2K_{15/2}, ^4G_{9/2}$	0.0219	0.2457	0.1993
Pico 2	$^4G_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172
Pico 3	$^2G_{9/2}$	0	0.0189	0.2256
Pico 4	$^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$	0	0	0.3504
Pico 5	$^4F_{7/2}$	0	0.1468	0.6266
Pico 6	$^2H_{11/2}$	0.7125	0.4125	0.0925
Pico 7	$^4S_{3/2}$	0	0	0.2211
Pico 8	$^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4618
Pico 9	$^4I_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953

A banda em 800 nm, referente à transição $^4I_{9/2}$, não foi considerada nos cálculos devido ao grande erro gerado pela mudança de detector que coincide com este ponto da medida, mesmo subtraindo o branco da medida, não foi obtido um resultado satisfatório para à área da banda, pois a perturbação gerada pela troca de detector é da mesma ordem de grandeza do próprio banda.

Através das áreas obtidas pelas curvas de absorção, foram calculadas as forças de oscilador experimental e calculada (Tabela 3.11) e os valores de $\Omega_{(2,4,6)}$.

Tabela 3.11 - Valores obtidos para as forças de oscilador experimental e calculados.

%Al ₂ O ₃	5		10		15		20		25	
picos	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	2,9415	4,0481	4,0874	2,6172	2,4890	4,0905	2,4745	4,0642	1,914	2,5767
2	10,300	3,8697	9,2124	3,8787	10,367	3,8862	9,6836	3,8708	10,62	10,076
3	0,6226	3,5981	0,5364	3,6102	0,5307	3,6188	0,5412	3,5924	0,509	0,5772
4	0,6513	3,2611	0,5392	3,2825	0,5105	3,2811	0,5348	3,2604	0,5932	0,558
5	1,7051	2,9908	1,4460	3,0113	1,3723	3,0147	1,4088	3,0024	1,553	1,4556
6	7,3584	2,8035	6,6326	2,7978	7,0258	2,8096	6,4046	2,7723	6,003	6,9312
7	0,5442	2,6839	0,4708	2,6913	0,4417	2,6885	0,4391	2,6726	0,306	0,4616
8	1,9753	2,2302	1,6828	2,2504	1,5193	2,2510	1,5748	2,2376	2,116	1,6218
9	0,6154	1,4901	0,5268	1,4975	0,4921	1,5019	0,4905	1,4903	0,3976	0,4991

Os valores para as forças de oscilador experimentais e calculadas são apresentados

graficamente na figura 3.14

Figura 3.14 - Força de oscilador experimental e calculada para as amostras Am_n em função das bandas de absorção.

Através da figura 3.14 é possível de se observar à boa aproximação entre os resultados para as forças de oscilador experimental e calculada.

Através das forças de oscilador foram calculados os valores dos $\Omega_{(2,4,6)}$.

Na tabela 3.12 são apresentados os valores obtidos para os $\Omega_{(2,4,6)}$.

Tabela 3.12 - Valores obtidos para os $\Omega_{(2,4,6)}$.

	$\Omega_2 (10^{-20})$	$\Omega_4(10^{-20})$	$\Omega_6(10^{-20})$
AM1	3.3759	2.5170	0.9640
AM2	3.0623	2.1975	0.8008
AM3	3.6407	1.995	0.7697
AM4	3.2892	2.0347	0.7975
AM5	3.4808	2.1001	0.8265

Através dos valores dos $\Omega_{(2,4,6)}$ foram calculadas as probabilidades de transição via dipolo magnético e dipolo elétrico (tabela 3.13).

Tabela 3.13 - Valores obtidos para as probabilidades via dipolo magnético e dipolo elétrico

	P_{DE}	P_{DM}
Am1	83.33	47.40
Am2	70.53	48.49
Am3	67.88	48.62
Am4	69.06	47.53
Am5	72.16	48.03

Os valores das probabilidades P_{DM} e P_{DE} são apresentados graficamente nas figuras 3.15 e 3.16.

Figura 3.15 - Probabilidade de transição via dipolo magnético em função da concentração de Al₂O₃ 60

Através da figura 3.15 notamos que a probabilidade de transição via dipolo magnético apresenta o aumento até a concentração de alumínio de 15%, neste ponto é observada uma diminuição para a amostra com 20% de alumínio e um novo aumento para a amostra com 25%. Este padrão de comportamento foi observado para as outras medidas e está de acordo com a variação na estrutura das matrizes.

Um fator que deve ser considerado para este comportamento é a relação da probabilidade de transição via dipolo magnético estar vinculado ao valor do índice de refração.

Figura 3.16 - Probabilidade de transição via dipolo elétrico em função da concentração de Al₂O₃

Através da figura 3.16 nota-se que a probabilidade de transição via dipolo elétrico diminui até a amostra de 15% de alumínio aumentando para 20 e 25%. Este comportamento não é equivalente ao discutido para a transição via de dipolo magnético.

A probabilidade de transição total considerada pelos cálculos de Judd-Ofelt é dada pela soma $P_{DE} + P_{DM}$ representada graficamente na figura 3.17.

Figura 3.17 - Probabilidade total de transição.

Através da probabilidade total podemos obter o tempo de vida calculado, tabela 3.14

Tabela 3.14 - Valores obtidos para os tempos de vida calculados.

amostra	τ calculado (ms)
Am1	7.64
Am2	8.4
Am3	8.58
Am4	8.57
Am5	8.32

Na figura 3.18 são apresentados graficamente os valores dos tempos de vida em função da concentração de Al_2O_3 .

Figura 3.18 - Valores dos tempos de vida teóricos em função da concentração de Al_2O_3 .

Através da figura 3.18 é possível de se notar o aumento nos valores dos tempos de vida em função da concentração de alumínio até 15% este valor é mantido para a concentração de 20% e apresenta um decréscimo para a concentração de 25%.

Estes resultados estão em parte de acordo com o observado para os resultados experimentais, enquanto experimentalmente o tempo de vida continua aumentando mesmo com uma variação na taxa de crescimento a partir de 15 % os resultados teóricos apresentam uma diminuição.

Os cálculos de Judd-Ofelt foram desenvolvidos para utilização em matrizes cristalinas, neste sentido a utilização deste método para matrizes vítreas pode acarretar em um acréscimo no erro dos resultados levando a distorções dos valores dos tempos de vida assim como do formato da curva T.V. vs. % Al_2O_3 .

Por outro lado é uma forma de se avaliar a matriz vítrea, pois os resultados obtidos para os tempos de vida através destes cálculos não consideram relaxações não radiativas, neste sentido, uma grande diferença entre os tempos de vida experimental e calculado indica

que a matriz apresenta um grande numero de íons que decaem sem que haja a emissão de um fóton que pode ser causado por um decaimento via fônon ou por uma desativação entre íons em um cluster.

Como já foi discutido anteriormente, no processo preparação das amostras o P_2O_5 incorpora água proveniente da atmosfera, durante a fusão do vidro parte da água é eliminada mas uma parte fica retida na matriz na forma de O-H, nas curvas de infravermelho é percebido uma banda referente a este grupo (3438 cm^{-1}), assim é possível de se atribuir uma parte do baixo tempo de vida experimental a presença dos grupos O-H.

Observando os resultados referentes aos tempos de vida experimental notamos que o aumento da concentração de alumínio aumenta o tempo de vida indicando a solubilização dos clusters, mas evidentemente ainda existe uma quantidade expressiva de clusters que contribuem para os decaimentos não radiativos contribuindo para os baixos tempos de vida experimentais.

3.2.7 - Índice de refração.

Foram realizadas medidas para a determinação dos índices de refração da série de amostras Am_n utilizando o equipamento da Metricon, modelo 2010 com o comprimento de onda de 1550nm. O aparelho é equipado com detector Ge para realizar medidas na região do infravermelho próximo. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.15.

Tabela 3.15 - Índices de refração para série Am.

Amostras	n
Am1	1,5089
Am2	1,5175
Am3	1,5185
Am3	1,5099
Am5	1,5139

Os resultados são apresentados graficamente na figura 3.19.

Figura 3.19 - Valores obtidos para os índices de refração em função da concentração de Er₂O₃.

Como podemos observar através da figura 3.19, a variação do índice de refração está de acordo com o observado na mudança da estrutura das matrizes através das curvas de infravermelho, ou seja, seguindo o mesmo padrão de comportamento referente as matrizes com maior concentração metafosfato, pirofosfato e ortofosfato e a contribuição da mudança da coordenação do alumínio de ^[6]Al para ^[4]Al para amostras com concentrações maiores que 15% de Al₂O₃.

Estudos indicam que o índice de refração de uma amostra vítrea está relacionada com os raios atômicos dos íons alcalinos e alcalinos terrosos que participam da matriz ^[49].

O índice de refração é função da polarizabilidade dos elementos que fazem parte da estrutura vítrea, quanto maior a polarizabilidade dos componentes maior será o índice de refração.

Como discutido anteriormente, esta série de amostras apresenta uma grande variação

na concentração do sódio, a proporção Na/P passa de 0,85 em Am1 para 1,46 em Am5, a proporção de bário também apresenta um acréscimo, a proporção Ba/P em Am1 é de 0,021 e passa para 0,036 em Am5 evidenciando desta forma a variação na concentração destes dois ions que tem uma grande contribuição no valor do índice de refração.

3.2.8 - Densidade.

As densidades dos vidros da série Am foram calculadas utilizando um picnômetro.

A partir da massa das amostras, da massa do picnômetro com água e da massa do picnômetro com água e o vidro é possível de se calcular a densidade pela equação 1.

$$d = \frac{M_v}{\left| Pic_v - Pic_{água} - M_v \right|} \quad (1)$$

onde M_v é a massa do vidro, Pic_v é a massa do picnômetro mais o vidro e $Pic_{água}$ é a massa do picnômetro apenas com água.

Os resultados experimentais são apresentados na tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Valores obtidos para a densidade em função da concentração de alumínio.

% Al_2O_3	Densidade (g/cm^3)
5	2,90
10	2,97
15	3,00
20	2,95
25	2,98

Na figura 3.20 são apresentados graficamente os valores referentes a densidade

Figura 3.20 - Densidade das amostras da série Am_n em função da concentração de Al₂O₃.

Através dos resultados experimentais pode-se notar que a curva referente à densidade desta série de amostras mantém o mesmo comportamento que o observado para o índice de refração e para os valores das Tgs, que são o aumento da densidade até que a concentração de Al₂O₃ atinja 15% em seguida uma queda brusca para a concentração de 20% e um novo acréscimo até a concentração de 25%. Este comportamento indica que a densidade é sensível à mudança da estrutura das cadeias de fosfato^[41]. Nesta série de amostras observa-se a participação das estruturas metafosfato, pirofosfato e ortofosfato, outro fator importante que participa na variação da estrutura é a mudança da concentração e de Al₂O₃ e como discutido anteriormente da sua coordenação.

A menor densidade é observada na amostra onde é encontrada a maior concentração de cadeias metafosfato e a menor concentração de Al₂O₃. Quanto maior a concentração de Al₂O₃ mais ligações cruzadas serão promovidas entre as cadeias e conseqüentemente maior será a densidade. A densidade aumenta até 15% de Al₂O₃, até este ponto a coordenação é

^[6]Al, a próxima amostra apresenta 20% de alumínio, nesta condição a coordenação passa para

^[4]Al. Outra mudança na estrutura neste ponto é a passagem da relação O/P para um valor maior que 4, esta proporção indica a grande tendência da matriz apresentar grande parte das suas estruturas formadas por grupos ortofosfato, tendência confirmada nos espectros de infravermelho. Estas duas alterações na estrutura do vidro levam a diminuição da densidade observada em Am4, o aumento observado em Am5 é devido ao aumento da concentração de alumínio que continua a promover ligações cruzadas entre as cadeias e a aumentar a densidade.

3.2.9 – RMN

Não foram obtidos espectros de RMN para esta série de amostras devido a alta concentração de érbio.

A medida de RMN consiste em se posicionar a amostra em um alto campo magnético orientando, desta forma, os núcleos dos átomos serão orientados pelo campo e terão um movimento de precessão em torno de um eixo. um pulso de rádio frequência é posicionada a 90° com relação ao campo magnético perturbando desta forma o ângulo com que os núcleos apresentam o movimento de precessão, assim que o pulso de RF é cessado os núcleos voltam a posição de precessão inicial, o tempo deste retorno a posição inicial é dependente do gradiente do campo elétrico onde este núcleo está inserido, no caso de vidros este gradiente de campo elétrico é determinado pelo ambiente químico gerado pela matriz vítrea^[50]. O érbio é altamente paramagnético, desta forma, a perturbação gerada pela sua presença na matriz vítrea é maior do que a perturbação gerada pelo pulso de rádio frequência para a concentração utilizada nesta série de amostras, impedindo a obtenção dos espectros de RMN para o fósforo e alumínio.

3.3 - Avaliação do efeito da água.

Com o intuito de comparar os resultados obtidos para esta série de amostras, foram produzidas amostras de mesmas composições da serie Am em câmara seca, sendo desta forma possível de se observar a influencia dos íons OH^- nas características do vidro. Em virtude das altas temperaturas necessárias para a fusão apenas a amostra Am1 foi obtida com sucesso, pois é a que contem a menor quantidade de Al_2O_3 e conseqüentemente a menor temperatura de fusão.

3.3.1 - Preparação do vidro:

Todo o processo de preparação, fusão e recozimento foram feitos dentro da câmara seca sendo que os compostos de partida foram colocados na câmara 30 dias antes da fusão para evitar uma contaminação com água proveniente da atmosfera. A atmosfera usada dentro da camara seca (figura 3.21) é nitrogênio que circula por peneiras moleculares para que seja retutirada a água, permitindo um teor menor que 1,5 ppm de H_2O e menos que 1 ppm de O_2 .

Figura 3.21 : Câmara seca para fusão dos vidros fosfatos

1. Anti-câmara; 2. Indicador do valor de O₂ e H₂O (em ppm) dentro da câmara; 3. Primeiro compartimento para manipulação; 4. suporte acoplado ao forno para prender o cadinho; 5. forno vertical para fusão dos vidros; 6. forno horizontal para recozimento dos vidros.

O procedimento de preparação foi basicamente o mesmo das amostras anteriores, os compostos foram pesados e colocados em um cadinho de platina a 100 °C por uma hora posteriormente a temperatura foi elevada a 500 °C e por fim a 1100 °C por uma hora, o vidro foi vertido em molde de latão a 400 °C e recozido a esta temperatura.

3.3.2 Análise Térmica.

A medida de DSC foi realizada em cadinho de alumínio e atmosfera de nitrogênio, rampa de aquecimento de 10°C/minuto a partir de 100°C e a massa da amostra de 20mg em pó. A partir dos resultados experimentais podem-se determinar os valores para a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x). Na figura 3.22 é apresentada a curva de Dsc para a amostra Am1 seca.

Figura 3.22 - Curva de DSC para amostra Am1 seca.

A partir dos resultados experimentais podem-se determinar os valores para a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de início da cristalização (T_x), tabela 3.17.

Tabela 3.17 – Temperatura de transição vítrea, início da cristalização e $T_x - T_g$ para Am1 e Am1 seca.

Amostra	T_g	T_x	$T_x - T_g$
Am1	425 ± 2	511 ± 3	86 ± 5
Am1 seca	393 ± 2	530 ± 3	137 ± 5

Comparando-se os resultados experimentais obtidos para as amostras Am1 e Am1 seca nota-se que a temperatura de transição vítrea apresenta uma diminuição de 32 ± 4 °C e a variação $T_x - T_g$ aumentou de 51 ± 10 °C de Am1 para Am1 seca.

Pode-se comparar o efeito da inclusão de íons OH^- na estrutura vítrea a adição de modificadores alcalinos devido a mesma natureza das ligações iônicas promovidas pelas duas espécies.

Estudos indicam que a adição de modificadores alcalinos, do tipo M_2O , quebram as cadeias de metafosfato promovendo o aumento da concentração de grupos terminais $\text{P-O}^- \text{M}^+$. Assim ligações covalentes são substituídas por ligações iônicas tornando a estrutura do vidro mais rígida aumentando a T_g ^[51]. Este efeito é observado quando Am1 seca apresenta um valor menor para a t_g do que Am1, a alta concentração de íons OH^- aumentam a polaridade da estrutura de Am1, e com isso a interação elétrica entre as cadeias, mesmo que apresentem um tamanho menor.

3.3.3 - Infravermelho:

O espectro de infravermelho da amostra Am1 seca foi obtido de 400 a 4000 cm^{-1} em

pastilha de KBr . Na figura 3.23 são apresentados os espectros da amostra Am1 e Am1 seca.

Figura 3.23 – Espectros de transmitância na região do infravermelho para as amostras Am1 e Am1 seca

Na tabela 3.18 são apresentados os grupos vibracionais que fazem parte do espectro de transmitância na região do infravermelho, figura 3.23.

Tabela 3.18 - Grupos vibracionais observados no espectro de transmissão apresentado na figura 3.23 e correspondentes números de onda.

Num. onda (cm^{-1})	Grupos vibracionais
507	assimétrica (P-O-P) ou (P=O) (metafosfato)
(715-830) 737	simétrica (P-O-P) (metafosfato)
(880-1022) 888	assimétrica (P-O-P), assimétrica (PO_2^-) (metafosfato)
950	simétrica (PO_4^{3-}) (ortofosfato)
~978	Al-O
(980-1100) 1040	assimétrica (PO_4^{3-}) (ortofosfato)
~1100	assimétrica (P-O-P) (PO_3^-) (pirofosfato)
~1200	simétrica (P=O)
1282	assimétrica (P=O)
1808	Al-H
2363	C-O
2623	H-P
~3000	P-OH
3438, 1640	O-H

A partir da figura 3.23 pode-se notar a diminuição da área vinculada à vibração do grupo O-H posicionada em 3459 cm^{-1} em Am1 seca, nos picos posicionados em 2930 e 2862 cm^{-1} também se nota uma diminuição da área relativa à vibração H-P, em 1808 cm^{-1} o pico referente à vibração Al-H também sofreu grande diminuição. Estes resultados são esperados, pois são referentes às vibrações de compostos formados a partir da contaminação da amostra com água.

A despolimerização causada pela alta da concentração de íons OH^- em Am1 comparada a Am1 seca é evidenciada na redução da área do pico posicionado em 1278 cm^{-1} , referente a vibração do grupo (P=O)_{sim}.

Estudos indicam que o comprimento e a posição do pico da absorção da vibração

$(P=O)_{sim}$ é influenciada pelo ambiente proporcionado pela matriz vítrea. A maior concentração de íons OH^- em Am1 diminui o comprimento das cadeias de fosfato e com isso a um aumento do número dos oxigênios terminais ligados ionicamente levando a uma diminuição da banda de absorção.

3.3.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

São apresentados na figura 3.24 as curvas de absorção na região do Uv-Vis para as amostras Am1, e Am1 seca.

Figura 3.24 – Espectro de absorção na região do Uv-Vis para as amostras Am1 e Am1 seca.

Através dos resultados experimentais podem-se notar as diferenças com relação às áreas dos picos de absorção. O espectro de absorção do íon érbio, que está inserido em uma matriz vítrea, é função da composição da matriz. O desdobramento dos níveis de energia do íon é proporcionado pelo ambiente químico gerado pela matriz no qual ele está sujeito. Partido deste princípio é possível de se comparar à variação do ambiente químico gerado pela amostra Am1 e Am1 seca a partir da retirada de íons OH^- .

Brow ^[52] estudando matrizes binárias sódio-fosforo, preparadas em ambiente aberto, observou que a incorporação de água levou a matriz final a apresentar 20%mol de H_2O . Estas moléculas de água são incorporadas em varias posições das matrizes na forma de íons OH^- e agem como modificadores alcalinos, como o sódio, levando a quebra das cadeias de fosfato. Estes estudos demonstram a grande facilidade das matrizes de fosfato absorverem água, principalmente quando apresentam baixa concentração de alumínio.

3.3.5 - Luminescência (Largura da banda de emissão).

O espectro de emissão em 1550 nm da amostra Am1 seca foi obtido nas mesmas condições que o espectro da amostra Am1 para uma melhor comparação dos resultados. As medidas de luminescência foram realizadas através do monocromador Spectra Pro 300 i, os dados referentes à medida são apresentados na tabela 3.19.

Tabela 3.19 - Dados referentes às medidas de luminescência para Am1 e Am1 seca.

tempo de integração	2 s
laser	488 nm
passo	1 nm
sensibilidade	50 mV
constante de tempo	30 ms
potência do laser	181 mW
filtro de entrada	> 1000 nm

Os resultados experimentais são apresentados na figura 3.25.

Figura 3.25 – Espectro de emissão para as amostras Am1 e Am1 seca em 1550 nm.

Através da figura 3.25 podemos notar um alargamento da banda de emissão assim como um deslocamento do pico de aproximadamente de 10nm.

Na tabela 3.20 são apresentados os valores das larguras de banda de emissão de Am1 e Am1 seca.

Tabela 3.20 – Larguras das bandas de emissão de Am1 e Am1 seca.

Amostra	Largura de banda nm.
Am1	113
Am1 seca	127

Através dos resultados obtidos para os espectros de emissão para as amostras Am1 e Am1 seca nota-se que o ambiente químico entre as duas matrizes são diferentes, tanto em relação à largura da banda de emissão como ao posicionamento do pico de emissão.

Como discutido no item anterior, esta variação no ambiente químico é proporcionado pela diferença na concentração de íons OH^- . Já que os íons OH^- tem propriedades de modificadores, a amostra Am1, apesar de ter a mesma composição de partida de Am1 seca, apresenta uma quantidade maior de modificadores, o que leva a matriz Am1 ser diferente de Am1 seca ocasionando largura de banda de emissão e posição do pico apresentarem diferenças.

3.3.5.1 - Tempo de vida:

Como discutido anteriormente, a incorporação de água na matriz vítrea leva a presença de íons OH^- ligados nas cadeias de fosfato. Estes íons são grandes absorvedores em 1550 nm levando a uma diminuição do tempo de vida destas amostras^[53].

O resultado experimental para a amostra Am1 seca é apresentado na figura 3.26.

Figura 3.26 – Resultado experimental para o tempo de vida de Am1 seca.

A amostra Am1 seca apresentou um tempo de vida experimental de 290 μ s, se comparado com o valor apresentado por Am1, 130 μ s, observa-se um aumento de 223%.

Comparando-se o espectro de transmitância na região do infravermelho entre Am1 e Am1 seca nota-se que os picos de absorção referentes às vibrações dos grupos vinculados com a presença de água foram sensivelmente reduzidos, principalmente o pico de absorção vinculado à vibração do grupo OH, desta forma, o aumento do tempo de vida apresentado por Am1 seca é devido ao aumento do número de fótons emitidos, pois em Am1 parte destes fótons eram absorvidos pelos íons OH^- o que ocasiona a redução no tempo de vida.

É possível de se notar o comportamento linear da curva quando é plotado o Ln da intensidade na figura 1, com a presença de duas retas, este comportamento indica a presença de dois mecanismos de relaxação, um devido aos íons dispersos na matriz vítrea e outro aos íons que se aglomeraram na forma de *clusters*

3.3.6 - Cálculos de Judd-Ofelt.

Para os cálculos de Judd-Ofelt foi utilizado o espectro de absorção na região do Uv-Vis da amostra Am1 seca e identificadas as transições referentes aos picos de absorção Figura 3.27, na tabela 3.21 são apresentados estas transições e seus valores dos $U_{(2,4,6)}$.

Figura 3.27 – Identificação das bandas de absorção.

Tabela 3.21 – Bandas de absorção suas transições e respectivos $U_{(2,4,6)}$.

	Transição	U_2	U_4	U_6
Banda 1	$^2K_{15/2}, ^4G_{9/2}$	0.0219	0.2457	0.1993
Banda 2	$^4G_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172
Banda 3	$^2G_{9/2}$	0	0.0189	0.2256
Banda 4	$^4F_{3/2}, ^4F_{5/2}$	0	0	0.3504
Banda 5	$^4F_{7/2}$	0	0.1468	0.6266
Banda 6	$^2H_{11/2}$	0.7125	0.4125	0.0925
Banda 7	$^4S_{3/2}$	0	0	0.2211
Banda 8	$^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4618
Banda 9	$^4I_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953

As forças de oscilador calculada e experimental são apresentadas na tabela 3.22.

Tabela 3.22 – Força de oscilador experimental e calculada para Am1 seca.

Banda	Exp* 10^{-6}	Calç* 10^{15}
1	2,3029	4,0174
2	3,9244	3,8373
3	51,797	3,5821
4	55,356	3,2355
5	1,3397	2,9885
6	2,9282	2,7920
7	47,106	2,6789
8	1,4944	2,2275
9	50,794	1,4913

Na tabela 3.23 são apresentados os valores para as probabilidades de transição via dipolo elétrico (Pe) e dipolo magnético (Pm) assim com o tempo de vida calculado.

Tabela 3.23 - Probabilidades de transição via dipolo elétrico (Pe) e dipolo magnético (Pm) assim com o tempo de vida calculado.

	Pde	Pdm	τ calc (ms)
Am1 seca	60	46	9,38
Am1	83,33	47,4	7,64

Uma das ferramentas usadas pelos cálculos de Judd-Ofelt são as áreas dos picos de absorção na região do Uv-Vis. Como discutido anteriormente, nota-se diferenças entre as áreas apresentadas entre a amostra Am1 e Am1 seca devido a variação dos ambientes químicos entre as amostras ocasionada pela diferença da concentração de íons OH^- , desta forma foram obtidas diferentes probabilidades de transição levando diferentes tempos de vida.

Os cálculos de Judd-Ofelt não consideram relaxações via fônons, assim a diferença no tempo de vida calculado entre as amostras é vinculado a variação do ambiente químico gerado pela diferença da concentração de íons OH^- considerando sua participação como modificadores.

3.3.7 - Índice de refração.

A medida do índice de refração da amostra Am1 seca foi realizada no equipamento da Metricon, modelo 2010 com o comprimento de onda de 1550nm. O resultado obtido para Am1 seca é apresentado na tabela 3.24 juntamente com o resultado obtido anteriormente para Am1.

Tabela 3.24 – Índice de refração para Am1 seca e Am1.

amostra	η
Am1	1,5089
Am1 seca	1,5020

Os resultados experimentais indicam que o índice de refração de Am1 seca é menor

do que para Am1. Como discutido anteriormente, o índice de refração de uma amostra é vinculado a sua polarizabilidade, que por sua vez, é influenciada entre outros fatores pela variação dos raios atômicos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos ^[49]. Pelos resultados experimentais nota-se que a amostra Am1 seca apresenta um valor menor para o índice de refração. A incorporação dos íons OH⁻ por Am1 levam a formação de varias ligação iônicas da forma P⁺..OH⁻, a distribuição de cargas neste tipo de ligação acarreta a indução de um dipolo elétrico maior do que o gerado por uma ligação covalente P-O-P induzindo desta forma a um índice de refração.

Estudos realizados por Ji Qi ^[54] demonstram que o índice de refração de vidros fosfatos binários estão vinculados com a densidade das matrizes vítreas. Amostras mais densas apresentam um maior índice de refração, o que também está de acordo com o observado com relação às densidades das amostras Am1 e Am1 seca, apresentado na próxima sessão.

3.3.8 - Densidade:

A densidade da amostra Am1 seca foi obtida através de um picnômetro onde a amostra foi mergulhada em água destilada. O resultado experimental é apresentado na tabela 3.25 juntamente com o resultado obtido para a amostra Am1.

Tabela 3.25 – Densidade das amostras Am1 seca e Am1.

amostra	Densidade (g/cm ³)
Am1	2,90
Am1 seca	2,84

Através dos resultados experimentais nota-se que a ausência de água na matriz vítrea leva a uma pequena diminuição na densidade. Estudos indicam^[52] que vidros fosfato preparadas em ambiente seco, ou seja com uma menor quantidade de íons OH⁻ comparadas com amostras preparadas em atmosfera livre, apresentam em seu espectro de infravermelho um aumento da banda referente a vibração do grupo (P=O)_{sim} próximo de (1300 cm⁻¹) indicando a formação de uma estrutura com mais interações cruzadas entre as cadeias levando a uma maior compactação da estrutura levando a uma maior densidade.

Ao se comparar os espectros de infravermelho de Am1 e Am1 seca é claro o aumento da banda de absorção em 1300 cm⁻¹ indicando que o aumento da densidade é vinculado ao aumento da vibração do grupo (P=O)_{sim}.

Ao analisar a série de amostras preparadas no capítulo anterior podemos dizer que a incorporação de óxido de alumínio em diferentes concentrações não foi suficiente para quebrar os diferentes *clusters* de Er³⁺. Desta maneira é necessário explorar uma nova série de amostras com diferentes concentrações de érbio. O procedimento de preparação será o mesmo que aquele descrito no capítulo anterior a exceção que todas as amostras foram preparadas a 1600°C e recozidos a 400°C.

Capítulo 4

Estudo dos vidros em função
da concentração do íon Er^{3+} .

4.1 - Determinação das composições estudadas.

No intuito de estudar a deslocamento da banda de emissão assim como sua largura e tempo de vida do íon érbio para várias concentrações na mesma matriz vítrea, foi proposto uma nova série de amostras. As proporções entre os compostos estão relacionadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Proporções entre os compostos que formam as matrizes.

	N51 (0.05)	N51 (0.5)	N51 (1)	N51 (2)	N51 (3)	$\Delta\%$
O/P	4.06	4.1	4.15	4.24	4.34	6
O/Ba	141.95	141.5	141	140	139	2
O/Er	2839	283	141	70	43.3	98
O/Al	6.45	6.43	6.41	6.36	6.32	2
O/Na	3.46	3.45	3.44	3.41	3.39	2
Na/P	1.17	1.19	1.20	1.24	1.28	8
P/Er	699	69	34	16.5	10.66	98
Al/Er	440	44	22	11	7.33	98
P/Al	1.58	1.57	1.54	1.5	1.45	8
AL/Na	0.53	0.53	0.53	0.53	0.53	0

Através da tabela 4.1 podemos observar a variação da relação entre os elementos. Quando consideramos a relação O/P notamos que ela varia de 4.06 a 4.34. Desta forma a matriz tem a tendência de apresentar na sua maioria grupos ortofosfato em todas as amostras. Outra relação importante para é a razão Al/Er que neste caso varia entre 440 e 7.33, neste sentido podemos observar a variação do comportamento do dopante em várias concentrações de alumínio. As novas composições estudadas estão relacionadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Composições das amostras estudadas.

amostra	%mol P ₂ O ₅	%mol BaO	%mol Na ₂ O	%mol Er ₂ O ₃	%mol Al ₂ O ₃
N51 (0.05)	34.95	2	41	0.05	22
N51 (0.5)	34.5	2	41	0.5	22
N51 (1)	34	2	41	1	22
N51 (2)	33	2	41	2	22
N51 (3)	32	2	41	3	22

4.2 - Resultados e discussão.

4.2.1 - Difratoograma de Raios-x.

Através do padrão de difração de raios-x referente à amostra 0,05% Er₂O₃ podemos concluir que se trata de um material amorfo, pois não apresenta nenhum pico que indique a presença de fases cristalinas, apresentando apenas um halo amorfo, figura 4.1.

Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X da amostra 0.05% Er₂O₃.

4.2.2 - Determinação das temperaturas características.

As medidas de DSC foram realizadas em cadinhos de alumínio e atmosfera controlada de nitrogênio, foi imposta à amostra uma rampa de aquecimento de 10°C/minuto a partir de 100°C e a massa das amostras de 10mg.

Para segurança do equipamento de medida e evitar que o cadinho de alumínio fundisse as medidas foram realizadas até a temperatura de 600°C onde foi possível observar apenas uma parte dos fenômenos térmicos das amostras. A figura 4.2 apresenta a curva referente à análise térmica da amostra contendo 0,5% de Er₂O₃.

Figura 4.2 - Resultados experimentais para as medidas de DSC para a amostra com 0,5% de Er₂O₃.

A partir dos resultados experimentais, podemos determinar através do método das tangentes as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas do início da cristalização (T_x) e temperaturas do máximo de cristalização (T_p).

Na tabela 4.3 são apresentados os valores obtidos para as T_gs assim como os valores

para a estabilidade térmica frente a devitrificação Tx-Tg.

Tabela 4.3 - temperaturas características para diferentes concentrações de érbio.

%de Er ₂ O ₃ .	T _g (°C)	T _x	T _x - T _g
0.05	375	491	116
0.5	402	546	144
1	405	457	52
2	418	-	-
3	438	556	118

Através da tabela 4.3 nota-se que a mostra contendo 1% Er₂O₃ tem maior tendência a se cristalizar e a amostra com 2% Er₂O₃ não apresentou o pico de cristalização ate a temperatura onde foi realizada a medida. Comparando os valores de (Tx-Tg) podemos dizer que as amostras com 0,05, 0,5 e 3% de Er₂O₃ apresentam boa estabilidade frente a devitrificação.

Na figura 4.3 são apresentados os valores das temperaturas de transição vítrea em função da concentração de érbio.

Figura 4.3 - Temperaturas de transição vítrea em função da concentração de Er₂O₃.

Através da figura 4.3 pode-se notar que a temperatura de transição vítrea aumenta

com o aumento da concentração do dopante, mas por outro lado à relação P/Al diminui indicando um discreto aumento da quantidade de alumínio com relação ao fósforo, 1,58 para a amostra de 0,05% Er_2O_3 e 1,45 para a amostra 3% Er_2O_3 . Este fator também contribui para o aumento da temperatura de transição vítrea. O érbio atua como modificador da estrutura vítrea, ele quebra as cadeias de fosfato quebrando ligações covalentes do (P-O-P) e promovendo ligação iônicas do tipo ($\text{Er}^{3+}\dots\text{O-P}$), esta alteração no caráter das ligações que constituem a matriz vítrea levam a um aumento da T_g ^[49].

4.2.3 - Espectroscopia na região do infravermelho

Na tabela 4.4 são apresentados os grupos vibracionais encontrados nesta série de amostras.

Tabela 4.4 - Grupos vibracionais referentes às amostras.

Num. onda (cm^{-1})	Grupos vibracionais
505, 556	as. (P-O-P) ou (P=O) (meta)
(715-830) 737	si. (P-O-P) (meta)
(880-1022) 888	as. (P-O-P) as (PO_2^-) (meta)
950	si (PO_4^{3-}) (orto)
~978	Al-O
(980-110) 1040	as (PO_4^{3-}) (orto)
~1100	as (P-O-P) (PO_3^-) (piro)
~1200	si (P=O)
1282	as (P=O)
1890	Al-H
2353	C-O
2748	P-H
~3735	OH

Os espectros de transmitância vinculados aos grupos vibracionais formados pelo fósforo, que participam desta série de amostras, apresentam bandas de absorção na região do infravermelho de 400 a 1400 cm^{-1} são apresentados na figura 4.4.

Figura 4.4 – Espectro de transmitância na região do infravermelho entre 400 e 1400 cm^{-1} para serie de amostras.

Através da figura 4.4 são observados os picos de absorção localizados em 505 e 556 cm^{-1} que são referente às vibrações do grupo $(\text{P-O-P})_{\text{as}} \text{Q}_2$ ou (P=O) (metafosfato), o pico localizado em 721 cm^{-1} é referente às vibrações $(\text{P-O-P})_{\text{sim}} \text{Q}_2$ (metafosfato). Entre 789 e 1400 cm^{-1} existe uma banda de absorção larga onde se atribui a somatória de várias bandas. Nesta região são encontradas vibrações características do grupo pirofosfato ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), ortofosfato em 950 e 1040 cm^{-1} , vibrações do grupo Al-O em 978 cm^{-1} e vibrações do grupo P=O_{sim} em 1200 cm^{-1} .

Através dos valores para as relações O/P é possível notar que todas as amostras

apresentam valores maiores que 4, indicando a tendência para os grupos formadores desta série de vidros apresentarem a forma ortofosfato (1040 cm^{-1}), evidenciando a grande banda referente às vibrações relacionadas a este grupo.

De 400 a 600 cm^{-1} é observado a diminuição da banda de absorção dos grupos P-O-P e P=O posicionadas no meio das cadeias, em função do aumento da concentração de érbio, evidenciando a quebra das cadeias de metafosfato em grupos menores. Desta forma o érbio participa na matriz vítrea como modificador quebrando cadeias metafosfato, o aumento da sua concentração substitui ligações covalentes do tipo (P-O-P) por ligações iônicas ($\text{P-O}^-\dots\text{Er}^{3+}\dots\text{O-P}$)^[55].

A banda posicionada entre 800 e 1400 cm^{-1} não apresenta grandes variações entre as amostras, nesta posição do espectro são encontradas vibrações como Al-O em 978 cm^{-1} e as vibrações do grupo $(\text{PO}_4)^{3-}$ que tem uma forte contribuição pela alta concentração destes componentes, a concentração de Al_2O_3 nesta série de amostras é fixa em 22% mol e como discutido anteriormente a concentração dos grupos ortofosfato é grande pela proporção O/P ser maior que 4 para todas as amostras desta série.

Nas bandas posicionadas em 505 e 556 cm^{-1} é possível notar a variação da posição do pico de absorção em função da concentração de érbio, para as amostras mais concentradas o pico se desloca para números de onda menores. O deslocamento do pico de absorção é devido a mudanças na estrutura das cadeias de fosfato vinculada ao aumento a concentração de modificadores como sódio ou érbio.

A mudança da banda vinculada a vibração do grupo P-O-P_{assim} é atribuída a mudança do comprimento das cadeias de fosfato e da alteração do ângulo da ligação P-O-P. O alto número de onda da vibração P-O-P_{assim} é devido ao pequeno ângulo da ligação P-O-P e do

curto comprimento das cadeias. O aumento da concentração de íons modificadores acarretam em ângulo de ligação ainda menores. A incorporação de érbio leva a despolimerização da estrutura do vidro e a intensidade do campo gerado pelo érbio é maior que a intensidade gerada pelo sódio. Assim levando a cadeias mais curtas e com ângulos de ligação P-O-P menores.

Na figura 4.5 são apresentados os espectros de transmitância na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} .

Figura 4.5 - Espectros de transmitância das diferentes amostras.

Através da figura 4.5 observa-se uma banda em 1890 cm^{-1} encontra-se uma banda de

absorção referente à vibração Al-H, em 2353 cm^{-1} uma banda de absorção referente à vibração C-O observada apenas na amostra 0,05% Er_2O_3 , em 2748 cm^{-1} observa-se uma banda referente à vibração do grupo H-P e em 3431 cm^{-1} uma banda de absorção referente a vibração do grupo OH⁻.

A banda de absorção posicionada em 3431 cm^{-1} é referente à vibração do grupo O-H indicando a contaminação das amostras com água durante o processo de preparação, que é indesejável, pois é um grande absorvedor em 1550 nm, região usada para amplificação óptica.

Em 2924 existe uma banda vinculada a vibração do grupo P-OH.

4.2.4 - Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.

4.2.4.1 - Absorção

Os espectros de absorção foram medidos através de um espectrofotômetro Cary 17, utilizando ar como meio de referência, os espectros foram realizados entre 1500 a 250 nm com resolução de 1 nm a temperatura ambiente (figura 4.6).

Figura 4.6 – Pico de absorção na região do Uv-Vis para a serie de todas as amostras.

Através dos resultados experimentais pode-se notar que os picos de absorção não apresentaram grandes alterações em função da concentração do dopante nem com relação à posição dos picos ou com relação à largura de banda de absorção. As curvas referentes à amostra 0,05% Er_2O_3 apresentam algumas alterações em comparação com as amostras mais concentradas causadas pelo baixo sinal emitido por esta amostra devido a sua baixa concentração do dopante (0,05%).

No Pico 1 é possível notar a diminuição do coeficiente de absorção próximo ao comprimento de onda em 360 nm com relação à amostra 0,5% Er_2O_3 possivelmente em função da baixa concentração do dopante. No Pico 2 observa-se o deslocamento do pico de absorção para comprimentos de onda maiores quando se aumenta a concentração de érbio. No pico 9 observa-se um deslocamento da banda de absorção referente à amostra 0,05% Er_2O_3 que também pode ser atribuída ao baixo sinal absorvida pela amostra.

Com relação aos outras bandas de absorção não foi observada variação sensível na largura ou na posição. Como observados nos espectros de transmitância no infravermelho o érbio atua como modificador da estrutura de fosfato pois ele entra na estrutura substituindo a posição do fósforo interrompendo a prolongação da cadeia e substituindo ligações covalentes

por ligações iônicas. Desta forma o ambiente químico em que os íons estão inseridos é alterado e consequentemente o espectro de absorção, neste contexto dois picos de absorção apresentam a maior variação, é o pico 1 referente a transição ($^2K_{15/2}$, $^4G_{9/2}$) $\rightarrow$ $^4I_{15/2}$ e o pico 2 referente a transição $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$.

4.2.4.2 - Luminescência.

As medidas de luminescência foram realizadas através do monocromador Spectra Pro 300 i, os dados referentes a medida são apresentados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Dados referentes às medidas de luminescência.

tempo de integração	2 s
laser	488 nm
passo	1 nm
sensibilidade	50 mV
constante de tempo	30 ms
potência do laser	65 mW

Na figura 4.7 são apresentados os espectros de emissão referentes à série de amostras.

Figura 4.7 - Espectros de emissão ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ para a série de amostras N51.

Os valores obtidos para a largura de banda de emissão referente à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ são apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Valores referentes à largura de banda de emissão a 1550 nm

(% Er_2O_3)	Largura de banda nm.
0,05	81
0,5	69
1	80
2	88
3	122

Os resultados para largura de banda estão apresentados na figura 4.8.

Figura 4.8 - Largura de banda de emissão em 1550 nm.

Através dos resultados experimentais nota-se que as amostras tem um comportamento crescente para a largura da banda de emissão com exceção da amostra 0.5% Er₂O₃ e uma pequena variação do posicionamento do pico de emissão referente à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A maior diferença para a posição dos picos é encontrada entre a amostra 0.05% Er₂O₃ e 3% Er₂O₃ referente à aproximadamente 8 nm, indicando que a variação do dopante não altera em grandes proporções posição do pico da banda de emissão, tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Posição do pico de emissão.

%Er ₂ O ₃	Pico (nm)
0,05	1538
0,5	1541
1	1541
2	1543
3	1547

Tanto a largura quanto o posicionamento da banda de emissão referente à transição

$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ tem um comportamento crescente. Este fato é atribuído à variação da concentração de clusters na matriz vítrea. Matrizes que contem baixa quantidade de dopante tem uma densidade menor de clusters, assim a maior parte do dopante que está emitindo está dissolvido sob efeito ambiente químico da matriz vítrea, assim o espectro de emissão tem uma grande contribuição dos íons presentes na matriz e uma pequena contribuição íons dos *clusters*.

Matrizes que contem grande quantidade de dopante também apresentam uma quantidade maior de *clusters*. O campo cristalino no cluster é diferente do ambiente químico encontrado na matriz vítrea, com isso, o desdobramento dos níveis de energia dos íons érbio é um pouco diferente entre estes dois hospedeiros levando a espectros de emissão diferentes. Assim a contribuição dos íons que estão emitindo dos clusters em matrizes mais concentradas tem uma participação maior no espectro de emissão alargando a banda de emissão.

4.2.4.3 - Tempo de vida experimental.

Os resultados experimentais são apresentados na figura 4.9.

Figura 4.9 - Resultado experimental para o tempo de vida da amostra de 0.5% Er_2O_3 .

Na tabela 4.8 são apresentados os valores experimentais dos tempos de vida obtidos através do fit de uma exponencial de segunda ordem sobre as curvas experimentais.

Tabela 4.8 - Valores experimentais dos tempos de vida das amostras.

% Er ₂ O ₃	T.V. experimental (ms)
0.05	7,4
0.5	5,1
1	3,9
2	1,5
3	1,8

Os valores relacionados na tabela 4.8 são apresentados graficamente na figura 4.10.

Figura 4.10 - Tempo de vida em função da concentração de Er₂O₃.

Através dos resultados experimentais pode-se observar que com o aumento da concentração do dopante o tempo de vida diminui. O aumento da concentração do dopante favorece uma maior formação de clusters, pois a solubilidade do dopante é menor do que a

concentração, fazendo com que haja um maior numero de decaimentos não radiativos e com isso diminuindo o tempo de vida.

Existem três fatores contribuindo nesta série de amostras que influenciam o tempo de vida além da influencia do próprio ambiente químico gerado pela composição das matrizes vítreas. Como discutido anteriormente, foi observado nos espectros de transmitância no infravermelho a contaminação das amostras com água, a presença de íons OH^- na estrutura absorvem parte da emissão do érbio e relaxam via dois fônons diminuindo desta forma a intensidade da emissão e consequentemente tempo de vida, (figura 4.11a^[48]). Outro componente que influencia o tempo de vida desta serie de amostras consiste em um íon excitado relaxar em seguida um segundo íon também excitado absorver o fóton do primeiro levando o elétron do segundo do nível $^4\text{I}_{13/2}$ para o estado $^4\text{I}_{9/2}$ que em seguida relaxa via fônon para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ depois para o nível $^4\text{I}_{13/2}$ também via fônon e por fim relaxa para o nível fundamental emitindo um fóton, figura 4.11b^[39]. E o terceiro fator é a transferencia de energia entre íons que estão muito próximos como em um *cluster*, onde um primeiro íon que está no estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ relaxa e um segundo íon que estava no seu estado fundamental absorve este fóton indo para o estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$, pela proximidade dos íons um primeiro transfere o fóton para o segundo que transfere para um terceiro e assim consecutivamente ate que é encontrado um defeito ou um íon OH^- onde este fóton é absorvido pela matriz via fônon, figura 4.11c^[39].

Figura 4.11a - Transferencia de energia entre Er^{3+} e um íon OH^-

Figura 4.11b - Transferencia de energia entre dois íons Er^{3+}

Figura 4.11c - Transferencia de energia entre íons em um *cluster*.

4.2.5 - Cálculos de Judd-Ofelt.

Através dos espectros de absorção (Figura 4.12), obtidos a temperatura ambiente, foram calculadas as áreas e identificadas as transições referentes a cada pico.

Figura 4.12 - Espectros de absorção das amostras.

Na tabela 4.9 são relacionados os picos de absorção, suas transições e referentes valores dos $U_{(2,4,6)}$,

As áreas das absorções referentes aos picos 1 e 4 foram somadas pois o erro obtido tratando as áreas separadamente é maior.

Tabela 4.9 - Picos de absorção, suas transições e referentes valores dos $U_{(2,4,6)}$.

	Transição	U_2	U_4	U_6
Pico 1	${}^2K_{15/2}, {}^4G_{9/2}$	0.0219	0.2457	0.1993
Pico 2	${}^4G_{11/2}$	0.9183	0.5262	0.1172
Pico 3	$({}^2G, {}^4F, {}^2H)_{9/2}$	0	0.0189	0.2256
Pico 4	${}^4F_{3/2}, {}^4F_{5/2}$	0	0	0.3504
Pico 5	${}^4F_{7/2}$	0	0.1468	0.6266
Pico 6	${}^2H_{11/2}$	0.7125	0.4125	0.0925
Pico 7	${}^4S_{3/2}$	0	0	0.2211
Pico 8	${}^4F_{9/2}$	0	0.5354	0.4618
Pico 9	${}^4I_{11/2}$	0.0282	0.0003	0.3953

Pelo mesmo motivo anterior referente à série de amostras Am_n a transição posicionada em 800nm (${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$) não foi considerada nos cálculos de Judd-Ofelt.

Através das áreas obtidas pelas curvas de absorção, foram calculadas as forças de oscilador experimental e calculada e os valores de $\Omega_{(2,4,6)}$ (Tabela 4.10).

Tabela 4.10 - Valores obtidos para as forças de oscilador experimental e calculada.

%E ₂ O ₃	3		2		1		0,5		0,05	
picos	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp	Calc	Exp
1	1,9777	4,0539	1,8761	4,0544	1,8741	3,9858	1,6930	4,0313	1,0242	4,0298
2	8,9632	3,8501	9,3028	3,8686	10,007	3,8589	11,646	3,8618	11,132	3,8272
3	0,5304	3,5852	0,4843	3,5933	0,4536	3,5745	0,4533	3,5860	0,6912	3,5639
4	0,5413	3,2462	0,4831	3,2574	0,4915	3,2467	0,4389	3,2882	0,2435	3,2269
5	1,5234	2,9901	1,2762	3,8689	1,2478	2,9812	1,2426	2,9834	1,1445	2,9723
6	6,2451	2,8007	5,9131	2,8123	6,1915	2,7977	6,4384	2,7999	5,9284	2,7840
7	0,2230	2,6823	0,2529	2,6883	0,2358	2,6743	0,1873	2,6763	0,2122	2,6663
8	1,4887	2,2414	1,3547	2,2464	1,3372	2,2347	1,2899	2,2364	0,8497	2,2280
9	0,5196	1,4996	0,4448	1,5030	0,4621	1,4937	0,4715	1,4947	0,5122	1,4907

Os valores para as forças de oscilador experimentais e calculadas são apresentados na figura 4.13.

Figura 4.13 - Força de oscilador experimental e calculada para as amostras em função dos picos de absorção.

Na tabela 4.11 são apresentados os valores obtidos para os $\Omega_{(2,4,6)}$.
Tabela 4.11 - Valores obtidos para os $\Omega_{(2,4,6)}$.

% Er ₂ O ₃	Ω_2 (*10 ⁻²⁰)	Ω_4 (*10 ⁻²⁰)	Ω_6 (*10 ⁻²⁰)
3	3.3155	1.6289	0.8719
2	3.3097	1.6364	0.5610
1	3.7473	1.3726	0.9156
0.5	4.3539	1.3741	0.7158
0.05	4.5447	0.6364	0.6989

Através dos valores dos $\Omega_{(2,4,6)}$ foram calculadas as probabilidades de transição via dipolo magnético e dipolo elétrico (tabela 4.12).

Tabela 4.12 - Valores obtidos para as probabilidades via dipolo magnético e dipolo elétrico.

% Er ₂ O ₃	Pde	Pdm
0,05	47.03	45.92
0,5	51.89	46.54
1	62.95	46.42
2	43.81	47.29
3	61.8	46.91

Os valores das probabilidades P_{DM} e P_{DE} são apresentados graficamente nas figuras 4.14 e 4.15.

Figura 4.14 - Probabilidade de transição via dipolo elétrico em função da concentração de Er₂O₃. 105

Figura 4.15 - Probabilidade de transição via dipolo magnético em função da concentração de Er₂O₃.

A probabilidade de transição total considerada pelos cálculos de Judd-Ofelt é dada pela soma Pde + Pdm representada graficamente na figura 4.16.

Figura 4.16 - Probabilidade total de transição.

Através da probabilidade total podemos obter o tempo de vida calculado, tabela 4.13

Tabela 4.13 - Valores obtidos para os tempos de vida calculados.

% Er ₂ O ₃	T.V. calculado (ms)
0.05	10.75
0.5	10.15
1	9.14
2	10.97
3	9.19

Através dos resultados obtidos para os tempos de vida calculados e experimentais nota-se que a amostra 0,05% Er₂O₃ apresenta a menor diferença, pois é a amostra que deve apresentar a menor quantidade de clusters, devida a menor concentração de dopante, apresentando desta forma poucas relaxações via quenching por concentração. Este fato indica que a diferença entre os tempos de vida experimental e calculado são na sua maioria referentes à absorção via fonos para as amostras menos concentradas, com o aumento da concentração de érbio a diferença entre os valores dos tempos de vida aumentam indicando o aumento da quantidade de clusters e conseqüentemente aumentando o numero de relaxações por quenching levando a diminuição do tempo de vida experimental. É observado um pequeno aumento do tempo de vida experimental para a amostra 3% Er₂O₃, estes valores e a porcentagem do tempo de vida experimental referente ao tempo de vida calculado são apresentados na tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Valores dos tempos de vida experimental e calculado e variação percentual entre eles

% Er ₂ O ₃	Exp	τ Calc	τ ΔT(%)
0,05	7.4	10.75	31
0,5	5.1	10.15	49
1	3.9	9.14	57
2	1.5	10.97	86
3	1.8	9.19	80

4.2.6 - Índice de refração.

Foram realizadas medidas para determinação dos índices de refração usando-se o equipamento da Metricon, modelo 2010. O aparelho é equipado com detectores de Si e Ge para coletar a luz na região do visível e infravermelho próximo, respectivamente. Os resultados são reunidos na tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Valores experimentais obtidos para os índices de refração das amostras.

% Er ₂ O ₃	(η)
0,05	1,497
0,5	1,502
1	1,501
2	1,508
3	1,505

Na figura 4.17 são apresentados graficamente os valores do índice de refração.

Figura 4.17 - Índice de refração em função da concentração de Er_2O_3 para a série de amostras.

Através dos resultados experimentais é possível de se notar que a variação da

concentração do dopante leva ao aumento do índice de refração.

Em seus estudos Senescal *et al*^[49] demonstram que o aumento da concentração de érbio na matriz vítrea aumenta o índice de refração pois o érbio tem como característica uma alta polarizabilidade induzindo desta forma o aumento do índice de refração da amostra.

De acordo com a equação de Lorentz-Lorentz^[56] o índice de refração aumenta com a polarizabilidade do íon e com a diminuição do volume molar. A polarizabilidade iônica depende do tamanho do íon e de sua carga. Assim quando um íon alcalino terroso grande como o Ba^{2+} é substituído por um pequeno íon alcalino terroso como o Ca^{2+} ou Mg^{2+} , o raio iônico diminui assim como a polarizabilidade do vidro, a densidade e o índice de refração diminuem. Quando um cátion metálico como Pb^{2+} substitui um íon alcalino terroso como Ba^{2+} o raio atômico praticamente não é alterado mas a carga negativa aumenta ($[Ba^{2+}]=[Xe]$ e $[Pb^{2+}]=[Xe] 4f^{14} 5f^{10} 6s^2$) então a polarizabilidade aumenta a densidade também e como resultado o índice de refração também aumenta.

Quando a concentração de íons de érbio aumentam, o índice de refração dos vidros fosfatos aumentam devido a alta polarizabilidade do érbio. Em vidros óxidos a refração de átomos de oxigênio não ligados é maior do que para oxigênios ligados. Quando o érbio é inserido na matriz vítrea ele quebra a cadeia de fosfato onde existia uma ligação covalente e se liga de forma iônica, a ligação iônica é mais polarizada do que a ligação covalente aumentando desta forma a polarizabilidade da matriz vítrea e consequentemente aumentando o índice de refração.

4.2.7 - Densidade

As densidades desta série de amostras foram calculadas usando o mesmo método

discutido para a densidade da série Am.

Os resultados experimentais são apresentados na tabela 4.16

Tabela 4.16 - Valores obtidos para as densidades das amostras.

%Er ₂ O ₃	Densidade (g/cm ³)
0,05	2,46
0,5	2,60
1	2,65
2	2,67
3	2,67

Os resultados experimentais são apresentados graficamente na figura 4.18.

Figura 4.18 - Densidade das amostras em função da concentração de Er_2O_3

Através dos resultados experimentais notamos que a diferença de densidade entre a amostra de maior densidade e a de menor é de 5% indicando que a variação da concentração de érbio tem influencia na densidade.

Como discutido anteriormente, o aumento da concentração de érbio interrompe a prolongação das cadeias de fosfato substituindo ligações covalentes do tipo (P-O-P), que

confere a matriz uma certa flexibilidade, por ligações iônicas do tipo $(P-O^{\cdot-} \dots Er^{3+} \dots O^{\cdot-}-P)$, mais regidas, tornando a matriz menos flexível. O érbio além de aumentar a rigidez da estrutura também é responsável por outra alteração impotente nas cadeias, por apresentar três ligações iônicas promove a ligação cruzada entre cadeias favorecendo uma maior estruturação da matriz, aumentando o valor da T_g e a densidade^[55].

É possível de se observar através da figura 4.18 uma tendência a um valor máximo para densidade, a amostra 2% Er_2O_3 e 3% Er_2O_3 apresentaram basicamente o mesmo valor, como discutido anteriormente o érbio promove ligações cruzadas entre as cadeias aumentando a estruturação da matriz vítrea, pelos resultados obtidos para esta série de amostras esta estruturação e aproximação das cadeias apresentam um limite, que neste caso apresenta um valor próximo a $2,67 \text{ g/cm}^3$.

4.2.8 - Ressonância Magnética Nuclear.

4.2.8.1 - Fósforo.

As medidas de RMN para esta série de amostras foram obtidas através do equipamento Espectrômetro de 300 MHz (7,4 T) Varian – Unity Inova sonda de 7 mm MAS de carbeto de silício, a amostra de referencia foi utilizado H_3PO_4 . Como o íon érbio é paramagnético não é possível de se obter este tipo de análise para altas concentrações do dopante como discutido para a série Am assim nesta série de amostras são apresentados os espectros para as amostras com 1% e 2% de Er_2O_3 onde se observa uma alta relação sinal ruído.

Os resultados experimentais apresentados na figura 4.19 são referentes as amostras de

1% e 2% de Er_2O_3 .

Figura 4.19 - Espectro RMN para as amostras N51(1) e N51(2) ^{31}P .

A representação mais utilizada em RMN para se referir ao numero de ligações em ponte do tipo (P-O-P) que o fósforo está fazendo são Q^n_m , onde n pode variar entre 0 e 3. O fósforo apresenta uma forma tetraédrica onde um dos quatro vértices é preenchido por um oxigênio que apresenta uma ligação dupla, assim cada tetraedro apresenta três oxigênios em condições de fazer ligações químicas, o índice m diz respeito ao numero de ligações Al-O-P, apresentadas pelo fósforo em questão que serão discutidas na sessão relacionada ao alumínio. Se um fósforo é ligado a três átomos de sódio ele é um Q^0 (figura 4.20), pois não apresenta nenhuma ligação (P-O-P) e é denominado ortofosfato, se dois fósforos estão ligados por uma ponte (P-O-P) e os outros dois vértices dos tetraedros de cada fósforo estão ligados a átomos de sódio, por exemplo, estes representam um Q^1 (figura 4.21) ou pirofosfato, se um fósforo é ligado em ponte (P-O-P) a dois átomos de fósforo e a terceira ligação é preenchida por um

sódio este é um Q^2 (figura 5.22) ou metafosfato e se um átomo de fósforo apresenta três ligações em ponte (P-O-P) ele é um Q^3 .

Figura 4.20 - Representação de um fósforo ligado a quatro oxigênios e três sódios (Q^0).

Figura 4.21 - Representação de dois fósforos ligados a quatro oxigênios e quatro sódios (Q^1). 113

Figura 4.22 - Representação de fósforos ligados a oxigênios e sódios os dois fósforos centrais representam espécies (Q^2).

Como discutido na capítulo anterior, cada uma destas vizinhanças que envolvem os Q^n levam o fósforo a apresentar um desvio químico diferente. Além disso, existe um fator importante que pode influenciar na largura das bandas dos espectros de RMN que é referente a anisotropia das matrizes vítreas. Quando espécies Q^n estão posicionadas em uma região bem definida, como no caso de um cristal, todas as vizinhanças se mantêm constantes em qualquer ponto devido a alta repetição da estrutura cristalina, desta forma o fósforo é perturbado por um campo cristalino resultando em uma linha estreita. No caso de uma estrutura vítrea, temos uma grande variedade de ambientes químicos atuando sobre os átomos de fósforo, isto faz com que as bandas sejam alargadas.

Como observado através dos resultados experimentais o desvio químico apresentado

tanto para a amostra 1% como para 2% de Er_2O_3 é posicionada em -4 ppm. É possível de se notar o discreto alargamento do pico da amostra 1% para valores negativos enquanto que para 2% o sinal ruído é alto devida a alta concentração de érbio, mas é possível de se notar uma maior simetria do pico.

Brow^[57] observou em seus estudos que a adição de óxido de alumínio ou sódio em matrizes vítreas formadas por $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-NaO}$ aumenta a despolimerização das cadeias de fosfato, pois estes componentes interrompem a prolongação das cadeias por interromper as ligações em ponte (P-O-P) formando ligações (P-O-Al) ou (P-O⁻...Na⁺), diminuindo desta forma a área do pico do espectro de RMN vinculado a espécies Q^2 e observando o surgimento de um pico em valores menos negativos em ppm indicando espécies Q^1 . Nos seus estudos são observados os deslocamentos químicos para várias espécies, mas o maior deslocamento químico apresentado pela espécie Q^2 é observado em -20.1 ppm.

Em outro trabalho Brow^[58] apresenta o desvio químico para a espécie Q^2 em vidros metafosfatos, neste trabalho é observado a influencia de íons modificadores no desvio químico apresentado pelo fósforo. Quanto maior o potencial entre o íon modificador e o oxigênio liado ao fósforo maior será o desvio químico. Como discutido anteriormente este fato é atribuído a maior perturbação gerada pelo alto campo induzido sobre o fósforo decorrente do ambiente químico.

Os resultados observados nos espectros de infravermelho apresentam uma grande banda na região das vibrações referentes ao grupo ortofosfato, a relação O/P apresentam um valor maior que 4, também indicando grupos ortofosfato para esta série de amostras. Nos espectros de RMN apresentados na figura 1 é possível de se notar a grande concentração de grupos ortofosfato referente ao deslocamento químico observado em -4 ppm, é possível de se

notar pela curva da amostra de 1% de Er_2O_3 a falta de simetria com relação ao pico indicado por um alargamento para valores menores em ppm. Através dos deslocamentos químicos observados na literatura apresentados acima, este alargamento pode ser atribuído a presença em pequena concentração de espécies Q^2 e Q^1 que são referentes aos grupos metafosfato e pirofosfato observados nos espectros de infravermelho. Para a amostra 2% de Er_2O_3 é possível de se notar, mesmo com uma alta relação sinal ruído, a maior simetria do pico posicionado em -4 ppm, indicando uma diminuição do alargamento observado no espectro da amostra 1% de Er_2O_3 indicando uma menor concentração de espécies Q^2 e Q^1 o que também é observado nos espectros de infravermelho.

Estes resultados confirmam a participação do érbio como modificador da estrutura vítrea, quebrando as cadeias de metafosfato e produzindo uma maior quantidade de grupos ortofosfato.

4.2.8.2 - Alumínio.

As medidas de RMN para esta série de amostras foram obtidas através do equipamento Espectrômetro de 300 MHz (7,4 T) Varian – Unity Inova sonda de 7 mm MAS de carbeto de silício, como amostra de referencia foi utilizado AlCl_3

Os resultados experimentais para as amostras 1% e 2% de Er_2O_3 são apresentados na figura 4.23. Pode-se observar a presença de dois picos evidentes na amostra de 1% , um posicionado em -7 ppm referente a coordenação do alumínio $^{[6]}\text{Al}$, e outro em 46 ppm referente a coordenação $^{[4]}\text{Al}$. Também é possível de se notar a falta de simetria alargando a banda para valores menores do pico em 46 ppm indicando a presença de uma banda que foi encoberta vinculada a coordenação $\text{Al}(5)$. Na curva referente a amostra de 2% nota-se um

maior alargamento dos picos do espectro e um pequeno deslocamento do pico que ocupava aposição em 46 ppm para a amostra de 1% para 42 ppm em 2% de Er_2O_3 , assim como uma alta relação sinal ruído, como discutido anteriormente, é atribuído a alta concentração de érbio.

Figura 4.23 - Espectro RMN para alumínio (^{27}Al) para as amostras N51 (1) e N51(2).

Brow^[40] observou a relação entre a coordenação do alumínio em vidros fosfatos em função da concentração do próprio alumínio e em função da estrutura da matriz vítrea, ou seja, para matrizes ortofosfato, pirofosfato e metafosfato. Em suas observações constatou que a coordenação preferencial apresentada para vidros com baixa concentração de alumínio (< que 15%) era ^{6}Al , e para concentrações maiores era observado o aumento da banda nos espectros de RMN vinculados a coordenação ^{4}Al . Com relação influencia da estrutura da matriz vítrea em relação a coordenação, foi observado que a proporção de espécies ^{6}Al é maior em cadeias metafosfato do que ^{4}Al , esta espécie é encontrada em maior numero em matrizes ortofosfato.

Um dos pioneiros a apresentar uma teoria que justificasse este comportamento da coordenação do alumínio foi Bunker^[59], ^[60]. Em seus estudos das estruturas de vidros

borosilicatos e boroaluminatos ele sugeriu que os átomos que estavam em torno do oxigênio deveriam balancear a sua carga -2. Assim os primeiros vizinhos deveriam formar uma estrutura em torno do oxigênio que como resultante deveriam contribuir com uma carga +2. Desta forma foi definido para cátions de alto valor de valência como P^{+5} e Al^{+3} as unidades de valência (UV) onde seu valor é definido como o valor da carga dividido pelo valor da coordenação. Como exemplo no caso da $[4]Al$ cada alumínio contribui com 0,75 UV, para o $[6]Al$ temos 0,5 UV o fósforo $P(4)$ contribui com 1,25 UV. Íons alcalinos e alcalinos terrosos contribuem com pequenos valores da ordem de 0,1 a 0,4 UV, pois apresentam esferas de coordenação muito menos definidas. Se a soma das UV para os primeiros vizinhos do oxigênio exceder +2, então a estrutura se torna instável, ou se a soma for menor que +2 a estrutura também se torna instável, desta forma a adição de modificadores é necessária para a neutralização da carga sobre o oxigênio que confere a estrutura estabilidade.

A coordenação e sua relação com as unidades de valência podem ser entendidas utilizando alguns exemplos. Considerando uma estrutura metafosfato ($Al(PO_3)_3$) que consiste em uma cadeia infinita de átomos de fósforos que apresentam a forma tetraédrica conectados a átomos de alumínio octaédricos ($[6]Al$), utilizando os Q_m^n temos um fósforo Q_2^2 , figura 4.24.

Figura 4.24 - Representação da coordenação do alumínio $^{[6]}\text{Al}$ em uma estrutura metafosfato.

Na estrutura representada na figura acima cada fósforo participa 1 UV na ligação (P-O-P) e 1,5UV cada oxigênio na ligação P-O- $^{[6]}\text{Al}$. Cada $^{[6]}\text{Al}$ contribui com 0,5 UV com o oxigênio, assim sua carga está balanceada.

Para estruturas ortofosfato a situação é diferente, a razão Al/P é 1 na estrutura representada por AlPO_4 , assim cada um dos quatro vizinhos que circundam o fósforo são átomos de $^{[4]}\text{Al}$, cada fósforo é representado por um Q_4^0 , figura 4.25 Na estrutura $^{[4]}\text{Al}$ cada fósforo participa com ligações de 1,25 UV e cada alumínio com 0.75 UV, assim toda a estrutura está balanceada.

Figura 4.25 - Representação da coordenação do alumínio $^{[4]}\text{Al}$ em uma estrutura ortofosfato.

Estas considerações justificam a área obtida nos espectros de RMN vinculada a estrutura $^{[4]}\text{Al}$ que foi observada para esta série de amostras, como dito anteriormente todas as composições da série N51 apresentam valores para a relação O/P maiores que 4 indicando a preferencia para formação de grupos ortofosfato o que também foi observado nos espectros vibracionais na região do infravermelho.

Mesmo não sendo possível a obtenção de espectros de RMN para as amostras da série Am, como discutido anteriormente, e de fato verificar a coordenação do alumínio, é possível de se atribuir parte do comportamento das curvas das caracterizações realizadas a mudança da coordenação do alumínio em função da mudança das estruturas que formam as matrizes vítreas que compõe aquela série de amostras. A passagem da relação O/P de 3,8 para 4,24 indica mudança da estrutura entre a amostra Am3 e Am4 a levando a estrutura de pirofosfato para ortofosfato. Esta mudança na estrutura também foi observada nos espectros vibracionais na região do infravermelho evidenciada pelo aparecimento da grande banda de absorção na região do espectro vinculado ao grupo ortofosfato o que confirma ainda mais esta tendência e

justificando a mudança na coordenação do alumínio

Estas considerações justificam a área obtida nos espectros de RMN vinculada a estrutura $^{[4]}\text{Al}$ que foi observada para esta série de amostras, como dito anteriormente todas as composições da série N51 apresentam valores para a relação O/P maiores que 4 indicando a preferencia para formação de grupos ortofosfato o que também foi observado nos espectros vibracionais na região do infravermelho.

Conclusões.

O estudo realizado no capítulo 3 indica a mudança estrutural nas matrizes de fosfato quando o P_2O_5 é substituído por Al_2O_3 . O aumento da concentração de alumínio induziu a quebra das cadeias de fosfato rompendo ligações do tipo (P-O-P) e formando ligações (P-O-Al) levando a uma despolimerização das cadeias acarretando a formação de estruturas cada vez menores observadas nos espectros de infravermelho. Por outro lado as ligações covalentes promovidas pelo alumínio são mais fortes que as formadas pelo fósforo, com isso as matrizes mais concentradas demonstraram um aumento dos valores das Tgs, densidade, índice de refração, tempo de vida experimental e calculado até a composição com 15% de Al_2O_3 neste ponto a coordenação do alumínio passa de $[6]Al$ para $[4]Al$ devido a relação O/P atingir um valor maior que 4. Nestas condições a estrutura da amostra com 20% de Al_2O_3 passa a apresentar uma grande proporção de grupos ortofosfato levando a uma queda nos valores para as caracterizações relacionadas anteriormente, para a amostra com 25% os valores voltam a aumentar. Este comportamento indica a tendência do aumento destes valores que sofreram uma queda pela mudança na estrutura do vidro. Os valores observados para os

tempos de vida experimental e calculados não apresentaram a queda nos valores para a concentração de 20% de Al_2O_3 mantendo um padrão crescente apenas mudando a inclinação da reta após esta amostra. Os valores observados para a largura da banda de emissão apresentaram outro padrão, seus valores diminuíram até a concentração de 15% de Al_2O_3 e aumentaram a partir daí.

A preparação da amostra com 5% de Al_2O_3 em câmara seca possibilitou a observação do comportamento das propriedades desta matriz sem a influencia da água. Os valores obtidos para a Tg, índice de refração e densidade foram menores e para tempo de vida experimental e calculado e para a largura da banda de emissão foi observado um aumento em comparação aos valores apresentados para a amostra hidratada. O espectro de absorção na região do Uv-Vis apresentou uma grande diferença com relação as bandas de emissão, as áreas relativas sofreram grandes alterações. No espectro de absorção na região do infravermelho é possível de se notar a redução nas áreas relativas a vibrações do grupo Al-H e OH. Estas variações observadas nas propriedades entre a matriz hidratada e seca demonstram a mudança na estrutura causada pela participação do íon OH^- . A participação de um componente que apresenta a forma M_2O interrompem a prolongação das cadeias de fosfato. O caráter iônico apresentado pela sua ligação induz uma maior polarizabilidade elevando o índice de refração, a despolimerização acarreta o aumento da densidade, o tempo de vida é reduzido pela absorção de parte da emissão em $1,55\mu\text{m}$ e a largura da banda de emissão é reduzida e seu pico deslocado pela mudança do ambiente químico gerado pelos íons HO^- .

A observação dos resultados obtidos para a série de vidros estudadas no capítulo 4 demonstram que a substituição do fósforo pelo érbio levam a mudanças estruturais devido a substituição de ligações covalentes do tipo (P-O-P) ou (P-O-Al) e ligações iônicas do tipo (P-

$O^{\cdot-}...^+Na$) ou $(P-O^{\cdot-}...Ba^{2+})$ por ligações $(P-O^{\cdot-}...Er^{3+})$. Estas mudanças foram observadas no aumento dos índices de refração, densidades e Tgs, devido ao aumento do número de ligações cruzadas promovidas pelo aumento da sua concentração assim como a alta polarizabilidade e caráter iônico de suas ligações. Mudanças também foram observadas com relação aos tempos de vida, tanto experimentais quanto calculados, a redução observada está vinculada ao aumento do número de *cluster* induzido pelo aumento da concentração de érbio e com isso apresentando um número maior de relaxações não radiativas. Os espectros de RMN demonstraram que a coordenação do alumínio apresentou a coordenação $^{[4]}Al$, devido a necessidade da neutralização das cargas sobre os oxigênios na estrutura, ortofosfato na sua maioria, apresentada por esta série de amostras.

Mesmo não sendo possível a obtenção de espectros de RMN para as amostras estudadas no capítulo 3, como discutido anteriormente, e de fato verificar a coordenação do alumínio, é possível de se atribuir parte do comportamento das curvas das caracterizações realizadas a mudança da coordenação do alumínio e associar esta mudança as alterações observadas nas estruturas que formam as matrizes vítreas que compõe aquela série de amostras. Os resultados obtidos no capítulo 4 indicam a necessidade da coordenação do alumínio apresentar a forma $^{[4]}Al$ para matrizes formadas na sua maioria por grupos ortofosfato. A passagem da relação O/P de 3,8 para 4,24 indica mudança da estrutura entre a amostra Am3 e Am4 a levando a estrutura de pirofosfato para ortofosfato. Esta mudança na estrutura também foi observada nos espectros vibracionais na região do infravermelho evidenciada pelo aparecimento da grande banda de absorção na região do espectro vinculado ao grupo ortofosfato o que confirma ainda mais esta tendência e justificando a mudança na coordenação do alumínio

Representação das matrizes vítreas estudadas neste trabalho.

Após os resultados obtidos neste trabalho, nesta seção é apresentada uma representação gráfica da adição e participação dos componentes que fazem parte das estruturas vítreas. A intenção é de uma melhor compreensão das estruturas, sem o compromisso de uma representação real das matrizes.

Como ponto de partida é apresentado na figura 4.26 estruturas formadas apenas por grupos Q^3 , esta estrutura pode ser obtida fundindo o P_2O_5 sem a adição de nenhum outro componente, desta forma todos os fósforos que compõe a matriz são ligados a outros fósforos por ligações em ponte do tipo (P-O-P).

Figura 4.26 - Representação de uma estrutura Q^3 .

Nesta condição a estrutura é muito frágil em vários aspectos, sua resistência a solubilização em água e sua resistência mecânica é baixa^{[61], [62]}, além do P_2O_5 apresentar uma baixa pressão de vapor^[63].

Na figura 4.27 apresentado a adição de sódio ao P_2O_5 , nesta nova condição a dureza aumenta pois ligações covalentes do tipo (P-O-P) são substituídas por ligações iônicas ($Na+...O-P$), assim como a T_g além da despolimerização da estrutura. A estrutura que era formada por grupos Q^3 passa a apresentar grupos Q^2 e dependendo da proporção de sódio fósforo são observados grupos Q^1 e Q^0 de acordo com as frações abaixo^[52] (equação 1 e 2)

$$f(Q^2) = \frac{x}{1-x} \quad (1)$$

$$f(Q^3) = \frac{1-2x}{1-x} \quad (2)$$

Figura 4.27 - Representação de uma matriz de fosfato e sódio.

Outro componente presente nas estruturas estudadas é o bário, sendo da família 2A da tabela periódica, é capaz de fazer duas ligações de caráter iônico e com isso ligar duas cadeias que estariam unidas apenas por atração eletrostática, pelo caráter iônico de suas ligações ele

também aumenta a dureza da matriz vítrea como o sódio. Seu papel também é de quebrar as ligações covalentes (P-O-P) levando a uma despolimerização da estrutura, figura 4.28.

Figura 4.28 - Representação das ligações iônicas formadas pelo bário em uma matriz de fosfato.

Outro elemento que promove ligações entre as cadeias é o alumínio, contribui com três ligações de caráter covalente que unem fortemente cadeias desconectadas. Como discutido nos capítulos anteriores aumenta o valor da T_g, a dureza e a resistência a solubilização por água, figura 4.29.

Figura 4.29 - Representação da participação do alumínio na matriz de fosfato.

Nestas considerações pode-se observar que cada componente participa com uma fração na contribuição de oxigênios na matriz vítrea. O que define a concentração de cada um dos grupos Q^n que formarão a matriz vítrea, é a razão oxigênio fósforo (O/P), que está relacionada com a composição do vidro. No grupo ortofosfato (PO_4^{3-}) a relação O/P é 4, para o grupo pirofosfato ($P_2O_7^{4-}$) a relação O/P é 3.5 e para o grupo metafosfato ($P_nO_{3n}^{2-}$) a relação é O/P é 3^[63].

Para exemplificar como a composição do vidro influencia a proporção O/P podemos analisar a introdução de óxido de sódio (Na_2O) e óxido de alumínio (Al_2O_3) em uma matriz:

Assim notamos que a introdução de óxido de alumínio contribui com três vezes mais

oxigênio do que o óxido de sódio.

A representação das matrizes estudadas neste trabalho é representada na figura 4.30 onde somamos na representação apresentada na figura 7 o íon Er^{3+} .

Figura 4.30 - Representação das matrizes estudadas neste trabalho.

Assim chegamos a configuração final das matrizes estudadas neste trabalho. O érbio participa com três ligações de caráter iônico, que como o alumínio, conecta cadeias que poderiam estar separadas elevando a Tg, dureza.

As sugestões para a continuação deste trabalho são voltadas para a produção de preformas a partir de matrizes de fosfato com núcleos dopados com érbio para o puxamento de fibras óticas para utilização em amplificadores em 1550nm. Devem ser estudados a preparação e produção das preformas em ambiente inerte e livre de água, além da variação do índice de refração e coeficiente de expansão entre casca núcleo em função da composição das matrizes. A adaptação do sistema de puxamento para viabilização da fabricação de fibras óticas a partir de vidros fosfato assim como seu revestimento e o sistema de bobinação para acondicionamento.

Referências Bibliográficas:

-
- ¹ **Hares B. G.** - Corning Glass Works - Corning , NY 14831;
- ² Sun. K. H., J. Am. Ceram. Soc. 30, 277 (1947);
- ³ Rawson. H. "Inorganic Glass-Forming Systems, Academic Press. New York". (1967);
- ⁴ Stanworth, J. E., J. Soc. Glass Technol. 36, 217 (1952);
- ⁵ Dietzel, A., Glastechn. Ber. 22, 41 (1948);
- ⁶ Baldwin, C. M. and Mackenzie, J. D., J. Am. Ceram. Soc. 62, 537 (1979);
- ⁷ Poulain. M., Nature 293, 279 (1981);
- ⁸ Soga, N. and Ota, R., " XIV Int. Congress on Glass." Collected papers I, 74 (1986);
- ⁹ **Varshneya, A. K.**, "Fundamentals of Inorganic Glasses", New York State College Of Ceramicas, Alfred University, Alfred, New York, Academic Press, INC (1993);
- ¹⁰ Duncan, T. M. D. C. Douglass, *Chemical Physics* **87**, 339-349 (1984);
- ¹¹ Martin, S. W. Journal of the American Ceramic Society **74**, 1767-1784 (1991);
- ¹² Liu, H. S. P. Y. Shih, and T. S. Chin, "Low Melting PbO-ZnO-P2O5," *Phys. Chem. Glasses*, **37** [6] 227–35 (1996);

-
- ¹³ Minami T. and D. Mackenzie, "Thermal-Expansion and Chemical Durability of Phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60** [5–6] 232–35 (1977);
- ¹⁴ Hautefeuille, P. and L. Perrey., "Anhydros Phosphoric Acid, " *Compt.Rend.*, 99, 33-35 (1984);
- ¹⁵ Desurvire, E. Erbium Doped Fiber Amplifiers, Wiley, 1994;
- ¹⁶ NajaE, S. Overview of Nd-and Er-doped glass integrated optics amplifiers and lasers, in: S. Hankanen (Ed.), Rare-Earth-Doped Devices, Proceedings of SPIE, 2296, 1997;
- ¹⁷ Snitzer, E. R. Woodcock, Appl. Phys. Lett. 6, 45 (1965);
- ¹⁸ Mears, R.J. L. Reekie, I.M. Jauncey, D.N. Payne, Electron. Lett. 23, 1026 (1987);
- ¹⁹ Hanna, D.C. A. Kazer, D.P. Shepherd, Opt. Commun. 63 (1987) 417.
- ²⁰ Catunda, T. L.A.O. Nunes, A. Flores, Y. Messaddeq, M.A. Aegerter, Phys. Rev. B 53 6065 (1996).
- ²¹ Snoekes, E. G.N. van der Hoven, A. Polman, B. Hendriksen, M.B.J. Diemeer, F. Priolo, J. Opt. Soc. Am. B 12, 1468 (1995).
- ²² Jiang, S. T. Luo, B.C. Hwang, F. Smekatala, K. Seneschal, J. Lucas, N. Peyghambarian, J. Non-Cryst. Solids 263–264, 364(2000);
- ²³ Yan, Y.C. A.J. Faber, H. de Waal, P.G. Kik, A. Polman, Appl. Phys. Lett. 71, 2922(1997);
- ²⁴ Ohtsuki, T. S. Honkanen, S.I. Najafi, N. Peyghambarian, J. Opt. Soc. Am. B 14, 1838 (1997);
- ²⁵ Kigre, Inc., 100 Marshland Rd., Hilton Head Island. sc 29926
- ²⁶ **Ayres Neto, J. B. M.** - Rev. Telebrás - Ed. Tec. 15(52): ago. (1991);
- ²⁷ Mackenzie, R. C. Differential Thermal Analysis, vols. 1 and 2, Academy Press, London, (1996);
- ²⁸ Pope, M. I. and Judd, M. D., Differential Thermal Analysis Heyden, London, (1977);
- ²⁹ Weiberg, M. C., J. Non-Cryst. Solids, 167, 81 (1984);
- ³⁰ Ewing, G. W., "Métodos instrumentais de Análize Química" 1, 100 (1972);
- ³¹ **Londono, A.F.**, Estudo das Propriedades Ópticas dos Vidros Dopados com Er³⁺ e Pr³⁺. São Carlos, 1996, 169p. Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlos, Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais– Universidade de São Paulo;

-
- ³² Brown, D.C. - "High-Peak-Power Nd: Glass Laser Systems", Springer Series in Optical Sciences, Ed. Springer-Verlag, vol. 25, (1981);
- ³³ **Pecoraro, E.**, Estudo Espectroscópico de vidros a Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd³⁺ e de Vidros a Base de Fluoretos de Chumbo Dopados com Pr³⁺ e Pr³/Yb³⁺. São Carlos, 1999, Tese (Doutorado) Instituto de Física de São Carlo, Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais– Universidade de São Paulo;
- ³⁴ **Carnall, W.T.**, Fields, P.R., Rajnak, K., J. Chem. Phys., 49(10),p 4424, 1968;
- ³⁵ Jiang, S., "Er³⁺ doped Phosphate Glasses for Fiber Amplifiers With High Gain per Unit Length.", Journal of Non-Crystalline Solids 263&264 (2000) 364-368;
- ³⁶ Donoso, J.P., "Aplicações selecionadas da Técnica de Ressonância Magnética Nuclear", apostila de curso;
- ³⁷ Moya G, C. M., "Preparação e Caracterização Estrutural dos Vidros Fluorofosfatos a Base de In(PO₃)₃", São Carlos, 2001, Dissertação (mestrado) Instituto de Física de São Carlos, Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais– Universidade de São Paulo;
- ³⁸ Whinston, C., "Analytical Chemistry by Open Learning, X-Ray Methods" , John Wiley & Sons, New York (1987);
- ³⁹ Peters P. M., Journal of Non-Cryst. Sol. 239 (1998) 162-169.
- ⁴⁰ Brow, P., J. Am. Ceram. Soc., 76[4] 919-28 (1993);
- ⁴¹ Brow K. R. J., J. Am. Ceram. Soc. **76** [4] 913-18 (1993);
- ⁴² Ahmed, I., Biomaterial, 25. 501 - 507 (2004);
- ⁴³ Costa, B. J., Tese de Doutorado, EESC, IGSC, CEM, São Carlos, (1999);
- ⁴⁴ Moustafa, Y. M., Journal of Non - Cryst. Sol., 240, 144 - 153 (1998);
- ⁴⁵ Nakamoto K. "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.", 2nd ed., N. Y., Wiley J. (1970);
- ⁴⁶ Shibin, J., Journal of Non-Cryst. Sol., 263&264, 364-368 (2000);
- ⁴⁷ Yingchao. Y., Journal of Non-Cryst. Sol. 181, 283-290 (1995);
- ⁴⁸ Houd., Walter. S. N., Journal of Non-Cryst. Sol. 286, 118-131 (2001);
- ⁴⁹ Seneschal, K., Journal of Non-Cryst. Sol. 324, 179-186 (2003);
- ⁵⁰ Probakar, S., Journal of Non-Cryst. Sol. 263&264, 82-93 (2000);

-
- ⁵¹ Hudgens J.J. – Journal of-Non. Cryst. Sol., 223, 21 (1998);
- ⁵² Brow R. K., Journal of Non-Cryst. Sol. 263&264, 1-28 (2000);
- ⁵³ Yingchao, Y., Journal of Non-Cryst. Sol, 181, 283-290 (1995);
- ⁵⁴ Qi, J., Physica B, 349, 265-269 (2004);
- ⁵⁵ Shih, P.Y., Materials Chemistry and Physics, 84, 151-156 (2004);
- ⁵⁶ Aida, K.,T. Komatsu,V. Dimitrov, Phys. Chem. Glasses 42, 103 (2001);
- ⁵⁷ Brow, R. K., J. Am. Cerm. Soc, 73[8] 2293-2300 (1990);
- ⁵⁸ Brow, R. K., J. Am. Cerm. Soc, 74[6] 1287-90 (1991);
- ⁵⁹ Bunker, B. C., J. Am. Cerm. Soc, 74[6]1425-29 (1991);
- ⁶⁰ Bunker, B. C., J. Am. Cerm. Soc, 74[6]1430-38 (1991);
- ⁶¹ Huasheng, G., Journal of Controlled Release, 96, 29-36 (2004);
- ⁶² Huasheng, G., Journal of Controlled Release, 96, 21-28 (2004);
- ⁶³ 20 Phosphoros "An Outline of its chemistry, Biochemistry and Tecnology. DEC Corbridge, Elsevier;