



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas. UNIFAL-MG
Rua Gabriel Monteiro da Silva, 714. Alfenas/MG. CEP 37130-000
Fone: (35) 3299-1000. Fax: (35) 3299-1063.



GABRIELE MATINATTI DE PIETRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS GERMANATOS CONTENDO
ÓXIDO DE TÂNTALO PARA DISPOSITIVOS LUMINESCENTES**

Alfenas/MG
2014

GABRIELE MATINATTI DE PIETRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS GERMANATOS CONTENDO
ÓXIDO DE TÂNTALO PARA DISPOSITIVOS LUMINESCENTES**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade Federal de Alfenas como parte
dos requisitos para obtenção do título de Mestre
em Química

Área de concentração: Química
Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Alfenas/MG
2014

Pietro, Gabriele Martinatti De.

Síntese e caracterização de vidros germanatos contendo óxidos de tântalo para dispositivos Luminescentes / Gabriele Martinatti De Pietro. - 2014.

91 f. -

Orientador: Gaël Yves Poirier
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.
Bibliografia.

1. Vidro. 2. Vidro-cerâmica. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD: 546

Gabriele Martinatti De Pietro

Síntese e caracterização de vidros germanatos contendo óxido de tântalo para dispositivos luminescentes

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas, Minas Gerais. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovada em:

Prof. Gaël Y. Poirier

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura:

Prof. Lucas Alonso Rocha

Instituição: Universidade de Franca – UNIFRAN-SP

Assinatura:

Prof. Roberto Bertholdo

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura:

Dedico este trabalho a minha família que me apoiou
nesta caminhada, colaborando das mais diversas formas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Gaël Y. Poirier, que me proporcionou viver esse desafio no conhecimento da química dos vidros, agradeço ainda por sua conduta nos ensinamentos e nas discussões das dúvidas que surgiram ao longo desses anos.

Aos professores das outras instituições que me receberam sempre muito bem, possibilitando assim que as medidas necessárias para a conclusão deste trabalho pudessem ser realizadas.

Aos professores Nelson Lemos e Roberto Bertholdo pela presença e colocações feitas no exame de qualificação que tanto contribuíram para o melhoramento deste trabalho.

A doutoranda Camila Pereira que em muitos momentos contribuiu com seu conhecimento científico e com sua amizade.

Aos meus Tios Ermelindo e Audrei que sem eles nada disso seria possível.

Ao meu namorado Diego pela paciência e incentivo.

A minha mãe Tânia e ao meu irmão Rodrigo por acreditarem em mim e compreenderem as dificuldades desses anos.

Ao meu pai José Carlos (in memoriam), que com certeza segurou minha mão em muitos momentos.

A Capes, pela bolsa concedida.

A Unifal-MG por disponibilizar este mestrado

Ao Pai maior Deus, pois sem ele nada disso teria valor.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”

Benjamin Disraeli

RESUMO

Nesse trabalho, foram preparados vidros a partir do formador vítreo GeO_2 com incorporação de Ta_2O_5 e verificou-se a necessidade de adição de agente fundente K_2O para garantir a fusão e homogeneidade do líquido devido ao alto ponto de fusão do Ta_2O_5 ($T_f=1800^\circ\text{C}$). Foram preparadas amostras vítreas no sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com temperaturas de fusão entre 1300°C e 1600°C em cadinho de platina. Foram investigadas duas séries de amostras no sistema ternário: a primeira com mesma concentração de Ta_2O_5 e K_2O representada por $(100-2x)\text{GeO}_2\text{-xTa}_2\text{O}_5\text{-xK}_2\text{O}$ e a segunda com concentração fixa de 10% de K_2O representada por $(90-x)\text{GeO}_2\text{-xTa}_2\text{O}_5\text{-10K}_2\text{O}$. Os vidros obtidos foram caracterizados por difração de raios X e análise térmica (DSC) para identificar a natureza vítrea das amostras e investigar o comportamento térmico em função da composição. Essa etapa permitiu definir a serie 2 com concentração fixa de K_2O como mais promissora e foi escolhida para o desenvolvimento do trabalho. Estudos espectroscópicos por FTIR e Raman permitiram ainda relacionar mudanças estruturais com variação de composição no vidro e especialmente, com a concentração de Ta_2O_5 . Os resultados sugerem que o Ta é inserido na rede covalente germanato e atua como intermediário de rede. Estudos de cristalização realizados em temperaturas características determinadas à partir dos dados de análise térmica permitiram identificar a possibilidade de precipitação preferencial de Ta_2O_5 de tamanho nanométrico. A luminescência no visível das amostras dopadas com Eu^{3+} permitiu definir que não há variação significativa da simetria do Eu^{3+} em função da concentração em Ta_2O_5 no vidro. Entretanto, as medidas de luminescência na região de $1,5\mu\text{m}$ das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ identificaram mudanças claras nos parâmetros de luminescência como aumento da largura de banda de emissão e diminuição do tempo de vida do estado excitado nas amostras mais concentradas em Ta_2O_5 .

Palavras Chaves: Vidro. Vitrocerâmicas. Óxido de Germânio. Óxido de tântalo.

ABSTRACT

In this work, germanate glasses containing potassium oxide K_2O and increasing amounts of tantalum oxide Ta_2O_5 were prepared by the melt-quenching method using melting temperatures between $1300^\circ C$ and $1600^\circ C$ in platinum crucibles. Two series were firstly tested in the ternary system: the first series with the same K_2O and Ta_2O_5 content represented by $(100-2x)GeO_2-xTa_2O_5-xK_2O$ and the second one with a constant K_2O content of 10 mole% represented by $(90-x)GeO_2-xTa_2O_5-10K_2O$. The resulting glasses were characterized by X-ray diffraction and thermal analysis (DSC) in order to identify the glassy nature of the prepared materials as well as their thermal behavior in function of composition. These results allowed to define the second series with fixed K_2O content as the most promising for optical glass-ceramics and was selected for further characterizations in this work. Spectroscopic studies by FTIR and Raman also allowed relating structural changes with variation in the glass composition and Ta_2O_5 concentration. The results suggest that Ta is inserted into the covalent germanate network and acts as a glass intermediary. Crystallization studies performed at characteristic temperatures previously determined from thermal analysis allowed identifying the preferential precipitation of nanosized Ta_2O_5 . Luminescence of Eu^{3+} -doped glass samples in the visible was also helpful to relate small variation in Eu^{3+} symmetry as a function of the Ta_2O_5 glass concentration. However, luminescence studies of codoped Er^{3+}/Yb^{3+} glass samples in the near infrared exhibited important changes with respect to the composition with respect to the increased emission bandwidth around $1,5\mu m$ as well as a decrease of the experimental lifetime of the excited state $^4I_{13/2}$ for higher Ta_2O_5 concentrated samples.

Key-words: Glasses. Glass-ceramics. Germanium oxide. Tantalum oxide.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1- | Processo de Formação Vítreo..... | 15 |
| Figura 2- | Mecanismo de Formação de uma Vitrocerâmica a partir de vidro..... | 18 |
| Figura 3- | Microestrutura de uma Vitrocerâmica..... | 19 |
| Figura 4- | Efeito das Diferentes Perturbações no Hamiltoniano de Campo Central H_0 | 22 |
| Figura 5- | Etapas do Processo de Luminescência..... | 24 |
| Figura 6- | Representação do Processo Luminescente do Sensibilizador Atuando no Íon Ativador..... | 25 |
| Figura 7- | Curva de Atenuação da Sílica Contendo suas Janelas de Telecomunicação..... | 26 |
| Figura 8- | Níveis de Energia do Európio..... | 27 |
| Figura 9- | Estrutura da Fase Ortorrômbica L-Ta ₂ O ₅ | 29 |
| Figura 10- | Difratogramas de Raios X das amostras obtidas na serie 1 e do padrão cristalino de niobiogermanato de potássio K _{3,8} Ge ₃ Nb ₅ O _{20,4} | 46 |
| Figura 11- | Difratogramas de Raios X das amostras obtidas na serie 2 e do padrão cristalino de óxido de tântalo ortorrômbico..... | 47 |
| Figura 12- | Curvas DSC das amostras Ta0EY, Ta5EY, Ta10EY, Ta15EY, Ta20EY | 50 |
| Figura 13- | Espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR das amostras codopadas com Er ⁺³ e Yb ⁺³ | 53 |
| Figura 14- | Níveis de energia dos íons Er ⁺³ e Yb ⁺³ com respectivas transições eletrônicas responsáveis das bandas de absorção observadas..... | 53 |
| Figura 15- | Espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR da amostra dopado com Eu ⁺³ | 55 |
| Figura 16- | Espectro de Absorção do Infravermelho das Amostras da Serie 2..... | 57 |
| Figura 17- | Espectros de Espalhamento Raman dos Padrões Cristalinos..... | 59 |
| Figura 18- | Espectro de Espalhamento Raman da Série 1..... | 60 |
| Figura 19- | Espectro de Espalhamento Raman da Série 2..... | 61 |
| Figura 20- | Deconvolução Referente a Amostra com 20% de Ta ₂ O ₅ | 62 |
| Figura 21- | Amostra Ta15EY após tratamento térmico..... | 65 |

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 22- | DSC das Amostras para Conferir os Picos de Cristalização..... | 66 |
| Figura 23- | Difratograma da amostra Ta15EY com diferentes tratamentos térmicos e do padrão cristalino de óxido de tântalo ortorrômbico..... | 67 |
| Figura 24- | a)Difratograma da amostra Ta20EY com diferentes tratamentos térmicos e do padrão cristalino de óxido ortorrômbico, b)Pico de difração principal em 22° | 68 |
| Figura 25- | Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{+3} com emissão fixada em 612nm..... | 72 |
| Figura 26- | Espectros de emissão dos vidros dopados em Eu^{+3} com excitação em 393nm..... | 73 |
| Figura 27- | Espectros de emissão dos vidros dopados em Eu^{+3} com excitação em 464nm..... | 74 |
| Figura 28- | Espectros de excitação dos vidros codopados da emissão em 1532nm.. | 75 |
| Figura 29- | Espectros de emissão sobrepostos e normalizados dos vidros codopados com excitação em 978nm..... | 77 |
| Figura 30- | Espectros de emissão sobrepostos e normalizados com excitação em 978nm da parte vítrea e cristalizada da amostra Ta25EY..... | 77 |
| Figura 31- | Espectros de emissão das amostras codopadas com excitação em 520nm..... | 79 |
| Figura 32- | Curvas de decaimento radiativo da emissão em 1532nm por excitação em 520nm das amostras codopadas..... | 81 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------|--|----|
| Tabela 1- | Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência..... | 37 |
| Tabela 2- | Composição, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras não dopadas preparadas na serie 1..... | 40 |
| Tabela 3- | Composição, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras não dopadas preparadas na serie 2..... | 41 |
| Tabela 4- | Composição, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras codopadas Er^{+3}/Yb^{+3} preparadas na serie 2.. | 43 |
| Tabela 5- | Composição, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras dopadas Eu^{+3} preparadas na serie 2..... | 44 |
| Tabela 6- | Temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras codopadas obtidas na serie 2..... | 51 |
| Tabela 7- | Atribuição das bandes de absorção..... | 62 |
| Tabela 8- | Índices de refração das amostras codopadas..... | 70 |
| Tabela 9- | Valores de largura a meia altura da banda de emissão na região de 1535nm dos vidros..... | 78 |
| Tabela 10- | Valores dos tempos de vida das amostras codopadas..... | 82 |

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 14 |
| 1.1 | VIDROS..... | 14 |
| 1.2 | VITROCERÂMICAS..... | 17 |
| 1.3 | VIDROS GERMANATOS..... | 20 |
| 1.4 | LUMINESCÊNCIA..... | 21 |
| 1.4.1 | Terras-raras | 21 |
| 1.4.2 | Íon Er⁺³ e Yb⁺³ | 24 |
| 1.4.3 | Íon Eu⁺³ | 26 |
| 1.5 | ÓXIDO DE TÂNTALO..... | 28 |
| 1.6 | SISTEMAS AMORFOS SiO ₂ -Ta ₂ O ₅ | 30 |
| 2 | OBJETIVOS | 31 |
| 2.1 | OBJETIVO GERAL..... | 31 |
| 2.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 31 |
| 3 | JUSTIFICATIVA | 33 |
| 4 | METODOLOGIA | 34 |
| 4.1 | SÍNTESES DOS VIDROS..... | 34 |
| 4.2 | ANÁLISE TÉRMICA POR DSC..... | 35 |
| 4.3 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X..... | 35 |
| 4.4 | ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL-NIR..... | 35 |
| 4.5 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO..... | 36 |
| 4.6 | ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 36 |
| 4.7 | ÍNDICES DE REFRAÇÃO..... | 36 |
| 4.8 | FOTOLUMINESCÊNCIA..... | 37 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 38 |
| 5.1 | VIDROS OBTIDOS..... | 38 |
| 5.1.1 | Sistema Ternário GeO₂-Ta₂O₅-K₂O | 38 |
| 5.1.2 | Vidros Dopados | 42 |
| 5.2 | CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E ÓPTICAS..... | 45 |
| 5.2.1 | Difração de Raios X | 45 |

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 5.2.2 | Análise Térmica por DSC..... | 49 |
| 5.2.3 | Espectroscopia de absorção na região do UV-visível-NIR..... | 52 |
| 5.2.4 | Espectroscopia de Absorção no Infravermelho..... | 57 |
| 5.2.5 | Espectroscopia Raman..... | 58 |
| 5.3 | ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO..... | 64 |
| 5.4 | ÍNDICES DE REFRAÇÃO..... | 70 |
| 5.5 | FOTOLUMINESCÊNCIA..... | 71 |
| 5.5.1 | Vidros Dopados com íon 0,2% de Eu^{+3} | 71 |
| 5.5.2 | Vidros Dopados com 0,2% de Er^{+3} e 1% de Yb^{+3} | 74 |
| 6 | CONCLUSÃO..... | 83 |
| 7 | PERSPECTIVAS..... | 85 |
| | REFERÊNCIAS..... | 86 |

1 INTRODUÇÃO

Uma breve introdução contendo os principais pontos que serão tratados neste trabalho, assim como algumas definições será apresentada nesta revisão bibliográfica.

1.1 VIDROS

Os vidros ou materiais vítreos podem ser considerados um dos materiais mais antigo feito pelo homem, materiais de extrema flexibilidade de produção e aplicação [1].

A princípio a fabricação de vidros era somente “utilitária”, sendo aplicados a confecções de vasos, utensílios, vitrais de igrejas entre outros. Porém nos últimos anos, mais precisamente nos últimos 30 anos, este interesse teve um avanço e os estudos e aplicações dos materiais vítreos ganharam um rumo novo. Mais especificamente, os trabalhos de pesquisa na área investigam mais vigorosamente os processamentos e aplicações dos vidros na atividade óptica, além de ser usado também em quase todos os ramos da atividade humana [2]. Lembrando que para a formação do vidro pode-se misturar quase quaisquer combinação de substância, fazendo o tratamento térmico adequado e resfriando rapidamente para evitar uma cristalização.

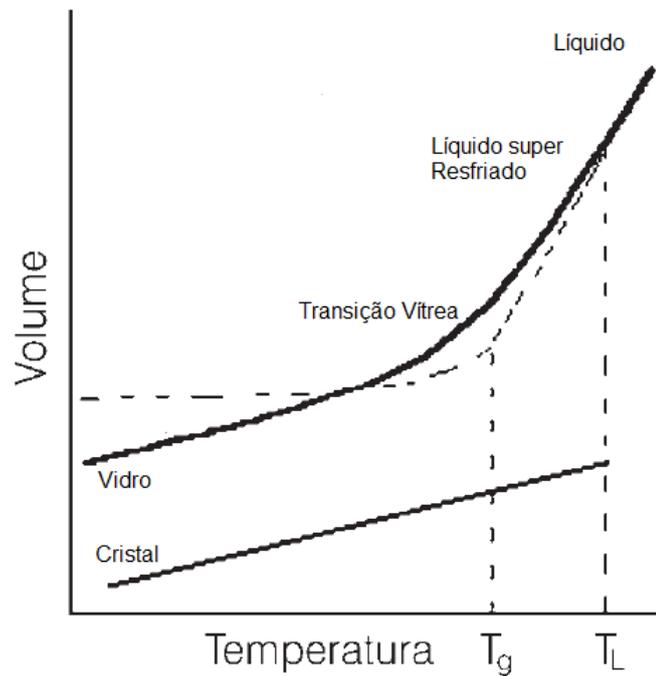
Um material tão importante como o vidro ao longo da história, não poderia deixar de ter uma definição, porém está levou certo tempo para aparecer. A princípio, sua definição seguiu os parâmetros de viscosidade de sólidos, mas modernamente ele é definido como:

“vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [1].

Esta transição vítrea citada acima confere ao vidro formado algumas mudanças em suas propriedades, como por exemplo, no seu volume e na sua capacidade calorífica. A

transição vítrea é apresentada nos gráficos com a sigla T_g . Neste ponto mostra-se que a viscosidade do líquido equivale à rigidez de um sólido, tendo um valor aproximado de 10^{13} poise, e assim sabe-se que abaixo desta temperatura o comportamento do material apresenta uma desordem, caracterizando um estado vítreo.

Figura 1- Processo de formação vítrea [3]



Fonte: ZANOTO, E.D. 1998.

A figura 1 apresenta os diferentes comportamentos possíveis de um líquido sob resfriamento em função da taxa de resfriamento aplicada. Considerando a variação de volume em função da temperatura e iniciando a análise em altas temperaturas no estado líquido, pode-se perceber que o comportamento do líquido na temperatura de fusão ou solidificação (T_L) dependerá da velocidade de resfriamento. Se a taxa de resfriamento for suficientemente baixa para permitir a difusão de átomos levando à cristalização, o líquido seguirá o caminho indicado na Figura 1 como Cristal, sendo que sofrerá uma queda brusca de volume no ponto de solidificação e formará um sólido cristalino. Por outro lado, se a velocidade de resfriamento do líquido for suficientemente alta para evitar o processo de cristalização, o

líquido continuará a se comportar como líquido abaixo do ponto de solidificação e é classificado como líquido super-resfriado. Existe uma região de temperatura em que a variação de volume em função da temperatura deverá sofrer uma variação de inclinação. De fato, caso contrário, existiria uma temperatura em que a curva de comportamento do líquido super-resfriado apresentaria uma intersecção com a curva de variação de volume do cristal, resultando em situação contraditória em que o volume ocupado pelo líquido super-resfriado seria menor que o volume ocupado pelo cristal. Esse comportamento teórico é chamado de paradoxo de Kauzmann. Essa variação de inclinação abaixo da qual o líquido super-resfriado se comporta como um sólido é chamada de região de transição vítrea.

Assim, acredita-se que qualquer substância possa formar vidro, desde que a taxa de resfriamento seja suficiente. Porém, alguns critérios estruturais foram propostos para a formação vítrea, dentre as quais estão as regras de Zachariasen (Teoria da Rede Aleatória)[4], Sun (Critério da Força de Ligação) [5] e Dietzel (Critério da Força de Campo) [6].

Os vidros são geralmente classificados como vidros óxidos (SiO_2 , BeO_3), metálicos (Fe-Ni, P-B), calcogenetos (Ga_2S_3 , As_2S_3), haletos (ZrF_4 , GaF_3) e orgânicos (PVC, polietileno). Neste trabalho foi utilizado GeO_2 , sendo considerado o vidro obtido como vidro óxido.

Diversas substâncias apresentam capacidade de formar vidros e considera-se que uma infinidade de composições vítreas podem ser preparadas visto que os vidros não apresentam composição estequiométrica definida como os cristais e podem ser entendidos com soluções sólidas. Na ciência dos vidros, os compostos óxidos são definidos de acordo com o comportamento que eles apresentam para a formação vítrea: os formadores vítreos são literalmente definidos como substâncias que apresentam propriedades de vitrificação quando puras mesmo se vários formadores óxidos necessitam da adição de pequena quantidade de outras substâncias para vitrificar. Esses formadores óxidos são os óxidos de elementos metaloides devido à capacidade desses óxidos de formar redes tridimensionais, porém usando ligações covalentes entre o oxigênio e o metaloide. Essa configuração confere alta viscosidade no estado líquido e aumento da capacidade de formação vítrea. Os modificadores de rede vítrea são os compostos que não apresentam capacidade de formação vítrea e resultam geralmente na ruptura da rede covalente do formador, gerando ligações terminais com consequente abaixamento dos pontos de fusão e viscosidade do líquido. Os modificadores óxidos clássicos são os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos. Finalmente, os intermediários são

compostos que não possuem a capacidade de formação vítrea sozinhos, porém se inserem dentro da rede vítrea covalente e podem aumentar a capacidade de formação vítrea e dissolução de modificadores. Além disso, diversos aditivos são descritos em processos industriais de produção de vidros como agentes de cor que conferem coloração específica ao vidro final e agentes de refino que permitem otimizar a homogeneidade do líquido e eliminar impurezas [1]. Nesse trabalho, o GeO_2 é o formador vítreo, o K_2O é modificador de rede e agente fundente (diminui o ponto de fusão da mistura) e o Ta_2O_5 é considerado intermediário de rede (detalhado na parte 5.2.4).

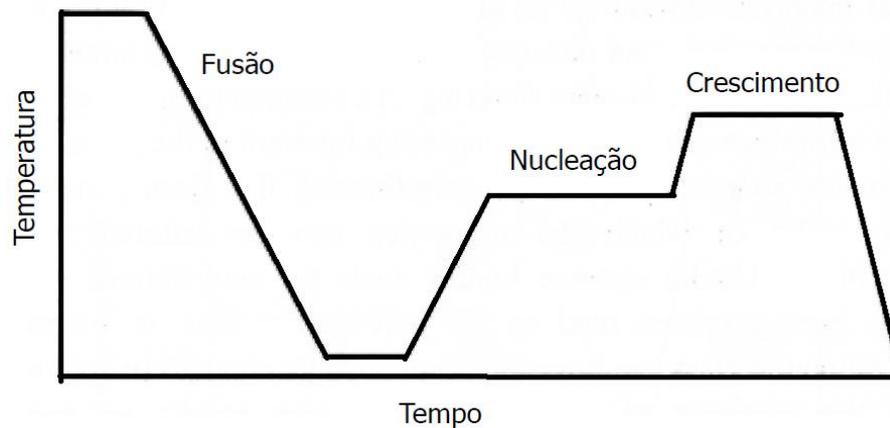
1.2 VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas são definidas como materiais heterogêneos constituídos por uma fase vítrea e uma fase cristalina, geralmente dispersa na fase vítrea, resultando em material apresentando geralmente propriedades distintas do vidro precursor.

A metodologia mais empregada para a produção de vitrocerâmicas é a devitrificação controlada de um vidro, realizada através de tratamentos térmicos de um ou diversos patamares aplicados ao vidro como apresentado na Figura 2. Este tratamento térmico induz a precipitação de uma fase cristalina, fenômeno também denominado de devitrificação ou cristalização, sendo o primeiro termo mais utilizado quando a cristalização ocorre de forma descontrolada e o segundo quando há controle da cinética de cristalização e distribuição dos cristais. As vitrocerâmicas muitas vezes apresentam características muito diferentes e superiores aos vidros de origem, como uma maior resistência, baixa condutividade elétrica, estabilidade, durabilidade química, resistência à abrasão e ainda apresenta propriedades óticas que estão diretamente ligadas ao tamanho dos cristalitos formados e da dopagem. Durante os tratamentos térmicos faz-se uma estimulação controlada do crescimento cristalino resultando em um material heterogêneo, contendo uma fase vítrea e uma fase cristalina [1,7]. Muitos consideram que as vitrocerâmicas são uma espécie de ponte entre os vidros e as cerâmicas cristalinas. Para a aplicação em fotônica o nível de espalhamento da luz deve ser minimizado, alguns sistemas vitrocerâmicos descritos na literatura apresentam nucleação e tratamento

térmico adequado para obtenção de materiais transparentes constituídos de uma fase vítrea e uma fase cristalina com dimensões nanométricas dispersas no meio amorfo. Por possuírem propriedades ópticas significativas, estes materiais têm sido reclassificados em uma nova classe com o nome de “vitrocerâmicas ultratransparentes” [8].

Figura 2- Mecanismo de formação de uma vitrocerâmica a partir do vidro



Fonte: ZIEMATH, E.C. 1990.

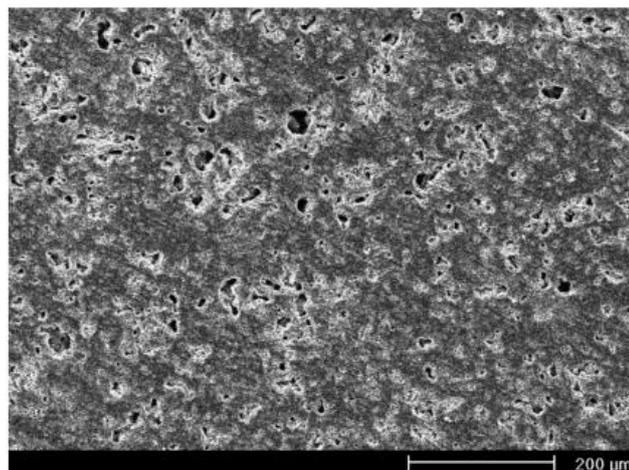
A figura 2 mostra de maneira simplificada o processo da formação de um vidro seguido da formação de uma vitrocerâmica. O resfriamento rápido do líquido formado em altas temperaturas leva à formação do vidro. Em seguida, o vidro é geralmente submetido a um processo de tratamento térmico de dois patamares, permitindo a nucleação de cristais que consiste na formação de centros energéticos com ordem local à nível atômico, seguido do processo de crescimento de cristais em maior temperatura que consiste na formação e aumento de tamanho de cristalitos à partir dos núcleos formados. Alguns processos de formação de vitrocerâmicas são realizados com um único patamar permitindo nucleação e crescimento. A definição do processo depende da natureza da matriz vítrea, visto que todo vidro apresenta uma curva de velocidade de formação de núcleos com um máximo em uma determinada temperatura assim como uma curva de velocidade de crescimento de cristais com novo máximo em temperatura geralmente maior. Em algumas matrizes vítreas, as duas curvas não apresentam sobreposição, significando que não há nenhuma faixa de temperatura em que os núcleos podem ser formados e crescer. Entretanto, para as matrizes apresentando grande sobreposição entre essas duas curvas, é possível aplicar uma única temperatura para os processos de nucleação e crescimento [9]. Os processos de nucleação são ainda classificados

em nucleação homogênea quando o núcleo formado possui a mesma composição do cristalito a ser crescido e nucleação heterogênea quando é introduzido um elemento ou composto externo à composição nominal do vidro com o intuito de favorecer a formação de núcleos que permitiram o crescimento da fase principal desejada. Finalmente, vale lembrar que o processo de cristalização em vidro pode ocorrer de duas maneiras distintas: se os núcleos são formados preferencialmente na superfície, a cristalização ocorrerá da superfície para o interior da amostra. Esse processo é chamado de cristalização superficial. Se os núcleos são formados preferencialmente no volume da amostra, os cristais serão distribuídos de maneira uniforme no volume do vidro. Esse processo é denominado de cristalização volumétrica. Na realidade os dois processos ocorrem ao mesmo tempo e são concorrentes. A velocidade de cada processo em relação ao outro determinará o processo de cristalização.

As vitrocerâmicas apresentam vantagens quando comparadas ao processo de obtenção das cerâmicas tradicionais: como são usadas as técnicas de obtenção dos vidros pode-se obter vitrocerâmicas de formas diversas. As mudanças das dimensões durante a transformação do vidro para a vitrocerâmica são muito pequenas quando comparadas à redução das cerâmicas convencionais durante a secagem e o aquecimento.

- Geralmente a porosidade obtida é zero.
- O material obtido é homogêneo, havendo uma grande uniformidade em suas propriedades, conforme ilustrado na figura 3 que mostra uma micrografia de uma vitrocerâmica, onde é possível observar a formação de partes cristalinas nanométricas.

Figura 3- Microestrutura de uma vitrocerâmica.



Fonte: MONTEDO, O.R. K. 2012.

1.3 VIDROS GERMANATOS

Vidros a base de germânio tem estrutura semelhante aos vidros de sílica, com unidades tetraédricas Q^4 germânio-oxigênio. Sendo o íon germânio maior, e possuindo comprimento de ligação de aproximadamente 0,173nm, o ângulo de ligação formado entre Ge-O-Ge é menor que o ângulo da formação entre Si-O-Si, como também o volume de difusão do gás do vidro germânio [10].

O óxido de germânio GeO_2 é conhecido como formador vítreo há muito tempo e permite a dissolução de diversos modificadores e intermediários, sendo portanto muito investigado nas últimas décadas devido às propriedades específicas em relação aos vidros silicatos como menor ponto de fusão e viscosidade, menor energia de fônons e maior índice de refração.

Diversos estudos estruturais foram desenvolvidos com o intuito de descrever detalhadamente o que ocorre na rede covalente do dióxido de germânio quando são adicionados modificadores ou intermediários, geralmente óxidos alcalinos, alcalino-terrosos e metais de transição. Estudos feitos por Ivanov e Evstropiev, relatam que quando os modificadores são adicionados ocorre uma descontinuidade nas curvas de densidade, isso então foi atribuído a formação de octaedros GeO_6 e tetraedros GeO_4 , quando a adição de modificadores era compreendida entre 0-15% e acima de 15%, respectivamente, esta mudança é conhecida como “anomalia do germanato” [11,12].

A viscosidade dos vidros de germânio se encontra localizada entre os vidros de sílica e os vidros de óxido bórico. De fato, quando são adicionadas pequenas quantidades de óxidos de metais alcalinos, ocorre uma diminuição considerável na viscosidade. A quantidade adicionada de óxidos está diretamente relacionada com a viscosidade dos vidros germanatos, assim composições contendo em média 17 mol% de R_2O diminuem na ordem $Na > K > Rb > Cs$ [10].

Vidros germanatos podem apresentar ainda altas características de propriedades ópticas, estudos feitos por Poluklin mostraram que o dióxido de germânio apresenta uma constante de dispersão baixa [13,14]. Quando comparados com vidros à base de silicatos, os vidros germanatos apresentam altos índices de refração, em torno de 1,80. Para esta finalidade

podem ser adicionados óxidos de metais pesados (PbO, TiO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅), que são considerados tendo índice de refração mais altos [15,16].

1.4 LUMINESCÊNCIA

1.4.1 Terras-Raras

Elementos terras-raras receberam esta nomenclatura inicialmente, pois se pensava que eles eram realmente raros, hoje sabe-se que os elementos estão amplamente distribuídos, porém suas concentrações não são economicamente viáveis para extração frequente. O grupo que compõem estes elementos está localizado na parte inferior da tabela periódica, contemplando todos os elementos entre o lantânio e o lutécio acrescidos do ítrio e do escândio [17]. Todos os elementos que possuem carga +3 apresentam em sua distribuição eletrônica a configuração básica $4f^n 5d^0 6s^0$, gerando uma blindagem dos orbitais f pelas camadas mais externas, sendo os orbitais 4f pouco afetados pelo campo ligante. Mesmo assim, o campo ligante apresenta uma influência no desdobramento de níveis eletrônicos como descrito à seguir. Os números quânticos, L, S e J são utilizados para descrever os níveis eletrônicos dos íons terras-raras pelo termo $^{2S+1}L_J$, onde L é o somatório do momento angular referente a camada 4f; S é o momento spin total e J é o momento angular total.

A descrição e entendimento dos níveis energéticos apresentados pelos íons terras raras é ainda de fundamental importância para o estudo das suas propriedades luminescentes. De maneira geral, a descrição da energia total de um íon livre é representada pelo hamiltoniano H_0 , considerando a aproximação do campo central que considere que cada elétron f sofre independentemente a influência do núcleo e dos demais elétrons. Nesses termos, o hamiltoniano de campo central H_0 pode ser expresso por:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}$$

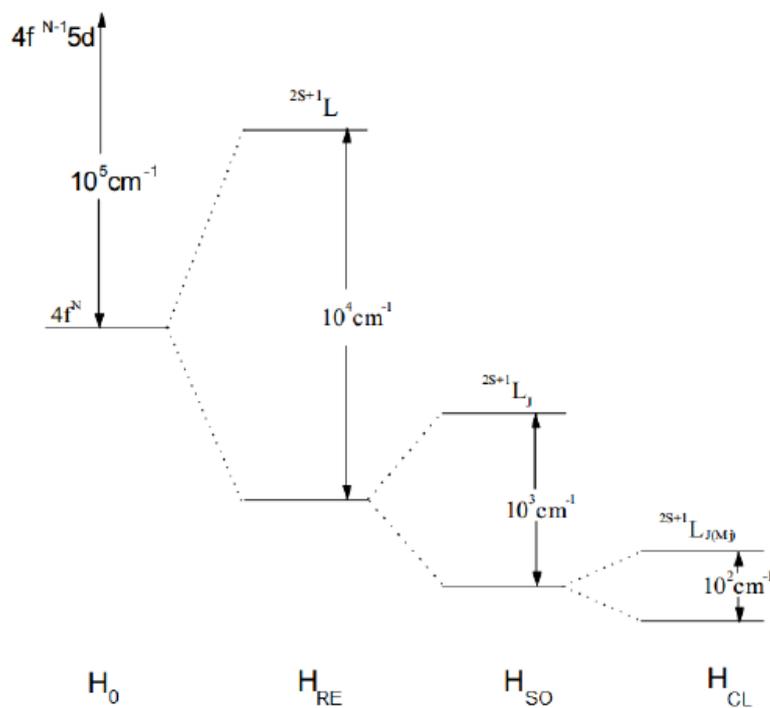
Equação 1

Entretanto, o hamiltoniano de campo central H_0 não descreve adequadamente a energia total do íon devido à ocorrência de perturbações que devem ser consideradas. A primeira perturbação importante em sistemas multi-eletrônicos é a repulsão intereletrônica entre elétrons f que resulta em quebra de degenerescência dos níveis de energia do íon em termos ^{2S+1}L , sendo L momento orbital total e S momento de spin total. O acoplamento spin-orbita entre o spin e o momento angular dos elétrons resulta novamente em desdobramento dos níveis de energia ^{2S+1}L em $J=L+S$ níveis com denominação $^{2S+1}L_J$. Finalmente, cada nível de energia $^{2S+1}L_J$ pode sofrer novamente desdobramento em $2J+1$ níveis Stark sob influência do campo cristalino ao redor do íon. Dessa forma o hamiltoniano do íon que representa a energia total do íon em ambiente cristalino pode ser representado por:

$$H_{\text{ion}} = H_0 + H_{\text{RE}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{CL}} \text{ Equação 2}$$

A magnitude relativa de cada perturbação no desdobramento dos níveis de energia do íon pode ser observada na Figura 4.

Figura 4- Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0 .



Fonte: AQUINO, F.T. 2013.

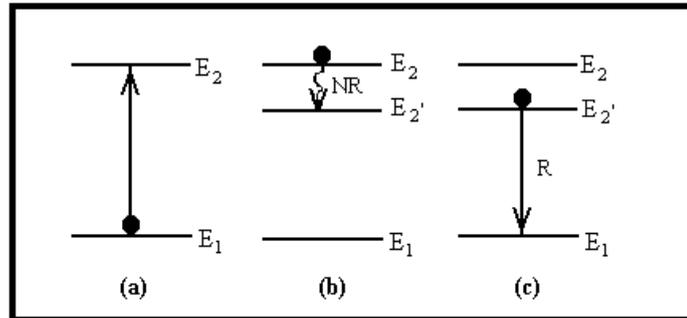
As terras-raras apresentam propriedades de emissão devido às transições intraconfiguracionais na camada 4f. Estas transições f-f são proibidas por Laporte, que proíbe transições entre estados com mesma paridade. No entanto, quando um íon está inserido em um campo ligante e desde que este não possua centro de inversão, a regra de Laporte é relaxada. Assim, as terras-raras encontram importantes aplicações nas áreas industriais, sendo empregadas em dispositivos fotônicos e também em amplificadores ópticos. Algumas aplicações devem-se, essencialmente, às intensas e quase monocromáticas emissões por parte destes elementos quando se encontram diluídos em redes hospedeiras apropriadas [18].

Quando se tem uma matriz hospedeira e é adicionado um íon ativador espera-se que a luminescência aconteça. Este íon ativador é definido como um íon estranho à matriz e, sendo ele incorporado, pode ser excitado emitindo radiação eletromagnética. De modo geral, o íon ativador pode absorver uma radiação de excitação através da promoção de elétrons para níveis de energia excitados e pode emitir luz de comprimento de onda igual, menor ou superior (upconversion) pelo processo inverso de relaxação dos elétrons para níveis de energia inferiores. O comportamento óptico de tais materiais pode fornecer informações sobre as interações entre os dopantes e a matriz circundante, bem como algumas interações de longo alcance e de transferência de energia entre impurezas dopantes [19].

Na Figura 5 está representado o mecanismo de luminescência, onde a radiação da excitação é absorvida pelo íon ativador, excitando os elétrons 4f do nível fundamental (E_1) para um nível excitado (E_2). A emissão ocorre devido à perda de energia dos elétrons do nível excitado (E_2) para o nível fundamental (E_1) através da luminescência. Antes de decair radiativamente (R) para o estado fundamental, pode haver um decaimento não radiativo (NR) para um estado intermediário, diminuindo a eficiência do processo radiativo, havendo, portanto, produção de radiação térmica [20].

Figura 5- Etapas do processo de luminescência analisado através dos átomos do material:

- (a) excitação,
- (b) decaimento não radiativo,
- (c) decaimento radiativo.



Fonte: CASSANJES, F.C. 2003.

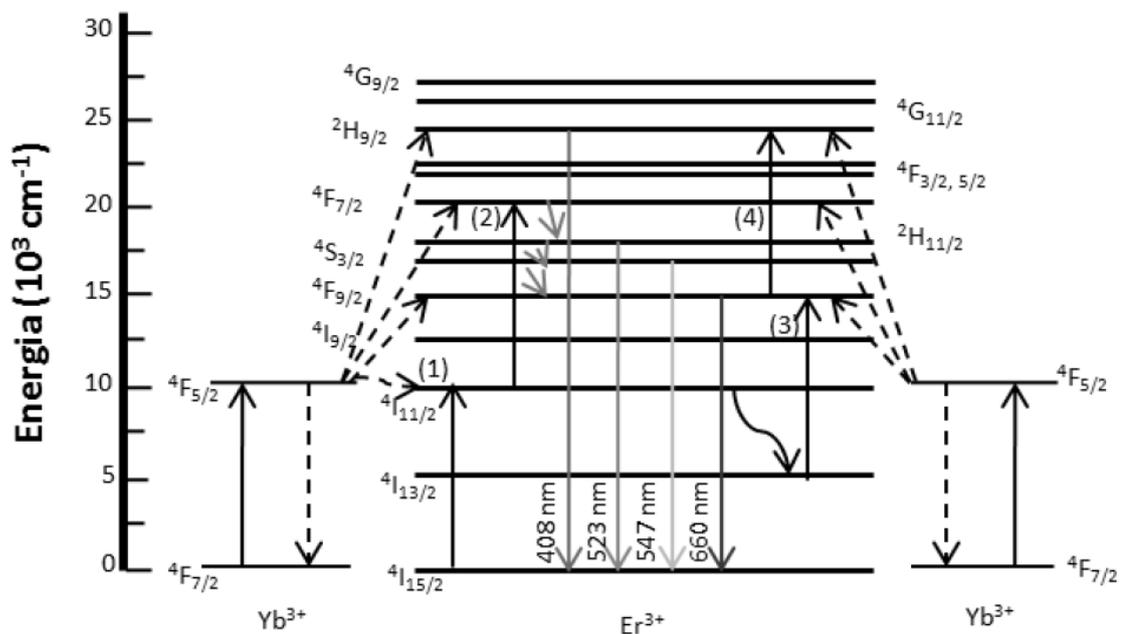
1.4.2 Íon Er^{+3} e Yb^{+3}

As telecomunicações ópticas utilizam a transmissão de dados através de propagação de ondas eletromagnéticas em fibras ópticas de sílica SiO_2 . Quando uma onda eletromagnética se propaga em um meio vítreo, existem diversos fenômenos de espalhamento e absorção que resultam em atenuação do sinal luminoso. Como o mínimo de atenuação na sílica ocorre na região do infravermelho próximo em torno de $1,5\mu\text{m}$, essa faixa de comprimentos de onda é utilizada para a transmissão de dados. Entretanto, mesmo nessas condições, os efeitos ópticos resultando em atenuação ainda existem, justificando a necessidade de amplificação do sinal em intervalos de distância regulares. O princípio de amplificação óptica consiste na interação do sinal atenuado com um meio dopado com íons terras raras em estado excitado que permitem a emissão de fótons de mesmo comprimento de onda da radiação atenuada incidente. Como o íon Er^{3+} apresenta uma emissão em 1550nm devida à relaxação radiativa entre o primeiro nível excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ e o nível fundamental ${}^4\text{I}_{13/2}$, esse íon é utilizado em amplificadores ópticos que são constituídos de uma fibra de sílica dopada com Er^{3+} e um laser de excitação permitindo manter os íons luminescentes em estado excitado. Geralmente, usam-se lasers operando em 980nm permitindo a excitação do nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ com relaxação não radiativa para o nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ e emissão em 1550nm devida à relaxação radiativa para o nível

fundamental. Entretanto, a eficiência de absorção do nível ${}^4I_{11/2}$, definida como seção de choque é baixa, resultando em baixa eficiência de luminescência em 1550nm.

Em alguns materiais luminescentes pode ocorrer um mecanismo onde a radiação é absorvida por um íon denominado sensibilizador. Este é um íon estranho a matriz que quando é incorporado absorve a radiação de excitação e transfere essa energia para o íon ativador, que luminesce. No presente trabalho o íon sensibilizador utilizado foi o itérbio, sendo o íon ativador o érbio, assim possibilitando uma maior absorção na região de 980nm, já que os íons itérbio apresentam seção de choque quase 10 vezes maior que os íons érbio.

Figura 6- Representação do processo luminescente do sensibilizador atuando no íon ativador [21]



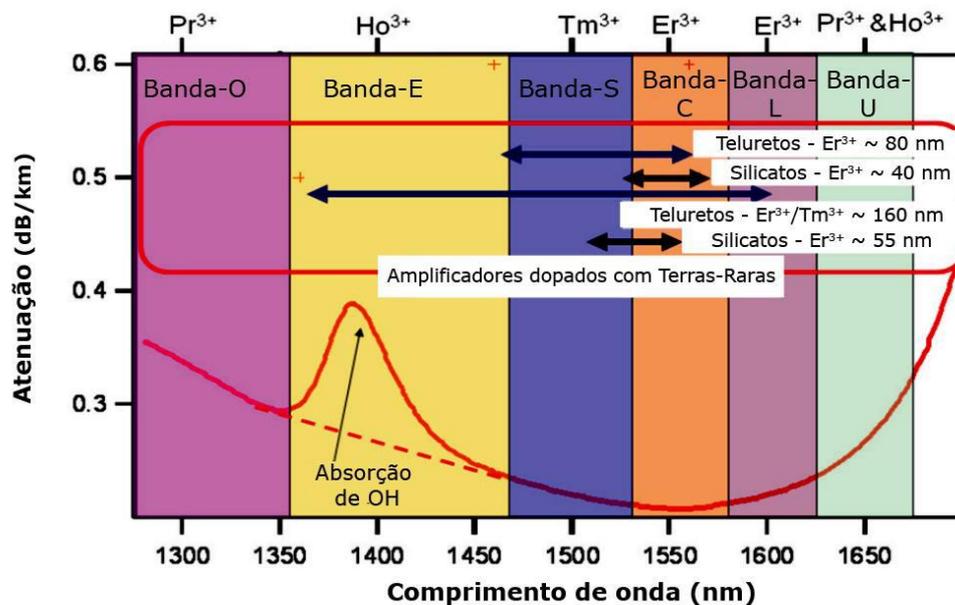
Fonte: BONFIM, F.A. 2009.

A figura 6 representa os possíveis mecanismos de transferência de energia entre Yb^{3+} e Er^{3+} , assim como os mecanismos de emissão resultantes. O mecanismo principal resultante em intensificação da emissão em 1550nm consiste na absorção da radiação em 980nm pelo Yb^{3+} para excitação do nível excitado ${}^4F_{5/2}$. Essa absorção possui alta seção de choque, garantindo alta absorção. Em seguida, ocorre transferência de energia para o nível ${}^4I_{11/2}$ ressonante com o nível excitado do Yb^{3+} . Esse mecanismo permite popular mais eficientemente o nível ${}^4I_{11/2}$ em relação à excitação direta do íon Er^{3+} . Finalmente, o decaimento não radiativo para o nível ${}^4I_{13/2}$ seguido de relaxação radiativa para o nível

fundamental permite um aumento de intensidade da emissão em 1550nm, a figura 7 mostra a atenuação que a sílica sofre, justificando essa transmissão e 1,5 μm .

Cabe ainda destacar que o Er^{+3} pode emitir em 1,5 μm e também em 2,7 μm , sendo essas emissões relacionadas com as transições $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ respectivamente. A transição em 1,5 μm corresponde à terceira janela de comunicação, por isso o uso de materiais dopados em íons terras-raras Er^{+3} têm aumentado, possibilitando assim a aplicação de amplificadores ópticos. Já a emissão em 2,7 μm tem aplicação em um ramo diferente, sua utilização está vinculada a aparelhos hospitalares, pois a banda de absorção se encontra próxima com bandas de absorção da molécula de H_2O [22].

Figura 7- Curva de atenuação da sílica contendo suas janelas de telecomunicação



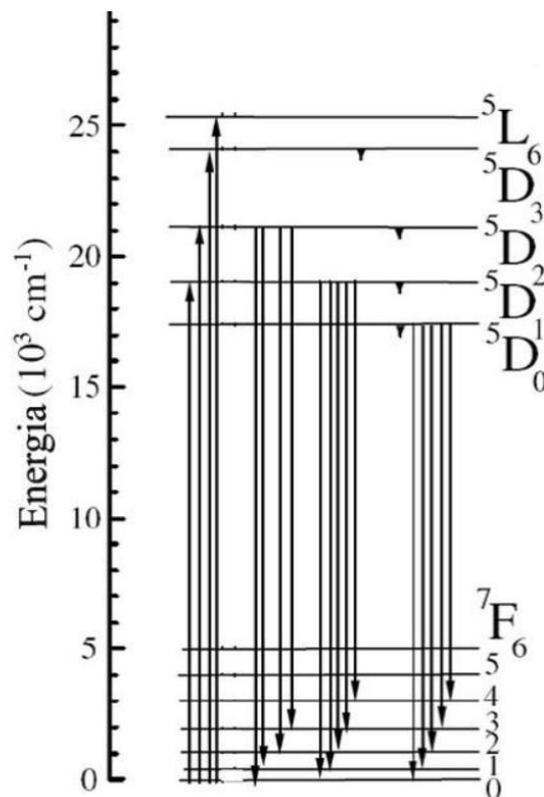
Fonte: PRAKASH, G.V. 2011.

1.4.3 Íon Eu^{+3}

A luminescência dos íons Eu^{3+} na região do visível é amplamente utilizada como sonda estrutural em materiais e moléculas devido à especificidade dos níveis de energia do Eu^{3+} conforme apresentado na figura 8. De fato, como apresentado anteriormente, os níveis de energia $^{2S+1}\text{L}_J$ formados devido as repulsões intereletrônicas e acoplamentos spin-órbita

sofrem novamente desdobramento em $2J+1$ níveis pela influência de campo cristalino. Entretanto, o nível 5D_0 do íon Eu^{3+} não é desdobrado pelo campo cristalino e resulta em um único centro emissor ($2 \times 0 + 1 = 1$). Além disso, a transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de tipo dipolo magnético e não sofre influência do ambiente cristalino enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de tipo dipolo elétrico e é muito sensível à simetria do sítio do Eu^{3+} (chamada de transição hipersensível). A presença do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria resulta no aumento da intensidade da transição hipersensível devido a maior quebra das regras de simetria. Portanto, a avaliação da razão de intensidade entre as duas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fornece informações importantes da simetria ocupada pelo íon Eu^{3+} . Valores próximos ou menores que 1 são observados para sítios altamente simétricos enquanto valores maiores (até 10) foram reportados para sítios do Eu^{3+} de baixa simetria [23]. Além disso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é permitida para sítios não centro-simétricos e fornece outro indicio da simetria do sítio do Eu^{3+} .

Figura 8- Níveis de energia do európio [24]



Fonte: TEIXEIRA, L.S. 2010.

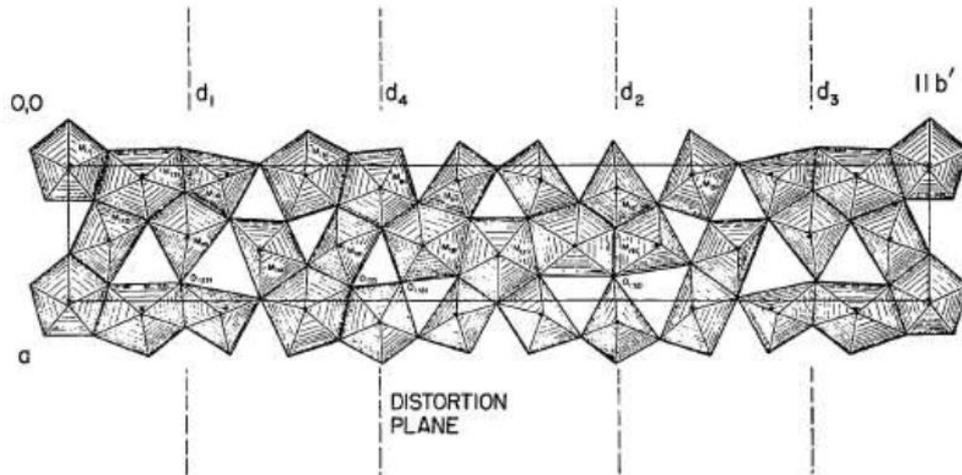
Simulações de computador fornecem as estruturas detalhadas do nível atômico dos vidros dopados com terra rara evidenciando que ocorrem desdobramentos nos níveis Stark de um campo ligante, sendo o segundo desdobramento permitido por dipolo elétrico que evidencia mudanças estruturais nas vizinhanças [18].

1.5 ÓXIDO DE TÂNTALO

Os óxidos de metais pertencente ao grupo V da tabela periódica têm gerado muitos estudos nos últimos anos. Dentre eles os óxidos de tântalo, que tem como maior interesse o pentóxido de tântalo que apresenta duas fases conhecidas, a ortorrômbica e a hexagonal, com mudança de fase observada em 700°C, sendo a fase hexagonal estável abaixo de 700°C e a fase ortorrômbica observada acima dessa temperatura [25]. O pentóxido de tântalo pode ser obtido a partir de minerais, porém, se apresenta em concentrações diferentes, como por exemplo, na microlite em que está presente em 70%, ou no pirocloro no teor de 10%.

Alguns químicos em meados do século XIX chegaram a pensar que o tântalo e o nióbio eram o mesmo elemento, cabe ressaltar que esses elementos possuem o mesmo tamanho em suas coordenações de 6 e 8 [26], o óxido de tântalo possui ainda uma alta temperatura de fusão, quando comparada aos outros elementos do grupo V (1800°C).

O óxido de tântalo em sua fase ortorrômbica apresenta em duas formas, a L-Ta₂O₅ (Baixa Temperatura) e a H-Ta₂O₅ (Alta Temperatura), a L-Ta₂O₅ se apresenta em uma estrutura contendo um compartilhamento lateral entre 8 cadeias de pentágonos e a cela unitária ideal contendo 22 átomos de Ta e 58 átomos de O [27], como visto na figura 9.

Figura 9- Estrutura da fase ortorrômbica L-Ta₂O₅. [28]

Fonte: STEPHENSON, N.C. 1971.

As fases cristalinas do óxido de tântalo, assim como o óxido na forma amorfa, foram amplamente investigadas para as mais diversas aplicações devido as suas propriedades térmicas, elétricas e ópticas específicas [29]. Especificamente, na área de óptica, esse óxido possui boa transmissão óptica, elevado índice de refração, boa estabilidade térmica e química. Ele pode ser aplicado como revestimento anti-reflexo em células solares, por exemplo [30,31] ou matriz hospedeira para íons ativos que apresentam atividade luminescente. Nesse último caso, vários estudos investigaram a viabilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo nanocristais de Ta₂O₅ dopados com íons luminescentes. O aumento de luminescência na vitrocerâmica em relação ao vidro precursor foi atribuída à migração do íon lantanídeo para a fase cristalina de tantalita. O alto índice de refração e baixa energia de fônons garantem o aumento de eficiência de luminescência dos íons Ln³⁺ incorporados. Além disso, a obtenção da fase Ta₂O₅ ortorrômbica dopada com Ln³⁺ permite um alargamento da banda de emissão do íon luminescente devido à presença de vários sítios distintos possíveis para o íon em substituição ao Ta⁵⁺ [32].

1.6 SISTEMAS SiO₂-Ta₂O₅

O óxido de tântalo tem sido amplamente estudado para incorporação em matrizes não-cristalinas de SiO₂ usando o processo sol-gel que permite baixas temperaturas de síntese, altas purezas e alta homogeneidade do meio precursor e vidro final. Essa rota permite ainda a incorporação de altas concentrações de Ta₂O₅ sem prejuízo da homogeneidade do meio e qualidade óptica. Essa sílica modificada com Ta₂O₅ apresenta maiores índices de refração resultando em maiores eficiências de luminescência de íons opticamente ativos incorporados no material. Além disso, foi demonstrado que os vidros SiO₂-Ta₂O₅ dopados com íons terras raras, quando submetidos a tratamentos térmicos adequados, apresentam precipitação preferencial do óxido de tântalo na matriz sílica. Além disso, o íon terra rara utilizado como dopante migra preferencialmente no nanocristal de Ta₂O₅ devido à similaridade química entre esses íons metálicos em relação ao silício. Portanto, essas vitrocerâmicas transparentes apresentam maior eficiência de luminescência em relação ao vidro precursor, o que sugere potenciais aplicações em fotônica e principalmente na amplificação óptica em 1550nm na banda de telecomunicações [33,34].

Entretanto, o método sol-gel apresenta diversas limitações intrínsecas ao método como custo elevado (uso de alcóxidos de tântalo), dificuldade de obtenção de monólitos devido ao processo de secagem e dificuldade de conformação no formato final desejado. Além disso, o processo sol-gel é bastante eficiente para síntese de matrizes de sílica, mas se torna mais complexo e delicado para obtenção de outras matrizes de índice de refração maior e energias de fônons menores como fosfatos ou germanatos [35].

Essas limitações motivaram a elaboração desse projeto para obtenção de vidros contendo Ta₂O₅ em matriz germanato pelo método de fusão-choque térmico.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de vidros germanatos contendo concentrações crescentes de óxido de tântalo (Ta_2O_5) pelo processo de fusão-choque térmico em forno de alta temperatura. As novas composições foram caracterizadas do ponto de vista térmico (DSC), estrutural (Raman, FTIR) e óptico (UV-visível-NIR e luminescência).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1 – Preparar vidros estáveis por fusão-choque térmico nos sistemas:
(90-x) GeO_2 -x Ta_2O_5 -10 K_2O com x=5, 10, 15 e 20
(100-2x) GeO_2 -x Ta_2O_5 -x K_2O com x=5, 10, 15 e 20
- 2 – Dopar os vidros preparados com Eu^{3+} e codopar com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.
- 3 – Caracterizar as propriedades térmicas das amostras obtidas por DSC e determinar as temperaturas características.
- 4 – Caracterizar as variações estruturais em função da composição (% em Tântalo) por espectroscopia FTIR e Raman.
- 5 – Avaliar as propriedades de absorção na região do UV-visível-NIR em função da composição e dopagem.

6 – Realizar um estudo de cristalização para determinar as fases cristalinas precipitadas nos vidros em função da composição.

7 – Investigar a luminescência do Eu^{3+} para acessar parâmetros de variação estrutural em função do teor em Ta_2O_5 .

8 – Investigar a luminescência do Er^{3+} nas amostras codopadas para verificar as variações de parâmetros de luminescência em função da composição.

3 JUSTIFICATIVA

O trabalho justifica-se pelo potencial tecnológico das vitrocerâmicas de sílica contendo nanopartículas de Ta_2O_5 dopadas com íons opticamente ativos (sistema $SiO_2-Ta_2O_5$). Foi mostrado em diversos estudos que uma grande proporção dos íons lantanídeos incorpora os nanocristais de Ta_2O_5 durante o tratamento térmico, o que resulta em maior eficiência de luminescência em relação ao vidro precursor devido ao alto índice de refração e baixa energia de fônons do óxido de tântalo. Entretanto, esses materiais são preparados pelo processo sol-gel devido às altas temperaturas de fusão necessárias, o que resulta em limitações intrínsecas ao processo sol-gel como dificuldade de obtenção de materiais maciços e dificuldade de eliminação total da água e grupos hidroxilas residuais. A ideia de preparar materiais similares, mas em matrizes de germanatos pelo método de fusão pode eliminar essas limitações experimentais e resultar em materiais com alto potencial tecnológico, como matrizes luminescentes. Primeiramente, deve-se lembrar de que uma parte dos íons opticamente ativos não migra para a fase cristalina, mas permanecem na fase vítrea durante o tratamento térmico. A luminescência desses íons depende fortemente das características da matriz vítrea hospedeira. Os vidros germanatos possuem menor energia de fônons e maior índice de refração do que os vidros silicatos, resultando em provável maior eficiência de luminescência desses íons remanescentes na fase vítrea [9]. Além disso, as matrizes germanatos são conhecidas por possuírem alta capacidade para dissolução de óxidos metálicos, como óxidos de metais de transição e óxidos de lantanídeos. Portanto, espera-se obter vidros com altas concentrações de Ta_2O_5 . Além do objetivo final para produção de vitrocerâmicas luminescentes, esses materiais não foram reportados na literatura e poderão ser caracterizados quanto às suas propriedades térmicas, ópticas e estruturais em função da composição.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS VIDROS

Para a preparação dos vidros, os materiais de partida de alta pureza foram pesados e triturados em almofariz de ágata antes da colocação em cadinho de platina, o cadinho então foi colocado em forno de alta temperatura para posterior fusão.

As misturas foram fundidas em forno de alta temperatura EDG F1800 na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas e foram realizadas as fusões em 1300°C e 1600°C dependendo do teor em Ta₂O₅ por 30min. Nessas matrizes germanatos, o líquido formado era extremamente viscoso e os vidros foram obtidos primeiramente pela remoção do cadinho do forno e vitrificação da massa fundida no próprio cadinho. Foram obtidos vidros transparentes e homogêneos usando esse último método de síntese.

Para o preparo dos vidros dopados e necessidade de obtenção de amostras conformadas, optou-se por uma pesagem maior de materiais de partida, 20g, assim foi possível obter uma quantidade maior de líquido, permitindo seu vertimento em molde. O molde foi primeiramente lixado e lavado para evitar possíveis contaminações. Em seguida, as massas fundidas foram vertidas nesses moldes frios. Devido à alta viscosidade do líquido, uma parte importante de material fundido permaneceu no cadinho. O aspecto final dessa porção de material submetida à taxa de resfriamento menor que quando vertido no molde foi também analisada para avaliar a estabilidade da composição frente à devitrificação. Essa metodologia permitiu a obtenção de vidros homogêneos e transparentes. Não houve necessidade de vertimento em molde pre-aquecido e recozimento devido à alta resistência mecânica dos vidros obtidos usando essa metodologia.

As amostras obtidas foram polidas com lixas d'água em varias granulações, 600, 800, 1200 e por fim as amostras passaram por uma lixa de diamante com pasta de diamante. Este procedimento foi realizado somente para as amostras dopadas.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

Para as caracterizações térmicas por DSC, os vidros foram analisados na forma de monólitos de aproximadamente 50mg. As medidas DSC foram obtidas entre 200°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em cadinho de Pt/Rh tampado sob atmosfera de N₂ e utilizando no cadinho de referência um disco de safira de mesma massa que a amostra analisada. Foi utilizado um equipamento DSC de alta temperatura Netzsch STA 449 Jupiter F3 operando até 1550°C, com sensor DSC-TG. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia e Cromatografia Ambiental do campus Poços de Caldas da UNIFAL-MG.

4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X das amostras em pó foram obtidas usando um difratômetro Rigaku Ultima IV, instalado no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL-MG campus Alfenas. As medidas contínuas foram realizadas entre 10° e 70° com passo de 0,02°/s, com voltagem de 40kV e corrente de 30mA. Foi utilizado o programa SearchMatch para identificação das fases cristalinas usando a base de dados ICSD 3.3.1.

4.4 ABSORÇÃO ÓPTICA NA REGIÃO DO UV-VISÍVEL – NIR

As amostras dopadas com európio já polidas foram analisadas por absorção na região do UV-Visível-NIR entre 250nm e 1100nm com passo de 1nm em um equipamento instalado no LABIQ da UNIFAL-MG, campus Alfenas. Utilizou-se um equipamento Thermo scientific - evolution 60.

Para as amostras dopadas com érbio e itérbio as medidas foram feitas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara em um equipamento Perkin Elmer Lambda 1050,

operando na faixa espectral de 250 a 2500nm em modo de reflectância difusa e transmitância. Com largura de banda espectral: 0,05 nm – 5 nm UV/Vis e 0,2 nm – 20 nm NIR.

4.5 ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho, os vidros foram triturados em almofariz de ágata com CsI e a mistura foi prensada para obtenção de uma pastilha transparente. As medidas de absorção foram realizadas com um espectrômetro FTIR Shimadzu Prestige entre 250 e 4000 cm^{-1} . O equipamento encontra-se instalado no campus UNIFAL-MG Alfenas e pertence ao Grupo de Química do Estado Sólido.

4.6 RAMAN

As medidas de espalhamento Raman foram obtidas com um espectrômetro Micro-Raman Jobin Yvon Horiba LabRam com faixa de varredura de 100 a 1200 cm^{-1} , utilizando lente objetiva de 50x, operando com laser He-Ne em 632,8nm. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara sob coordenação do Prof. Dr. Sidney J.L Ribeiro.

4.7 ÍNDICES DE REFRAÇÃO

Os índices de refração foram obtidos pela técnica M-Line utilizando um equipamento Metricon, modelo 2010, com polarizações nas componentes transversais elétrica (TE) e magnética TM , três lasers em diferentes comprimentos de onda de 532nm, 632,8nm e 1538nm e utilizando prisma com índice de refração 1,9648. Essa técnica é baseada no acoplamento

entre um prisma e a superfície do material, o conjunto sendo submetido à rotação, para determinação do ângulo limite entre os fenômenos de reflexão total e de refração, permitindo o cálculo do índice de refração do material em estudo. Essas medidas foram realizadas no laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.8 FOTOLUMINESCÊNCIA

As propriedades de fotoluminescência na região do infravermelho e visível foram realizadas na Universidade de Franca sob a coordenação do Prof. Dr. Lucas Alonso Rocha. O equipamento utilizado foi um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, as amostras foram excitadas utilizando uma lâmpada de Xe contínua de 450W, obtendo assim os espectros de excitação e emissão. Para a obtenção dos tempos de vida foi utilizada uma lâmpada pulsada de Xe de 20W. As condições de medida estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1- Condições experimentais utilizadas nas medidas de fotoluminescência.

| Espectros de excitação | | | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-----|---------------|--------------|---------------------------------|--------|--------|
| | $\lambda_{\text{excitação}}$ (nm) | $\lambda_{\text{emissão}}$ (nm) | Fendas (exc/em) | FM | Passo (nm) | Tempo (s) | Correção | Ângulo | Filtro |
| Eu³⁺ | 250-580 | 612 | 1/2 | N/A | 1 | 0,2 | - | 45° | 830 |
| Er³⁺/Yb³⁺ | 400- 1100 | 1532 | 1/2 | N/A | 0,2 | 0,2 | T ₁ /R ₁ | 45° | 830 |
| Espectros de emissão | | | | | | | | | |
| Eu³⁺ | 393 | 500- 750 | 3/1 | N/A | 0,3 | 0,2 | S _{1c} /R ₁ | 45° | 830 |
| Er³⁺/Yb³⁺ | 978 | 1400- 1600 | 3/1 | N/A | 0,2 | 0,2 | - | 45° | 830 |
| | 520 | 800- 1600 | 3/1 | N/A | 0,5 | 0,1 | - | 45° | 830 |
| Tempos de vida | | | | | | | | | |
| | 520 | 1535 | 4/4 | - | 0,05 | 18ms | - | - | - |

Fonte: Do autor.

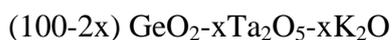
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VIDROS OBTIDOS

5.1.1 Sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$

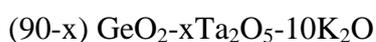
Primeiramente, foram realizados testes de fusão da composição binária $95\text{GeO}_2\text{-}5\text{Ta}_2\text{O}_5$ até 1500°C , mas não houve formação de um líquido homogêneo devido ao alto caráter refratário do Ta_2O_5 . Por essa razão, foram realizados testes de fusão no sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ usando K_2CO_3 como precursor com o intuito de diminuir o ponto de fusão do sistema binário. Os óxidos alcalinos são conhecidos em ciência dos materiais por serem excelentes agentes fundentes e promover a formação de pontos eutéticos em sistemas binários e ternários [10]. Foram investigadas duas séries distintas no sistema ternário:

- série 1 com mesma concentração de K_2O e Ta_2O_5 representada por:



Nessa serie, o intuito de fixar concentrações iguais de Ta_2O_5 e K_2O foi de garantir a fusão completa e obtenção de líquidos homogêneos abaixo de 1600°C . De fato, sabe-se que o ponto de fusão das misturas aumenta com a concentração de Ta_2O_5 , mas deve diminuir com a concentração de K_2O . Nesse sentido, espera-se que todas as composições possam ser fundidas em temperaturas similares. Além disso, um dos possíveis interesses nesse trabalho seria a obtenção de vitrocerâmicas contendo tantalato de potássio KTaO_3 na matriz vítrea devido às propriedades ferro-elétricas e ópticas dessa fase cristalina. Foram preparadas composições com x variando de 0 a 30%, sendo que foi observado visualmente a formação vítrea para valores de x entre 0 e 20%.

- série 2 com concentração fixa de K_2O de 10% representada por:



Nessa serie, o intuito da escolha de concentração fixa de 10% de K_2O foi tentar obter vidros com quantidade mínima de modificador e fundente K_2O , mas que garantisse a fusão total dos materiais de partida e obtenção de um líquido homogêneo abaixo de $1600^\circ C$. Nesse caso, sendo uma das propostas do trabalho o estudo da possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo Ta_2O_5 cristalino, a incorporação de outros modificadores e intermediários não é desejada, visto que pode favorecer a precipitação preferencial de outras fases cristalinas contendo esses elementos. Entretanto, como não foi possível obter líquidos homogêneos no sistema binário $GeO_2-Ta_2O_5$, foi estipulado a concentração fixa de 10% de K_2O .

Como descrito anteriormente na parte metodológica, essas amostras não dopadas foram obtidas por resfriamento do líquido no cadinho de platina utilizado e remoção do material obtido do cadinho. Esses primeiros testes mostraram a possibilidade de obtenção de amostras vítreas nos sistemas ternários investigados utilizando taxas de resfriamento relativamente baixas, visto que o resfriamento no cadinho é considerado resfriamento relativamente lento. As tabelas 2 e 3 abaixo resumem as composições não dopadas testadas, siglas atribuídas, temperatura e tempo de fusão, aspecto final e fotografia da amostra.

Tabela 2- Composições, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras não dopadas preparadas na serie 1.

| Composição | Sigla | Temperatura de fusão | Tempo de fusão | Aspecto visual | Fotografia |
|---|-------|----------------------|----------------|----------------|---|
| 90GeO ₂ - 5Ta ₂ O ₅ - 5K ₂ O | KTa5 | 1300°C | 30min | vítreo |  |
| 80GeO ₂ - 10Ta ₂ O ₅ - 10K ₂ O | KTa10 | 1300°C | 30min | vítreo |  |
| 70GeO ₂ - 15Ta ₂ O ₅ - 15K ₂ O- | KTa15 | 1300°C | 30min | Vítreo |  |
| 60GeO ₂ - 20Ta ₂ O ₅ - 20K ₂ O | KTa20 | 1400°C | 30min | Vítreo |  |
| 50GeO ₂ - 25Ta ₂ O ₅ - 25K ₂ O | KTa25 | 1400°C | 40-50min | Não Vítreo |  |
| 40GeO ₂ - 30Ta ₂ O ₅ - 30K ₂ O | KTa30 | 1400°C | 40-50min | Não Vítreo |  |

Fonte: Do Autor.

Tabela 3- Composições, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras não dopadas preparadas na serie 2.

| Composição | Sigla | Temperatura de fusão | Tempo de fusão | Aspecto visual | Fotografia |
|---|-------|----------------------|----------------|----------------|---|
| 10K ₂ O- 5Ta ₂ O ₅ - 85GeO ₂ | Ta5 | 1300°C | 30min | vítreo |  |
| 10K ₂ O- 10Ta ₂ O ₅ - 80GeO ₂ | Ta10 | 1300°C | 30min | vítreo |  |
| 10K ₂ O- 15Ta ₂ O ₅ - 75GeO ₂ | Ta15 | 1400°C | 40min | Vítreo |  |
| 10K ₂ O- 20Ta ₂ O ₅ - 70GeO ₂ | Ta20 | 1400°C | 40min | Vítreo |  |
| 10K ₂ O- 25Ta ₂ O ₅ - 65GeO ₂ | Ta25 | 1500°C | 40min | Não Vítreo | |

Fonte: Do Autor.

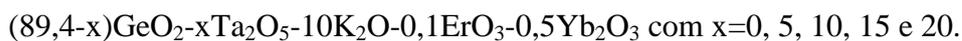
Como evidenciado pelos resultados apresentados na tabela 2 e 3, tanto a serie 1 como a serie 2 apresentam capacidade de incorporação em Ta₂O₅ de 20% em moles. Concentrações maiores resultam na obtenção de materiais com aspecto cristalizado e não transparente visualmente. Esses resultados sugerem que o teor de 10% de K₂O é suficiente para garantir a

fusão total dos componentes de partida, visto que líquidos homogêneos foram obtidos em todos os casos nas temperaturas utilizadas. Entretanto, nas duas séries concentrações superiores a 20% de Ta₂O₅ resultam em líquidos com baixa capacidade de vitrificação nas condições de choque térmico utilizadas nas sínteses.

5.1.2 Vidros dopados

Como será apresentado e justificado detalhadamente na parte 5.2.1 após análise dos resultados de difração de raios X, a série 2 com concentração de K₂O fixa de 10% foi avaliada como mais promissora para o desenvolvimento do trabalho e escolhida para as etapas posteriores de caracterização. Por isso, amostras dopadas com 0,2% de Eu³⁺ e codopadas com 0,2% de Er³⁺ e 1% de Yb³⁺ foram preparadas apenas na série 2. O procedimento experimental utilizado foi o mesmo, mas as composições foram preparadas na quantidade de 20g, permitindo o vertimento da massa líquida em molde de aço inox e obtenção de amostras conformadas. Os tempos e temperaturas de fusão foram ajustados em função do teor em Ta₂O₅. As composições preparadas seguem as fórmulas gerais abaixo e estão apresentadas nas tabelas 4 e 5.

-Vidros codopados Er³⁺/Yb³⁺:



-Vidros dopados com Eu³⁺:

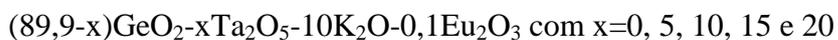
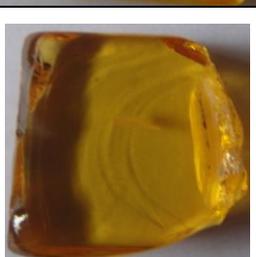


Tabela 4- Composições, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das a mostras codopadas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ preparadas na serie 2.

| Composição | Sigla | Temperatura de fusão | Tempo de fusão | Aspecto visual | Fotografia |
|--|--------|----------------------|----------------|----------------|---|
| $89,4\text{GeO}_2-0\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{ErO}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ | Ta0EY | 1300°C | 40min | Vítreo |  |
| $84,4\text{GeO}_2-5\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{ErO}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ | Ta5EY | 1300°C | 1h | vítreo |  |
| $79,4\text{GeO}_2-10\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{ErO}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ | Ta10EY | 1300°C | 1h | vítreo |  |
| $74,4\text{GeO}_2-15\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{ErO}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ | Ta15EY | 1400°C | 1h | Vítreo |  |
| $69,4\text{GeO}_2-20\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{ErO}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ | Ta20EY | 1400°C | 1h | Vítreo |  |
| $64,4\text{GeO}_2-25\text{Ta}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{ErO}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ | Ta25EY | 1400-1600°C | 1h | Não Vítreo |  |

Fonte: Do Autor

Tabela 5- Composições, sigla, temperaturas e tempos de fusão, aspecto visual e fotografias das amostras dopadas com Eu^{3+} preparadas na serie 2.

| Composição | Sigla | Temperatura de fusão | Tempo de fusão | Aspecto visual | Fotografia |
|--|--------|----------------------|----------------|----------------|---|
| $89,9\text{GeO}_2$ - $0\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Ta0Eu1 | 1350°C | 1h | Vítreo |  |
| $89,9\text{GeO}_2$ - $0\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Ta0Eu2 | 1600°C | 1h | Vítreo |  |
| $84,9\text{GeO}_2$ - $5\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Ta5Eu | 1600°C | 1h | vítreo |  |
| $79,9\text{GeO}_2$ - $10\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Ta10Eu | 1600°C | 1h | vítreo |  |
| $74,9\text{GeO}_2$ - $15\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Ta15Eu | 1600°C | 1h | Vítreo |  |
| $69,9\text{GeO}_2$ - $20\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ | Ta20Eu | 1600°C | 1h | Vítreo |  |

| | | | | | |
|--|--------|--------|----|---------------|---|
| 64,9GeO ₂ - 25Ta ₂ O ₅ -10K ₂ O- 0,1Eu ₂ O ₃ | Ta25Eu | 1600°C | 1h | Não Vítreo |  |
|--|--------|--------|----|---------------|---|

Fonte: Do Autor.

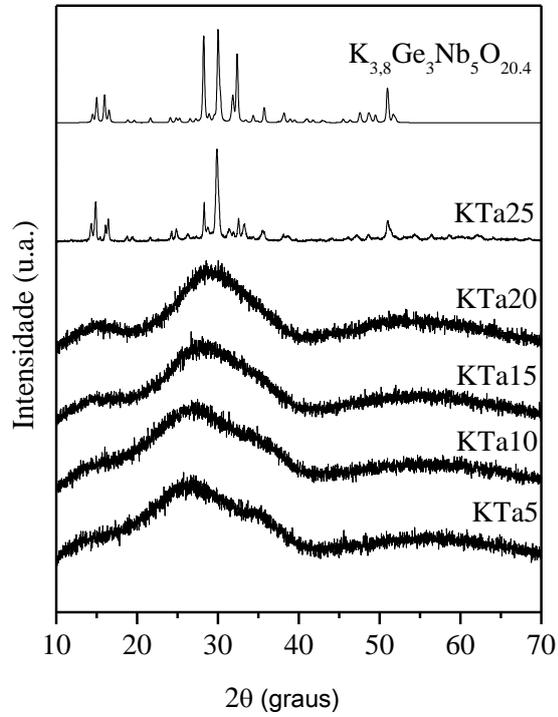
Como na serie não dopada, os resultados apresentados nas tabelas 4 e 5 mostram que amostras vítreas dopadas e codopadas podem ser obtidas em concentrações até 20% de Ta₂O₅, concentrações maiores apresentando as mesmas características de cristalização do líquido nas condições de choque térmico utilizadas nesse trabalho. Além disso, as primeiras observações possíveis à partir dos dados preliminares obtidos nessa etapa de síntese apontam uma tendência de coloração amarela em algumas amostras. Sugere-se haver uma relação entre os tempos e temperaturas de fusão aplicados e a coloração final da amostra sendo que maiores tempos e temperaturas de fusão promoveriam um aumento da coloração amarelada observada. Esses resultados de absorção óptica na região do visível serão discutidos mais detalhadamente na seção 5.2.3.

5.2 CARACTERIZAÇÕES TÉRMICAS, ESTRUTURAIS E ÓPTICAS

5.2.1 Difração de raios X

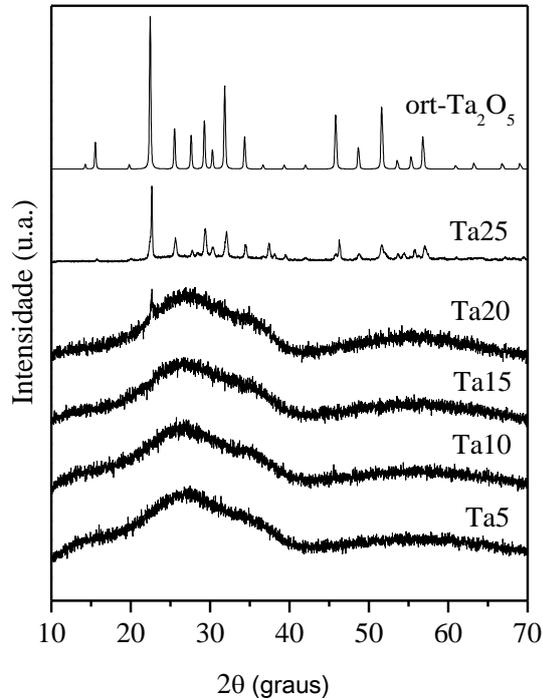
As análises de difração de raios X nas amostras obtidas nas séries 1 e 2 por fusão e resfriamento no cadinho do líquido foram realizadas com o intuito de verificar o caráter cristalino ou amorfo do material final e estão apresentadas nas Figuras 10 e 11.

Figura 10- Difratomogramas de raios X das amostras obtidas na serie 1 e do padrão cristalino de niobiogermanato de potássio $K_{3,8}Ge_3Nb_5O_{20,4}$.



Fonte: Do Autor.

Figura 11- Difratomogramas de raios X das amostras obtidas na serie 2 e do padrão cristalino de óxido de tântalo ortorrômbico.



Fonte: Do Autor.

Na primeira série as amostras contendo até 20% de Ta_2O_5 apresentam o halo de difração característico de materiais não-cristalinos que se apresenta entre 15° e 40° , enquanto as amostras com concentrações maiores apresentam picos de difração característicos de materiais cerâmicos como evidenciado na Figura 10.

Os picos de difração observados na amostra contendo 25% de Ta_2O_5 foram indexados com tentativa de atribuição à fase cristalinas contendo germânio e/ou potássio e/ou tântalo e/ou oxigênio usando a base ICSD, mas não foi possível relacionar os picos de difração observados com nenhuma fase satisfazendo essas condições. Após diversas tentativas de atribuição com outras fases cristalinas, foi observado que quantidade e posição dos picos de difração está condizente com a fase cristalina de niobiogermanato de potássio $\text{K}_{3,8}\text{Ge}_3\text{Nb}_5\text{O}_{20,4}$. Obviamente, as amostras sintetizadas não contém nióbio, mas um estudo mais detalhado permitiu identificar que os íons de Nb^{5+} e Ta^{5+} apresentam o mesmo raio em coordenação octaédrica (78pm) e cúbica (93pm) [26], sendo, portanto viável atribuir os picos

de difração observados à uma isoestrutura da fase cristalina $K_{3,8}Ge_3Nb_5O_{20,4}$ com os íons de Ta^{5+} ocupando os sítios do Nb^{5+} . Estudos mais aprofundados de refinamento de estrutura estão sendo desenvolvidos para verificar essa hipótese. De qualquer maneira, os resultados de difração de raios X obtidos permitem afirmar que amostras com maiores concentrações não apresentam precipitação preferencial de fases de óxido de tântalo Ta_2O_5 ou tantalato de potássio $KTaO_3$ que seriam promissores para aplicação óptica. O fato da composição KTa25 apresentar precipitação preferencial de $K_{3,8}Ge_3Nb_5O_{20,4}$ por resfriamento sugere que as amostras vítreas mais concentradas em Ta_2O_5 nessa serie devem apresentar a precipitação da mesma fase cristalina por tratamento térmico do vidro próximo à temperatura de cristalização.

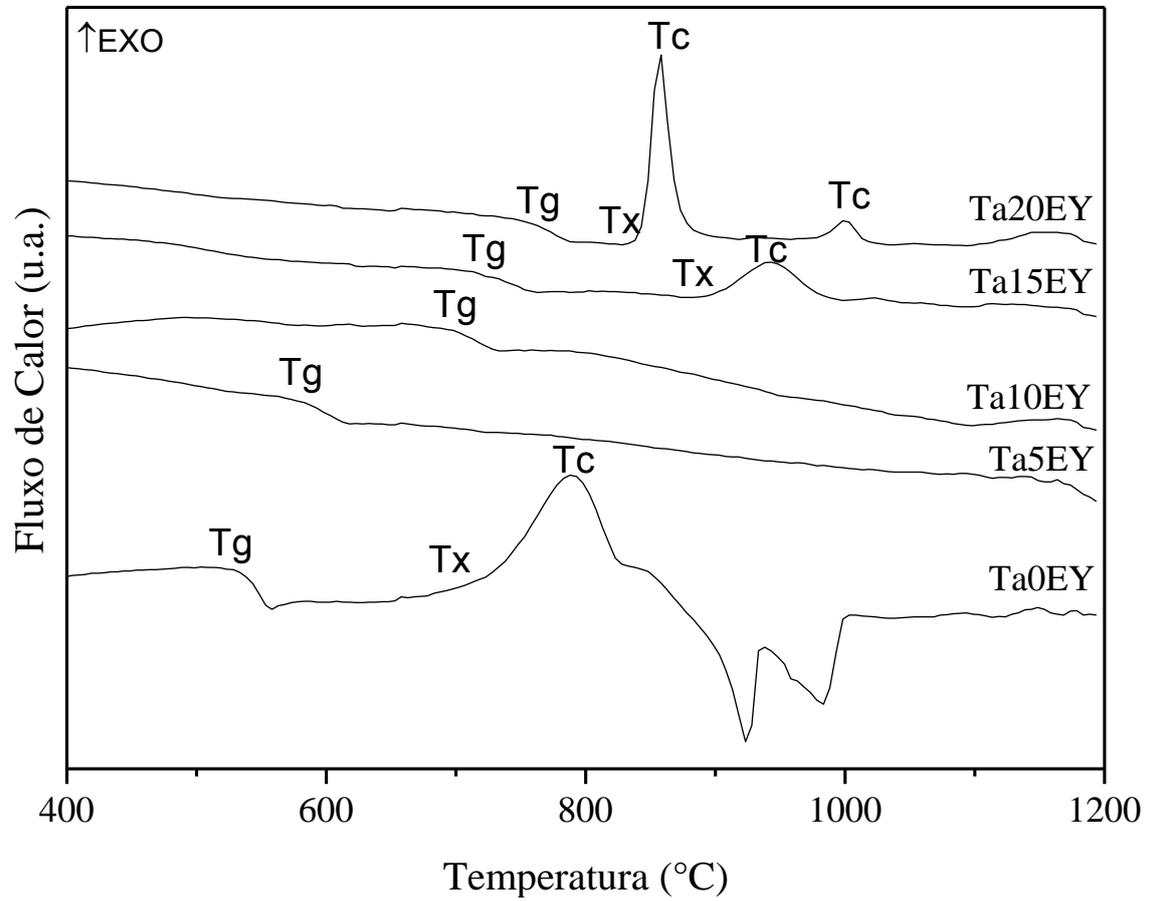
Na segunda série com concentrações fixas de 10% de K_2O , as amostras Ta5, Ta10 e Ta15 apresentam o halo de difração característico de materiais não-cristalinos. Entretanto, a amostra contendo 20% de Ta_2O_5 apresenta ainda um pico de difração centrado em 22° sugerindo a presença de uma fase cristalina dispersa na matriz amorfa. Finalmente, a amostra contendo 25% de Ta_2O_5 apresenta claramente um padrão de difração cristalino. A fase cristalina identificada nessa amostra é o óxido de tântalo ortorrômbico como evidenciado pela comparação dos difratogramas das amostras preparadas e do padrão cristalino apresentados na Figura 11. Esses resultados preliminares motivaram a escolha dessa serie para o desenvolvimento desse trabalho por várias razões: primeiramente a amostra Ta25 apresenta por resfriamento do líquido a precipitação do óxido de tântalo ortorrômbico, o que sugere que as amostras vítreas mais concentradas em óxido de tântalo nessa serie (Ta20) podem apresentar precipitação preferencial da mesma fase cristalina por tratamento térmico adequado. Cabe ressaltar que essa meta é um dos objetivos iniciais do trabalho. Além disso, a amostra Ta20 apresenta-se como transparente visualmente, mas exibe um pico de difração pouco intenso em 22° dentro do halo de difração que pode ser atribuído ao pico principal da mesma fase cristalina de óxido de tântalo ortorrômbico. Esse resultado sugere a obtenção de uma vitrocerâmica transparente na amostra Ta20 por resfriamento do líquido em molde de aço inox frio. A transparência de vitrocerâmicas está geralmente associada à presença de cristalitos de tamanho nanométrico que não provocam espalhamento da luz incidente pela superfície dos cristalitos devido ao diâmetro dos mesmos serem inferiores ao comprimento de onda da luz incidente. Portanto, pode-se sugerir que a amostra Ta20 preparada possui cristalitos de óxido de tântalo ortorrômbico de tamanho nanométrico.

Todos os resultados e discussões apresentados até o presente momento nesse trabalho justificaram a escolha da serie 2 contendo concentração fixa de 10% de K_2O como mais promissora para investigações devido à menor concentração de óxido modificador e possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo óxido de tântalo cristalino.

5.2.2 Análise Térmica por DSC

Análises DSC foram realizadas nas amostras obtidas na serie 2 e codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} para investigar as propriedades térmicas das amostras obtidas em função da concentração em Ta_2O_5 para obtenção das temperaturas características dos vidros como transição vítrea, início de cristalização, máximo de cristalização e fusão assim como estabilidade térmica frente à cristalização determinada pela diferença T_x-T_g . As medidas DSC realizadas entre $400^\circ C$ e $1200^\circ C$ estão apresentadas na Figura 12 com as temperaturas características e parâmetros de estabilidade resumidos na tabela 6.

Figura 12- Curvas DSC das amostras Ta0EY, Ta5EY, Ta10EY, Ta15EY e Ta20EY.



Fonte: Do Autor.

As análises térmicas por DSC desse sistema ternário codopado possibilitaram uma boa visualização dos eventos esperados nesses materiais como transição vítrea ou cristalização.

Tabela 6- Temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras codopadas obtidas na serie 2.

| Amostra | Tg (°C) | Tx (°C) | Tc (°C) | Tx-Tg |
|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| Ta0EY | 532 | 700 | 789 | 168 |
| Ta5EY | 570 | --- | --- | --- |
| Ta10EY | 700 | --- | --- | --- |
| Ta15EY | 710 | 870 | 940 | 160 |
| Ta20EY | 754 | 810 | 850 | 56 |

Fonte: Do Autor.

A primeira observação importante que pode ser extraída dos dados DSC é a o aumento da temperatura de transição vítrea observado como variação da linha base com aumento da concentração em óxido de tântalo na amostra vítrea. De fato a Tg observada nesses vidros aumenta de 532°C para 754°C quando a concentração de Ta₂O₅ varia de 0% a 20%. O efeito de adição de óxidos de metais de transição em matrizes óxidos resultando em aumento da temperatura de transição vítrea já foi reportado na literatura [36] para outros óxidos como Nb₂O₅ ou WO₃ e é associado ao comportamento de intermediário de rede desses óxidos. Essa evolução está de acordo com a inserção das unidades TaO_x na rede covalente de germanato resultando em sítios com maior número de coordenação (provavelmente TaO₆ e/ou TaO₇) que permitem maior conectividade total da rede covalente e maior viscosidade do líquido formado. Esse dado confirma a inserção dos átomos de tântalo na rede germanato resultando em materiais vítreos homogêneos.

Além disso, os resultados de DSC permitem identificar os eventos de cristalização para cada amostra. A amostra Ta0EY apresenta um evento exotérmico em 789°C relacionado com cristalização da matriz vítrea, provavelmente devido à precipitação de uma fase de germanato de potássio. As amostras Ta5EY e Ta10EY não apresentam nenhum evento exotérmico até 1200°C com consequente aumento do parâmetro de estabilidade térmica frente à devitrificação Tx-Tg. Esse resultado está de acordo com o caráter de intermediário de rede do tântalo resultando em amostras mais conectadas, mais viscosas e com maior dificuldade de cristalização. Estima-se que essas amostras não cristalizam visto que a temperatura de 1200°C

é muito próxima da temperatura de fusão utilizada para essas amostras e que já se encontram em estado líquido com viscosidade suficientemente baixa para que não ocorra cristalização nessas temperaturas. Entretanto, as amostras Ta15EY e Ta20EY apresentam eventos de cristalização em 940°C e 850°C respectivamente, sugerindo que razões molares Ge/Ta maiores que 75/30 promovem novamente uma desestabilização da rede vítrea com consequente cristalização. Pode-se sugerir que nesses casos a concentração de Ta₂O₅ é suficientemente alta para promover a formação de ligações Ta-O-Ta na rede vítrea que induzem a precipitação de Ta₂O₅ cristalino e diminuem a estabilidade térmica frente à cristalização. Além disso, na amostra Ta20EY, dois eventos exotérmicos podem ser observados em 858°C e 1000°C respectivamente. O primeiro evento é atribuído à um evento de cristalização ocorrendo na matriz vítrea. O segundo evento pode ter diversas origens, as mais usuais sendo a precipitação de uma segunda fase cristalina ou alguma transformação de fase formada em 858°C. Essas hipóteses serão investigadas mais detalhadamente na seção 5.3.

De maneira geral, as análises térmicas permitiram avaliar que a incorporação de óxido de tântalo na matriz 90GeO₂-10K₂O aumenta consideravelmente a estabilidade térmica do vidro até 10% em moles e que concentrações maiores abaixam novamente a estabilidade do vidro com provável precipitação preferencial de fase cristalina Ta₂O₅.

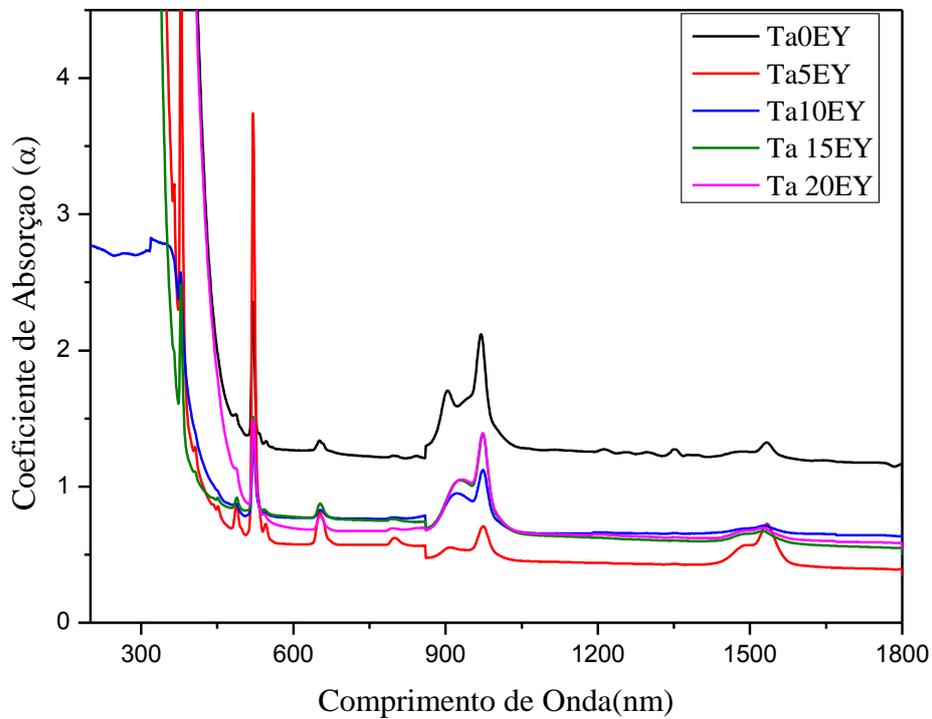
5.2.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-visível - NIR

As análises de absorção na região do UV-Visível-NIR estão apresentadas nas figuras 12 e 14, sendo respectivamente das amostras do sistema ternário codopada com íons érbio e itérbio e das amostras dopadas com íon európio. As medidas obtidas permitiram identificar a atribuição das absorções observadas nessa região espectral.

Primeiramente, a Figura 13 permite observar bandas de absorção estreitas e pouco intensas entre 500nm e 1100nm. Essas bandas de absorção são características das transições eletrônicas intra configuracionais f-f dos íons terras raras Er³⁺ e Yb³⁺. A baixa intensidade dessas absorções pode ser explicada pelo fato de serem transições proibidas por Laporte conforme regras bem estabelecida de espectroscopia ($\Delta L \neq 0$). Cada banda de absorção pode

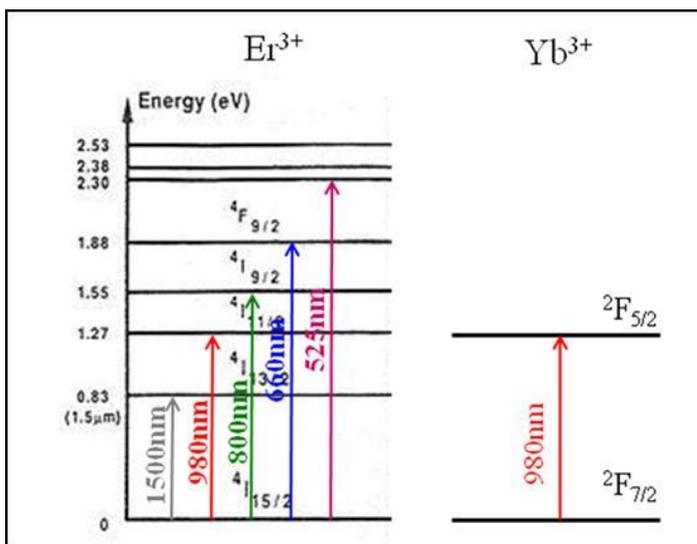
ser relacionada com transições eletrônicas específicas entre níveis de energia de orbitais f conforme Figura 14.

Figura 13- Espectros de absorção na região do UV-Vis- NIR das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Do Autor.

Figura 14- Níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} com respectivas transições eletrônicas responsáveis das bandas de absorção observadas [adaptado 36].



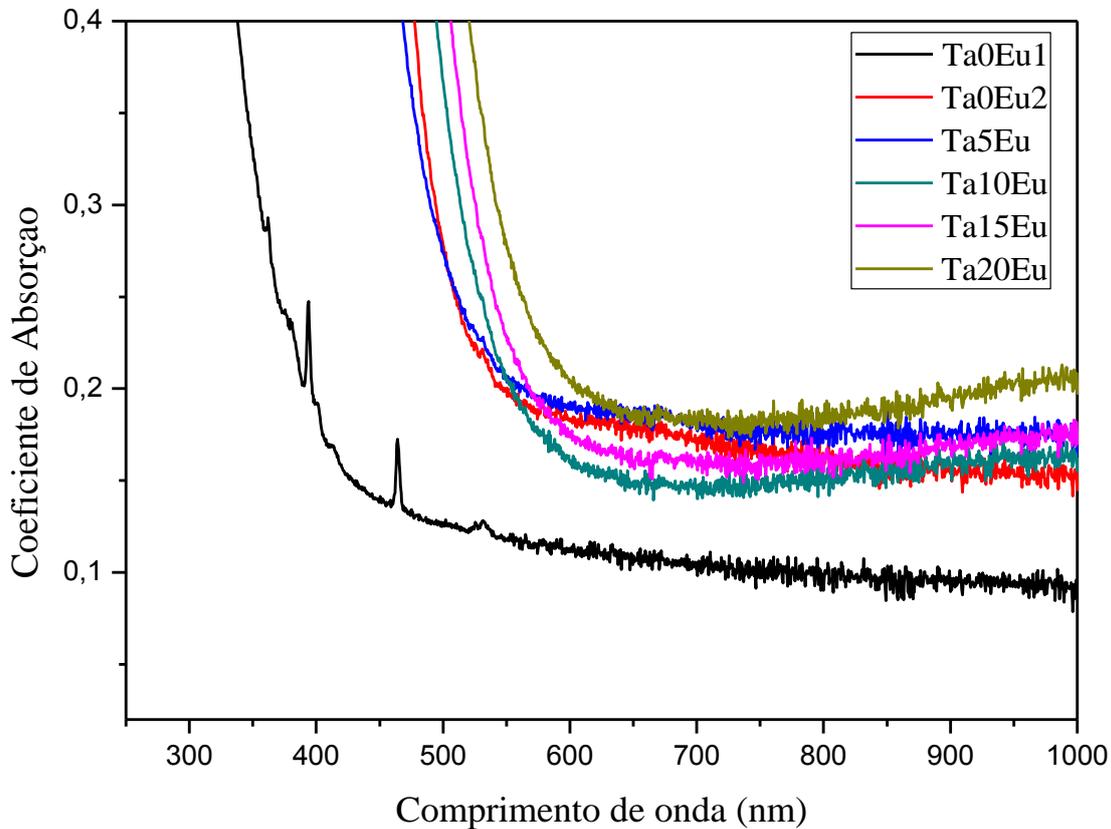
Fonte: AQUINO, F.T. 2013 (Adaptado)

Começando a atribuição das bandas de absorção, temos a presença de uma banda em 980nm é devida à transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} na matriz vítrea, esta é atribuída ao Yb^{3+} que apresenta apenas um nível eletrônico excitado resultante de transições internas f-f, essa banda é a única devida ao íon itérbio trivalente. Porém o Er^{3+} pode apresentar também uma absorção nesse mesmo comprimento de onda devido à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$, só que a seção de choque dessa transição é relativamente baixa em comparação com a transição ocorrendo no Yb^{3+} e tem pouca contribuição na banda experimental observada. O espectro apresenta ainda bandas de absorção centradas em 800nm atribuída à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Er^{3+} , em 660nm atribuída à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ do Er^{3+} e em 525nm atribuída à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Nas amostras Ta5EY, Ta10EY e Ta15EY que apresentam maior transparência no UV, é possível ainda observar bandas de absorção fracas em 486nm e 449nm atribuídas às transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$. Outras transições eletrônicas das camadas f-f internas do Er^{3+} do estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ para os níveis excitados de maior energia não são observadas experimentalmente, pois estas podem estar sendo absorvidas pela matriz vítrea na região do ultravioleta e porque também possuem energias de transições superiores à energia de bandgap dos vidros. Cabe ressaltar que a ressonância entre os níveis ${}^7F_{5/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ dos íons de Yb^{3+} e Er^{3+} é exatamente a razão do uso do Yb^{3+} como sensibilizador. O itérbio possui uma alta seção de choque relacionada ao nível ${}^7F_{5/2}$, enquanto o nível ${}^4I_{11/2}$ apresenta baixa seção de choque. A seção de choque está relacionada com a capacidade do nível eletrônico de absorver a radiação de excitação para promover inversão de população e emissão radiativa eficiente por relaxação radiativa. O mecanismo esperado é a absorção da radiação de excitação em 980nm pelo Yb^{3+} com subsequente transferência de energia para o íon Er^{3+} para popular eficientemente o nível ${}^4I_{11/2}$. Em seguida, o nível ${}^4I_{11/2}$ relaxa não radiativamente para o nível ${}^4I_{13/2}$, o qual promove a emissão desejada em 1,5 μm pela relaxação radiativa até o nível ${}^4I_{15/2}$. Esse estudo de emissão do Er^{3+} em 1,5 μm está detalhada na seção 5.5.2.

A observação dos espectros de absorção na Figura 13 permitem ainda identificar um deslocamento da borda de absorção na região do UV-visível-NIR para as amostras Ta0EY e Ta20EY. Esse deslocamento é da ordem de 60nm para maiores comprimentos de onda em relação às demais amostras codopadas Ta5EY, Ta10EY e Ta15EY e resulta em absorção dessas amostras na região do visível (440nm), justificando a coloração amarelada observada após preparação das amostras (Tabela 4). Esse fenômeno, mais nítido nas amostras dopadas

com Eu^{3+} , será discutido mais detalhadamente à seguir na seção de análise dos espectros de absorção das amostras dopadas com Eu^{3+} .

Figura 15- Espectros de absorção na região do UV-Vis- NIR das amostras dopadas com Eu^{3+} .



Fonte: Do Autor.

A Figura 15 apresenta os espectros de absorção no UV-visível-NIR das amostras dopadas com Eu^{3+} . No caso da amostra Ta0Eu, esta foi sintetizada em duas temperaturas diferentes de fusão. A amostra Ta0Eu1 foi fundida durante 1 hora a 1350°C e a amostra Ta0Eu2 durante 1 hora a 1600°C . Esse procedimento teve como intuito avaliar a influência dos parâmetros de síntese na cor final das amostras, uma vez que suspeitou-se durante a etapa de síntese uma correlação entre temperatura e tempo de fusão e coloração final dos vidros. As demais amostras dopadas com Eu^{3+} foram sintetizadas por fusão durante 1 hora a 1600°C . Primeiramente o espectro da amostra Ta0Eu1 que apresenta maior transparência no UV em relação às demais amostras apresenta diversas bandas finas e pouco intensas de absorção e atribuídas às transições eletrônicas intraconfiguracionais f-f dos íons Eu^{3+} conforme descrito abaixo:

- Banda em 531nm referente a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$
- Banda em 464nm referente a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$
- Banda em 394nm referente a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$
- Banda em 362nm referente a ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$

A baixa intensidade dessas bandas de absorção está de acordo com a Regra de Laporte que proíbe transições eletrônicas entre estados de mesma paridade. A regra é parcialmente relaxada pela influência do campo cristalino, resultando na observação dessas bandas fracas.

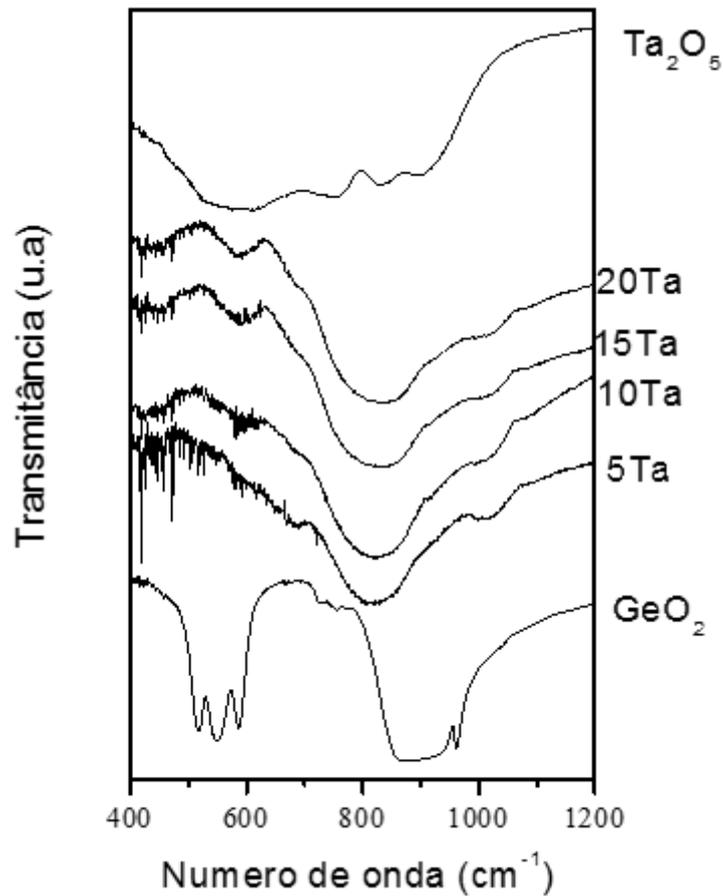
A comparação dos espectros de absorção das amostras Ta0Eu sintetizadas a 1350°C e 1600°C evidencia claramente a influência da temperatura de fusão na coloração final dos vidros sendo que temperaturas de fusão maiores promovem maiores absorções com deslocamento do limite de transmitância para o visível. No caso das duas amostras analisadas, o deslocamento é da ordem de 140nm com forte absorção da amostra Ta0Eu2 na região do visível até 500nm, justificando a intensa coloração amarela observada na etapa de síntese. A origem desse fenômeno não foi identificada com clareza, mas pode estar relacionada com possível perda parcial de material durante a fusão. De fato, medidas de termogravimetria desses vidros mostraram um início de perda de massa acima de 1400°C. Suspeita-se a possibilidade de perda de oxigênio em altas temperaturas resultando em defeitos de tipo Schottky que seriam vacâncias de oxigênio na rede vítrea formada. Esses defeitos atuam como centros de cor, absorvendo a luz visível abaixo de 500nm. Outro efeito da formação de vacâncias de oxigênio pode estar relacionado com a redução dos átomos de Ta⁵⁺ para manter a neutralidade elétrica. A presença de tântalo com número de oxidação diferente de +5 pode resultar em absorção no visível devido às transições d-d do metal de transição. Esses efeitos de perda de oxigênio em altas temperaturas resultando em redução de íons metálicos no banho líquido já foram reportados na literatura [37].

Finalmente, a Figura 14 permite comparar os espectros de absorção das amostras sintetizadas a 1600°C em função do teor em Ta₂O₅. É possível observar o deslocamento do limite de transmissão no UV-visível-NIR para maiores comprimentos de onda nas amostras mais concentradas em óxido de tântalo. O deslocamento é da ordem de 50nm entre as amostras Ta0Eu2 e Ta20Eu. Esse fenômeno pode ser atribuído à diminuição do valor de bandgap do vidro com aumento do teor de Ta₂O₅ e pode ser relacionado ao aumento de covalência do sistema.

5.2.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras da série 2 entre 400cm^{-1} e 1200cm^{-1} estão apresentados na Figura 16. Os espectros referentes à série 1 são similares e seguem a mesma interpretação.

Figura 16- Espectro de absorção no infravermelho das amostras da série 2.



Fonte: Do Autor.

A banda intensa presente no espectro do GeO₂ centrada em 900cm^{-1} foi amplamente descrita na literatura como sendo relativa as vibrações dos fragmentos Ge-O-Ge constituintes da rede covalente germanato entre tetraedros Q⁴ (GeO₄ com 4 ligações Ge-O-Ge), tanto na

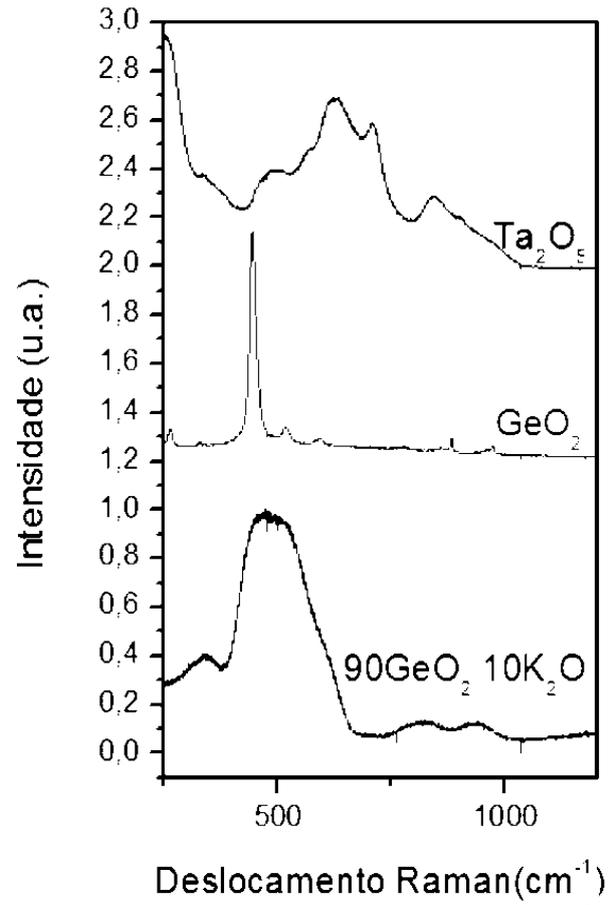
forma cristalina como amorfa. Todas as composições vítreas apresentam uma banda larga centrada em 800cm^{-1} , sendo provavelmente constituída de diversas bandas elementares. Esse deslocamento da banda referente às ligações Ge-O-Ge se deve à ruptura da rede covalente pelo modificador K_2O com formação de tetraedros germanatos Q^3 e Q^2 . Essa observação confirma o efeito de modificador de rede do K_2O resultando em rede mista constituída de tetraedros GeO_4 com número variável de ligações Ge-O terminais. Outra observação importante nos espectros infravermelho é o alargamento da banda principal em 800cm^{-1} com o aumento do teor de Ta_2O_5 . Esse comportamento sugere uma modificação ao redor dos tetraedros GeO_4 com maior desordem e maior número de sítios responsáveis do alargamento da banda. Essa tendência está de acordo com a hipótese de inserção do tântalo nas cadeias germanatos resultando em ligações Ge-O-Ta.

Finalmente, as amostras 15Ta e 20Ta apresentam uma banda centrada em 590cm^{-1} presente também no Ta_2O_5 cristalino. Essa banda é devida no Ta_2O_5 cristalino às vibrações de deformação dos octaedros TaO_6 , sugerindo esse mesmo número de coordenação do Ta nos vidros obtidos.

5.2.5 Espectroscopia Raman

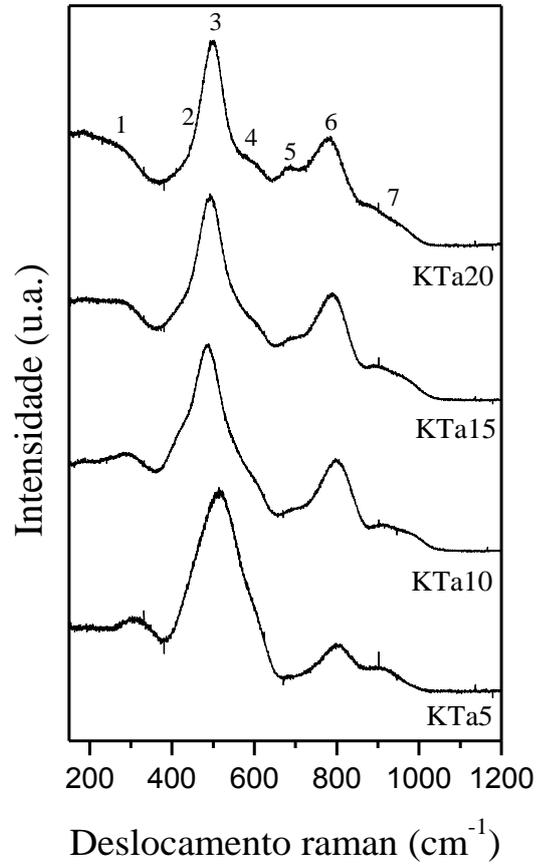
Os espectros Raman dos vidros obtidos nas duas séries descritas anteriormente no sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ estão apresentados nas figuras 18 e 19, assim como o espectro das amostras cristalinas apresentada na figura 17. Os espectros apresentam várias bandas Raman entre 200 e 1200 cm^{-1} relativas às ligações químicas presentes na rede vítrea assim como aos grupos moleculares formados pelos átomos formadores, modificadores e intermediários. A figura 20 apresenta uma deconvolução do espectro referente à amostra $70\text{GeO}_2\text{-}20\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$. Essa deconvolução permite determinar a presença de sete bandas Raman principais presentes em todos os espectros com intensidades relativas variáveis.

Figura 17- Espectros de Espalhamento Raman dos padrões cristalinos



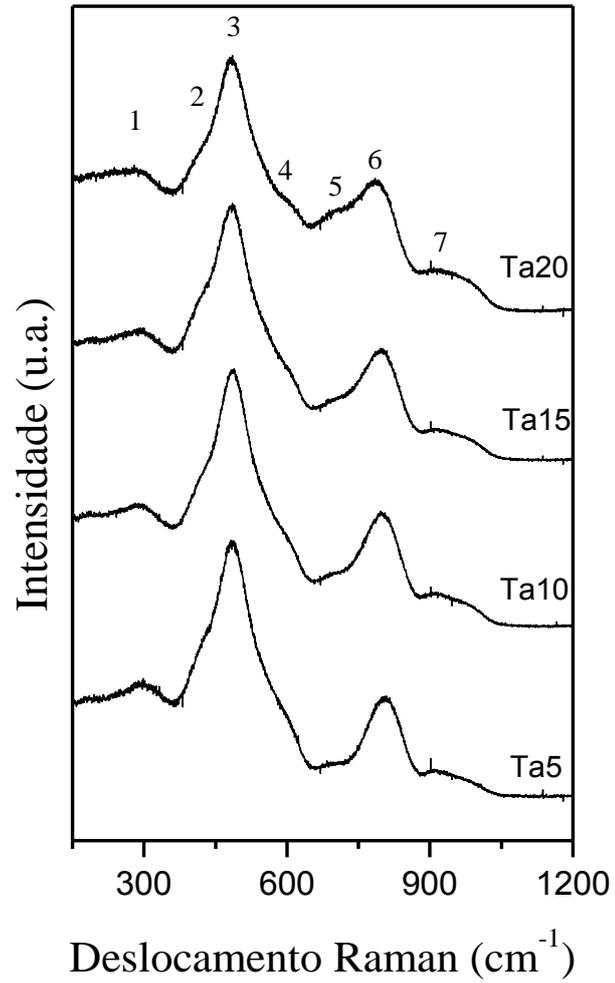
Fonte: Do Autor.

Figura 18- Espectros de espalhamento RAMAN das amostras da série 1.



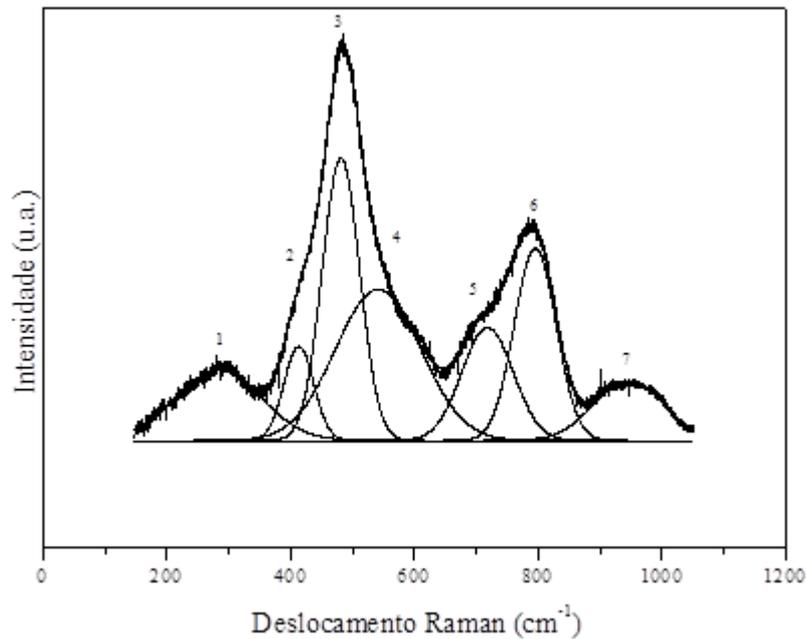
Fonte: Do Autor.

Figura 19- Espectros de espalhamento RAMAN das amostras da série 2.



Fonte: Do Autor.

Figura 20- Deconvolução referente a amostra 70%GeO₂-20%Ta₂O₅-10%K₂O.



Fonte: Do Autor.

A tabela 7 abaixo apresenta a atribuição das bandas numeradas de 1 a 7 conforme detalhado nas figuras 17, 18 e 19, assim como a literatura utilizada para essas atribuições:

Tabela 7- Atribuição das bandas observadas nos espectros RAMAN.

| Banda | Número | de Atribuição | Referências |
|-------|---------|--|-------------|
| onda | | | |
| 1 | 250-300 | Deformação das ligações O-Ta-O em octaedros TaO ₆ | [38] |
| 2 | 390-430 | Estiramento simétrico das ligações Ge-O em anéis de 4 tetraedros de GeO ₄ | [39] |
| 3 | 480-510 | Estiramento simétrico das ligações Ge-O em anéis de 3 tetraedros de GeO ₄ | [39] |
| 4 | 590-610 | Estiramento das ligações Ge-O em octaedros GeO ₆ | [39,40] |
| 5 | 680-700 | Estiramento das ligações Ge-O-Ta | [41,42] |
| 6 | 788-862 | Estiramento simétrico das ligações Ge-O terminais em tetraedros Q ² | [42] |
| 7 | 900-920 | Estiramento antisimétrico das ligações Ge-O terminais em tetraedros Q ² | [42] |

Fonte: Do Autor.

Tetraedro Q^2 : tetraedro GeO_4 com duas ligações Ge-O terminais (Ge-O) e duas ligações Ge-O em ponte (Ge-O-Ge).

Na série de amostras vítreas com concentração fixa de 10% de K_2O , os espectros são muito similares, sugerindo que não há mudança drástica da estrutura da rede vítrea com o aumento da concentração de Ta_2O_5 . Esse resultado sugere que o óxido de tântalo não quebra a rede covalente do germanato, mas, provavelmente, é incorporado nessa rede, atuando, portanto como intermediários de rede e não como modificador. As principais bandas Raman permitem elaborar um modelo estrutural com uma rede covalente de tetraedros GeO_4 formando anéis de 4 e 3 membros (Bandas 2 e 3). Como já reportado na literatura, a proporção de anéis de 4 e 3 membros depende da concentração de modificador alcalino. Como nessa série, a concentração de K_2O é fixa, pode-se supor que a proporção desses anéis é constante, explicando a similaridade da banda centrada em 484 cm^{-1} . Esses anéis são compostos maioritariamente por tetraedros GeO_4 possuindo 2 ligações Ge-O terminais e 2 ligações Ge-O-Ge chamados Q^2 , formados por quebra da rede covalente devido à incorporação do modificador K_2O (Bandas 6 e 7). Conforme atribuição da banda centrada em 600 cm^{-1} , a rede contém ainda algumas unidades octaédricas GeO_6 . Essa mudança de número de coordenação do Ge com adição de alcalino é conhecida e reportada na literatura como “anomalia do germânio” (Banda 4). Os compostos à base de Ta_2O_5 são conhecidos por apresentar uma banda larga em torno de 300 cm^{-1} atribuída a vibrações de deformação O-Ta-O em octaedros TaO_6 , sugerindo também que o Ta é octaédrico nas amostras vítreas preparadas. Finalmente, a banda 5 centrada em 690 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de ligações Ge-O-Ta baseado nas vibrações de ligações Ge-O-Ge (860 cm^{-1}) e Ta-O-Ta (500 cm^{-1}) reportados na literatura. Essa hipótese de inserção do Ta na rede covalente Ge-O-Ge resultando em cadeias do tipo Ge-O-Ta-O-Ge é apoiada pela observação do deslocamento do máximo da banda 6 para menores números de onda com o aumento da concentração de Ta_2O_5 . Essa banda foi atribuída às vibrações em tetraedros Q^2 presentes na rede. O deslocamento para menores comprimentos de onda pode ser explicado por uma variação na vizinhança desse tetraedro e presença de átomos com massa atômica maior, o que corrobora a proposta de incorporação de Ta entre os tetraedros GeO_4 .

Na série com concentração variável de K_2O , os resultados e interpretações são muito similares. As principais diferenças observadas se referem à variação da razão de intensidade

entre as bandas 2 e 3 assim como aumento da intensidade da banda 6. Esse comportamento corrobora as atribuições realizadas na outra série, uma vez que as variações observadas seriam esperadas pelo aumento de modificador K_2O . De fato, os tetraedros Q^2 são formados pela quebra de ligações covalentes entre tetraedros Q^4 presentes no GeO_2 , o que sugere que a quantidade de Q^2 deve aumentar com a concentração de K_2O . Em relação às bandas 2 e 3, a proporção de anéis de 3 e 4 membros já foi descrita na literatura como dependente da concentração de modificador alcalino.

5.3 ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO

Após a análise das propriedades térmicas investigadas por DSC, observou-se que, entre as composições vítreas contendo óxido de tântalo, apenas as amostras Ta15EY e Ta20EY apresentam picos de cristalização. Portanto, para fins de se investigar e identificar as fases cristalinas formadas nas amostras com a adição de Ta_2O_5 na estrutura foram aplicados tratamentos térmicos nessas composições em temperaturas específicas e os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X.

Foram utilizados pequenos pedaços das amostras vítreas iniciais que foram tratados nas temperaturas definidas em uma tampa de platina como exemplificado na Figura 21. Para as duas amostras, foram realizados três tratamentos térmicos diferentes com o intuito de avaliar o comportamento de cristalização como descrito a seguir.

A amostra contendo 15% de Ta_2O_5 foi tratada primeiramente na temperatura de $870^\circ C$ até a amostra mudar de aspecto e apresentar aparência turva e esbranquiçada indicando a precipitação de fase cristalina. Esta temperatura situa-se $30^\circ C$ abaixo do início de cristalização T_x observado na curva DSC, figura 22. O tempo necessário para que a amostra apresentasse visualmente um aspecto turvo e não transparente foi de 1h. A segunda temperatura de tratamento foi de $940^\circ C$ que corresponde ao máximo do pico de cristalização observado pela curva DSC. O tratamento foi realizado por 5min para identificação da fase responsável do pico observado. Finalmente, foi realizado um tratamento térmico em $1020^\circ C$ durante 1 hora, temperatura acima do pico de cristalização observado por DSC para promover a cristalização completa da fase observada pela curva DSC. Os difratogramas de raios X das

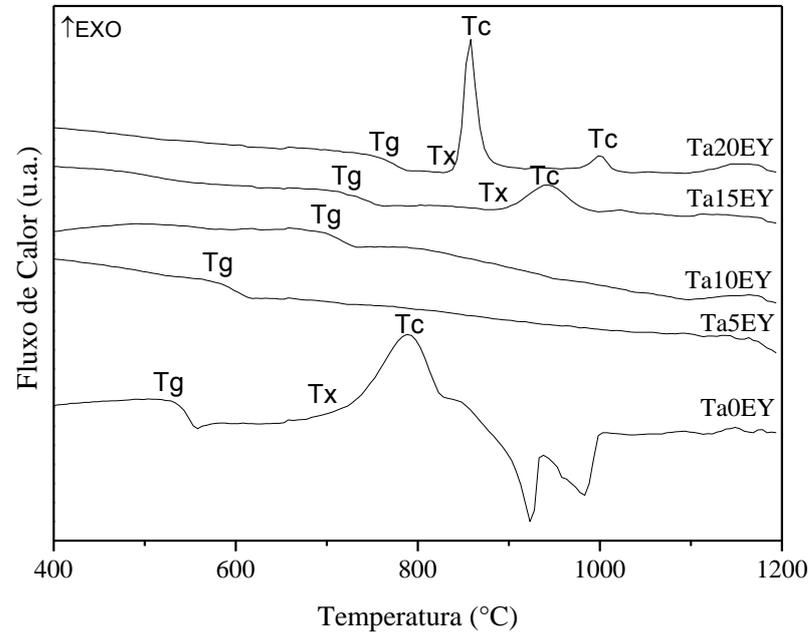
amostras após tratamento estão apresentados na Figura 23 em conjunto com o padrão de difração do óxido de tântalo ortorrômbico (ficha 1-455 da base ICSD). Primeiramente, o tratamento efetuado em maior temperatura de 1020°C acima do pico de cristalização observado resultou na obtenção de uma amostra altamente cristalina com picos intensos e bem definidos que podem ser atribuídos à precipitação do óxido de tântalo ortorrômbico. Esse dado sugere que o pico observado nas curvas DSC é devido à precipitação dessa fase cristalina à partir do vidro precursor de composição Ta15EY. Esse resultado é de grande importância porque revela a possibilidade de precipitação preferencial de óxido de tântalo por separação de fase da matriz vítrea precursora. Curiosamente, o tratamento efetuado em 940°C durante 5min que corresponde ao máximo do pico de cristalização observado na curva DSC resultou em uma amostra apresentando apenas o halo de difração característico de material amorfo. Por outro lado, o tratamento efetuado em temperatura mais baixa de 870°C, porém com tempo maior de 1 hora, resultou em amostra apresentando o halo de difração característico de material amorfo, mas com um pico de difração pouco intenso centrado em 22° correspondente ao pico de maior intensidade do óxido de tântalo ortorrômbico, caracterizando a obtenção de uma vitrocerâmica contendo Ta₂O₅ cristalino. Esse comportamento pode ser atribuído à alta viscosidade do vidro observada durante a etapa de síntese, sugerindo uma variação pequena de viscosidade com aumento da temperatura, sendo, portanto o tempo de tratamento um fator mais determinante para difusão dos átomos e cristalização que a temperatura aplicada.

Figura 21- Amostra Ta15EY após tratamento térmico.



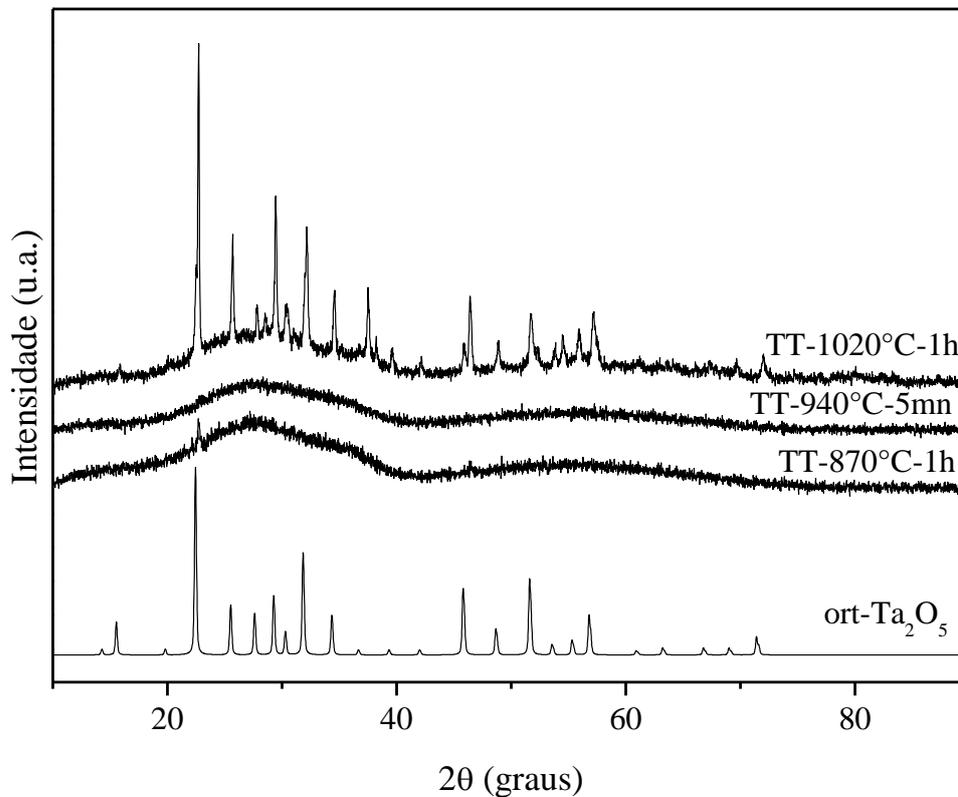
Fonte: Do Autor.

Figura 22- DSC das amostras para conferir os picos de cristalização



Fonte: Do Autor.

Figura 23- Difratomogramas da amostra Ta15EY com diferentes tratamentos térmicos e do padrão cristalino de óxido de tântalo ortorrômbico.

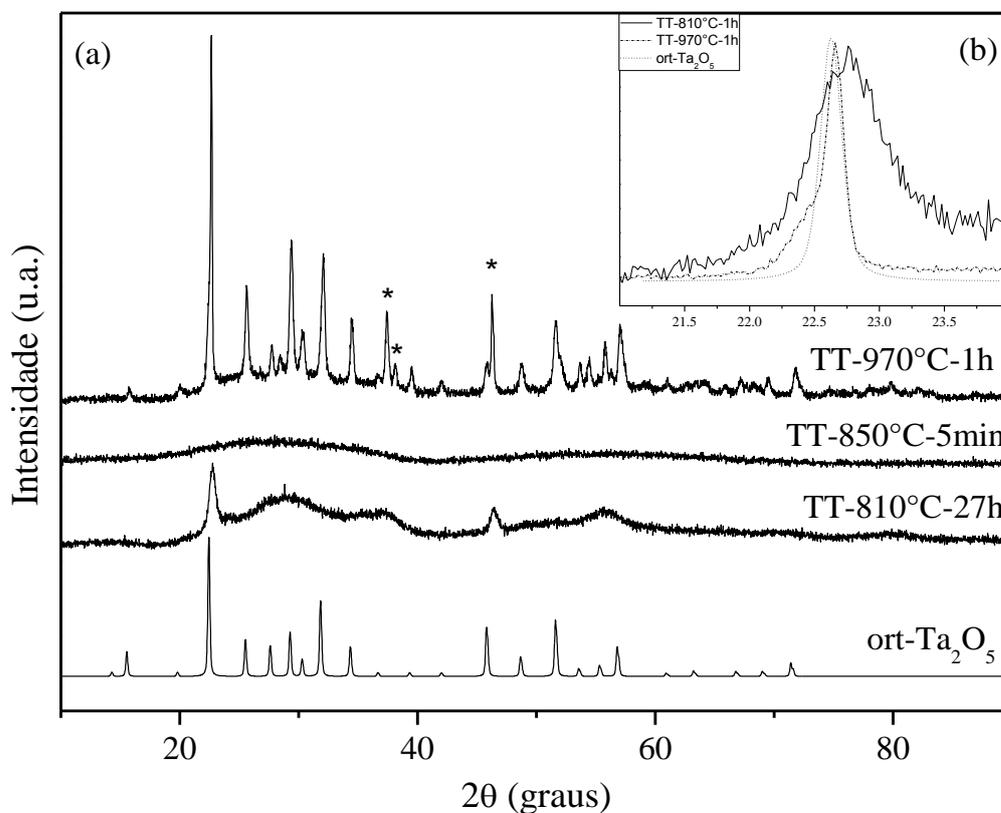


Fonte: Do Autor.

Para a amostra contendo 20% de Ta₂O₅ (Ta20EY), o procedimento foi o mesmo levando em consideração as suas temperaturas características determinadas pelas curvas DSC. No caso da amostra Ta20EY, a curva DSC evidencia dois eventos exotérmicos centrados em 855°C e 1000°C, o primeiro sendo bastante intenso e o segundo de menor intensidade. A princípio, os eventos podem ser atribuídos à fenômenos de cristalização, sugerindo a precipitação sequencial de duas fases cristalinas. Entretanto, outros eventos são possíveis como principalmente polimorfismo de fase cristalina no caso do segundo evento. Os tratamentos térmicos foram definidos com o intuito de identificar e atribuir os eventos observados. Primeiramente a amostra passou por tratamento na temperatura de 810°C até mudança de aspecto visual e perda da transparência, sendo necessário um tempo de tratamento de 27h. Essa temperatura de tratamento está 30°C abaixo da temperatura de início de cristalização observada pela curva DSC e teve por objetivo promover apenas a precipitação da fase cristalina observada no primeiro pico, caso esse evento for de cristalização. O segundo tratamento foi realizado durante 5min a 850°C que corresponde ao máximo do primeiro pico

de cristalização observado e teve por objetivo uma cristalização rápida da primeira fase sem interferência ou início do segundo evento. Finalmente, um último tratamento foi realizado a 970°C durante 1 hora para induzir o segundo evento exotérmico observado. Os difratogramas obtidos para todas as amostras tratadas estão apresentados na Figura 24 em conjunto com o padrão de difração do óxido de tântalo ortorrômbico (ficha 1-455 da base ICSD).

Figura 24- (a) Difratogramas da amostra Ta2O5 com diferentes tratamentos térmicos e do padrão cristalino de óxido de tântalo ortorrômbico,
(b) pico de difração principal em 22°.



Fonte: Do Autor.

Novamente, observa-se que o tratamento em menor temperatura por maior tempo (810°C por 27 horas) foi mais eficiente para precipitação de fase cristalina que o tratamento no pico de cristalização por tempo reduzido (850°C por 5min). Novamente, esse comportamento pode ser atribuído à alta viscosidade e pequena variação dessa propriedade com a temperatura, sendo, portanto o tempo de tratamento mais determinante que a temperatura para permitir a difusão iônica e rearranjo permitindo a cristalização. A amostra

tratada a 810°C durante 27 horas apresenta um perfil de difração de raios X interessante e promissor porque exibe um halo de difração característico de material não cristalino, mas também 2 picos de cristalização centrados em 22,76° e 46,4° indicando a presença de fase cristalina. A posição dos picos de difração permitiu determinar a fase cristalina como sendo novamente óxido de tântalo ortorrômbico (ficha 1-455). Além disso, pode-se observar que os picos de difração nessa amostra apresentam-se alargados em relação aos picos da mesma fase em amostras com maior cristalinidade conforme detalhado na Figura 24b. O alargamento desses picos pode ser relacionado com tamanho dos cristalitos formados, visto que na escala nanométrica (geralmente inferior a 80-100nm), a largura a meia altura dos picos de difração varia de maneira inversamente proporcional ao diâmetro dos cristalitos formados sendo essa relação conhecido como equação de Scherrer:

$$t = \frac{(0,9.L)}{(B.\cos T)} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

t= diâmetro médio dos cristalitos em nm

L= comprimento de onda dos raios X utilizados (0,15405nm)

B= largura a meia altura em radian

T= ângulo de difração do pico considerado

Foi analisado o pico de maior intensidade centrado em $2\theta = 22,76^\circ$ para aplicar essa relação e avaliar o tamanho médio dos cristalitos presentes nessa amostra, sendo que foi calculado um diâmetro médio de $t=20\text{nm}$. Como dito anteriormente, esse resultado é promissor porque indica que o tratamento térmico aplicado em 810°C durante 27 horas permitiu a precipitação de cristalitos de óxido de tântalo nanométricos na matriz vítrea. Trabalhos futuros pretendem comparar as propriedades luminescentes dessas vitrocerâmicas obtidas com as propriedades dos vidros precursores.

Finalmente, o tratamento realizado em 970°C durante 1 hora resultou claramente na precipitação do óxido de tântalo ortorrômbico como pode ser observado pela comparação dos difratogramas do óxido de tântalo e da amostra tratada na Figura 24a. Entretanto, outros picos de difração observados na amostra tratada e destacados na Figura 21a com * não puderam ser

atribuídos usando o programa Crystallographica Search Match e base de dados ICSD. Portanto, sugere-se que o segundo pico exotérmico observado em torno de 980°C na curva DSC seja devido à cristalização dessa segunda fase.

5.4 ÍNDICES DE REFRAÇÃO

Os índices de refração das amostras codopadas foram determinados nos comprimentos de onda de 532nm, 632,8nm e 1538nm utilizando a técnica de acoplamento por prisma M-Line. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 8 nos três comprimentos de onda. Primeiramente, observa-se que o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda como já amplamente discutido devido às interações entre a estrutura atômica e a luz incidente. O principal resultado importante é o aumento linear do índice de refração com o teor de Ta₂O₅, comprovando novamente a efetiva inserção do tântalo na matriz vítrea e obtenção de amostras vítreas homogêneas. O aumento do índice de refração do vidro germanato com incorporação de óxido de tântalo era esperado, caso tivesse inserção efetiva dos íons Ta⁵⁺, porque a matriz inicial de germanato de potássio possui índice de refração baixo por ser composto de átomos relativamente leves. Como o índice de refração depende em grande parte da polarizabilidade dos átomos constituintes do material, átomos mais pesados são mais polarizáveis e tendem à aumentar o índice de refração do meio. A título de exemplo, o óxido de tântalo possui índice de refração elevado de 2,15.

Tabela 8- Índices de refração das amostras codopadas.

| Vidro | 543nm | 632,8nm | 1,5nm |
|---------------|--------------|----------------|--------------|
| Ta0EY | 1,6596 | 1,6539 | 1,6336 |
| Ta5EY | 1,6997 | 1,6924 | 1,6687 |
| Ta10EY | 1,7344 | 1,7263 | 1,6994 |
| Ta15EY | 1,7761 | 1,7724 | 1,7349 |
| Ta20EY | 1,8340 | 1,8222 | 1,7878 |

Fonte: Do Autor

Esses resultados são importantes porque as propriedades luminescentes de terras raras dependem em grande parte do índice de refração do meio hospedeiro, o que sugere variações significativas das características luminescentes com a composição.

5.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

5.5.1 Vidros dopados com 0,2% de Eu^{3+}

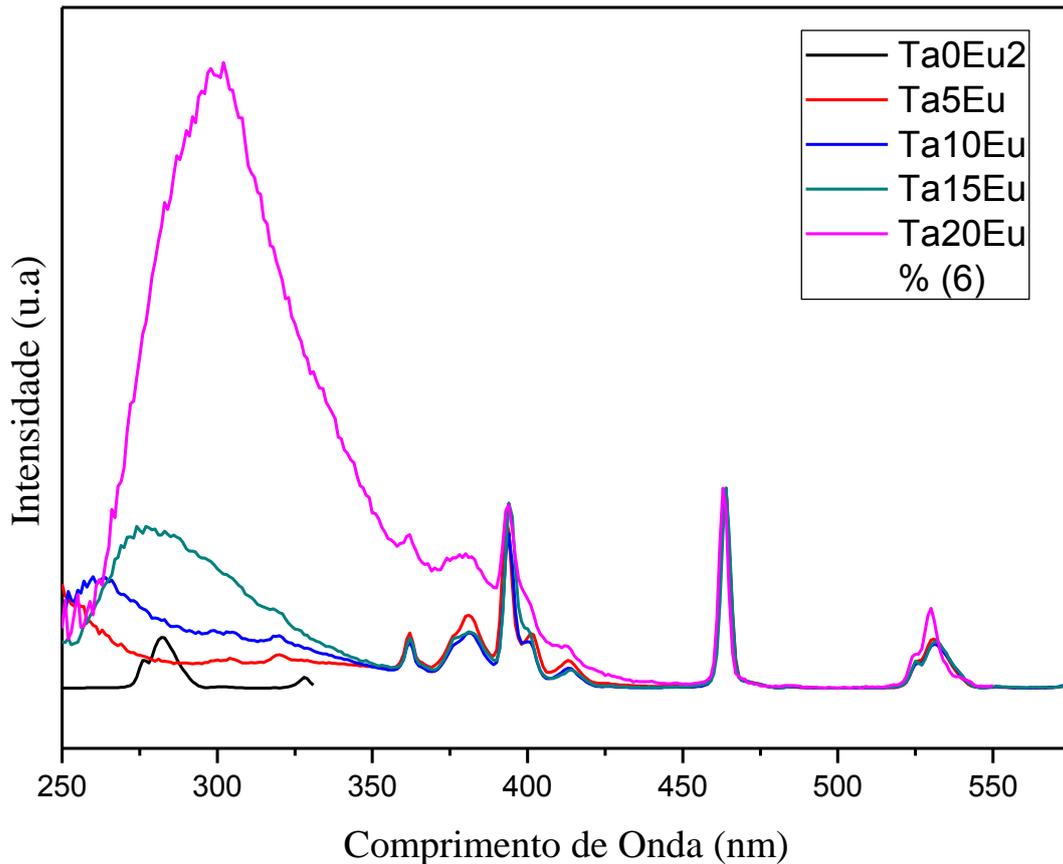
Nas figuras 25 a 27 encontram-se os espectros de excitação e emissão dos vidros ternários dopados com concentração de 0,1 Eu_2O_3 . O Eu^{3+} foi utilizado na composição como sonda estrutural como descrito na seção introdutória para obter informações da vizinhança do íon e das variações no campo cristalino em função da concentração em Ta_2O_5 . A principal informação acessível com os dados de luminescência do Eu^{3+} são as variações de simetria do sítio ocupado pelo íon assim como a variação geral de energia de fônons e índice de refração local.

A Figura 25 apresenta os espectros de excitação entre 250nm e 575nm da emissão em 612nm. Os espectros foram normalizados na banda observada em 463nm para comparação das intensidades relativas. São observadas diversas bandas nos espectros que relatam os comprimentos de onda favoráveis à emissão em 612nm e que podem ser relacionados com a excitação do nível fundamental para diferentes níveis excitados do Eu^{3+} . As principais bandas são observadas em 361nm, 381nm, 394nm, 412nm, 463nm e 530nm e são devidas às transições eletrônicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$.

A principal observação que pode ser feita à partir dos espectros de excitação apresentados é a aparição de uma banda larga centrada em 300nm, cuja intensidade aumenta drasticamente com o aumento de Ta_2O_5 na amostra vítrea. A largura da banda sugere um fenômeno de transferência de carga e pode ser atribuída à absorção da luz UV entre 260nm e 350nm pelas unidades octaédricas TaO_6 com subsequente transferência de carga para os íons Eu^{3+} presentes ao redor dessas unidades, gerando emissão em 612nm [43]. O aumento da banda

está de acordo com o aumento da quantidade de TaO_6 no vidro, como relatado na análise por Raman, e maior probabilidade de presença de TaO_6 ao redor dos íons Eu^{3+} .

Figura 25- Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} com emissão fixada em 612nm.

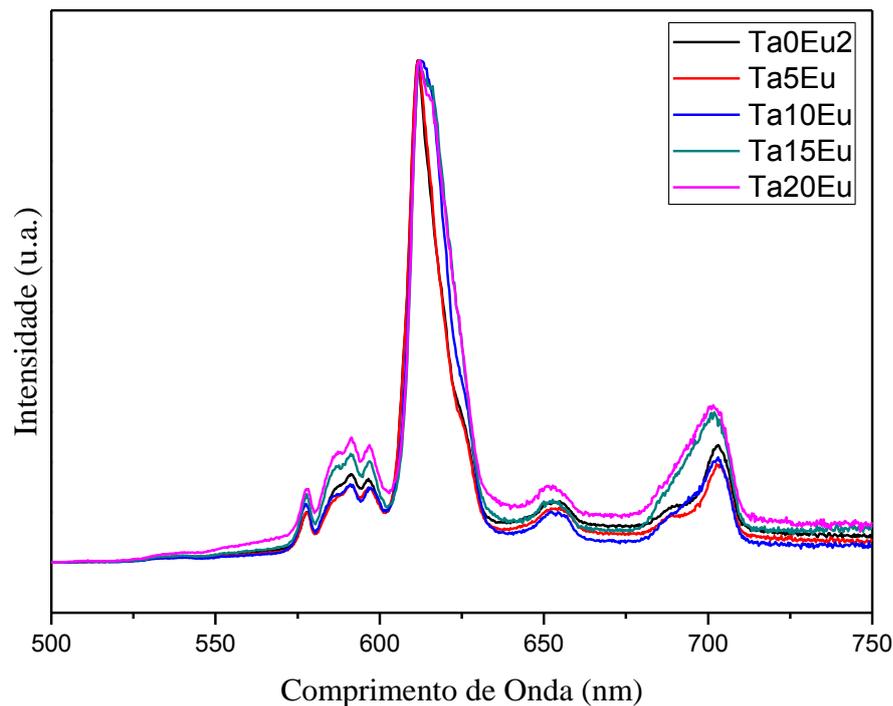


Fonte: Do Autor.

Os espectros de emissão com excitação em 393nm e 464nm estão apresentados nas Figuras 26 e 27 respectivamente. Os espectros foram normalizados na banda de emissão de maior intensidade centrada em 612nm. São observadas bandas de emissão em 577nm relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, 591nm relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, 612nm relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, 652nm relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e 703nm relativa à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$. Como detalhado na parte introdutória, a intensidade da transição radiativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ depende da simetria do sítio do Eu^{3+} , sendo proibida para sítios centro-simétricos e a razão de intensidade entre as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ fornece ainda uma estimativa do grau de simetria do

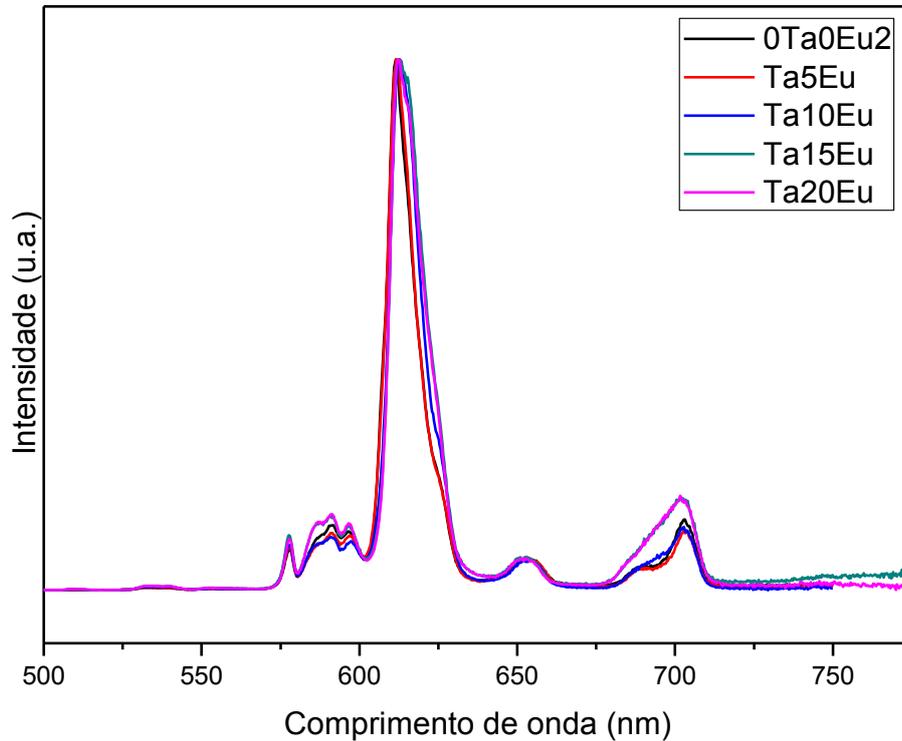
sítio do íon, visto que a primeira transição é de tipo dipolo elétrico e fortemente influenciada pelo campo cristalino (transição hipersensível) enquanto a segunda é de tipo dipolo magnético e praticamente independente da vizinhança do íon. As Figuras 26 e 27 permitem concluir que não há mudança drástica na simetria do íon com o aumento da concentração de Ta₂O₅. Apenas pode ser observado um pequeno aumento da intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ assim como um pequeno aumento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ relativamente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, sugerindo um ligeiro aumento da simetria do sítio ocupado pelo Eu³⁺ com aumento da concentração de óxido de tântalo. Cabe ressaltar que esses resultados não significam que não há mudança da vizinhança do íon, mas apenas não há mudança significativa da simetria do sítio ocupado por ele. De fato, os resultados de fotoluminescência em amostras codopadas com Er³⁺/Yb³⁺ à seguir evidenciam importantes variações nas propriedades de luminescência em função do teor em óxido de tântalo.

Figura 26- Espectros de emissão dos vidros dopados com Eu³⁺ com excitação em 393nm.



Fonte: Do Autor.

Figura 27- Espectros de emissão dos vidros dopados com Eu^{3+} com excitação em 464nm.



Fonte: Do Autor.

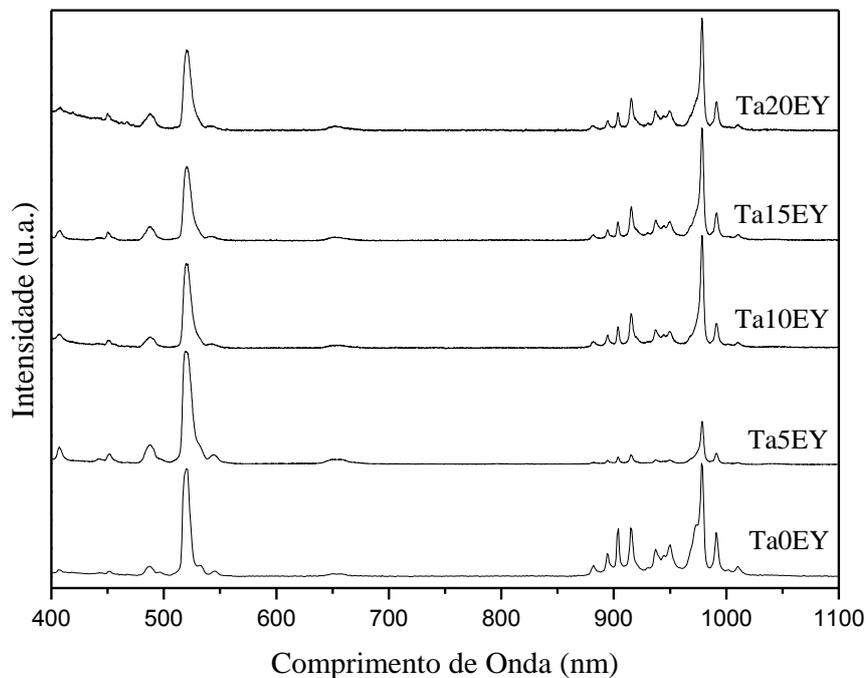
5.5.2 Vidros codopados com 0,2% de Er^{3+} e 1% de Yb^{3+}

Foram realizadas medidas de fotoluminescência nas amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ na região do infravermelho próximo para identificar a influência da composição e principalmente do teor em Ta_2O_5 nessas propriedades. O interesse principal é avaliar a emissão dessas amostras na região de 1550nm para aplicações em telecomunicações. Foram caracterizadas as amostras Ta0EY, Ta5EY, Ta10EY, Ta15EY e Ta20EY. Como descrito na parte experimental, foi ainda preparada uma composição contendo 25% de Ta_2O_5 na serie 1 e codopada com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (amostra Ta25EY). Entretanto, durante o choque térmico do líquido dessa composição para formação vítrea, a parte mais interna da amostra claramente cristalizou (aspecto leitoso e esbranquiçado enquanto o líquido vitrificou na superfície da amostra indicando claramente uma composição no limite do domínio vítreo. Algumas medidas de

luminescência foram realizadas também nessa vitrocerâmica obtida por cristalização não controlada do líquido precursor. Nesse caso, foram realizadas medidas na parte vítrea (Ta25EY-V) e cristalina da amostra (Ta25EY-VC).

A Figura 28 apresenta os espectros de excitação entre 400nm e 1100nm da emissão centrada em 1532nm para as amostras Ta0EY a Ta20EY. Podem ser observadas 5 bandas no visível em 406nm, 451nm, 487nm, 520nm e 652nm devido às transições eletrônicas do nível fundamental $^4I_{15/2}$ para os estados excitados $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$ e $^4F_{9/2}$ do íon Er^{3+} com subsequente emissão em 1532nm. Entre 870nm e 1000nm, são observadas ainda diversas bandas no espectro de excitação resultando em emissão em 1532nm. Nesse caso, tanto os níveis $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} quanto os níveis $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} absorvem nessa região de 970nm e podem originar a emissão a 1532nm. Entretanto, como a seção de choque do nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} é aproximadamente 10 vezes maior essa banda é atribuída a absorção da excitação pelo Yb^{3+} com transferência de energia para o nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} e emissão em 1532nm devido à relaxação radiativa $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. A presença de múltiplas bandas é atribuída à quebra de degenerescência do nível $^4I_{11/2}$ do Er^{3+} pelo campo cristalino, resultando em diversas componentes Stark

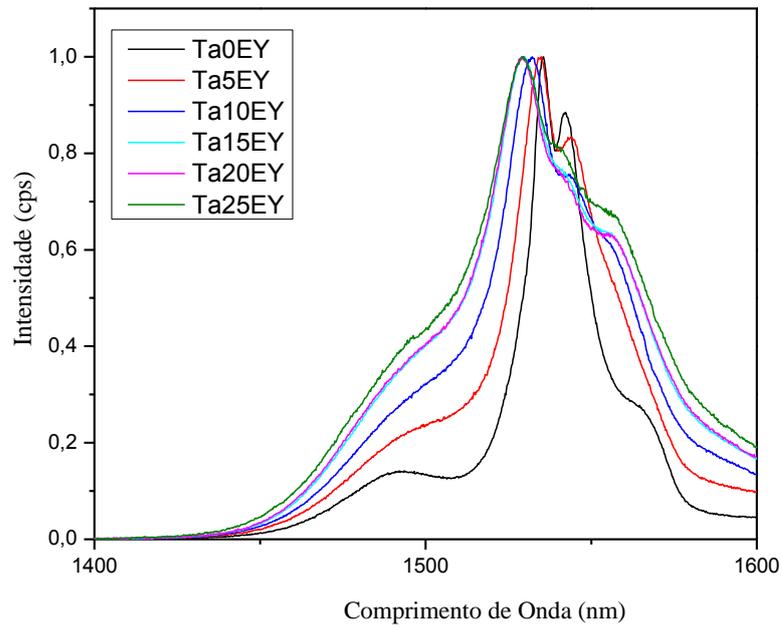
Figura 28- Espectros de excitação dos vidros codopados da emissão em 1532nm.



Fonte: Do Autor.

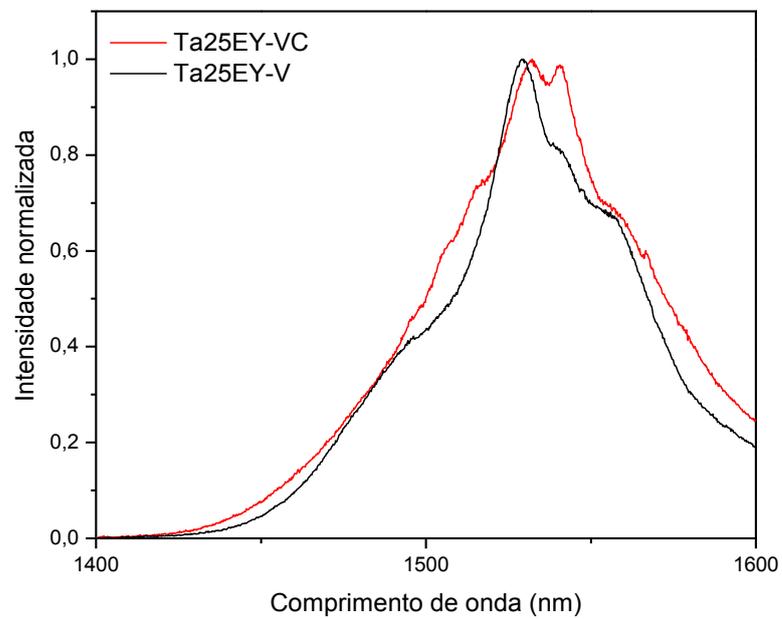
A figura 29 apresenta os espectros de emissão entre 1450nm e 1600nm dos vidros codopados Ta0EY, Ta5EY, Ta10EY, Ta15EY, Ta20EY e Ta25EY-V com excitação em 978nm. Essa emissão, bem conhecida para o Er^{3+} , é referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ e é de grande interesse para a amplificação óptica em sinais de telecomunicações operando nessa região espectral. Cabe ressaltar novamente que o objetivo da codopagem com Yb^{3+} é a absorção da radiação de excitação em 978nm com maior eficiência que a absorção direta do Er^{3+} pelo fato do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} possuir uma seção de choque mais alta que o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . A energia absorvida pelo íon sensibilizador Yb^{3+} é transferida para o íon Er^{3+} para popular o nível $^4\text{I}_{11/2}$ com relaxação não radiativa para o nível emissor $^4\text{I}_{13/2}$ e emissão em 1550nm devido à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. A primeira observação de fundamental importância nesses espectros é o alargamento não homogêneo da banda com aumento do teor em Ta_2O_5 . A tabela 9 apresenta os valores de largura a meia altura da banda para todas as composições, sendo observado um aumento de largura a meia altura de 21nm para a amostra Ta0EY para 54nm para a amostra Ta20EY. A Figura 30 apresenta os mesmos espectros de emissão para a parte vítrea e cristalina da amostra Ta25EY, sendo observado um alargamento ainda maior da banda com valores de 59nm para Ta25EY-V e 72nm para Ta25EY-VC. Esse resultado indica claramente uma mudança estrutural ao redor do íon emissor Er^{3+} com provável maior desordem da estrutura resultando em uma maior distribuição de sítios do Er^{3+} e consequente alargamento não homogêneo da banda.

Figura 29- Espectros de emissão sobrepostos e normalizados dos vidros codopados com excitação em 978nm.



Fonte: Do Autor.

Figura 30- Espectros de emissão sobrepostos e normalizados com excitação em 978nm da parte vítrea e cristalizada da amostra Ta25EY.



Fonte: Do Autor.

Tabela 9- Valores de largura à meia altura da banda de emissão na região de 1535 nm, dos vidros.

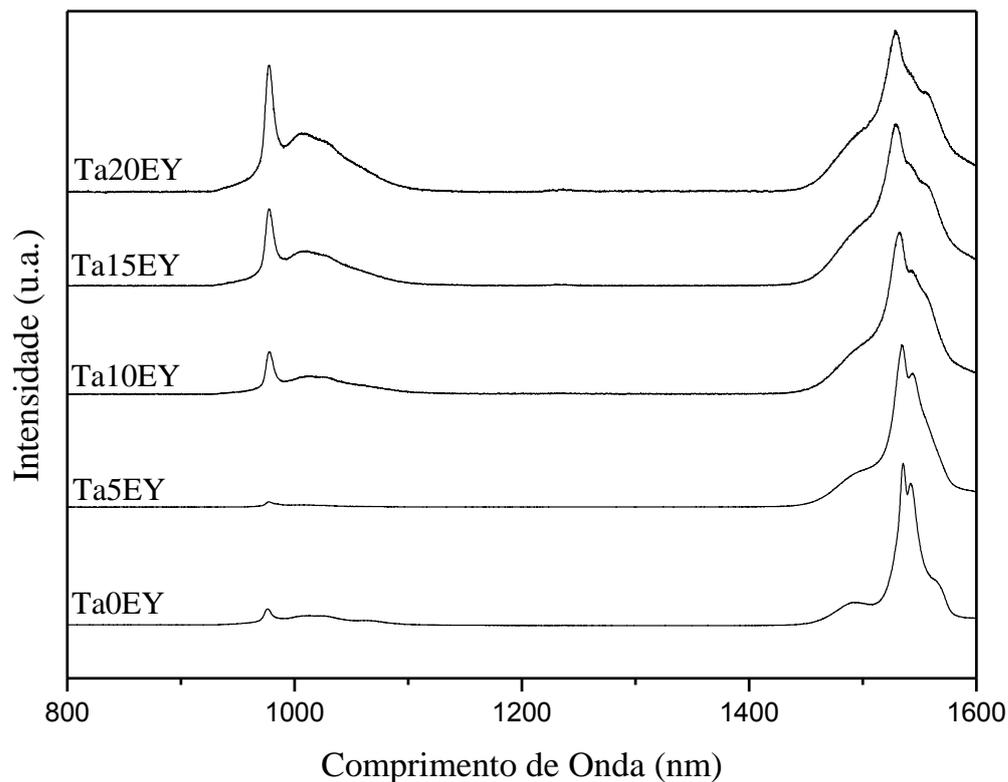
| Amostras | FWHM (nm) ± 1nm (Exc. 978 nm) | Posição central (nm) (Exc. 978 nm) | FWHM (nm) ± 1nm (Exc. 520 nm) | Posição central (nm) (Exc. 520 nm) |
|------------------|--|---|--|---|
| Ta0EY | 21 | 1535 | 21 | 1535 |
| Ta5EY | 34 | 1534 | 34 | 1534 |
| Ta10EY | 44 | 1532 | 44 | 1532 |
| Ta15EY | 54 | 1529 | 54 | 1529 |
| Ta20EY | 54 | 1529 | 53 | 1529 |
| Ta25EY-V | 59 | 1529 | - | - |
| Ta25EY-VC | 72 | 1531 | - | - |

Fonte: Do Autor.

Os resultados de largura de banda em função da composição são de fundamental importância visto que a quantidade de canais de comunicação que podem ser amplificados depende da largura da banda de emissão do Er^{3+} nessa região espectral de $1,5\mu\text{m}$. Portanto, esses vidros germanatos contendo maiores concentrações de óxido de tântalo aparecem como materiais promissores para serem utilizados na forma de fibras para amplificadores ópticos devido às propriedades luminescentes descritas acima assim como alta estabilidade térmica, compatibilidade de fibras germanatos com fibras de sílica para as conexões ópticas entre a fibra transmissora e a fibra amplificadora e relativa baixa energia de fônons do vidro germanato. Os resultados preliminares obtidos experimentalmente na parte vítrea e cristalina da amostra Ta25EY são ainda mais promissores visto que aparece claramente que o Er^{3+} apresenta uma banda mais larga em ambiente cristalino. Cabe ressaltar que resultados similares foram observados em amostras cristalinas de Ta_2O_5 dopadas com Er^{3+} com largura

de banda de emissão da ordem de 92nm [36]. Entretanto, esses resultados foram obtidos em amostras cristalinas na forma de pó, o que inviabiliza sua utilização com amplificador óptico na forma de fibra. Como dito anteriormente, a obtenção da vitrocerâmica Ta25EY não foi realizada através de cristalização controlada, sendo esses resultados preliminares. Entretanto, as caracterizações por difração de raios X apresentadas na seção 5.2.1 mostraram que a amostra Ta25EY apresenta cristalização preferencial de Ta₂O₅ ortorrômbico, sendo, portanto essa fase considerada presente na amostra. Foi ainda demonstrado pelo estudo de cristalização (seção 5.3) a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo a fase cristalina de óxido de tântalo na escala nanométrica. Portanto, o conjunto desses resultados indica a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo Ta₂O₅ ortorrômbico nanométrico e dopado com Er³⁺. Esses materiais devem apresentar largura de banda de emissão da mesma ordem que observado em pós de Ta₂O₅, mas com possível conformação na forma de fibras.

Figura 31- Espectros de emissão das amostras codopadas com excitação em 520nm.



Fonte: Do Autor.

A Figura 31 apresenta os espectros de emissão entre 800nm e 1600nm das amostras codopadas por excitação em 520nm. Nesse caso, a excitação em 520nm resulta na excitação

do nível ${}^2H_{11/2}$ do Er^{3+} . São observadas duas emissões centradas em 980nm e 1530nm. Os espectros foram normalizados na banda de emissão mais intensa em 1532nm para comparação das intensidades relativas. A emissão em 1532nm é novamente atribuída à transição eletrônica ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} . A emissão centrada em 980nm é atribuída à transição eletrônica ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} . De fato, essa emissão não pode ser atribuída à transição ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} , visto que a excitação do nível ${}^4I_{11/2}$ em amostras monodopadas com Er^{3+} levam à relaxação não radiativa para o nível ${}^4I_{13/2}$ e não emissão devido à proximidade energética dos dois níveis. Portanto, o mecanismo proposto é a excitação do nível ${}^2H_{11/2}$ do Er^{3+} por excitação em 520nm com sucessivas relaxações para o nível ${}^4I_{11/2}$. Em seguida, ocorre uma transferência de energia para o nível excitado ${}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} e relaxação radiativa para o nível fundamental, levando à emissão em 980nm. A Figura 31 permite observar um aumento relativo da emissão em 980nm com aumento do teor de Ta_2O_5 no vidro. Esse resultado sugere que nas amostras mais concentradas, o processo de transferência de energia entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} é mais eficiente, levando à uma maior emissão em 980nm. Esse comportamento pode ser entendido pela menor energia de fônons das amostras mais concentradas em Ta_2O_5 , levando à menores absorções da matriz vítrea e menor desativação do nível ${}^4I_{11/2}$ do Er^{3+} . Esse resultado também é importante para as aplicações almejadas porque significa a maior eficiência da codopagem com Yb^{3+} nas amostras com maior teor de óxido de tântalo, levando à uma maior intensidade de emissão em $1,5\mu m$.

Finalmente, a Figura 32 apresenta os decaimentos radiativos da emissão em 1532nm por excitação em 520nm e a tabela 10 os valores de tempos de vida determinados experimentalmente. Os tempos de vida foram obtidos de duas maneiras diferentes. O tempo de vida $\tau_{1/e}$ representa o tempo de decaimento da intensidade de 1 para $1/e$. O outro valor de tempo de vida foi calculado ajustando a curva de decaimento com exponencial de primeira ordem do tipo:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Equação 4}$$

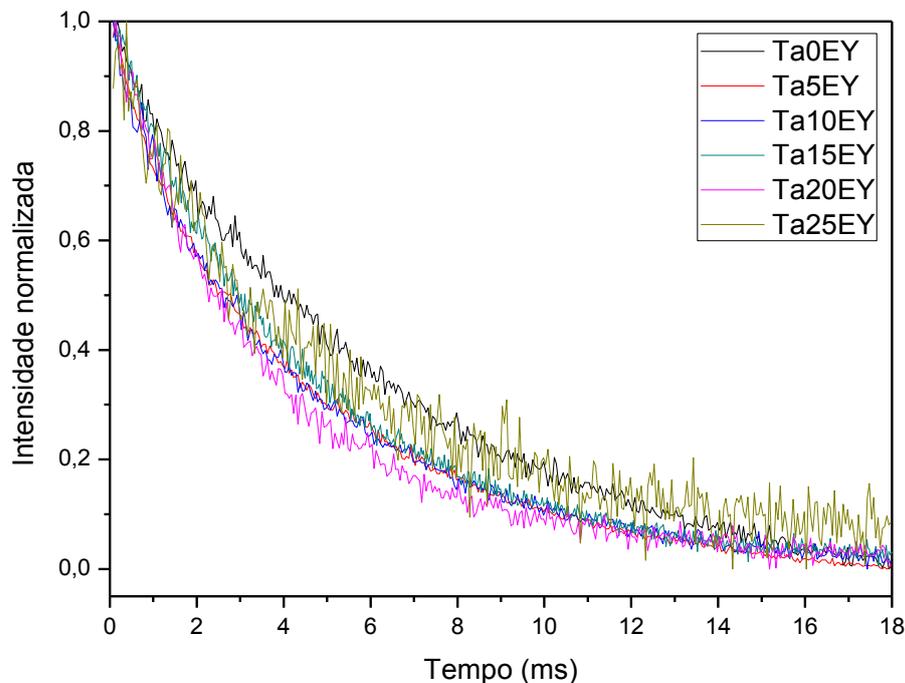
Sendo I a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 , τ o tempo de vida e t o tempo.

Não há tendência linear na variação dos tempos de vida, mas pode-se observar uma diminuição do tempo de vida com aumento do teor de Ta_2O_5 . Esse resultado está de acordo com a diminuição do tempo de vida do nível emissor do Er^{3+} ${}^4I_{13/2}$ com aumento do índice de

refração da matriz vítrea hospedeira, reportado em diversos trabalhos similares em matrizes SiO_2 [36, 44, 45]. A diminuição do tempo de vida do estado emissor é outro fator importante indicando que o Er^{3+} está em ambiente mais rico em tântalo com índice de refração local maior. Cabe ressaltar que a aplicação de materiais dopados com Er^{3+} em amplificação óptica requerem tempos de vida da ordem de ms para eficiência do processo, sendo portanto os materiais preparados compatíveis com os requisitos de aplicação em amplificação óptica.

Diferenças observadas na tabela 10 entre o tempo de vida médio $\tau_{1/e}$ e o tempo de vida experimental ajustando a curva de decaimento com exponencial de primeira ordem podem indicar que essas curvas de decaimento não estão seguindo exatamente um comportamento exponencial de primeira ordem, sugerindo a possibilidade de presença de mais de um sítio para o íon Er^{3+} . Essa hipótese é particularmente válida nas amostras mais concentradas em Ta_2O_5 , já que foi sugerido maior desordem do sistema e, portanto maior distribuição de sítios do íon emissor. Cabe ressaltar que o óxido de tântalo ortorrômbico apresenta 12 sítios diferentes do Ta devido a estrutura cristalina que apresenta, explicando os alargamentos de bandas e baixos tempos de vida em materiais cristalinos de Ta_2O_5 .

Figura 32- Curvas de decaimento radiativo da emissão em 1532nm por excitação em 520nm das amostras codopadas.



Fonte: Do Autor.

Tabela 10- Valores dos tempos de vida das amostras codopadas

| Amostras | Tempos de vida do estado excitado | |
|-----------------|---|----------------------------------|
| | ${}^4I_{13/2}(\text{ms})$ | $(\tau_{1/e})$ |
| Ta0EY | 5,8 | 6,0 |
| Ta5EY | 4,0 | 4,7 |
| Ta10EY | 4,1 | 4,8 |
| Ta15EY | 4,5 | 4,7 |
| Ta20EY | 3,6 | 4,0 |
| Ta25EY | 4,8 | 5,6 |

Fonte: Do Autor.

6 CONCLUSÃO

Foram preparadas com sucesso composições vítreas no sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ contendo até 20% de óxido de tântalo por fusão em alta temperatura (1350°C a 1600°C) e choque térmico do líquido. Inicialmente, foram investigados dois sistemas ternários: o primeiro mantendo mesma concentração de K_2O e Ta_2O_5 com composição genérica $(100-2x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ e o segundo com concentração fixa de K_2O de 10% com composição $(90-x)\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ sendo $x=0, 5, 10, 15, 20$ e 25 nos dois sistemas. As amostras contendo 25% de Ta_2O_5 cristalizaram por resfriamento do líquido nos dois sistemas. Análises por difração de raios X das amostras obtidas permitiram avaliar o caráter não cristalino das amostras para $x=0, 5, 10, 15$ e 20 e a natureza cristalina das amostras com $x=25$ nos dois sistemas. A identificação das fases precipitadas nessas amostras permitiu determinar cristalização preferencial de uma isoestrutura da fase $\text{K}_{3,8}\text{Ge}_3\text{Nb}_5\text{O}_{20,4}$, provavelmente com o Ta^{5+} substituindo o Nb^{5+} , na composição $50\text{GeO}_2\text{-}25\text{K}_2\text{O}\text{-}25\text{Ta}_2\text{O}_5$ e a fase Ta_2O_5 ortorrômbico na composição $65\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}25\text{Ta}_2\text{O}_5$, por resfriamento do líquido. Esses resultados permitiram identificar o sistema $(90-x)\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5$ como mais promissor para investigações posteriores devido à possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo uma fase cristalina de interesse do ponto de vista de aplicações ópticas. A partir desses resultados preliminares as amostras foram dopadas com íons terras-raras nos sistemas $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ e $(89,4-x)\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$. As caracterizações térmicas por DSC de alta temperatura provaram o caráter vítreo das amostras preparadas assim como algumas propriedades térmicas e suas temperaturas características, indicando um aumento da T_g com as maiores proporções de Ta_2O_5 , assim como um aumento da estabilidade térmica frente à devitrificação para as amostras contendo 5% e 10% de Ta_2O_5 que não apresentam cristalização. Esse resultado sugere o comportamento de intermediário do tântalo e sua provável inserção na rede covalente com aumento da conectividade. Além disso, apenas as amostras contendo 15% e 20% de Ta_2O_5 apresentam eventos de cristalização nas condições de medidas utilizadas com diminuição da estabilidade térmica conforme o aumento da concentração e aparição de pico de cristalização mais intenso e estreito, justificando a cristalização da amostra contendo 25% de Ta_2O_5 . Medidas de absorção na região do UV-visível-NIR das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ permitiram identificar as bandas de

absorção características das transições eletrônicas intraconfiguracionais f-f dos íons terras raras. Além disso, as mesmas medidas nas amostras dopadas com Eu^{3+} mostraram que maiores temperaturas e tempos de fusão da composição (1600°C durante 1 hora) levam à aparição de uma intensa coloração amarela que foi relacionada à perda de massa durante a fusão e possível formação de centros de cor. As caracterizações estruturais por espectroscopias infravermelha e Raman apoiam a hipótese de inserção do Ta e modificação da rede vítrea com formação de ligações Ge-O-Ta e alta conectividade dos octaedros TaO_6 nessa rede, explicando as altas viscosidades e aumentos de temperaturas de transição vítrea observadas. Um estudo de cristalização foi realizado nas amostras com maiores proporções de Ta_2O_5 e que apresentam picos de cristalização (15% e 20%) para identificação das fases cristalinas responsáveis dos picos observados. Tratamentos térmicos e análises de difração de raios X das amostras obtidas resultaram na identificação da fase de óxido de tântalo ortorrômbico nessas amostras, sendo a primeira fase a ser precipitada por tratamento térmico dos vidros. Além disso, um tratamento lento (27h) em temperatura abaixo do primeiro pico de cristalização observado permitiu obter cristalitos de $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ de tamanho nanométrico.

As medidas de luminescência na região do visível das amostras dopadas com Eu^{3+} mostraram que não há mudanças drásticas do ambiente químico ao redor do íon luminescente com aumento do teor de Ta_2O_5 , sendo apenas observada uma pequena diminuição da razão de intensidade ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ indicando um ligeiro aumento da simetria ao redor do íon Eu^{3+} . As amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentaram um importante alargamento da banda centrada em 1550nm por excitação em 980nm de acordo com o aumento do teor de Ta_2O_5 na composição vítrea, junto com uma diminuição do tempo de vida. Resultados ainda mais promissores foram obtidos na amostra parcialmente cristalizada contendo 25% de Ta_2O_5 , sendo, portanto observado um aumento de largura a meia altura da banda de emissão de 21nm para 72nm. Os resultados de emissão no infravermelho por excitação do Er^{3+} no visível mostram ainda que os processos de transferência de energia são mais eficientes nas amostras mais concentradas em Ta_2O_5 , provavelmente devido às menores perdas devido à reabsorção da matriz com a menor energia de fônons. O conjunto de resultados de emissão do Er^{3+} em 1,5 μm por excitação em 980nm apontou a potencialidade desses vidros de germanato de tântalo para aplicação como amplificadores ópticos na forma de fibras ópticas.

7 PERSPECTIVAS

Primeiramente, o objetivo inicial de obtenção de vidros germanatos contendo óxido de tântalo foi alcançado e os vidros com maiores concentrações de óxido de tântalo se mostraram promissoras do ponto de vista das propriedades luminescentes. Entretanto, os sistemas estudados permitiram obter vidros contendo até 20% em moles de Ta_2O_5 . Outras sistemas ternários e composições contendo GeO_2 e Ta_2O_5 podem ser investigados com o objetivo de incorporação de maiores concentrações de óxido de tântalo. Além disso, o estudo de cristalização permitiu definir que a fase de óxido de tântalo com tamanho manométrico pode ser precipitada com tratamentos térmicos adequados. Entretanto, vitrocerâmicas transparentes ainda não foram obtidas e um estudo mais detalhado deve ser realizado para o controle do processo de nucleação e crescimento desses cristais de interesse para óptica. Finalmente, pode-se destacar o potencial das composições desenvolvidas e a possibilidade de dopagem com outros íons terras raras luminescentes como Nd^{3+} , Tm^{3+} ou Ho^{3+} para emissão de luz em comprimentos de onda específicos assim como obtenção de fibras ópticas à partir dessas composições.

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, L. O. et al. Vidros. CADERNOS TEMÁTICOS. **Química Nova na Escola.**, mai.2001. Edição especial.
- [2] AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro.** Disponível em: <<http://www.saint-gobaincetev.com.br/ovidro/vidro.pdf>>. Acesso em: 18 abr. 2012.
- [3] ZANOTTO, E. D. Comunicação pessoal na escola de vidros. **Instituto de Química de Araraquara.** UNESP, 1998.
- [4] ALLEN, W. M., et. al. Boluses of controlled release glass for supplementing ruminants with cobalt. **Veterinary Record**, v. 116, p. 175-177, jan-jun,1985.
- [5] BROW, R. K.; KOVACIC, L. and LOEHMAN, R. E., **Cerm. Trans.** v. 70, p. 177, 1996.
- [6] WEYL, W. A. **Colored Glasses.** Society of Glass Technology. Londres: Dawson's of Pall mall, 1986. p. 282.
- [7] ALVES, L. O. **Modernas Aplicações de Vidros.** Laboratório de Química do Estado Sólido. UNICAMP, 2001. p. 23.
- [8] ALLAIN, J. Y.; MONERIE, M.; POIGNANT, H. Blue upconversion fluorzirconate fiber laser. **Electronics Letters**, v. 26, p. 166-168, 1990.
- [9] ZIEMATH, E.C. **Caracterização de vídeos e vitrocerâmicas com composição $2\text{Na}_2\text{O CaO}_3 3\text{SiO}_2$.** 1990. 355f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.
- [10] SHELBY, J. E. **Introduction to Glass Science and Technology.** 2. ed. New York: The Royal Society of Chemistry. 2005, p. 308.
- [11] EVSTROPIEV, K. S.; IVANOV, A. O. In: Matson and G.E. Rindone, editors, **Advances in Glass Technology**, Part 2, Plenum, New York. 1963, p. 79.

[12] MURTHY, M.K.; IP, J. Some Physical Properties of Alkali Germanate Glasses, **Nature**, v. 201, p. 285, fev, 1964.

[13] POLUKHIN, V.N. Proceedings Technology Congress, **Vavilov Sate Optical**. v. 120, 1936.

[14] POLUKHIN, V.N., MODESTOV, O.V. **Inorganic Materials**. v. 10, p. 757, 1974.

[15] USSR INVENTOR'S CERTIFICATE (Urusovskaya-RU). POLUKHIN, V.N.; BURDINA, V.A. n. 45, pat. No 583104. **Optical Class**, Byull. Izobret. 45. 1977.

[16] USSR INVENTOR'S CERTIFICATE (Urusovskaya-RU). POLUKHIN, V.N., Urusovskaya, n.5, pat. No. 545599. No. 5. 1977.

[17] QUEIROZ, C.A. S. et al. Synthesis and characterization of high purity cerium precursors. **Cerâmica**, v. 47. p. 301. 2001.

[18] DU, J., KOKOU, L. Europium environment and clustering in europium doped silica and sodium. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 2235–2240, jan, 2011.

[19] SILVERSMITH, A. J. et al. $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ emission in terbium-doped sol-gel glasses. **Journal of Luminescence**, v. 12, p. 14–20, dez, 2006.

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

[21] BOMFIM JÚNIOR, F. A. **Produção e caracterização de vidros de óxidos de metais pesados dopados com terras-raras e nanopartículas metálicas**. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

[22] HORA, W. G., **Novos vidros de germanato dopados com érbio para aplicação em 1500nm**. 2006. 123f. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Paula Souza, Fatec-SP, São Paulo, 2006.

- [23] REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.
- [24] TEIXEIRA, L. S., **Estudos das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas**. 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear-Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2010.
- [25] WUÓ, R. P. S. **Síntese, caracterização e avaliação das propriedades catalíticas de $\text{VO}_x/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ para reação de decomposição do isopropanol**. 2010. 163f. Dissertação (Mestre em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, USP, Lorena, 2010.
- [26] WebElements: the periodic table. Disponível em: <www.webelements.com> Acesso em: 24/01/2014.
- [27] LIMA, K. O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+} luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo**. 2012. 149f. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2012.
- [28] STEPHENSON, N. C., ROTH, R. S. Structural Systematics in the Binary System $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$. V. The Structure of the Low-Temperature Form of Tantalum Oxide L- Ta_2O_5 . **Acta Crystallographica**. v. B27, p. 1037- 1044, jun, 1971.
- [29] CORBELLA, C. et al. Influence of the porosity of RF sputtered Ta_2O_5 thin films on their optical properties for electrochromic applications. **Solid State Ionics**, v. 165, p. 15–22, dez, 2003.
- [30] PAI, Y. H. et al. Preparation and optical properties of $\text{Ta}_2\text{O}_5^{-x}$ thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 524–527, fev, 2008.
- [31] OH, K. et al. Analysis of spectroscopic properties of erbium doped $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ optical fiber. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 259, p. 10-15, nov, 1999.

[32] FITZGERALD, V. et al. A high energy X-ray diffraction study of sol-gel derived $(\text{Ta}_2\text{O}_5)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ glasses ($x = 0.05, 0.11$ and 0.25)—elucidating the role of tantalum in silica. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 44, p. 153–159, ago, 2007.

[33] MAEDA, N. et al. Preparation and optical properties of sol-gel derived Er^{3+} doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ films. **Optical Materials**, v. 27, p. 1851–1858, nov, 2005.

[34] CHUEH, Y. L.; CHOU, L. J.; WANG, Z. L., $\text{SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ Core-Shell Nanowires and Nanotubes, **Angewandte Chemie**, v. 45, p. 7773-7778, ago, 2006.

[35] LIMA, K. O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Er^{3+} luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo.** 2012. 149f. Dissertação (Mestrado em Química) Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2012.

[36] AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica.** 2013. 209f. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2013.

[37] POIRIER, G. et al, Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **J.Phys. Chem. B**, v. 112, p. 4481-4487, mar, 2008.

[38] JOSEPH, C.; BOURSON, P.; FONTANA, M. D., Amorphous to crystalline transformation in Ta_2O_5 studied by Raman spectroscopy. **J. Raman Spectrosc**, v. 43, p. 1146–1150, 2012.

[39] HENDERSON, G. S.; FLEET, M. E., The structure of glasses along the $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$ join. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 259-269, set, 1991.

[40] MONTEIRO, G. et al. Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.357, p.2695–2701, jun, 2011.

[41] CHOWDARI, B. V. R.; RADHAKRISH, K., Ionic Conductivity Studies Of The Vitreous $\text{Li}_2\text{O:P}_2\text{O}_5\text{:Ta}_2\text{O}_5$ System, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 108, p. 323-332, mar, 1989.

[42] HENDERSON, G. S.; SOLTAY, L. G.; WANG, H. M., Q speciation in alkali germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2480–2485, out, 2010.

[43] OZAWA, T. C. et al. A bona fide two-dimensional percolation model: an insight into the optimum photoactivator concentration in $\text{La}_{2/3}\text{-XEu}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$ nanosheets. **Science and Technology of Advanced Materials**, v.12, ed.4, 2011.

[44] AQUINO, F. T. et.al, Broadband NIR emission in novel sol-gel Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass ceramic planar waveguides for photonic applications. **Optical Materials**, v. 35, p. 387-396, jan, 2013.

[45] FERRARI, J. L. et. Al, Color tunability of intense upconversion emission from Er^{3+} - Yb^{3+} co-doped $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ glass ceramic planar waveguides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 9901-9908, 2012.