



Universidade de Aveiro

Departamento de Física

2013

**Pedro Rafael dos
Santos Prezas**

**Preparação e caracterização de vidros de TeO_2 dopados
com terras raras**



Universidade de Aveiro

Departamento de Física

2013

**Pedro Rafael
dos Santos Prezas**

**Preparação e caracterização de vidros de TeO_2 dopados
com terras raras**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Prof. Dr. Manuel Pedro Fernandes Graça, Investigador do Departamento de Física da Universidade de Aveiro, e do Prof. Dr. Manuel Jorge Araújo Pereira Soares, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro

Professora Associada com Agregação, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Orientadores

Professor Doutor Manuel Pedro Fernandes Graça

Investigador Auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Manuel Jorge de Araújo Pereira Soares

Professor Auxiliar, Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Professora Doutora Maria do Carmo Henriques Lança

Professora Auxiliar, Departamento de Materiais da Universidade Nova de Lisboa

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar aos meus orientadores: prof. Dr. Manuel Graça e ao prof. Dr. Jorge Soares pelo interesse, boa disposição acompanhamento, motivação e discussão de resultados prestados, de uma forma contínua, ao longo deste trabalho.

Agradeço também aos elementos do Laboratório de Sólidos Não Cristalinos (LNC) pela total disponibilidade do equipamento experimental e pelo bom ambiente de trabalho criado.

Gostaria de agradecer também de uma forma especial aos meus amigos de Engenharia Física e Física que desde o primeiro ano universitário me acompanharam nos piores e melhores momentos.

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto LabOPTO COMPETE: FCOMP-01-0124-FEDER-027494 Ref^a FCT: RECI/FIS-NAN/0183/2012.



Palavras-chave

vidro de telúrio, método de fusão, propriedades estruturais, propriedades óticas, propriedades elétricas, propriedades dielétricas, terras raras, Raman, transferência de energia, downconversion, downshifting, upconversion

Resumo

Foram preparados pelo método de fusão vidros tendo como constituinte maioritário o TeO_2 , com composição molar $(70-x-y)\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3-y\text{Yb}_2\text{O}_3$, com $x=0$ e $0,5$ e $y=0, 0,5, 1, 2$ e 4 . Este sistema vítreo relevou ser promissor para potenciais aplicações em amplificação ótica, em particular em amplificadores óticos de fibra dopada com érbio (EDFA – “Erbium-doped fiber amplifier”) e de Raman, e também em conversão espectral para aplicações na tecnologia fotovoltaica.

Através de espectroscopia de Raman e com a linha de excitação de 532 nm, verificou-se que este sistema vítreo apresenta um espectro com bandas que caracterizam as ligações Te-O e W-O . Os componentes minoritários Y_2O_3 , Er_2O_3 e Yb_2O_3 são nesse contexto considerados como pequenas perturbações. A largura de banda de Raman torna este sistema vítreo promissor no desenvolvimento de amplificadores de Raman. A utilização da linha de excitação UV (325 nm) induz alterações na superfície destas amostras.

A análise ótica permitiu verificar um aumento da intensidade das emissões de upconversion com o aumento da concentração de íons sensitizadores Yb^{3+} . A emissão do Er^{3+} na região espectral do vermelho (transição ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) é a mais favorecida com o aumento de concentração dos sensitizadores. A emissão do Er^{3+} em torno dos 1540 nm apresenta uma largura a meia altura de cerca de 100 nm para temperaturas entre os 70 e 300 K, tratando-se de um valor bastante promissor quando comparado com os valores reportados para outros sistemas vítreos, considerando a amplificação ótica como uma potencial aplicação.

A análise elétrica permitiu verificar um aumento da condutividade dc com o aumento da energia de ativação na região de mais altas temperaturas, indicando que deverá ocorrer aí um aumento considerável do número de portadores de carga disponíveis. No caso ac, na gama de altas temperaturas, a condutividade tende a diminuir com o aumento da concentração de Yb^{3+} , enquanto que a energia de ativação tende a aumentar, indicando que o parâmetro mais importante para este mecanismo de condução é a mobilidade dos portadores de carga. Para todas as amostras, a constante dielétrica não varia significativamente com a temperatura e frequência. Esta grandeza tende a diminuir com o aumento da concentração de Yb^{3+} .

Keywords

tellurium glass, melt-quenching technique, structural properties, optical properties, electrical properties, dielectrical properties, rare earth ions, Raman, energy transfer, downconversion, downshifting, upconversion

Abstract

TeO₂ based glasses were prepared by the melt-quenching technique, with the molar composition (70-x-y)TeO₂-20WO₃-10Y₂O₃-xEr₂O₃-yYb₂O₃, with x=0 e 0,5 e y=0, 0,5, 1, 2 e 4. This vitreous system was found to be promising for potential applications in optical amplification, in particular in erbium doped fiber optical amplifiers (EDFA) and Raman amplifiers, and also in spectral conversion for applications in photovoltaic technology.

Through Raman spectroscopy and using the laser excitation of 532 nm it was verified that this vitreous system has a spectrum with bands associated to Te-O and W-O vibrations. The minority components Y₂O₃, Er₂O₃ and Yb₂O₃ are regarded as small perturbations. The observed bandwidth makes this system promising for the development of Raman amplifiers. The use of the UV laser excitation of 325 nm induced surface modifications on the samples.

The optical analysis showed an increase of the intensity of the upconversion emissions with the increase of the content of the sensitizer ions Yb³⁺. The Er³⁺ emission around 1540 nm has a full width at half maximum of about 100 nm in the temperature range of 70-300 K, which is a very interesting value when compared to those reported for other glass systems, considering optical amplification as a potential application.

The electrical analysis allowed to verify an increase of the dc conductivity with the increase of the activation energy in the region of high temperatures, indicating an increase of the number of available charge carriers. In the ac regime, and in the high temperature region, the conductivity tends to decrease with the increase of the concentration of Yb³⁺ ions, while the activation energy tends to increase, suggesting that the most important parameter for this conduction mechanism is the mobility of the charge carriers. For all the samples, the dielectric constant does not change significantly with the temperature and frequency. This quantity tends to decrease with the increase of the concentration of Yb³⁺ ions.

Índice de figuras

Capítulo 1

1.1	Comparação entre a rede regular típica de um cristal, à esquerda, e a rede irregular do vidro para a mesma composição química.....	1
1.2	Processo de formação de um vidro por rápido arrefecimento do material fundido e influência da velocidade arrefecimento no valor da temperatura de transição vítrea. O limite superior T_{g1} é definido por uma elevada taxa de arrefecimento (β_1) e o valor T_{g3} é definido por uma baixa taxa de arrefecimento (β_3).....	2
1.3	À esquerda: Rede vítrea da sílica (SiO_2). À direita: Efeito do modificador de rede Na_2O na rede vítrea da sílica (origina iões O^{2-} não ligantes).....	4
1.4	Espectros de Raman de alguns vidros baseados em TeO_2 . (a) TeO_2 puro, (b) $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$, (c) $80\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3\text{-}5\text{TiO}_2$, (d) $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}5\text{Nb}_2\text{O}_5$, (e) $80\text{TeO}_2\text{-}12\text{WO}_3\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}3\text{Nd}_2\text{O}_3$, (f) $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{WO}_3\text{-}5\text{TiO}_2\text{-}5\text{Nd}_2\text{O}_3$	6
1.5	Representação esquemática da célula unitária da fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$. Os átomos de Te e os átomos de O estão representados pelas esferas cinzentas e vermelhas, respetivamente. As esferas a azul indicam a posição de pares de eletrões desemparelhados do Te.....	7
1.6	Os iões lantanídeos. Os iões de interesse para este trabalho encontram-se destacados.....	8
1.7	Estrutura eletrónica dos iões lantanídeos (neste caso para $N=10$). As degenerescências para cada situação encontram-se indicadas na figura.....	9
1.8	Mecanismos de transferência de energia entre iões lantanídeos incorporados numa dada matriz hospedeira: (a) - Transferência radiativa ressonante, (b) - Transferência não radiativa ressonante, (c) - Transferência assistida por fonões, (d) - Relaxação cruzada entre dois iões idênticos. O ião sensibilizador é designado por S e o ativador é o A.....	12
1.9	Processo de downconversion. A cor das setas é um indicador qualitativo da energia dos fótons envolvidos no processo.....	14
1.10	Representação esquemática de diferentes processos de downconversion. As setas que ligam diferentes iões e as setas a tracejado indicam transferência de energia entre os iões. As setas verticais a cheio indicam transições radiativas, e a seta a cheio ondulada indica uma transição não radiativa..	14
1.11	Processo de downshifting. A cor das setas é um indicador qualitativo da energia dos fótons envolvidos no processo	14
1.12	Processo de upconversion. A cor das setas é um indicador qualitativo da energia dos fótons envolvidos no processo.....	15
1.13	Representação esquemática de processos de upconversion que envolvem transferência de energia. As eficiências típicas destes processos são a) 10^{-5} b) 10^{-3} c) 10^{-6} d) 10^{-8}	15
1.14	Processo de upconversion por absorção de nível excitado.....	16
1.15	Representação vetorial da permitividade complexa.....	20
1.16	Atenuação em função do comprimento de onda para um vidro de sílica.....	21

1.17 Comparação entre os princípios de operação do amplificador de Raman e do amplificador de fibra dopada com érbio. Δn corresponde à diferença do índice de refração.....	22
1.18 Dispersão de Raman numa fibra ótica baseada em telúrio (TeO_2).....	23
1.19 (a) Excitação com quatro diferentes comprimentos de onda de uma fibra baseada em TeO_2 . (b) Características de ganho e figura de ruído.....	23

Capítulo 2

2.1 Fotografia das amostras preparadas.....	25
2.2 Interferência construtiva de feixes difratados por planos cristalinos.....	27
2.3 Princípio físico da espectroscopia de Raman. A REM incidente origina dipolos elétricos a vibrar com diferentes frequências, dando origem às dispersões de Rayleigh e Raman).....	28
2.4 Dispersão de Rayleigh ou elástica e dispersão de Raman ou inelástica da REM incidente. A dispersão de Raman inclui os casos de dispersão de Stokes, para a qual a molécula ganha quantas de energia vibracional e dispersão anti-Stokes, para o qual a molécula perde quantas de energia vibracional.....	28
2.5 Espectroscopias de Raman convencional e ressonante.....	29

Capítulo 3

3.1 Difratoograma de raios-X dos vidros 1, 2, 3, 6 e 7. A técnica foi realizada à temperatura ambiente...31	31
3.2 Densidades teóricas e experimentais dos vidros preparados, com o respetivo erro associado. Os valores teóricos foram calculados de acordo com a equação 32.....	32
3.3 Espectros de Raman dos vidros preparados, adquiridos à temperatura ambiente, com a objetiva 100x e potência de laser de 40 mW. O tempo de aquisição foi 30s.....	33
3.4 Espectros de Raman do vidro base, adquiridos à temperatura ambiente numa mesma região da amostra com a objetiva de 100x em função da potência do laser. O tempo de aquisição foi aproximadamente 30 s.....	33
3.5 Espectros de Raman do vidro base para vários tempos de exposição à radiação UV, à temperatura ambiente. Os espetros foram adquiridos numa mesma região da amostra com uma objetiva de 40x e potência do laser de aproximadamente 10 mW.....	34
3.6 Espectros de emissão de upconversion dos vidros quando excitados com um laser de 980 nm, à temperatura ambiente. As transições entre níveis energéticos do érbio responsáveis pelas bandas observadas encontram-se indicadas.....	35
3.7 Fotografia da amostra vidro 6 enquanto esta era excitada com um laser de 980 nm.....	35
3.8 $\log(I)$ em função de $\log(P)$ para as transições observadas, para o vidro 6.....	36
3.9 Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} e mecanismos de povoamento de níveis energéticos que explicam as transições que envolvem dois fótons.....	36
3.10 Espectros de emissão dos vidros quando excitados com um laser de 980 nm, à temperatura ambiente. As transições entre níveis energéticos do Er^{3+} e Yb^{3+} responsáveis pelas bandas observáveis estão identificadas.....	37

3.11	Esquema de níveis de energia do Er^{3+} e Yb^{3+} . Estão representadas as transições mais importantes originadas pela excitação de 980 nm.....	38
3.12	$\text{Log}(I)$ em função de $\text{log}(P)$ para a transição ${}^4I_{13/2}$ para ${}^4I_{15/2}$ para todas as amostras.....	38
3.13	Estudo do processo de downconversion em função da temperatura, para a amostra vidro 3, usando um comprimento de onda de excitação de 980 nm.....	39
3.14	(a) Área integrada da banda de emissão em função da temperatura. (b) Largura a meia altura da banda de emissão em função da temperatura.....	39
3.15	Estudo do processo de transferência de energia do Er^{3+} para o Yb^{3+} , usando como excitação um laser de argônio com comprimento de onda de 488 nm.....	40
3.16	Absorção no infravermelho à temperatura ambiente, usando como excitação uma lâmpada incandescente de tungstênio.....	40
3.17	Tempos de vida total do nível energético excitado ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , para as várias amostras. O ajuste foi feito usando a equação exponencial representada na equação 37.....	41
3.18	Logaritmo da condutividade dc em função de $1000/T$ para os vidros preparados. O valor da condutividade dc para a temperatura de 300 K e a energia de ativação do processo de condução para as várias amostras encontram-se indicados.....	43
3.19	a) Dependência da condutividade dc, a 300 K, com a fração molar de terras raras. b) Dependência da condutividade dc, a 300 K, com a energia de ativação.....	44
3.20	Logaritmo da condutividade ac em função de $1000/T$ para todas as amostras. O valor da condutividade ac e a energia de ativação do processo de condução para as várias amostras encontram-se indicados, para a temperatura de 300 K.....	45
3.21	a) Dependência da condutividade ac, a 300 K e 10 kHz, com a fração molar de terras raras. b) Dependência da energia de ativação a 300 K e 10 kHz, com a fração molar de terras raras. As linhas apenas indicam possíveis tendências.....	45
3.22	a) Dependência do logaritmo da condutividade ac, a 300 K, em função do logaritmo da frequência angular, para a amostra vidro 3. b) Valor do parâmetro s para todas as amostras estudadas, a 300 K.....	46
3.23	Constante dielétrica a 10 kHz em função da temperatura de medição, para todas as amostras.....	46
3.24	Constante dielétrica em função da frequência para diversas temperaturas da amostra vidro 2.....	47

Índice de tabelas

Capítulo 1

- 1.1 Exemplo de óxidos formadores, intermediários e modificadores da rede vítrea.....3
- 1.2 Número de níveis de Stark observáveis para diferentes sistemas cristalográficos.....10
- 1.3 Eficiências típicas dos diferentes processos de upconversion e exemplo de materiais onde se verificam predominantemente estes processos. O processo de transferência sequencial de energia é o mais eficiente, e ocorre predominantemente em matrizes vítreas dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} 17
- 1.4 Influência da matriz hospedeira na eficiência do processo de upconversion, para a transição $^4\text{S}_{3/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$, para uma excitação em torno dos 980 nm. Estas medidas experimentais foram obtidas para a mesma densidade de radiação de excitação e concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} 17

Capítulo 2

- 2.1 Composição molar (%) e identificação das amostras preparadas.....25

Índice

Capítulo 1 – Introdução teórica	1
1.1 O que é um vidro?	1
1.2 Critérios para a formação de vidros	2
1.3 Vidros Teluretos	4
1.4 Os Iões Lantanídeos	7
1.4.1 Estrutura eletrônica dos Lantanídeos	8
1.4.2 Transições radiativas e não radiativas	10
1.4.3 Transferência de energia entre íons lantanídeos	11
1.4.4 Downconversion	13
1.4.5 Downshifting	14
1.4.6 Upconversion	14
1.5 Propriedades elétricas de vidros	17
1.5.1 Propriedades dielétricas	18
1.6 Aplicações de vidros contendo terras raras	20
Capítulo 2 – Técnicas experimentais	24
2.1 Preparação dos vidros	24
2.2 Polimento dos Vidros	25
2.3 Técnicas de caracterização estrutural	25
2.3.1 Determinação da Densidade	25
2.3.2 Difração de raios-X (DRX)	25
2.3.3 Espectroscopia de Raman	26
2.4 Caracterização por Fotoluminescência	28
2.5 Técnicas de caracterização elétrica	28
2.5.1 Medição da condutividade dc	28
2.5.2 Medição da condutividade AC e propriedades dielétricas	29
Capítulo 3 – Resultados e discussão	30
3.1 Caracterização estrutural	30
3.1.1 Difração de raios-X (DRX)	30
3.1.2 Densidade	30
3.1.3 Espectroscopia de Raman	31
3.2 Caracterização Ótica	33
3.2.1 Upconversion	33
3.2.2 Downshifting	36
3.2.3 Fotoluminescência em função da temperatura	37
3.2.4 Downconversion	38
3.2.5 Absorção	39
3.2.6 Medidas de decaimento	40
3.3 Caracterização elétrica	41
3.3.1 Condutividade DC	41
3.3.2 Condutividade AC e propriedades dielétricas	43
Capítulo 4 – Conclusões	47
4.1 Conclusões	47
4.2 Trabalho futuro	48
Referências	50

Capítulo 1 – Introdução teórica

Este trabalho teve como principal objetivo a preparação e caracterização estrutural, elétrica e ótica de vidros cujo componente maioritário é o telúrio (Te). O vidro base preparado é inovador na medida em que a sua composição química ainda não se encontra reportada na literatura, consistindo nos seguintes elementos químicos: dióxido de telúrio (TeO_2), trióxido de tungstênio (WO_3) e trióxido de ítrio (Y_2O_3). Partindo deste sistema ternário, procedeu-se a uma dopagem com os íons terras raras érbio (Er^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}), com o intuito de introduzir no vidro base centros ativos de luminescência, e proceder à respetiva caracterização estrutural, elétrica e ótica. Pretendeu-se também com este trabalho estudar as potencialidades deste sistema vítreo em três aplicações: amplificadores de Raman, conversores espectrais para aplicação em células solares e amplificadores óticos de fibra dopada com Er^{3+} .

Esta dissertação encontra-se organizada em quatro capítulos. No capítulo 1 apresentam-se a motivação, os objetivos e são abordados fundamentos teóricos necessários para compreender e interpretar os resultados obtidos. Também são exploradas três potenciais aplicações do sistema vítreo estudado. No capítulo 2 descreve-se o método experimental utilizado para a preparação das amostras e faz-se uma descrição das técnicas de caracterização estrutural, ótica e elétrica usadas. O capítulo 3 consiste na análise dos resultados obtidos, e por fim no quarto capítulo apresentam-se em tópicos as principais conclusões do trabalho que foi realizado, e apresentam-se sugestões para desenvolvimento de trabalho futuro.

1.1 O que é um vidro?

Um vidro define-se, de acordo com a norma ASTM C-169-92, como sendo um produto inorgânico obtido por arrefecimento rápido de uma massa fundida, até condições de rigidez, sem cristalização. Esta definição é, no entanto, demasiado restritiva pois apenas se aplica a vidros preparados pelo método de fusão. Uma definição mais ampla é a proposta por A. Paul [1]: o vidro apresenta o comportamento elástico característico do estado sólido e o comportamento viscoso do estado líquido. As propriedades mais comuns dos vidros são a transparência à radiação visível, estabilidade mecânica, inativo a nível biológico e isolante a nível elétrico. Uma das características de um vidro é não possuir uma organização atômica de longo alcance, tal como a figura 1.1 ilustra.

Existem vários processos para se poder obter um vidro, tais como o método de sol-gel ou então a deposição química em fase vapor (CVD). No entanto, o método mais conhecido para se conseguir um vidro é o método da fusão, que se baseia na fusão e posterior arrefecimento rápido da massa fundida, método este que foi empregue para a obtenção das amostras estudadas neste trabalho [2].

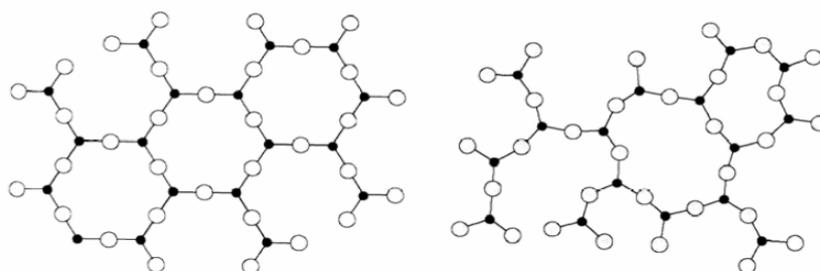


Figura 1.1 – Comparação entre a rede regular típica de um cristal, à esquerda, e a rede irregular do vidro para a mesma composição química [2].

A técnica de rápido arrefecimento da massa fundida baseia-se no facto de que se a velocidade de arrefecimento for suficientemente rápida, o líquido ultrapassa a temperatura de cristalização sem esta ocorrer, obtendo-se assim um vidro. No gráfico da figura 1.2, que representa a variação do volume específico em função da temperatura, T_x representa a temperatura de cristalização e T_g consiste na temperatura de transição vítrea, que na verdade engloba um conjunto de temperaturas, pois o valor de T_g depende da velocidade (taxa) à qual ocorre o arrefecimento do material fundido, sendo que para maiores velocidades (β_1) a temperatura é maior e para menores velocidades (β_3) é menor. Quando o arrefecimento é suficientemente rápido, a massa fundida segue a trajetória correspondente ao percurso de B para E, em vez de seguir o percurso de B para C e para D (neste caso iria observar-se uma transição de fase para um sólido cristalino, devido a uma descontinuidade no volume específico). Um material pode ser caracterizado como sendo um vidro apenas para temperaturas inferiores a T_g [2].

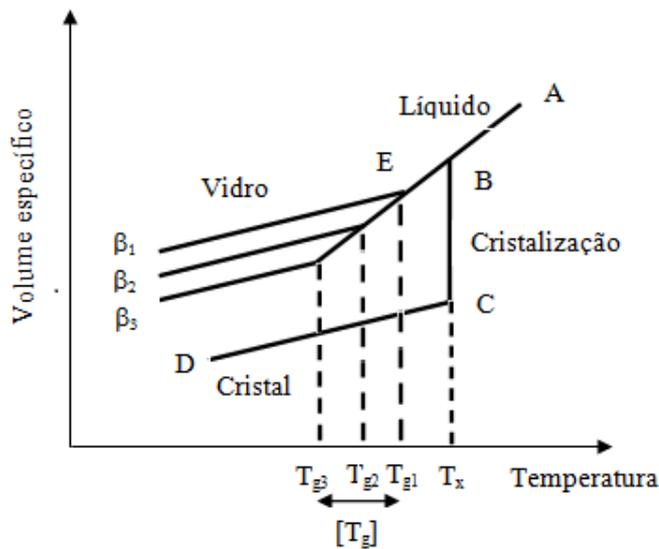


Figura 1.2 – Processo de formação de um vidro por rápido arrefecimento do material fundido e influência da velocidade arrefecimento no valor da temperatura de transição vítrea. O limite superior T_{g1} é definido por uma elevada taxa de arrefecimento (β_1) e o valor T_{g3} é definido por uma baixa taxa de arrefecimento (β_3) [adaptado de 3].

Como consequência da desordem estrutural que os diferencia dos sólidos cristalinos e os assemelha aos líquidos, as propriedades dos vidros são isotrópicas, isto é, são independentes da direção escolhida no material [4].

1.2 Critérios para a formação de vidros

Após uma análise detalhada de estruturas com diferentes tipos de coordenação, Zachariasen estabeleceu, para um óxido com fórmula geral A_mO_n , as seguintes regras para a formação de vidros [3]:

1. Os catiões devem ter um número de coordenação pequeno, isto é, o número de aniões O^{2-} que circundam o catião deve ser pequeno.
2. Cada anião O^{2-} não pode ser compartilhado por mais de dois catiões.
3. Os poliedros de coordenação devem ligar-se entre si pelos vértices, nunca pelas arestas ou faces.
4. Cada poliedro de coordenação deve compartilhar pelo menos três vértices com outros poliedros.

As três primeiras regras permitem que a rede formada tenha orientação livre, enquanto a última regra permite que a rede se possa estender tridimensionalmente. A regra 3 contém também informação importante de cariz energético, pois sendo um vidro caracterizado por uma estrutura

desorganizada, é energeticamente muito mais favorável alterar as ligações nos vértices, pois apenas é preciso alterar o ângulo de ligação, do que alterar as ligações pelas arestas ou faces. As regras 2, 3 e 4 são satisfeitas para compostos óxidos da forma A_2O_3 , quando os oxigénios formam triângulos em torno do catião, para compostos do tipo AO_2 e A_2O_5 quando os oxigénios formam estruturas tetraédricas e ainda para compostos da forma AO_3 e A_2O_7 , quando os oxigénios estão organizados numa estrutura octaédrica [3]. A disposição geométrica adotada pelos iões depende da razão entre o raio do catião e o raio dos aniões O^{2-} . Os aniões O^{2-} são volumosos, e o seu raio é bastante superior a grande parte dos catiões que entram na composição dos vidros, o que implica que as estruturas triangulares e tetraédricas são as mais comuns em vidros. Para a estrutura triangular a razão entre o raio do catião e do anião pode ser no máximo 0,155, e para a estrutura tetraédrica 0,255. As restantes estruturas possíveis são a octaédrica, cúbica e icosaédrica, por ordem crescente do valor máximo permitido para a razão entre o raio dos iões. Para estruturas lineares, nas quais o número de coordenação do catião é um ou dois, não existe qualquer limitação na razão entre o raio dos iões, uma vez que duas ou três esferas (os iões são vulgarmente aproximados como possuindo uma forma esférica) podem ser sempre tangentes (nas várias estruturas possíveis todos os iões intervenientes são tangentes entre si) independentemente do valor dos seus raios [4].

Os elementos químicos que definem a composição de um dado vidro podem ser classificados em três categorias de acordo com a sua função estrutural: formador de rede, modificador de rede e espécie intermediária. Os formadores de rede constituem os elementos que, sem a adição de qualquer outro elemento, são capazes de formar uma estrutura vítrea, como por exemplo o SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 e GeO_2 . Os modificadores de rede não são capazes de por si só formar um vidro, mas são frequentemente combinados com um formador, com o objetivo de otimizar propriedades óticas e de estabilidade física e química dos vidros. Os elementos alcalinos (Li, Na, K, etc) e os alcalino-terrosos (Mg, Ca, etc) constituem exemplos de modificadores de rede. Por fim, as espécies intermediárias são elementos que tanto podem assumir a função de formador de rede ou de modificador, como por exemplo o Al, Nb, etc [3, 5]. A tabela 1.1 mostra exemplos de óxidos formadores, intermediários e modificadores de rede:

Tabela 1.1 - Exemplo de óxidos formadores, intermediários e modificadores da rede vítrea [3,4,6].

Formadores	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5	Y_2O_3	Nb_2O_5
TeO_2		WO_3

Os critérios expostos no tópico 1.2 explicam, por exemplo, o facto dos óxidos com fórmula química A_2O e AO não poderem ser formadores. No caso da fórmula AO , a relação de um para um entre os iões iria exigir a partilhação das arestas entre os poliedros de coordenação, o que iria originar uma rede rígida, regular e muito difícil de ser deformada [4].

A figura 1.3 mostra um exemplo da ação de um modificador de rede na rede vítrea. Pode-se ver que ao adicionar o agente modificador Na_2O num vidro de sílica (SiO_2), um número específico de ligações Si-O-Si é quebrado e consequentemente passam a existir dois tipos de oxigênio na rede, com diferentes coordenações: oxigênios ligantes que estão ligados a cátions Si^{4+} e oxigênios não ligantes que se encontram ligados a um cátion Si^{4+} . A carga negativa em excesso devido aos oxigênios não ligantes é compensada pelos cátions Na^+ , que acrescentam ao vidro um carácter iónico [7].

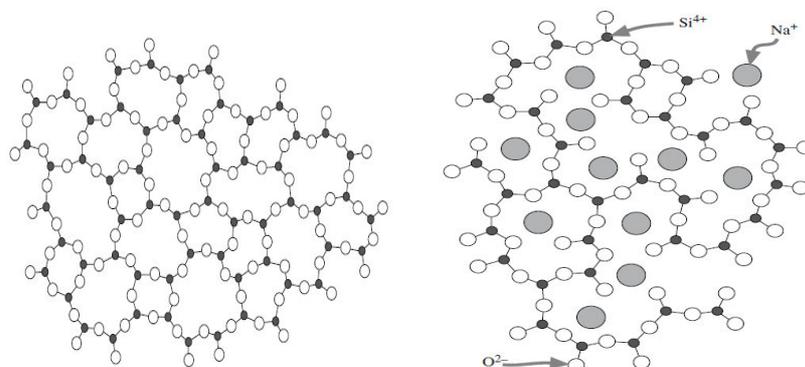


Figura 1.3 - À esquerda: Rede vítrea da sílica (SiO_2). À direita: Efeito do modificador de rede Na_2O na rede vítrea da sílica (origina iões O^{2-} não ligantes) [7].

1.3 Vidros Teluretos

O TeO_2 é um sólido cristalino branco à temperatura ambiente, sendo a sua temperatura de fusão aproximadamente $733\text{ }^\circ\text{C}$. Vidros que apresentem como constituinte maioritário o TeO_2 são vulgarmente designados na como vidros teluretos. Estes vidros têm recebido especial atenção devido à sua potencial aplicação em fibras óticas, lasers e em materiais com propriedades óticas não lineares [8].

As primeiras publicações sobre vidros de telúrio são da autoria de Barady, em 1956/1957, que mostrou que o TeO_2 forma um vidro quando fundido com uma pequena quantidade do modificador Li_2O . Também verificou que, por si só, o TeO_2 não é capaz de formar uma estrutura vítrea usando condições normais de arrefecimento, pelo que se torna necessário adicionar um modificador de rede, como por exemplo óxidos de metais pesados, tais como o PbO , WO_3 ou outros elementos como Li_2O ou Na_2O . Verificou ainda que para reduzir eficazmente a tendência do TeO_2 em recristalizar é necessária uma concentração molar mínima do modificador de cerca de 10% [8].

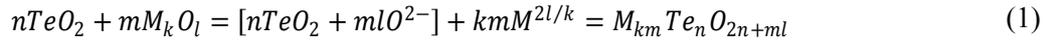
Os vidros baseados no sistema binário TeO_2 e WO_3 , que se tratam dos dois componentes maioritários dos vidros preparados neste trabalho, estão reportados como possuindo um conjunto de excelentes propriedades, nomeadamente a possibilidade de dopagem numa elevada gama de concentrações (mantendo a sua natureza amorfa inicial), a introdução de um terceiro, quarto ou até mesmo um quinto modificador de rede de forma a manipular as propriedades óticas e otimizar a estabilidade química e a resistência à desvitrificação. Quando comparados com a maioria dos vidros teluretos, apresentam maior temperatura de transição vítrea e energia de fonões, permitindo o seu uso em aplicações óticas de elevada intensidade sem que ocorra uma degradação do material devido à ação da temperatura [9].

O Y_2O_3 é normalmente usado em aplicações cerâmicas e vítreas pois, devido à sua elevada temperatura de fusão e ao elevado número de coordenação que caracteriza o cátion Y^{3+}

(normalmente seis), o que confere boa estabilidade química ao vidro bem e baixa expansibilidade térmica. Além disto, o facto de os catiões Y^{3+} possuírem um raio iónico semelhante aos catiões Er^{3+} e Yb^{3+} , aliado ao facto de possuírem a mesma valência, significa que estes iões vão ocupar sítios semelhantes na rede vítrea, o que acaba por facilitar a dopagem com os iões terras raras [10].

A questão relativa à composição e organização estrutural destes vidros pode-se tornar num problema bastante complexo e delicado, e a forma como normalmente o assunto é tratado em grande parte das publicações sobre o assunto é fortemente criticado pela referência [11]. Entre as várias críticas feitas está o facto de serem ignoradas leis fundamentais de termodinâmica e química na explicação do processo de formação destes vidros. Além disto, a mesma referência diz que a conclusão que é frequentemente observável na literatura de que os vidros baseados em TeO_2 contêm “grupos de TeO_3 ” que são resultado da conversão de “grupos de TeO_4 ” iniciais devia ser alvo de embaraço para os autores, uma vez que a conversão de TeO_4 para TeO_3 implica uma diminuição do número de ligações Te-O no sistema, o que entra em desacordo com princípio de minimização de energia do sistema termodinâmico. Toda esta confusão parece no entanto ser mais recorrente para o sistema TeO_2-WO_3 , onde a utilização por parte de alguns autores do termo “vidros tungstato-teluretos” viola os princípios físicos que governam a sua formação, bem como as regras de nomenclatura química [11].

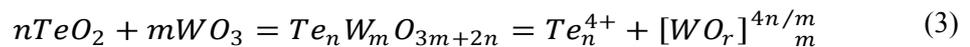
A reacção no estado líquido entre n moles de TeO_2 e m moles de um dado modificador M_kO_l pode ser escrita de uma forma geral como [11]:



Durante esta reacção ml (em unidades molares) iões O^{2-} provenientes do modificador oxidam ml moléculas de TeO_2 , provocando a transformação destas moléculas em ml aniões $[TeO_3]^{2-}$, enquanto que as restantes $n-ml$ moléculas de TeO_2 permanecem inalteradas. A presença dos aniões $[TeO_3]^{2-}$ na composição do vidro é uma condição necessária para que possa ser designado como vidro telureto. A equação 1 reflete um aumento do número de ligações Te-O no sistema de $2n$ para $2n + ml$, o que indica que a formação de ligações Te-O é energeticamente mais favorável do que a formação de ligações M-O. No entanto, caso a energia da ligação M-O seja superior à da ligação Te-O a reacção será diferente, pois neste caso o TeO_2 comportar-se-ia como um modificador de rede, e o M_kO_l seria o formador do sal, conforme é ilustrado pela equação 2 [11]:



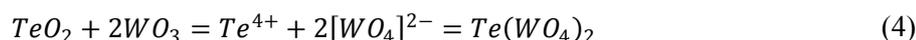
Nos produtos desta reacção não se encontram os aniões $[TeO_3]^{2-}$. Com efeito, a energia das ligações W-O é bastante superior à das ligações Te-O, sendo as entalpias das ligações 672 e 376 KJ/mol, respetivamente, pelo que é de esperar que reacção do sistema TeO_2-WO_3 ocorra segundo a reacção 2 e que o produto final seja então um vidro de tungstato de telúrio, e não um telureto de tungstato. A equação 2 para o sistema binário TeO_2-WO_3 pode ser escrita de acordo a equação 3 [11]:



com $r=3+2n/m$. O fator $2n/m$ traduz um aumento do número de ligações entre oxigénios e átomos de Te e W. A equação 3 implica que no sistema vítreo binário TeO_2-WO_3 vão existir as seguintes unidades: catiões Te^{4+} , moléculas de TeO_2 e aniões tungstato $[W_mO_{3m+2n}]^{4n-}$. Teoricamente, os

aniões tungstato poderão ocorrer na forma $[WO_4]^{2-}$ ou $[WO_6]^{4-}$, no entanto os resultados de Raman apontam para uma predominância da forma $[WO_4]^{2-}$ [11].

Na figura 1.4 é possível ver o espectro de Raman de alguns vidros baseados em TeO_2 , bem como as unidades responsáveis pelas bandas observadas. Como se pode constatar através desta figura, comparando (a) com (b) podemos ver que a introdução do WO_3 origina o aparecimento de três bandas situadas em torno dos 350, 840 e 930 cm^{-1} , sendo que estas bandas são atribuídas a vibrações dos grupos $[WO_4]^{2-}$. A existência da banda única em torno dos 930 cm^{-1} é um indicador de que estes aniões possuem a estrutura de um poliedro regular, sendo que a estrutura determinada é a de um tetraedro. A formação dos aniões $[WO_4]^{2-}$ implica que o termo $2n/m$ no lado direito da equação 3 é igual a um, e consequentemente a equação assume a forma descrita pela equação 4 [11]:



Por fim, chega-se à seguinte equação que descreve a composição de um vidro pertencente ao sistema binário TeO_2 - WO_3 [10]:

$$(100 - x)TeO_2 + xWO_3 = (100 - 1.5x)TeO_2 + 0.5xTe(WO_4)_2 \quad (5)$$

sendo que a equação 5 é válida para valores de x pertencentes ao intervalo [0,30]. A equação ilustra a zona de formação de um vidro tungstato de telúrio. É de realçar que a unidade estrutural $0.5xTe(WO_4)_2$ é o componente minoritário do vidro, e pensa-se que ocorra na forma de pequenos domínios, com um volume inferior a $1\mu m^3$, homogeneamente dispersos ao longo da matriz de TeO_2 . Para que isto ocorra, é necessário uma boa miscibilidade entre os reagentes iniciais TeO_2 e WO_3 quando estes constituem a massa fundida. Se a concentração de WO_3 for demasiado elevada ($x > 30$, equação 5), a miscibilidade poderá ser comprometida, e o arrefecimento da massa fundida poderá dar origem a estruturas cristalinas baseadas em WO_3 e α - TeO_2 , em vez de se formar um vidro [11].

Na figura 1.4 é ainda possível ver os espectros de sistemas ternários e quaternários, com a adição dos componentes minoritários TiO_2 , Nb_2O_5 e Nd_2O_3 . Os efeitos estruturais da

adição de componentes minoritários nestes sistemas vítreos são considerados como pequenas perturbações. Note-se que nos espectros (c), (d), (e) e (f) não se verifica o aparecimento de novas bandas, apenas uma alteração da intensidade das bandas já verificadas em (b). Caso a valência do catião destes componentes minoritários seja inferior a 6, estes não bloqueiam a formação da fase $Te(WO_4)_2$, o que pode ser comprovado na figura 1.3x1, pois nos espectros (c), (d), (e) e (f) continuam a observar-se as três bandas características desta fase. As energias das ligações Ti-O,

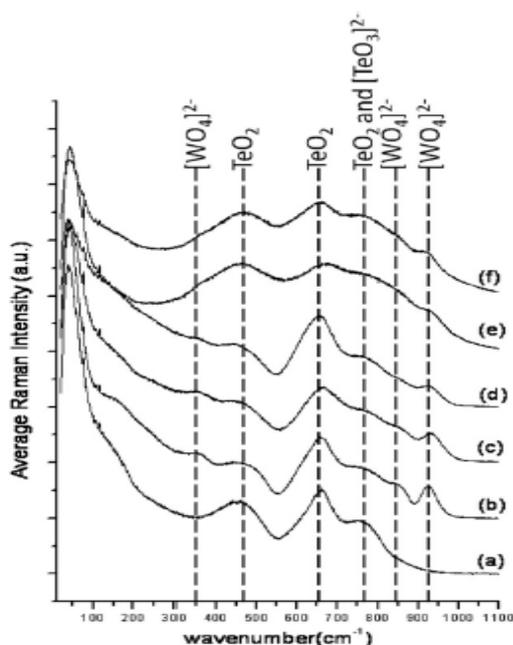


Figura 1.4 - Espectros de Raman de alguns vidros baseados em TeO_2 . (a) TeO_2 puro, (b) $85TeO_2$ - $15WO_3$, (c) $80TeO_2$ - $15WO_3$ - $5TiO_2$, (d) $80TeO_2$ - $10WO_3$ - $5TiO_2$ - $5Nb_2O_5$, (e) $80TeO_2$ - $12WO_3$ - $5TiO_2$ - $3Nd_2O_3$, (f) $80TeO_2$ - $10WO_3$ - $5TiO_2$ - $5Nd_2O_3$ [11].

Nb-O e Nd-O são inferiores às das ligações W-O, pelo que é de esperar que estes componentes reajam maioritariamente com o TeO₂. No caso dos elementos TiO₂ e Nb₂O₅ sabe-se que estes não alteram os poliedros de coordenação em torno dos átomos de Te, e portanto não se comportam como modificadores de rede. O facto de os espectros (c) e (d) não apresentarem mudanças significativas relativamente a (b) leva a supor que ocorre a formação de soluções sólidas TeO₂-TiO₂ e TeO₂-Nb₂O₅. No caso do Nd₂O₃, a energia das ligações Nd-O é inferior à das ligações Te-O, pelo que vai ocorrer a transformação das moléculas TeO₂ nos aniões [TeO₃]²⁻ (é energeticamente mais favorável), pelo que neste caso formar-se-ia uma fase de telureto [11]. A composição do vidro resultante do sistema ternário TeO₃-WO₃-Nd₂O₃ é dada pela equação 6 [11]:

$$(100 - y)TeO_2 + xNd_2O_3 + (y - x)WO_3 \quad (6)$$

$$= (100 - 1.5y - 2.5x)TeO_2 + xNd_2(TeO_3)_3 + 0.5(y - x)Te(WO_4)_2$$

Segundo a equação 6, o aumento da composição molar x do componente minoritário provoca um decréscimo da concentração das fases TeO₂ e Te(WO₄)₂, e um aumento da concentração de aniões [TeO₃]²⁻. Com efeito, a alteração das bandas nos espectros (e) e (f) acabam por concordar com a informação contida equação 6 [11].

Fora do domínio vítreo, existem três fases cristalinas baseadas em TeO₂: a fase α-TeO₂, a fase β-TeO₂ e a fase γ-TeO₂. A fase α-TeO₂ é a mais estável e cristaliza segundo uma estrutura tetragonal. A estrutura desta fase cristalina mais estável e comum encontra-se representada na figura 1.5 [12].

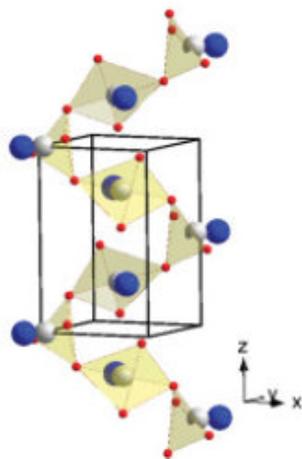


Figura 1.5 – Representação esquemática da célula unitária da fase cristalina α-TeO₂. Os átomos de Te e os átomos de O estão representados pelas esferas cinzentas e vermelhas, respetivamente. As esferas a azul indicam a posição de pares de elétrons desemparelhados do Te [12].

1.4 Os Iões Lantanídeos

Os iões lantanídeos, também conhecidos por iões terras raras, são um grupo de 15 elementos químicos cujo número atómico varia entre 57 (Lantânio) e 71 (Lutécio). A forma mais estável destes iões corresponde à situação em que se encontram triplamente ionizados (3⁺), pelo que sempre que estes iões forem abordados neste trabalho assume-se que se encontram na sua forma mais estável.

Estes iões possuem uma configuração eletrónica correspondente ao gás nobre Xénon mais um determinado número de eletrões 4f que varia entre 1 e 14: 1s², 2s², 2p⁶, 3s², 3p⁶, 3d¹⁰, 4s², 4p⁶, 4d¹⁰, 4f^N, 5s², 5p⁶, com N a variar entre 1 e 14. Uma propriedade importante destes iões é o facto de os eletrões 4f estarem parcialmente blindados pelas orbitais completas exteriores 5s e 5p, o que resulta em transições intra-4f relativamente estreitas e insensíveis (grande parte delas) à matriz

hospedeira. As transições intra- $4f$ são proibidas por dipolo elétrico, pelo que normalmente são pouco intensas.



Figura 1.6 - Os iões lantanídeos. Os iões de interesse para este trabalho encontram-se destacados.

1.4.1 Estrutura eletrónica dos Lantanídeos

A determinação dos níveis energéticos da configuração $4f^N$ leva em conta vários tipos de interação entre os eletrões, sendo que no caso dos lantanídeos a interação dos eletrões $4f^N$ com eletrões de outros iões é fraca, o que permite escrever o hamiltoniano para um dado lantanídeo de acordo com a equação 7 [13]:

$$H(t) = H_{i\tilde{a}o\ livre} + H_{vizinhan\c{c}a} + H_{REM}(t) + H_{vibracional}(t) + H_{i\tilde{a}o-i\tilde{a}o}(t) \quad (7)$$

onde $H_{i\tilde{a}o\ livre}$ corresponde ao hamiltoniano do ião isolado, $H_{vizinhan\c{c}a}$ é o hamiltoniano que descreve a influência da vizinhança no ião, $H_{REM}(t)$ descreve a interação do ião com a radiação eletromagnética, $H_{vibracional}(t)$ descreve a interação com as vibrações da rede (vizinhança) e $H_{i\tilde{a}o-i\tilde{a}o}$ descreve a interação entre iões lantanídeos. Nos lantanídeos os termos mais importantes são o $H_{i\tilde{a}o\ livre}$ e o $H_{vizinhan\c{c}a}$ (o termo $H_{i\tilde{a}o\ livre}$ é claramente o dominante), pois definem a estrutura eletrónica observada nestes iões, sendo que os restantes três termos são considerados como perturbações. Note-se ainda que os dois primeiros termos são independentes do tempo (são estáticos) [13].

O termo $H_{i\tilde{a}o\ livre}$ pode ainda ser escrito de forma mais detalhada segundo a equação 8 [13]:

$$H_{i\tilde{a}o\ livre} = H_{campo\ cristalino} + H_{coulomb\ residual} + H_{spin-órbita} \quad (8)$$

onde $H_{campo\ cristalino}$ é o hamiltoniano que descreve a interação de um eletrão em órbita com o núcleo e com o campo simétrico (radial) devido a todos os outros eletrões, $H_{coulomb\ residual}$ descreve a interação de Coulomb residual (sem a contribuição simétrica) entre os eletrões e $H_{spin-órbita}$ descreve o acoplamento spin-órbita [13].

Ao aplicar uma aproximação de campo cristalino ao $H_{i\tilde{a}o\ livre}$ podem-se construir soluções do hamiltoniano a partir de estados hidrogenóides, o que resulta no facto de S , o momento angular de spin total, e L , o momento angular orbital total, serem bons números quânticos, ou seja, são os valores próprios do hamiltoniano. O termo $H_{coulomb\ residual}$ provoca um desdobramento do estado eletrónico orbital $4f^N$ num dado número de termos energéticos com energias diferentes descritos pelos bons números quânticos L e S . De seguida o termo $H_{spin-órbita}$, que representa o acoplamento spin-órbita, provoca um desdobramento dos termos energéticos em níveis que, para além de L e S , necessitam do momento angular total J para serem devidamente identificados (agora há três bons números quânticos). Para representar os níveis de energia é normalmente empregue o esquema de acoplamento de Russel-Saunders, também conhecido por acoplamento LS . Neste esquema os momentos angulares L e S são somados vetorialmente e formam o momento angular total J . Os níveis são depois identificados segundo a notação $^{2S+1}L_J$, onde o termo $2S+1$ é designado por multiplicidade de spin. Por fim, o termo $H_{vizinhan\c{c}a}$ origina um desdobramento destes níveis em, no máximo, $2J+1$ níveis, designados por níveis ou componentes de Stark. É de realçar

que os desdobramentos devido aos termos $H_{\text{Coulomb residual}}$ e $H_{\text{spin-órbita}}$ podem tornar-se da mesma ordem de grandeza nos lantanídeos, sendo que neste caso outros esquemas deverão ser empregues para determinar os níveis energéticos, como por exemplo o acoplamento intermédio ou o acoplamento jj [13]. Portanto, o esquema de acoplamento de Russel-Saunders é o mais correto quando a influência do termo $H_{\text{Coulomb residual}}$ é mais significativa do que a do termo $H_{\text{spin-órbita}}$. A figura 1.7 resume esta discussão sobre a estrutura eletrónica dos lantanídeos e as influências de cada termo do hamiltoneano:

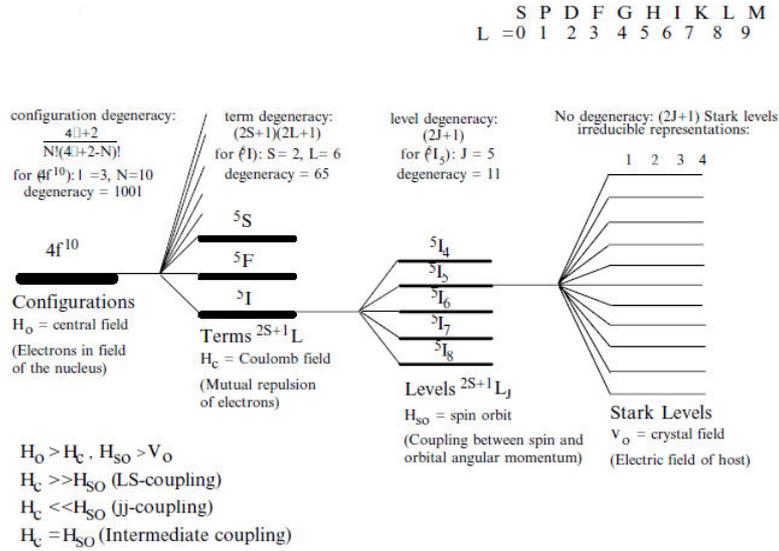


Figura 1.7 - Estrutura eletrónica dos iões lantanídeos (neste caso para $N=10$). As degenerescências para cada situação encontram-se indicadas [14].

O termo $H_{\text{vizinhança}}$ no hamiltoniano da equação 7, tem pouca influência na estrutura eletrónica dos lantanídeos, e é, como foi dito, responsável pelos níveis de Stark. A influência da matriz hospedeira no ião pode ser expressa substituindo a matriz por um potencial cristalino efetivo que normalmente é expandido numa série de potências de componentes tensoriais C_q que se transformam segundo harmónicos esféricos e componentes B_q que correspondem às componentes de campo cristalino [13]:

$$H_{\text{vizinhança}} = \sum_{ikq} B_q^k [C_q^{(k)}]_i \quad (9)$$

onde $k \leq 6$ para eletrões f e a soma em i estende-se a todos os eletrões $4f$. Para valores de k pares a expansão da equação 9 resulta num desdobramento, isto é, num levantamento da degenerescência dos estados energéticos $^{2S+1}L_J$ em no máximo $2J+1$ estados energéticos, designados por componentes de Stark, tipicamente separados por energias entre 10 e 100 cm^{-1} . Para valores ímpares de k a expansão provoca uma mistura de estados energéticos superiores com estados da configuração $4f^N$, sendo que os estados energéticos superiores têm paridade oposta (ímpar) aos estados $4f^N$. Esta mistura de estados não tem influência na posição dos níveis energéticos, no entanto tem bastante importância na intensidade das transições entre os níveis energéticos. Resumindo, pode-se afirmar que a expansão para valores de k ímpares (equação 9) determina a intensidade de uma dada transição, enquanto a expansão para valores pares determina a posição das componentes de Stark [13].

A ocorrência das componentes de Stark torna possível usar os lantanídeos como sondas para determinar a simetria do ambiente onde o ião está inserido, uma vez que o número de componentes observados depende da simetria da rede, isto é do grupo cristalográfico (caso a

matriz seja cristalina). Na tabela 1.2 pode-se ver o número de desdobramentos observáveis no espectro para os vários valores de J e para diferentes sistemas cristalográficos [14]. É possível constatar que quanto menor for a simetria do ambiente onde o ião está inserido maior será o número de componentes observáveis. No grupo “Lower symmetry” estão incluídos os sistemas cristalográficos de baixa simetria Triclínico, Monoclínico e Ortorrômico.

Tabela 1.2 - Número de níveis de Stark observáveis para diferentes sistemas cristalográficos [14].

J =	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cubic	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Lower symmetry	1	3	5	7	9	11	13	15	17

1.4.2 Transições radiativas e não radiativas

As transições entre estados energéticos podem ser radiativas ou não radiativas. As transições não radiativas envolvem a absorção e emissão de fonões, isto é, quantas de energia vibracional da rede, enquanto as transições radiativas envolvem a absorção e emissão de quantas de energia eletromagnética, isto é, fotões. A ocorrência de um ou outro processo de transição está em parte relacionado com a separação entre os estados energéticos. Caso a separação seja pequena, as transições não radiativas poderão ser rápidas e eficientes, enquanto que se a separação for elevada, as transições radiativas começam a tornar-se mais eficientes [18].

A probabilidade de uma dada molécula/átomo mudar o seu estado energético por emissão ou absorção de um fotão, isto é, ocorrer uma transição radiativa, depende das funções de onda dos estados inicial e final, da intensidade da interação entre a radiação e o átomo/molécula e da intensidade da radiação incidente. Esta probabilidade é normalmente denominada por força da transição. As forças de transição são governadas por regras de seleção que determinam se uma dada transição é permitida ou proibida. De acordo com a teoria clássica da absorção de radiação, a matéria é considerada como um conjunto de dipolos elétricos que podem ser colocados em movimento devido ao campo eletromagnético oscilante da radiação incidente. Estes dipolos elétricos oscilantes possuem frequências características que dependem do material. Quando a frequência da radiação incidente é próxima das frequências características dos dipolos ocorre absorção, e a intensidade da radiação incidente diminui à medida que se propaga no material. A força de oscilador pode ser definida como o número de eletrões por átomo/molécula que oscilam com a mesma frequência característica, e consiste num indicador da intensidade da interação com a radiação incidente. Trata-se de uma grandeza adimensional. Uma transição totalmente permitida pela mecânica quântica terá uma força de oscilador de 1. Do ponto de vista experimental, a força do oscilador está relacionada com a área definida por uma dada banda de absorção, num gráfico da intensidade de absorção em função da frequência (ou comprimento de onda) [15].

As transições entre estados da configuração $4f^N$ ocorrem entre estados com a mesma paridade, pelo que estas transições são proibidas por dipolo elétrico. Porém, em casos onde a matriz hospedeira não possua centro de inversão, como é o caso dos vidros, o hamiltoniano que representa a influência da matriz hospedeira, dado pela equação 9, permite a existência de estados

com paridade ímpar, acrescentando assim alguma “força” às transições por dipolo elétrico entre os estados $4f^N$ [13, 15].

Relativamente às transições não radiativas elas podem envolver um ou mais fonões, dependendo da separação entre os estados energéticos. De facto, nos iões lantanídeos, a separação energética entre níveis envolve muitas vezes a absorção/emissão de vários fonões, processo este que é conhecido por relaxação multifonão. Regra geral, caso sejam necessários menos que cinco fonões para ligar o intervalo energético entre os estados, a taxa de decaimento não radiativa torna-se da mesma magnitude do que a taxa de decaimento radiativo [13].

A teoria proposta por Kiel e posteriormente desenvolvida por Riseberg e Moos permite calcular a probabilidade de decaimento multifonão de um dado nível i para o nível mais próximo j , resultado que se encontra na equação 10 [13]:

$$A_{ij}^{nr} = C [n(T) + 1]^p \exp(-\alpha \Delta E_{ij}) \quad (10)$$

onde α e C são duas constantes que dependem da matriz hospedeira, p é o número de fonões necessários para ligar a diferença entre os estados energéticos, dada por ΔE_{ij} e $n(T)$ corresponde à ocupação dada pela estatística de Bose-Einstein para os fonões [13]:

$$n(T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (11)$$

onde $\hbar\omega$ corresponde à energia máxima de fonão da matriz, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em graus Kelvin. O número de fonões necessários, p , é dado pela equação 12 [13]:

$$p = \frac{\Delta E_{ij}}{\hbar\omega} \quad (12)$$

sendo que o parâmetro α é dado pela equação 13 [13]

$$\alpha = (\hbar\omega)^{-1} \left(\ln \frac{p}{g(n(T) + 1)} - 1 \right) \quad (13)$$

onde g é a constante de acoplamento de eletrão-fonão.

Por fim é importante referir que quando se fazem medidas experimentais de tempos de vida do estado excitado (como por exemplo a espectroscopia resolvida no tempo), o tempo de vida obtido inclui em si os tempos de vida radiativos e não radiativos, conforme a equação 14 ilustra [13]:

$$\frac{1}{\tau_i^{obs}} = A_i^{obs} = \sum_j (A_{ij}^R + A_{ij}^{nr}) \quad (14)$$

1.4.3 Transferência de energia entre iões lantanídeos

A transferência de energia (TE) é um processo ótico fundamental quando se trata de matrizes vítreas dopadas com iões lantanídeos. Foram propostos quatro mecanismos básicos de TE em materiais dopados com lantanídeos: transferência radiativa ressonante, transferência não radiativa ressonante, transferência assistida por fonões e relaxação cruzada entre dois iões

semelhantes. A figura 1.8 ilustra os mecanismos referidos, sendo S denominado o ião sensitizador ou doador e A o ião ativador [16].

Como se pode ver na figura 1.8-(a), na transferência radiativa ressonante verifica-se emissão por parte do sensitizador e reabsorção por parte do ativador. Para que este processo ocorra com eficiência é necessário que exista uma sobreposição espectral bastante significativa entre a emissão do sensitizador e a absorção do ativador. O tempo de decaimento da emissão do sensitizador não depende da concentração do ativador na matriz, ao contrário do processo de transferência não radiativa ressonante, onde regra geral se verifica uma diminuição significativa do tempo de decaimento com a concentração do ião ativador [15]. Além da transferência radiativa ressonante também pode ocorrer uma transferência não radiativa ressonante, onde basicamente a TE ocorre através da energia vibracional da rede (figura 1.8-(b)) [16].

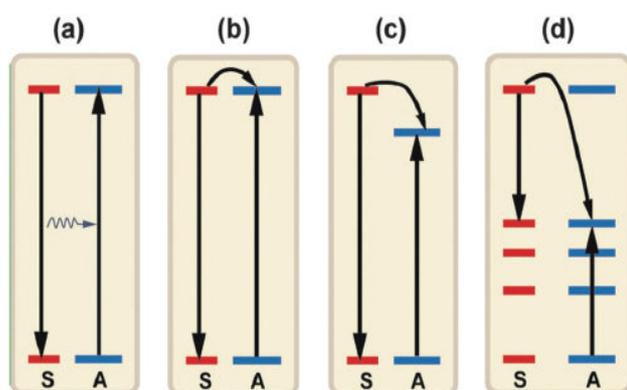


Figura 1.8 - Mecanismos de transferência de energia entre íons lantanídeos incorporados numa dada matriz hospedeira: (a) - Transferência radiativa ressonante, (b) - Transferência não radiativa ressonante, (c) - Transferência assistida por fonões, (d) - Relaxação cruzada entre dois íons idênticos. O ião sensitizador é designado por S e o ativador é o A [16].

De maneira geral, para que a transferência de energia possa ocorrer é necessário que exista pelo menos uma coincidência entre a diferença de energia do estado fundamental e estados excitados do sensitizador e do ativador e que se verifique uma interação adequada entre os dois íons, que poderá ser uma interação de troca, que opera para distâncias muito curtas (<0,5 nm), ou então uma interação multipolar, que opera para distâncias maiores (até 2 nm). No processo de transferência assistida por fonões (figura 1.8 - (c)), o facto de a diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado do sensitizador e do ativador não ser igual é compensado com o “auxílio” de fonões. No entanto, este processo pode deixar de ocorrer caso a diferença de energia se torne demasiado elevada [16].

A probabilidade de ocorrer uma transferência radiativa ressonante entre o sensitizador e o ativador é geralmente aproximada segundo a equação 15 (conhecida como probabilidade de Dexter) [17]:

$$P_{SA} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle S, A^* | H_{SA} | S^*, A \rangle|^2 \int g_S(E) g_A(E) dE \quad (15)$$

onde $\langle S^*, A |$ representa o estado inicial do sistema (o sensitizador encontra-se excitado e o ativador no estado fundamental), $|S, A^*\rangle$ representa o estado final do sistema (com o ativador no estado excitado), H_{SA} representa o hamiltoneano da interação, o integral representa a sobreposição espectral entre a emissão do sensitizador e a absorção do ativador e E a energia envolvida na transferência. O elemento de matriz da equação 15, correspondente ao termo ao quadrado contém a informação sobre a dependência espacial da interação, sendo que esta dependência é dada por R^{-n} , onde o valor de n depende do tipo de interação ($n = 6, 8, 10, \dots$) para, respetivamente, interações dipolo elétrico – dipolo elétrico, dipolo elétrico – quadrupolo elétrico, quadrupolo elétrico – quadrupolo elétrico, etc, e R é a distância entre os íons. A equação (15) pode ser então reescrita de uma forma mais simplificada segundo a equação 16 [17]:

$$P_{SA} = \frac{(R_0/R)^n}{\tau_S} \quad (16)$$

onde R_0 corresponde a uma distância crítica para a qual a probabilidade de ocorrer transferência de energia através de emissão de um fóton por parte do sensitizador e a probabilidade de não ocorrer transferência de energia (ocorre emissão espontânea por parte do sensitizador) são iguais, e τ_S corresponde ao tempo de vida do estado excitado do sensitizador (inclui decaimento radiativo e não radiativo) [17].

No caso da transferência de energia assistida por fonões, onde estes surgem para compensar a fraca sobreposição espectral entre os dois iões, a probabilidade será dada pela equação 17 (de acordo com a teoria de Miyakawa-Dexter) [16]:

$$P_{PAT}(\Delta E) = P_{PAT}(0)e^{-\beta\Delta E} \quad (17)$$

onde ΔE corresponde à diferença de energia entre os níveis energéticos do sensitizador e do ativador, β é um parâmetro que depende da energia e número de ocupação dos fonões envolvidos na transferência e $P_{PAT}(0)$ corresponde à probabilidade de transferência radiativa ressonante (equação 15) [16].

Por fim, o processo de relaxação cruzada (figura 1.8 –(d)) diz respeito a todos os tipos de transferência ressonante de energia entre dois iões semelhantes, que agem tanto como sensitizadores ou ativadores. Este processo pode dar origem a um processo de difusão de energia entre sensitizadores quando os níveis de energia envolvidos são idênticos, processo este que é conhecido como migração de energia, ou então também pode dar origem a um fenómeno de extinção quando os níveis envolvidos são diferentes. Este último fenómeno acontece a partir de uma concentração crítica do ião ativador, e leva a uma perda da energia dos fótons emitidos [16].

Os processos óticos que se apresentam nos próximos três tópicos, downconversion, downshifting e upconversion, são promissores para as aplicações referidas no tópico 1.6, nomeadamente a possibilidade de se fazer uma conversão espectral da radiação solar de forma a se concentrar esta radiação na gama de comprimentos de onda preferenciais do material semiconductor da célula solar, ou então a possibilidade de fazer amplificação ótica em regiões de comprimentos de onda que determinam a chamada terceira janela de telecomunicações.

1.4.4 Downconversion

De uma forma simples, o processo de downconversion pode ser ilustrado através da figura 1.9 [18].

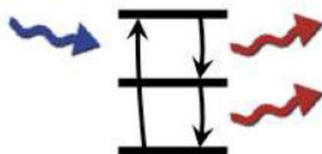


Figura 1.9- Processo de downconversion. A cor das setas é um indicador qualitativo da energia dos fótons envolvidos no processo [18].

Neste processo de downconversion um fóton incidente de elevada energia é “convertido” em dois ou mais fótons de menor energia, o que pode originar uma eficiência quântica superior a 100% [18]. Podem ocorrer diferentes tipos de processos de downconversion, que envolvem transferência de energia entre níveis energéticos de iões diferentes, ou então apenas entre níveis do mesmo ião, conforme a figura 1.10 ilustra [19].

Na figura 1.10, o processo (a) consiste na divisão de um fóton de alta energia em dois de energia mais baixa, envolvendo apenas um íon. Os processos de (b) a (d) envolvem dois íons diferentes, e portanto processos de transferência de energia. Em (b), o íon I é excitado para o seu nível de mais elevada energia. Este íon relaxa de seguida para o seu nível intermédio e depois para o nível fundamental, e estas duas relaxações excitam os dois íons II vizinhos, povoando o nível de energia mais elevada destes íons, ocorrendo então a emissão de dois fótons pelos dois íons II. Em (c) o processo é semelhante ao caso anterior, no entanto apenas existe um íon II vizinho, pelo que o íon I excita o íon II ao relaxar para o seu nível intermédio, e de seguida emite radiativamente um fóton menos energético tal como o íon II. No caso (d) a transferência de energia para o íon II vizinho dá-se a a partir do nível intermédio do íon I, e não do nível mais energético, como acontece no processo (c) [19].

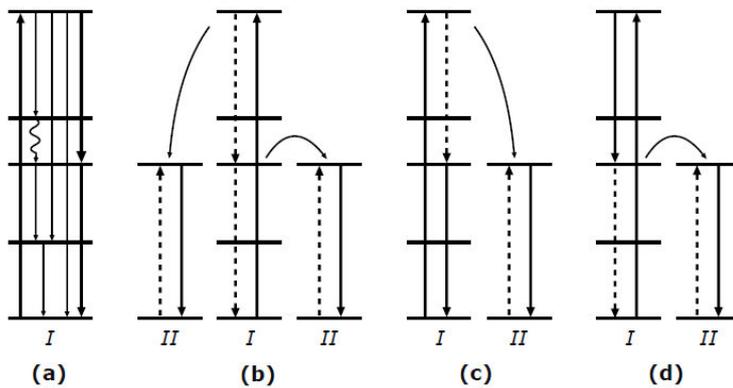


Figura 1.10 - Representação esquemática de diferentes processos de downconversion. As setas que ligam diferentes íons e as setas a tracejado indicam transferência de energia entre os íons. As setas verticais a cheio indicam transições radiativas, e a seta a cheio ondulada indica uma transição não radiativa [19].

1.4.5 Downshifting

O processo de downshifting, também conhecido por luminescência, diferencia-se do processo de downconversion pelo facto de apenas um fóton ser emitido, conforme se pode ver na figura 1.11 [18]. Consequentemente, ao contrário do processo de downconversion, a eficiência quântica deste processo será sempre inferior à unidade.

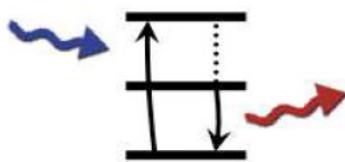


Figura 1.11 - Processo de downshifting. A cor das setas é um indicador qualitativo da energia dos fótons envolvidos no processo [18].

1.4.6 Upconversion

Neste processo, dois ou mais fótons de baixa energia são convertidos num fóton de maior energia, como é ilustrado na figura 1.12 [18].

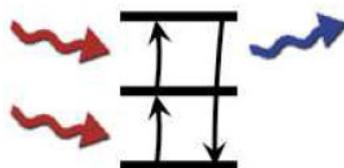


Figura 1.12 - Processo de upconversion. A cor das setas é um indicador qualitativo da energia dos fótons envolvidos no processo [18].

É possível a ocorrência de diferentes processos de upconversion, mas considerando o par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, é de especial interesse abordar os processos que envolvam transferência de energia, nomeadamente os processos de transferência de energia seguida de absorção de nível excitado (AEE) do ativador, transferência sequencial de energia, sensibilização cooperativa e luminescência cooperativa. Estes processos encontram-se esquematizados na figura 1.13.

A diferença entre os processos a) e b) é que no processo b) apenas o sensibilizador absorve energia (fotões), enquanto que em a) o ativador absorve fotões para transitar do nível 2 para o nível 3, dado que a TE devido ao sensibilizador apenas promove a transição do nível 1 para o nível 2. Se a diferença energética entre os níveis 3 e 2 e 2 e 1 não for a mesma poderão ser necessários fotões incidentes de diferente energia (ϕ_2) para promover a transição do nível 2 para o nível 3. Quando é necessário mais do que um ião sensibilizador para ocorrer a TE fala-se num processo cooperativo. Em c) o ativador não possui o nível energético intermédio 2, pelo que o processo de upconversion ocorre através de sensibilização cooperativa, onde dois sensibilizadores transferem a sua energia para o ativador. O processo d) não envolve um ião ativador, havendo emissão de um fotão mais energético resultante da interação entre dois sensibilizadores, a partir de um nível energético virtual [22].

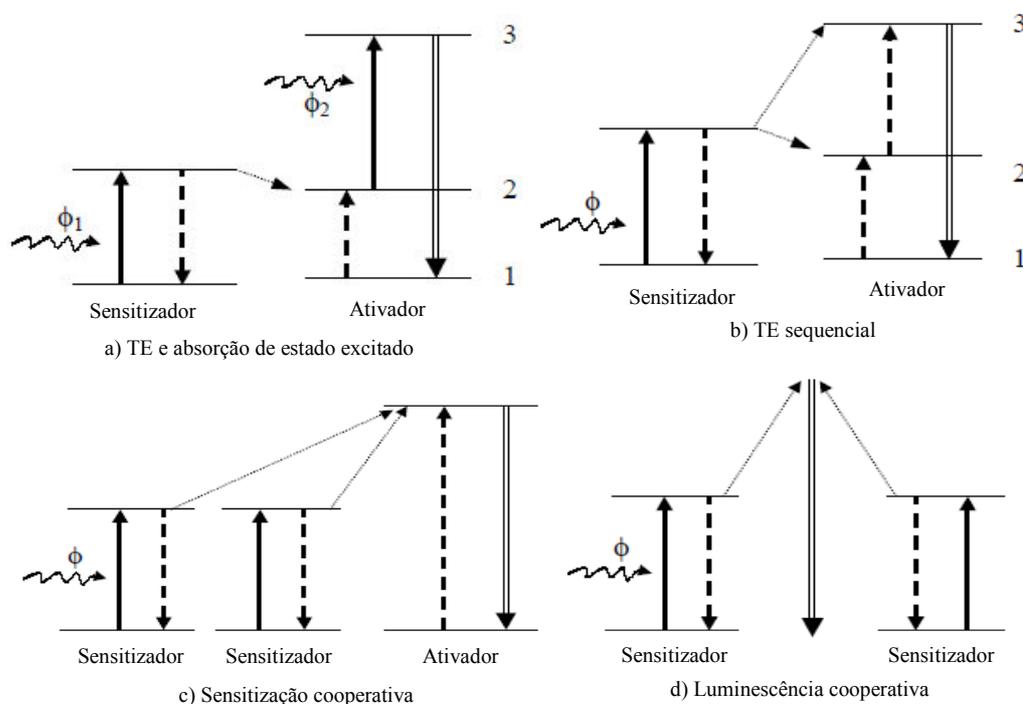


Figura 1.13 - Representação esquemática de processos de upconversion que envolvem transferência de energia. As eficiências típicas destes processos são a) 10^{-5} b) 10^{-3} c) 10^{-6} d) 10^{-8} [22].

É possível ainda ocorrer um processo de upconversion relativamente eficiente que envolve apenas os níveis de um ião, isto é, sem que ocorra transferência de energia. Esse processo é a absorção de estado excitado (AEE). Na figura 1.14 encontra-se esquematizado este processo.

Na figura 1.14 a diferença energética entre os níveis 2 e 1 e os níveis 3 e 2 não é a mesma. Os fotões do fluxo incidente ϕ_1 têm energia ressonante com a diferença de energia entre os níveis 1 e 2, o que permite a absorção de energia e a ocorrência da transição. Durante o tempo de vida do nível 2, alguns fotões do fluxo incidente ϕ_2 , com energia ressonante com a diferença de energia entre os níveis 2 e 3, são absorvidos e acontece a transição do nível 2 para o nível 3, a

partir do qual ocorre a emissão mais energética. Note-se que se a diferença energética entre os níveis 2 e 1 e os níveis 3 e 2 for semelhante, as duas transições são promovidas apenas com um fluxo de fótons incidente. Mesmo se a diferença energética for ligeiramente diferente, poderá ser necessário apenas um feixe incidente, pois as transições eletrônicas podem ser assistidas por fótons de forma a compensar o défice ou excesso de energia [22].

Para além dos processos de upconversion referidos, podem ainda ocorrer mais dois processos, muito pouco eficientes, que apenas envolvem um íon (o ativador). Estes processos são a geração de segundo harmónico, no qual a frequência da radiação é duplicada sem que ocorra qualquer tipo de transição eletrónica, e a absorção de dois fótons, no qual dois fótons são absorvidos simultaneamente sem o “auxílio” de um nível energético intermédio (nível 2, figura 1.13), e ocorre emissão de um fóton a partir do nível excitado [20].

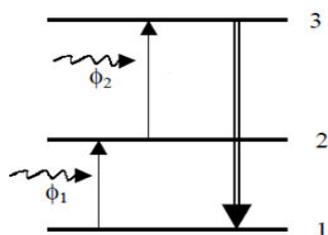


Figura 1.14 - Processo de upconversion por absorção de nível excitado [22].

Todos os processos de upconversion referidos são caracterizados por ordens de grandeza de eficiência diferentes, conforma a tabela 1.3 indica. A eficiência de upconversion depende fortemente da matriz hospedeira dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , tal como a tabela 1.4 transparece. As eficiências na tabela dizem respeito à transição $^4\text{S}_{3/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ [20]. As matrizes compostas por óxidos são menos adequadas que as baseadas em flúor. Os tempos de vida do nível energético intermédio são muito menores, uma vez que nestas matrizes existe uma interação mais forte entre o íon luminescente e a sua vizinhança. Portanto, uma diminuição do tempo de vida do nível intermediário $^4\text{I}_{11/2}$ implica uma diminuição da eficiência do processo de upconversion, uma vez que se torna mais difícil o povoamento dos níveis energéticos superiores [20].

Tabela 1.3 - Eficiências típicas dos diferentes processos de upconversion e exemplo de materiais onde se verificam predominantemente estes processos. O processo de transferência sequencial de energia é o mais eficiente, e ocorre predominantemente em matrizes vítreas dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} [20].

Processo	Eficiência	Exemplo
TE sequencial	10^{-3}	$\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$
AEE (absorção de estado excitado)	10^{-5}	$\text{SrF}_2:\text{Er}^{3+}$
Sensitização cooperativa	10^{-6}	$\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tb}^{3+}$
Luminescência cooperativa	10^{-8}	YbPO_4

Tabela 1.4 - Influência da matriz hospedeira na eficiência do processo de upconversion, para a transição $^4\text{S}_{3/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$, para uma excitação em torno dos 980 nm. Estas medidas

Matriz Hospedeira	Intensidade
a- NaYF_4	100
YF_3	60
BaYF_3	50
NaLaF_4	40
LaF_3	30
La_2MoO_8	15
LaNbO_4	10
NaGdO_2	5
La_2O_3	5
NaYW_2O_8	5

Geração de segundo harmónico	10^{-11}	KH_2PO_4
Absorção de dois fótons	10^{-13}	$\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$

experimentais foram obtidas para a mesma densidade de radiação de excitação e concentrações de Er^{3+} e Yb^{3+} [19].

1.5 Propriedades elétricas de vidros

O comportamento dos vidros quando sujeitos à ação de um campo elétrico pode ser bastante variável, consoante a sua natureza e composição. Esta elevada gama de comportamentos engloba vidros caracterizados por um elevado carácter dielétrico (isolador), o que lhes permite serem aplicados como isoladores em linhas de alta tensão, por exemplo, até aqueles com propriedades semicondutoras (condução eletrónica) [4]. A resistência elétrica que um material oferece à passagem de corrente elétrica é dada pela equação 18 [4]:

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (18)$$

onde d representa a espessura da amostra, A a sua área de secção e ρ é a resistividade elétrica, um parâmetro característico do material com unidades de $\Omega \text{ cm}$. A resistividade elétrica dos vidros à temperatura ambiente varia tipicamente entre os 10^8 e 10^{20} ohm.cm, sendo que a grande maioria deles pode ser caracterizada como altamente isoladores. A grandeza que corresponde ao inverso da resistividade é a condutividade elétrica, dada então pela equação 19 [4]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (19)$$

Um dos fatores com maior influência na condutividade elétrica é a temperatura. A variação da condutividade (tanto ac como dc) em função da temperatura, em vidros, segue uma equação exponencial do tipo Arrhenius [4]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (20)$$

onde σ_0 consiste numa constante pre-exponencial, dependente da composição do vidro, E_a é a energia de ativação do processo de condução, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin. Experimentalmente, linearizando a equação 20, é possível calcular a energia de ativação, que vai corresponder ao declive (multiplicado pela constante de Boltzmann) do gráfico de $\ln(\sigma)$ em função de $1/T$ [4]:

$$\ln(\sigma_{DC}) = -\frac{E_a}{K_B T} + C \quad (21)$$

Os iões determinantes para a condutividade elétrica de um vidro são aqueles se encontram nos interstícios da estrutura vítrea e que desempenham o papel de modificadores de rede. Quando um campo elétrico é aplicado, estes iões começam a movimentar-se através dos interstícios segundo a direção do campo, e a condutividade será tanto maior quanto mais elevada for a mobilidade destes iões modificadores, que depende da sua carga elétrica e do seu tamanho. Portanto, os vidros que apresentam uma maior resistividade elétrica deverão ser aqueles compostos apenas por formadores de rede (como o SiO_2 , por exemplo). Basta no entanto ser adicionado um modificador de rede, como o Na_2O por exemplo, para a resistividade diminuir

várias ordens de grandeza, devido aos catiões intersticiais introduzidos. Neste sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$, o valor de $\log(\rho)$ decresce linearmente com a composição molar de Na_2O , sendo esta relação válida para composições molares entre 8,4 e 49,8 % de Na_2O [4]. Nos casos em que na estrutura vítrea coexistem dois ou mais catiões provenientes dos respectivos óxidos modificadores, o comportamento da resistividade pode-se tornar mais complexo, e apresentar curvas em que a resistividade aumenta e diminui consoante a relação entre as frações molares dos modificadores. Por exemplo, no caso do vidro de SiO_2 com os modificadores Na_2O e K_2O , a resistividade aumenta até um valor máximo com o aumento da fração molar de Na_2O , que ocorre quando as frações molares dos modificadores são aproximadamente iguais, e depois decresce com a diminuição da fração molar de Na_2O . Este efeito é conhecido como efeito de modificador misto [4].

Outro fator que também tem uma contribuição importante na variação da condutividade são as condições de arrefecimento, mais propriamente a velocidade de arrefecimento. Os vidros que arrefecem lentamente possuem valores inferiores daqueles que arrefecem rapidamente. Esta diferença está relacionada com o facto de os vidros arrefecidos rapidamente possuírem uma estrutura mais aberta, isto é, com um maior volume livre dentro da estrutura, o que acaba por facilitar a mobilidade iónica [4].

Para além da condução iónica, também ocorre condução eletrónica em vidros, sendo a condutividade total a soma das duas contribuições. Na maior parte dos vidros a contribuição da condução eletrónica é desprezável relativamente à condução iónica, uma vez que o ião ao deslocar-se “arrasta” consigo toda a sua nuvem eletrónica e portanto acaba por tornar desprezável o movimento de um único eletrão. No entanto, em alguns vidros a condução eletrónica pode-se tornar a principal contribuição para a condutividade, e esses vidros são conhecidos por vidros semicondutores, que se caracterizam por ter resistividades entre 10^{-2} e $10^9 \Omega \text{ cm}$ [4]. Um exemplo deste tipo de vidros são aqueles com certos iões de elementos químicos de transição. Estes iões possuem diferentes estados de oxidação na rede vítrea, o que possibilita uma transferência eletrónica entre os estados de oxidação. A condução eletrónica nestes vidros não se deve então a um mecanismo de bandas, podendo ser interpretada como um processo de saltos (dos eletrões), entre estados bem localizados (iões com diferentes estados de oxidação), termicamente ativados, ou por um processo de tunelamento quântico assistido por fonões. As energias de ativação nestes vidros para a condução eletrónica são baixas, devido à elevada mobilidade do eletrão. Este processo de condução eletrónica foi pela primeira vez observado num vidro com Vanádio (V_2O_5). O catião pode existir na rede vítrea na forma de V^{4+} e V^{5+} , o que possibilita a transferência eletrónica [4].

1.5.1 Propriedades dielétricas

As propriedades dielétricas são de especial interesse quando se pretende usar os vidros como elementos capacitivos ou isoladores em aplicações eletrónicas. Por exemplo, as perdas de um cabo isolador, a impedância de um substrato ou a frequência de um ressonador dielétrico estão relacionados com as propriedades dielétricas. Um material é definido como um dielétrico se possuir a capacidade de armazenar energia quando um campo elétrico externo é aplicado [21]. A constante dielétrica, ϵ , é a principal grandeza que caracteriza o comportamento dielétrico ou isolador de um dado material. Esta grandeza adimensional correspondente à razão entre a capacidade de um condensador correspondente ao material com um condensador correspondente

ao vácuo. Representa portanto o aumento de capacidade, ou de carga armazenada, que se verifica relativamente ao vácuo [4, 23].

$$\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (22)$$

A constante dielétrica de um dado material depende da sua polarizabilidade, que pode advir da contribuição de três mecanismos diferentes: a polarização eletrónica, a polarização iónica e a polarização de orientação dos dipolos. O primeiro mecanismo, a polarização eletrónica, deve-se à deformação das nuvens eletrónicas devido ao campo elétrico aplicado, que origina um deslocamento em sentido oposto entre o núcleo e os eletrões, ou seja, formam-se dipolos elétricos. A polarização iónica diz respeito ao deslocamento oposto entre catiões e aniões das suas posições regulares na rede, segundo a direção do campo aplicado. A polarização de orientação deve-se ao movimento dos dipolos formados ao tentar orientarem-se segundo o campo elétrico. Esta terceira contribuição tem pouca influência em vidros. Portanto, a constante dielétrica de um dado vidro irá depender da polarizabilidade dos seus elementos constituintes. Os aniões O^{2-} são bastante polarizáveis, devido ao seu elevado volume, pelo que são os que contribuem mais significativamente para o valor de ϵ . Os catiões, devido ao seu excesso de carga positiva, são menos polarizáveis que os aniões, pois a sua nuvem eletrónica encontra-se fortemente atraída ao núcleo. No entanto, entre os catiões mais polarizáveis encontra-se aqueles cuja estrutura eletrónica encontra-se distante da configuração de gás nobre, tais como o Pb^{2+} e o Sn^{2+} . Também é sabido que a constante dielétrica aumenta com o grau de alcalinidade do vidros, isto é, com a presença de catiões alcalinos [4].

Quando uma tensão variável é aplicada ao condensador, a corrente resultante é o resultado de duas contribuições: a corrente capacitiva (I_c) e a corrente de perdas (I_l). As perdas no dielétrico podem ser representadas por uma condutância (G) em paralelo com uma capacidade (C). A permitividade elétrica complexa define-se como $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, onde a parte real ϵ' corresponde à constante dielétrica e a parte imaginária ϵ'' é uma medida da magnitude das perdas (ou dissipação) que se verificam quando o campo externo é aplicado. ϵ'' é sempre maior que zero e normalmente muito inferior ao valor de ϵ' . Representando a permitividade complexa vetorialmente, ϵ' e ϵ'' formam um ângulo de 90° entre si, e define-se ainda o fator de perdas (ou tangente de perdas) $tg(\delta)$ que corresponde à razão entre a energia dissipada e a energia armazenada (equação 23; Figura 1.15). Para materiais com perdas baixas verifica-se que $tg(\delta) \approx \delta$ (δ é conhecido como o ângulo de perdas) [23].

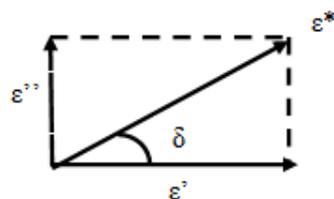


Figura 1.15 - Representação vetorial da permitividade complexa [23].

$$tg(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (23)$$

As perdas dielétricas manifestam-se por uma potência dissipada na forma de calor (Q), sendo o seu valor por unidade de volume e de tempo e para uma dada frequência dado por [4]:

$$Q = \frac{E^2 \nu \epsilon' tg(\delta)}{8\pi} \quad (24)$$

onde E representa o valor máximo do campo elétrico, ν é a sua frequência e ϵ' é a constante dielétrica para essa frequência. A energia dissipada será então tanto mais baixa quanto menor for produto da constante dielétrica com o fator perdas dielétricas [4].

As perdas observadas em vidros devem-se à contribuição de quatro mecanismos: perdas por condução, por relaxação, por vibração e por deformação. As perdas por condução devem-se ao deslocamento dos íons modificadores pela rede vítrea, e portanto dependem fortemente da estrutura e composição do vidro. Estas perdas são mais relevantes para baixas frequências, mas acima de 50 Hz deixam de ter uma contribuição relevante. Estas perdas podem ser quantificadas através da seguinte equação [4]:

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{\sigma}{2\pi\nu\epsilon\epsilon_0} \quad (25)$$

onde σ é a condutividade específica do vidro, ν é a frequência ac, ϵ é a constante dielétrica do vidro para essa frequência e ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo [4].

As perdas por relaxação são a contribuição mais importante desde as baixas frequências até cerca de 10^6 Hz. Estas devem-se processos de mudança de lugar através de pequenos saltos dos íons mais móveis da rede, devido à ação do campo elétrico. Estas perdas dependem do tempo médio que os íons demoram a adquirir a energia necessária para os saltos, isto é, para ultrapassar a barreira de potencial. Este tempo é definido como tempo de relaxação, τ , e a sua relação com $\operatorname{tg}(\delta)$ e a frequência do campo elétrico pode ser aproximada por [4]:

$$\operatorname{tg}(\delta) = \frac{2\pi\nu\tau}{1 + 4\pi^2\nu^2\tau^2} \quad (26)$$

O facto desta contribuição ser importante para uma ampla gama de frequências, entre 10^{-3} e 10^6 Hz à temperatura ambiente, deve-se à variabilidade da estrutura vítrea, o que significa que a energia necessária para ocorrerem os saltos varia significativamente ao longo da estrutura (existem várias barreiras de potencial, consoante o sítio na rede), pelo que não existe um tempo de relaxação único [4].

As perdas por vibração são relevantes apenas para frequências elevadas, tipicamente maiores que 10^8 Hz, e devem-se a fenómenos de ressonância quando a frequência do campo elétrico coincide com as frequências de vibração dos íons formadores, ou dos modificadores ou dos oxigénios em redor destes [4].

As perdas por deformação também só ganham importância para frequências elevadas, normalmente superiores a 10^6 Hz, e são o resultado do movimento de entidades maiores do que aquelas envolvidas nas perdas por condução e relaxação, nomeadamente agregados atômicos ou estruturas de maior tamanho [4].

1.6 Aplicações de vidros contendo terras raras

Esta secção é dedicada a uma breve abordagem às principais aplicações dos sistemas vítreos de telúrio dopados com terras raras, principalmente com érbio e itérbio. As aplicações a abordar serão os amplificadores óticos e os de Raman e a tecnologia fotovoltaica.

A região a sombreado (as três bandas) da figura 1.16 representa a chamada terceira janela de telecomunicações, que, como é possível constatar, corresponde à região onde se verifica o mínimo de absorção para um vidro de sílica. Esta região é dividida em 3 zonas distintas: banda-curta (“S-band”), banda-central (“C-band”) e banda-longa (“L-band”). Existem basicamente três processos responsáveis pela atenuação nestas fibras óticas base: a absorção intrínseca, dispersão

de Rayleigh e defeitos geométricos na fibra. O primeiro está associado a absorções devido a vibrações de ligações químicas, como por exemplo a ligação silício-oxigénio. Note-se na figura 1.8x3 que a máxima absorção ocorre devido a presença de iões OH^- (impurezas). A frequência das vibrações destes iões ocorre aproximadamente a 2730 nm, no entanto, a ativação de sobretons e combinações deste modo de vibração origina frequências de vibração em torno de 1380, 1230 e 950 nm. No que diz respeito ao processo de dispersão de Rayleigh, este resulta no facto de a natureza amorfa do vidro originar variações locais de densidade das moléculas ao longo da estrutura do vidro. Estas variações acabam por constituir centros localizados de dispersão da radiação cuja dimensão é bastante mais pequena do que o comprimento de onda radiação. Esta dispersão é proporcional a λ^{-4} , pelo que a sua contribuição para a atenuação torna-se mais importante para menores valores de comprimento de onda. Como a figura 1.16 mostra, a dispersão de Rayleigh diminui com o aumento do comprimento de onda, sendo que a atenuação devido à absorção intrínseca começa a dominar. Quanto aos defeitos geométricos, estes incluem principalmente dobras (curvaturas) ao longo da fibra que podem provocar que parte da radiação se perca no revestimento da fibra. Regra geral, as perdas devido a defeitos geométricos são menores do que devido aos outros dois processos [13].

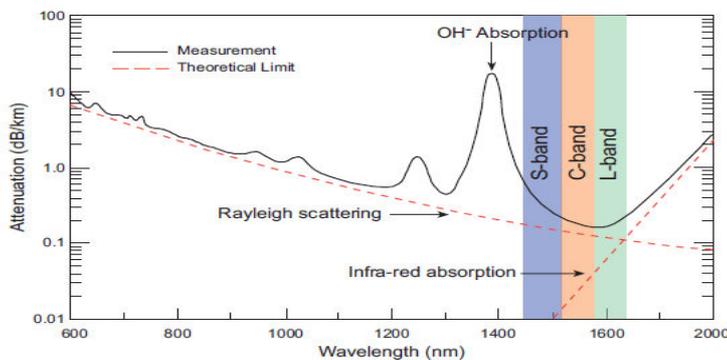


Figura 1.16 - Atenuação em função do comprimento de onda para um vidro de sílica [13].

Um problema relacionado com as fibras óticas prende-se com o processo de regeneração do sinal ótico, que consiste em converter o sinal ótico num sinal elétrico, amplificar o sinal elétrico e por fim converter este sinal elétrico amplificado num sinal ótico. O problema advém do facto de se comprometer a qualidade do sinal ótico ao utilizar demasiados elementos regeneradores ao longo da fibra, o que também provocava um aumento do custo do sistema. É aqui que elementos como os amplificadores óticos assumem particular importância, ao permitir que se utilizem poucos regeneradores em longas distâncias. Obviamente que, aliado à utilização de amplificadores, são necessárias fibras de elevada qualidade para minimizar os processos de atenuação referidos anteriormente. Atualmente é possível enviar terabytes de informação por segundo numa distância de dezenas de quilómetros sem que seja necessário usar elementos regeneradores no circuito. Existem vários tipos de amplificadores óticos, como os amplificadores de Raman, amplificadores baseados em semicondutores, amplificadores de fibra dopada com Túlio, mas no âmbito deste trabalho interessa mencionar os amplificadores óticos de fibra dopada com érbio (EDFA – “Erbium-doped fibre amplifier”). Os EDFA foram pela primeira vez demonstrados em 1987 numa fibra de sílica. Na altura foram conseguidos ganhos entre os 20/30 dB, sendo que já foram reportados ganhos em torno de 51 dB. Algumas vantagens dos amplificadores óticos (em particular o EDFA) são as seguintes: baixo nível de ruído, baixa perda de acoplamento, elevado ganho de sinal, baixo custo, elevada potência de saturação e elevada eficiência de conversão para altas potências. O amplificador EDFA tem ainda a vantagem de permitir a amplificação simultânea de sinais óticos compostos por vários comprimentos de onda, numa gama entre 1530 e 1600 nm, pois a transição entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ não ocorre para um

valor fixo de energia, mas sim para uma gama de energias em torno do valor central de 1540 nm, devido a processos que provocam um alargamento espectral da transição. Estes processos incluem a temperatura e o facto de estes iões estarem inseridos numa matriz vítrea significa que os iões vão sofrer a influência de diversos campos cristalinos, o que provoca variações de energia das componentes de Stark, o que resulta num alargamento espectral considerável, cuja magnitude tipicamente atinge valores de 50 cm^{-1} [13,24]. Atualmente a manipulação de materiais com o objetivo de aumentar a largura e a intensidade das bandas de emissão nesta região espectral continua a ser alvo de investigação.

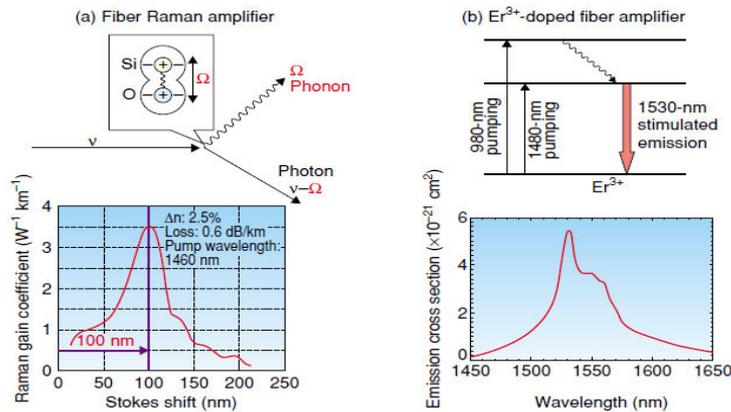


Figura 1.17 - Comparação entre os princípios de operação do amplificador de Raman e do amplificador de fibra dopada com érbio. Δn corresponde à diferença do índice de refração [25].

Uma outra aplicação importante são os amplificadores de Raman (FRA – fiber Raman amplifier), que diferem no princípio de funcionamento relativamente aos amplificadores de fibra dopada com terras raras na medida em que utilizam as vibrações moleculares e um fenómeno de dispersão ótica (dispersão de Raman) no material que compõe a fibra que atua como um meio de amplificação. Na figura 1.17 pode-se ver a diferença entre o princípio de operação dos dois amplificadores [24]. No caso destes amplificadores o sinal que pode ser amplificado tem um comprimento de onda superior ao de excitação, enquanto que amplificador EFDA o comprimento de onda do sinal amplificável corresponde à diferença energética entre os níveis $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$. A vantagem das fibras baseadas em TeO_2 relativamente às fibras de sílica prende-se com a largura de banda de amplificação. Usando fibras de sílica, a largura de banda de amplificação para a região em torno dos 1500 nm está limitada a 100 nm, enquanto que em fibras baseadas em TeO_2 consegue-se uma largura em torno dos 170 nm. As fibras de TeO_2 possuem ainda um espectro bimodal (figura 1.18), enquanto que as de SiO_2 têm um espectro unimodal (apenas uma banda bem definida – figura 1.17).

A utilização de fontes de excitação com diferentes comprimentos de onda, tal como esquema da figura 1.19 indica, pode permitir uma amplificação numa região entre os 1490-1650 nm (inclui as três bandas da terceira janela de telecomunicações) com um ganho superior a 10 dB e com uma figura de ruído inferior a 10 dB.

A terceira aplicação, e não menos importante que as anteriores, prende-se com a aplicação em células solares. Atingir eficiências elevadas em dispositivos fotovoltaicos a baixo custo tem sido a força motriz principal no desenvolvimento da tecnologia fotovoltaica nas últimas décadas. No entanto, apesar de ser uma tecnologia bem estabelecida, com mais de cinquenta anos, o custo associado à produção de energia elétrica ainda permanece caro, devido principalmente à baixa eficiência de conversão dos dispositivos fotovoltaicos.

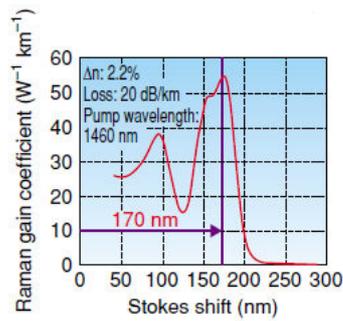


Figura 1.18 - Dispersão de Raman numa fibra ótica baseada em telúrio (TeO₂) [25].

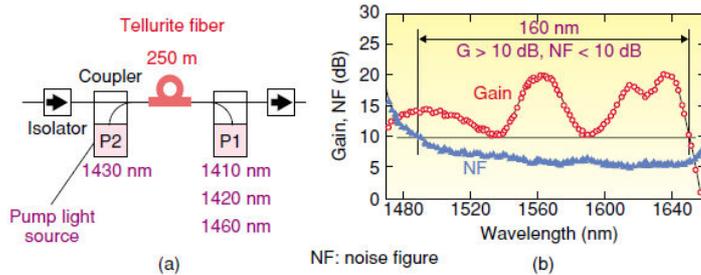


Figura 1.19 - (a) Excitação com quatro diferentes comprimentos de onda de uma fibra baseada em TeO₂. (b) Características de ganho e figura de ruído [25].

Um dos principais fatores que contribui para esta situação é o desfaseamento espectral entre o espectro solar e o espectro de absorção mais eficiente das células solares, que está relacionado com o hiato energético do material semiconductor [16, 18]. Há dois modos de reduzir as perdas devido ao desfaseamento espectral: adaptar a célula de modo a utilizar todo o espectro solar ou converter o espectro solar nas regiões espectrais que promovam maior eficiência das células solares [16,18]. A primeira abordagem tem sido aplicada com êxito nas células multi-junção, para as quais a eficiência pode atingir mais de 40% sob radiação concentrada [26]. Este sistema é formado por várias células solares construídas com diferentes materiais semicondutores e diferentes hiatos energéticos, sendo que cada célula absorve uma fração diferente do espectro solar [27]. Teoricamente, com um número infinito de junções a eficiência pode atingir 68% [27]. Estes sistemas de células são bastante dispendiosos, no entanto, em algumas aplicações podem ser competitivos [28]. A segunda abordagem pode ser alcançada através dos processos de upconversion, downshifting e downconversion. É neste contexto que os sistemas vítreos dopados com terras raras se tornam elementos promissores. Apesar de já terem sido conseguidos resultados promissores de downconversion [18], tal não significa que se possa implementar estes materiais em células num futuro próximo [18], pois ainda há dificuldades a serem suplantadas, nomeadamente o problema da fraca absorção das transições 4fⁿ, visto serem estreitas e proibidas por paridade e também o problema da concentração dos iões ativadores.

Capítulo 2 – Técnicas experimentais

2.1 Preparação dos vidros

Para a preparação das amostras foram usados reagentes químicos, em pó, com um elevado grau de pureza (> 99%). Para todas as composições pesaram-se as massas necessárias de cada constituinte, para uma massa total de sete gramas, e posteriormente todos os constituintes foram misturados manualmente num almofariz de ágata com recurso a um pilão. Após a mistura, o pó foi introduzido num cadinho de alumina. Os materiais misturados contidos no cadinho foram fundidos num forno a 950 °C, durante 30 minutos, sendo que cerca de 15 minutos após o cadinho estar a esta temperatura homogeneizou-se o fundido agitando manualmente o cadinho. O arrefecimento do fundido foi feito vertendo rapidamente o material fundido numa placa de aço inoxidável, introduzindo-se a mesma imediatamente a seguir num outro forno a 300 °C, previamente aquecido. As amostras foram mantidas a 300 °C durante cerca de 12 horas, sendo que este tratamento térmico tem o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas dos vidros, promovendo uma diminuição de eventuais tensões internas. É de realçar ainda que para a amostra vidro 6 a temperatura de 950 °C não promoveu a fusão total do material, pelo que foi aumentada para 1000 °C, o que revelou ser suficiente para a promover a fusão total do material. Foram preparadas sete amostras, estando a sua composição molar e respetiva designação indicadas na tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Composição molar (%) e identificação das amostras preparadas.

	Composição molar (%)				
	TeO ₂	WO ₃	Y ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
Vidro 1 (base)	70	20	10	0	0
Vidro 2	69,5	20	10	0,5	0
Vidro 3	69	20	10	0,5	0,5
Vidro 4	68,5	20	10	0,5	1
Vidro 5	67,5	20	10	0,5	2
Vidro 6	65,5	20	10	0,5	4
Vidro 7	69,5	20	10	0	0,5

A amostra denominada de vidro base (vidro 1) não é dopada com iões terras raras, constituindo assim a matriz base na qual vão ser incorporados estes iões, que se vão comportar como centros ativos de absorção e emissão de radiação. Antes de se proceder à dopagem com iões terras raras é necessário verificar se o vidro base possui uma boa estabilidade química e mecânica à temperatura ambiente, e se é transparente na região do visível, pois caso não o seja não irá servir os nossos interesses. Verificámos por análise térmica diferencial que, de facto, o vidro base era termicamente estável, e transparente à temperatura ambiente, pelo que poderia ser então usado como matriz base para a dopagem com terras raras. Na figura 2.1 podemos ver uma fotografia das amostras, onde se pode verificar a sua transparência.

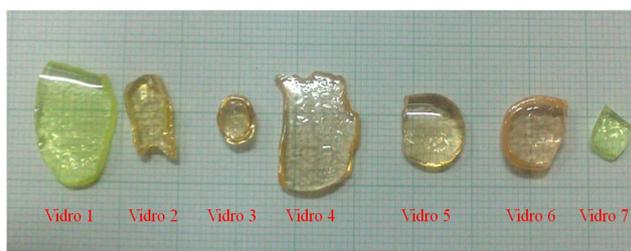


Figura 2.1 - Fotografia das amostras preparadas.

se

2.2 Polimento dos Vidros

Para se realizarem as medições de caracterização ótica e elétrica é necessário polir previamente a superfície dos vidros. Com efeito, para a caracterização elétrica é necessário que as amostras tenham uma espessura de cerca de um milímetro, e que as faces sejam aproximadamente paralelas. Assim, para as análises elétricas começou-se por se fazer um polimento agressivo utilizando uma lixa de grau 120, com o objetivo de se obter aproximadamente a espessura desejada de um milímetro. Depois foram usadas lixas de graus 320, 600, 1200 e 2500 para se proceder a um polimento mais fino, de forma a se tentar eliminar riscos e algumas imperfeições superficiais, isto é, tentou-se homogeneizar macroscopicamente as faces das amostras. Este processo é de extrema importância para as análise ópticas.

2.3 Técnicas de caracterização estrutural

2.3.1 Determinação da Densidade

A determinação da densidade dos diferentes vidros preparados foi feita tendo por base o princípio de Arquimedes, que basicamente diz que um dado corpo, quando submerso num líquido, sofre a ação de uma força de impulsão cuja intensidade é igual ao peso do líquido deslocado. A densidade do corpo pode ser então calculada recorrendo à seguinte equação:

$$\rho_S = \rho_L \frac{m_S}{m_L} \quad (27)$$

onde ρ_L é a densidade do líquido, m_S é a massa do corpo e m_L é a massa de líquido deslocado. Este método é particularmente útil, pois grande parte das vezes, é difícil determinar experimentalmente o volume das amostras preparadas, o que se verificou no nosso caso, uma vez que os vidros possuíam formas irregulares.

Neste trabalho as medidas de densidade foram feitas usando uma balança ADP 110 da Adam Equipment, já com um software para a determinação da densidade de um corpo sólido. O líquido utilizado foi etanol (C_2H_5OH). Para cada amostra (vidro) foram feitas cinco medições, consecutivas, com amostras secas, de forma a minimizar erros de leitura.

2.3.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma das técnicas mais vulgarmente utilizadas para proceder a uma caracterização estrutural de materiais sólidos, pois permite determinar a existência ou não de fases cristalinas na amostra em estudo. A difração ocorre quando a radiação eletromagnética (REM) interage com obstáculos cujas dimensões são da mesma ordem de grandeza do seu comprimento de onda. No espectro da REM os raios-X ocupam uma faixa que engloba comprimentos de onda desde de 10^{-2} até 10^2 Å, pelo que podem ser difratados por uma estrutura cristalina, visto que as distâncias entre planos cristalinos são tipicamente da ordem dos angströms (parâmetro d – figura 2.2). Quando certos requisitos geométricos são satisfeitos, os raios-X difratados podem interferir construtivamente entre si. Com efeito, em 1912, W. L. Bragg mostrou que a interferência das ondas difratadas depende do comprimento de onda da REM incidente λ , da distância entre os planos cristalinos d e do ângulo de difração θ do feixe de raios-X na amostra. Por razões práticas o difratómetro mede um ângulo que corresponde a 2θ . Bragg verificou então que a condição para a interferência construtiva de ondas é dada pela seguinte equação: $n\lambda = 2d\sin\theta$, conhecida por lei de Bragg [29]. Esta lei estipula que para que ocorra uma interferência

construtiva é necessário que a diferença de percurso entre as ondas difratadas seja um número inteiro ($n=1,2,3, \dots$) de comprimentos de onda. É de realçar que esta lei baseia-se na aproximação na qual os planos atômicos são considerados como espelhos, ou seja, as leis da reflexão especular são aplicáveis, o que significa que um plano de átomos irá refletir um dado feixe incidente com um ângulo igual ao de incidência, como se pode ver no esquema da figura 2.2 [29].

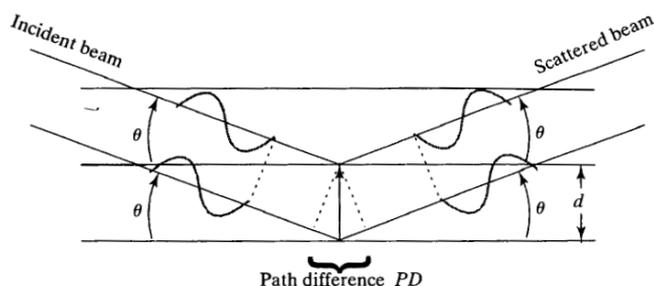


Figura 2.2 - Interferência construtiva de feixes difratados por planos cristalinos [29].

Experimentalmente, após a obtenção do espectro, que contém as intensidades medidas para uma dada gama de ângulos de incidência, faz-se uma comparação com bases de dados com o intuito de identificar eventuais fases cristalinas. Neste trabalho os difractogramas de raios-X foram obtidos com um difractómetro Philips X'Pert à temperatura ambiente. O registo dos espectros de raios-X foi realizado através de um varrimento contínuo de 2θ entre $10,0^\circ$ e $60,0^\circ$, com um passo de $0,04^\circ$. Utilizou-se um ânodo de cobre (Cu) operando a uma corrente de 45 mA e uma tensão de 40 kV, de forma a incidir uma radiação monocromática da linha $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). As amostras foram usadas na forma de pó. A identificação das fases cristalinas foi realizada usando a base de dados da Joint Committee for Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data.

2.3.3 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman baseia-se na dispersão dos fótons da radiação incidente devido à sua interação com as moléculas constituintes da amostra. O princípio físico desta técnica centra-se no facto de o campo elétrico oscilante da radiação incidente provocar uma alteração na distribuição de carga dos átomos do material. Esta alteração da distribuição de carga implica a formação de dipolos elétricos que vão vibrar com diferentes frequências (energias), sendo que a frequência de vibração vai depender da localização relativa dos vários átomos no material. Consequentemente, a radiação eletromagnética emitida pelos dipolos poderá ter maior ou menor comprimento de onda do que a radiação incidente, surgindo assim a dispersão de Raman. A figura 2.3 resume este processo [30].

Podem-se então verificar dois tipos distintos de dispersão: dispersão de Rayleigh ou elástica e dispersão de Raman ou inelástica. No caso da dispersão de Rayleigh, a REM emitida pelos dipolos elétricos tem a mesma frequência da REM incidente, e portanto a REM dispersa tem a mesma energia da REM incidente. Para um feixe laser numa substância transparente, em média, apenas 1 em 10^7 fótons sofrem dispersão de Rayleigh [30].

Na dispersão de Raman ou inelástica, a REM dispersa tem energia diferente da REM incidente. O que torna possível extrair informação útil a partir desta REM emitida é que as diferenças de energia medidas relativamente à REM incidente correspondem a frequências de vibração específicas das moléculas e portanto a dispersão de Raman pode ser interpretada como uma alteração do estado vibracional da molécula [30].

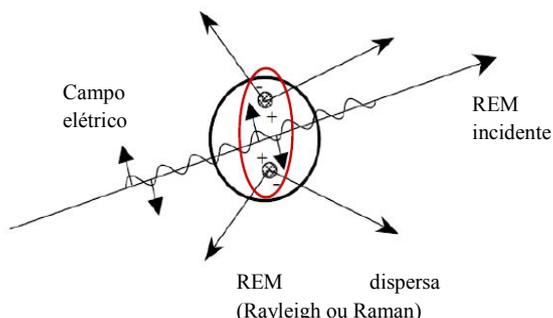


Figura 2.3 - Princípio físico da espectroscopia de Raman. A REM incidente origina dipolos elétricos a vibrar com diferentes frequências, dando origem às dispersões de Rayleigh e Raman).

Após a alteração da distribuição de carga, o momento dipolar oscilante induzido pela REM incidente coloca a molécula num estado de energia que normalmente não coincide com estados verdadeiros da molécula, e portanto o estado é dito ser virtual. Quando a REM é emitida a partir deste estado excitado a molécula alterou o seu estado energético vibracional de tal forma que a diferença de energia entre a REM incidente e emitida corresponde aos quantas de energia vibracional que a molécula ganhou ou perdeu. Se a REM emitida tiver menor energia que a incidente, diz-se que ocorreu uma dispersão de Stokes, caso contrário ocorreu uma dispersão anti-Stokes [29]. A figura 2.4 ilustra as dispersões de Rayleigh e de Raman.

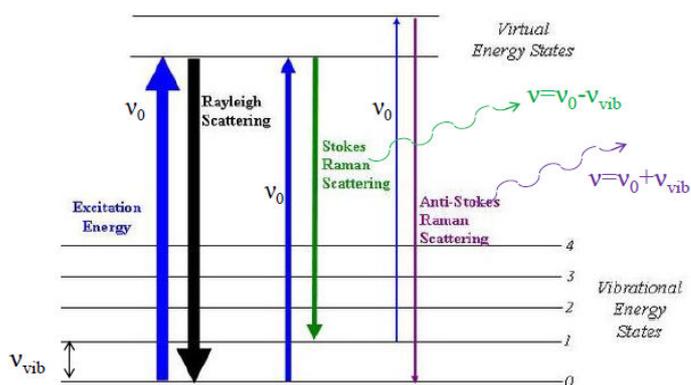


Figura 2.4 - Dispersão de Rayleigh ou elástica e dispersão de Raman ou inelástica da REM incidente. A dispersão de Raman inclui os casos de dispersão de Stokes, para a qual a molécula ganha quantas de energia vibracional e dispersão anti-Stokes, para o qual a molécula perde quantas de energia vibracional.

É possível ocorrer o caso em que a excitação da molécula coincide com níveis reais dos estados electrónicos da molécula, sendo que neste caso usa-se o termo espectroscopia de Raman ressonante. No entanto, esta situação é distinta do processo de fluorescência, para o qual a energia é absorvida, a molécula relaxa e emite. A figura 2.5 mostra os processos de espectroscopia de Raman normal e espectroscopia de Raman ressonante [30]. É ainda de realçar que à temperatura ambiente a intensidade (proporcional ao número de fótons detetados) da dispersão de Stokes é muito superior à da dispersão anti-Stokes, uma vez que para esta temperatura apenas o estado fundamental vibracional encontra-se ocupado, pois a energia térmica não é suficiente para povoar estados vibracionais mais energéticos.

Neste trabalho foi utilizado o sistema HR 800 da Jobin Yvon. O sinal Raman foi obtido com uma geometria de retrodifusão (backscattering) e registado na região Stokes entre 100 e 1300 cm^{-1} . As linhas de excitação usadas foram a 532 nm e a 325 nm.

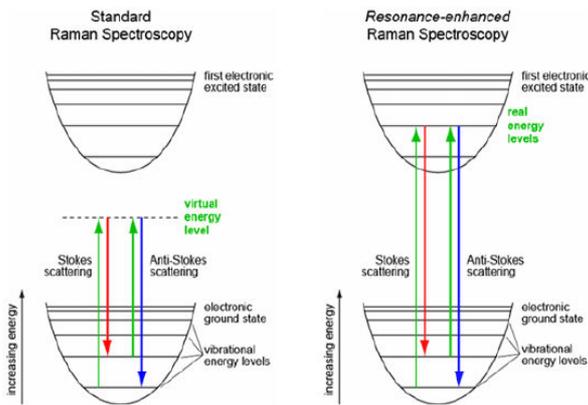


Figura 2.5 - Espectroscopias de Raman convencional e ressonante.

2.4 Caracterização por Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência, nomeadamente a emissão intraiônica, upconversion, downshifting e downconversion apresentados neste trabalho foram obtidos à temperatura ambiente e em função da temperatura entre os 77 K e a temperatura ambiente, em dois sistemas diferentes. Os espectros registados na região visível foram obtidos por um espectrómetro dispersivo SPEX 1704. Os espectros registados na região infravermelha foram obtidos por um espectrómetro FTIR (Fourier Transform Infrared). Ambos os sistemas foram acoplados a detectores apropriados para o registo da fotoluminescência, nomeadamente um fotomultiplicador, para a região visível, e um detector de germânio na região infravermelha. As linhas de excitação utilizadas foram a 488 nm, usando laser de Árgon, e a 980 nm usando um laser díodo RLMDL-980 da Roithner Laser Technik.

2.5 Técnicas de caracterização elétrica

2.5.1 Medição da condutividade dc

Para medir a condutividade dc (σ_{dc}) usou-se um eletrómetro Keithley, modelo 617, que permite através da aplicação de uma tensão constante V medir a corrente que passa pela amostra (limite máximo de medição de 2 mA). Entre cada valor de tensão aplicada está definido um tempo de estabilização de um minuto antes de o eletrómetro medir a corrente. Esta medição foi efetuada em função da temperatura tendo para isso sido usado um sistema constituído por um crióstato de banho que permite variar a temperatura da amostra entre 80 e 360 K. Durante todas as experiências, as amostras ficaram numa atmosfera de Hélio, garantindo a não existência de gradientes térmicos na amostra. A temperatura neste sistema é controlada através de um controlador Oxford IT-C4 e a temperatura medida junto à amostra usando um sensor de platina (PT100).

Para o cálculo de σ_{dc} tem-se por base a lei de Ohm para circuitos elétricos ($V=RI$, onde V representa a tensão aos terminais da resistência R e I a intensidade da corrente que a atravessa). Rearranjando a lei de Ohm com a equação 18, rapidamente se verifica que σ_{dc} pode ser representado pela equação 28:

$$\sigma_{dc} = \frac{I d}{V A} \quad (28)$$

2.5.2 Medição da condutividade AC e propriedades dielétricas

Através de um Network Analyser da Agilent (modelo 4294), a operar entre os 40 Hz e os 110 MHz, mediram-se os valores da capacidade (Cp) e da resistência (Rp) em paralelo da amostra aplicando um sinal, alternado, com uma amplitude de 500 mV. A partir desses valores calcularam-se as componentes real e imaginária da permissividade complexa ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) em função da frequência (equações 29 e 30). As medidas foram feitas em função da temperatura usando o mesmo sistema descrito para a medição da condutividade dc.

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (29)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega} \frac{1}{R_p} \frac{d}{A} \frac{1}{\epsilon_0} \quad (30)$$

onde ω é a frequência angular, d representa a espessura da amostra, A é a área do eletrodo e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. O fator perdas dielétricas é calculado de acordo com a equação 23 e a condutividade ac foi estimada a partir da seguinte equação:

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \quad (31)$$

Capítulo 3 – Resultados e discussão

3.1 Caracterização estrutural

3.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Na figura 3.1 é possível observar o difratograma de raios-X de cinco dos sete vidros preparados. Esta técnica foi empregue com o objetivo de verificar se as amostras preparadas possuem uma estrutura amorfa, característica dos materiais vítreos. A técnica não foi efetuada para os vidros 4 e 5 pois estes correspondem a uma situação intermédia entre os vidros 3 e 6, variando apenas a concentração de Itérbio, e portanto a partir dos resultados obtidos para os vidros 3 e 6 é possível extrapolar as mesmas conclusões para os vidros 4 e 5.

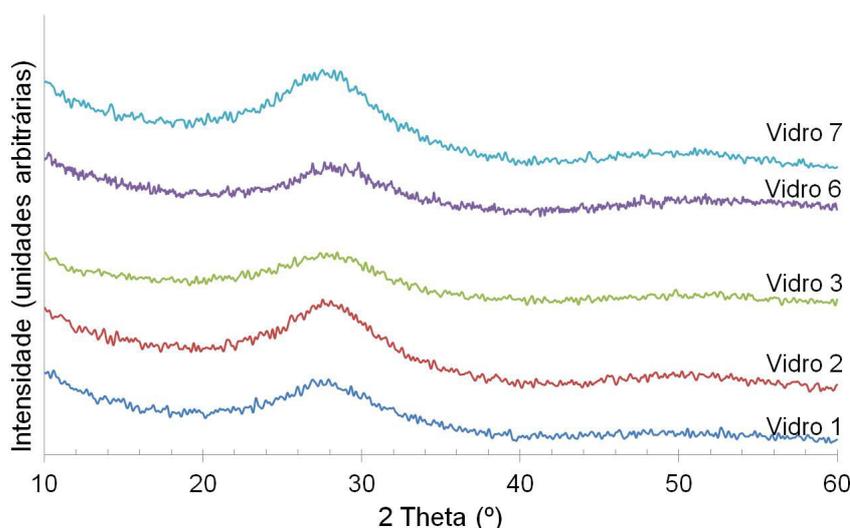


Figura 3.1 - Difratograma de raios-X dos vidros 1, 2, 3, 6 e 7. A técnica foi realizada à temperatura ambiente.

Como é possível constatar na figura 3.1, as amostras apresentam de facto uma estrutura amorfa, o que se traduz na ausência de picos estreitos de difração e na existência de bandas largas de difração, em torno dos 28°, sendo também perceptível uma banda muito pouco intensa entre os 40° e 60°. A existência de bandas largas é uma situação comum em materiais amorfos, sendo que normalmente ocorrem para ângulos onde se verificam os picos de difração mais intensos correspondentes ao material cristalino com a mesma composição da amostra. Por exemplo, os difratogramas de raios-X obtidos pela referência [31] para uma amostra com a composição $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{WO}_3$, para a temperatura de tratamento de 550°C, apresentam picos de difração intensos associados à fase cristalina $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelueto) entre os 25° e 30°, e picos menos intensos entre os 40° e 60° associados às fases cristalinas de $\alpha\text{-TeO}_2$ e WO_3 . Esta situação pode ser entendida se pensarmos na estrutura vítrea da amostra como sendo uma estrutura precursora da estrutura que contém as fases cristalinas, e portanto, apesar de ser uma estrutura desorganizada, já contém em si distâncias interatómicas típicas correspondentes às fases cristalinas, havendo no entanto uma grande dispersão dos valores em torno dos valores das distâncias na estrutura cristalina, o que explica a elevada largura a meia altura das bandas observadas.

3.1.2 Densidade

Na figura 3.2 apresentam-se os resultados experimentais obtidos para a densidade dos vidros preparados. Para cada vidro foram feitas cinco medições, correspondendo o valor da densidade à média aritmética dos cinco valores obtidos. As barras de erro apresentadas

correspondem ao desvio padrão do conjunto de dados experimentais. Podemos também obter uma estimativa teórica da densidade dos vidros preparados, utilizando a seguinte equação [32]:

$$\rho = \sum_i x_i \rho_i \quad (32)$$

onde x_i e ρ_i são a fração molar e a densidade do componente i , respetivamente.

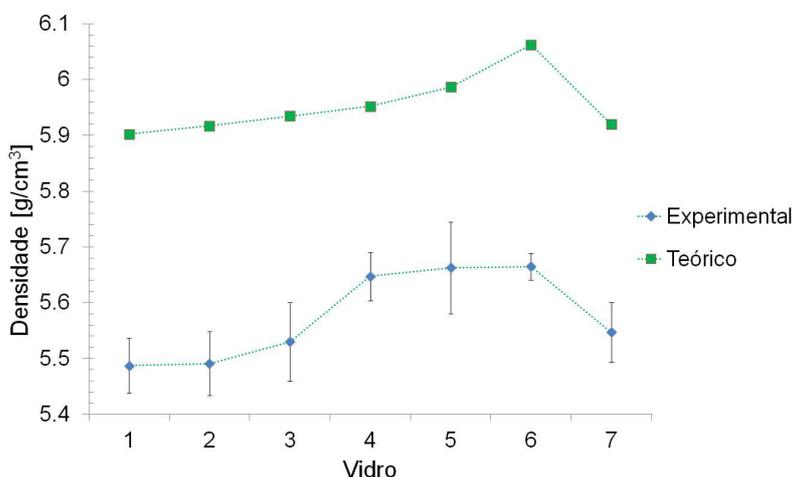


Figura 3.2 - Densidades teóricas e experimentais dos vidros preparados, com o respetivo erro associado. Os valores teóricos foram calculados de acordo com a equação 32.

Os resultados da figura 3.2 mostram um aumento da densidade a partir da amostra vidro base até à amostra vidro 6. De salientar que a partir da amostra vidro base até à amostra vidro 6 a composição molar de telúrio nos vidros diminui, e a composição molar das terras raras aumenta. A massa atômica do TeO_2 (127,6) é inferior às massas atômicas do Er_2O_3 (167,26) e do Yb_2O_3 (173,04), pelo que é de esperar um aumento da densidade dos vidros com o aumento da concentração de Er^{3+} e Yb^{3+} , tal como a equação 32 prevê. Existe no entanto uma discrepância entre os valores teóricos e os valores experimentais. Esta discrepância entre valores teóricos e experimentais é comum ser encontrada na literatura [33], e deve-se ao facto do volume ocupado por uma unidade cristalina ser inferior ao ocupado por uma mesma unidade amorfa. Os valores teóricos foram calculados com o intuito de se verificar que o perfil da curva de tendência experimental obtida é o esperado. Os valores experimentais de densidade obtidos estão de acordo com os valores tipicamente reportados para vidros cujo componente maioritário é o Telúrio [34].

3.1.3 Espetroscopia de Raman

Na figura 3.3 estão representados os espectros de Raman de todas as amostras obtidos com linha de excitação de 532 nm, objetiva 100x e tempo de aquisição de aproximadamente trinta segundos, estando os valores de números de onda para os quais se verificam a existência de bandas devidamente identificados. Como se pode observar, os espectros não apresentam diferenças significativas, nem na forma nem na posição das bandas em função da variação da concentração de Er^{3+} e Yb^{3+} . Fazendo uma análise comparativa com os resultados da figura 1.4, as bandas a 320 e 940 cm^{-1} são atribuídas a vibrações dos compostos que contêm tungsténio, mais especificamente aos anões $[\text{WO}_4]^{2-}$, enquanto que as bandas centradas em torno dos 660 e 790 cm^{-1} são atribuídas vibrações dos compostos que contêm telúrio.

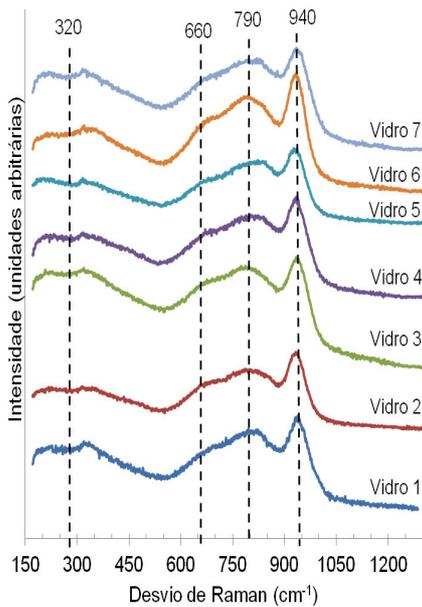


Figura 3.3 - Espectros de Raman dos vidros preparados, adquiridos à temperatura ambiente, com a objetiva 100x e potência de laser de 40 mW. O tempo de aquisição foi 30s.

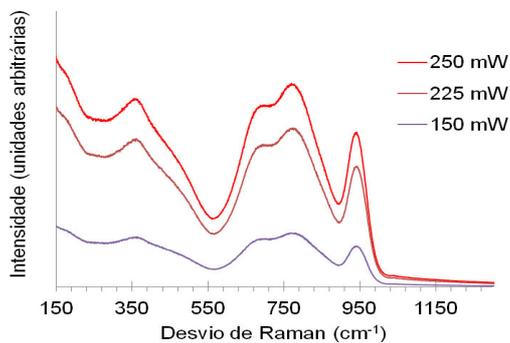


Figura 3.4 - Espectros de Raman do vidro base, adquiridos à temperatura ambiente numa mesma região da amostra com a objetiva de 100x em função da potência do laser. O tempo de aquisição foi aproximadamente 30s.

Foi selecionada a amostra vidro base e com a objetiva 100x, focada no mesmo local da amostra, foi alterada a potência de excitação, estando os resultados representados na figura 3.4. Com o aumento da potência incidente verifica-se um aumento da intensidade das bandas, mas não se observa um efeito de saturação na intensidade nem desvios dos máximos das bandas (os resultados são válidos para o intervalo de potências utilizadas).

Quando comparada a largura de banda destes sistemas com a largura dos vidros de SiO_2 e mesmo de outros vidros de TeO_2 , verifica-se que com a adição do WO_3 a largura de banda aumenta significativamente [11]. Este resultado é promissor na aplicação destes sistemas vítreos no desenvolvimento de amplificadores de Raman

De seguida, alterou-se a linha de excitação, o tempo de exposição e a objetiva para a aquisição do sinal. Os espectros foram então obtidos com a linha de 325 nm, com uma objetiva de 40x focada no mesmo local da amostra e variou-se o tempo de exposição. Os resultados encontram-se na figura 3.5. Pode-se observar uma alteração na intensidade das bandas na região entre os 600 e 1000 cm^{-1} , e o aparecimento de duas bandas em torno de 835 e 1010 cm^{-1} . As bandas em torno de 660 e 790 cm^{-1} sofrem uma diminuição de intensidade acentuada, tornando-se pouco intensas, verificando-se o surgimento de uma banda bem definida a 835 cm^{-1} . A banda em torno dos 320 cm^{-1} não sofre modificações apreciáveis. As modificações ocorrem para

pequenos tempos de exposição, e rapidamente se atinge uma situação estável, isto é, deixam de ocorrer modificações no espectro com o aumento do tempo de exposição.

Com base na informação obtida a partir da figura 3.5, mostra-se que a técnica micro-Raman associada à radiação UV no estudo de superfícies do sistema $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ induz alterações superficiais e pode limitar o movimento dos átomos de tal forma que certas vibrações podem deixar de se verificar, e novas podem surgir. As vibrações das moléculas de TeO_2 são as mais afetadas, com a diminuição substancial da intensidade das bandas a 660 e 790 cm^{-1} .

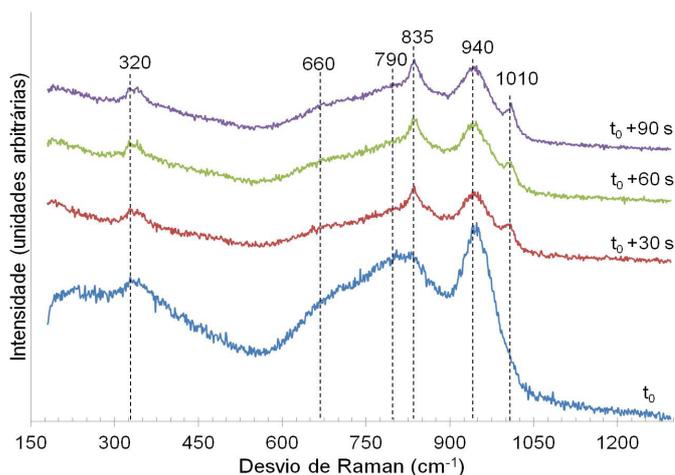


Figura 3.5 - Espectros de Raman do vidro base para vários tempos de exposição à radiação UV, à temperatura ambiente. Os espectros foram adquiridos numa mesma região da amostra com uma objetiva de 40x e potência do laser de aproximadamente 10 mW.

Comparando os resultados obtidos nas nossas amostras (figura 3.3) com os obtidos pelos autores referenciados [11], verifica-se que a composição utilizada do sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ apresenta um espectro de Raman com a mesma distribuição de vibrações, isto é, as bandas que caracterizam as ligações Te-O (a 660 e 790 cm^{-1} nos nossos resultados) e as que caracterizam as ligações W-O (320 e 940 cm^{-1}) verificam-se aproximadamente para as mesmas energias. Note-se no entanto que a banda em torno dos 790 cm^{-1} , devido à sua elevada largura a meia altura, poderá ainda incluir uma contribuição devida aos aniões $[\text{WO}_4]^{2-}$, corresponde à vibração em torno dos 840 cm^{-1} [11]. Da adição do componente Y_2O_3 não se verifica o aparecimento de novas bandas. Os efeitos estruturais da adição de componentes minoritários nestes sistemas vítreos são considerados como pequenas perturbações [11]. A introdução de terras raras no sistema também não provoca modificações relativamente ao espectro do vidro base.

3.2 Caracterização Ótica

3.2.1 Upconversion

Na figura 3.6 podemos ver os espectros de emissão dos vidros quando excitados com um laser díodo RLTM DL-980 da Roithner Laser Technik, com comprimento de onda de 980 nm. A potência de excitação manteve-se constante para todas as amostras. As emissões detetadas situam-se numa gama de comprimentos de onda inferiores ao de excitação, e portanto dizem respeito ao fenómeno de upconversion. Não são observados espectros das amostras 1 e 7 na mesma região espectral porque estas amostras não contêm Er^{3+} na sua composição.

As bandas de emissão centradas a 525, 545, 660 e 800 nm são atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ (verde), $^4\text{S}_{3/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ (verde), $^4\text{F}_{9/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ (vermelho) e à transição $^4\text{I}_{9/2}$ para $^4\text{I}_{15/2}$ (infravermelho) respetivamente [35]. Comparando o espectro da amostra apenas dopada com Er^{3+} com os espectros das amostras co-dopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , observa-se um aumento da intensidade da emissão com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Em todas as amostras, com a exceção da amostra vidro 6, a emissão correspondente às transições na região verde é mais intensa que a emissão na região do vermelho.

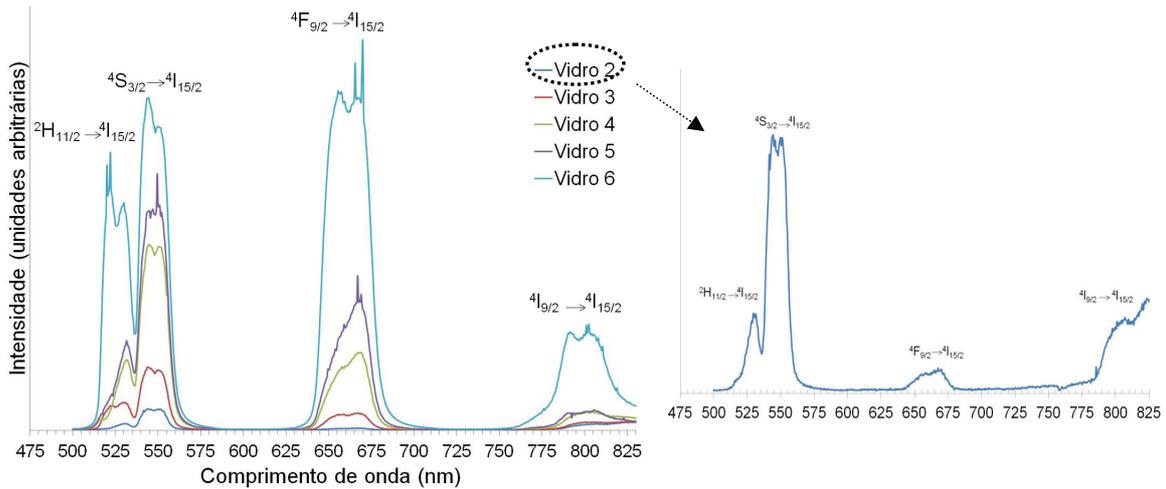


Figura 3.6 - Espectros de emissão de upconversion dos vidros quando excitados com um laser de 980 nm, à temperatura ambiente. As transições entre níveis energéticos do érbio responsáveis pelas bandas observadas encontram-se indicadas.

Os resultados mostram também que as emissões no vermelho e IV aumentam mais rapidamente em função da concentração de Yb^{3+} do que a emissão no verde (vidro 6). Estes resultados comprovam que os íons Yb^{3+} têm um papel preponderante no aumento de intensidade das emissões observadas, ao promoverem a transferência de energia para os íons Er^{3+} , acrescentando um caminho para povoar os níveis energéticos do Er^{3+} , e que a influência de uma maior concentração de íons Yb^{3+} se faz sentir especialmente nas intensidade das emissões vermelha e IV. Acrescenta-se ainda que para todas as amostras é percebida a cor verde (olho humano) quando são excitadas pelo laser de 980 nm, situação que pode ser conferida através da figura 3.7.

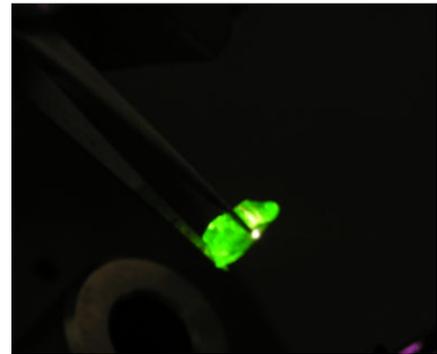


Figura 3.7 - Fotografia da amostra vidro 6 enquanto esta era excitada com um laser de 980 nm.

Com o intuito de se obter uma melhor compreensão dos mecanismos de upconversion, procederam-se a medições da intensidade da emissão (I) em função da potência de excitação (P), a 980 nm. Nos processos de upconversion, a intensidade de emissão aumenta proporcionalmente a uma potência (sentido matemático) da potência de excitação, isto é [36]:

$$I \propto P^n \quad (33)$$

onde n é o número de fótons incidentes absorvidos por fóton de upconversion emitido. Através da linearização da equação 33 obtém-se uma reta com declive n [36]. A figura 3.8 apresenta este gráfico para a amostra vidro 6. Foram utilizados quatro valores diferentes de potência incidente.

A dependência quadrática para as transições a partir dos níveis excitados $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{9/2}$ para o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ indica que dois fótons estão envolvidos no processo de upconversion. A figura 3.9 apresenta um diagrama com os níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} e os possíveis mecanismos de povoamento dos níveis para explicar as transições observadas.

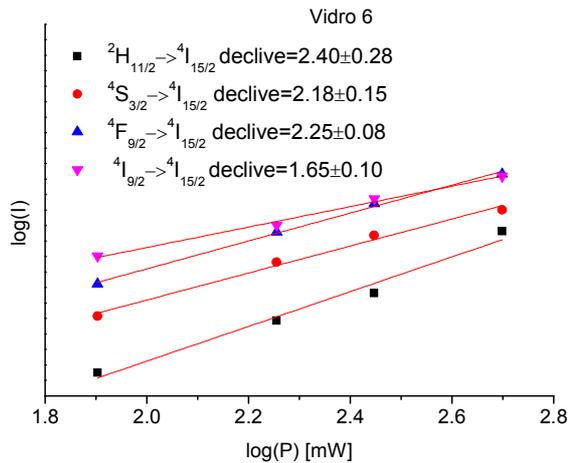


Figura 3.8 - Log(I) em função de log(P) para as transições observadas, para o vidro 6.

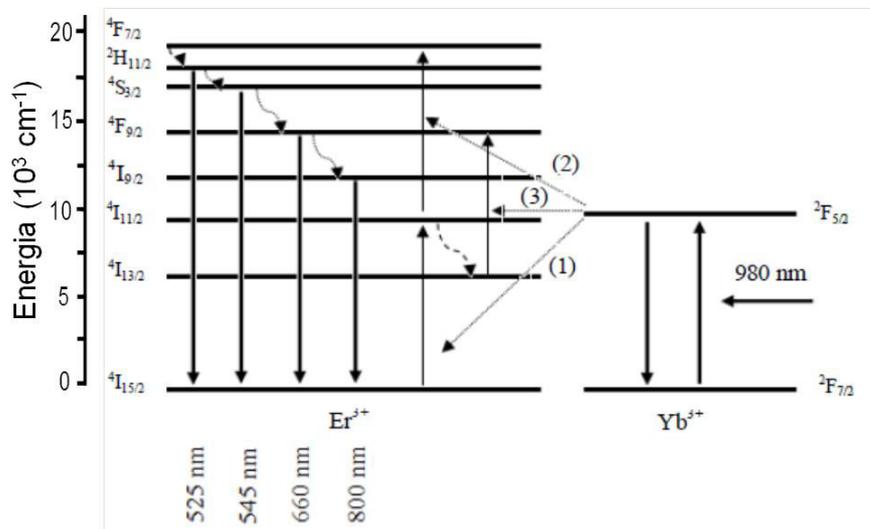


Figura 3.9 - Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} e mecanismos de povoamento de níveis energéticos que explicam as transições que evoluem dois fótons.

As emissões são originadas pelo seguinte mecanismo: o íon Yb^{3+} é excitado do nível fundamental ${}^2F_{7/2}$ para o seu único nível excitado ${}^2F_{5/2}$ através da excitação de 980 nm, e transfere a sua energia para o íon vizinho Er^{3+} , que por sua vez é excitado do nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ para o nível ${}^4I_{11/2}$ (processo 1), sendo que durante o tempo de vida do nível ${}^4I_{11/2}$ ocorre uma segunda transferência de energia do íon Yb^{3+} para o Er^{3+} , ocorrendo então o povoamento do nível ${}^4F_{7/2}$ do Er^{3+} (processo 2). Depois dos processos 1 e 2 os íons Er^{3+} relaxam não radiativamente para os níveis ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$, ocorrendo as transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, correspondentes à emissão verde, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, correspondente à emissão vermelha e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, correspondente à emissão infravermelha. O povoamento do nível ${}^4F_{9/2}$ pode ainda seguir outro mecanismo, no qual após ocorrer o processo 1 ocorre uma relaxação não radiativa do nível ${}^4I_{11/2}$ para ${}^4I_{13/2}$, e durante o tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ ocorre mais uma transferência de energia que origina o povoamento do nível ${}^4F_{9/2}$ (processo 3), ocorrendo depois as emissões vermelha e IV.

A evidência experimental observada, nomeadamente o aumento das emissões vermelha e IV relativamente à emissão verde pode ser explicada pelo mecanismo que contém o processo 3. Para isso acontecer, o tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$, quando comparado com o tempo de vida do

nível $^4I_{11/2}$, deverá aumentar com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Assim, o número de íons Er^{3+} para os quais ocorre a relaxação não radiativa do nível $^4I_{11/2}$ para $^4I_{13/2}$ será muito maior (aumentando a probabilidade da transição vermelha) que aqueles excitados para o nível superior $^4F_{7/2}$ pela via do processo 2 (transição verde). Note-se que os níveis responsáveis pela emissão verde não podem ser povoados pelo processo 3.

3.2.2 Downshifting

A figura 3.10 mostra os espectros de emissão dos vidros obtidos quando excitados com o laser díodo RLTM DL-980 da Roithner Laser Technik. As emissões correspondem a uma janela de comprimentos de onda superiores ao de excitação. Tal como no caso anterior, a potência de excitação foi mantida constante para todos as amostras.

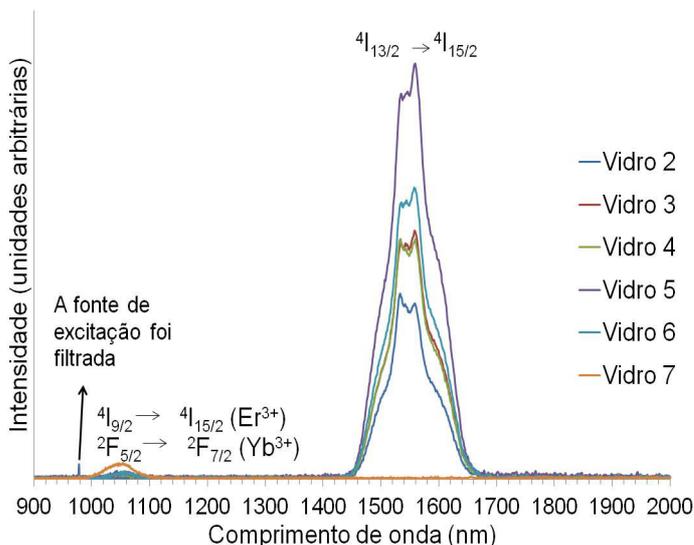


Figura 3.10 - Espectros de emissão dos vidros quando excitados com um laser de 980 nm, à temperatura ambiente. As transições entre níveis energéticos do Er^{3+} e Yb^{3+} responsáveis pelas bandas observáveis estão identificadas.

A emissão correspondente à transição radiativa $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ a 1540 nm, é observada em todas as amostras, excepto na amostra vidro 7, que contém unicamente Yb^{3+} . A emissão correspondente à amostra vidro 2, que só contém Er^{3+} , é menos intensa que qualquer uma das outras co-dopadas. Verifica-se assim que o Yb^{3+} tem um papel preponderante no aumento da intensidade da banda centrada a 1540 nm quando é utilizada a excitação a 980 nm. Em seguida, é apresentado um modelo que pretende explicar o aumento da intensidade desta banda. Através da análise cuidada dos níveis energéticos dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , na figura 3.11, verifica-se que a excitação de 980 nm pode ser absorvida diretamente pelos íons Er^{3+} através do nível $^4I_{11/2}$ e pelos íons Yb^{3+} através do nível $^2F_{5/2}$. A emissão em torno dos 1540 nm da amostra vidro 2 resulta da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, após a relaxação não radiativa do nível $^4I_{11/2}$ para o nível $^4I_{13/2}$. Nas outras amostras, com a mesma concentração de Er^{3+} e co-dopadas com Yb^{3+} , a energia absorvida pelos íons Yb^{3+} é transferida para os íons Er^{3+} através do nível $^4I_{11/2}$, ressonante com o nível $^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} , seguindo o mesmo caminho de desexcitação, conforme a figura 3.11 ilustra. O aumento de intensidade da banda de emissão está relacionado com a forte secção eficaz de absorção dos íons Yb^{3+} para comprimentos de onda em torno de 980 nm, o que contrasta com a fraca absorção do Er^{3+} na mesma região espectral, e também com a elevada eficiência de transferência de energia entre os dois íons. Neste caso particular, para a emissão em torno dos 1540 nm, a amostra vidro 5 é aquela que apresenta maior intensidade, não possuindo contudo a maior concentração de itérbio. O aumento muito significativo da emissão vermelha na amostra vidro 6 deverá ser a razão que

explica o facto de esta não possuir a maior intensidade de downshifting, devido ao aumento de probabilidade de ocorrência do processo 3 (figura 3.9).

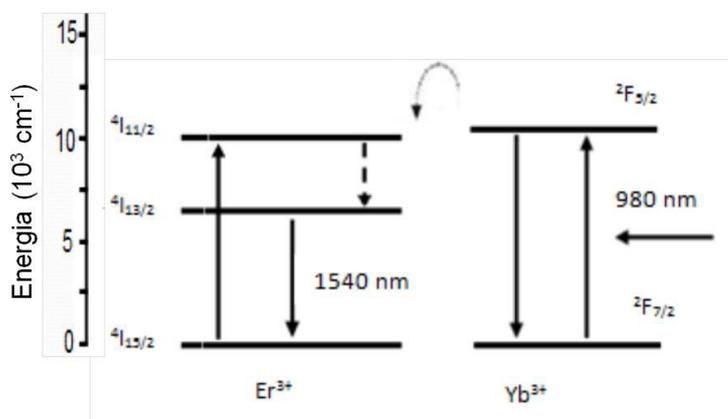


Figura 3.11 - Esquema de níveis de energia do Er^{3+} e Yb^{3+} . Estão representadas as transições mais importantes originadas pela excitação de 980 nm.

Foi mais uma vez feito o gráfico do logaritmo de I em função do logaritmo de P . Os resultados encontram-se na figura 3.12, para a transição de $^4I_{13/2}$ para $^4I_{15/2}$.

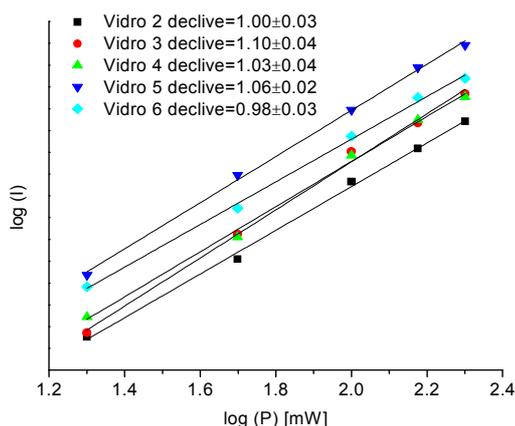


Figura 3.12 - $\text{Log}(I)$ em função de $\text{log}(P)$ para a transição $^4I_{13/2}$ para $^4I_{15/2}$ para todas as amostras.

Podemos concluir através dos declives indicados na figura 3.12 que esta emissão é um processo que requer um quantum de excitação por cada fóton emitido, o que está de acordo com o mecanismo da figura 3.11.

3.2.3 Fotoluminescência em função da temperatura

Na figura 3.13 mostram-se os espectros de emissão da amostra vidro 3 em função da temperatura. Pode-se observar que o máximo de intensidade mantém-se praticamente constante com a variação da temperatura. A área integrada da banda de emissão tende a aumentar com a temperatura. Observando o esquema dos níveis energéticos do Er^{3+} (na figura 3.11, por exemplo), é possível prever que a contribuição não radiativa não deverá ser muito significativa, devido à elevada separação energética entre os níveis envolvidos na emissão. A largura a meia altura da emissão mantém-se entre valores perto dos 100 nm para a gama de temperaturas de medição, como se pode ver na figura 3.14, tratando-se de um valor bastante interessante quando comparado com valores obtidos noutros sistemas vítreos [24].

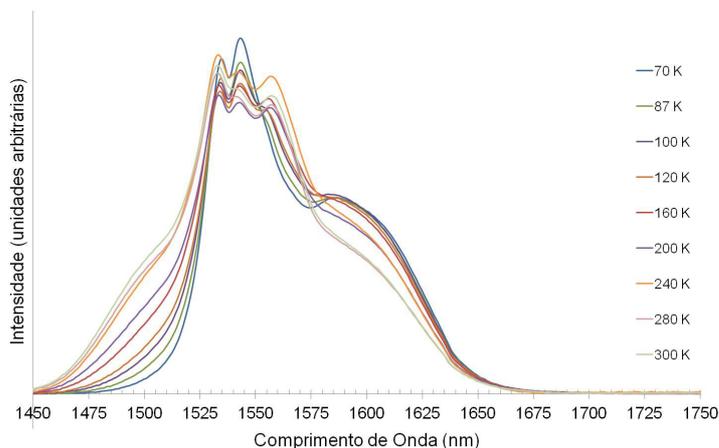


Figura 3.13 - Estudo do processo de downconversion em função da temperatura, para a amostra vidro 3, usando um comprimento de onda de excitação de 980 nm.

Analisando a figura 3.13 podemos ver que o valor de intensidade máxima varia pouco com a temperatura. O mesmo se sucede com a área integrada de emissão, o que pode ser comprovado através da informação contida no gráfico 3.14. O aumento da largura a meia altura e da área de integrada de emissão com a temperatura poderá estar relacionado com ativação de um maior número de níveis de Stark.

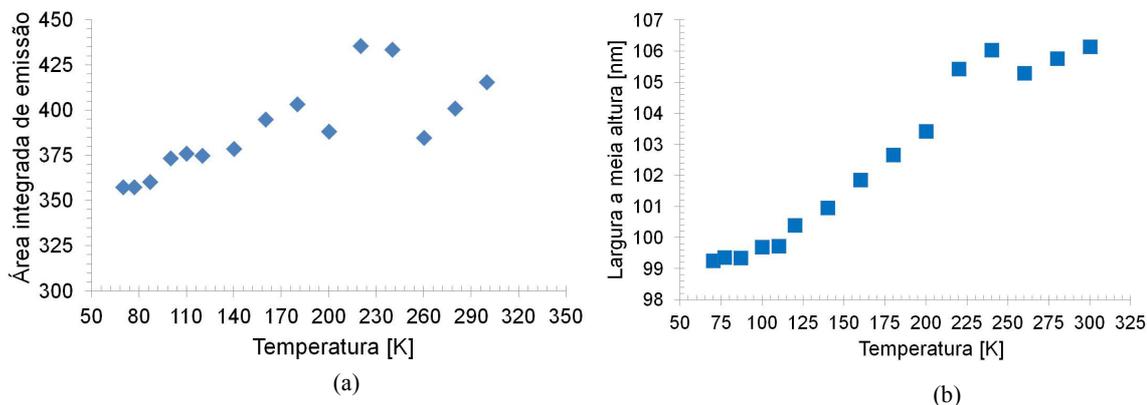


Figura 3.14 - (a) Área integrada da banda de emissão em função da temperatura. (b) Largura a meia altura da banda de emissão em função da temperatura

3.2.4 Downconversion

O processo de transferência de energia ocorre preferencialmente do Yb^{3+} para o Er^{3+} , devido à bastante superior secção eficaz de absorção do Yb^{3+} para comprimentos de onda em torno dos 980 nm, no entanto também pode ocorrer no sentido inverso, situação que também foi alvo de estudo. Para tal excitaram-se os vidros usando um laser de argon com comprimento de onda de 488 nm, ressonante com a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$ do Er^{3+} , e analisou-se a emissão em torno dos 980 nm. Na figura 3.15 estão os resultados obtidos. Verifica-se que a área integrada da banda de emissão aumenta com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Estes resultados sugerem que também ocorre o processo de transferência do Er^{3+} para o Yb^{3+} , uma vez que para a amostra vidro 7 não se verifica qualquer tipo de emissão, e a intensidade de emissão das amostras aumenta relativamente à amostra vidro 2, com exceção da amostra vidro 3. Também ocorre um desvio das

bandas de emissão, o que deverá estar relacionado com o facto dos níveis $^4I_{11/2}$ e $^2F_{15/2}$ do Er^{3+} e do Yb^{3+} , respetivamente, não possuírem exatamente a mesma energia. Tal como no caso do processo analisado no tópico anterior, a intensidade de emissão máxima ocorre para a amostra vidro 5. É de realçar que as intensidades de emissão observadas são muito baixas quando comparadas com a emissão em torno dos 1540 nm.

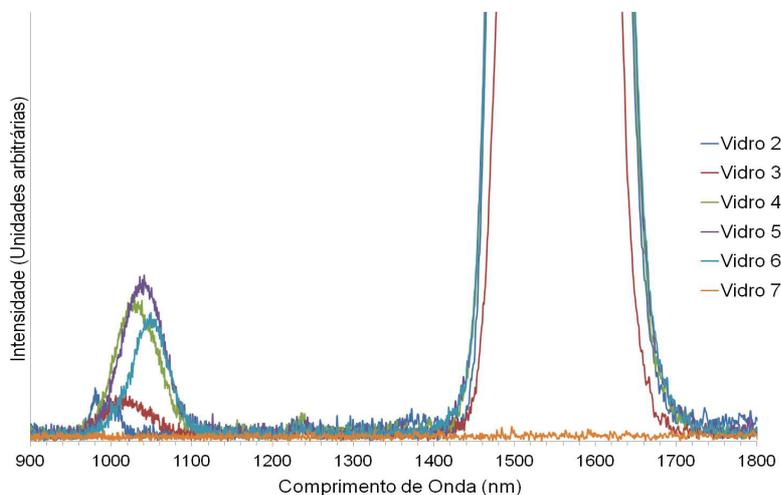


Figura 3.15 - Estudo do processo de transferência de energia do Er^{3+} para o Yb^{3+} , usando como excitação um laser de argon com comprimento de onda de 488 nm.

A razão de se ter utilizado a linha de excitação de 488 nm está relacionada com a análise da adequabilidade deste sistema como conversor espectral para células solares à base de silício, cuja absorção ótima ocorre para comprimentos de onda em torno dos 1000 nm. Os resultados mostram que este sistema vítreo não é o mais indicado para esta aplicação, pois a figura 3.15 mostra que o processo de desexcitação favorece a emissão em torno dos 1540 nm, sendo a emissão centrada em torno dos 980 nm, correspondente aos processos de downconversion, de fraca intensidade. Relembra-se que a figura 1.10 mostra os processos de downconversion que poderão ocorrer nas nossas amostras.

3.2.5 Absorção

Foram também feitas medições de absorção na gama de comprimentos de onda do infravermelho, principalmente com o intuito de se verificar se poderão haver impurezas nas amostras, nomeadamente a existência de iões OH^- . Estes iões são conhecidos por possuir modos de vibração muito energéticos, que podem chegar até 3500 cm^{-1} , pelo que a eventual existência destes radicais introduz um caminho de decaimento não radiativo adicional, aumentando a probabilidade de relaxação multifonão, e conseqüentemente diminuindo a eficiência radiativa [24]. No caso destes resultados, contidos na figura 3.16, não deverá ser feita uma análise comparativa entre os espectros dos vidros, nomeadamente em termos de intensidade e áreas integradas, uma vez que as espessuras das amostras eram diferentes umas das outras. A excitação foi feita com uma lâmpada incandescente de tungsténio, tendo sido feita uma filtragem de comprimentos de onda indesejáveis. Podemos ver nos espectros de absorção que não existem absorções devido à existência de impurezas (OH^-) nos vidros, sendo que a diminuição observada a partir dos 2800 nm deve-se à absorção de radiação devido à matriz vítrea.

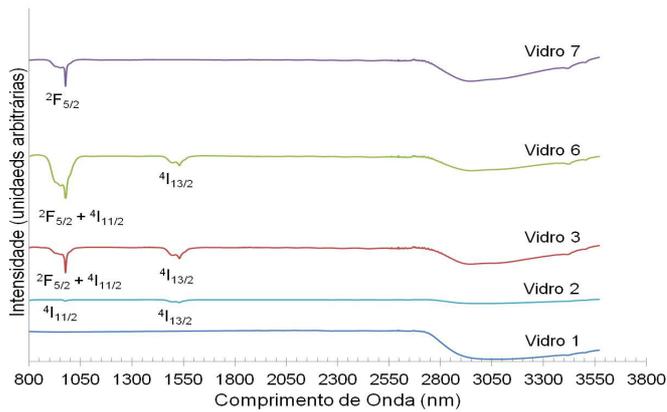


Figura 3.16 - Absorção no infravermelho à temperatura ambiente, usando como excitação uma lâmpada incandescente de tungstênio.

3.2.6 Medidas de decaimento

Numa experiência de estado estacionário a excitação é contínua, e conseqüentemente garante um constante repovoamento dos estados excitados, pelo que a intensidade medida mantém-se constante ao longo do tempo. No caso da espectroscopia resolvida no tempo, a excitação é pulsada e não constante, sendo que o intervalo de tempo entre pulsos não permite que a população seja repostada. Regra geral, a evolução ao longo do tempo da população do estado excitado segue a seguinte lei exponencial [37]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_T N(t) \quad (34)$$

onde A_T é a razão total de decaimento, que inclui as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo. A resolução desta equação diferencial (34) leva ao seguinte resultado [37]:

$$N(t) = N_0 e^{-A_T t} \quad (35)$$

onde se define o parâmetro τ , o tempo de decaimento total (tempo de vida do estado excitado) que é dado por [36]:

$$\tau = \frac{1}{A_T} \quad (36)$$

Experimentalmente, o que normalmente é feito é um ajuste a um espectro da intensidade em função do tempo, uma vez que a equação 35 é equivalente a [37]:

$$I = I_0 e^{-A_T t} \quad (37)$$

Portanto fazendo um ajuste aos espectros com uma equação do tipo da equação 37 é possível obter uma estimativa do tempo de vida do estado excitado.

Foram efetuadas análises de espectroscopia resolvida no tempo, com o intuito de se obter uma estimativa do tempo de vida do nível energético $^4I_{13/2}$ do érbio. Os resultados podem ser vistos na figura 3.17, onde se encontram os ajustes feitos de acordo com a equação 37.

Analisando os valores dos tempos de vida, podemos ver que ele aumenta com o aumento de concentração de Yb^{3+} (amostras vidros 3, 5 e 6). Esta situação está de acordo com os resultados de upconversion, onde foi dito que o aumento da emissão vermelha através do

processo 3 (figura 3.9) implicaria um aumento do tempo de vida do nível ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} com o aumento da concentração de Yb^{3+} . Os valores de tempos de vida indicados na figura referem-se a tempos totais de vida, isto é, incluem tanto uma contribuição radiativa como uma não radiativa, tal como equação 14 ilustra. No entanto, aquando a análise da intensidade da emissão em torno dos 1540 nm em função da temperatura verificou-se que as contribuições não radiativas são pouco significativas, pelo que os valores até poderão constituir uma boa estimativa do tempo de vida radiativo.

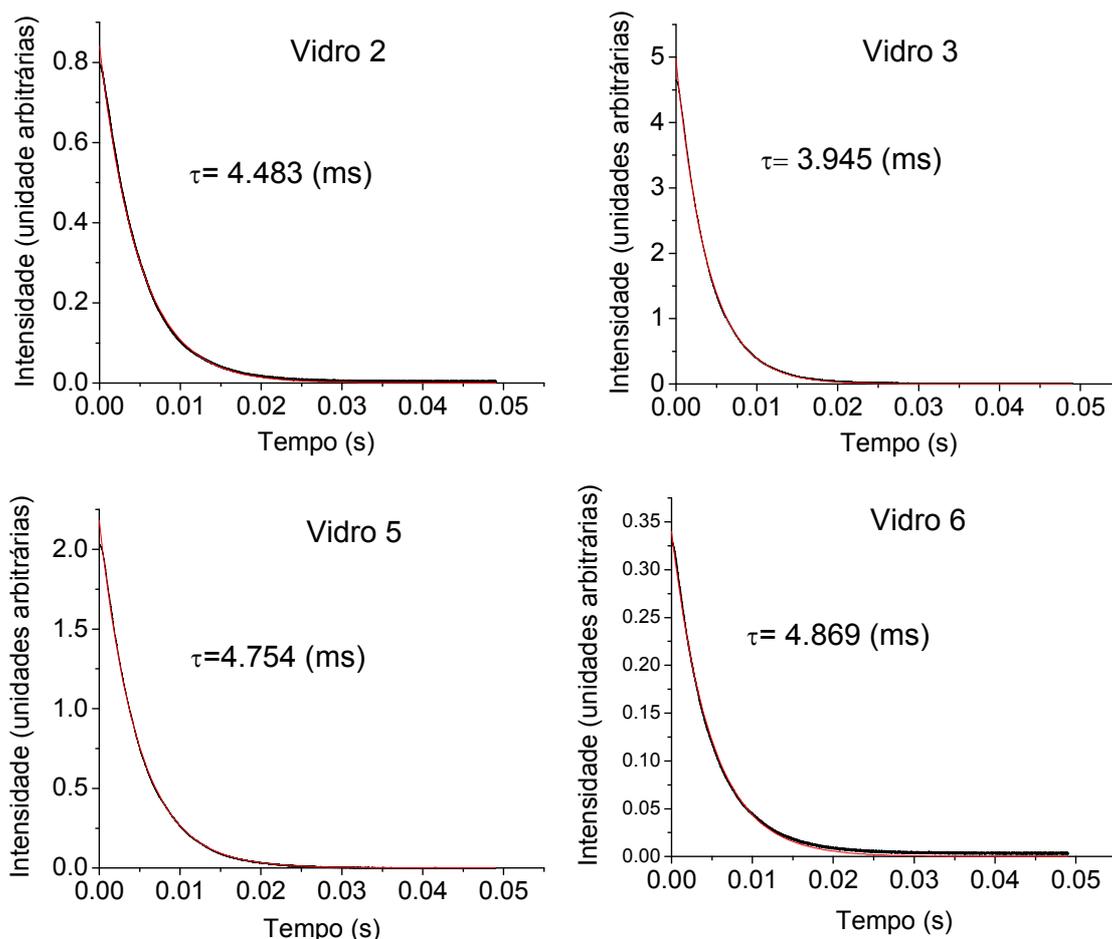


Figura 3.17 - Tempos de vida total do nível energético excitado ${}^4I_{13/2}$ do Er^{3+} , para as várias amostras. O ajuste foi feito usando a equação exponencial representada na equação 37.

3.3 Caracterização elétrica

3.3.1 Condutividade DC

A dependência da condutividade dc com a temperatura, bem como a linearização do espectro na região de altas temperaturas (> 270 K) que se encontra associada à energia de ativação do processo de condução, para todas as amostras, encontram-se representados na figura 3.18.

Em todas as amostras existem dois regimes distintos de condutividade: um a baixas temperaturas, isto é, na região de temperaturas inferiores a 250 - 270 K (temperatura de Debye), e o segundo para temperaturas superiores a 270 K. Sabe-se através da literatura [8] que o

mecanismo de condução para baixas temperaturas é por “saltos” de electrões entre diferentes estados na matriz (“Variable range hopping”), e para altas temperatura por “saltos” de polarões de pequeno raio entre os estados. Estes estados correspondem a diferentes estados de oxidação do catião tungsténio na matriz. É sabido que as formas W^{5+} e W^{6+} coexistem em vidros como elementos formadores de rede [37] sendo que nos vidros deste trabalho o estado W^{6+} é o dominante, devido à predominância dos elementos estruturais $[WO_4]^{2-}$ na rede vítrea (Raman, figura 1.4). Portanto, o baixo valor de condutividade dc observada na gama de temperaturas de medição está relacionada com a escassez dos estados de oxidação W^{5+} , uma vez que a condução eletrónica só poderá ocorrer através de unidades do tipo $W^{5+}-O-W^{6+}$.

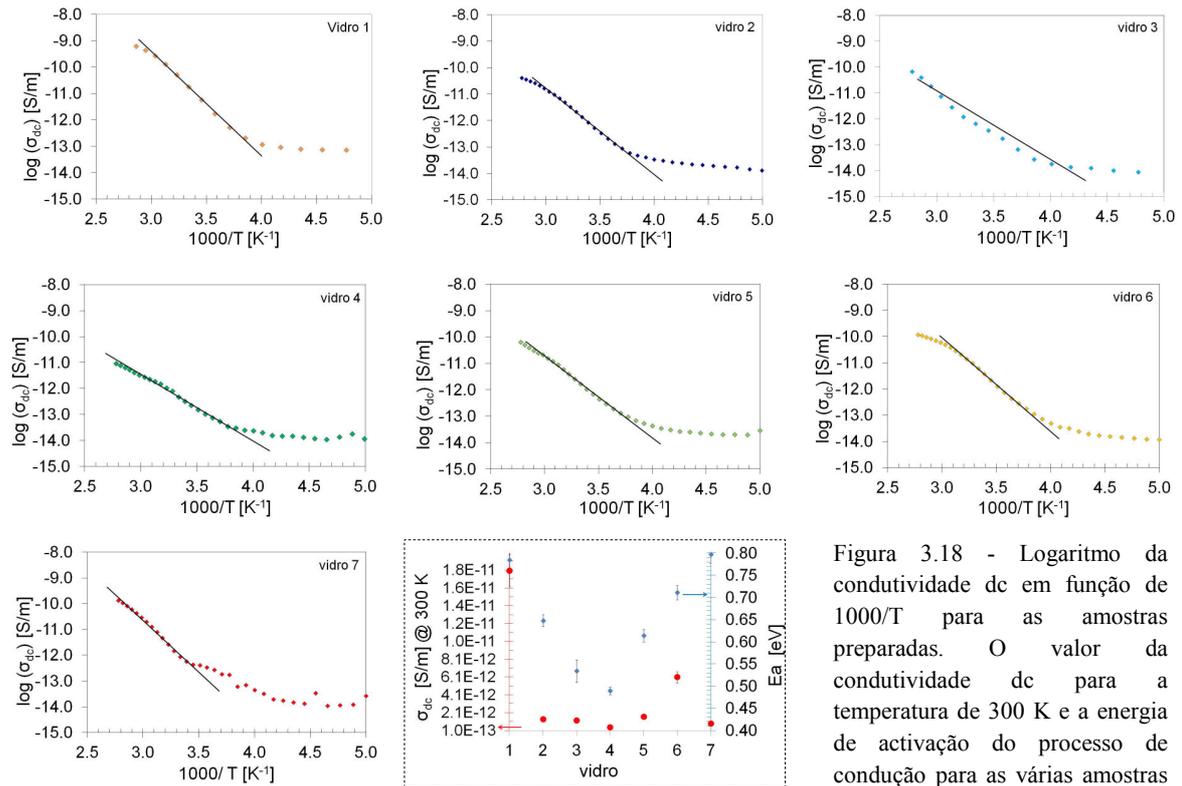


Figura 3.18 - Logaritmo da condutividade dc em função de $1000/T$ para as amostras preparadas. O valor da condutividade dc para a temperatura de 300 K e a energia de activação do processo de condução para as várias amostras encontram-se indicados.

Os estados W^{5+} e W^{6+} podem ser interpretados como sítios na rede com diferentes potenciais, entre os quais um electrão pode “saltar”. No caso do mecanismo de condução por polarões o “salto” é facilitado através da energia vibracional da rede, que pode ajudar a diminuir a diferença entre os potenciais (o polarão pode ser entendido como um acoplamento entre um electrão e um fonão da rede). Os valores obtidos para as energias de ativação na região de elevadas temperaturas estão indicados na figura 3.18. Verifica-se que a introdução de Y_2O_3 na composição do sistema vítreo aumenta significativamente o valor da energia de ativação quando comparada com a dos vidros do sistema TeO_2-WO_3 , preparados por Hampton et al.[8], que reportam um valor de 0.26 eV nesta mesma gama de temperaturas. O decréscimo da condutividade verificado relativamente à amostra vidro base deve-se à ação dos modificadores de rede ao provocarem a quebra de ligações $W^{5+}-O-W^{6+}$, originando assim oxigénios não ponte. A diminuição da energia de ativação da amostra vidro 1 até à do vidro 4 significa que o aumento da concentração modificadores deforma a rede vítrea de tal forma que os electrões têm de ultrapassar barreiras de potencial em média em cada vez menores. Para mais elevadas concentração de modificadores de rede vítrea, isto é, para as amostras vidros 5 e 6, observa-se um aumento da condutividade e da

energia de ativação, o que sugere que a condutividade iônica devido aos cátions modificadores começa a ser relevante. Esta maior contribuição iônica é mais acentuada na amostra vidro 6, tal como o aumento de condutividade observado nas figuras 3.18 e 3.19a) sugere. É de realçar que as amostras contendo apenas Er^{3+} e Yb^{3+} (vidros 2 e 7) apresentam valores de energia de ativação um pouco diferentes (figura 3.18) sugerindo que os seus efeitos na rede vítrea são diferentes.

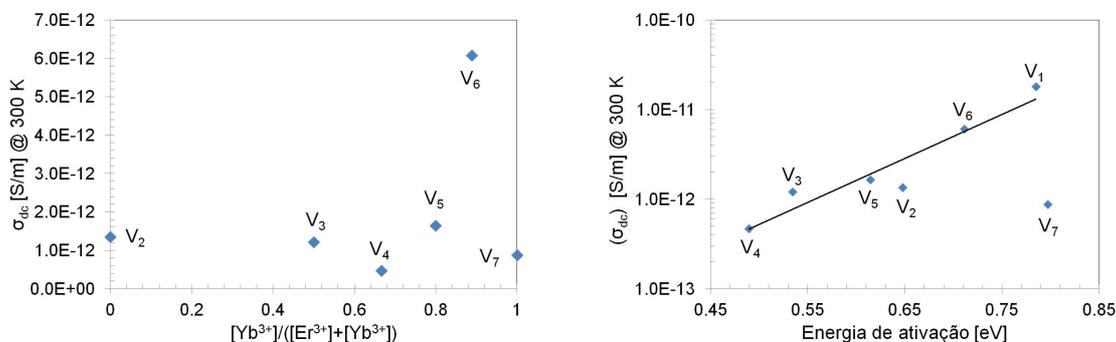


Figura 3.19 - a) Dependência da condutividade dc, a 300 K, com a fração molar de terras raras. b) Dependência da condutividade dc, em escala logarítmica e a 300 K, com a energia de ativação.

Um resultado interessante é o apresentado na figura 3.19b), que mostra, com a exceção do vidro 7, uma dependência aproximadamente linear entre a condutividade a 300 K e o valor da energia de ativação, indicando um aumento da condutividade com o aumento da energia de ativação.

3.3.2 Condutividade AC e propriedades dielétricas

A dependência da condutividade ac com a temperatura para a frequência de 10 kHz, bem como a energia de ativação do processo de condução a 300 K e a 10 kHz, para todas as amostras, encontram-se representados na figura 3.20.

A condutividade ac em função da temperatura mostra para a maior parte das amostras, tal como em regime dc, a existência de dois regimes de condução, um a baixas e outro a altas temperaturas (> 270 K). O mecanismo de condução na gama de temperaturas de medição é atribuído um mecanismo dipolar entre os cátions modificadores intersticiais e os oxigénios não ponte nas suas vizinhanças [8]. Verifica-se na região de altas temperaturas que a condutividade ac tende a diminuir com o aumento da quantidade de Yb^{3+} e que a energia de ativação calculada através do ajuste dos dados experimentais à equação Arrhenius, como indicado na figura 3.20, mostra uma tendência de aumento com o aumento da concentração de Yb^{3+} .

A figura 3.21 mostra estes comportamentos da condutividade e da energia de ativação de uma forma mais clara, através da adição de linhas de tendência estatísticas. Esta observação sugere que, embora o aumento da concentração de cátions modificadores inseridos na matriz vítrea promova um aumento do número de oxigénios não ligantes, isto é, um aumento do grau de vitrificação, o parâmetro mais importante para este mecanismo de condução é a mobilidade dos portadores. Os iões terras raras possuem uma massa atômica elevada, pelo que a sua mobilidade é reduzida [39]. As amostras vidro 2 e vidro 7, que apenas contêm Er^{3+} e Yb^{3+} , respectivamente, possuem valores de condutividade e energia de ativação significativamente diferentes, o que deverá estar relacionado com a menor mobilidade dos cátions Yb^{3+} , que possuem maior massa atômica que os iões Er^{3+} .

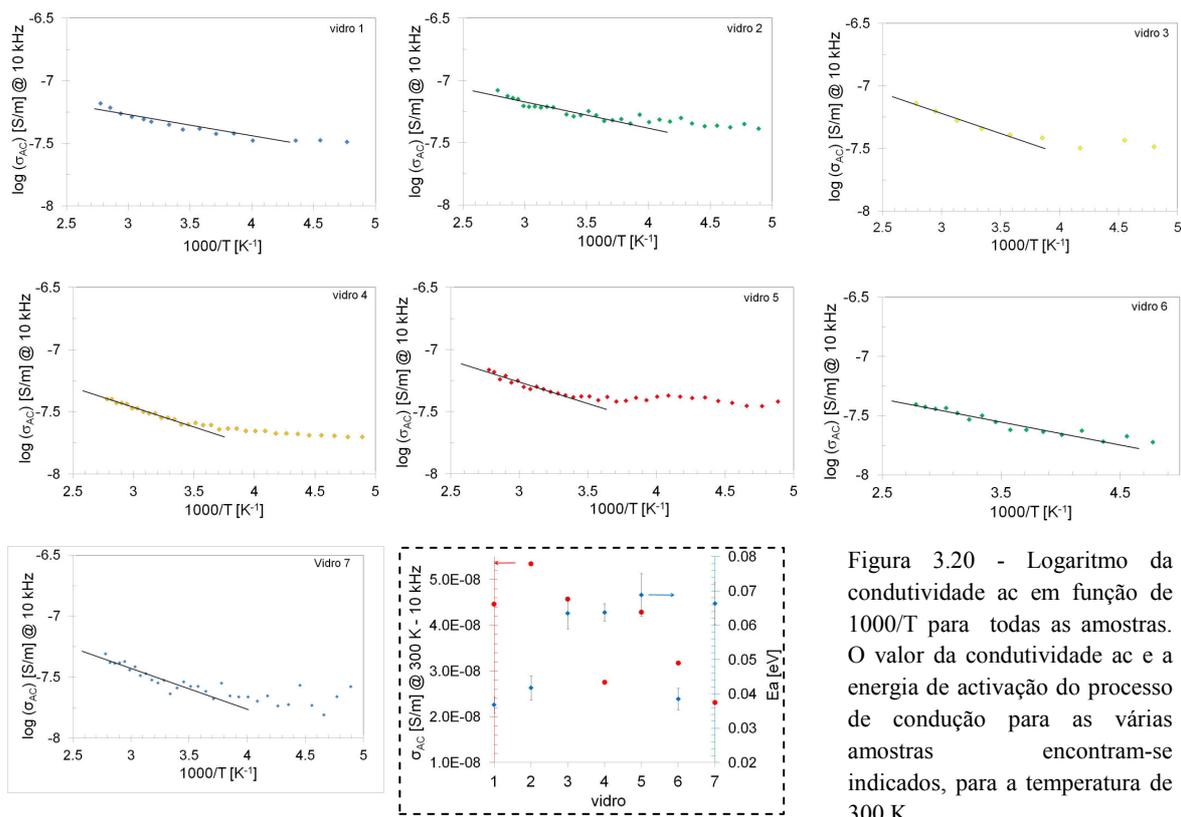


Figura 3.20 - Logaritmo da condutividade ac em função de 1000/T para todas as amostras. O valor da condutividade ac e a energia de activação do processo de condução para as várias amostras encontram-se indicados, para a temperatura de 300 K.

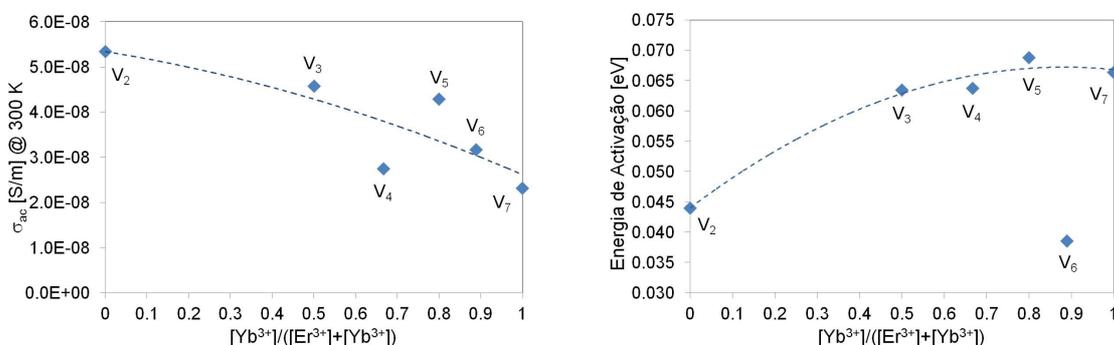


Figura 3.21- a) Dependência da condutividade ac, a 300 K e 10 kHz, com a fração molar de terras raras. b) Dependência da energia de ativação a 300 K e 10 kHz, com a fração molar de terras raras. As linhas apenas indicam possíveis tendências.

Neste tipo de materiais a condutividade total, σ_{Total} , pode ser expressa para uma dada frequência e temperatura pela equação 38 [8].

$$\sigma_{Total} = \sigma_0 + \sigma_{AC} \quad (38)$$

A equação 38 indica que a condutividade em vidros deve considerar a dependência de duas componentes, uma independente da frequência (condutividade dc, σ_0) e uma dependente da frequência. Numa grande variedade de vidros óxidos e semicondutores óxidos, verifica-se que a equação 39, descrita por Mott e Davis em 1979, ajusta razoavelmente os valores experimentais de condutividade total [8].

$$\sigma_{AC} = A\omega^F \quad (39)$$

Na equação 39, A representa uma constante que normalmente não é dependente da temperatura de medição e o parâmetro s é o expoente da frequência, geralmente com valores inferiores à unidade. Aplicando este formalismo às amostras preparadas e para a temperatura ambiente (300 K), verifica-se que o valor do parâmetro s varia entre 0.81 (vidro 7) e 1.0 (vidro 4). A figura 3.22 mostra a dependência do logaritmo da condutividade com a frequência, para a amostra vidro 3 (a título de exemplo) e a variação do parâmetro s para todas as amostras. O resultado obtido vem de encontro aos publicados na literatura de vidros óxidos.

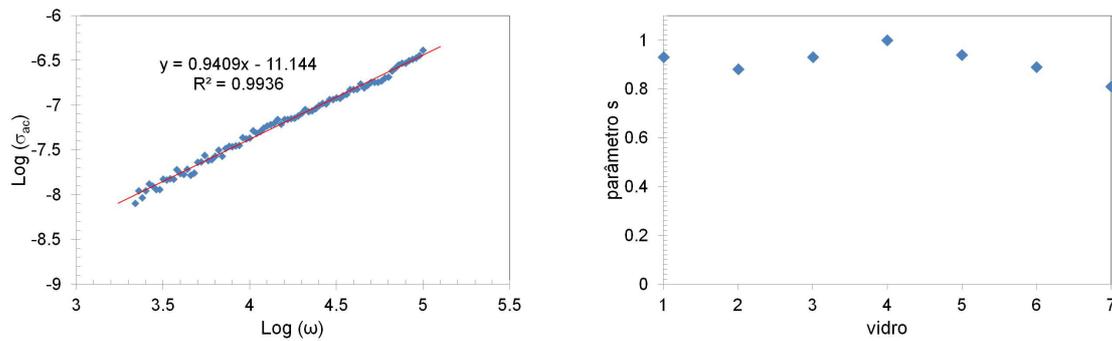


Figura 3.22- a) Dependência do logaritmo da condutividade ac, a 300 K, em função do logaritmo da frequência angular, para a amostra vidro 3. b) Valor do parâmetro s para todas as amostras estudadas, a 300 K.

A figura 3.23 mostra a variação da constante dielétrica, para todas as amostras, na gama de temperaturas de medição. Verifica-se que esta propriedade não varia significativamente com a temperatura. A figura 3.24 mostra, para o caso da amostra vidro 2 esta variação em função da frequência. As restantes amostras analisadas apresentam um comportamento semelhante. Contudo, em função da composição, verifica-se uma tendência para a diminuição desta grandeza com o aumento da quantidade de Yb^{3+} (figura 3.23). Esta diminuição revela uma diminuição do momento dipolar. Sabendo que com o aumento da quantidade de Yb^{3+} o número de dipolos total deverá aumentar, a diminuição do momento dipolar poderá ser explicada pela dificuldade de polarização destes dipolos ou pela existência de fenómenos não cooperativos. Salienta-se que o valor da constante dielétrica da amostra vidro base, à temperatura ambiente, é superior ao reportado em [8] para vidros binários de $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$, o que deverá ser atribuído à influência do componente Y_2O_3 na estrutura vítrea.

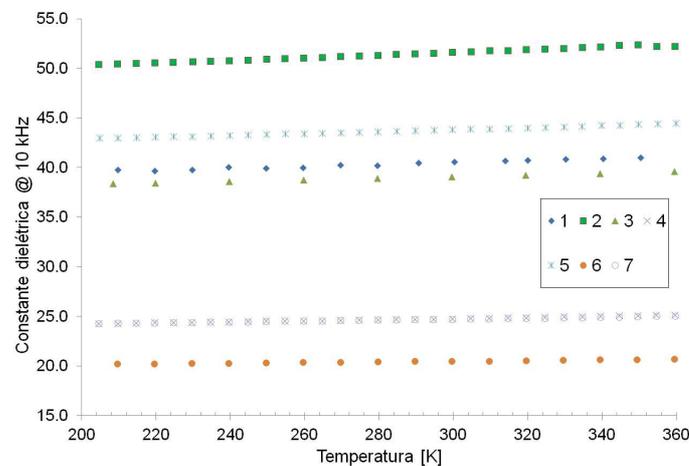


Figura 3.23 - Constante dielétrica a 10 kHz em função da temperatura de medição, para todas as amostras.

O factor perdas dieléctricas ($\text{tg}(\delta)$), para todas as amostras, encontra-se dentro dos valores tipicamente reportados para a maioria do materiais vítreos, isto é, entre 10^{-2} e 10^{-3} [4].

Em nenhuma das amostras se verificou a existência de fenómenos de relaxação na gama de frequências estudada (100 Hz -1 MHz), usando os formalismos da permissividade, impedância e módulo [40].

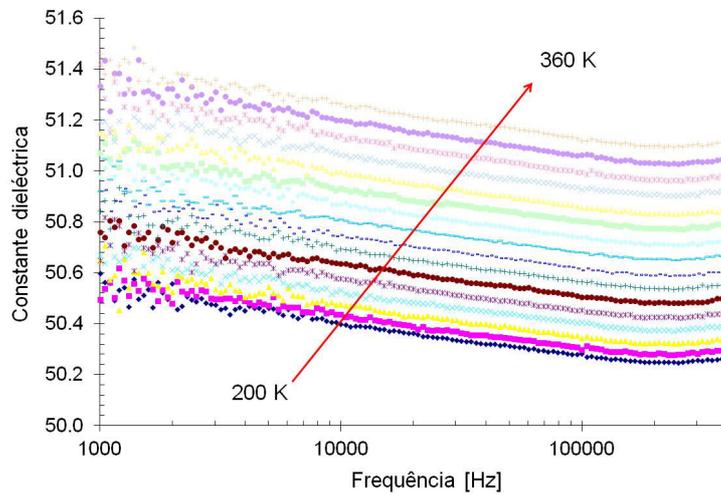


Figura 3.24 - Constante dieléctrica em função da frequência para diversas temperaturas de medição, da amostra vidro 2.

Capítulo 4 – Conclusões

4.1 Conclusões

Com este trabalho foi possível concluir que:

- é possível usando o método da fusão a preparação de vidros com composição $(70-x-y)\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{Y}_2\text{O}_3-x\text{Er}_2\text{O}_3-y\text{Yb}_2\text{O}_3$, com $x=0$ e $0,5$ e $y=0, 0,5, 1, 2$ e 4 , termicamente estáveis e transparentes à radiação visível.

- o sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ apresenta um espectro de Raman com a mesma distribuição de vibrações obtidas pelos autores referenciados. A introdução do componente WO_3 permite aumentar a largura de banda Raman, o que é promissor para o desenvolvimento de amplificadores de Raman, devido à possibilidade de amplificação numa maior gama de comprimentos de onda dentro da terceira janela de telecomunicações.

- da adição do componente Y_2O_3 não se verifica o aparecimento de novas bandas. Conclui-se que os efeitos estruturais da adição de componentes minoritários podem ser caracterizados como pequenas perturbações. O mesmo se conclui para os componentes Er_2O_3 e Yb_2O_3 .

- a técnica de espectroscopia de Raman associada à radiação UV (325 nm) induz alterações na superfície do sistema vítreo $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. As vibrações das moléculas de TeO_2 são as mais afetadas, com a diminuição substancial da intensidade das bandas em torno dos 660 e 790 cm^{-1} .

- a excitação com o comprimento de onda de 980 nm promove a transição do nível energético fundamental do Yb^{3+} ($^2\text{F}_{7/2}$) para o seu único nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$, bem como a transferência de energia para o nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} .

- a eficiente transferência de energia entre os iões Er^{3+} e Yb^{3+} deve-se à boa sobreposição espectral entre a emissão do Yb^{3+} e a absorção do Er^{3+} , devido ao valor muito semelhante das energias dos níveis $^2\text{F}_{5/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$.

- o fenómeno de upconversion é observável quando as amostras são excitadas com a linha de 980 nm . Os resultados comprovam que os iões Yb^{3+} têm um papel preponderante no aumento de intensidade das emissões observadas, ao promoverem a transferência de energia para os iões Er^{3+} , isto é, acrescentam um caminho para povoar os níveis energéticos do Er^{3+} , e que a influência de uma maior concentração de iões Yb^{3+} se faz sentir especialmente nas intensidades das emissões vermelha e IV.

- um meio de Er^{3+} co-dopado com Yb^{3+} permite reduzir a potência do laser de 980 nm para obter inversão de população na transição radiativa em torno dos 1540 nm , e deste modo a amplificação da radiação.

- a introdução de Y_2O_3 na composição do sistema vítreo aumenta significativamente o valor da energia ativação do processo de condução dc quando comparada com a dos vidros baseados no sistema binário $\text{TeO}_2\text{-WO}_3$.

- a condutividade dc no regime de baixas temperaturas deve-se a um mecanismo de “saltos” de eletrões entre os estados de oxidação do tungsténio $\text{W}^{5+}\text{-O-W}^{6+}$. Para altas temperaturas o mecanismo é por “saltos” de polarões de pequeno raio entre os mesmos estados. A predominância das unidades estruturais $[\text{WO}_4]^{2-}$ (estado W^{6+} dominante) explica a baixa condutividade dc na gama de temperaturas de medição.

- a partir da amostra vidro 5, e mais notoriamente na amostra vidro 6, a condutividade iônica começa a ser relevante, o que explica o aumento observado de condutividade e energia de ativação.

- a condutividade ac deve-se a um mecanismo dipolar entre os catiões modificadores intersticiais (Y^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) e os oxigénios não ponte vizinhos.

- para a gama de altas temperaturas, a condutividade ac das amostras tende a diminuir com o aumento da concentração de Yb^{3+} , enquanto que a energia de ativação mostra uma tendência de aumento, o que sugere que o parâmetro mais importante para este mecanismo de condução é a mobilidade dos portadores de carga

- a constante dielétrica, para todas as amostras, não varia significativamente com a temperatura e com a frequência. Esta grandeza tende a diminuir com o aumento da concentração de Yb^{3+} , concluindo-se que, apesar do número de dipolos total aumentar, existe uma dificuldade de polarização destes dipolos ou ocorrem fenómenos não cooperativos.

- os valores elevados de largura a meia altura da banda correspondente à emissão de downshifting e a elevada largura de banda Raman torna este sistema vítreo promissor para amplificação ótica. O par Er^{3+}/Yb^{3+} não é o mais indicado para potenciais aplicações em conversores espectrais para células solares baseadas em silício policristalino. No entanto, as emissões de upconversion poderão ser úteis para células baseados em silício amorfo.

4.2 Trabalhos futuros

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se otimizar as concentrações de diferentes componentes vítreos de acordo com as potenciais aplicações mencionadas. Assim, propõe-se proceder a um estudo dos efeitos na largura de banda de Raman do componente WO_3 . Sugere-se também fazer o estudo das concentrações dos iões terras raras com o intuito de otimizar a intensidade e a largura a meia altura da banda de emissão em torno dos 1540 nm, bem como as intensidades das emissões de upconversion para uma potencial aplicação em conversores espectrais para células solares baseadas em silício amorfo. Para o caso de células baseadas em silício cristalino e policristalino, vimos que o par Er^{3+}/Yb^{3+} nas amostras estudadas não se revelou muito promissor (tópico 3.2.4). No entanto, propõe-se estudar outras concentrações de co-dopagem ou mesmo a possibilidade de co-dopagem outros pares de terras raras.

Sugere-se ainda fazer um estudo mais detalhado da influência da concentração de terras raras nas propriedades elétricas e dielétricas deste sistema vítreo, de forma a clarificar as tendências observadas e também estudar o comportamento elétrico para altas temperaturas. Poderão ainda ser utilizadas outras técnicas, por exemplo, a técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

Referências

- [1] A. Paul, "Chemistry of glasses", Chapman & Hall, London, 1982
- [2] D.M. Silva, "Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica", Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2007
- [3] E. Idalgo, "Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos, Tese de doutoramento, Universidade Estadual Paulista, 2009
- [4] J.M.F. Navarro, "El vidrio: constitución, fabricación, propiedades", Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerámica y Vidrio, 1985
- [5] M.P.F. Graça, "Preparação e caracterização física de vidros com LiNbO_3 e NaNbO_3 ", Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro, (2006)
- [6] V. Dimitrov, T. Komatsu, "An interpretation of optical properties of oxides and oxide glasses in terms of the electronic ion polarizability and average single bond strength", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45, 3, 2010, 219-250
- [7] C.B. Carter, M.G. Norton, "Ceramic materials: science and engineering", Springer, 2007
- [8] R.A.H. El-Mallawany, "Tellurite glasses handbook: physical properties and data", CRC Press, 2002
- [9] A.E. Ersundu, G. Karaduman, M. Çelikkilek, N. Solak, S. Aydın, "Effect of rare-earth dopants on the thermal behavior of tungsten-tellurite glasses", *Journal of Alloys and Compounds*, 508 (2010) 266-272
- [10] J.X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W.K. Chim, W.K. Choi, "Native point defects in yttria as a high-dielectric-constant gate oxide material: a first-principles study", *Phys. Rev. B* 73, 104101 (2006)
- [11] A. Mirgorodsky, M. Colas, M. Smirnov, T. Merle-Méjean, R. El-Mallawany, P. Thomas, "Structural peculiarities and Raman spectra of TeO_2/WO_3 -based glasses: A fresh look at the problem", *Journal of Solid State Chemistry*, 190 (2012) 45-51
- [12] N. Berkaine, E. Orhan, O. Masson, P. Thomas, J. Junquera, "Nonlinear optical properties of TeO_2 crystalline phases from first principles", *Physical Review B* 83, 245205 (2011)
- [13] D.A. Simpson, "Spectroscopy of thulium doped silica glass", PhD Thesis, Victoria University
- [14] B.M. Walsh, "Judd-Ofelt theory: principles and practices", NASA Langley Research Center, Hampton, VA 23681 USA 2006
- [15] M. Sauer, J. Hofkens, J. Enderlein, "Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2011
- [16] X.Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, "Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters", *Chem Soc Rev*, 2013, 42, 173
- [17] F. Auzel, "Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids", *Chem. Rev.* 2004, 104, 139-173
- [18] W.G.J.H.M. van Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, "Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles"
- [19] R. Wegh, H. Donker, K. Oskam, A. Meijerink, "Visible quantum cutting in $\text{LiGdF}_4:\text{Eu}^{3+}$ through downconversion", *Science* 283, 663-666 (1999)
- [20] G. Blasse, B.C. Grabmaier, "Luminescent materials", Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [21] M. Miritello, P. Cardile, R.L. Savio, F. Priolo, "Energy transfer and enhanced 1.54 μm emission in Erbium-Ytterbium disilicate thin films", *Optics Express*, Vol. 19, Issue 21, pp. 20761-20772 (2011)
- [22] C.J. Silva, "Efeito térmico e geração de luz visível em amostras vítreas excitadas por radiação no infravermelho", Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alagoas, 2002
- [23] "Basics of measuring the dielectric properties of materials", Application Note, Agilent Technologies
- [24] J. Jágerská, "Optical waveguide amplifiers in Er-doped glass substrates", Diploma Thesis, Czech Technical University in Prague, 2006
- [25] A. Mori, H. Masuda, "Tellurite fiber Raman amplifiers", *NTT Technical Review*, Vol. 2, No. 12, Dec. 2004
- [26] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, "Progress in photovoltaics: research and applications, 17, 85-94 (2009)
- [27] F. Dimroth, "High-efficiency solar cells from III-V compound semiconductors" *Physica Status Solidi (c)*, 3, 373-379 (2006)
- [28] M. Green, "Third generation photovoltaics: ultra-high efficiency at low cost", Springer-Verlag, Berlin, 2003
- [29] X-Ray Diffraction, from Principles of Physical Biochemistry, K.E. van Holde, W.C. Johnson, P.S. Ho, Chapter 6, pages 242-311, Prentice-Hall, Inc., 1998
- [30] J. Klinowski, "High-resolution molecular spectroscopy: Raman spectroscopy", University of Cambridge
- [31] M.L. Öveçoglu, G. Özen, S. Cenk, "Microstructural characterization and crystallization behaviour of $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$ ($x=0.15, 0.25, 0.3$ mol) glasses", *Journal of the European Ceramic Society*, 26 (2006) 1149-1158
- [32] I.Z. Hager, R. El-Mallawany, "Preparation and structural studies in the $(70-x)\text{TeO}_2-20\text{WO}_3-10\text{Li}_2\text{O}-x\text{Ln}_2\text{O}_3$ glasses", *Journal of Materials Science* (2010) 45:897-905
- [33] A. Karamanov, M. Pelino, "Evaluation of the degree of crystallisation in Glass-ceramics by density measurements", *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 649-654
- [34] X. Wang, "Investigation of thermal stability and spectroscopic properties in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped niobic tungsten tellurite glasses" *Spectrochimica Acta Part A* 70 (2008) 99-103
- [35] V.K. Tikhomirov, V.D. Rodriguez, J. Méndez-Ramos, J. del-Castillo, D. Kirilenko, G.V. Tendeloo, V.V. Moshchalkov, "Optimizing Er/Yb ratio and content in Er-Yb co-doped glass-ceramics for enhancement of the up- and down-conversion luminescence", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 100 (2012) 209-215
- [36] H. Guo, Y.M. Qiao, "Preparation, characterization, and strong upconversion of monodisperse $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ microspheres", *Optical Materials* 31 (2009) 583-589
- [37] L. Rino, Apontamentos de "Técnicas de espectroscopia", Universidade de Aveiro, 2012
- [38] F.H. ElBatal, "Gamma ray interaction with lithium borate glasses containing WO_3 ", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, Vol. 47, July 2009, pp. 471-480
- [39] M.P. Kumar, T. Sankarappa, "DC conductivity of rare earth ions doped vanado-tellurite glasses", *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 295-300
- [40] J.R. Macdonald, "Impedance spectroscopy – Emphasizing solid materials and systems", New York: John Wiley & Sons, 1987