



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} via processo sol-gel”.

Àdamo Rossano Vicentini Remonte

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Rogéria Rocha Gonçalves

RIBEIRÃO PRETO -SP

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dados Curriculares

Àdamo Rossano Vicentini Remonte

1. Dados Pessoais

- 1.1. Nascimento: 11/12/1981
- 1.2. Nacionalidade: brasileira
- 1.3. Naturalidade: Ribeirão Preto
- 1.4. Estado Civil: solteiro
- 1.5. Filiação Pai: Djalma Remonte
 Mãe: Maria de Lourdes Vicentini Remonte
- 1.6. Profissão: Químico
- 1.7. Documento de Identidade: RG: 27070909-5
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: 22327221803
- 1.9. Endereço: Rua Ceará N^o 1884, CEP 14085-520, Ribeirão Preto, SP, Brasil

2. Formação Acadêmica

- 2.1. Bacharel em Química. Curso de Química, concluído em 2005, no Instituto de Química, UNESP, Araraquara.
- 2.2. Mestrado em Química, "Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} via processo sol-gel". Curso de Pós-graduação em Química, Área de concentração: Inorgânica, concluído em 2008, na FFCLRP, USP, Ribeirão Preto.

3. Trabalho Científico Publicado

Porier, G.; Ottoboni, F. S.; Cassanjes, F. C.; Remonte, A. R. V.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L. "Redox Behavior of Molybdenum and Tungsten in Phosphate Glasses". J. Phys. Chem. B. **2008**, 112, 4481-4487.

FICHA CATALOGRÁFICA

Remonte, Ádamo, Rossano, Vicentini

Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} via processo sol-gel. **Ribeirão Preto, 2008.**

150 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadora: Gonçalves, Rogéria, Rocha.

1. Vitrocerâmicas Transparentes. 2. Sol-gel. 3. Luminescência. 4. Lantanídeos.

Agradecimentos

A DEUS, sempre em primeiro lugar.

A Prof^ª. Dr^ª. Rogéria Rocha Gonçalves pela aceitação e orientação no programa de Pós-graduação da FFCLRP, pelo conhecimento adquirido e pela grande amizade. Hoje posso dizer que a Rô é a irmã mais velha que nunca tive. Obrigado por tudo!

A minha família pelo grande apoio e efetiva participação, minha mãe Maria, meu pai Djalma e meu irmão Addyson.

Ao Professor Greg e sua esposa Mary pela grande amizade, pelas conversas descontraídas, aos grandes momentos em que passamos juntos, durante meu aniversário, churrascos e pelas partidas de truco, apesar de eu sempre perder quando meu parceiro era o Greg. Nunca vou esquecê-los.

Ao Professor Fritz pela grande amizade, por aceitar participar da banca examinadora neste trabalho e pelas ótimas conversas durante o cafezinho no seu Valter.

Ao doutorando Jefferson por toda ajuda oferecida nestes 2 anos, sem essa ajuda teria sido muito difícil o término desta dissertação. Agradeço principalmente a grande amizade que construímos neste período.

As meninas do laboratório, Dry, Mel e Renata por todos os momentos em que passamos juntos, pela amizade que com certeza nunca irá acabar.

A minha namorada Carem pela compreensão e carinho durante estes anos.

“A vida é como andar de bicicleta.

Para manter o equilíbrio, é preciso se manter em movimento”.

Albert Einstein

Resumo

A preparação de vitrocerâmicas transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado com íons Eu^{3+} e Er^{3+} através da metodologia sol-gel foi o objetivo desta dissertação. São apresentados resultados estruturais e óticos deste sistema, em função de temperatura, tempo e composição (variando-se a concentração de zircônia). Os sóis foram preparados em meio ácido e deixados em repouso até evaporação total do solvente, obtendo-se assim monolitos amorfos, os quais foram submetidos a tratamentos a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas visando eliminação de resíduos orgânicos, moléculas de água, grupos hidroxilas e densificação do material. O processo de densificação com os tratamentos leva a formação inicial da fase tetragonal de ZrO_2 . Foi observado o crescimento de nanopartículas de ZrO_2 com dimensão dependente do tempo e temperatura de tratamento térmico, além da composição do nanocompósito. As nanopartículas obtidas apresentam tamanho que variam entre 3,1 a 5,5 nm, observadas por microscopia eletrônica de transmissão. A partir da adição de 20% de óxido de zircônio é possível observar uma mistura de fases entre tetragonal e monoclinica, resultado este evidenciado principalmente por espectroscopia Raman. Neste trabalho, o íon Eu^{3+} foi usado como sonda estrutural e um possível luminóforo na região do vermelho. Íons lantanídeos encontram-se parcialmente distribuídos na rede amorfa à base de sílica, apresentando um tempo de vida do $^5\text{D}_0$ de 1,5 ms e em óxido de zircônio, com um tempo de vida de 2,7 ms. À medida que ocorre cristalização, aumenta-se a proporção de íons no óxido de zircônio, sugerindo que os íons lantanídeos preferencialmente encontram-se distribuídos em regiões ricas de ZrO_2 . Todas as amostras dopadas com íons Er^{3+} apresentam emissão no infravermelho próximo, na região da banda C utilizada em telecomunicações. A emissão do íon Er^{3+} em 1532 nm, atribuída à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, apresentou uma largura a meia altura que variou entre 29 a 56 nm, dependendo da composição e do tratamento térmico realizado. O tempo de vida ($1/e$) do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ é de 5,3 ms a 6,5 ms dependendo do tratamento térmico.

Abstract

The preparation of transparent glass-ceramic based on the SiO₂-ZrO₂ doped with Eu³⁺ and Er³⁺ ions by the sol-gel methodology was the aim of this work. The structural and optical properties of the systems as a function of the time and temperature of annealing and also zirconium concentration are presented. The sol was prepared in acid solution and left in rest until total evaporation solvent, to obtaining the amorphous monoliths. The follow, the growing of ZrO₂ nanoparticles were induced and by the Transmission Electron Microscopy sizes between 3.1 and 5.5 nm were observed to be dependent to the time and temperature of annealing. The densification from the annealing at 900, 1000 and 1100°C initially takes the formation of the tetragonal phase of ZrO₂, and after 20 mol% of zirconium oxide is observed a mixture of phases between the tetragonal and monoclinic phase, result this evidenced by Raman spectroscopy. In this work the Eu³⁺ ion was used as a structural and possible luminescent material in the red region, displaying a life time value between 1.4 - 2.3 ms, for samples contend 0.3 mol% of Eu³⁺. The life time values increases as a function of time and temperature of annealing due the increase of the crystallinity of material that decreases the sites number of Eu³⁺ ions on the system. The Er³⁺ ions emission assigned to $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ localized around 1532 nm, showed a full width half maximum between 29 and 56 nm. The lifetime measurements were realized for Er³⁺ ions. The larger values of lifetime obtained are correspondent to samples with less crystallinity. Samples annealed in less temperatures show 5.3 ms of lifetime while samples annealed in higher temperatures show 6.5 ms of lifetime.

ÍNDICE

I - Apresentação e Objetivos	1
II - Fundamentos	5
II. 1 - Vitrocerâmicas.....	5
II. 2 - Processo sol-gel.....	7
II. 2.1 - Um breve relato	7
II. 2.2 - O processo Sol-Gel.....	9
II. 2.3 - Vantagens do método	12
II. 3 - Óxido de zircônio	13
II. 4 - Lantanídeos	14
II. 4.1 - Campo Cristalino.....	16
II. 4.2 - O íon Eu^{3+}	17
II. 4.3 - O íon Er^{3+}	20
III - Parte Experimental	22
III. 1 - Análise Térmica	23
III. 2 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho.....	23
III. 3 - Difratomia de Raios X.....	24
III. 4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	24
III. 5 - Espectroscopia Raman.....	24
III. 6 - Espectroscopia de fotoluminescência.....	25
IV - Resultados e discussões	26
IV. 1 - Amostras SZ90	26
IV. 2 - Amostras SZ85	52
IV. 3 - Amostras SZ80	68
IV. 4 - Amostras SZ75	85
V - Conclusões	109
VI - Técnicas de caracterização	111
VI. 1 - Análise Térmica.....	111
VI. 2 - Espectroscopia no infravermelho	114
VI. 1.1 - Modos normais.....	115
VI. 1.2 - Tipos de vibrações moleculares	116
VI. 2 - Difratomia de Raios X.....	117
VI. 2.1 - A técnica	120
VI. 3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	121
VI. 3.1 - Introdução: a microestrutura dos materiais e as técnicas de análise microestrutural.....	121
VI. 3.2 - A técnica (MET).....	123
VI. 3.3 - A formação da imagem em MET.....	124
VI. 3.4 - Difração de elétrons em MET	125
VI. 4 - Espalhamento Raman.....	126
VI. 5 - Fotoluminescência - o fenômeno.....	128
VII - Referências	130

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Evolução no sistema de comunicações em relação ao volume de dados transportados.	1
Figura 2: Desenvolvimento da Internet dividida em três ondas de crescimento nas últimas quatro décadas.	2
Figura 3: Curva de atenuação de uma fibra de sílica em função do comprimento de onda.	3
Figura 4: Reações que ocorrem no processo Sol-Gel.	10
Figura 5: Catálise ácida e básica da sílica.	11
Figura 6: Diferentes materiais obtidos via sol-gel.	11
Figura 7: Esquema das estruturas cristalográficas das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio.	14
Figura 8: Valores aproximados das energias associadas aos diferentes Hamiltonianos que atuam na configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+}	16
Figura 9: Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+}	17
Figura 10: Diagrama de níveis de energia para o íon Er^{3+}	21
Figura 11: Fluxograma da preparação das amostras no sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado ou não com íons Eu^{3+} e Er^{3+}	23
Figura 12: Termograma da amostra SZ90 dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+}	26
Figura 13: Espectros de FTIR das amostras SZ90, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.	27
Figura 14: Espectros de FTIR das amostras SZ90, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.	28
Figura 15: Espectros de FTIR das amostras SZ90, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.	28
Figura 16: Difractogramas de raios X das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 , 1000 e 1100°C por 2 horas.	31
Figura 17: Difractogramas de raios X das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 , 1000 e 1100°C por 4 horas.	31
Figura 18: Difractogramas de raios X das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 , 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.	32
Figura 19: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ90 tratada a $900^\circ\text{C}/8\text{h}$, (b)SZ90 tratada a $1100^\circ\text{C}/8\text{h}$, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+}	34
Figura 20: Histograma da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ90 tratada $1100^\circ\text{C} / 8\text{h}$ dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+}	35
Figura 21: Espectro Raman dos padrões de zircônia tetragonal e monoclinica.	36
Figura 22: Espectro Raman das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 , 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.	37
Figura 23: Espectro Raman da amostra SZ90, tratada a 1100°C durante 8 horas, comparada com o espectro Raman da sílica pura.	38
Figura 24: Ciclos de ordem $n= 3$ a 6 na sílica (n é o número de átomos de Silício que compõe a estrutura cíclica).	39
Figura 25: Espectro Raman das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 , 1000 e 1100°C durante 2 horas.	41
Figura 26: Espectro Raman das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 , 1000 e 1100°C durante 8 horas e padrão de zircônia tetragonal.	42

Figura 27: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	43
Figura 28: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.....	43
Figura 29: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	44
Figura 30: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado $^5\text{D}_0$) das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.	45
Figura 31: Curva de decaimento de luminescência do padrão de SiO_2 dopado com 0,3% em mol de Eu^{3+}	46
Figura 32: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	48
Figura 33: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	50
Figura 34: Curvas do tempo de vida de luminescência das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a 900°C durante 8 horas.	51
Figura 35: Espectros de FTIR das amostras SZ85, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.....	52
Figura 36: Espectros de FTIR das amostras SZ85, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.....	53
Figura 37: Espectros de FTIR das amostras SZ85, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.....	53
Figura 38: Difrátogramas de raios X das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.....	54
Figura 39: Difrátogramas de raios X das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.....	55
Figura 40: Difrátogramas de raios X das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.....	55
Figura 41: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ85 tratada a 900°C/8h, (b)SZ85 tratada a 1100°C/8h, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+}	56
Figura 42: Histograma da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ85 tratada 900°C /8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+}	57
Figura 43: Histograma da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ85 tratada 1100°C /8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+}	58
Figura 44: Espectro Raman das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.....	59
Figura 45: Espectro Raman das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	60
Figura 46: Espectro Raman das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas e padrão de zircônia tetragonal...	61
Figura 47: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	62
Figura 48: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.....	63

Figura 49: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	63
Figura 50: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado $^5\text{D}_0$) das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.	64
Figura 51: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	66
Figura 52: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	66
Figura 53: Curvas de decaimento de luminescência das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a 900°C durante 8 horas.....	67
Figura 54: Espectros de FTIR das amostras SZ80, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.....	68
Figura 55: Espectros de FTIR das amostras SZ80, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.....	69
Figura 56: Espectros de FTIR das amostras SZ80, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.....	69
Figura 57: Difractogramas das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.....	70
Figura 58: Difractogramas de raios X das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.....	71
Figura 59: Difractogramas de raios X das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.	71
Figura 60: Difractogramas de raios X das amostras SZ90, SZ85 e SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 1100°C por 8 horas.....	72
Figura 61: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ80 tratada a 900°C/8h, (b)SZ80 tratada a 1100°C/8h, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3}	73
Figura 62: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ80 tratada 900°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{+3}	74
Figura 63: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ80 tratada 1100°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{+3}	75
Figura 64: Espectro Raman das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.....	76
Figura 65: Espectro Raman das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	77
Figura 66: Espectro Raman das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	78
Figura 67: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.....	79
Figura 68: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.....	79
Figura 69: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	80
Figura 70: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado $^5\text{D}_0$) das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.	81

Figura 71: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.	82
Figura 72: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.	83
Figura 73: Curvas do tempo de vida de luminescência das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a 1000°C durante 8 horas.	84
Figura 74: Espectros de FTIR das amostras SZ75, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.	85
Figura 75: Espectros de FTIR das amostras SZ75, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.	86
Figura 76: Espectros de FTIR das amostras SZ75, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.	87
Figura 77: Difrátogramas de raios X das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.	88
Figura 78: Difrátogramas de raios X das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.	89
Figura 79: Difrátogramas de raios X das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.	89
Figura 80: Difrátogramas de raios X da amostra SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratada a 1100°C por 8 horas.	90
Figura 81: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ75 tratada a 900°C/8h, (b)SZ75 tratada a 1100°C/8h, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+}	91
Figura 82: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ75 tratada 900°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+}	92
Figura 83: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ75 tratada 1100°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+}	93
Figura 84: Espectro Raman das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.	95
Figura 85: Espectro Raman dos padrões de zircônia tetragonal e monoclinica.	96
Figura 86: Espectro Raman das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.	97
Figura 87: Espectro Raman das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.	98
Figura 88: Espectro Raman das amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.	99
Figura 89: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.	100
Figura 90: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.	101
Figura 91: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.	101
Figura 92: Região atribuída à emissão do estado $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o íon Eu^{3+}	102
Figura 93: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado 5D_0) das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.	103

Figura 94: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.	105
Figura 95: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.	106
Figura 96: Curvas do tempo de vida de luminescência das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a 1100°C durante 8 horas.	107
Figura 97: Curva típica de DSC/DTA.	113
Figura 98: Espectro de absorção na região do infravermelho do 1,3 - dicloropropano, evidenciando suas principais bandas.	117
Figura 99: Na interferência construtiva duas ondas passam através da mesma região do espaço e suas amplitudes são somadas dando uma resultante com uma amplitude aumentada.	117
Figura 100: Na interferência destrutiva, as amplitudes de duas ondas se combinam para dar uma resultante com uma amplitude reduzida.	118
Figura 101: O experimento de Young demonstra a difração causada por uma tela com duas fendas. Os raios de luz passam através das fendas sofrem interferência construtiva e destrutiva, dependendo do comprimento de relativo de seus caminhos, e faixas de intensidade altas e baixas são gravadas fotograficamente.	119
Figura 102: Modelo de Bragg para explicar o fenômeno da difração de radiação X.	121
Figura 103: Microscópio eletrônico de transmissão esquemático.	124
Figura 104: Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.	125
Figura 105: Tipos característicos de Figuras de difração: a) região monocristalina, b) região policristalina, c) região amorfa.	126
Figura 106: Diagrama simplificado de energia	127
Figura 107: Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores e atribuições das bandas no FTIR no trabalho e na literatura.....	30
Tabela 2: Modos vibracionais observados no espectro Raman do sistema sílica-zircônia e respectivas atribuições.	38
Tabela 3: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.	47
Tabela 4: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.	51
Tabela 5: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.	65
Tabela 6: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.	67
Tabela 7: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.	81
Tabela 8: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000+ e 1100°C durante 8 horas.....	85
Tabela 9: Tabela com o tamanho de partícula para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900 e 1100°C durante 8 horas.	94
Tabela 10: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.....	104
Tabela 11: Tabela com os valores da largura a meia altura em nanômetros para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.	106
Tabela 12: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.....	108
Tabela 13: Algumas dimensões médias (aproximadas) importantes em análise microestrutural.....	123

I - Apresentação e Objetivos

Um dos principais problemas tecnológicos deste início de novo milênio certamente está relacionado com a transmissão de informações. Os volumes de dados a serem transportados e a demanda crescem assustadoramente a cada dia e de fato, nossa sociedade parece ter como base os sistemas de telecomunicações ópticas. A Figura 1 apresenta a evolução no sistema de informações em relação ao volume de dados transportados.

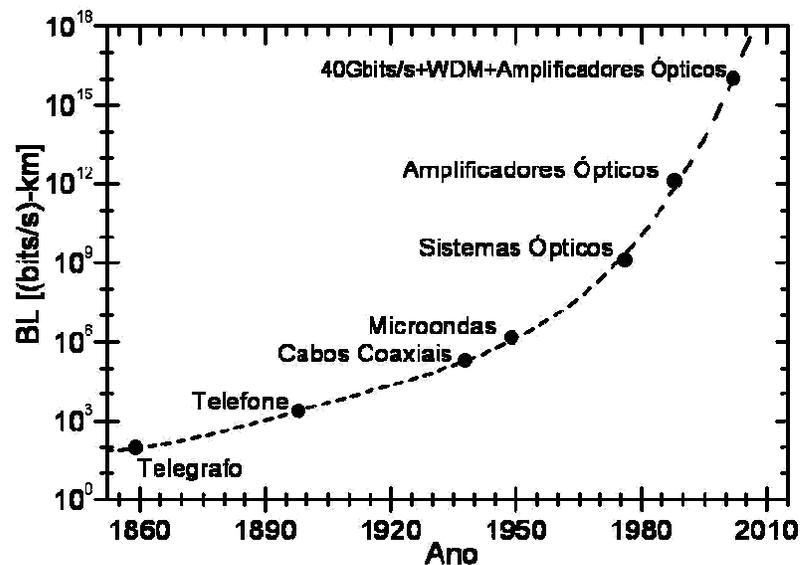


Figura 1: Evolução no sistema de comunicações em relação ao volume de dados transportados.

A solução para este problema tem sido a utilização de fibras ópticas (“guias de luz”) para o transporte de sinais. As grandes vantagens na utilização das fibras estão ligadas principalmente: - velocidade no transporte do sinal; - baixas perdas por propagação; - insensibilidade a perturbações eletromagnéticas; - banda passante larga; - possibilidade de propagação simultânea de vários feixes de comprimento de onda diferentes.

De fato a utilização da luz já vem revolucionando os sistemas de telecomunicação e seu impacto sobre a possibilidade de acesso à informação é

considerável. O desenvolvimento espetacular da Internet pode ser considerado um dos primeiros exemplos concretos deste impacto.

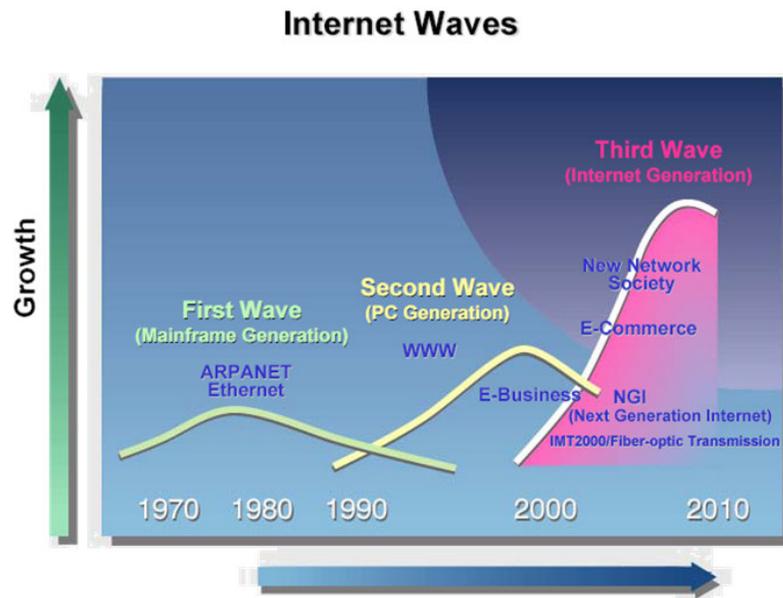


Figura 2: Desenvolvimento da Internet dividida em três ondas de crescimento nas últimas quatro décadas.

A Figura 2 apresenta as três grandes ondas de crescimento da Internet, obtendo o seu pico máximo nos dias atuais. Devido a esse alto crescimento alguns problemas importantes devem ser considerados como a atenuação e a dispersão do sinal ao longo do caminho óptico. Estes fenômenos degradam e perturbam os sinais limitando a distância e a velocidade de propagação. Apesar das baixas perdas, as grandes distâncias percorridas tornam necessária a amplificação do sinal. Desde meados da década de 80 tem-se desenvolvido com grande rapidez a construção de amplificadores com base em fibras de silicatos dopados com íon lantanídeos opticamente ativos.

Devido à propriedade espectroscópica dos íons lantanídeos foi possível encontrar íons perfeitamente adequados às regiões do espectro eletromagnético utilizadas pelas telecomunicações.

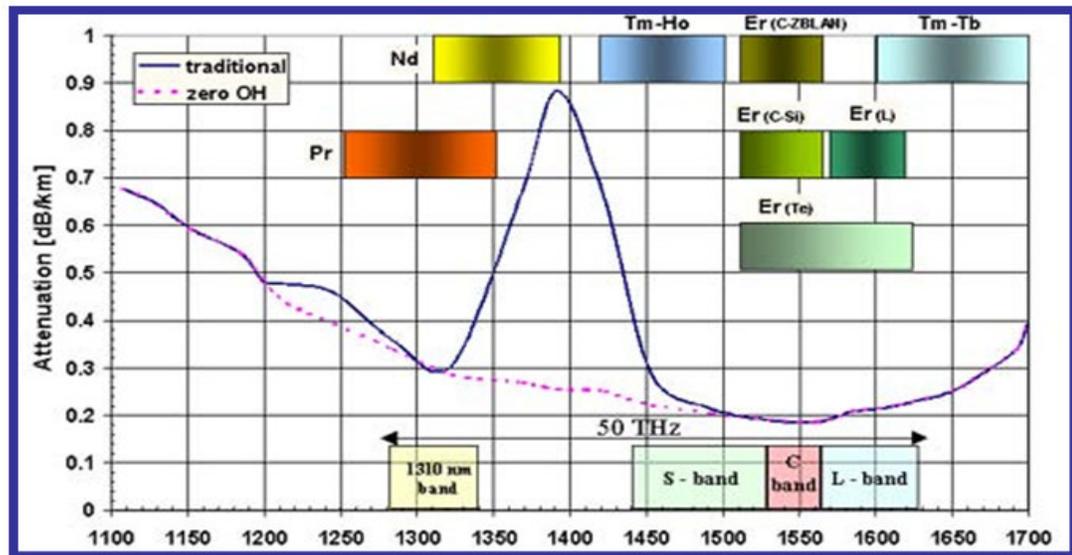


Figura 3: Curva de atenuação de uma fibra de sílica em função do comprimento de onda.

As fibras ópticas a base de sílica apresentam três regiões no infravermelho utilizadas na transmissão dos sinais. Na Figura 3 é apresentada a curva de atenuação de uma fibra de sílica e em evidência a janela de transmissão óptica utilizadas para transporte do sinal. Nesta mesma Figura podemos ver os elementos ativos (lantanídeos) que podem ser usados nos materiais para desenvolver amplificadores ópticos que operem em determinada região espectral. Como exemplo, temos amplificadores que operam na região de 1,5 μm , 1,3 μm e 8,0 μm utilizando como elemento ativo íons lantanídeos como Er^{3+} , Pr^{3+} e Tm^{3+} respectivamente. Hoje os novos sistemas utilizados em telecomunicações, operam na região de 1500 nm, chamada “Terceira Janela de Telecomunicações” a qual é subdividida em banda S, banda L e banda C. Nota-se que nesta região, a atenuação das fibras de sílica é mínima, e para melhorar ainda mais o sinal na região da banda utiliza-se íons como o Er^{3+} para amplificação em 1,5 μm (C). O rápido desenvolvimento e crescimento dos sistemas de fibras ópticas empregadas em telecomunicações requerem o desenvolvimento de ambos dispositivos, passivos e ativos de óptica integrada (OI), compatível com as fibras ópticas. Tais dispositivos são de fundamental importância para a Rede Local (LAN) e rede metropolitana (MAN) na qual seria desejável que o sinal permanecesse na forma óptica não somente durante a transmissão, mas também

durante todos os processos de elaboração como amplificação e regeneração. Nos circuitos de óptica integrada, Rede Local (LAN) e rede metropolitana (MAN) o sinal é atenuado, não pela distância percorrida, mas pela necessidade da inclusão de divisores de luz e outros componentes ópticos no meio do caminho. Os amplificadores são então necessários, quer seja para a manutenção da qualidade do sinal no circuito, quer seja para uma pré-amplificação na entrada de detectores.

Com base nestes problemas, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos em nosso laboratório, focados no estudo de guias de onda planos à base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com íons lantanídeos para a aplicação em amplificação óptica. As propriedades ópticas e espectroscópicas são extremamente dependentes da estrutura eletrônica e vibracional, além das propriedades estruturais e morfológicas como densificação, presença ou ausência de poros, formação, distribuição e dimensão de partículas.

Portanto, o objetivo principal desta dissertação é a preparação e o estudo estrutural, óptico e espectroscópico de vitrocerâmicas transparentes obtidas via processo sol-gel do sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado com íons lantanídeos. Visando obter sistemas análogos aos guias de onda em estudo no grupo de pesquisa, os monolitos foram preparados a partir dos sóis utilizados na deposição dos filmes.

Foi observado para este sistema de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopado com íons lantanídeos que o processo de densificação ocorre simultaneamente a um processo de cristalização. Este processo de densificação é necessário para eliminação de multifônons que suprimem a luminescência no visível e no infravermelho próximo. Desta forma, este trabalho vem contribuir apresentando um estudo das propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas em função da composição e tratamento térmico. Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas na melhoria das sínteses assim como na preparação de novas vitrocerâmicas com aplicação em fotônica como, por exemplo, em lasers, guia de onda, entre outros. Há um grande interesse na produção destes materiais devido às propriedades ópticas que esses apresentam, as quais são diretamente dependentes do controle da nucleação de nanopartículas dispersa na matriz. Essas propriedades apresentadas pelos materiais serão discutidas nesta dissertação.

II - Fundamentos

II. 1 - Vitrocerâmicas

Vitrocerâmicas são materiais cerâmicos policristalinos preparados por um controle na cristalização de vidros, onde a porcentagem residual de material amorfo é menor que 50%. Descoberta por S. D. Stookey em meados dos anos 50, a primeira prática na preparação de vitrocerâmicas foi há aproximadamente 40 anos atrás. A verdadeira vitrocerâmica foi preparada por indução no volume de nucleação durante a fusão em vidros de silicatos e usualmente esse processo é feito por adição de agentes nucleantes [1-2].

O desenvolvimento de vitrocerâmicas realmente úteis é relativamente recente, mas as primeiras tentativas neste sentido podem ser atribuídas a Réaumur [3], ao longo dos anos de 1739, onde se produziram materiais policristalinos a base de vidros soda-lime-silica; contudo o controle no processo de cristalização não foi conseguido. Mais adiante, a cristalização foi iniciada na superfície dando como resultados artigos fracos e frágeis. Somente depois de uns 200 anos que o trabalho de Réaumur, um programa de investigação dirigido começou na Corning Glass Works, conduzindo a descoberta de vidros fotossensíveis e as primeiras patentes de vitrocerâmicas foram PYROFLAN® [4] e VISIONS®[5]. Estes contêm pequenas quantidades de cobre, prata ou ouro que podem ser precipitadas sob forma de cristais muito pequenos durante o tratamento do precursor vítreo [1].

Stookey empregou com sucesso partículas coloidais precipitadas dentro do vidro, como sítios de nucleação para a sua cristalização controlada. Stookey desenvolveu uma larga escala de composições de vidros contendo óxido de titânio como agente nucleante o qual promoveu a separação de fases. Desde então, muitos tipos diferentes de agentes nucleantes para a produção de vitrocerâmicas foram relatados [1,6].

Em tempos recentes na fabricação de vidros, a ênfase esteve em impedir a ocorrência da devitrificação. A devitrificação implica no crescimento de material cristalino e, se isto ocorre durante os estágios avançados de fusão ou durante a

formação vítrea, este efeito é muito prejudicial. Conseqüentemente, muitos estudos sobre a devitrificação foram realizados, a fim de desenvolver uma compreensão do fenômeno e permitir eliminá-lo ou controlá-lo. Embora algumas composições de vidros sejam auto-nucleantes, a cristalização ou devitrificação em sistemas vítreos ocorrem mais prontamente na superfície, onde os cristais são nucleados por falhas ou lugares de defeitos.

Dois processos cinéticos são conhecidos que procedem a devitrificação: separação de fases por nucleação e crescimento, o último é geralmente por decomposição "spinoidal". Até agora somente a nucleação-crescimento tem se mostrado conduzir a um material vitrocerâmico opticamente transparente, a decomposição "spinoidal" é vista geralmente como um efeito negativo, desde que há uma perda na transparência do vidro [1].

Dependendo da matriz vítrea e das composições das fases cristalinas, podemos obter materiais com melhoramentos nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas ou ópticas. Na eletrônica, a vitrocerâmica tem sido utilizada em empacotamento de microeletrônicos e materiais como Fotoform[®] [7], Fotoceram[®] [7] e Forturan[®] [8]. Na odontologia e na medicina, onde as bio-vitrocerâmicas encontraram um largo uso como implantes dentários e próteses ósseas, uma série de novos produtos foi desenvolvida e patenteada sob as marcas registradas Bioglass[®] [9], Fluoride Bioglass[®] [10], Ceravital[®] [11] e Cerabone[®] [12].

Materiais óticos especiais, onde a estabilidade dimensional, luminescência, ou característica fotossensível de vitrocerâmicas podem ser exploradas em uma variedade de novas aplicações, incluindo fotorefratividade, comportamento ótico não-linear e amplificação óptica foram fabricados igualmente. A vitrocerâmica óptica mais conhecida comercialmente é a Zerodur[®], produzida por schott [13]. A exigência chave da propriedade aplicada a todas as vitrocerâmicas se resume a um baixo coeficiente da expansão térmica no intervalo da temperatura do trabalho.

Em anos recentes, pesquisas avançadas têm sido feitas sobre a síntese de materiais cerâmicos e vitrocerâmicos via processo sol-gel. Este processo de síntese é importante, porque permite a manufatura de materiais de qualidade com elevada pureza e homogeneidade, assim como o controle do tamanho de partículas [14]. Esta

técnica possui uma larga vantagem na preparação de vitrocerâmicas dopadas com íons Terra-Rara (TR) se comparada com o método tradicional de preparação de vidros e/ou vitrocerâmicas, preparado pelo resfriamento do material fundido, pois em concentrações superiores a 0,5% em mol de TR pode ocorrer uma separação de fases na etapa de resfriamento desses materiais. Já no processo sol-gel é possível obter concentrações de TR superiores a 10% em mol sem que ocorra separação de fases [15,16].

II. 2 - Processo sol-gel

II. 2.1 - Um breve relato

Há mais de 4000 anos, o homem produz vidros e cerâmicas pela fusão ou calcinação de matérias primas naturais, com pouco ou nenhum beneficiamento. O refinamento dos processos de obtenção da matéria prima, tem nos levado à produção de materiais sintéticos de alta pureza, mas a técnica de fusão e calcinação é utilizada até hoje na fabricação de vidros de janelas, louças, objetos de adorno, vidros ópticos, sensores de gases, materiais supercondutores e apresenta ainda outras incontáveis aplicações.

Historicamente, um novo processo de preparação de materiais vitrocerâmicos teve início em 1846, quando Ebelman sintetizou o primeiro alcóxido metálico a partir do SiCl_4 e álcool, o Tetraetil Ortosilicato, ou Tetraethoxysilane (TEOS). Ebelman observou que nas condições ambientais normais, o produto lentamente se convertia em um Gel Vítreo imerso num meio aquoso. Verificou também que a conversão se dava devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera. Nessa época, só os químicos mostraram interesse pela nova técnica [17].

Em 1864, Graham mostrou que a água presente nos Géis de Sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, argumentando a favor da teoria de que o Gel era constituído de uma rede sólida com poros comunicantes. Em 1938, quase um século após, Hurd mostrou que os Géis de Sílica consistiam de um esqueleto polimérico

embebido por uma fase líquida independente. O processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis, já tinha sido descoberto em 1932 por Kistler e foi de grande importância para demonstrar que o gel era formado por um esqueleto sólido.

Em 1939, Geffcken usou o alcóxido para a preparação de filmes finos. Esse processo foi desenvolvido pela companhia alemã Scott Glass e foi muito bem compreendido e explicado por Schroeder. Ao longo do tempo, inovações e misturas apropriadas permitiram a produção de pós com distribuição homogênea de grãos. Um sofisticado trabalho, tanto científico como tecnológico, foi realizado pela indústria de combustível nuclear. Seu objetivo foi preparar pequenas esferas de óxido radiativo, com algumas dezenas de microns de diâmetro, para serem utilizadas nas células a combustível dos reatores nucleares [17,18].

A partir daí, surgiram diversas contribuições e novos procedimentos foram utilizados para a preparação de vidros e cerâmicas com multicomponentes sem a utilização do processo convencional de fusão [13]. Tais procedimentos tinham como base a hidrólise do TEOS (Tetraethoxysilane ou Tetraetil Ortosilicato) e TMOS (Tetramethoxysilane ou Tetrametil Ortosilicato), em combinações com nitratos, acetatos e até com alcóxidos de outros metais. A nova técnica recebeu o nome de “Processo Sol-Gel”.

O aumento do interesse na investigação do processo sol-gel surgiu somente a partir de década de 70, quando a maioria dos metais da tabela periódica foi sintetizada em alcóxido. Surgiu então, uma grande variedade de alcóxidos com vantagens no processamento de materiais com novas composições, com multicomponentes e alguns casos de materiais impossíveis de serem preparados por processos convencionais. Tal fato atraiu rapidamente a atenção da comunidade científica e tecnológica visto que a partir da década de 70, tem-se um grande número de trabalhos publicados, onde o alcóxido metálico é a matéria prima para a preparação de vidros e outros materiais cerâmicos [17,18].

II. 2.2 - O processo Sol-Gel

O chamado "Processo Sol-Gel" descreve uma rota química para a preparação de materiais sólidos a partir de hidrólise e condensação de precursores líquidos e tem se tornado cada vez mais importante devido à diversidade de produtos que podem ser preparados como monólitos, filmes, fibras ópticas, pós-cerâmicos, etc.

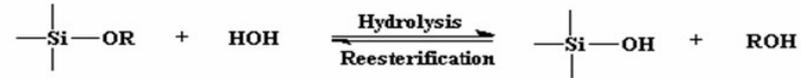
Dois tipos principais de precursores metálicos podem ser utilizados: precursores alcóxidos e precursores inorgânicos (tais como cloretos, nitratos, etc.). Graças à versatilidade e disponibilidade de reagentes com alto grau de pureza e a preços cada vez mais baratos, a preparação envolvendo alcóxidos é a que tem sido mais utilizada.

O processo é iniciado pela hidrólise controlada dos precursores. O resultado é um sistema coloidal, uma suspensão de óxidos/hidróxidos metálicos – o "sol". Reações de hidrólise e de condensação podem levar a "géis" que podem ser secados a materiais porosos, os "xerogéis". Se o solvente é removido em condições supercríticas materiais com baixas densidades e elevada área superficial podem ser obtidos, os "aerogéis". Os xerogéis e aerogéis podem, portanto ser utilizados como suportes de catalisadoras, condutores iônicos e precursores para a preparação de um número muito grande de materiais como cerâmicas, filmes finos, fibras e etc.

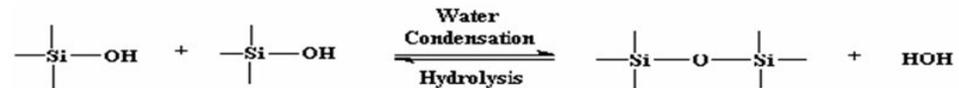
"Os alcóxidos metálicos são precursores populares do processo sol-gel, pois reagem facilmente" com a água. A cinética das reações do processo sol-gel pode ser descrita sob vários níveis de sofisticação. No nível mais rudimentar, utiliza-se somente a concentração dos grupos funcionais, sem se preocupar como esses grupos estão ligados aos átomos de Silício. Dessa forma, precisa-se somente de três reações para descrever o processo. A primeira reação é chamada de hidrólise, porque o radical hidroxila da água liga-se diretamente com o metal. Dependendo do catalisador, da temperatura, da quantidade de água, da forma de homogeneização, do pH da solução, e de outros fatores, a reação de hidrólise pode ser incompleta. As outras duas reações acontecem com o aparecimento de moléculas parcialmente hidrolisadas, podendo desencadear dois processos de condensação com produção de

água e álcool, portanto na forma mais simples as três reações necessárias para descrever o processo podem ser escritas por [18]:

Hidrólise:



Condensação na água:



Condensação no álcool:

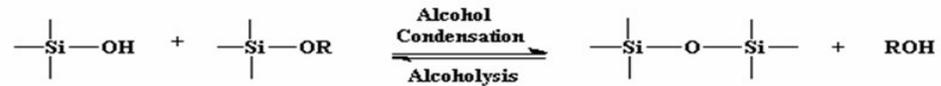


Figura 4: Reações que ocorrem no processo Sol-Gel.

A aplicação específica definirá também a morfologia dos materiais coloidais que podem ser formados nos estágios iniciais do processo de hidrólise e condensação. É bem conhecido, por exemplo, o fato que a hidrólise de alcóxidos de silício pode levar a materiais completamente diferentes sob condições de catálise ácida ou básica. Os valores baixos de pH, a cinética do processo de hidrólise é lenta e o material (sílica) formado tende a se apresentar na forma de moléculas poliméricas lineares. Ligações cruzadas são formadas na gelificação do material que apresentará baixo volume de poros e maior densidade. Sob condições básicas, a hidrólise será rápida e uma estrutura mais ramificada é formada, o que leva a formação de partículas discretas (clusters). A gelificação ocorre pela ligação entre os clusters e a microestrutura final se apresentará com maior volume de poros e menor densidade. A Figura 5 mostra uma representação da gelificação em meios ácido e básico. A presença destas partículas faz com que, em geral, o material produzido sob condições básicas apareça opaco. Porém esta aparência está ligada basicamente ao tamanho das partículas que, portanto espalham a luz. Este tamanho pode ser controlado fazendo com que o material apresente partículas numa faixa de tamanho onde o espalhamento da luz não seja importante e os materiais apresentem-se transparentes. Esta propriedade é fundamental para aplicações ópticas [18].

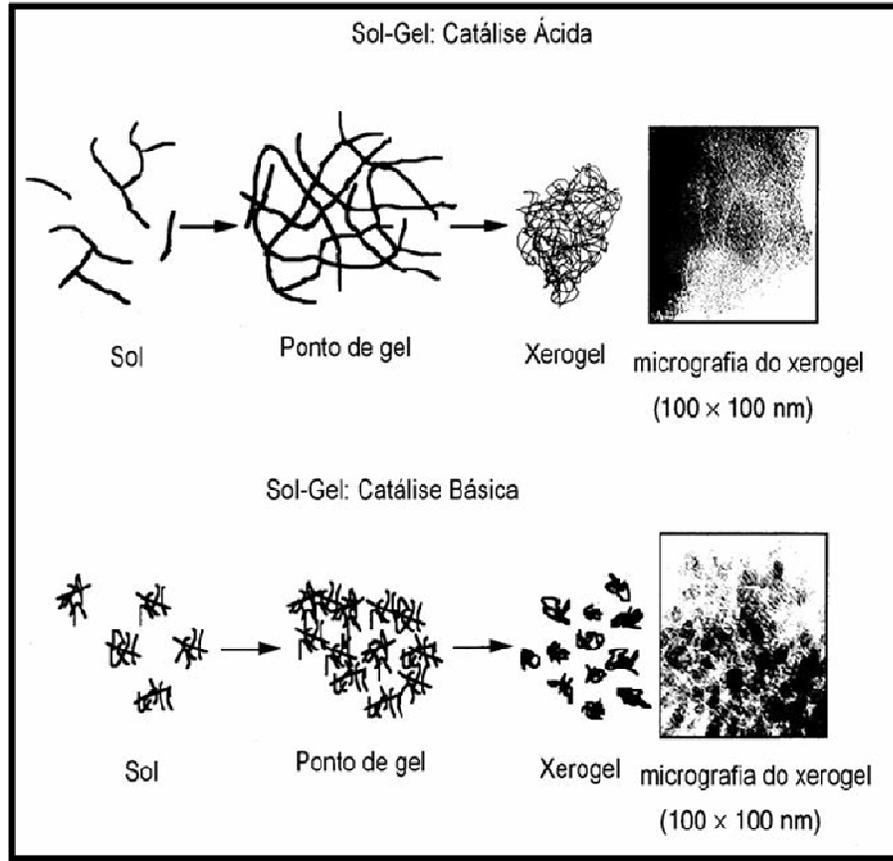


Figura 5: Catálise ácida e básica da sílica.

Dependendo do tratamento (secagem, envelhecimento, tratamento térmico) dado ao sol-gel, podem-se obter vários tipos de materiais, como, por exemplo, filmes densificados, aerogéis e cerâmicas. A Figura 6 abaixo exemplifica:

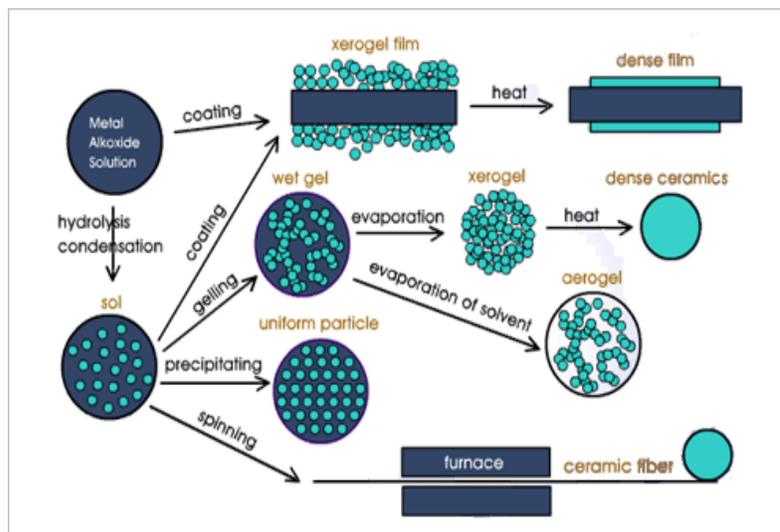


Figura 6: Diferentes materiais obtidos via sol-gel.

II. 2.3 - Vantagens do método

1) A alta pureza da matéria prima é interessante para a preparação de produtos onde as concentrações de impurezas devem ser extremamente baixas, (ppm - ppb)

2) Possibilidade de preparar vidros com diversas composições e com cátions em estados de oxidação incomuns.

3) Alta homogeneidade dos vidros mono e multicomponentes. (devido ao material de partida estar na forma líquida e com baixa viscosidade).

4) Baixa temperatura de preparação.

a) baixo consumo de energia.

b) mínima perda por evaporação.

c) mínima poluição atmosférica.

d) não reage com o cadinho durante a preparação.

e) não apresenta separação de fase

f) não passa pelo ponto de cristalização.

5) Possibilidade de preparar materiais vítreos com novas composições, que são difíceis ou até impossíveis de serem preparados por processo convencional de fusão. (Exemplos: Vidros altamente refratários, vidros que apresentam separação de fase e cristalização durante o resfriamento, géis dopados com compostos orgânicos).

6) Géis vítreos com propriedades especiais como catalisadores, isolantes e para a impregnação de materiais perigosos.

7) Produtos especiais como filmes finos, partículas finas, compósitos e vidros monolíticos.

8) Infra Estrutura simples, pois o processo requer praticamente recipientes de vidro e fornos de baixa temperatura (1200 °C) [17].

II. 3 - Óxido de zircônio

O zircônio foi descoberto em 1789 por M. H. Klaproth, mas foi isolado somente em 1824 por Berzelius, embora ainda muito impuro. O elemento puro só foi preparado em 1914. O zircônio constitui cerca de 0,022% da crosta terrestre, sendo encontrado principalmente sob a forma de zirconita ($ZrSiO_4$) e dióxido de zircônio (ZrO_2) [19].

Devido suas propriedades interessantes como resistência química, estabilidade térmica e elevada dureza mecânica, os óxidos de zircônio e háfnio (chamados de óxidos gêmeos) têm levantado grande interesse. Como consequência, eles têm sido amplamente usados em aplicações tecnológicas em uma variedade de vidros e/ou vitrocerâmicas, guias de onda planar e lasers. Estes óxidos possuem propriedades semelhantes, devido à contração lantanídica, o que acarreta no fato dos íons Hf^{4+} e Zr^{4+} apresentarem praticamente o mesmo raio iônico (0,83 e 0,84 Å respectivamente para oito átomos de oxigênio vizinhos) [14].

Óxido de zircônio é um material com uma larga aplicação, por exemplo, na óptica devido o seu alto índice de refração com valores entre 1,79 e 1,97 na região do visível e infravermelho próximo para filmes de óxido de zircônio e valores entre 2,13 e 2,2 para materiais compactos dependendo do método de preparação, transparência óptica que vai de próximo de 300 nm até perto de 8 μm , dureza e baixa energia fônon (650 cm^{-1}). Esta baixa energia fônon tem atraído muito o seu uso como suporte de íons terra rara, desde que as probabilidades de transição são aumentadas, fazendo deste um material interessante para aplicação em fotônica. Em todos os casos, propriedades ópticas e espectroscópicas dependem da estrutura cristalina do óxido.

Como o óxido de háfnio, o óxido de zircônio dependendo de fatores como o método de preparação, pH, temperatura e mecanismo cinético, pode se apresentar em três fases cristalinas: a monoclinica, estável abaixo de $1170^\circ C$, a tetragonal, estável na faixa entre 1170 e $2370^\circ C$ e a fase cúbica, estável acima de $2370^\circ C$ [20,21].

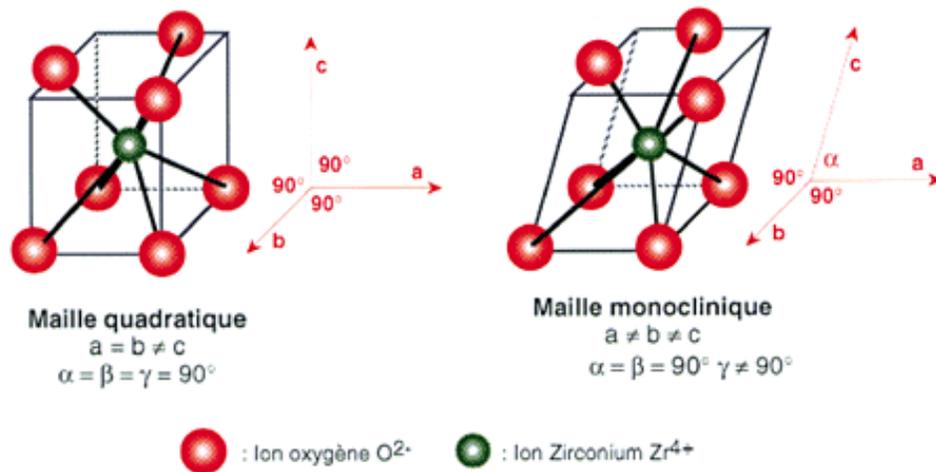


Figura 7: Esquema das estruturas cristalográficas das fases tetragonal e monoclinica do óxido de zircônio.

Diversos métodos têm sido desenvolvidos para estabilizar a fase tetragonal a baixas temperaturas. Estes incluem a adição de dopantes como (Y_2O_3 , CaO , MgO , CeO_2) ou o uso da química leve (*soft-chemistry*), no qual materiais nanocristalinos podem ser obtidos. A formação da fase metaestável tetragonal pode ser atribuída a vários fatores como: tamanho de cristalitos, superfície e defeitos de retículo. Grupos OH retidos no material neste método favorecem a estabilização da fase tetragonal, considerando que quando há a presença de íons positivos (H^+ , Li^+ , Na^+) a fase monoclinica é produzida a baixas temperaturas. [14]. De acordo com [22] quando os sólidos são sintetizados a pH 3, a fase cristalina estável é a tetragonal, mas a pH 9 a fase monoclinica é obtida. A pH básico, a reação de polimerização é favorecida e a hidrólise não é total.

II. 4 - Lantanídeos

Usa-se o termo lantanídeo para designar os elementos do lantânio (La , $z = 57$) ao lutécio (Lu , $z = 71$), O termo terras raras vem do fato da sua descoberta ter ocorrido no final do século XVIII [23], não se tratam de elementos escassos quanto a sua abundancia na crosta terrestre. O universo de aplicações destes íons é muito abrangente, sendo utilizados como catalisadores, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo, como materiais luminescentes na

fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, como pigmentos em plásticos e outros materiais, na fabricação de lasers, na dopagem de fibras ópticas e guias de onda planar, como sondas para elucidar uma variedade de estruturas, lasers e outras aplicações [24].

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muitos semelhantes; isto é uma consequência de sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável no nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1-14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: [Xe] $4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d e 6s [24].

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos lantanídicos, sendo ainda mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+III) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções [24]. As coordenações mais frequentes envolvem sete, oito e nove ligantes e, números de coordenação abaixo de sete e acima de nove existem, mas não são comuns [25]. As ligações nos lantanídeos são de caráter iônico.

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Uma consequência da contração são os elementos como o Zr e o Hf possuírem tamanho praticamente iguais [24].

II. 4.1 - Campo Cristalino

O íon lantanídeo livre ao ser inserido num ambiente químico, como em um meio cristalino, passará a possuir não mais a simetria esférica com degenerescência $(2J + 1)$, mas sim a simetria imposta pelo meio. Ocorrerá quebra da degenerescência dos termos $^{2S+1}L_J$ conforme a simetria em questão. Essa perturbação provocada pelo campo cristalino é descrita pelo operador de campo cristalino H_{cc} . O Hamiltoniano do sistema agora engloba o Hamiltoniano do íon livre somado a perturbação (Hamiltoniano de campo cristalino)

$$H = H_{\text{íon livre}} + H_{cc}$$

A Figura 8 ilustra a ordem de grandeza da atuação dos diferentes Hamiltonianos sobre a configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} [26].

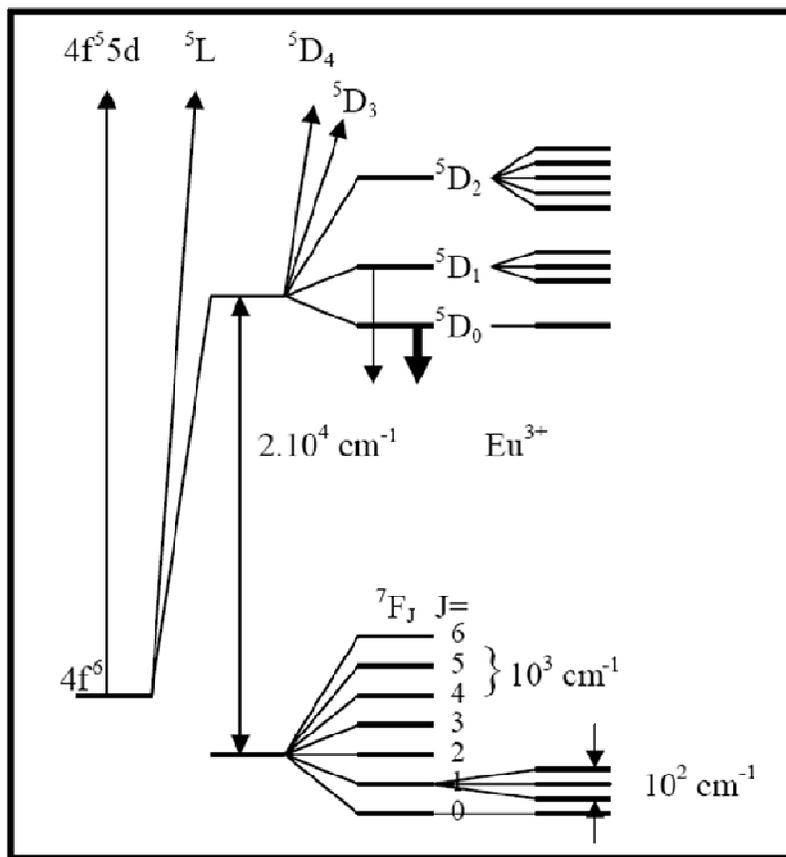


Figura 8: Valores aproximados das energias associadas aos diferentes Hamiltonianos que atuam na configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} .

II. 4.2 - O íon Eu^{3+}

Íons o Eu^{3+} tem atraído considerável interesse por causa de seu potencial aplicação tecnológica. O espectro de emissão de Eu^{3+} apresenta bandas numa faixa que vai do visível ao infravermelho próximo. Dispositivos que apresentam propriedades para aplicação em opto-eletrônica, principalmente aqueles responsáveis pela geração de imagens, necessitam de materiais que apresentam alta estabilidade química e que emitam luz na região do azul, verde e vermelho do espectro eletromagnético [18]. A utilização do íon Eu^{3+} nos permite ainda explorar a estrutura local onde se encontra o íon lantanídeo, uma vez que o íon Eu^{3+} pode ser utilizado como sonda estrutural. O esquema abaixo representando os níveis de energia do íon Eu^{3+} mostra com clareza as transições observadas nos espectros eletrônicos de emissão na região do visível. Temos então a emissão do nível excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_J$, onde J varia de 0 a 6. Observa-se J = 0,1, 2, 3, e 4 na região de 580 a 710 nm.

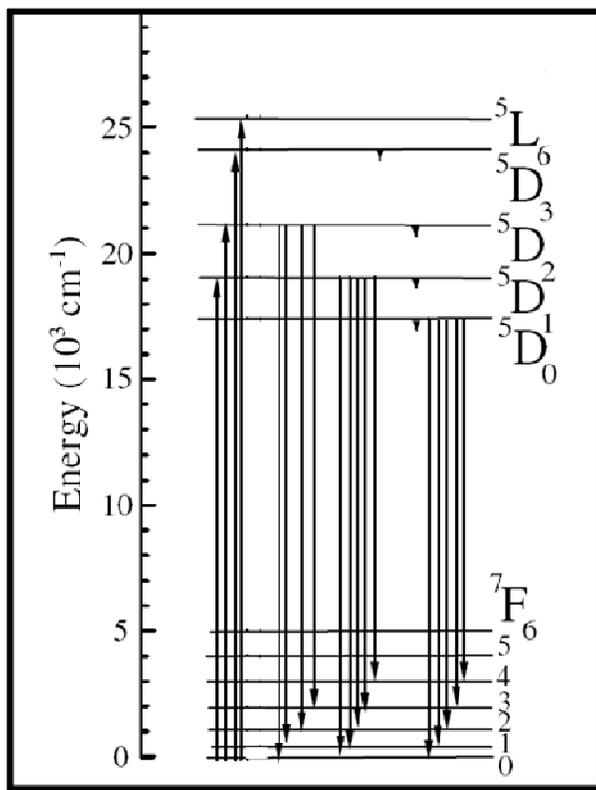


Figura 9: Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} .

A intensidade da luminescência depende dos mecanismos de desativação do estado emissor. A desexcitação deste estado pode ocorrer por: decaimento radiativo ou decaimento não radiativo. Um estado emissor populado (como o 5D_0) pode ser desativado então por um processo radiativo retornando ao estado fundamental 7F_1 ou por processos não radiativos. Dentre as varias contribuições para a desativação via processos não radiativos, as mais comuns são: relaxação via multifônons da rede e migração de energia entre íons lantanídeos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é controlar o ambiente químico onde se encontra os íons lantanídeos, tentando reduzir ao máximo os fônons que contribuem para supressão de energia e evitando a formação de clusters de íons lantanídeos.

O monitoramento destes processos pode ser realizado utilizando alguns parâmetros cinéticos como: tempo de vida de estado excitado, τ , rendimento quântico de emissão, Φ , eficiência quântica, q .

O tempo de vida do estado emissor é calculado através de medidas experimentais de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decrescimento da intensidade da emissão em função do tempo depois de cessada à excitação.

Então, se um estado excitado (j) possui população correspondente a N_{j0} (número de espécies no estado excitado; no tempo $t = 0$), e, cada espécie emitindo um fóton por emissão espontânea decai para o estado fundamental (i), através de um processo de primeira ordem, pode-se descrever a velocidade de despopulação como:

$$d \frac{N_j}{dt} = -KN_{j(0)} \quad (1)$$

ou

$$N_{j(0)} = N_{j(0)} e^{-K_j t} \quad (2)$$

A intensidade de emissão é diretamente proporcional ao numero de moléculas no estado excitado, então, a equação (2) pode ser escrita como:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-K_j t} \quad (3)$$

e

$$N_j = \frac{1}{\tau_0} \quad (4)$$

Onde:

$I_{j(t)}$ = Intensidade de emissão no tempo t

$I_{j(0)}$ = Intensidade de emissão no tempo $t=0$

τ_0 = Tempo de vida radiativo da transição, tempo de vida intrínseco

K_j = Constante de velocidade do decaimento $j \rightarrow i$

O parâmetro τ_0 considera que o único processo de decaimento é o radiativo. As medidas experimentais de curvas de decaimento envolvem tanto os processos radiativos como os não radiativos indistintamente, experimentalmente é, portanto, obtido o valor de τ e não τ_0 [18].

O tempo de vida de estado excitado é definido [27] como sendo igual ao recíproco da probabilidade total de despopulação do estado. As equações (5) e (6) expressam bem a distinção entre τ e τ_0 .

$$\tau = \frac{1}{K_{jrad} + K_{jn-rad}} \quad (5)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{K_{jrad}} \quad (6)$$

K_{jrad} = constante de velocidade do processo de emissão

K_{jn-rad} = soma das constantes de velocidade dos processos fotofísicos não radiativos referentes ao nível emissor

Para o decaimento de um estado emissor, experimentalmente se obtém uma curva expressa pela equação que segue:

$$I_{j(t)} = I_{j(0)} e^{-(1/\tau).t} \quad (7)$$

Onde:

τ = tempo de vida medido ou tempo de vida médio; representa o tempo de vida para a população de um estado excitado decair 1/e da população original.

II. 4.3 - O íon Er^{3+}

O íon Er^{3+} é um metal terra rara, que possui estrutura eletrônica $[Xe]4f^{11}$. A camada parcialmente preenchida 4f é eletronicamente blindada pelas camadas $5s^2 5p^6$ da configuração Xe, a Figura abaixo mostra o diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} . No íon livre de érbio, as transições 4f são proibidas por paridade, no sólido, entretanto, a presença de átomos vizinhos perturba fracamente os estados 4f. As transições de dipolo elétrico se tornam permitidas devido a mistura de estados de paridade oposta dentro da configuração 4f. Adicionalmente a esta contribuição de dipolo elétrico forçado dependente da matriz, a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em

1,53 μm tem considerável força de dipolo magnético a qual praticamente não varia com a matriz. O tempo de vida de emissão espontânea do estado excitado $^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} em 1,53 μm em um sólido pode ser tão longo quanto 10 ms.

Íon Er^{3+} tem sido amplamente usado em materiais como dispositivos em óptica integrada, em particular como amplificadores ópticos operando na Banda C-telecomunicação já que a emissão do nível $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do Er^{3+} situa-se em aproximadamente 1550 nm [18].

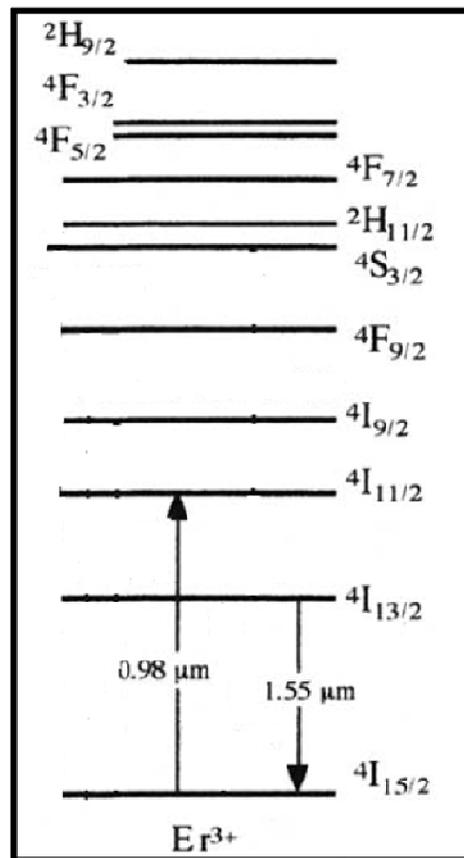


Figura 10: Diagrama de níveis de energia para o íon Er^{3+} .

III - Parte Experimental

As soluções de partida, obtidas a partir de uma mistura de TEOS (tetraetilortosilicato, Fluka, >98,0%), água deionizada, ácido clorídrico (Synth, 36,5-38%) como catalisador e etanol (Synth, 98,5%), foi mantida por 1h a 65°C sob agitação para promover uma pré-hidrólise. A razão molar entre TEOS:HCl:EtOH:H₂O foi de 1:0,01:37,9:2.

Uma suspensão coloidal foi preparada usando como precursor ZrOCl₂.8H₂O (Fluka, 99.0%) disperso inicialmente em etanol. A mistura foi mantida em refluxo por 30 minutos [28,29] até ficar totalmente transparente. Em seguida, esta suspensão coloidal alcoólica foi adicionada à solução de TEOS, em uma razão molar de Si/Zr de 90/10, 85/15, 80/20 e 75/25.

Os materiais dopados com Eu³⁺ ou Er³⁺ foram preparados como descrito acima adicionando os íons lantanídeos a partir de solução etanólica previamente padronizada, em uma razão molar de 0,3% em mol de Eu³⁺ ou Er³⁺ em relação ao número total de mols entre Si/Zr.

Os sóis finais foram deixados à temperatura ambiente sob agitação por 16 horas. Terminado o período de agitação, os sóis foram deixados em repouso à temperatura ambiente até total evaporação do solvente, obtendo-se ao final, monolitos transparentes a base de SiO₂-ZrO₂ puros e/ou dopados.

As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 900, 1000, e 1100 °C em períodos de 2, 4 e 8 horas, seja na forma de monolito como em pó. Estas amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA), difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência.

Para facilitar a citação das amostras e respectiva composição no decorrer da apresentação dos resultados e discussão às amostras 90SiO₂-10ZrO₂, 85SiO₂-15ZrO₂, 80SiO₂-20ZrO₂ e 75SiO₂-25ZrO₂ serão denominadas SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 respectivamente. O fluxograma a seguir descreve de forma esquemática a preparação das amostras estudadas.

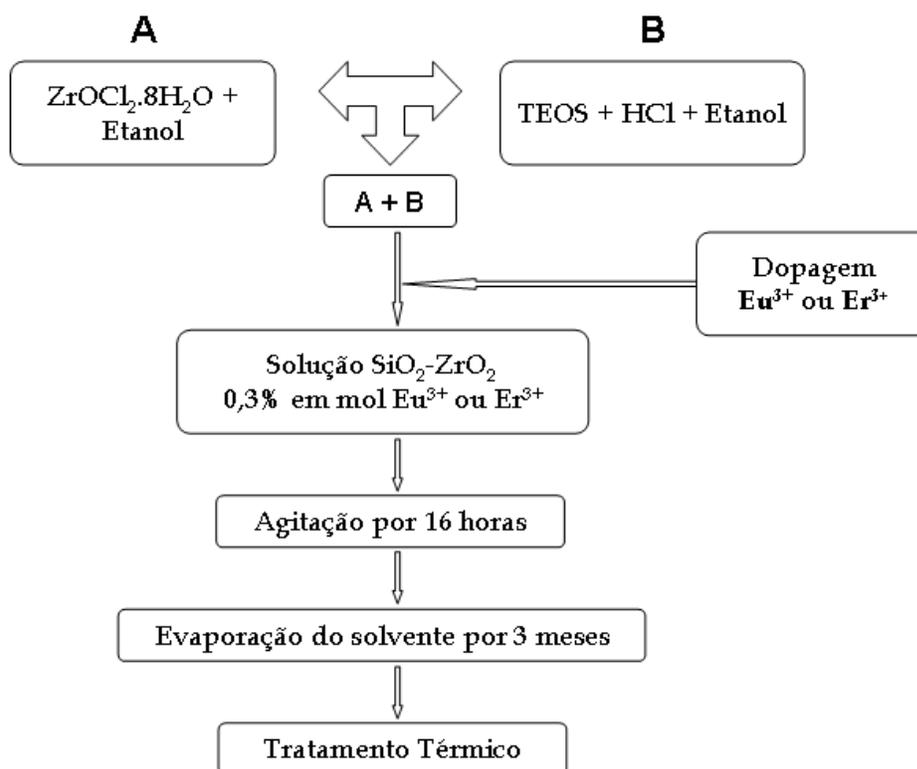


Figura 11: Fluxograma da preparação das amostras no sistema SiO₂-ZrO₂ dopado ou não com íons Eu³⁺ e Er³⁺.

III. 1 - Análise Térmica

As medidas de análise térmica foram realizadas no equipamento SDT 2960 Simultaneous DTA-DTG da marca TA instruments. Foi pesada uma massa de 10,2977 mg, as análises foram feitas em atmosfera de ar sintético com uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 1200°C.

III. 2 - Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram obtidos no espectrômetro Bomem MB102 com resolução de 2 cm⁻¹, coletados na região de 4000 – 400 cm⁻¹. As amostras foram diluídas em KBr e prensadas na forma de pastilhas pela aplicação de aproximadamente 10KBar.

III. 3 - Difractometria de Raios X

Análise estrutural das amostras foram realizadas por difratometria de raios X (DRX) utilizando-se um Difratorômetro Simens D.5005 com radiação $K\alpha$ do cobre (1,5406 Å), com passo de $0,02^\circ/s$ de integração, de 2 a 70° em 2θ .

III. 4 - Microscopia Eletrônica de Transmissão

O tamanho das partículas foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão (MET), em fotomicrografias obtidas no microscópio Philips CM 200 usando grade de cobre como porta-amostra e as amostras foram suspensas em isopropanol. As fotomicrografias obtidas foram digitalizadas e utilizadas na contagem e medida do tamanho médio das partículas. A estimativa do tamanho médio das partículas foi feita da seguinte forma: as fotomicrografias foram digitalizadas, ampliada 800 vezes do seu tamanho original e através da sobreposição de uma grade, mediu-se o tamanho de cada partícula. Como este é um estudo comparativo, qualquer distorção que ocorra na imagem (oriunda da fotomicrografia original ou não) incorre em um erro mínimo, uma vez que todas foram analisadas da mesma maneira. Os dados coletados foram analisados através da construção de histogramas de frequência (%) em função do tamanho de partícula (nm).

III. 5 - Espectroscopia Raman

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente usando um espectrômetro Micro-Raman Renishaw em uma faixa de 200 a 1300 cm^{-1} . Os materiais foram excitados por um laser He-Ne de comprimento de onda de 633 nm.

III. 6 - Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e de emissão foram obtidos no espectrofluorímetro Fluorolog SPEX F2121, utilizando lâmpada de xenônio de 450 W livre de O₃, fotomultiplicadora Hamamatsu R928 refrigerada e monocromadores de excitação e de emissão duplos. Os espectros de excitação foram obtidos no intervalo de 250 - 500 nm, com emissão fixa em 612 nm utilizando filtro de corte de 500 nm (na saída do monocromador de emissão). Espectros de excitação foram corrigidos. Os espectros de emissão foram obtidos no intervalo de 500-720 nm, utilizando filtro de corte de 500 nm (na saída do monocromador de emissão) e com excitação em 394 nm. Todos os espectros de excitação e de emissão foram obtidos à temperatura ambiente. Os tempos de vida de emissão foram medidos acoplado-se ao SPEX o acessório de fosforimetria modelo 1943 D.

IV - Resultados e discussões

IV.1 - Amostras SZ90

O comportamento térmico dos materiais dopados com 0,3% em mol de Eu^{3+} foi acompanhado com as análises termogravimétricas (TG) e térmica diferencial (DTA). Os resultados representativos deste sistema são apresentados na Figura 12.

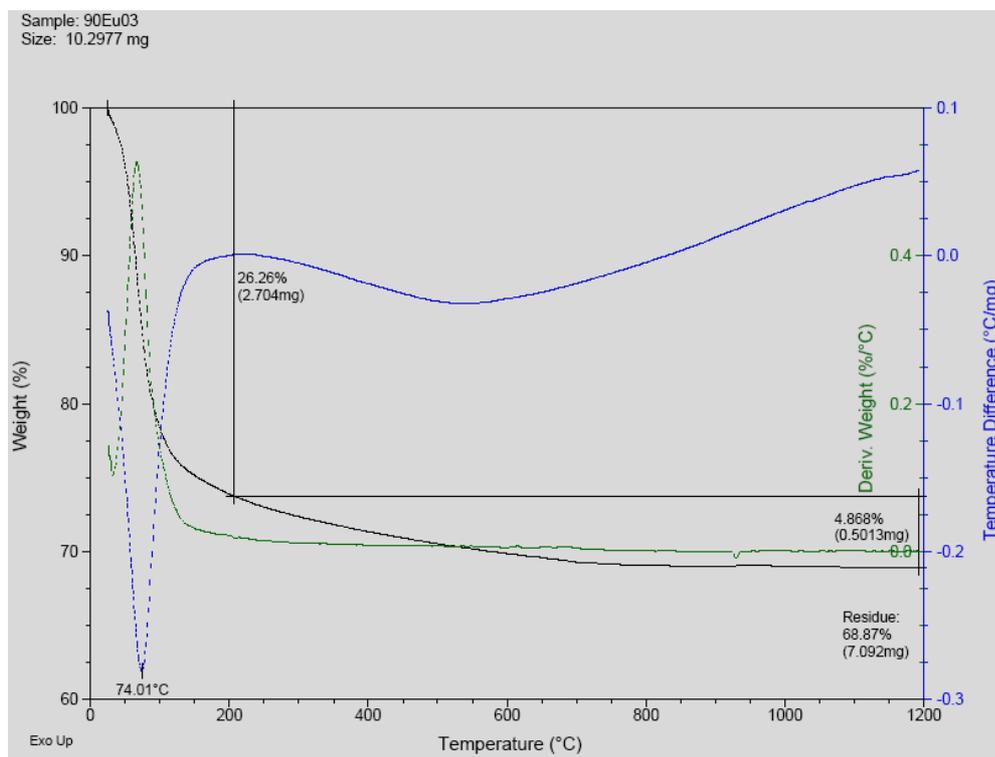


Figura 12: Termograma da amostra SZ90 dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+} .

A Figura 12 apresenta um intenso pico endotérmico exatamente em $74,01^{\circ}\text{C}$, o qual pode ser atribuído à desidratação do material, referente à perda de água. Na mesma Figura pode se observar uma grande perda de massa (26,26%) até a temperatura de aproximadamente 200°C e ao final da análise em 1200°C , obteve-se uma perda total de 31,13% em massa. Esta porcentagem de perda total é atribuída à perda de água, etanol e matéria orgânica presente no material remanescente dos precursores utilizados [14,22]. A partir desta análise termogravimétrica, foram fixadas as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos dos xerogéis, visando eliminação de grupos orgânicos residuais, grupos hidroxilas e densificação do

material. Como descrito na parte experimental, foram fixadas três temperaturas: 900, 1000 e 1100°C e três distintos tempos de tratamento: 2, 4 e 8 horas.

Foram realizadas análises de FTIR com a finalidade de estudar a mudança estrutural em função da composição e tratamento térmico. Os espectros de FTIR da amostra SZ90 sem tratamento e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas são apresentados nas Figuras de 13 a 15 e as posições das bandas e respectivas atribuições, com base em dados da literatura são apresentados na Tabela 1.

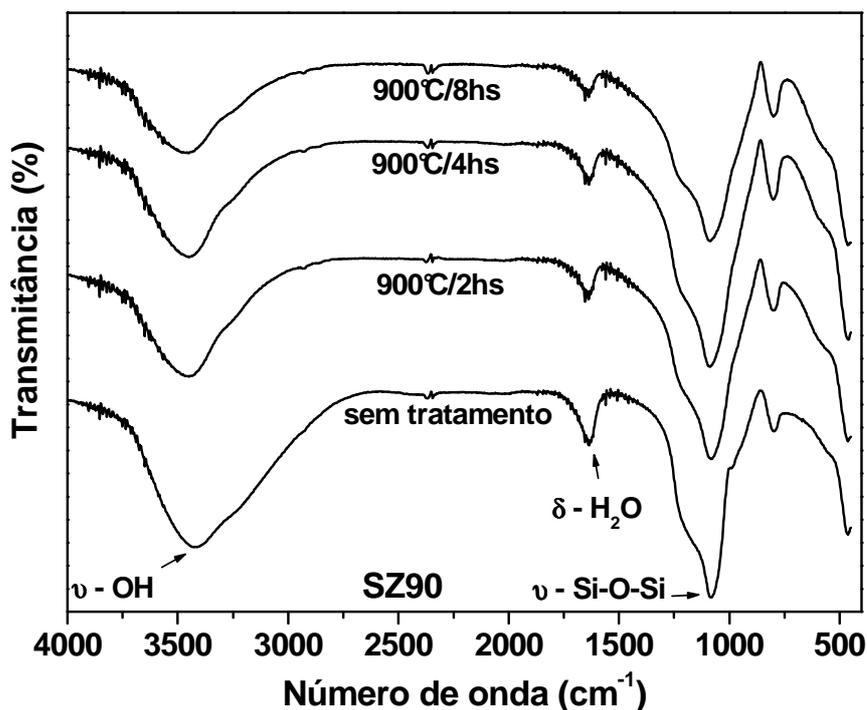


Figura 13: Espectros de FTIR das amostras SZ90, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.

Na Figura 13 observam-se duas bandas localizadas em 3433 e 1643 cm^{-1} atribuídas aos modos normal de vibração de grupos OH ou moléculas de água [30] de estiramento (simétrico e assimétrico) e deformação respectivamente. Nota-se uma variação na intensidade destas bandas em função dos tratamentos térmicos realizados. A intensidade das bandas localizadas nessas duas regiões diminui à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, indicando a perda de grupos -OH e/ou moléculas de água presentes nos materiais, remanescentes dos precursores utilizados [31] ou moléculas adsorvidas nos poros.

Embora tratado termicamente em todas essas diferentes temperaturas, observa-se ainda que a presença de grupos OH nos materiais, efeito este intensificado nas amostras tratadas a temperatura de 900°C.

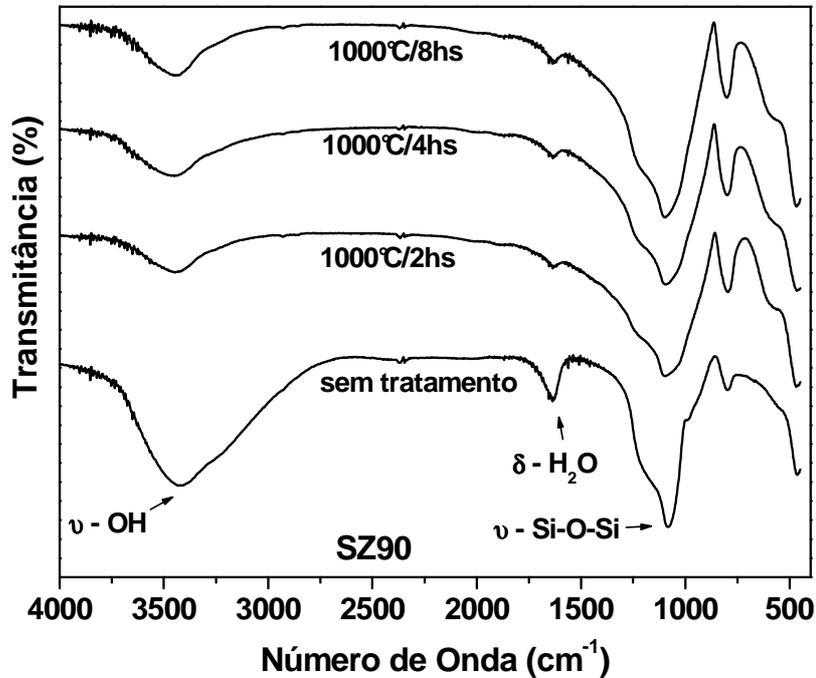


Figura 14: Espectros de FTIR das amostras SZ90, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.

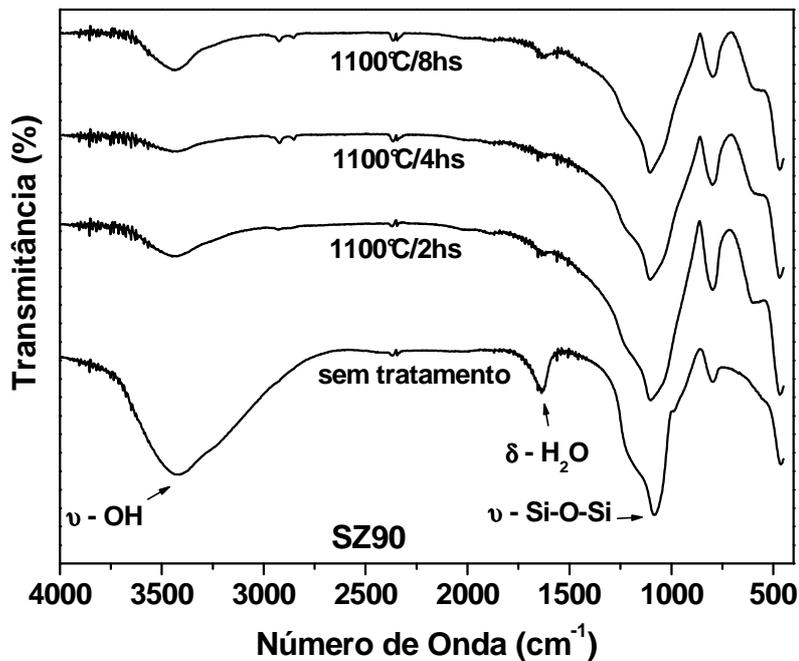


Figura 15: Espectros de FTIR das amostras SZ90, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.

Os espectros vibracionais de absorção dos materiais sem tratamento térmico apresentam bandas localizadas na região entre 3000 e 2850 cm^{-1} . Essas bandas são atribuídas ao estiramento da ligação C-H [32] indicando a presença dessas espécies que são remanescentes dos precursores orgânicos utilizados na síntese.

Na região compreendida entre 1000 e 1300 cm^{-1} aparecem os modos vibracionais da matriz de sílica, portanto, a presença de uma banda larga indica a formação da rede de sílica. Esta região pode ser usada para verificar modificação e/ou formação da rede de sílica. A banda localizada em aproximadamente 1200 e 1070 cm^{-1} corresponde a modos normais de vibração da rede de sílica, representada por unidades de SiO_4 (estiramento simétrico e assimétrico Si-O-Si) [33,34].

A banda próxima a 940 cm^{-1} , presente em todos os espectros está associada a estiramento presente nos grupos Si-OH e Si-O-Zr. Esta banda pode ser usada para avaliarmos a interconexão dos dois componentes pela formação da ligação de Si-O-Zr. Como os grupos silanóis podem ser convertidos para Si-O-Si (redes de SiO_4) à medida que os tratamentos térmicos são intensificados, podemos eliminar a contribuição dos grupos Si-OH nesta banda. Nos espectros das Figuras 13, 14 e 15, a banda em 940 cm^{-1} aparece sempre como um ombro da banda centrada em 1070 cm^{-1} .

A banda localizada em 800 cm^{-1} é característica da rede de sílica e é atribuída ao modo normal de vibração da ligação Si-O-Si.

De acordo com *Lee and Condrate*[35] a banda situada aproximadamente em 800 está associada às redes de sílica e a banda em 600 cm^{-1} às unidades cúbicas de ZrO_8 em regiões ricas de zircônia, esta banda pode ser observada (pouco intensa) nos espectros tratados a altas temperaturas. A banda em aproximadamente 500 cm^{-1} pode estar associada a ligações Zr-O observada em sistemas com altas concentrações de óxido de zircônio [31,36], dando evidências da formação da espécie ZrO_2 . A banda centrada em 500 cm^{-1} não foi observada nos espectros obtidos para estes materiais.

Tabela 1: Valores e atribuições das bandas no FTIR no trabalho e na literatura.

Posição da banda (cm ⁻¹) no trabalho	Posição da banda (cm ⁻¹) na literatura	Atribuição das bandas
3433	~3400	OH estiramento [31]
3000 - 2850	(3090 - 2800)	C-H estiramento [32]
1643	~1625	OH deformacao [31]
1070	1075	Si-O-Si [31]
940	980	Si-O-Zr and Si-OH estiramento [37]
	880	Si-O [31]
800	800	Si-O-Si [31]
600	600	Zr-O [35]
	500	Zr-O [36]

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) das amostras SZ90 tratadas 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas para acompanhar as mudanças estruturais, como a cristalização de ZrO₂, suas possíveis fases cristalinas em função da concentração de zircônia e da temperatura de tratamento térmico. Os difratogramas obtidos para o sistema SZ90 são apresentados nas Figuras de 16 a 18.

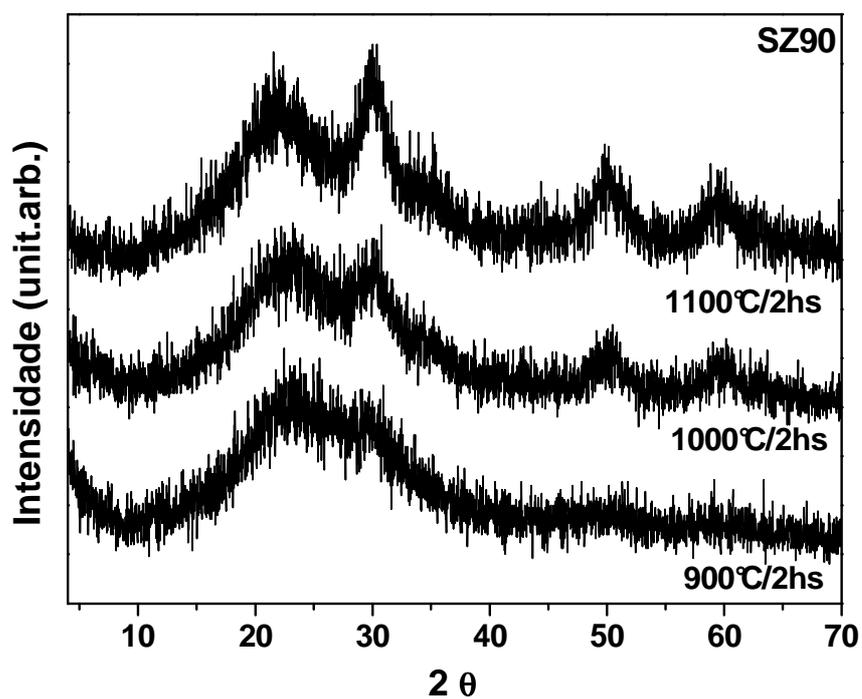


Figura 16: Difratomogramas de raios X das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.

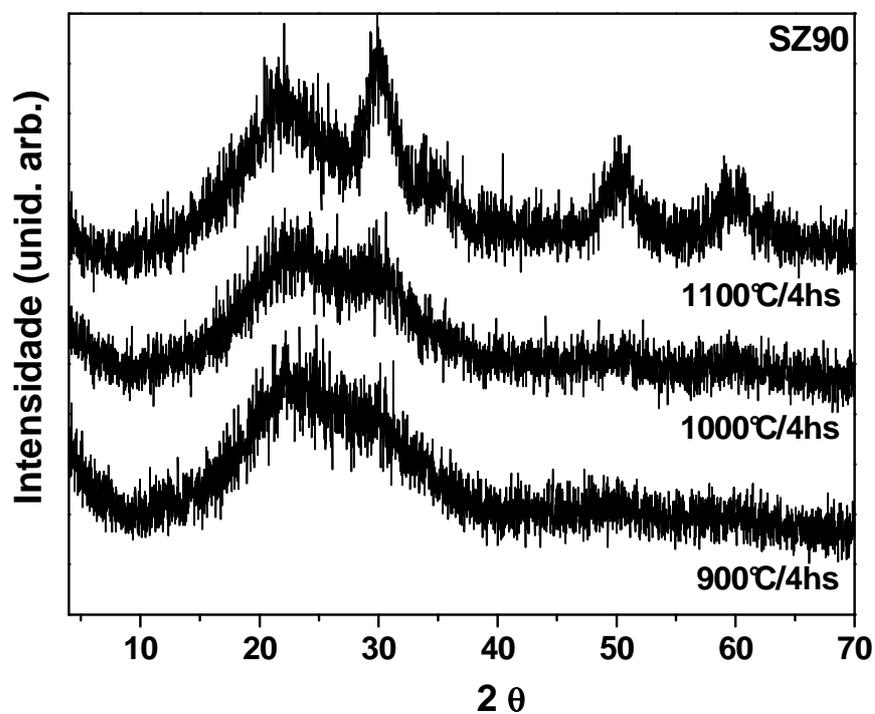


Figura 17: Difratomogramas de raios X das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.

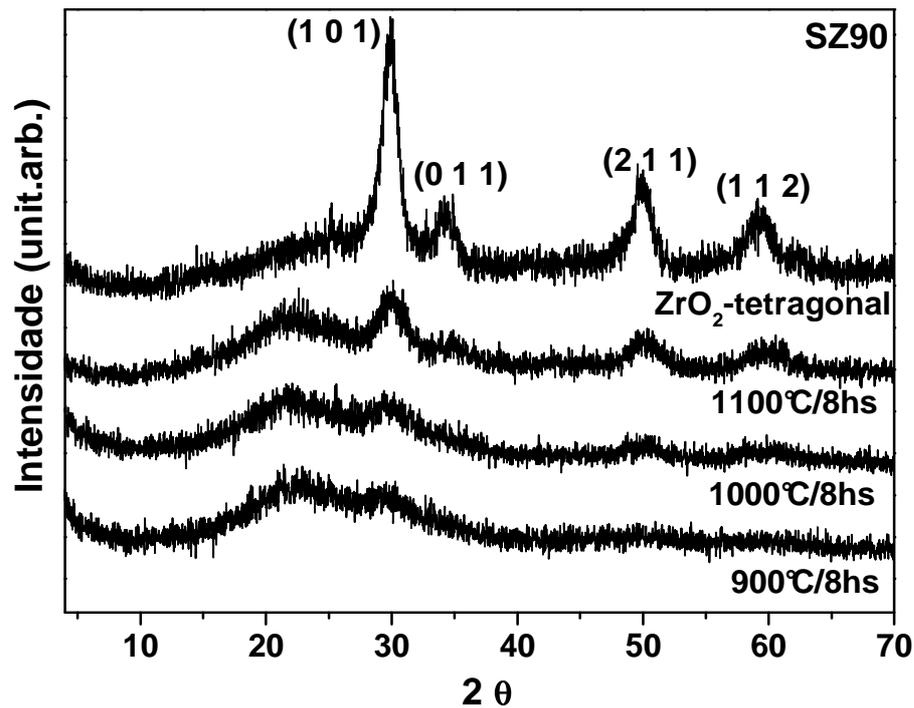


Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.

Pela análise dos difratogramas das amostras SZ90 observou-se um halo de difração na região entre 19 a 29° característicos da sílica amorfa e provavelmente junto a esta sílica há uma concentração muito baixa de ZrO_2 , formando uma rede no sistema binário $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ [14]. Alguns autores como *Garnica-Romo et al* [33] indicam que esta região, característica da sílica amorfa, apresenta um alo com máximo de $2\theta = 22^\circ$.

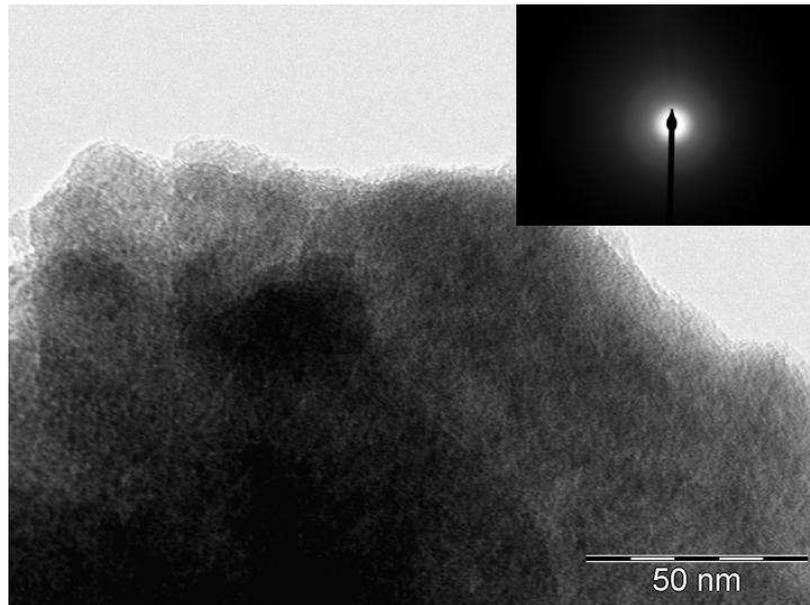
Através dos difratogramas obtidos e apresentados na Figura 16 observa-se que o material formado contém uma porcentagem alta de material amorfo. À medida que há um aumento na temperatura de tratamento ocorre início de cristalização deste material. Os difratogramas obtidos apresentam reflexões em aproximadamente $2\theta = 30,25^\circ$; $34,81^\circ$; $50,21^\circ$ e $60,40^\circ$ as quais são atribuídas a difração dos planos (101), (011), (211) e (112) respectivamente, sendo estes característicos da estrutura tetragonal do zircônio [20,38]. As reflexões observadas nos difratogramas, atribuídas à fase de zircônia tetragonal, são observadas com maior clareza nas amostras tratadas a 4 e 8 horas.

As amostras tratadas por 8 horas foram comparadas com o padrão de zircônio tetragonal de acordo com a ficha da JCPDS N° 00-050-1089 com os parâmetros de rede de $a = 3.50840$, $b = 3.59840$, $c = 5.15200$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90.000$ [39].

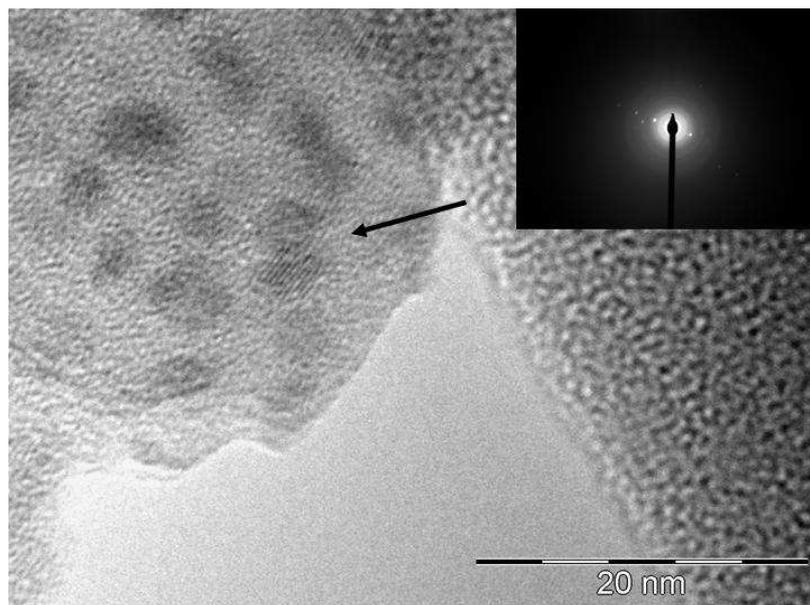
De acordo com *Aguiar D. H. et al* [14] a transformação de zircônio tetragonal para monoclinico pode ocorrer acima de 1000 °C, somente para composições ricas em óxido de zircônio (>80%). Já a sílica permanece amorfa até 1200 °C e acima desta temperatura há a formação de $ZrSiO_4$.

Não foi observada nenhuma reflexão atribuída a qualquer fase formada contendo o íon Eu^{3+} . Isto pode ter ocorrido pelo fato da baixa concentração do íon neste sistema, evidenciando que não há a formação de aglomerados de európio (Eu_2O_3), o que indica a sua presença apenas como íon dopante no sistema.

Na tentativa de estudar a evolução da cristalização em função da temperatura e da concentração de ZrO_2 e a possível formação de cristais de zircônia nos materiais apresentados nesse trabalho, análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram realizadas e são apresentadas na Figura 19.



(a)



(b)

Figura 19: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ90 tratada a 900°C/8h, (b)SZ90 tratada a 1100°C/8h, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

De acordo com as micrografias o tratamento realizado a 900°C/8h na amostra SZ90 não foi suficiente para promover a cristalização e também a segregação de fase entre ZrO_2 e SiO_2 . Por outro lado à temperatura de 1100°C/8h, promove a formação de ZrO_2 cristalino. Nesta amostra foi possível observar a presença de nanopartículas cristalinas de óxido de zircônio dispersas em matriz amorfa de sílica. A cristalinidade

da fase de óxido de zircônia pode ser evidenciada pelo o aparecimento de anéis formados pela difração de elétrons como apresentado *in set* na Figura 19(b).

A partir das fotomicrografias dessas amostras foi calculado o tamanho médio de partícula através de uma média de cinco medidas do diâmetro de cada “partícula”, obtendo um valor médio de 3,5 nm para a amostra tratada a 1100°C/8hs. Com base nestes cálculos foi construído um histograma da distribuição média do tamanho de partículas, o qual é apresentado na Figura 20.

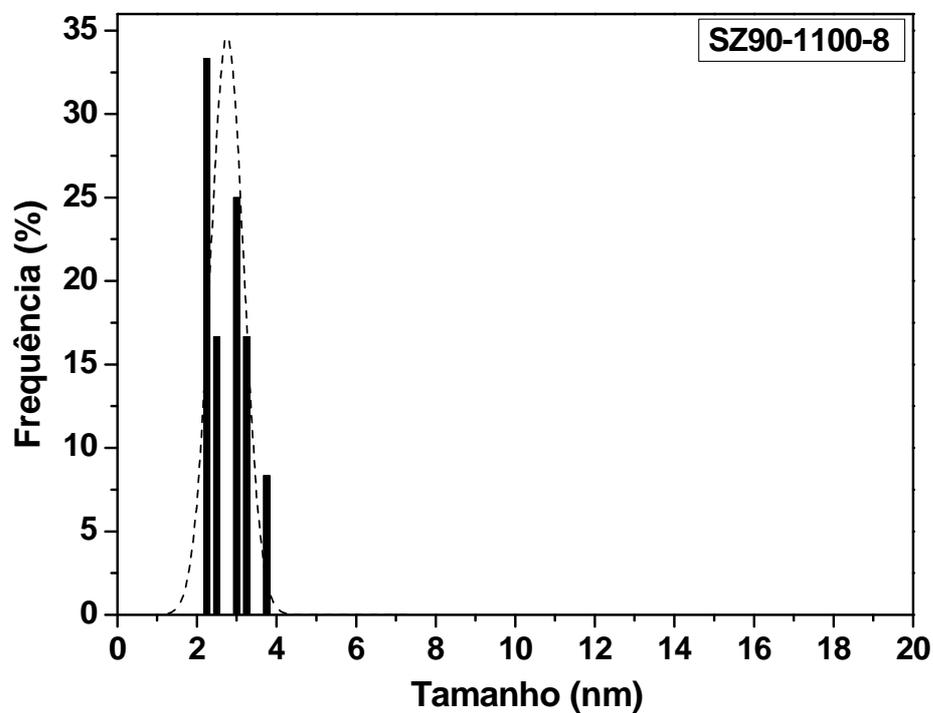


Figura 20: Histograma da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ90 tratada 1100°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+} .

Pode-se observar para a amostra SZ90 tratada a 1100°C/8h que a família de partículas de maior frequência possui tamanho de aproximadamente 2,3 nm, seguida de partículas com tamanho de aproximadamente 3,8 nm em menor frequência, dando ao final uma média de 3,5 nm. Os valores obtidos para o tamanho médio das partículas são coerentes com trabalhos publicados na literatura, com materiais no sistema SiO_2-ZrO_2 via processo sol-gel [14].

Para melhor interpretarmos os resultados de análise estrutural, foram realizadas medidas de espectroscopia de espalhamento Raman, sendo esta uma técnica muito sensível, permitindo-nos obter resultados mais precisos quanto à homogeneidade da amostra, formação de cristais, distintas fases cristalinas e separação de fase. Como evidenciado na Figura 21, o espectro Raman de óxido de zircônio tetragonal e monoclinico são muito distintos. Desta forma usaremos a espectroscopia Raman acoplada a um microscópio (Micro-Raman) para selecionar distintas regiões da amostra e avaliarmos a homogeneidade das amostras, bem como as fases cristalinas em função da composição e tratamento térmico.

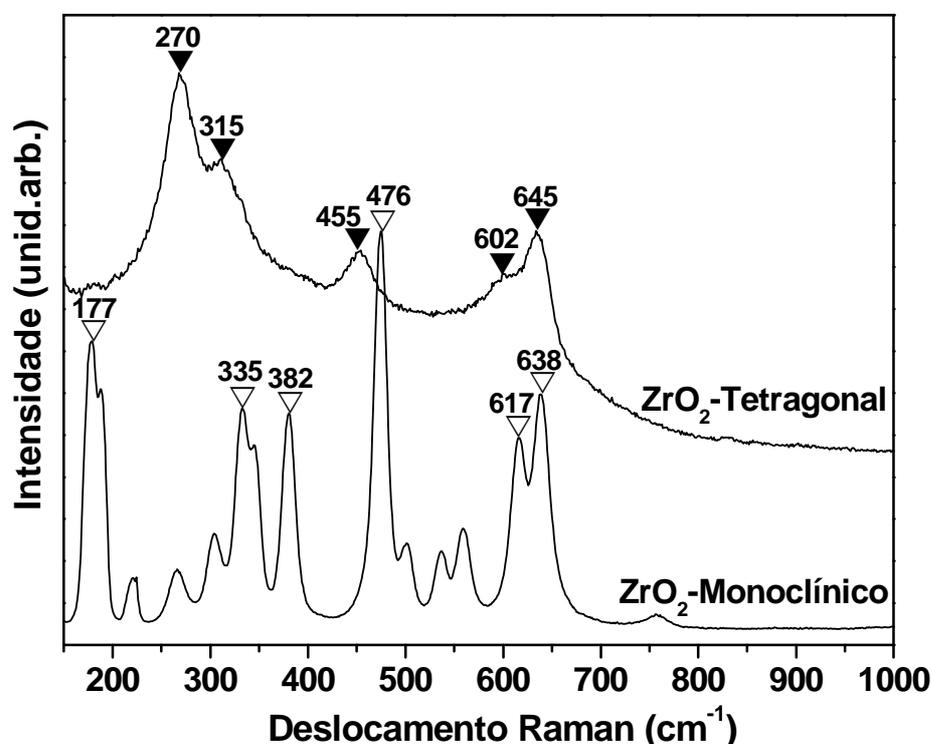


Figura 21: Espectro Raman dos padrões de zircônia tetragonal e monoclinica.

A Figura 21 apresenta os espectros Raman de padrões de zircônia tetragonal e monoclinica, os quais foram utilizados como referência no estudo estrutural destes materiais. A fase tetragonal do zircônio origina bandas localizadas em 270, 315, 455, 602 e 645 cm^{-1} e a fase monoclinica a bandas localizadas em 177, 192, 335, 347, 382, 476 (intensa) 617 e 638 cm^{-1} no espectro Raman [40].

A Figura 22 apresenta espectros Raman das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas, foram coletados dois espectros de cada amostra em regiões distintas.

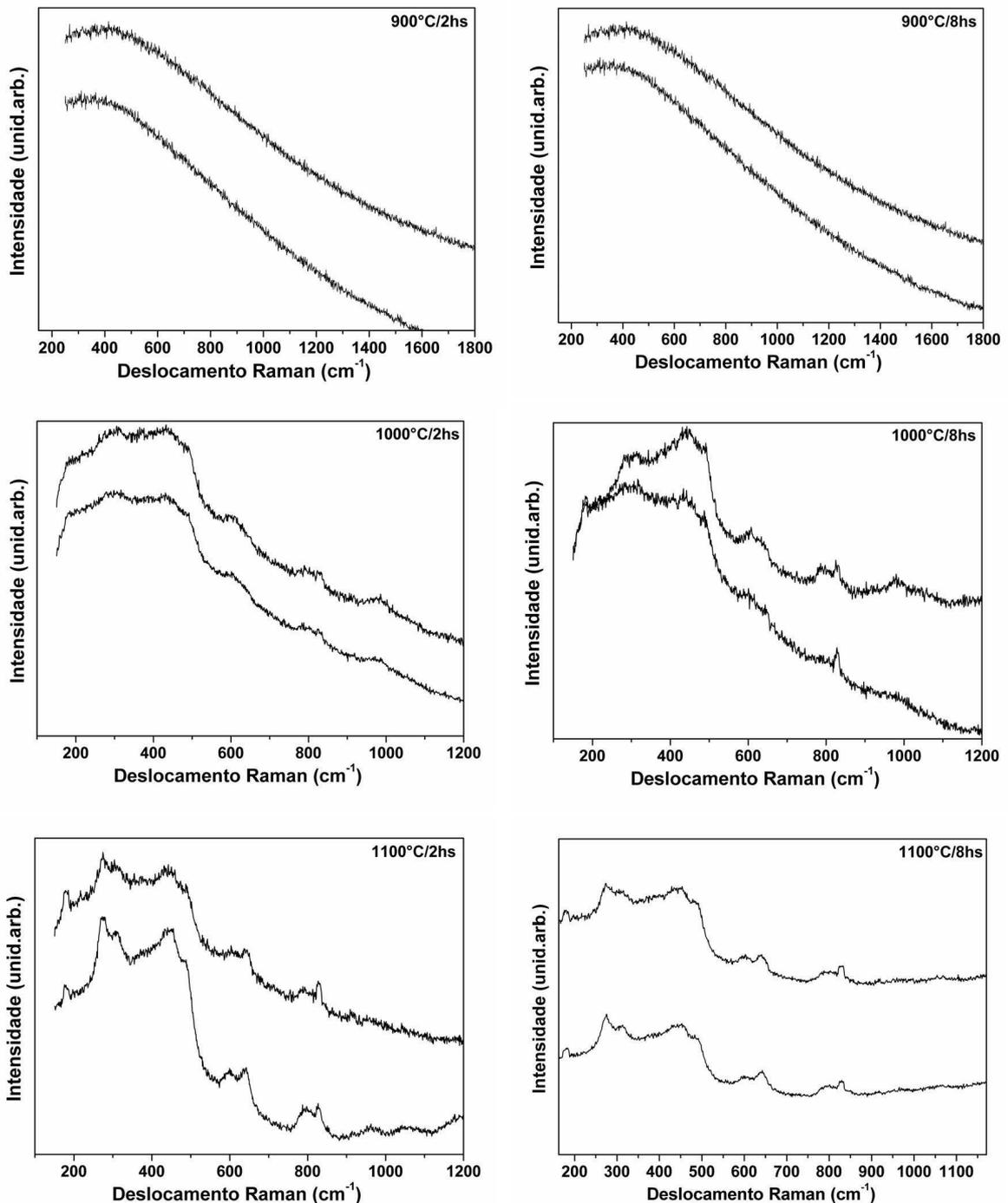


Figura 22: Espectro Raman das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺, tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Observa-se que os espectros extraídos do mesmo material são muito semelhantes e de acordo com esta observação é possível concluir que amostras com baixa concentração de zircônia, independentemente do tratamento térmico realizado apresentam-se bastante homogêneas. A Figura 23 apresenta o espectro da amostra SZ90 tratada a 1100°C por 8 horas sendo comparada com um espectro de SiO₂ [29].

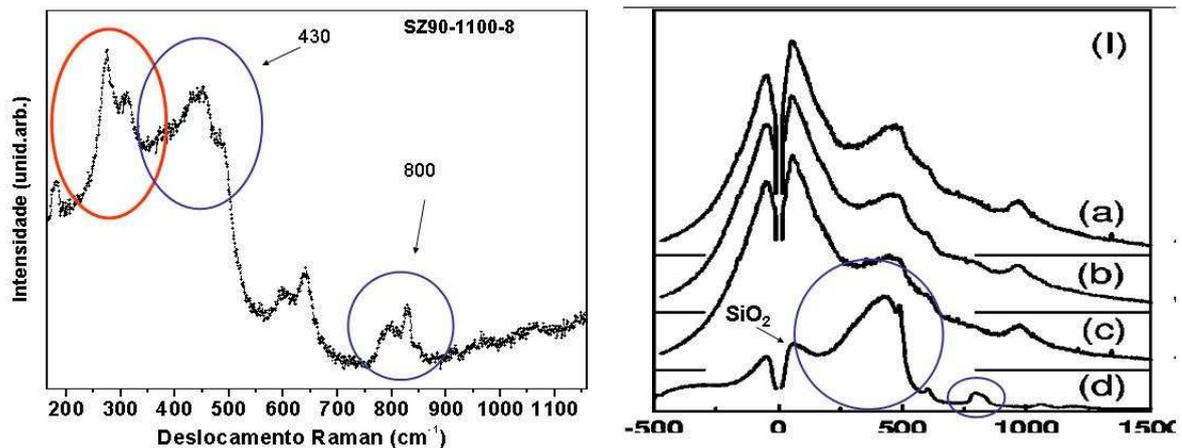


Figura 23: Espectro Raman da amostra SZ90, tratada a 1100°C durante 8 horas, comparada com o espectro Raman da sílica pura.

Os principais modos observados no espectro Raman do sistema SiO₂-ZrO₂ e respectivas atribuições são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Modos vibracionais observados no espectro Raman do sistema sílica-zircônia e respectivas atribuições.

Posição Espectral (cm ⁻¹)	Atribuições
430	Deformação da ligação Si-O-Si
486	Defeitos originados pela presença da estrutura de anéis contendo três átomos de Si(D ₁)
498	Defeitos originados pela presença da estrutura de anéis contendo quatro átomos de Si (D ₂)
800	Estiramento simétrico da ligação de Si-O-Si
1060 e 1200	Estiramento assimétrico da ligação de Si-O-Si
880 a 980	Modo vibracional da ligação de Si-O-Zr
Abaixo de 600	Picos referentes ao ZrO ₂ *

*Ver Figura 21 com atribuição dos picos referentes à fase cristalina tetragonal ou monoclinica.

A banda intensa, centrada em 430 cm^{-1} no espectro do sistema vítreo à base de sílica, é atribuída principalmente a um movimento dos oxigênios em ponte ao longo do plano da ligação Si-O-Si. É descrita como uma deformação simétrica dos átomos de oxigênio.

Os vidros de formula geral TO_2 , como é o caso dos vidros de sílica, SiO_2 , podem apresentar estruturas cíclicas que variam conforme o número de tetraedros SiO_4 formadores dessas estruturas. O esquema que segue exemplifica os diferentes tipos de estruturas que podem ser formadas.

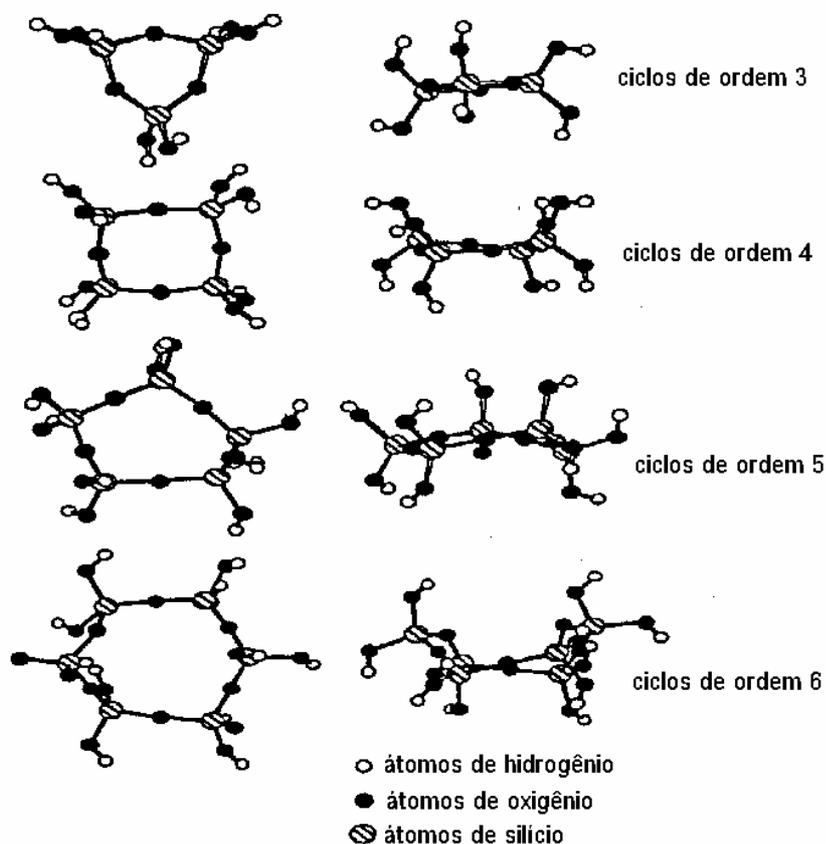


Figura 24: Ciclos de ordem $n=3$ a 6 na sílica (n é o número de átomos de Silício que compõe a estrutura cíclica).

As bandas observadas no espectro Raman, resumidas na Tabela 2, posicionadas em 486 e 498 cm^{-1} são exemplos da formação deste tipo de estrutura no sistema estudado. A banda em 486 cm^{-1} é atribuída à estrutura D_1 e a banda em 600 cm^{-1} à estrutura D_2 , sendo ambas designadas como defeitos na rede vítreo de silício. A banda D_1 refere-se ao modo vibracional da estrutura cíclica formada por quatro

tetraedros SiO_4 . A banda D_2 refere-se ao modo vibracional da estrutura cíclica formada por três tetraedros SiO_4 .

O sinal fraco observado em torno de 800 cm^{-1} na verdade são duas bandas associadas ao sistema vítreo de silício, atribuídas ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si, uma centrada em 800 cm^{-1} (componente transversal óptica TO) e outra em 820 cm^{-1} (componente longitudinal óptica LO).

As bandas extremamente fracas, localizadas em 1060 e 1200 cm^{-1} , são atribuídas aos modos de vibração característicos dos vidros de sílica, referentes ao estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio ligados em ponte aos átomos de Silício, Si-O-Si (uma componente transversal óptica TO e uma componente longitudinal óptica LO).

Foi observado ainda neste sistema um conjunto de bandas na região de 900 cm^{-1} . Não se tratando de bandas referente a matriz vítrea de sílica nem de linhas finas referente ao óxido de zircônio cristalino, sugerimos que ocorra a formação de um sistema vítreo de dois componentes onde este conjunto de bandas refere-se a modos vibracionais da ligação Si-O-Zr, como ocorre em sistemas $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$.

Observa-se que a introdução de zircônia junto ao tratamento térmico numa matriz de sílica provoca forte modificação na estrutural na sílica. Este resultado é evidenciado pelo alargamento das bandas na região de 430 cm^{-1} , diminuição na intensidade da banda localizada em 800 cm^{-1} , a qual é atribuída a rede de sílica (Si-O-Si) [29].

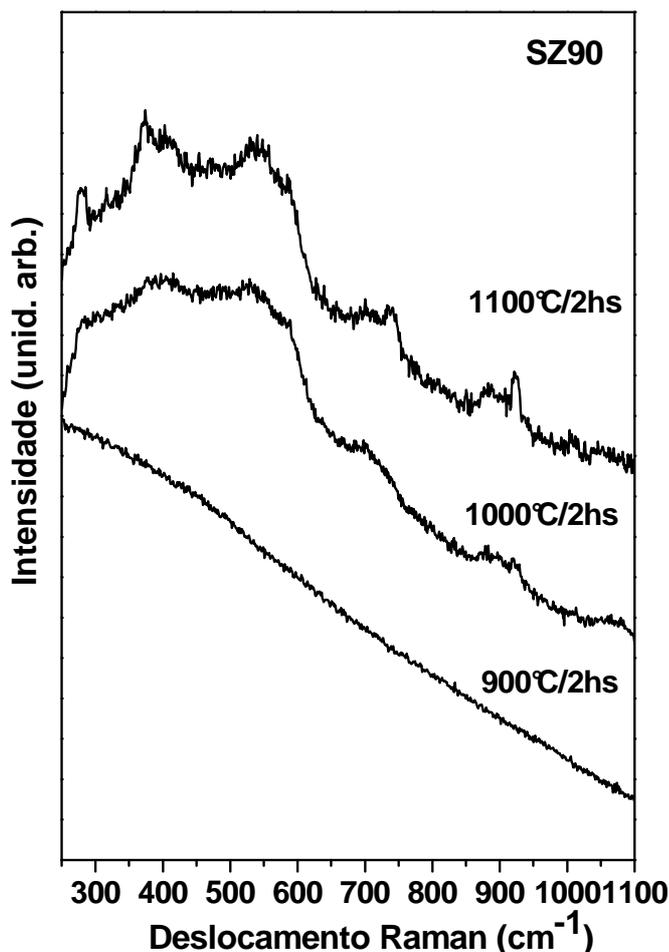


Figura 25: Espectro Raman das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

De acordo com as Figuras 25 e 26 as amostras tratadas a 900°C apresentaram uma fraca luminescência decorrente da presença de defeitos na rede de sílica, não permitindo o registro do espalhamento Raman. À medida que há um aumento na temperatura de calcinação as bandas aparecem com maior intensidade superando o efeito de luminescência da matriz. Podem se observar bandas largas características da rede à base de sílica e à medida que aumentamos a temperatura, ocorre o aparecimento de bandas características de óxido de zircônio, indicando o início da cristalização do sistema, favorecendo a formação da fase tetragonal de zircônio $\text{Zr}(t)$.

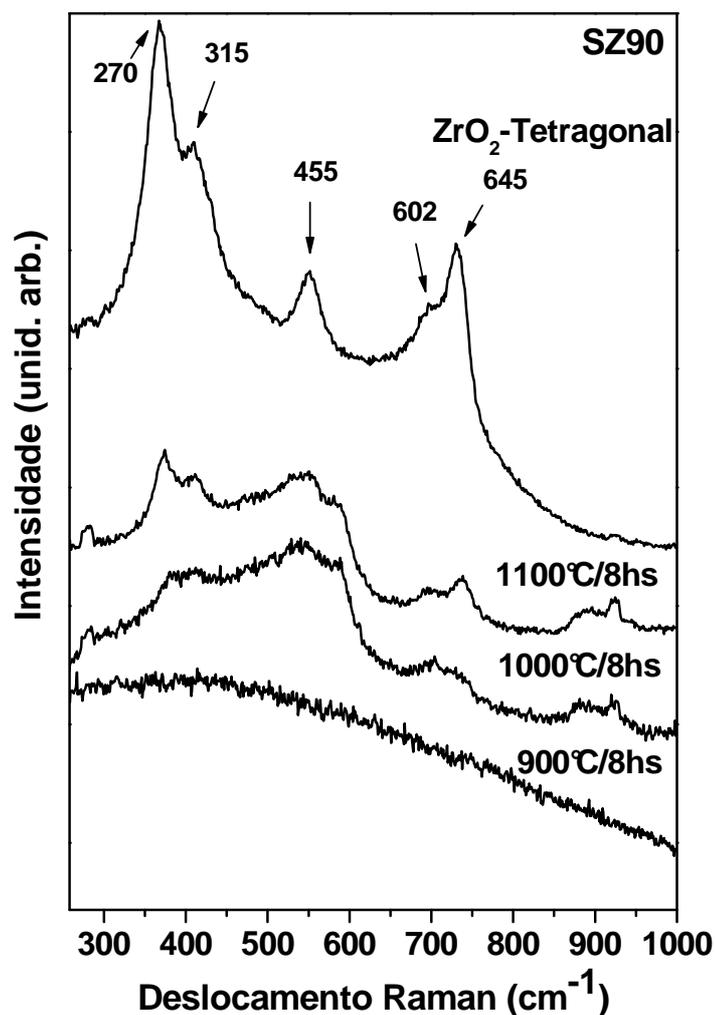


Figura 26: Espectro Raman das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas e padrão de zircônia tetragonal.

Foram realizadas análises de fotoluminescência das amostras SZ90, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , a fim de estudar a emissão destes materiais, explorando o íon Eu^{3+} como sonda estrutural e um possível luminóforo na região do vermelho. As medidas foram realizadas excitando diretamente em uma transição intraconfiguracional (f-f), em 394 nm.

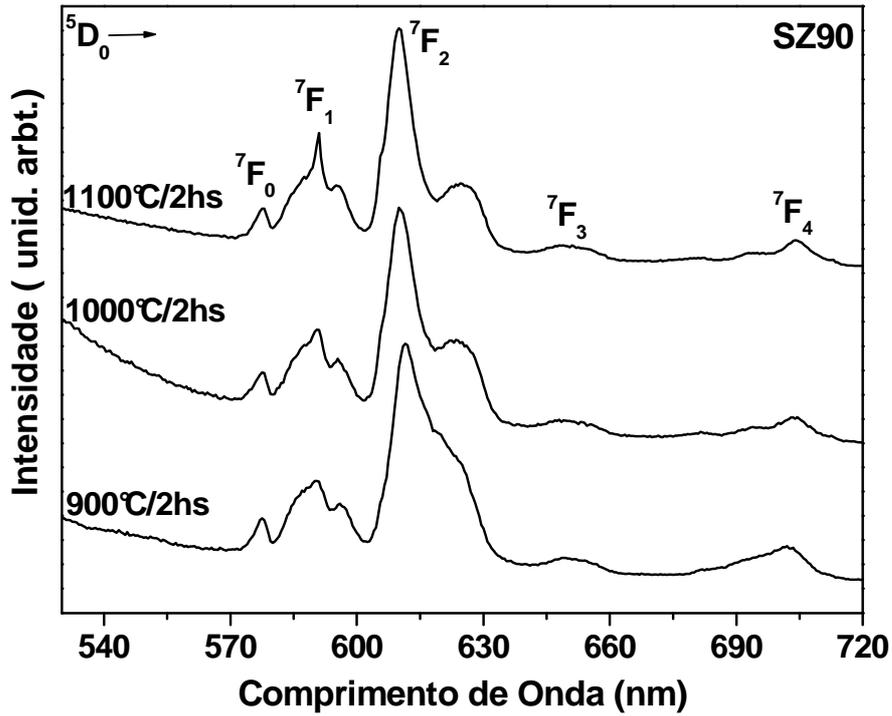


Figura 27: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

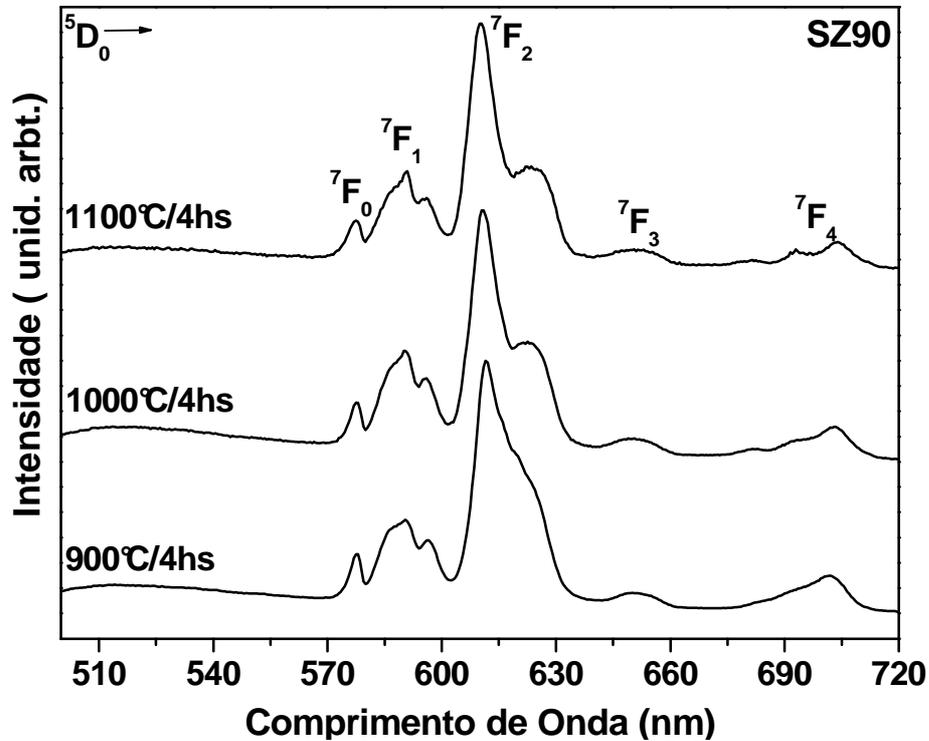


Figura 28: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.

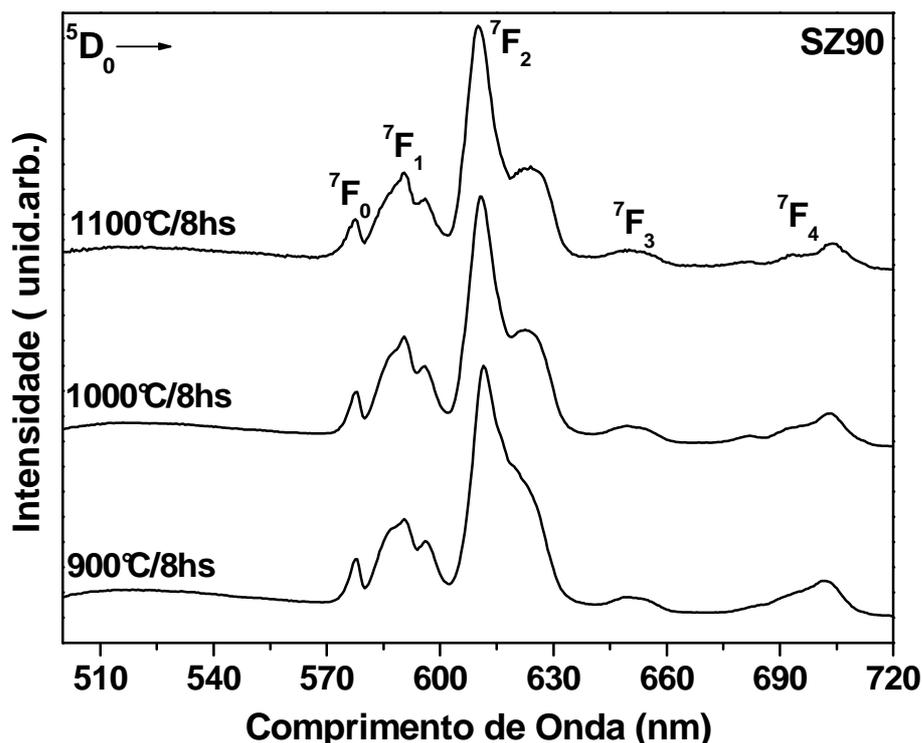


Figura 29: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Os espectros de emissão das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas, dopados com 0,3% em mol de Eu^{3+} , mostram as transições entre o primeiro estado excitado não-degenerado $^5\text{D}_0$ aos níveis fundamentais do $^7\text{F}_J$ onde ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4). A luminescência de estados excitados de maior energia como o $^5\text{D}_1$ não é observado, indicando muita eficiência de relaxação não-radiativa para o nível $^5\text{D}_0$. Com exceção, as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é predominantemente de caráter dipolo magnético, as transições observadas são de natureza dipolo elétrico [41]. De acordo com os espectros obtidos e em comparação com os obtidos por *Wybourne, B. G.* [42] as transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ se encontram centrada em 579 nm, do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ se encontram na região entre 581 a 606 nm, do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ se encontra em aproximadamente 612 nm, e as transições do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,4}$ possuem picos em torno de 650 e 705 nm respectivamente. As transições apresentam alargamento inhomogêneo, o que sugere a presença de íons lantanídeos distribuídos em distintos sítios de simetria. A presença da transição do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ com uma largura da ordem de 3,4 nm confirma a presença de vários sítios de simetria. A intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow$

7F_2 em relação à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, somada à presença da transição do ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, é um indicativo de európio presente em ambiente de baixa simetria.

O espectro de emissão da amostra tratada a 900°C é típico de Eu^{3+} em sílica como reportado já em trabalhos da literatura [43,44]. Mas à medida que aumentamos a temperatura de tratamento térmico, ocorrem mudanças espectrais evidentes. Em análise aos espectros obtidos de todas as amostras tratadas, evidenciada pelas Figuras de 27 a 29, pode se observar um afinamento nos picos referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e uma melhor definição na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, à medida que a temperatura de tratamento térmico foi aumentada de 900 para 1100°C . Esse comportamento pode ser uma evidência de que está havendo uma diminuição no número de sítios de Eu^{3+} e/ou esta ocorrendo à presença preferencial de íons lantanídeos no sítio cristalino formado.

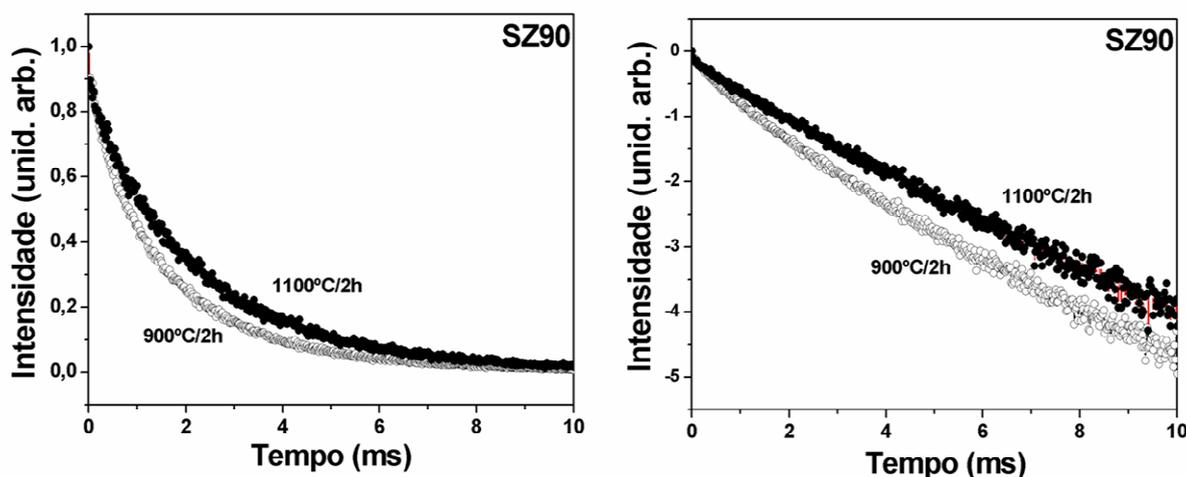


Figura 30: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado 5D_0) das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.

Paralelamente a medida de luminescência foi realizada um estudo do tempo de vida do estado excitado 5D_0 , na tentativa de identificar a localização de sítios de Eu^{3+} próximos ou não às regiões cristalinas de óxido de zircônio em função das temperaturas de tratamento.

A Figura 30 apresenta uma curva de decaimento da luminescência de európio nas amostras SZ90 tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas, a fim de evidenciar que com uma diferença na temperatura de tratamento, mantendo o tempo constante, observa-se um aumento no tempo de vida nas amostras tratadas a maiores

temperaturas. Essas curvas foram ajustadas a um decaimento exponencial de segunda ordem, apresentando dois tempos de vida. Um mais curto, da ordem de 1,4 ms e um mais longo da ordem de 2,7 ms. Os tempos de vida mais curtos (τ_1) podem ser atribuídos a sítios de Eu^{3+} presentes em material amorfo à base de sílica. Como relatado na literatura [44,45] e de acordo com o tempo de vida $1/e$ apresentado na Figura 31, temos que o tempo de vida característico de Eu^{3+} em sílica amorfa é de 1,5 ms.

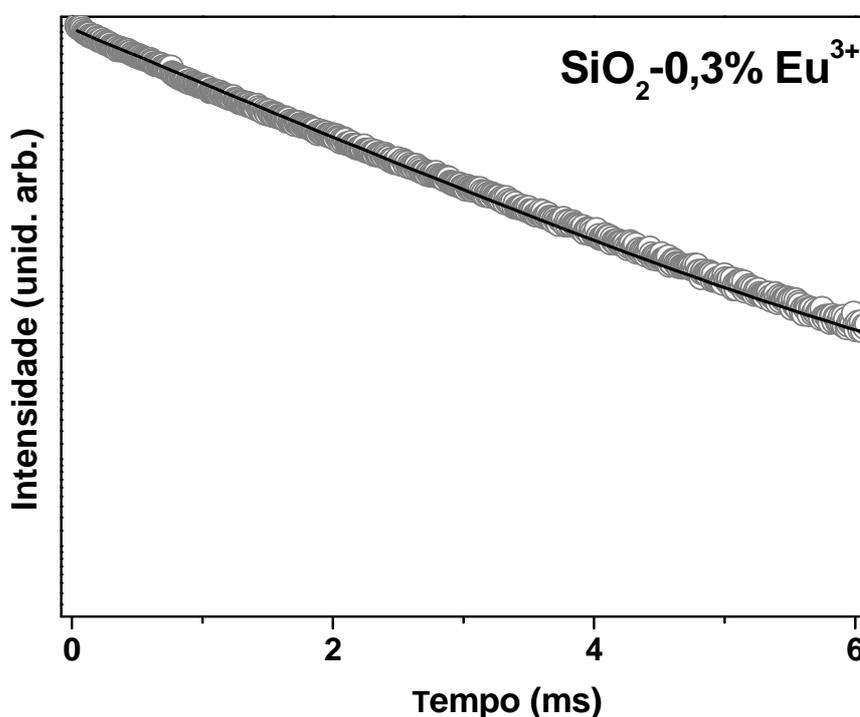


Figura 31: Curva de decaimento de luminescência do padrão de SiO_2 dopado com 0,3% em mol de Eu^{3+} .

Segundo a literatura, tempo para Eu^{3+} em óxido de zircônio depende tanto da fase cristalina como de alguns parâmetros de síntese gerando pós nano ou microestruturados. Tempo de vida de 3,5 ms foi observado para óxido de zircônio tetragonal (tratado a 900°C) preparado a partir de alcóxido. Na literatura encontramos ainda para óxido de zircônio tetragonal (tratado a 500°C) um tempo de vida de 1,7 ms. Em trabalho de *Speghini et al*[46], os autores reportam presença de óxido de zircônio com tempo de vida de 1,5 e 4,5 ms dependendo da fase cristalina. Desta forma, sugerimos a atribuição ao tempo de vida mais longo (τ_2) a presença de

Eu³⁺ em óxido de zircônio. A diminuição no tempo de vida em relação aos dados da literatura pode estar relacionada ao fato dos nanocristais dispersos nesta rede amorfa diferirem quanto à estrutura, densidade e conseqüentemente em índice de refração, quando comparados a um material sólido de óxido de zircônio, e todos esses fatores contribuem significativamente para mudança no tempo de vida radiativo. Já a diminuição no tempo de vida mais longo, como observados tempos de vida da ordem de 2,1 ms pode ocorrer devido à presença de osciladores OH ainda presente na amostra como demonstrados nos espectros de absorção na região do infravermelho.

A Tabela 3 mostra os tempos de vida das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺ e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Tabela 3: Tempo de vida medido para o íon Eu³⁺, com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺ e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico (°C/h)	Tempo De Vida (ms) τ_1	Tempo De Vida (ms) τ_2	Tempo De Vida (ms) $\tau_{1/e}$
SZ90	900°C/2hs	1,4	2,1	1,4
SZ90	900°C/8hs	1,3	2,1	1,4
SZ90	1000°C/2hs	2,0	2,5	1,9
SZ90	1000°C/8hs	1,6	2,4	1,5
SZ90	1100°C/2hs	2,1	2,6	2,0
SZ90	1100°C/8hs	2,1	2,7	2,1

Para todas as amostras verificamos a presença de um tempo de vida mais curto e de um tempo de vida mais longo, sugerindo a presença de íons lantanídeos em ambos ambientes. No entanto, verificamos que a proporção de íons que decaem com tempo de vida mais longo aumenta em função do tratamento térmico. Isto pode

ser claramente evidenciado no valor do tempo de vida medido quando a intensidade decai de $1/e$. À medida que aumentamos a temperatura do tratamento térmico, aumentamos o tempo de vida de 1,4 para 2,1 ms. Não foi observado o tempo de 2,7 ms, uma vez que em todas as amostras notamos ainda a presença de osciladores OH, levando a uma supressão da luminescência e diminuição do tempo de vida. Este aumento no tempo de vida em consequência do tratamento térmico foi também observado por outros autores [47].

Medidas de fotoluminescência de íons Er^{3+} , localizados na matriz de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ com excitação em 488 nm foram realizadas para obter informações sobre a banda de emissão próxima a 1550 nm, atribuída à transição entre os níveis $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} . Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 32 e 33.

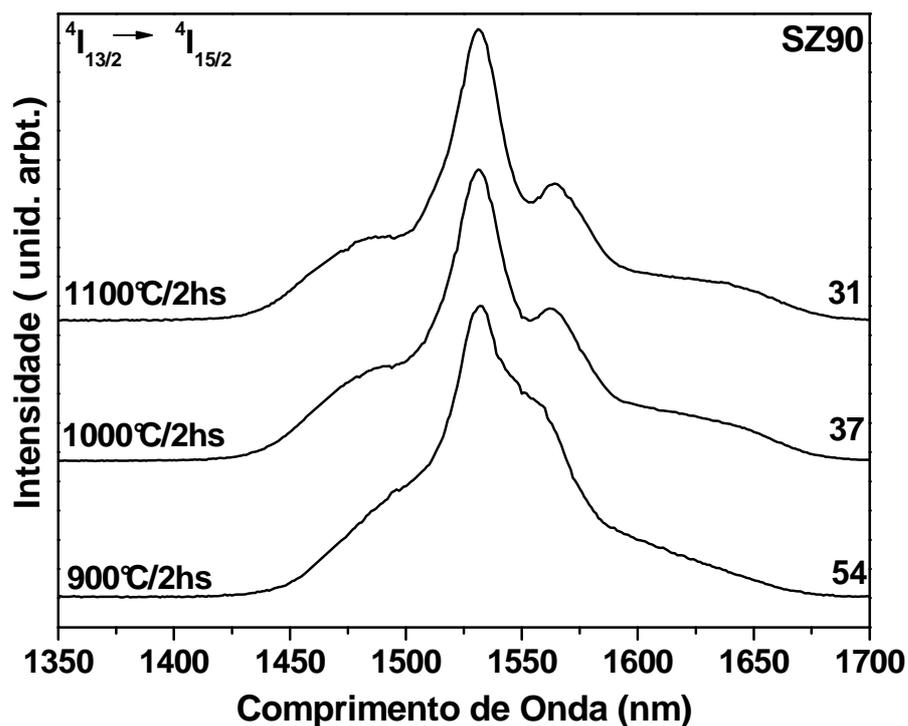


Figura 32: Espectro de fotoluminescência para a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

As Figuras 32 e 33 apresentam os espectros de fotoluminescência normalizados na região da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm das amostras SZ90 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas. Todos os espectros exibem um máximo de emissão principal em aproximadamente 1,53 μm e

um ombro em aproximadamente 1,56 μm . O cálculo da largura a meia altura da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} foi de aproximadamente 54 nm para a amostra SZ90 tratada 900°C/8hs. Fica evidente a modificação na rede sílica com a inserção de óxido de zircônio. Normalmente a largura a meia altura da transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} em sílica é da ordem de 23 nm [28,29]. Já em sistemas análogos a este, como o $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e o $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$, observa-se um alargamento da banda com a incorporação do óxido de metal de transição. Os valores obtidos para a largura a meia altura são coerentes a trabalhos encontrados na literatura à base de sílica com óxidos da mesma família como o HfO_2 [29] e TiO_2 [30] com valores de 48 e 46 nm respectivamente. Observamos aqui, a presença, portanto de Er^{3+} em distintos sítios de simetria, característico de materiais vítreos.

Pode-se observar que em todas as amostras, à medida que há um aumento na temperatura, mantendo o tempo constante, há uma diminuição na largura a meia altura, ocorre um estreitamento da banda e a largura a meia altura passa de 54 (900 °C) para 37 (1000 °C) e 31 (1100 °C) nm. Este resultado é um forte indício de que está havendo uma cristalização no sistema e os íons lantanídeos estão parcialmente presentes nesta fase cristalina formada, diminuindo assim o número de sítios de íons Er^{3+} em material amorfo. Este comportamento também foi observado em vitrocerâmicas à base de $\text{SiO}_2\text{-HfO}_2$ [48].

As mudanças na forma e na largura indicam a presença de íons lantanídeos em regiões ricas de óxido de zircônio.

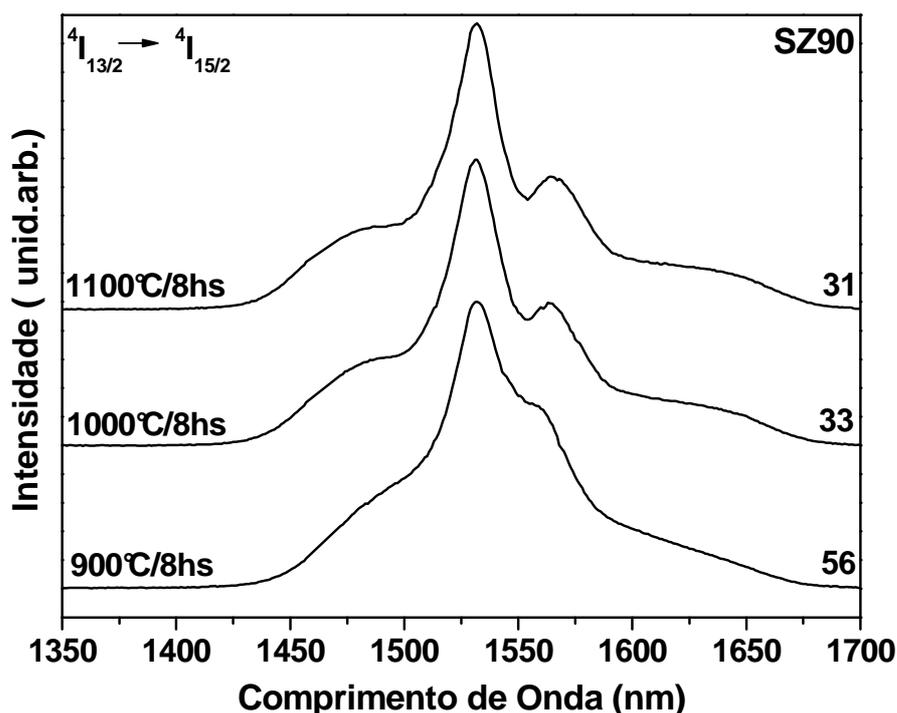


Figura 33: Espectro de fotoluminescência para a transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Junto às medidas de luminescência foram realizadas medidas de decaimento do estado ${}^4I_{13/2}$ visando estudar a possível localização de íons Er^{3+} na matriz e calcular o tempo de vida do estado excitado. O valor do tempo de vida deste estado excitado é extremamente relevante para verificar possibilidade de aplicação destes materiais em fotônica, como amplificadores ópticos ou lasers.

A Figura 34 apresenta as curvas do decaimento de luminescência para a amostra SZ90 tratada a 900°C/8hs. Os resultados do cálculo do tempo de vida estão apresentados na Tabela 4. Foram calculados usando uma exponencial de segunda ordem e tempo de vida $1/e$. Pode se observar que um tempo de vida mais curto tem sido observado em todas as amostras. A presença de osciladores OH, como pode ser visto nos espectros de absorção na região do infravermelho, leva a decaimento não-radiativo e supressão da luminescência por relaxação não radiativa via multifônons. Desta forma podemos notar a presença de sítios de íons lantanídeos com um tempo de vida mais curto. Já o tempo de vida mais longo é típico de íons Er^{3+} em silicato ou sílica, como observado na literatura o tempo de vida radiativo de Er^{3+} em SiO_2 é 12

ms [49]. Foi observado para o sistema $90\text{SiO}_2\text{-}10\text{ZrO}_2$ dopado com 0,3 % de Er^{3+} na forma de filmes finos um tempo de vida de 9,0 ms [21], análogo ao tempo de vida mais longo aqui observado. Nos filmes, a redução de grupos OH é máxima, não ocorrendo à presença de íons que decaem com tempo de vida mais curto (como visto na Tabela 4), eliminando a contribuição de processos não radiativos como relaxação via multifônons.

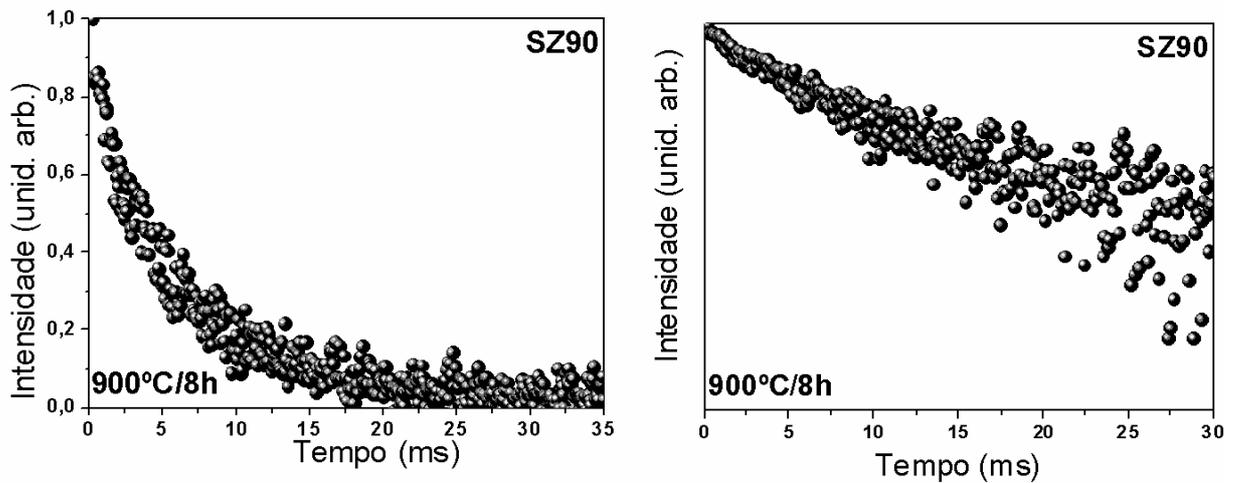


Figura 34: Curvas do tempo de vida de luminescência das amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a 900°C durante 8 horas.

Tabela 4: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico ($^\circ\text{C}/\text{hs}$)	Tempo De Vida $\tau_1\text{-----}\tau_2$	Tempo De Vida $\tau_{1/e}$
SZ90	$900^\circ\text{C}/8\text{hs}$	0,9-----7,0	5,3
SZ90	$1000^\circ\text{C}/8\text{hs}$	2,0-----8,8	6,4
SZ90	$1100^\circ\text{C}/8\text{hs}$	1,7-----9,0	6,0

IV. 2 - Amostras SZ85

Os espectros de FTIR da amostra SZ85 sem tratamento e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas são apresentadas nas Figuras de 35 a 37.

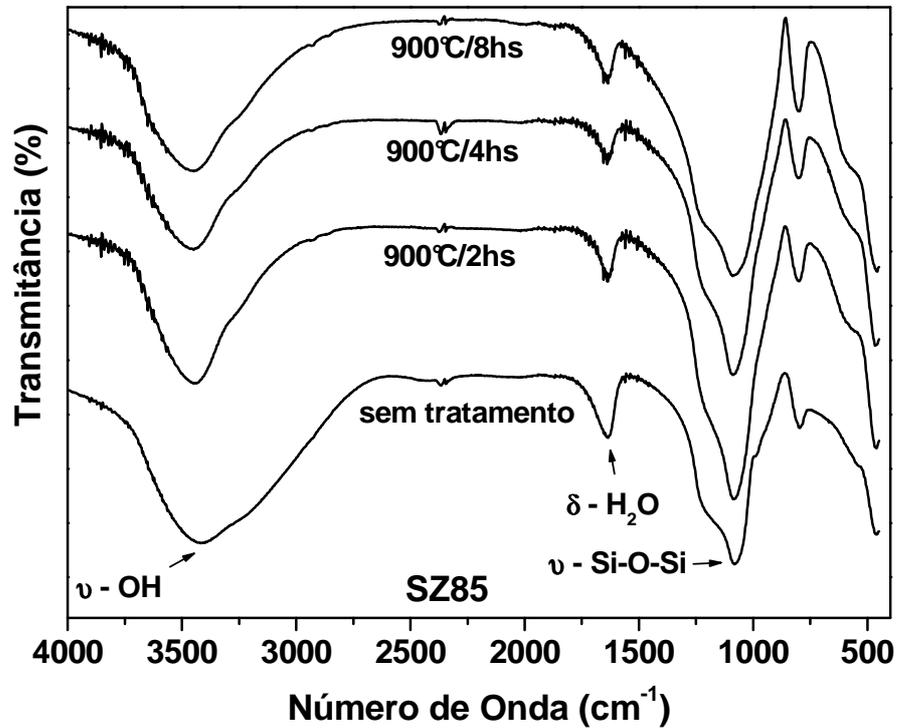


Figura 35: Espectros de FTIR das amostras SZ85, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.

Os resultados apresentados por FTIR são similares aos resultados obtidos pelas amostras SZ90 e foram discutidos na seção IV.1, evidenciando a densificação destes materiais devido à perda de grupos -OH e/ou moléculas de água de hidratação presentes nos materiais remanescentes dos precursores utilizados [31].

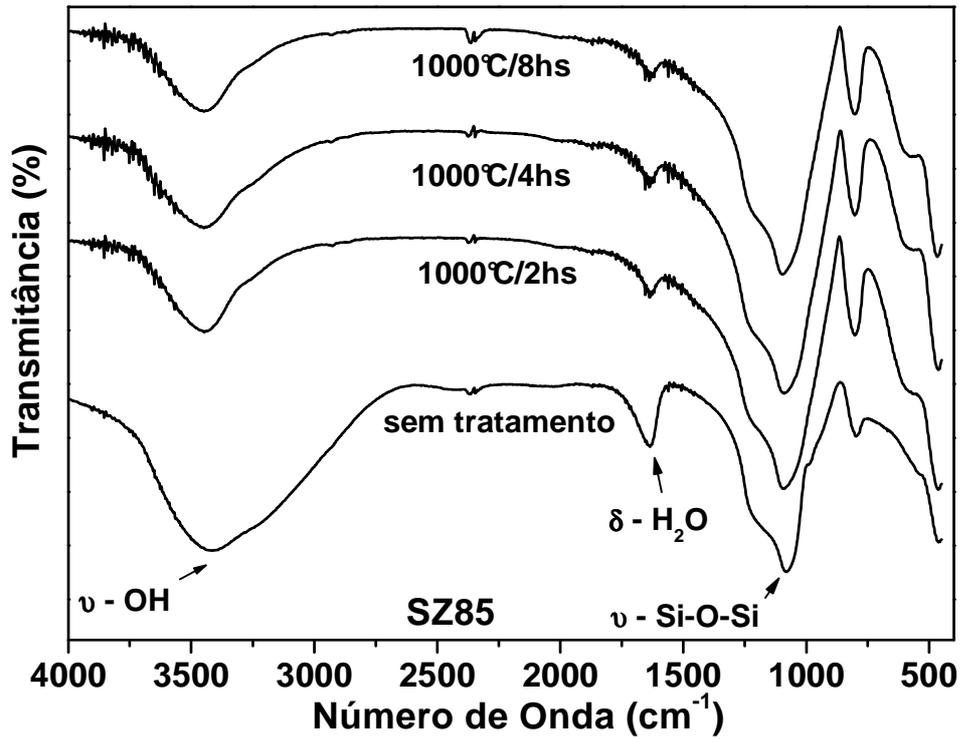


Figura 36: Espectros de FTIR das amostras SZ85, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.

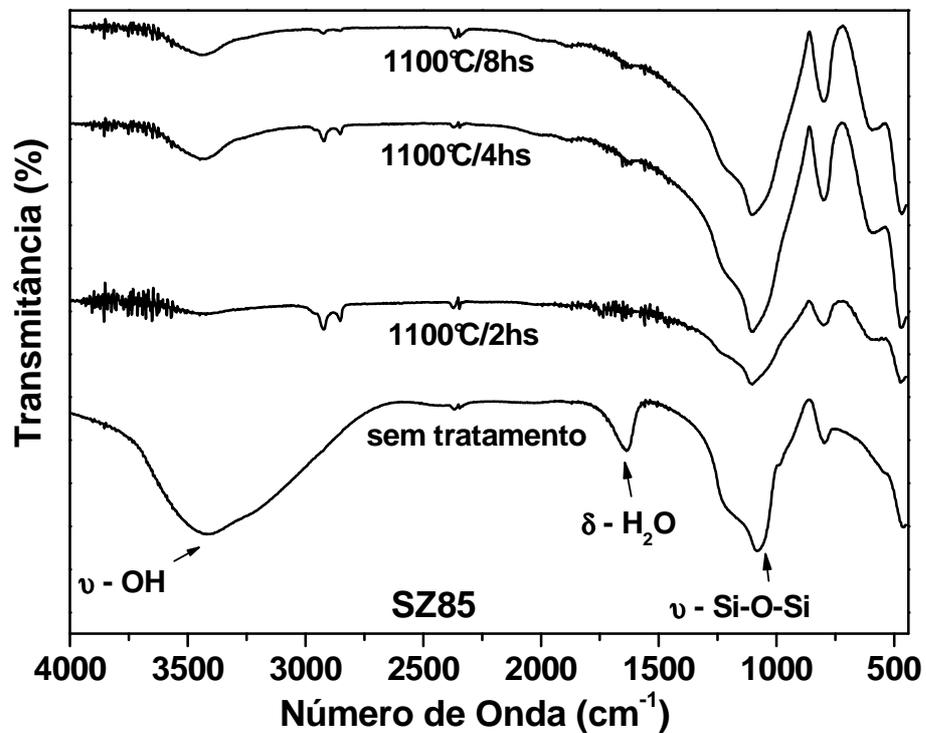


Figura 37: Espectros de FTIR das amostras SZ85, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.

Medidas de difratometria de Raios X (DRX) das amostras SZ85 tratadas 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas, foram realizadas e são apresentadas nas Figuras de 38 a 40.

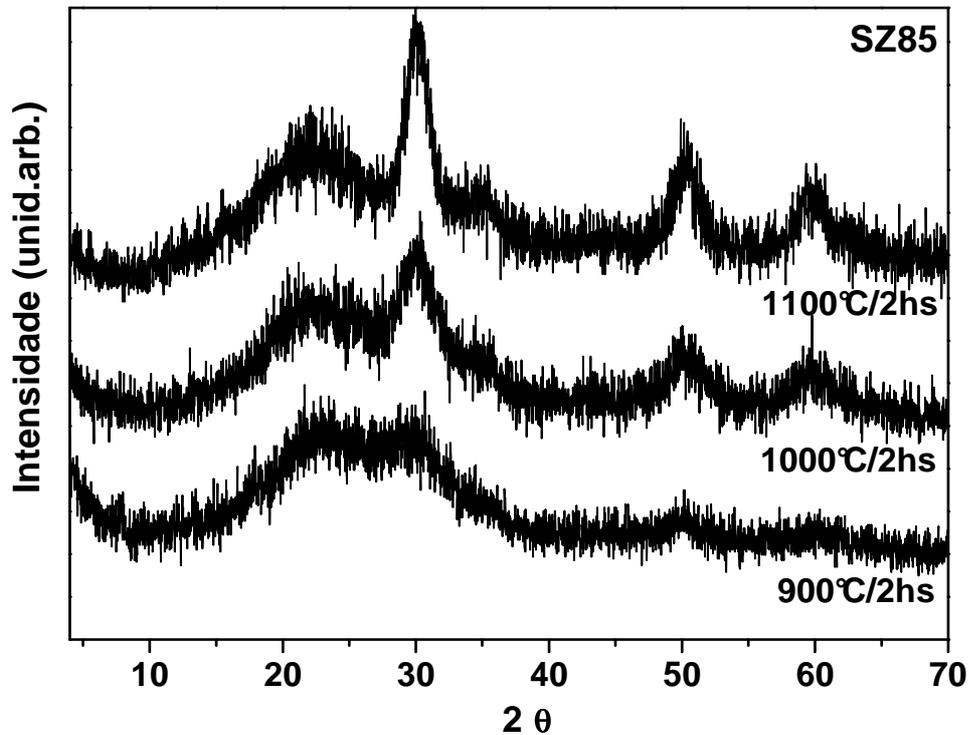


Figura 38: Difratogramas de raios X das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.

Como nas amostras SZ90, os resultados apresentados por difratometria de raios X para as amostras SZ85 indicam a formação de óxido de zircônio tetragonal à medida que se realiza tratamento térmico. Pode se notar que para um tempo fixo de 2 horas de tratamento, ocorre um aumento na fase cristalina à medida que aumentamos a concentração de óxido de zircônio. Além disso, observa-se que a 900°C ocorre início de cristalização em tempo menor de tratamento quando comparado com o sistema SZ90. A dependência da cristalização com a composição ficará ainda mais evidente com a espectroscopia Raman e com a análise das amostras com maior concentração do óxido de zircônio.

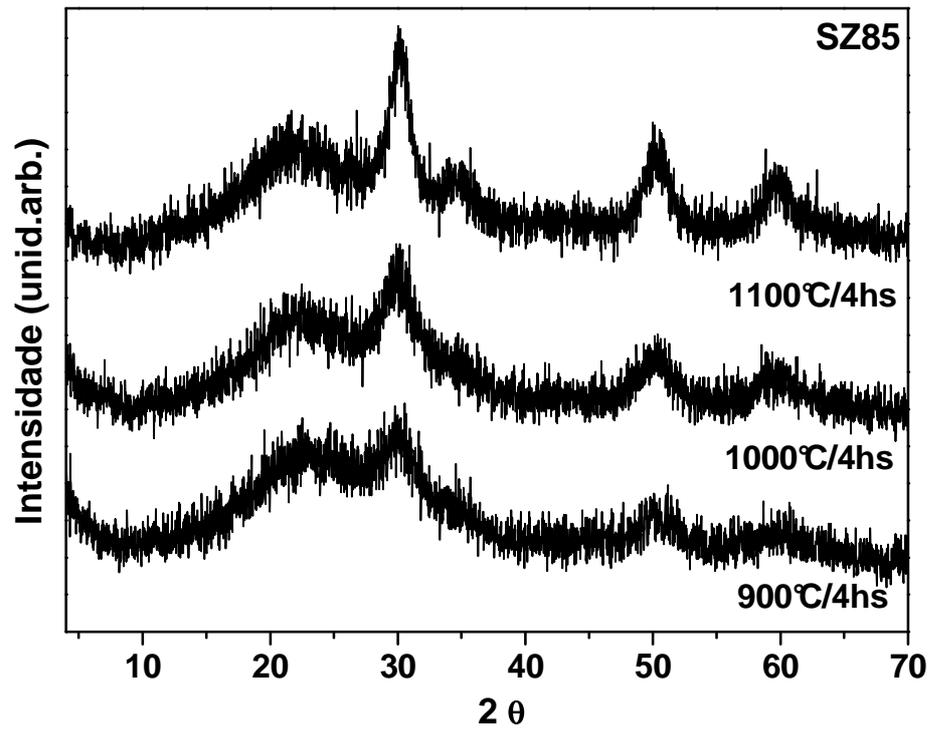


Figura 39: Difratogramas de raios X das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.

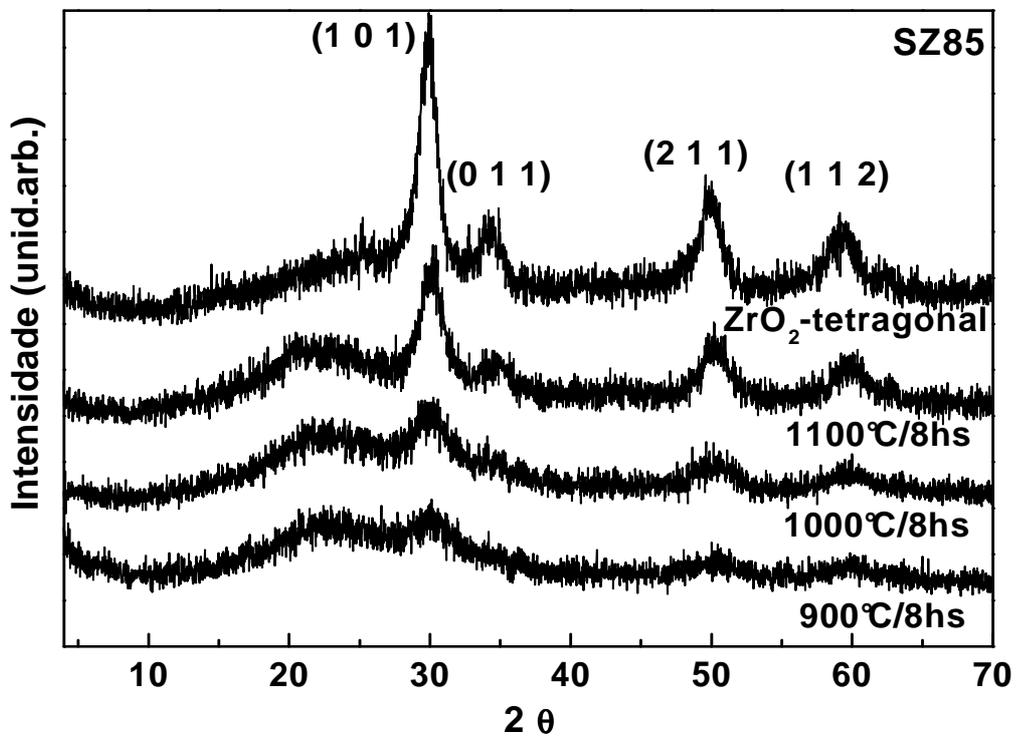
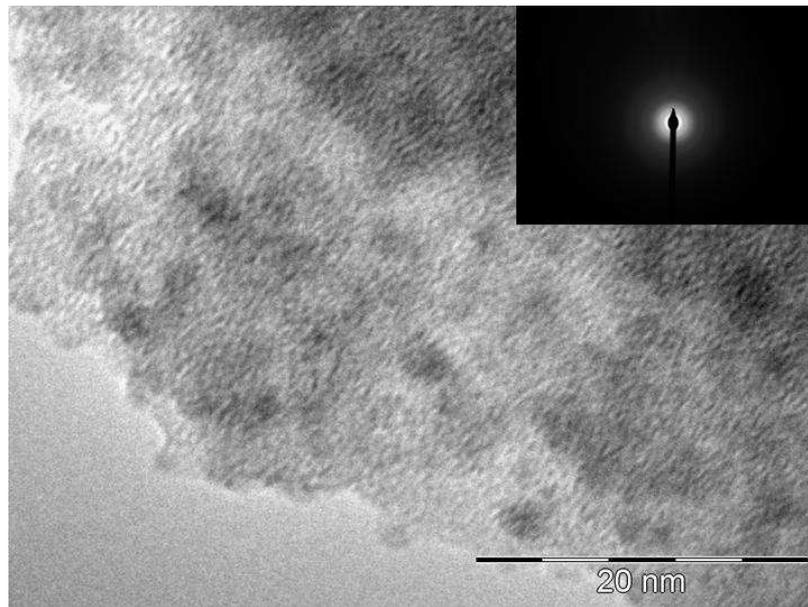
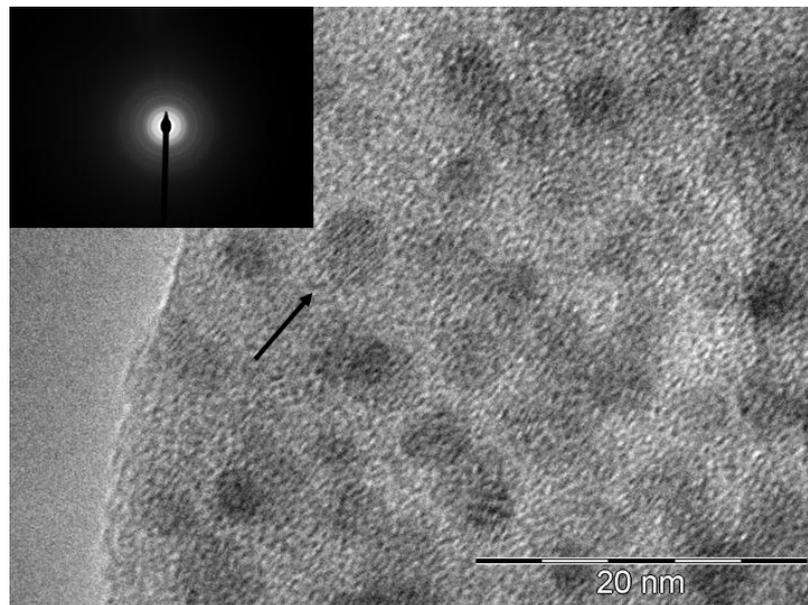


Figura 40: Difratogramas de raios X das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.

Foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão e as análises corroboram com os dados discutidos de difratometria de raios X. A formação de um sistema nanoestruturado pode ser evidenciada na Figura 41. Pode-se notar no sistema SZ85, diferente do sistema SZ90, que ocorre formação de nanocristais de óxido de zircônio já na amostra tratada a 900°C durante 8 horas.



(a)



(b)

Figura 41: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ85 tratada a 900°C/8h, (b)SZ85 tratada a 1100°C/8h, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

As imagens demonstram que ocorre uma dependência na distribuição e dimensão dos cristais com a temperatura de tratamento térmico. Observa-se também que esses resultados estão em acordo com os resultados obtidos por difratometria de raios X.

A partir das imagens de MET foi calculado o tamanho médio destas nanopartículas obtendo o valor de 3,1 nm para a amostra tratada 900°C/8hs e de 3,7 nm para a amostra tratada 1100°C/8hs. Com base nestes resultados foram construídos histogramas os quais são apresentados nas Figuras 42 e 43.

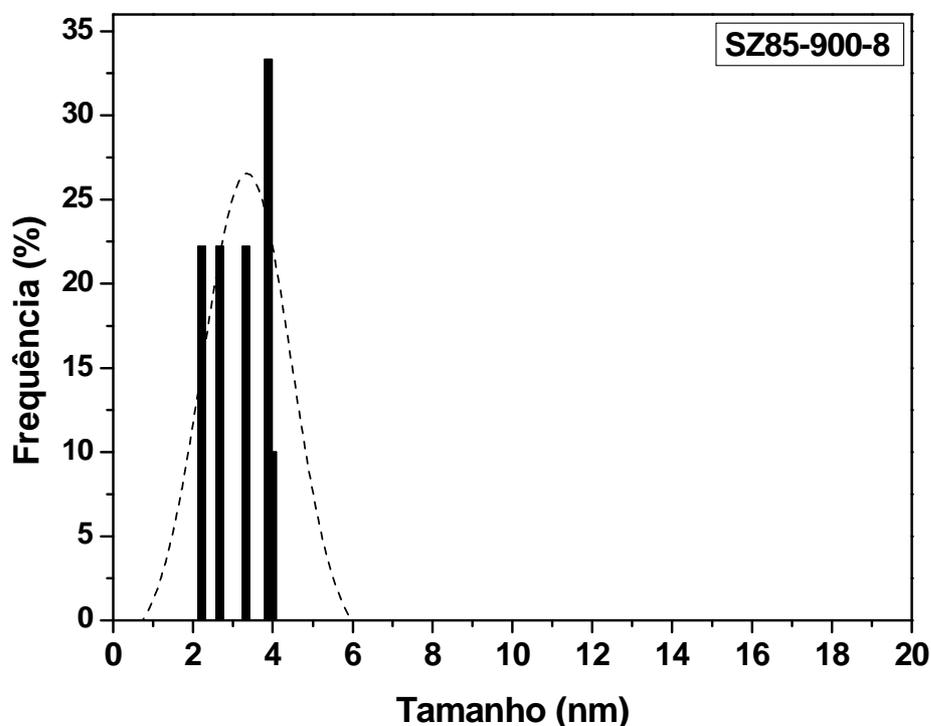


Figura 42: Histograma da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ85 tratada 900°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

As Figuras 42 e 43 apresentam os histogramas da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 das amostras SZ85 tratadas a 900 e 1100°C durante 8 horas respectivamente.

De acordo com estas Figuras pode ser observado que a amostra SZ85 tratada a 900°C/8h, as partículas variam de 2,1 a 4,0 nm enquanto que a amostra SZ85 tratada

a 1100°C/8h apresenta o tamanho de partículas de 2,5 a 5,1 nm. Estes resultados indicam uma distribuição de partículas muito fina.

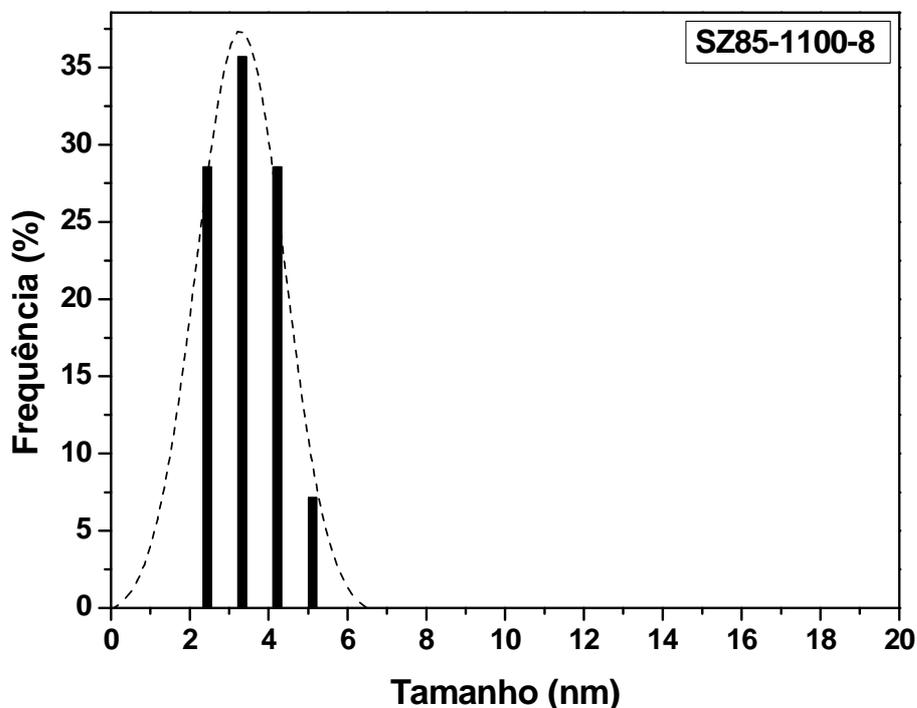


Figura 43: Histograma da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ85 tratada 1100°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+} .

Para finalizar os estudos estruturais do sistema $85SiO_2 - 15ZrO_2$, foram feitas análises de espalhamento Raman, e os resultados obtidos foram comparados com os resultados apresentados pelos padrões de ZrO_2 mencionado na seção IV.1.

A Figura 44 apresenta os espectros Raman das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas. Cada Figura apresenta dois espectros de cada material, coletados em diferentes regiões da amostra. Os resultados obtidos são análogos aos observados pela amostras SZ90.

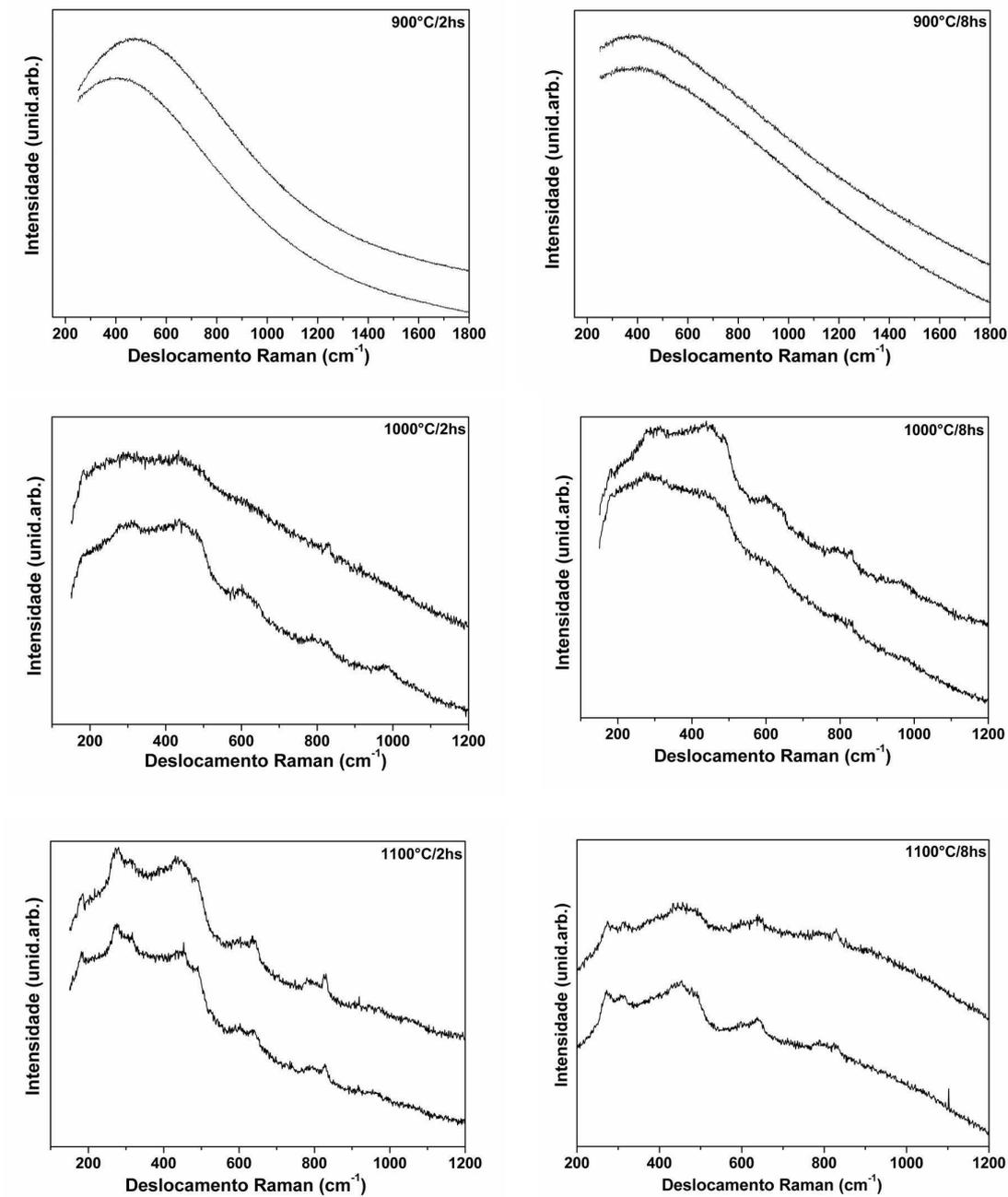


Figura 44: Espectro Raman das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

As Figuras 45 e 46 apresentam os espectros das amostras SZ85 tratadas a 900 e 1100°C durante 2 e 8 horas respectivamente, estes resultados são análogos aos obtidos para a amostra SZ90 e são discutidos na seção IV.1. Ocorre claramente início de cristalização de fase tetragonal de óxido de zircônio na amostras tratadas a 1000 e 1100°C. As mudanças observadas na rede de sílica são análogas àquelas observadas para o sistema SZ90. A formação de ligação Si-O-Zr também pode ser evidenciada.

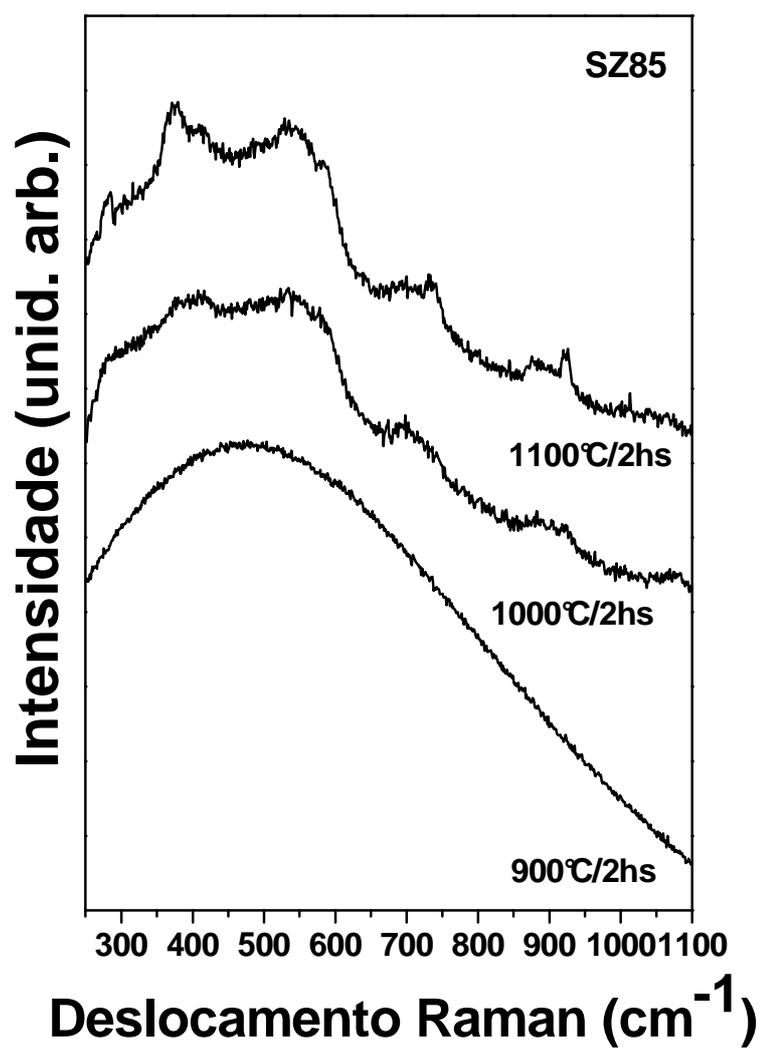


Figura 45: Espectro Raman das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺, tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

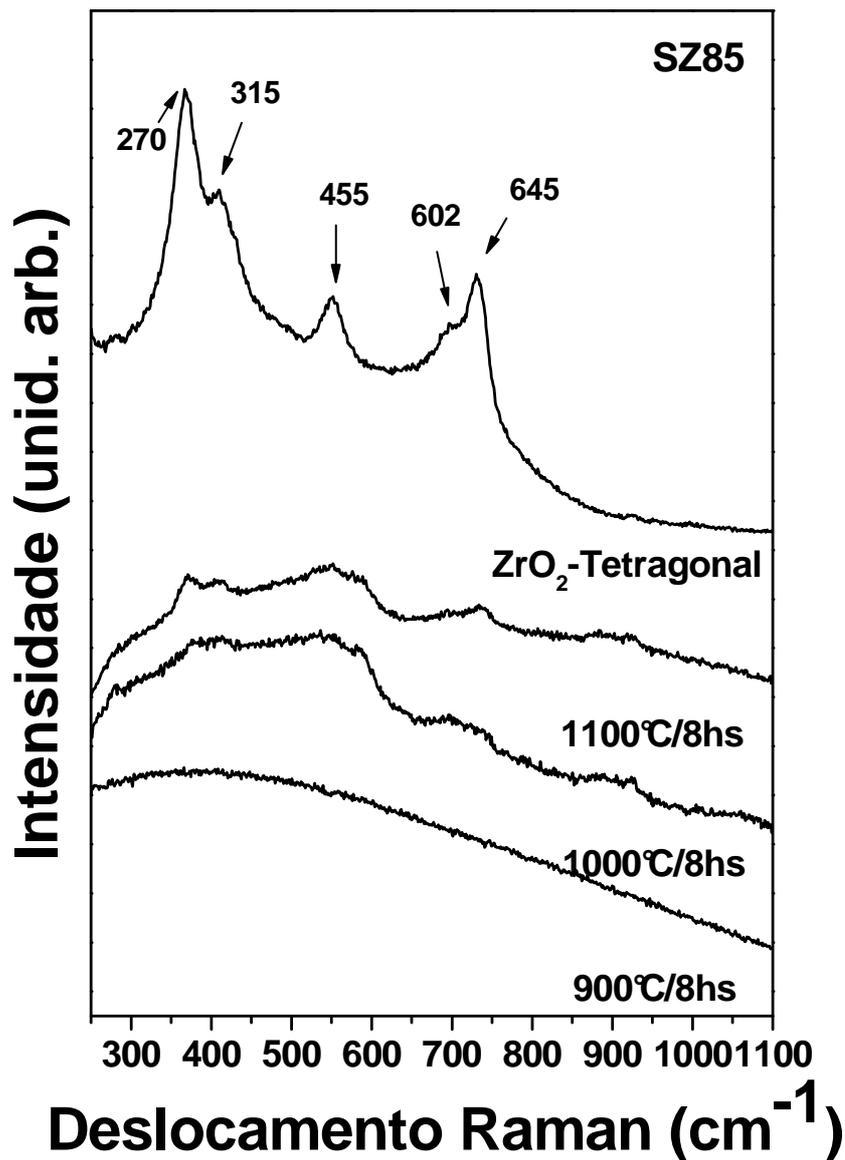


Figura 46: Espectro Raman das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas e padrão de zircônia tetragonal.

As Figuras de 47 a 49 apresentam os espectros de emissão do európio com excitação em 394 nm para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas respectivamente.

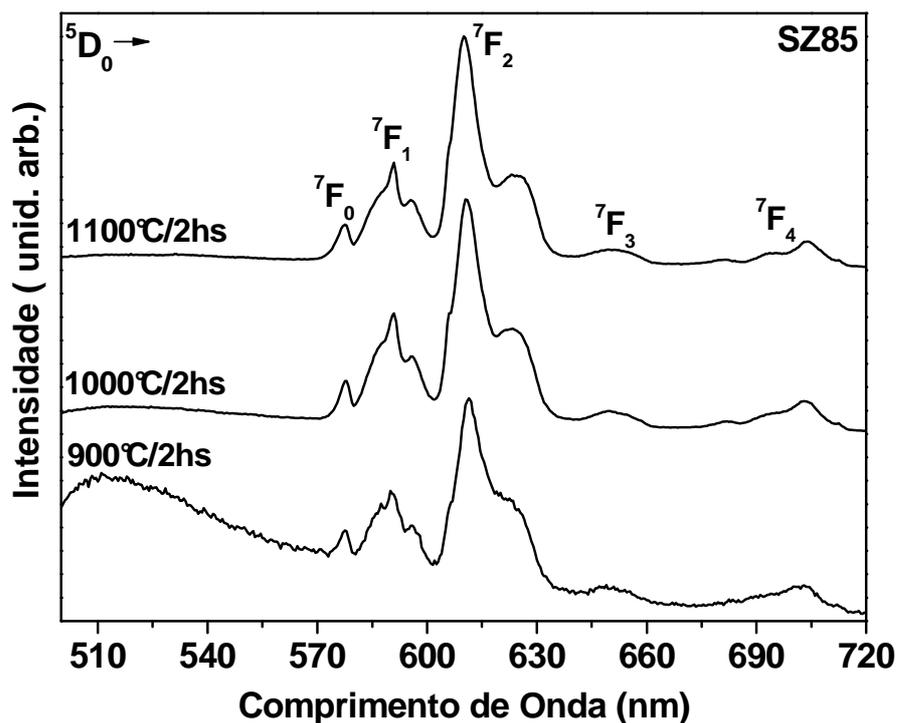


Figura 47: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

Os resultados obtidos são semelhantes aos resultados para a amostra SZ90. À medida que aumentamos a temperatura de tratamento térmico observa-se um aumento na intensidade um componente Stark mais estreito nas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Os resultados são discutidos com maiores detalhes na seção IV.1.

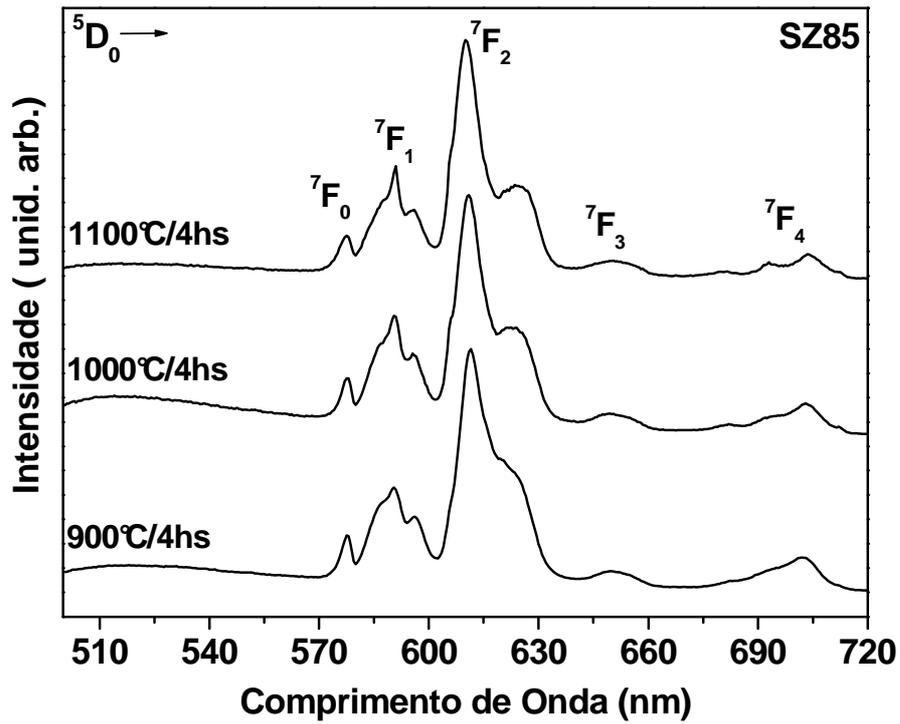


Figura 48: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.

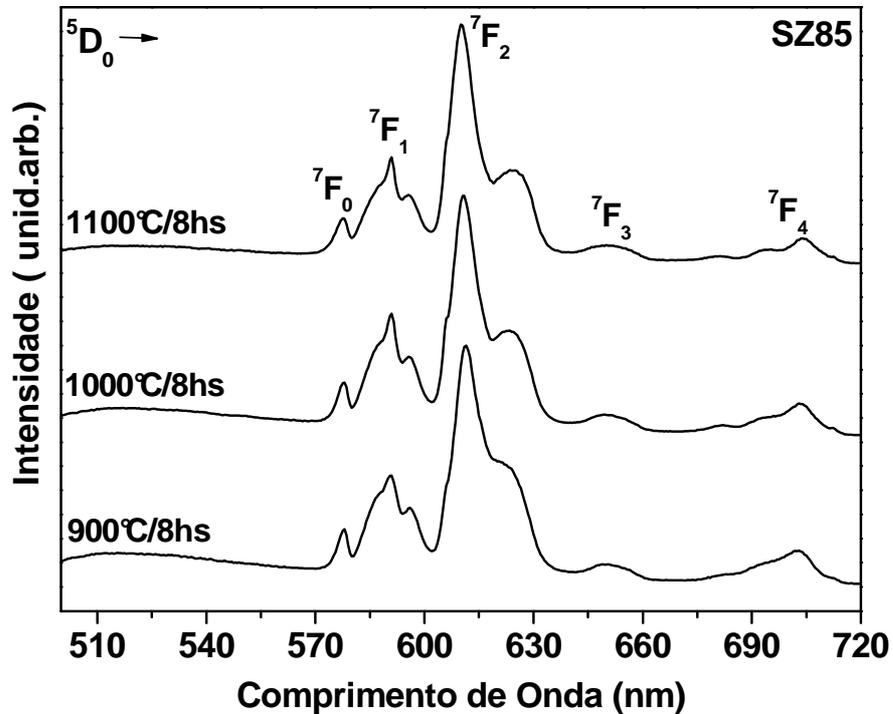


Figura 49: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ85 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

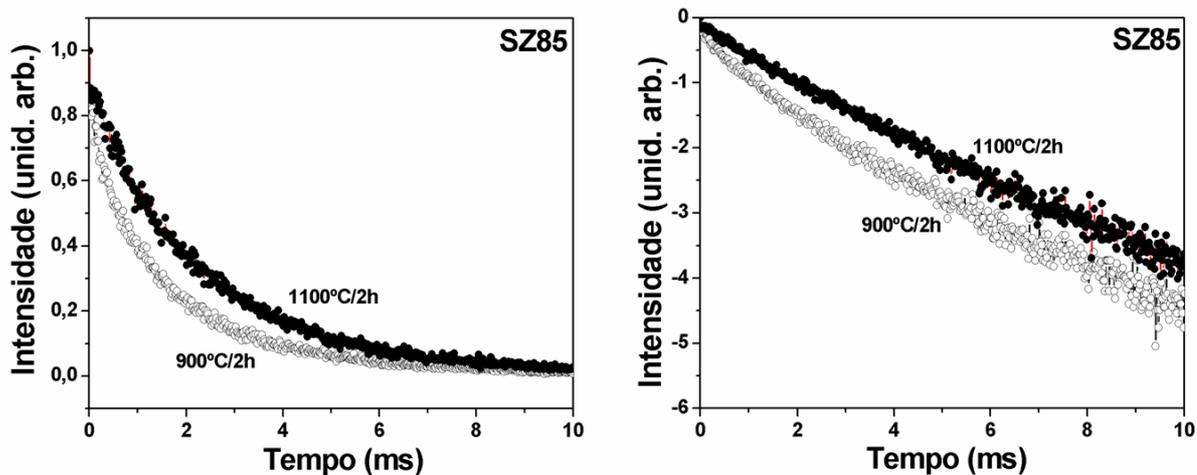


Figura 50: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado 5D_0) das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.

Seqüencialmente às medidas de fotoluminescência das amostras SZ85, foram realizadas também medidas de tempo de vida para as mesmas. A Figura 50 apresenta as curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 do íon Eu^{3+} para as amostras tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas. Os resultados obtidos são análogos aos obtidos para a amostra SZ90.

Os valores de tempo de vida obtidos de todas as amostras SZ85 tratadas em diferentes tempos e temperatura de tratamento térmico são apresentados na Tabela 5. As curvas de decaimento obtidas foram tratadas como uma exponencial de segunda ordem, obtendo assim dois tempos de vida sendo um mais curto de 1,4 ms e o outro mais longo variando de 2,2 a 2,8 ms.

Tabela 5: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico (°C/hs)	Tempo De Vida (ms) τ_1	Tempo De Vida (ms) τ_2	Tempo De Vida (ms) $\tau_{1/e}$
SZ85	900°C/2hs	1,4	2,3	1,3
SZ85	900°C/8hs	1,4	2,2	1,4
SZ85	1000°C/2hs	1,5	2,4	1,4
SZ85	1000°C/8hs	1,6	2,4	1,5
SZ85	1100°C/2hs	2,2	2,8	2,1
SZ85	1100°C/8hs	2,2	2,7	2,2

De acordo com a Tabela 5 observa-se que o tempo de vida, $\tau_{1/e}$, aumenta proporcionalmente ao aumento da temperatura de tratamento térmico como observado no sistema SZ90.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência de érbio com excitação em 488 nm. As Figuras 51 e 52 apresentam os espectros de emissão do íon Er^{3+} presentes nas amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas respectivamente, assim como os valores da largura a meia altura.

O máximo valor da largura a meia altura obtida para as amostras SZ85 foi de 58 nm, e esse valor tende a diminuir em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. Os resultados observados pelas amostras SZ85 são análogos aos observados nas amostras SZ90.

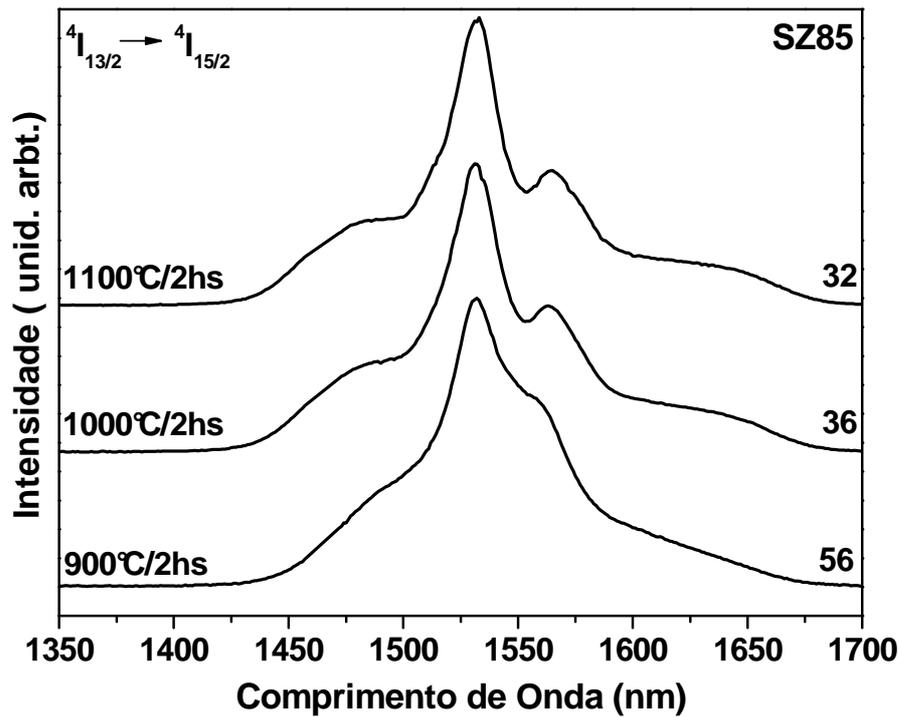


Figura 51: Espectro de fotoluminescência para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

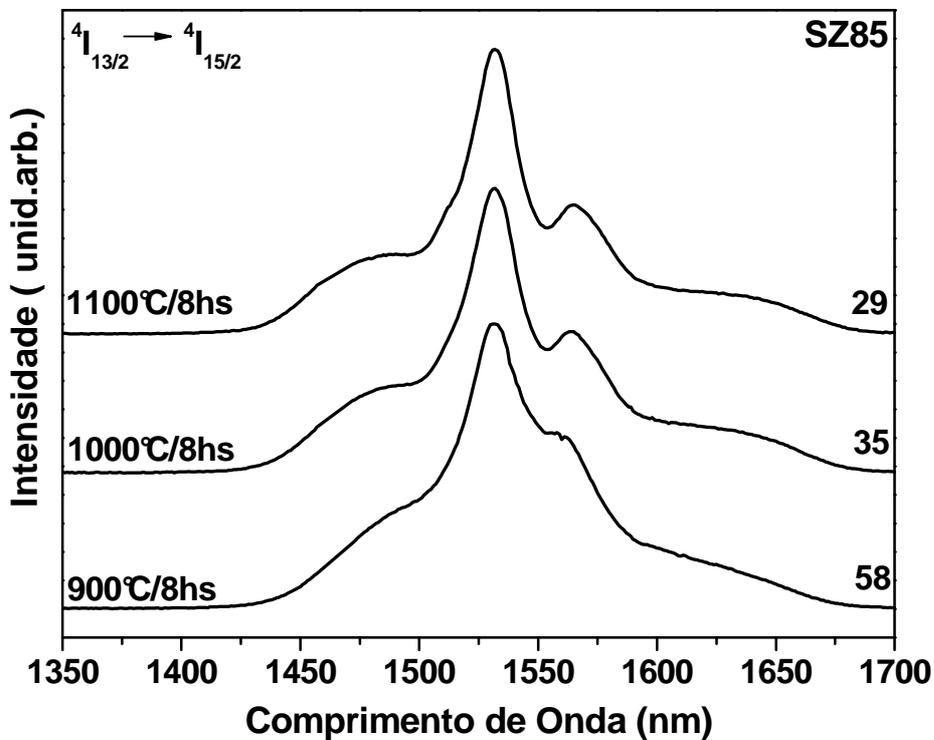


Figura 52: Espectro de fotoluminescência para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

A Figura 53 apresenta as curvas do decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ para o íon Er^{3+} da amostra SZ85 tratada a $900^{\circ}C/8hs$ e os resultados do cálculo do tempo de vida são apresentados na Tabela 6.

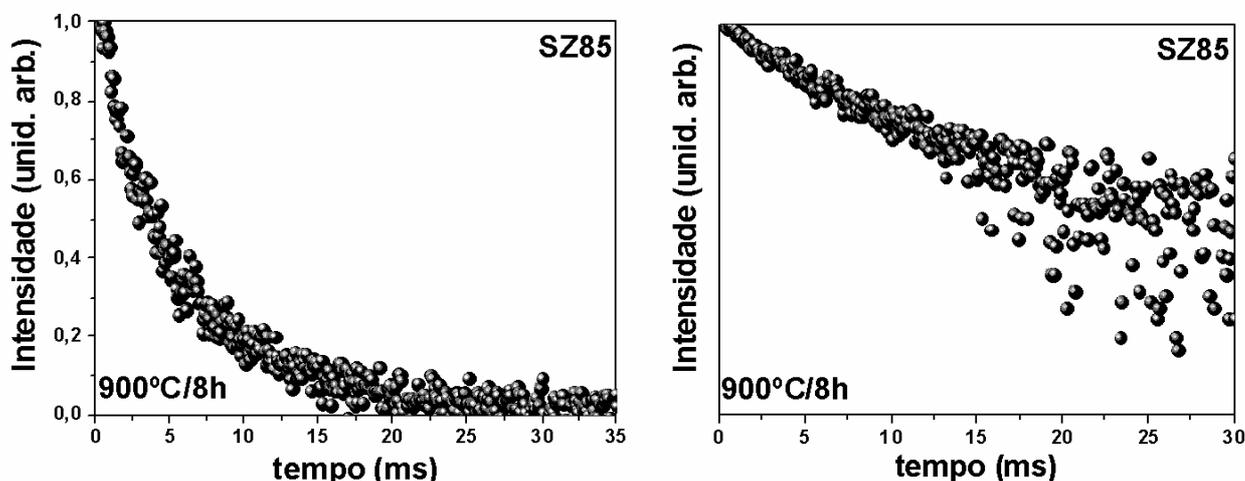


Figura 53: Curvas de decaimento de luminescência das amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a $900^{\circ}C$ durante 8 horas.

Para o cálculo do tempo de vida foi usada uma exponencial de segunda ordem e tempo de vida $1/e$. Pode se observar que um tempo de vida mais curto tem sido observado em todas as amostras. A presença de osciladores OH, como pode ser visto nos espectros de absorção na região do infravermelho, leva a decaimento não-radiativo e supressão da luminescência por relaxação não radiativa via multifônons. Desta forma podemos notar a presença de sítios de íons lantanídeos com um tempo de vida mais curto. Já o tempo de vida mais longo é típico de íons Er^{3+} em silicato ou sílica.

Tabela 6: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ85 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e $1100^{\circ}C$ durante 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico ($^{\circ}C/hs$)	Tempo De Vida τ_1 ----- τ_2	Tempo De Vida $\tau_{1/e}$
SZ85	$900^{\circ}C/8hs$	2,0-----7,5	5,4
SZ85	$1000^{\circ}C/8hs$	2,1-----8,8	6,0
SZ85	$1100^{\circ}C/8hs$	1,6-----9,0	5,9

IV.3 - Amostras SZ80

Os espectros de FTIR da amostra SZ80 sem tratamento e tratadas termicamente a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas são apresentadas nas Figuras de 54 a 56.

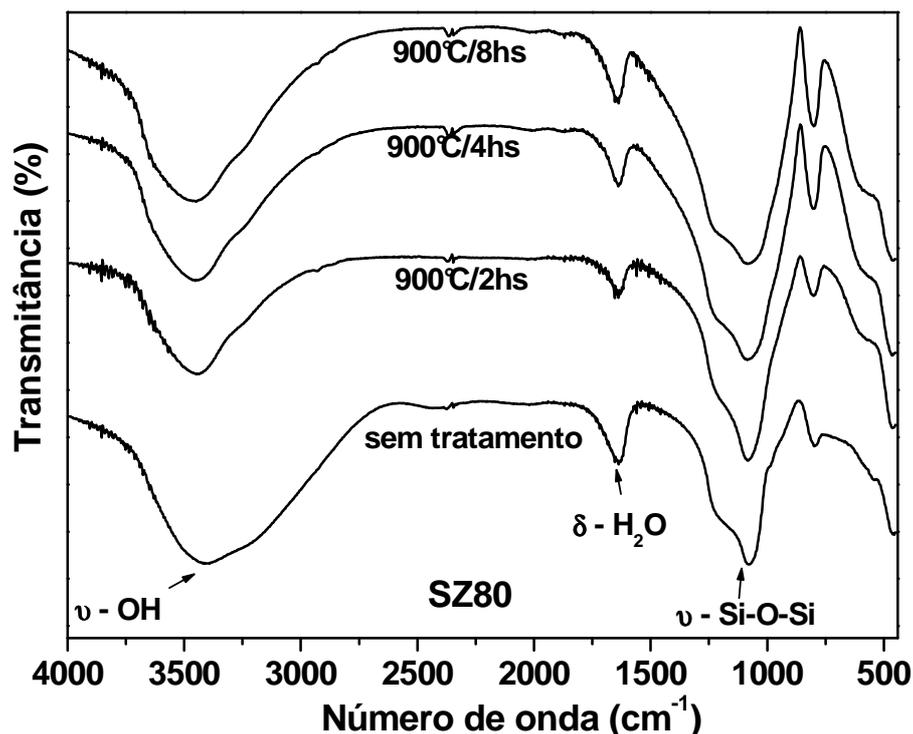


Figura 54: Espectros de FTIR das amostras SZ80, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho, obtidos para as amostras tratadas em diferentes temperaturas são apresentados nas Figuras de 54 a 56. É possível observar a eliminação de osciladores OH bem como moléculas de água nestes materiais devido a uma diminuição na intensidade das duas bandas localizadas em 3433 e 1643 cm⁻¹ seqüencialmente aos tratamentos térmicos realizados [31], indicando a ocorrência de um processo de densificação nos xerogéis.

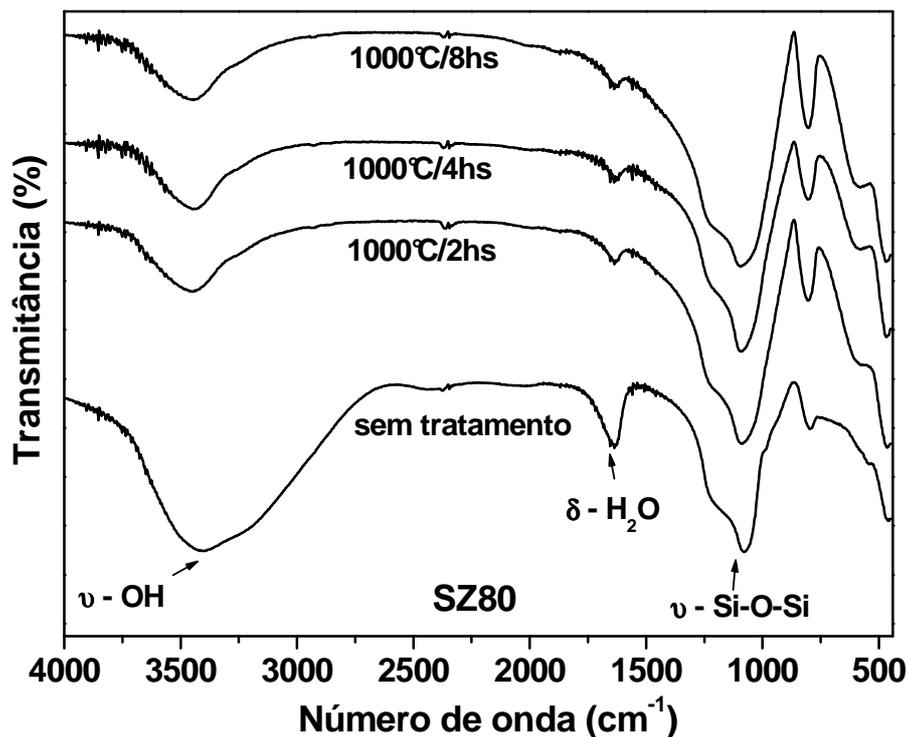


Figura 55: Espectros de FTIR das amostras SZ80, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.

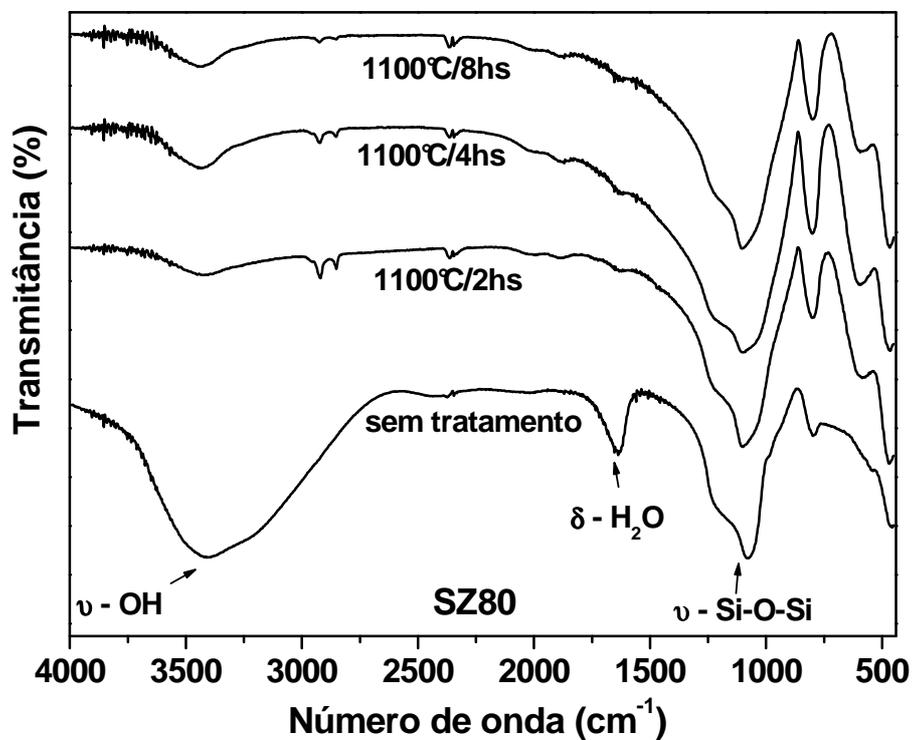


Figura 56: Espectros de FTIR das amostras SZ80, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) das amostras SZ80 tratadas 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas. Os difratogramas obtidos são apresentados nas Figuras de 57 a 59. A formação de óxido de zircônio tetragonal neste sistema já é claramente evidenciado na amostra tratada a 900°C por 2 horas. Como nos sistemas anteriores, à medida que aumentados à temperatura ou o tempo de tratamento, ocorre um aumento da fase cristalina em relação à fase amorfa. Fica evidente a ocorrência de um estreitamento nos picos de difração com o aumento da temperatura, indicando um aumento no tamanho de cristalito. A dependência da cristalização com a composição fica muito evidente analisando a Figura 60.

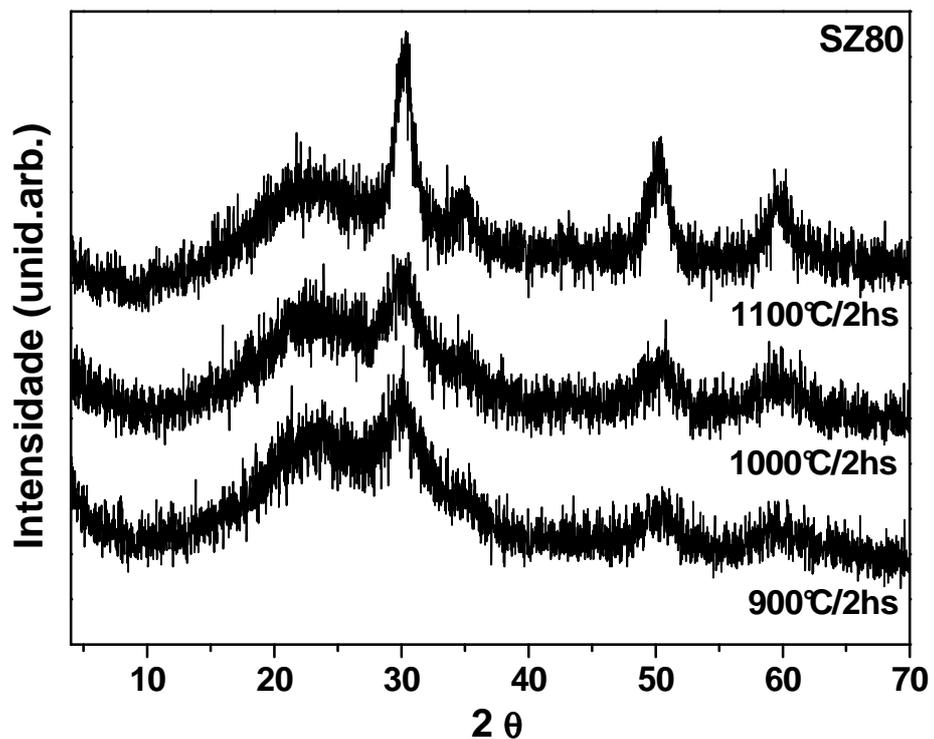


Figura 57: Difratogramas das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.

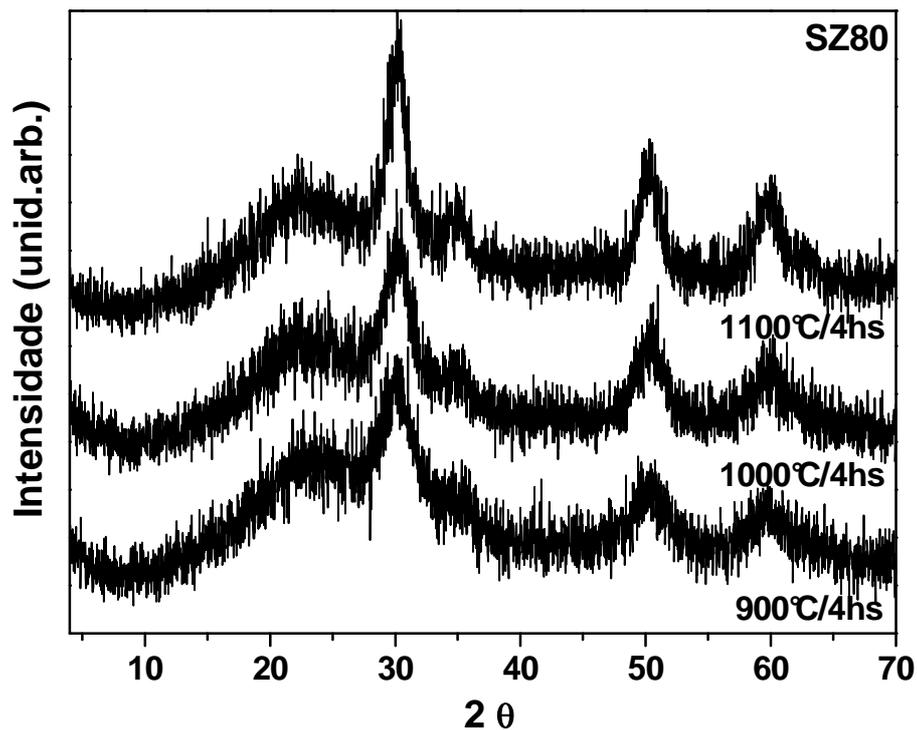


Figura 58: Difratogramas de raios X das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.

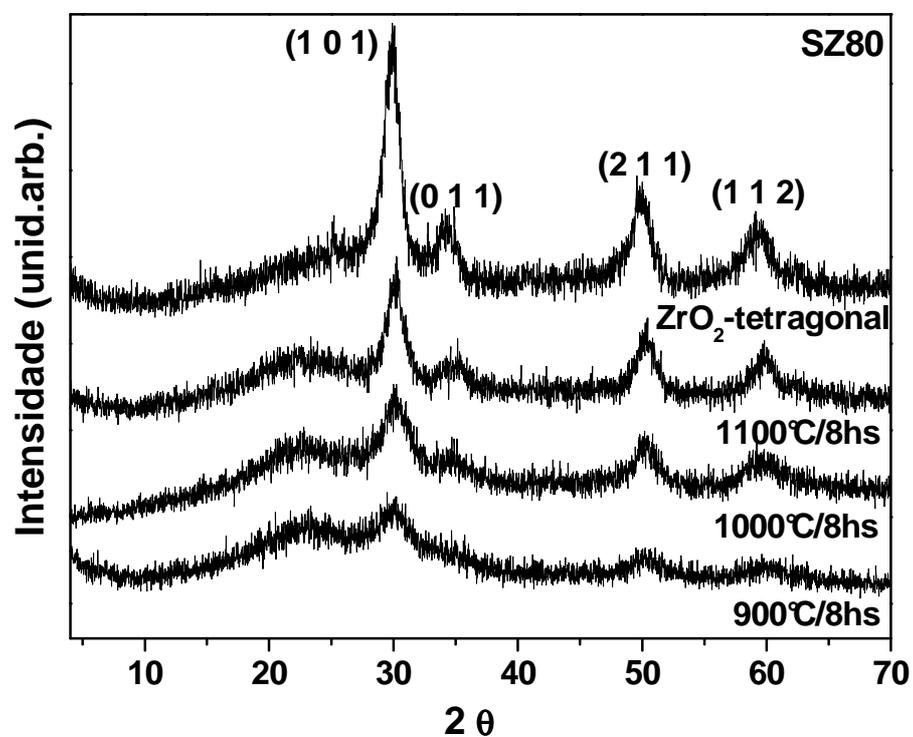


Figura 59: Difratogramas de raios X das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO_2 tetragonal.

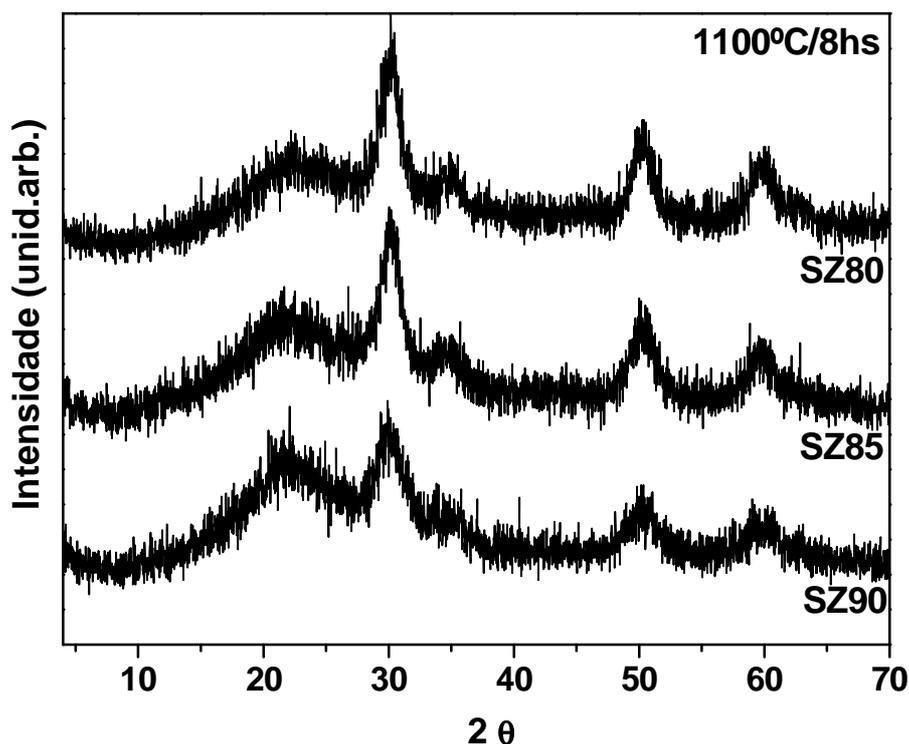
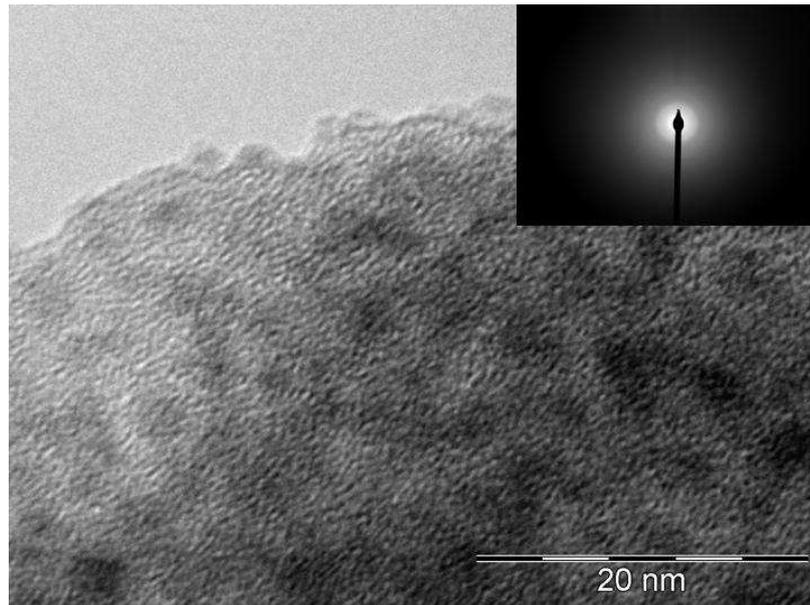


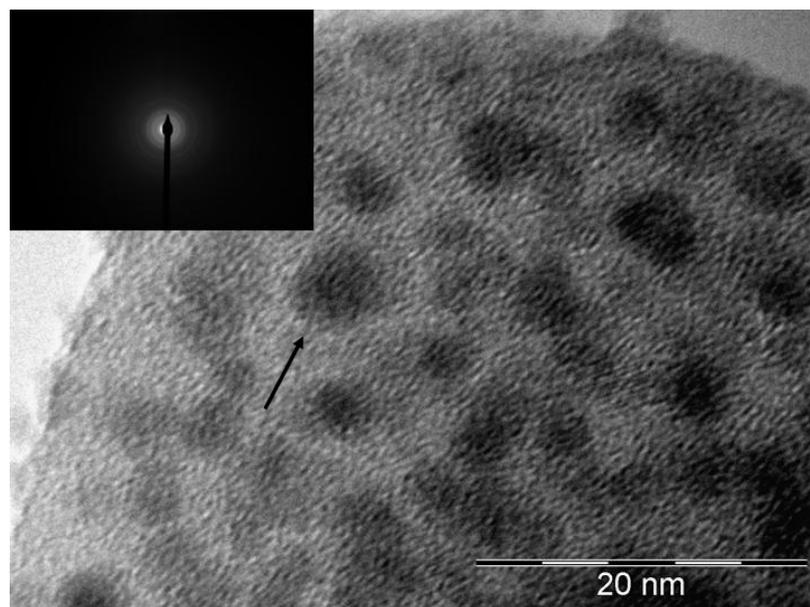
Figura 60: Difratogramas de raios X das amostras SZ90, SZ85 e SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 1100°C por 8 horas.

A Figura 60 apresenta os difratogramas das amostras SZ90, SZ85 e SZ80 tratadas a 1100°C por 8 horas. Resultados anteriores de DRX foram avaliados em função da variação da temperatura de tratamento, onde foi observada uma melhor cristalinidade das amostras com o aumento da temperatura. Observa-se pela Figura 60 que as amostras tratadas a $1100^\circ\text{C}/8\text{hs}$, com maiores concentrações de óxido de zircônio apresenta maior fase cristalina em relação à fase amorfa. Ocorre ainda aumento do cristalito com a composição, resultado este evidenciado por um estreitamento nos picos de difração. Portanto, concluíamos que junto com a temperatura de tratamento, a concentração de ZrO_2 leva as modificações estruturais.

A Figura 61 apresenta as fotomicrografias da amostra SZ80 tratada a 900 e 1100°C por 8 horas. Os resultados obtidos corroboram com a descrição estrutural já apresentada. Pode ser observadas uma melhor separação de fases e a formação de nanopartículas de ZrO_2 maiores nas amostras tratadas a temperatura de 1100°C .



(a)



(b)

Figura 61: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ80 tratada a 900°C/8h, (b)SZ80 tratada a 1100°C/8h, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

Para a amostra tratada a 900°C/8hs o tamanho médio de partícula foi de 3,4 nm, e 4,1 nm para a amostra tratada a 1100°C/8hs. Com os resultados obtidos foram construídos histogramas que estão apresentados na Figura 62 e 63.

As Figuras 62 e 63 apresentam os histogramas da distribuição média do tamanho de partículas de ZrO_2 nas amostras tratadas a 900 e 1100°C durante 8 horas. Para a amostra SZ80 tratada a 900°C/8h, a família com a maior frequência possui tamanhos de aproximadamente 3,6, já a mesma amostra tratada a 1100°C/8 apresentou tamanho de partículas de aproximadamente 4,5 nm, mostrando o efeito da temperatura no tamanho das partículas.

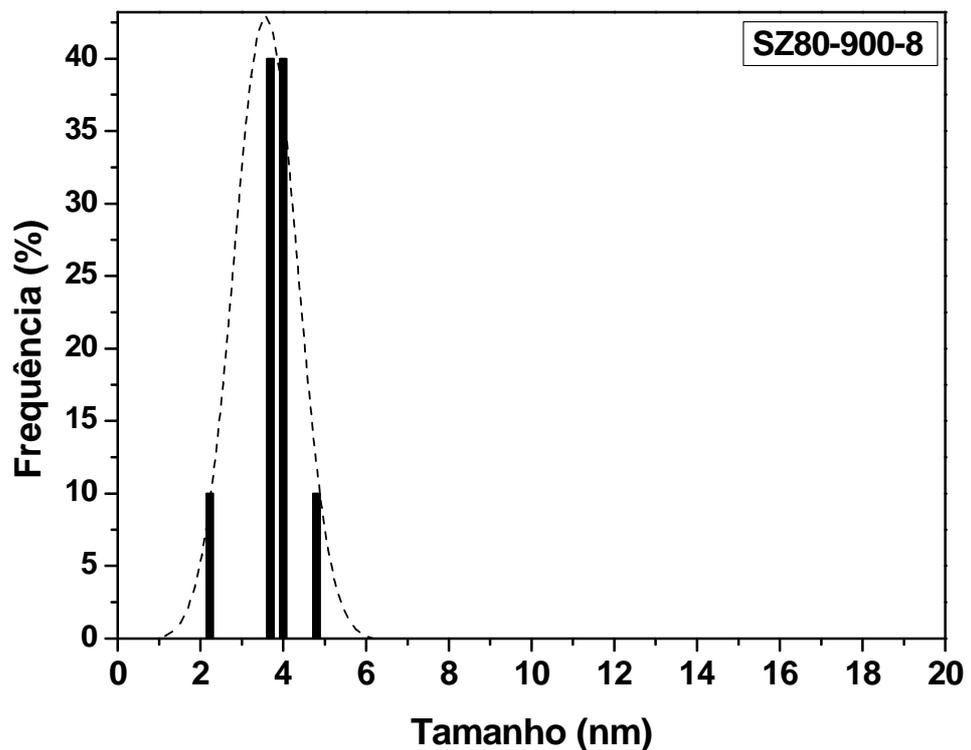


Figura 62: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ80 tratada 900°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

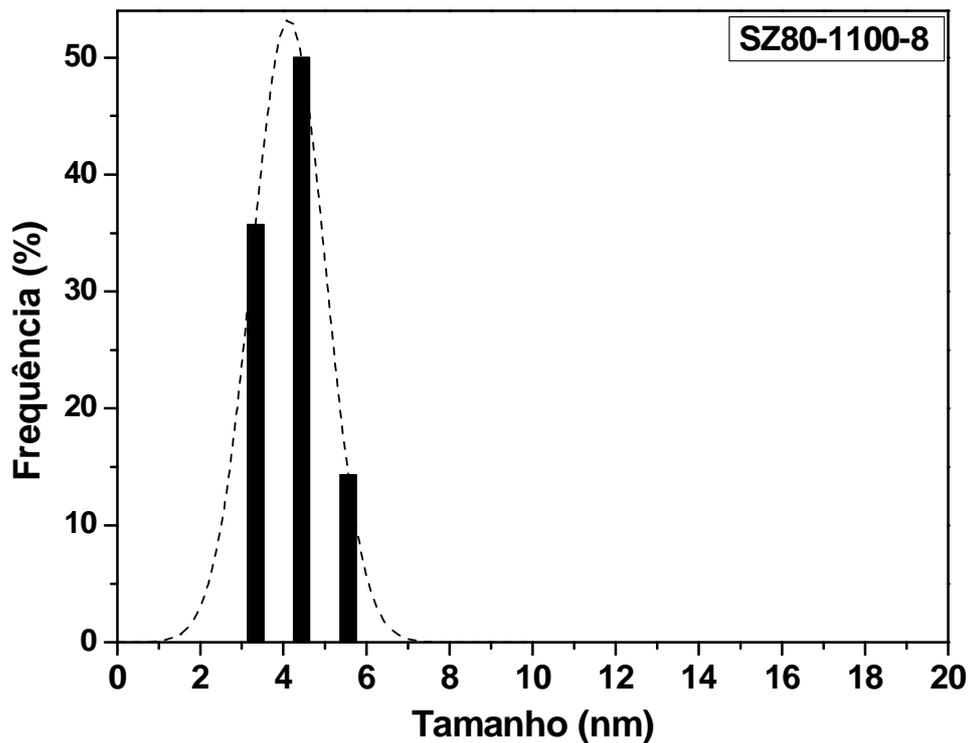


Figura 63: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ80 tratada $1100^\circ C / 8$ h dopada com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

A Figura 64 apresenta os espectros Raman das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e $1100^\circ C$ durante 2 e 8 horas. Para cada material tratado em diferentes temperaturas e tempo de tratamento, foram coletados espectros em diferentes regiões da mesma amostra. Os espectros obtidos apresentam a modificação da estrutura em função dos parâmetros descritos.

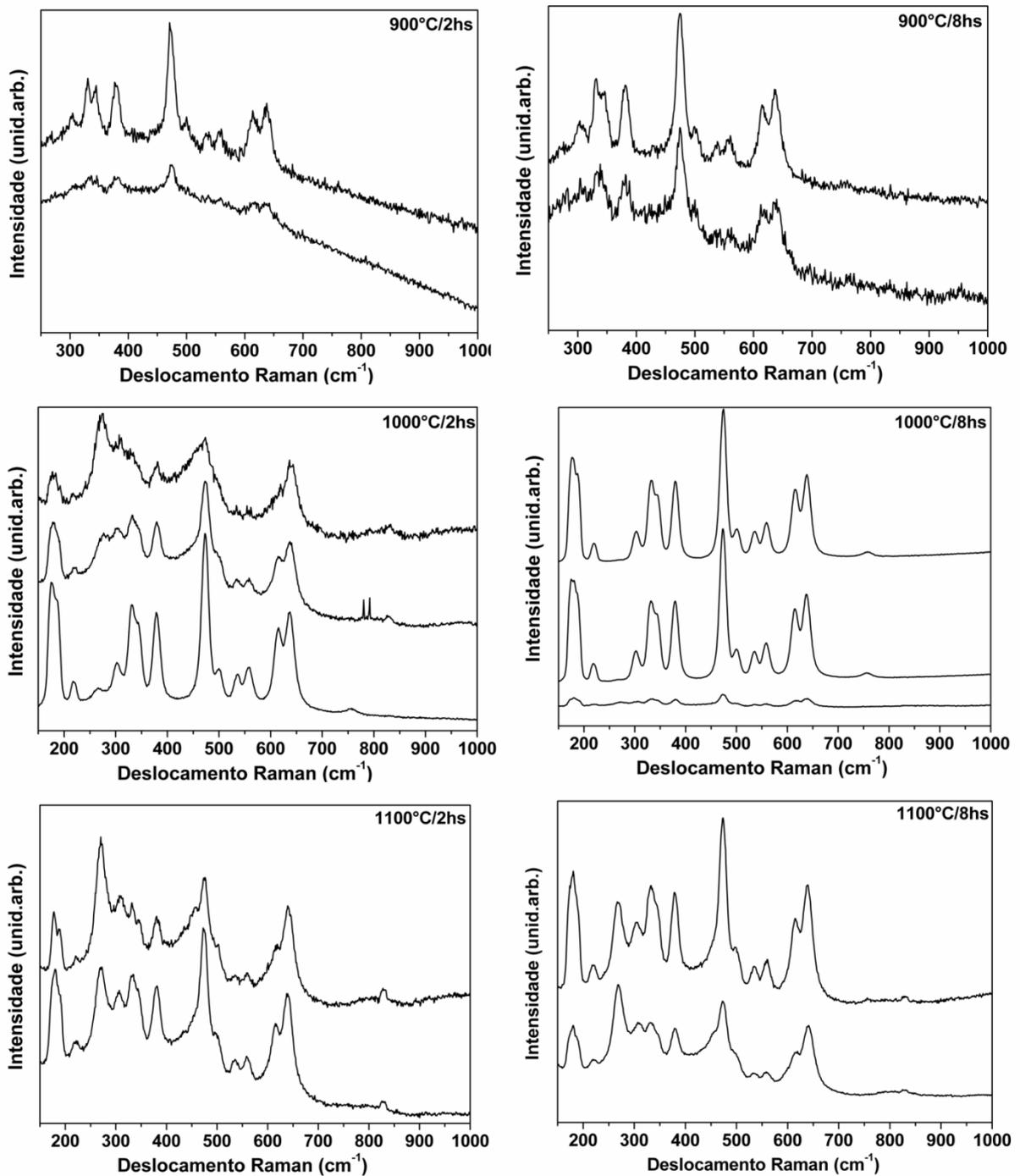


Figura 64: Espectro Raman das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Diferente dos resultados obtidos nas amostras anteriores (SZ90 e SZ85) os espectros coletados em diferentes regiões das mesmas amostras, não apresentam a mesma homogeneidade anteriormente observada para as amostras com menor concentração de ZrO_2 . Este resultado é evidenciado pela diferença na cristalinidade

dos espectros coletados em regiões distintas das mesmas amostras, resultando em uma maior segregação de fases entre a sílica e a zircônia.

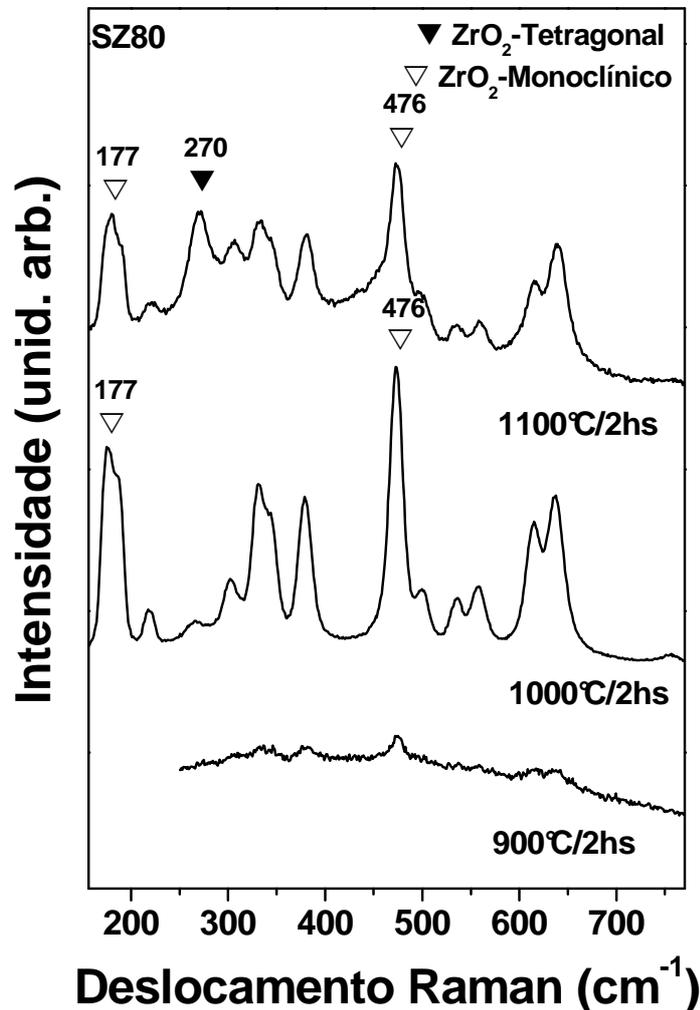


Figura 65: Espectro Raman das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

Como apresentado anteriormente pelos resultados de DRX, independentemente dos tratamentos térmicos realizados, a fase cristalina de óxido de zircônio obtida foi a tetragonal. No entanto, quando analisamos os espectros Raman, Figuras 64, 65 e 66, podemos observar bandas que são atribuídas à fase monoclinica. De acordo com [40], as principais bandas atribuídas a essa fase são localizadas em 177, 192, 335, 347, 382, 476 (intensa) 617 e 638 cm^{-1} .

Portanto podemos concluir que a partir da concentração de 20% em mol de ZrO_2 , foi possível obter um sistema densificado com mistura de fases tetragonal-monoclinica de zircônia. Este resultado também é evidenciado pela região em

destaque na Figura 66. Esta região é um pouco alargada devido às contribuições de cada pico atribuído às fases de ZrO_2 tetragonal e monoclínico estarem em regiões muito próximas no espectro.

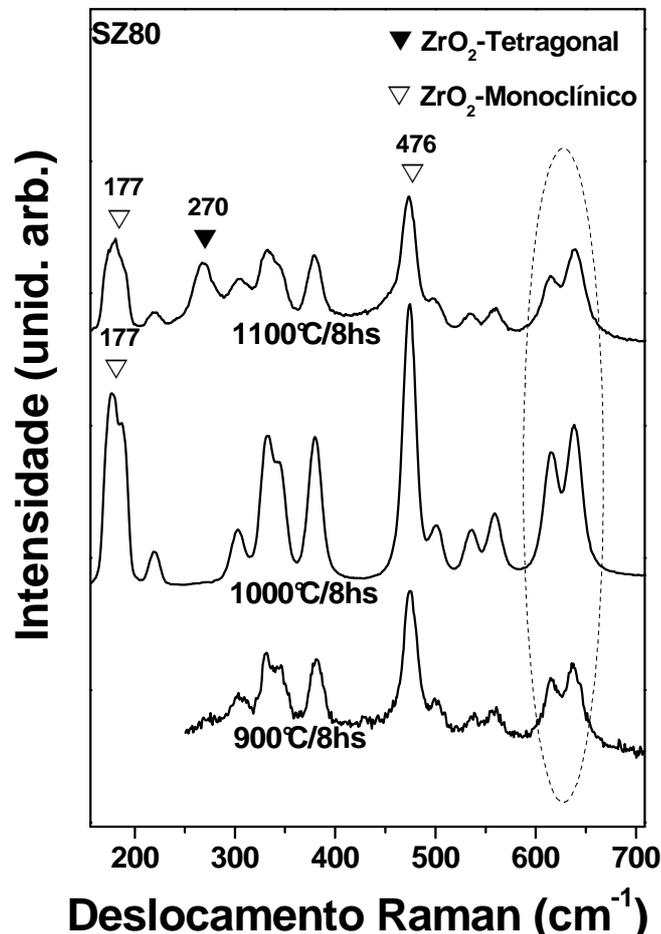


Figura 66: Espectro Raman das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

As Figuras de 67 a 69 apresentam os espectros de emissão de európio com excitação em 394 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas 900, 1000 e 1100°C por 2, 4 e 8 horas respectivamente.

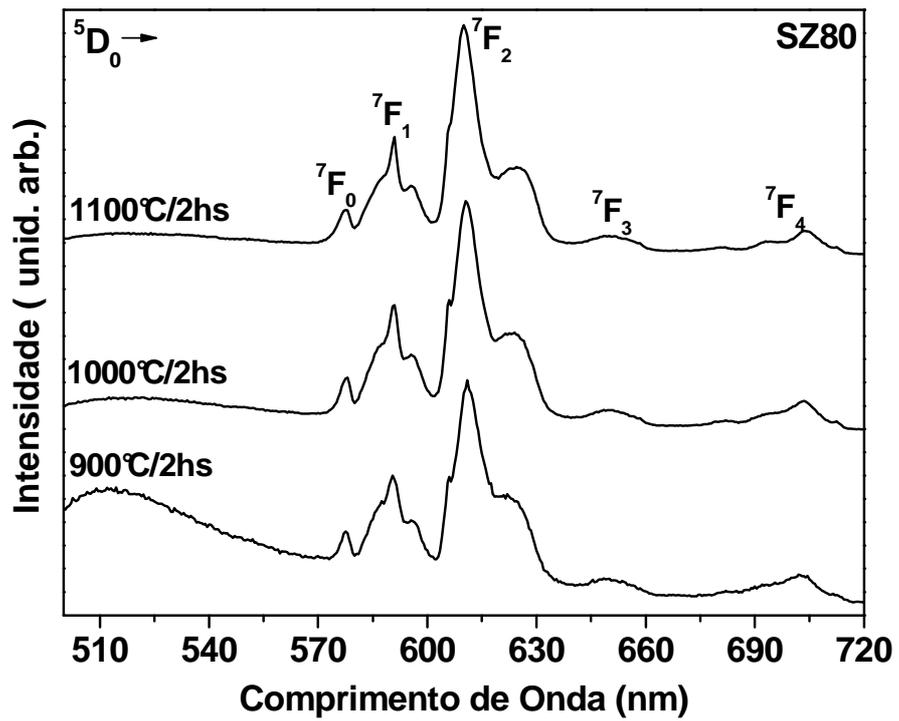


Figura 67: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

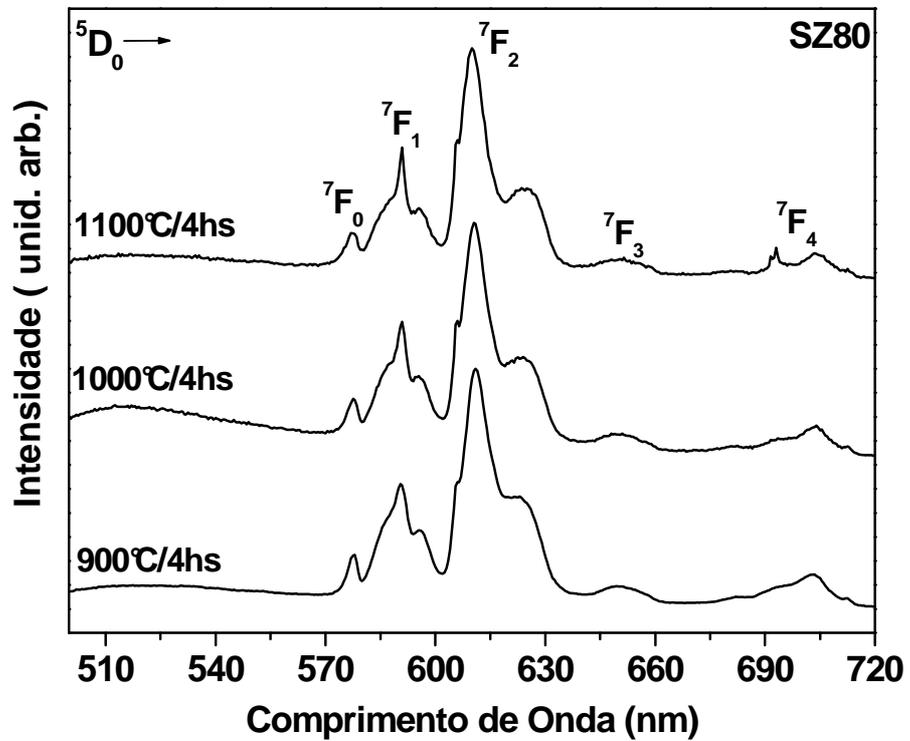


Figura 68: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.

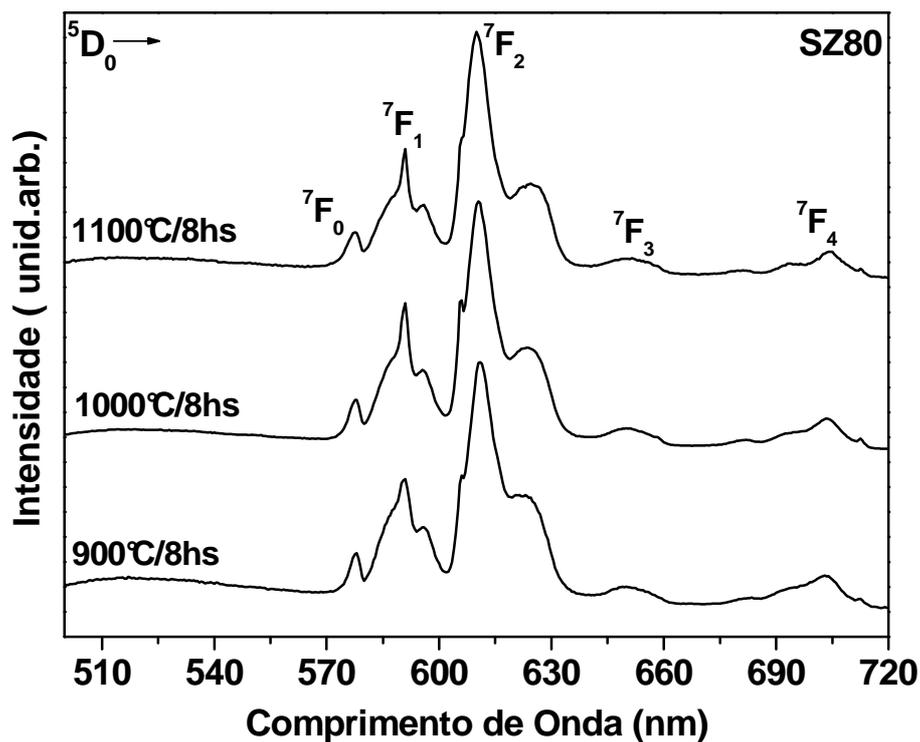


Figura 69: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ80 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Os resultados obtidos são análogos aos resultados observados para as amostras SZ90 e SZ85 os quais são discutidos na seção IV.1. É importante ressaltar que os resultados são semelhantes, mas a concentração de óxido de zircônio contribui para um aumento na cristalização do sistema. Portanto, as transições do íon Eu^{3+} nas amostras SZ80 são semelhantes às aquelas apresentadas para as amostras SZ90 e SZ85 quando tratadas em temperaturas mais elevadas (1000 e 1100°C). Neste sistema SZ80, nas amostras tratadas a 1000 e 1100°C, a contribuição do componente Stark estreito que aparece em 590 nm, é ainda maior. Nota-se claramente que este componente bem como as mudanças na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é dependente do aparecimento dos nanocristais de óxido de zircônio.

Foram realizadas medidas de decaimento do estado excitado para o íon Eu^{3+} com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de európio e tratadas por 900, 1000 e 1100°C por 2 e 8 horas. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

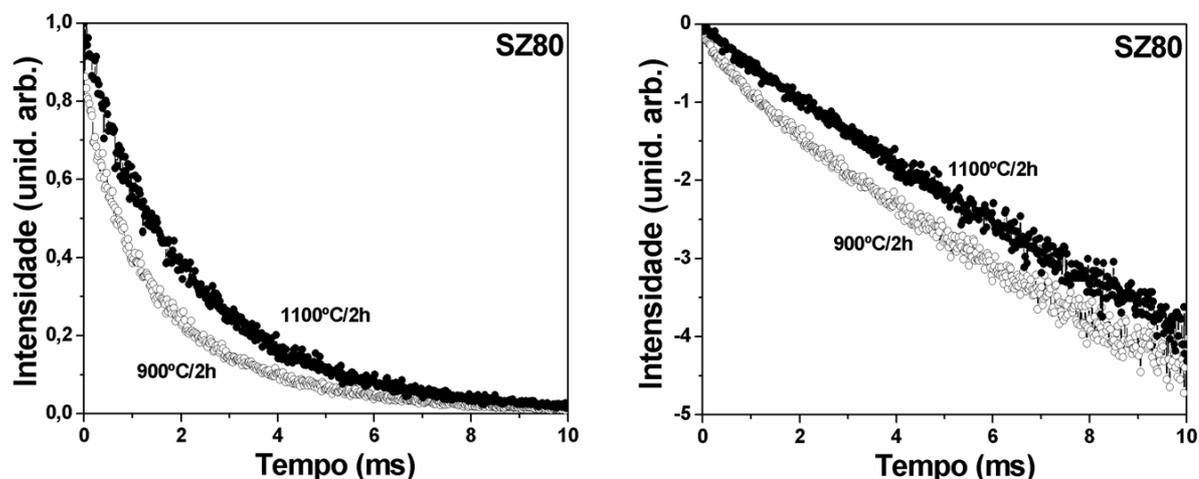


Figura 70: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado 5D_0) das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.

A Figura 70 apresenta as curvas de decaimento do estado excitado do íon Eu^{3+} para as amostras tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.

Tabela 7: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico (°C/hs)	Tempo De Vida (ms) τ_1	Tempo De Vida (ms) τ_2	Tempo De Vida (ms) $\tau_{1/e}$
SZ80	900°C/2hs	1,5	2,5	1,3
SZ80	900°C/8hs	1,5	2,4	1,4
SZ80	1000°C/2hs	1,5	2,5	1,5
SZ80	1000°C/8hs	1,7	2,5	1,6
SZ80	1100°C/2hs	2,1	2,6	2,2
SZ80	1100°C/8hs	2,2	2,6	2,3

Os resultados obtidos acompanham os observados nas amostras anteriormente estudadas onde há um aumento no tempo de vida à medida que aumentamos a temperatura e tempo de tratamento térmico indicando uma

diminuição de sítios de európio no sistema SiO₂-ZrO₂. As amostras apresentaram um tempo de vida mais curto de 1,5 e um tempo mais longo de 2,4 - 2,6 ms.

Medidas de fotoluminescência de íons Er³⁺ foram realizadas na região de 1550 nm. As Figuras 71 e 72 apresentam os espectros de emissão de íons érbios excitados em 488 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de íons Er³⁺ e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

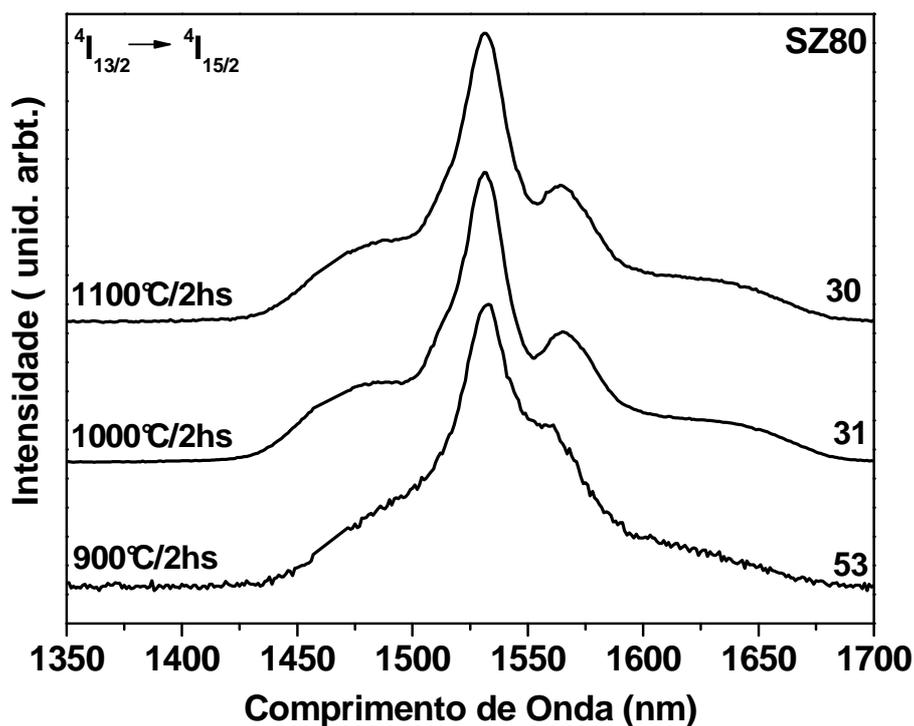


Figura 71: Espectro de fotoluminescência para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er³⁺ com excitação em 488 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er³⁺ e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

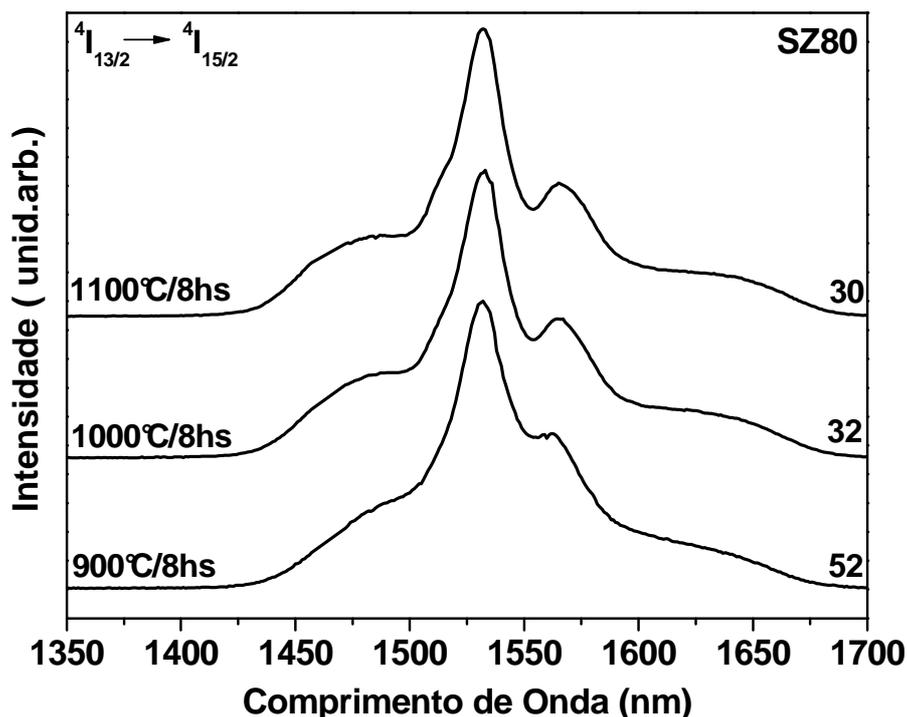


Figura 72: Espectro de fotoluminescência para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Através das Figuras 71 e 72 observa-se que todos os espectros exibem um máximo de emissão principal em aproximadamente 1,53 μm e um ombro em aproximadamente 1,56 μm . Para a amostra SZ80-900°C-2h observa-se uma largura de 53 nm. Nota-se uma diminuição quando comparada com as amostras SZ90-900°C-2h e SZ85-900°C-2h. Esta diminuição de 58 para 53 nm pode ser um indício de presença de íons lantanídeos em um número menor de sítios de simetria e/ou presença parcial em sítio cristalino. Esse valor de 53 nm foi reduzido posteriormente para 32 e 30 nm quando tratados a 1000 e 1100 °C. À medida que os tratamentos térmicos foram realizados, foi então observada uma diminuição na largura a meia altura da emissão $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$.

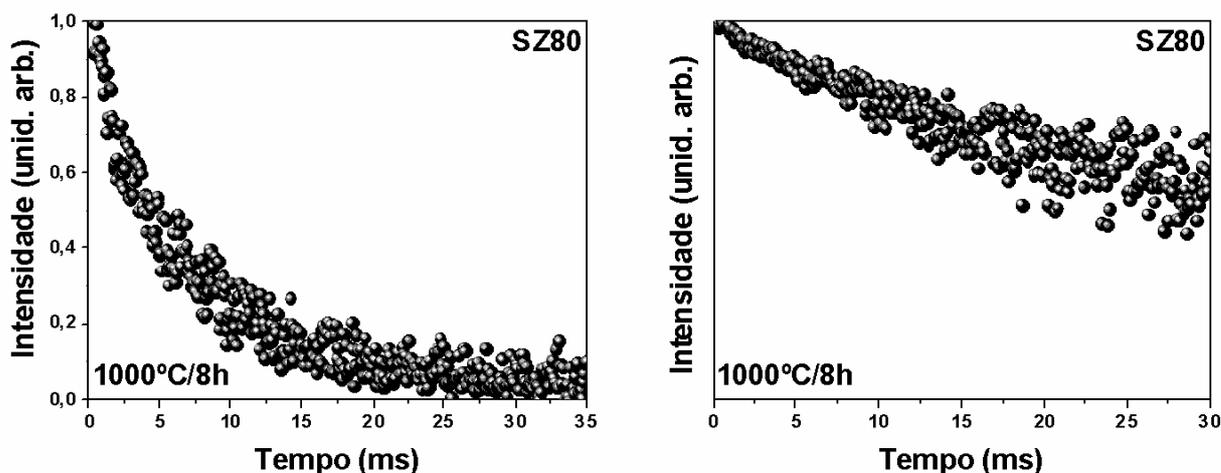


Figura 73: Curvas do tempo de vida de luminescência das amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a 1000°C durante 8 horas.

Medidas de decaimento do estado excitado $^4I_{13/2}$ foram feitas e o valor do tempo de vida para as amostras SZ80 tratadas a 900 , 1000 e 1100°C por 8 horas, estão apresentados na Tabela 8. A Figura 73 exhibe a curva de decaimento para a amostra SZ80- $1000^\circ\text{C}/8\text{hs}$.

Foram calculados usando uma exponencial de segunda ordem e tempo de vida $1/e$. Pode se observar que um tempo de vida mais curto tem sido observado em todas as amostras. Foi calculado também o tempo de vida representado quando a intensidade decai de $1/e$, $\tau_{1/e}$. Os resultados obtidos são análogos aos observados para as amostras SZ90 e SZ85, indicando um aumento no tempo de vida, $\tau_{1/e}$, devido o aumento nas temperaturas de tratamento. A presença de osciladores OH, como pode ser visto nos espectros de absorção na região do infravermelho, leva a decaimento não-radiativo e supressão da luminescência por relaxação não radiativa via multifônons.

Desta forma podemos notar a presença de sítios de íons lantanídeos com um tempo de vida mais curto. Já o tempo de vida mais longo é típico de íons Er^{3+} em silicato ou sílica. Foi observado para o sistema $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{ZrO}_2$ dopado com 0,3 % de Er^{3+} na forma de filmes finos um tempo de vida de 8,0 ms, análogo ao tempo de vida mais longo aqui observado para a amostra com tratamento a mais alta temperatura.

Tabela 8: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ80 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000+ e 1100°C durante 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico (°C/hs)	Tempo De Vida τ_1 ----- τ_2	Tempo De Vida $\tau_{1/e}$
SZ80	900°C/8hs	1,4-----6,5	4,8
SZ80	1000°C/8hs	1,3-----7,5	6,0
SZ80	1100°C/8hs	1,7-----8,0	6,0

IV. 4 - Amostras SZ75

Foram realizadas análises de FTIR a fim de estudar o processo de densificação dos materiais para cada condição de tratamento térmico. Os espectros de FTIR da amostra SZ75 sem tratamento e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas são apresentadas nas Figuras de 74 a 76.

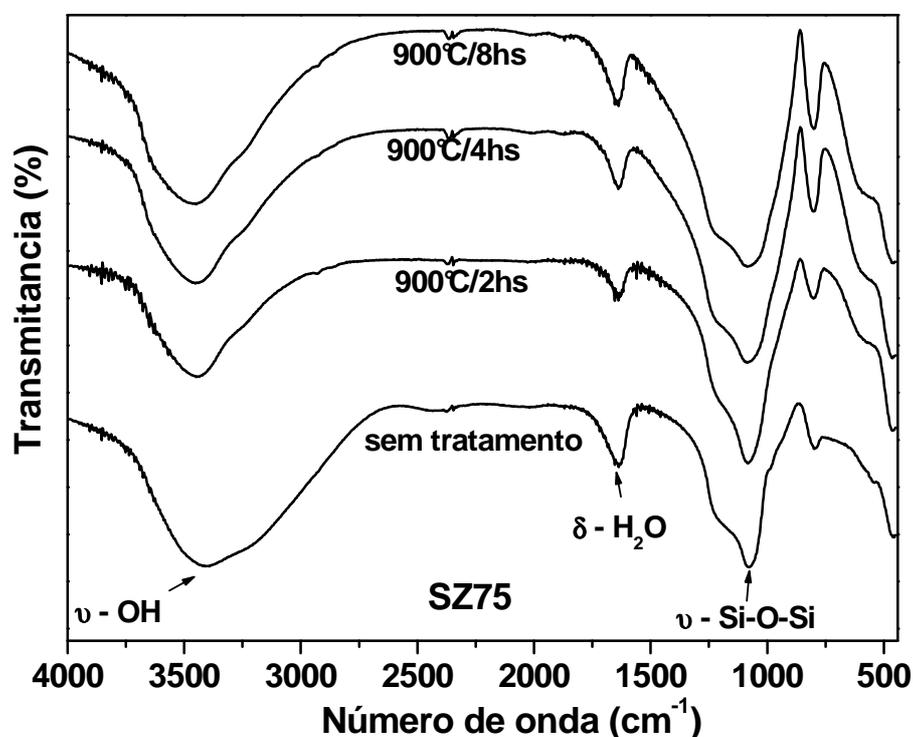


Figura 74: Espectros de FTIR das amostras SZ75, sem tratamento térmico e tratadas a 900°C por 2, 4 e 8 horas.

Os resultados observados pelos espectros de FTIR de todas as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 são análogos, evidenciando uma diminuição na intensidade das duas bandas localizadas em 3433 e 1643 cm^{-1} seqüencialmente aos tratamentos térmicos realizados, devido a perda de grupos $-\text{OH}$ e/ou moléculas de água de hidratação presentes nos materiais remanescentes dos precursores utilizados. Estes resultados são independentes da concentração de zircônia utilizadas nas amostras.

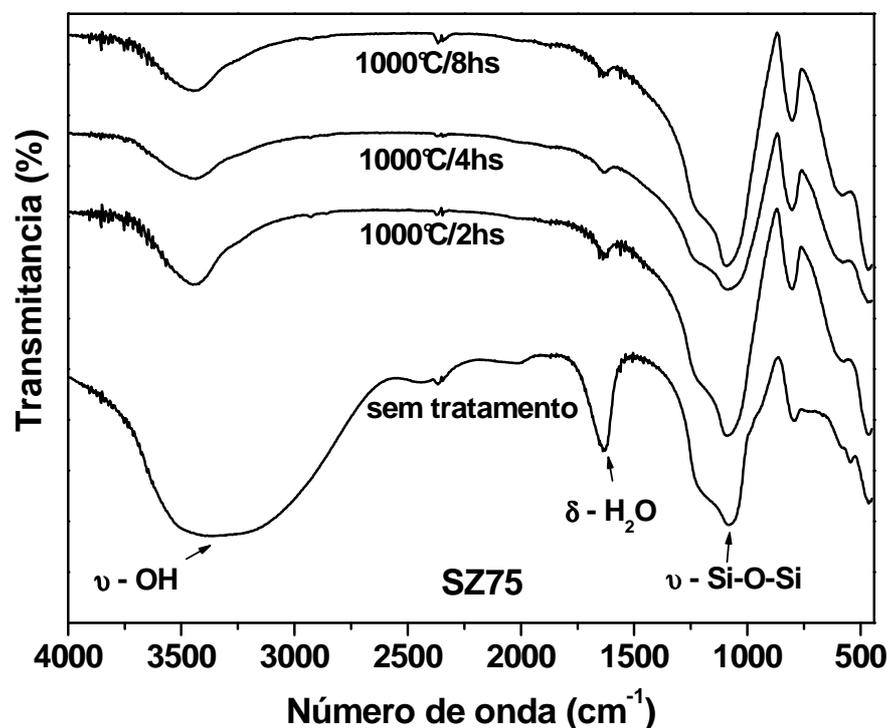


Figura 75: Espectros de FTIR das amostras SZ75, sem tratamento térmico e tratadas a 1000°C por 2, 4 e 8 horas.

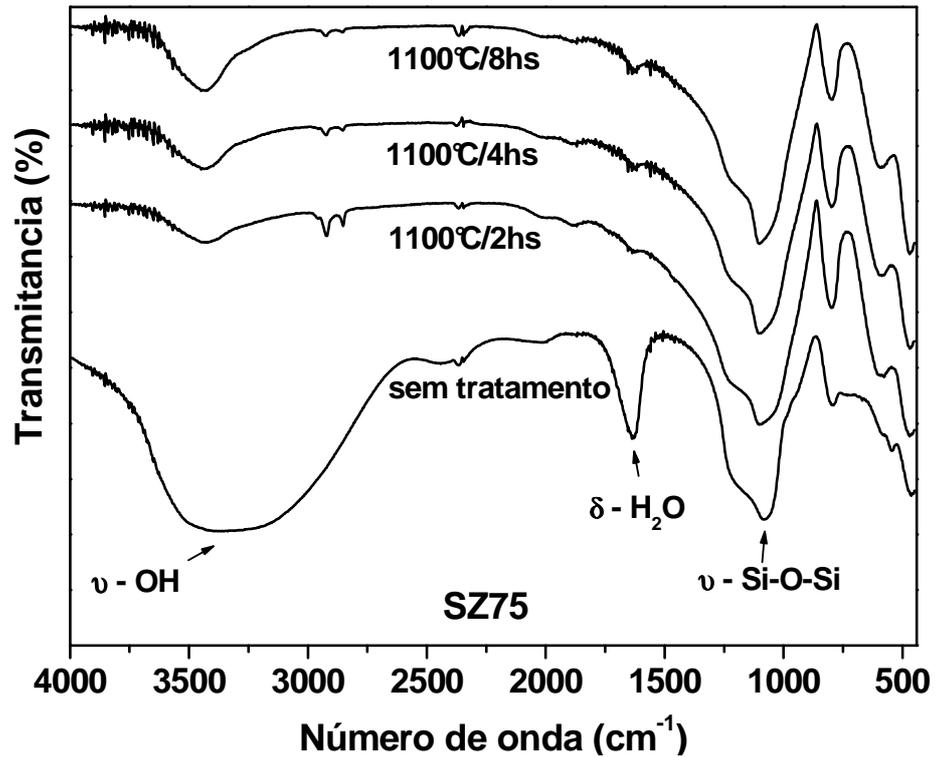


Figura 76: Espectros de FTIR das amostras SZ75, sem tratamento térmico e tratadas a 1100°C por 2, 4 e 8 horas.

Foram realizadas medidas de DRX afim e obter informações estruturais do sistema SiO₂-ZrO₂, as Figuras de 77 a 79 apresentam os difratogramas das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas.

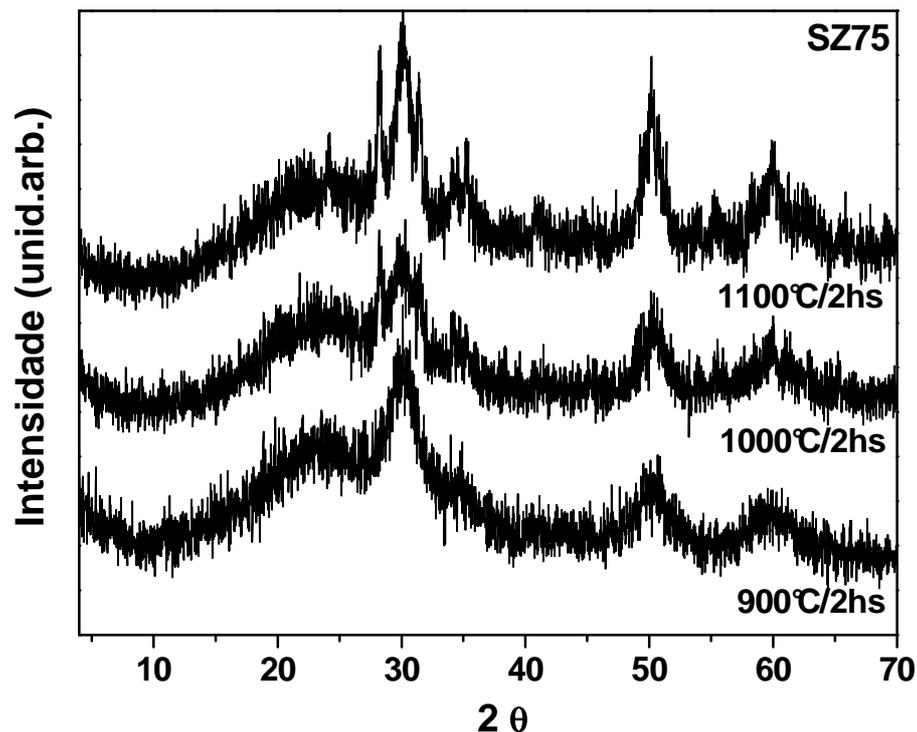


Figura 77: Difratogramas de raios X das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 horas.

As amostras SZ75 tratadas durante 2 e 4 horas apresentam resultados semelhantes as amostras SZ90, SZ85 e SZ80. À medida que aumentamos o tempo e temperatura de tratamento térmico é possível observar o aumento na cristalinidade do sistema, ocorrendo a formação da fase tetragonal do ZrO_2 . Como discutido na seção IV.3, a concentração de ZrO_2 também interfere no processo de cristalização, portanto as amostras SZ75 com os mesmos tratamentos térmicos apresentam uma cristalização mais evidente, com maior formação de fase cristalina perante as outras amostras em relação à fase amorfa [38,50].

No entanto, um resultado interessante pode ser observado na Figura 79, onde as amostras foram tratadas por 8 horas.

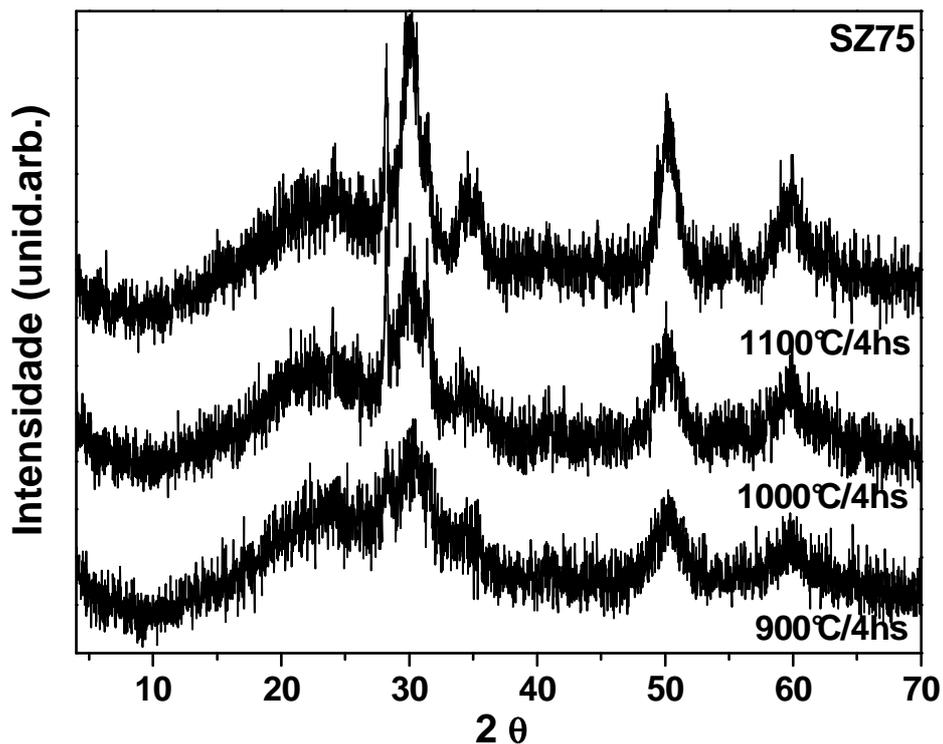


Figura 78: Difratogramas de raios X das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺, tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 4 horas.

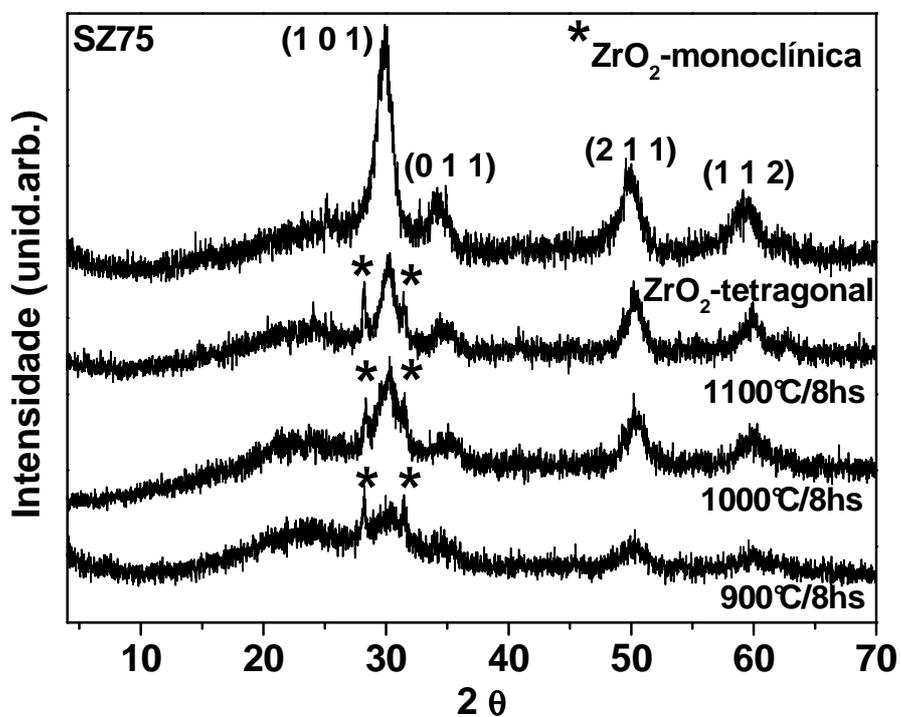


Figura 79: Difratogramas de raios X das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺, tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 8 horas e do padrão de ZrO₂ tetragonal.

A Figura 79 apresenta as amostras SZ75 tratadas por 8 horas e comparadas com um padrão de ZrO₂ tetragonal. Pelos difratogramas é possível observar picos de difração destacados com asterisco, picos este não presentes no padrão tetragonal. Os picos destacados com asterisco são característicos de uma nova fase de zircônia, a monoclinica [38,50]. Estes picos estão centrados em 28,40° e 31,40° que correspondem aos planos (-1,1,1) e (1,1,1) respectivamente.[20]

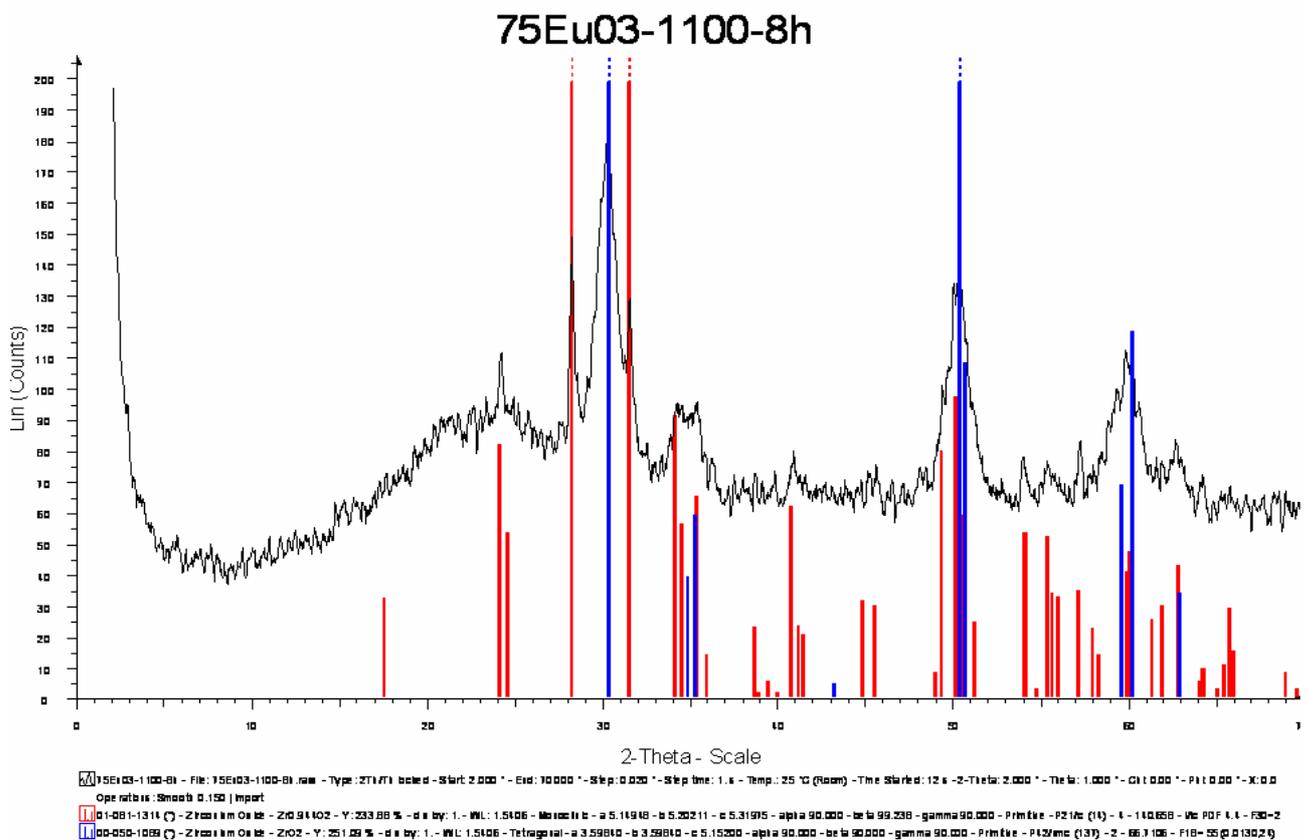
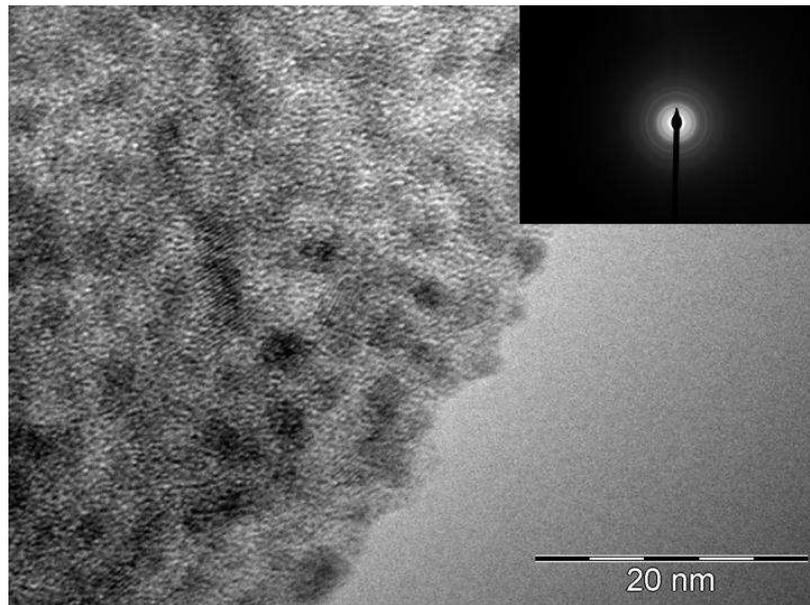


Figura 80: Difratogramas de raios X da amostra SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺, tratada a 1100°C por 8 horas.

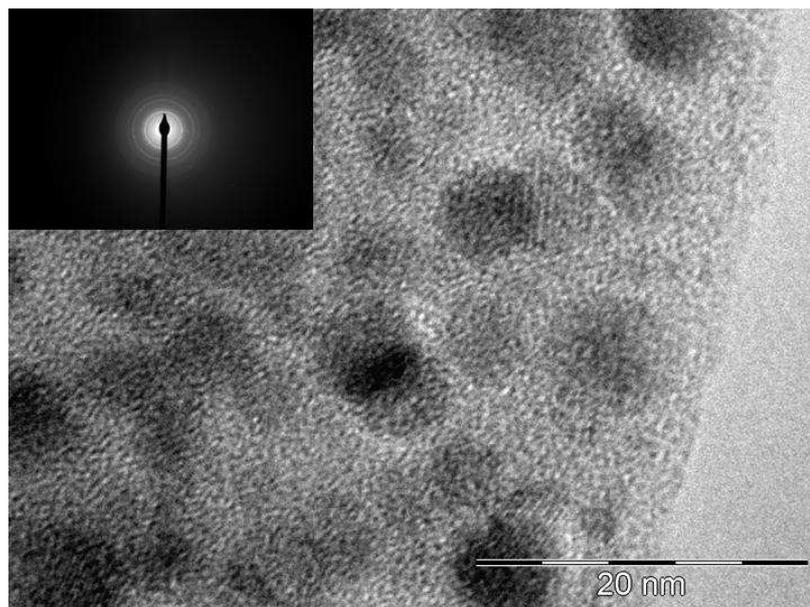
A Figura 80 apresenta o difratograma da amostra SZ75 tratada a 1100°C por 8 horas comparadas com os padrões de ZrO₂ tetragonal (AZUL) e monoclinica (VERMELHO). O padrão tetragonal está de acordo com a ficha da JCPDS N° 00-050-1089 onde $a = 3.50840$, $b = 3.59840$, $c = 5.15200$ e $\alpha = \beta = \gamma = 90.000$ [39] e o padrão monoclinico de acordo com a ficha da JCPDS N° 01-081-1314 onde $a = 5.14948$, $b = 5.20211$, $c = 5.31975$ e $\alpha = 90.000$, $\beta = 99.238$, $\gamma = 90.000$ [51]. Estes resultados

evidenciam uma mistura entre as fases tetragonal e a monoclínica no sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Na tentativa de estudar a evolução da cristalização em função da temperatura e da concentração de ZrO_2 e a possível formação de cristais de zircônia nos materiais apresentados nesse trabalho, análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas e são apresentadas na Figura 81.



(a)



(b)

Figura 81: Imagens de MET em pó das amostras: (a)SZ75 tratada a $900^\circ\text{C}/8\text{h}$, (b)SZ75 tratada a $1100^\circ\text{C}/8\text{h}$, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

A Figura 81 apresenta as imagens de MET das amostras SZ75 tratadas a 900 e 1100°C por 8 horas. Observa-se que à temperatura de 1100°C/8h, promove uma melhor separação de fase entre ZrO_2 cristalino e SiO_2 amorfo que as amostras tratadas a mais baixa temperatura. Nesta amostra foi possível observar a presença de nanopartículas e também dos planos cristalinos de óxido de zircônio dispersas em matriz amorfa de sílica.

A partir das fotomicrografias dessas amostras foi calculado o tamanho médio de partícula. Obtendo um valor médio de 3,6 nm para a amostra tratada a 900°C/8hs e um valor de 5,5 nm para a amostra tratada a 1100°C/8hs. Com base nestes cálculos foi construído um histograma da distribuição media do tamanho de partículas, o qual é apresentado nas Figuras 82 e 83.

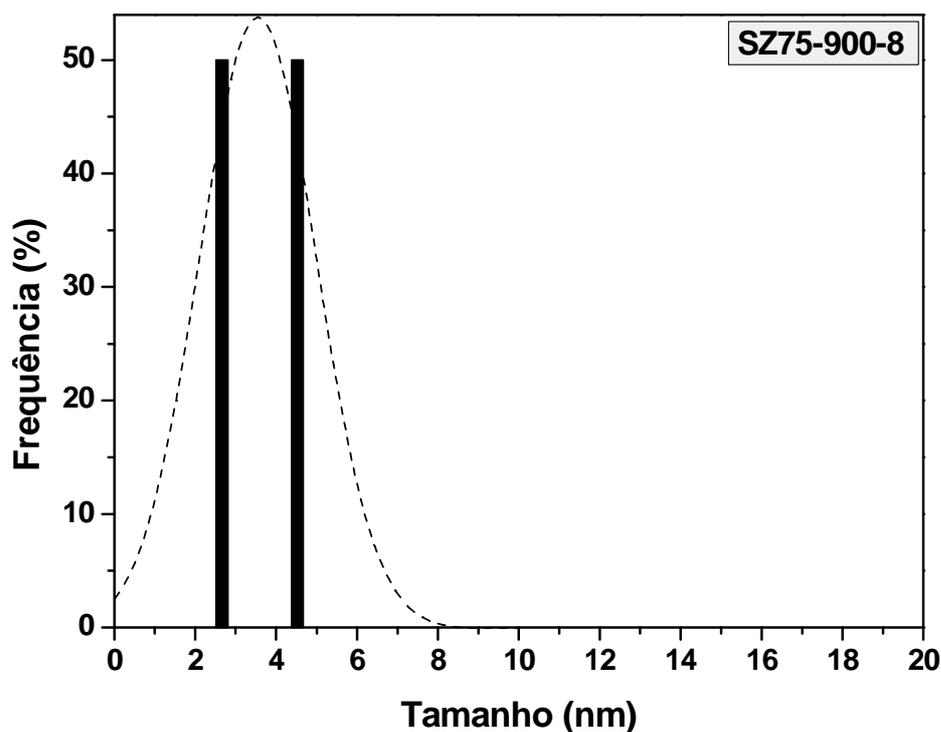


Figura 82: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ75 tratada 900°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{+3} .

As Figuras 82 e 83 mostram os histogramas da distribuição do tamanho de partícula para as amostras tratadas a 900 e 1100°C durante 8 horas. Para a amostra SZ75 tratada a 900°C/8h, a família de partículas com maior frequência possui dimensão de aproximadamente 2,5 e 4,5 nm e finalmente, para a amostra SZ75 tratada a 1100°C/8h, o grupo de partículas com maior frequência possui tamanhos

de aproximadamente 4,6 e 5,6 nm. Os valores do tamanho médio de partícula obtida para todas as amostras são coerentes com os resultados obtidos por outros autores na literatura no sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ via processo sol-gel [14].

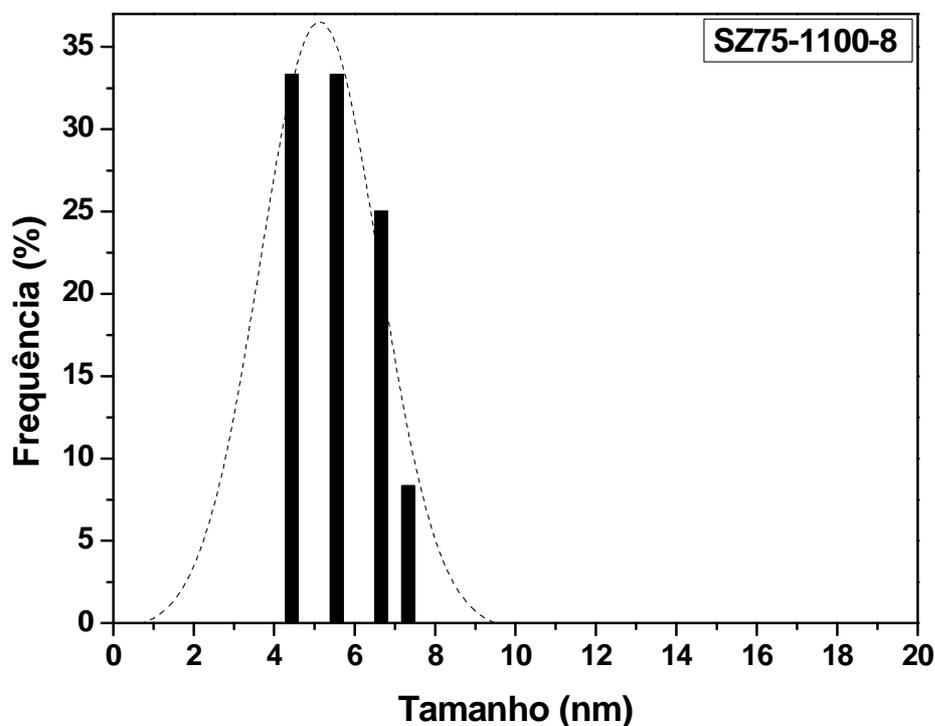


Figura 83: Histograma da distribuição do tamanho de partículas de ZrO_2 dispersa em matriz de sílica amorfa da amostra SZ75 tratada 1100°C / 8 h dopada com 0,3% em mol de Eu^{3+} .

A Tabela 9 mostra os valores do tamanho médio de partícula obtido para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 tratadas a 900 e 1100°C por 8 horas. Esses resultados comprovam que o aumento no tamanho de partículas é dependente da concentração de ZrO_2 e da temperatura de tratamento térmico. Estes resultados são comprovados pelos obtidos por difratometria de raios X. Esta distribuição se mostra muito fina, sendo possível o controle dessas nanopartículas pelo método de síntese e tratamentos realizados.

Tabela 9: Tabela com o tamanho de partícula para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ90 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900 e 1100°C durante 8 horas.

Tamanho de partícula (nm)				
Amostra	SZ90	SZ85	SZ80	SZ75
Temperatura				
900°C/8h	X	3,1	3,4	3,6
1100°C/8h	3,5	3,7	4,1	5,5

A Figura 84 representa os espectros Raman das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas. Cada amostra apresenta espectros coletados de diferentes regiões das mesmas amostras.

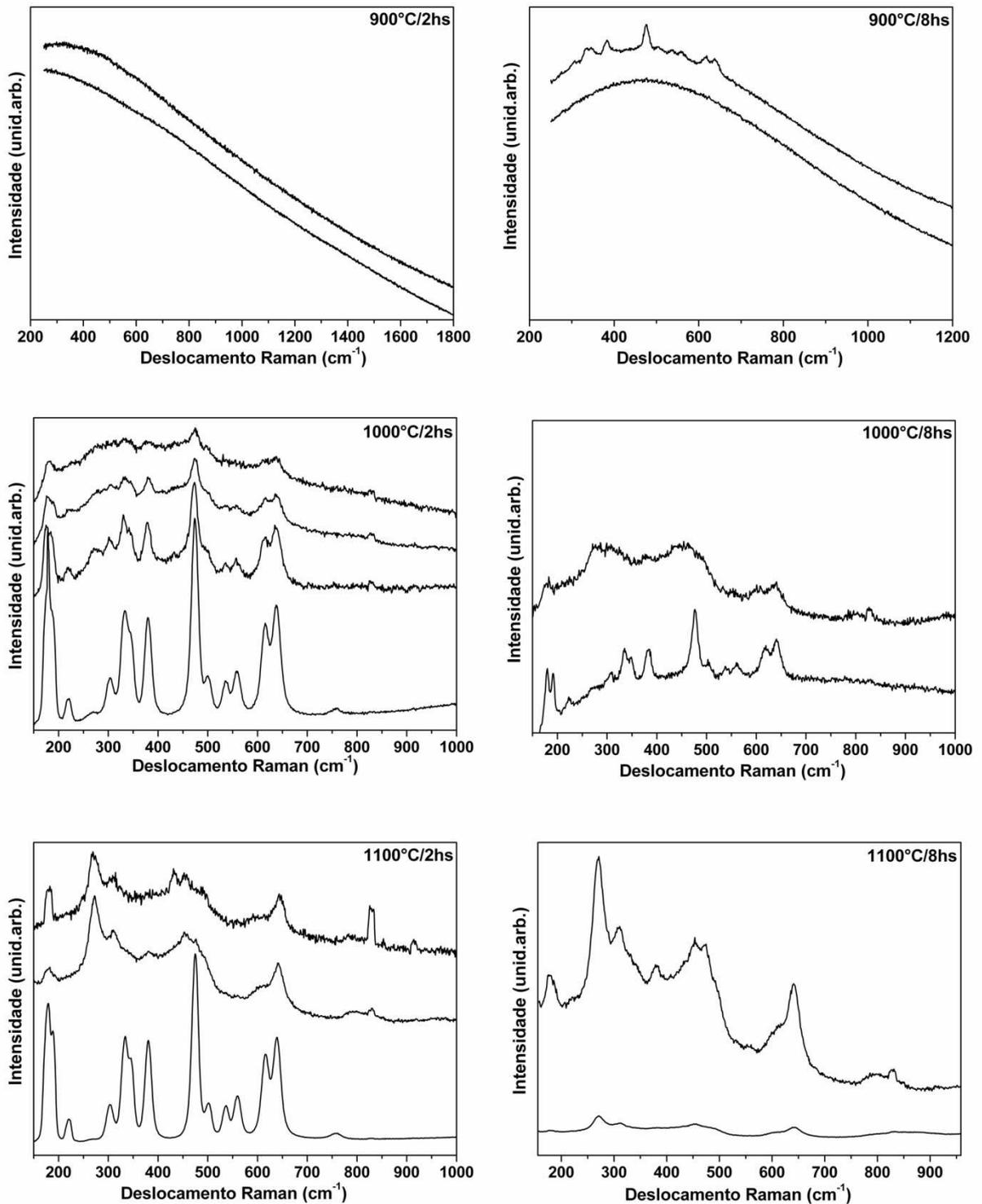


Figura 84: Espectro Raman das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Podemos observar pela Figura 84 uma grande diferença de cristalinidade nos espectros pertencentes às mesmas amostras. Este resultado indica amostras heterogêneas, apresentando uma maior segregação de fases entre a sílica e a zircônia e ainda regiões apresentando distintas fases cristalinas de óxido de zircônio. Este

efeito é mais evidente neste sistema, devido a sua maior concentração de óxido de zircônio (25% de ZrO_2).

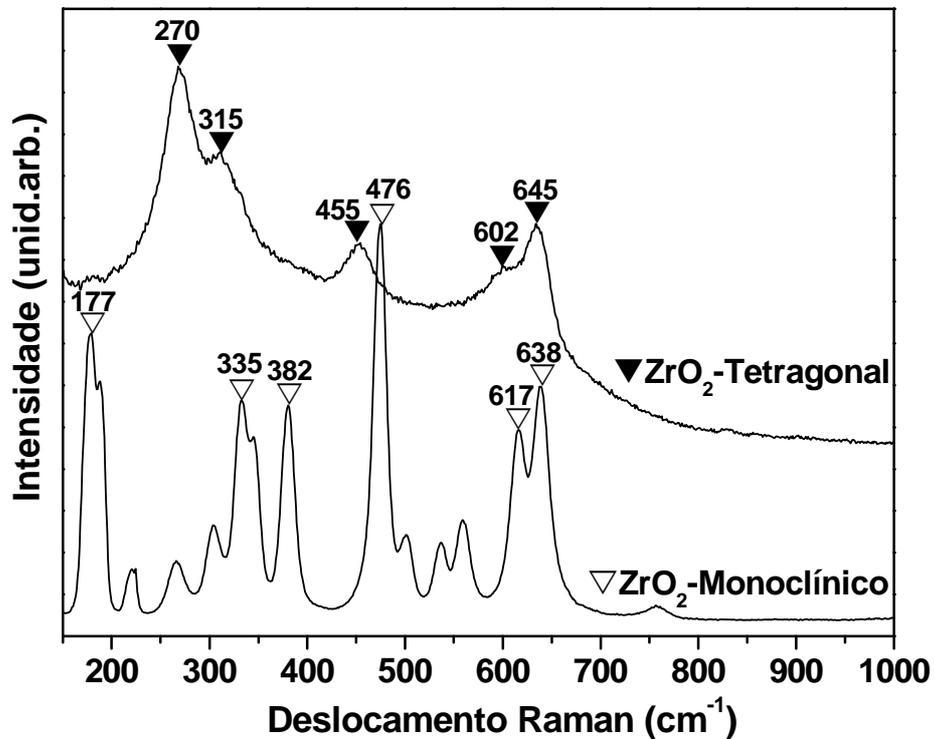


Figura 85: Espectro Raman dos padrões de zircônia tetragonal e monoclínica.

A Figura 85 apresenta os espectros Raman dos padrões de zircônia tetragonal e monoclínica, espectros esses que serão usados como referência para o estudo estrutural destes materiais. A fase tetragonal do zircônio da origem a bandas localizadas em 270, 315, 455, 602 e 645 cm^{-1} e a fase monoclínica a bandas localizadas em 192, 335, 347, 382, 476 (intensa) 617 e 638 cm^{-1} no espectro Raman [41].

As Figuras 86 e 87 representam as amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

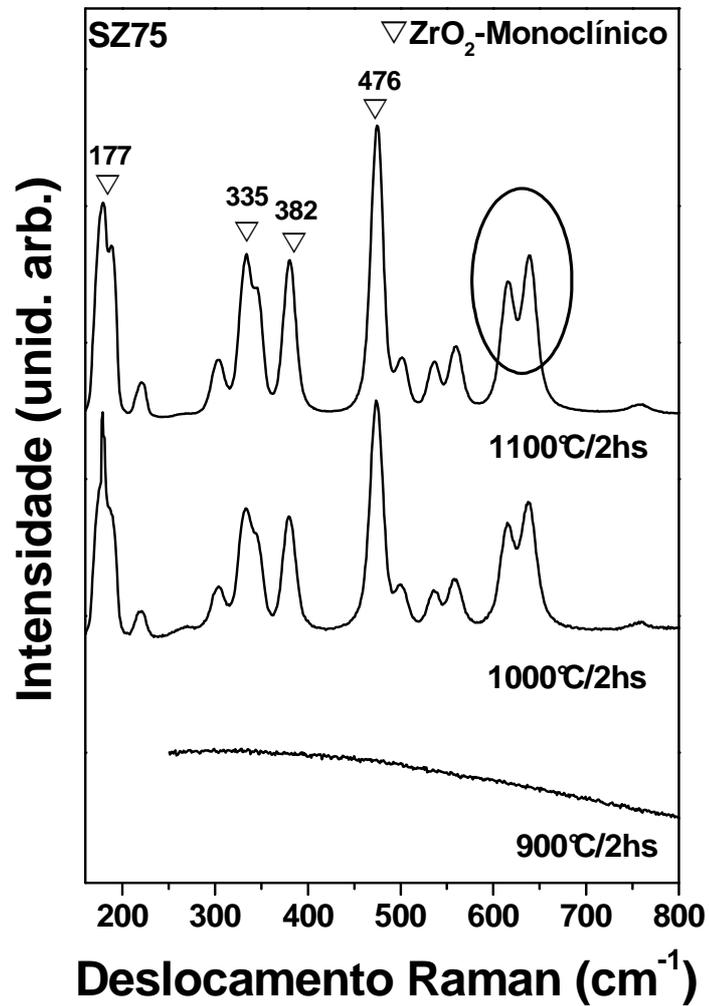


Figura 86: Espectro Raman das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

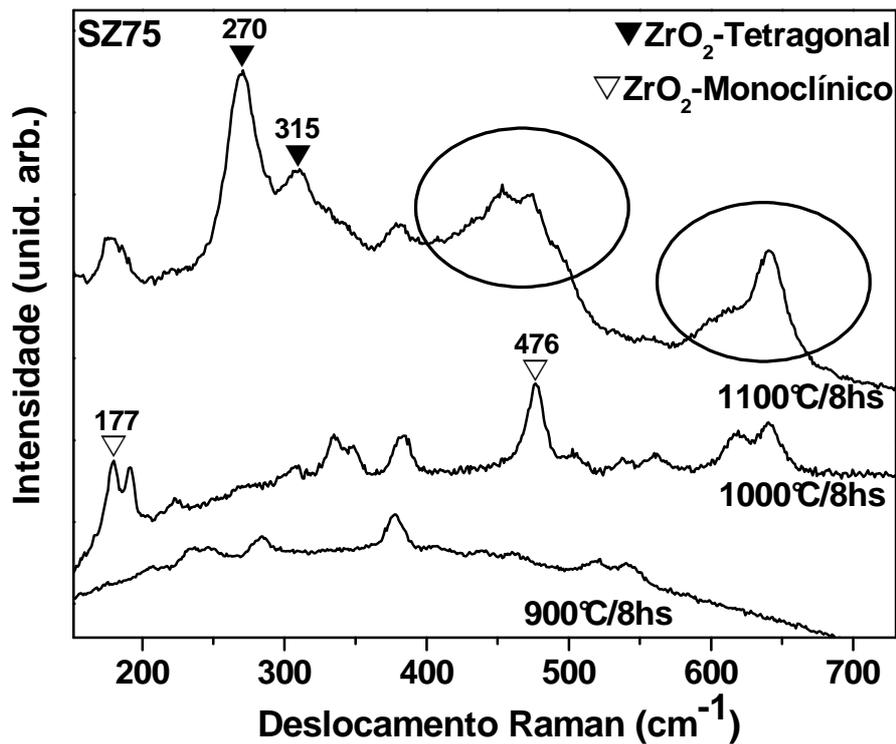


Figura 87: Espectro Raman das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

De acordo com as Figuras 86 e 87 podemos observar uma melhor cristalinidade no sistema, os quais apresentam bandas atribuídas à fase tetragonal e a fase monoclinica de zircônia. As regiões circundadas referentes a bandas mais alargadas indicam regiões pertencentes às duas fases, não sendo possível identificá-las individualmente.

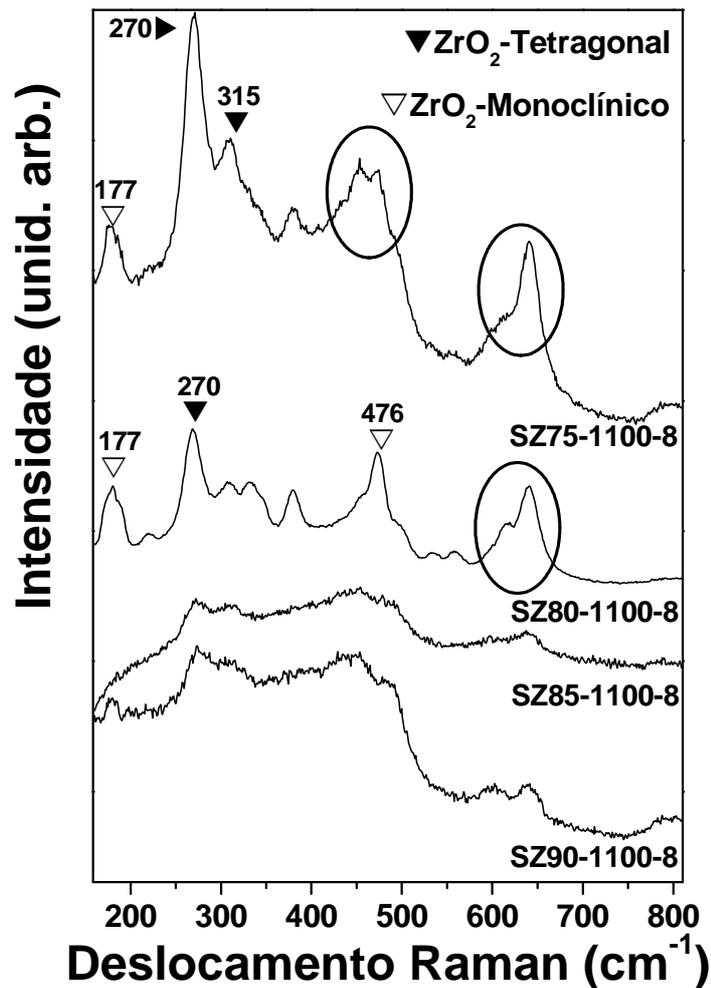


Figura 88: Espectro Raman das amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu³⁺, tratadas a 1100°C durante 8 horas.

A Figura 88 apresenta os espectros das amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 tratadas por 8 horas. Observa-se que todas as amostras indicam um começo de cristalização. Nas amostras com concentração até 15 % em mol de ZrO₂, amostras SZ90 e SZ85, esta cristalização tende à formação da fase tetragonal da zircônia. À medida que a concentração de ZrO₂ aumenta amostras SZ80 e SZ75, a fase monoclinica também pode ser observada. Resultando em um sistema com mistura de ambas as fases.

Foram realizadas análises de fotoluminescência das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas, dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} . Os resultados são apresentados pelas Figuras de 89 a 91.

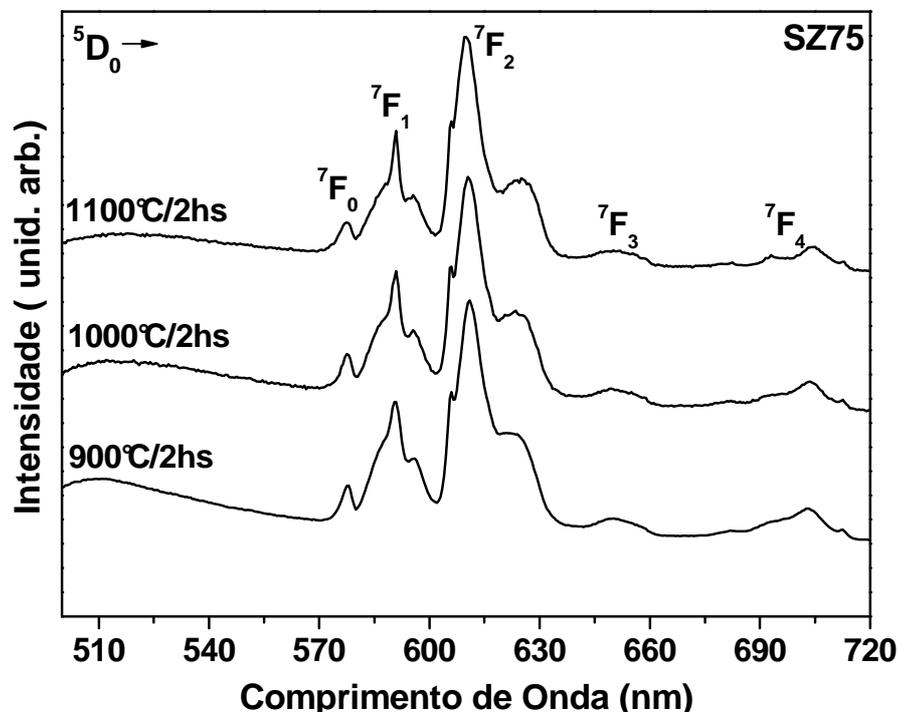


Figura 89: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

Em análise aos espectros obtidos pelas amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2, 4 e 8 horas apresentaram resultados análogos. Foi observado um afinamento nos picos referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e uma melhor definição nas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, à medida que a temperatura de tratamento térmico foi aumentada de 900 para 1100°C. Esse comportamento pode ser uma evidência de que está havendo uma diminuição na quantidade de sítios de Eu^{3+} , ocorrendo possivelmente uma diminuição desses sítios em matriz amorfa e se localizando em sítios próximos aos cristalitos de óxido de zircônio.

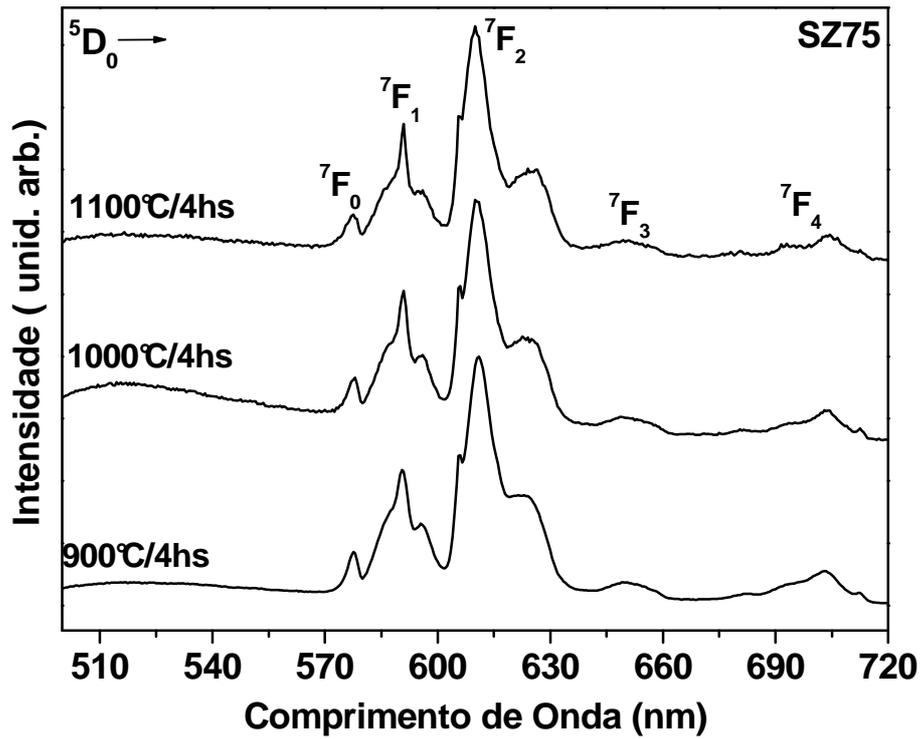


Figura 90: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 4 horas.

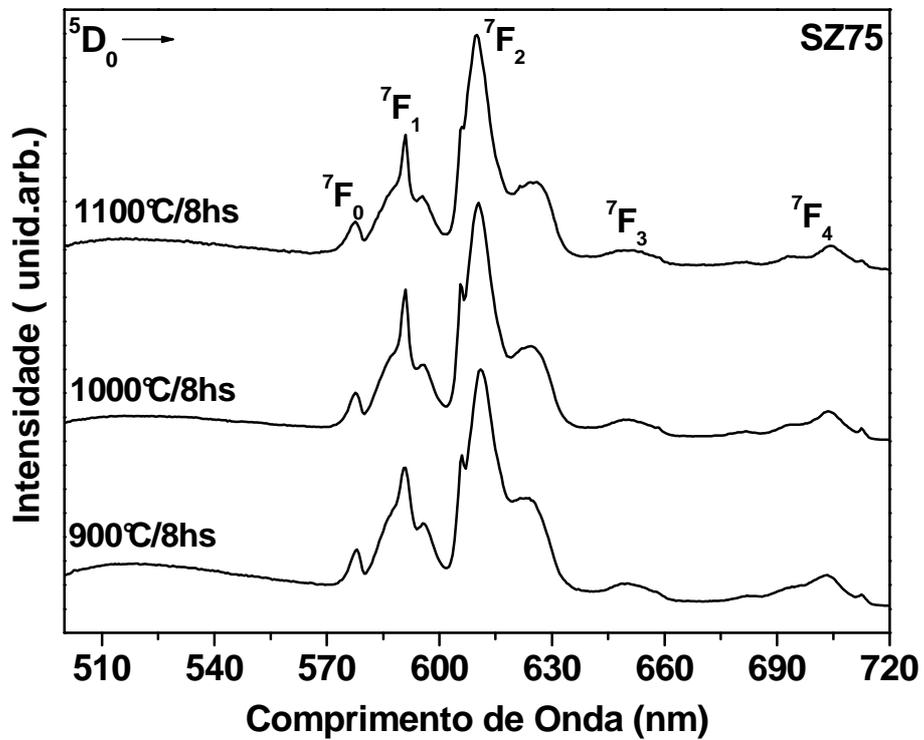


Figura 91: Espectros de emissão do Eu^{3+} , com excitação em 394 nm, das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

As transições apresentam alargamento inhomogêneo, o que sugere a presença de íons lantanídeos distribuídos em distintos sítios de simetria. A presença da transição do ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com uma largura da ordem de 3,4 nm confirma a presença de vários sítios de simetria como podemos observar na Figura 92.

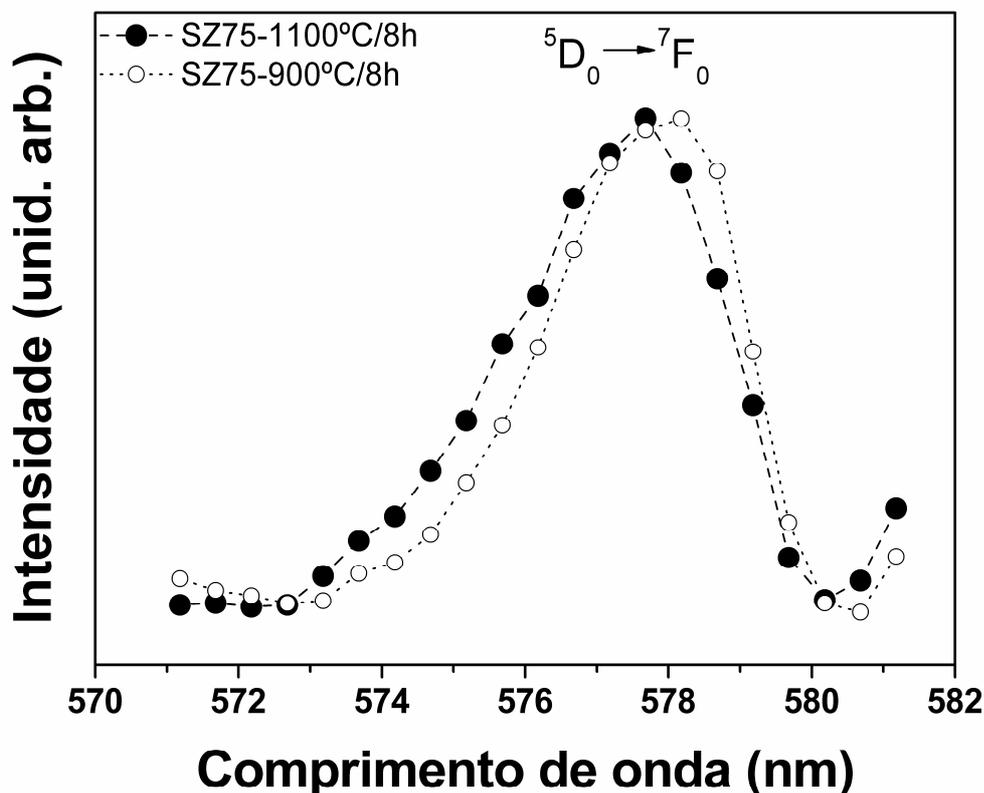


Figura 92: Região atribuída à emissão do estado ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ para o íon Eu^{3+} .

A Figura 92 apresenta a região de emissão atribuída à transição $0 \rightarrow 0$ para o íon Eu^{3+} para as amostras SZ75 tratadas a 900 e 1100°C por 8 horas. É possível observar um deslocamento dessa banda em função da temperatura de tratamento térmico e também uma emissão alargada consequência da presença de vários sítios de Eu^{3+} .

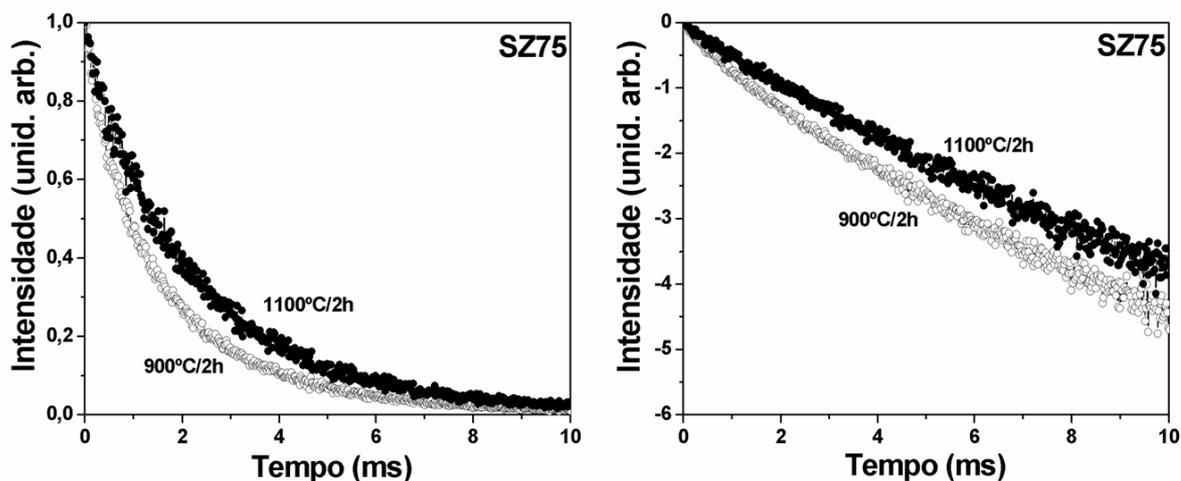


Figura 93: Curvas de decaimento de luminescência (do estado excitado 5D_0) das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} , tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.

Paralelamente ao estudo de luminescência deste sistema foi realizado um estudo do tempo de vida. A Figura 93 apresenta as curvas de decaimento do estado excitado do íon Eu^{3+} para as amostras tratadas a 900 e 1100°C durante 2 horas.

A Tabela 10 apresenta os resultados dos cálculos do tempo de vida do estado excitado para o íon európio com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Tabela 10: Tempo de vida medido para o íon Eu^{3+} , com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm, para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Eu^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico (°C/hs)	Tempo De Vida (ms) τ_1	Tempo De Vida (ms) τ_2	Tempo De Vida (ms) $\tau_{1/e}$
SZ75	900°C/2hs	1,5	2,4	1,5
SZ75	900°C/8hs	1,4	2,5	1,4
SZ75	1000°C/2hs	1,7	2,6	1,6
SZ75	1000°C/8hs	1,7	2,2	1,7
SZ75	1100°C/2hs	2,2	2,7	2,3
SZ75	1100°C/8hs	2,3	2,7	2,0

As curvas de decaimento foram tratadas como uma exponencial de segunda ordem obtendo assim dois tempos de vida, um mais curto associado a sítios de Eu^{3+} presentes em matriz amorfa à base de sílica e um mais longo associado a sítios próximos a uma matriz cristalina de zircônia [47].

Para todas as amostras, podemos observar que ocorre um aumento no tempo de vida, ($\tau_{1/e}$) à medida que foram realizados os tratamentos térmicos. Este resultado indica uma diminuição da presença de relaxação via multifônons. Este aumento no tempo de vida também foi observado por outros autores na literatura [47].

Medidas de fotoluminescência de íons Er^{3+} localizados na matriz de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ também foram realizadas a fim de obter informações sobre sua emissão próxima a 1550 nm e calcular a largura a meia altura dessa banda de emissão atribuída à transição entre os níveis ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} .

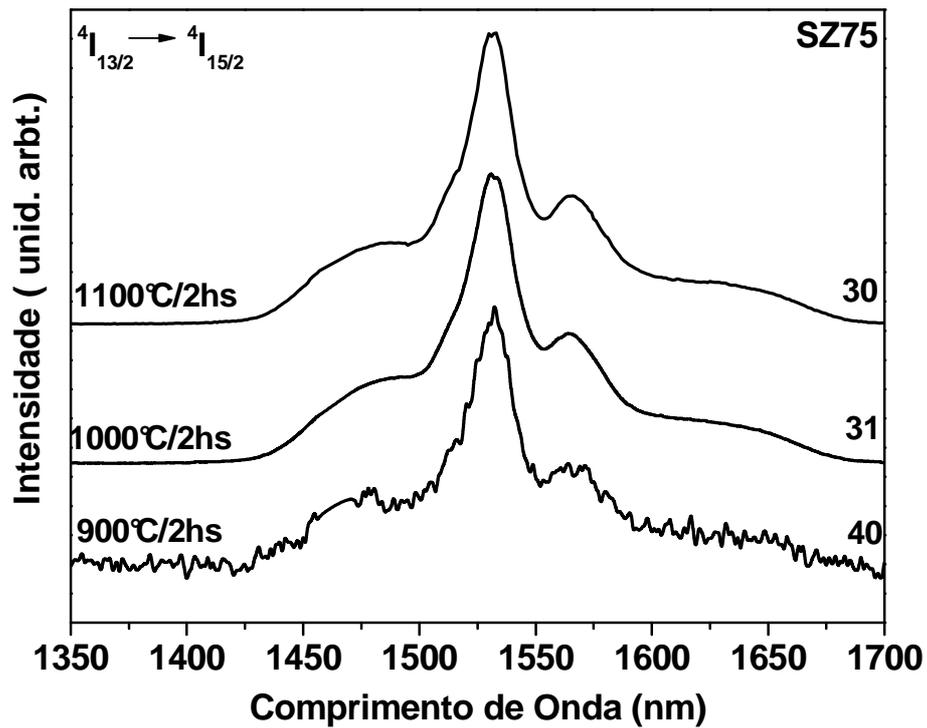


Figura 94: Espectro de fotoluminescência para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 horas.

As Figuras 94 e 95 apresentam os espectros normalizados de fotoluminescência da transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm das amostras SZ75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas, estes resultados são semelhantes aos obtidos para as amostras SZ90, SZ85 e SZ80. Os espectros exibem um máximo de emissão principal em aproximadamente 1,53 μm e um ombro em aproximadamente 1,56 μm .

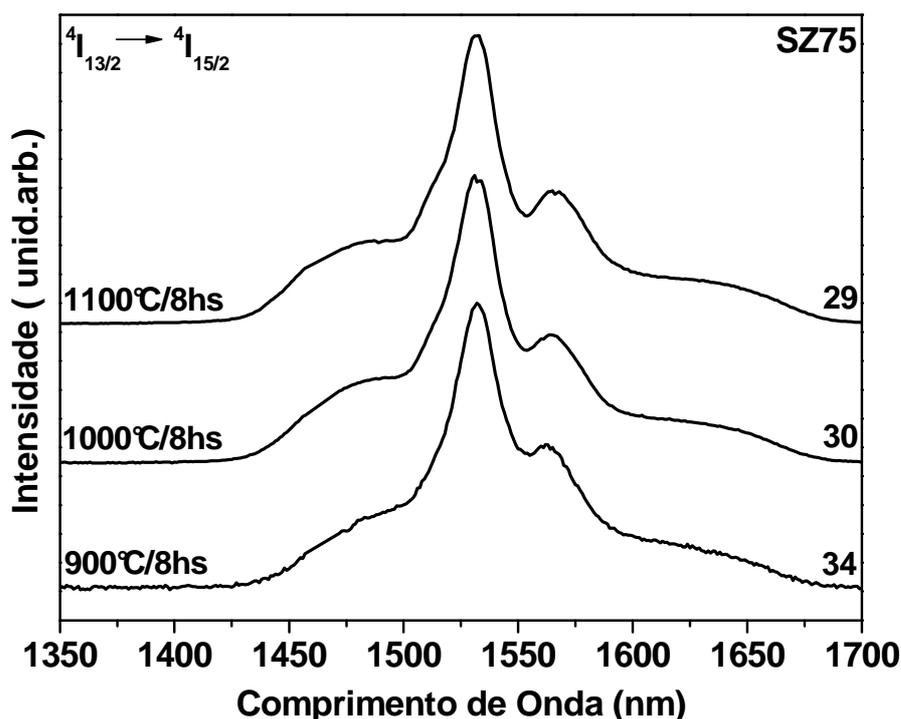


Figura 95: Espectro de fotoluminescência para a transição $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ do íon Er^{3+} com excitação em 488 nm para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

A Tabela 11 apresenta o valor da largura a meia altura em nanômetros para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e Sz75 tratadas a 900, 1000 e 1100°C por 2 e 8 horas obtendo assim um valor máximo de 58 nm para a amostras SZ85-900°C/8h e um mínimo de 29 nm para a amostra SZ85-1100°C/8hs.

Tabela 11: Tabela com os valores da largura a meia altura em nanômetros para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 2 e 8 horas.

Largura a Meia Altura (nm)				
Amostras	SZ90	SZ85	SZ80	SZ75
Temperatura				
900°C/2h	54	56	53	40
1000°C/2h	37	36	31	31
1100°C/2h	31	32	30	30
900°C/8h	56	58	52	34
1000°C/8h	33	35	32	30
1100°C/8h	31	29	30	29

Pode-se observar para as amostras SZ90, SZ85, SZ80 e SZ75, à medida que há um aumento na temperatura, mantendo o tempo constante, há uma diminuição na largura a meia altura. Como foi discutido na seção IV.3 a concentração de ZrO_2 também interfere na cristalinidade do sistema, fazendo com que as amostras com maiores concentrações apresentem uma largura a meia altura menor. Esta diminuição na largura pode ser um indício de presença de íons lantanídeos em um número menor de sítios de simetria e/ou presença parcial no sítio cristalino de óxido de zircônio.

Foram realizadas medidas de decaimento do estado $^4I_{13/2}$ obtido. A Figura 95 mostra a curva de decaimento para a amostra SZ75 dopada com 0,3% em mol de Er^{3+} tratada a $1100^\circ C/8h$, o cálculo do tempo de vida para estas amostras estão dispostos na Tabela 12.

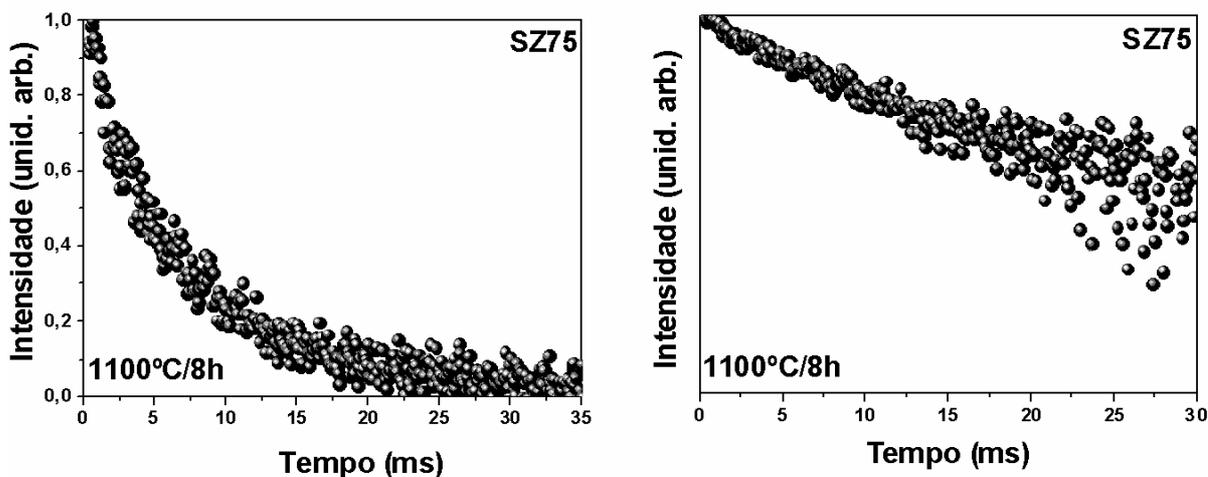


Figura 96: Curvas do tempo de vida de luminescência das amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} , tratadas a $1100^\circ C$ durante 8 horas.

As curvas foram tratadas como exponencial de segunda ordem obtendo-se deste modo dois tempos de vida, um mais curto que variou de 1,1 a 1,8 e outro mais longo com variação de 7,5 a 8,0 ms. Foi também calculado o tempo de vida médio para estas amostras ($\tau_{1/e}$) os quais tiveram os seus valores aumentados com o aumento da temperatura, indicando uma diminuição de sítios de Er^{3+} presentes no sistema, consequência do processo de cristalização.

Tabela 12: Tempo de vida medido para o íon Er^{3+} , para as amostras SZ75 dopadas com 0,3% em mol de Er^{3+} e tratadas a 900, 1000 e 1100°C durante 8 horas.

Amostra	Tratamento Térmico (°C/hs)	Tempo De Vida τ_1-----τ_2	Tempo De Vida $\tau_{1/e}$
SZ75	900°C/8hs	1,1-----7,5	4,8
SZ75	1000°C/8hs	1,8-----8,3	5,9
SZ75	1100°C/8hs	1,8-----8,0	6,5

Foram calculados usando uma exponencial de segunda ordem e tempo de vida $1/e$. Pode se observar que um tempo de vida mais curto tem sido observado em todas as amostras. Foi calculado também o tempo de vida representado quando a intensidade decai de $1/e$, $\tau_{1/e}$. Os resultados obtidos são análogos aos observados para as amostras SZ90, SZ85 e SZ80. O tempo de vida mais longo é típico de íons Er^{3+} em silicato ou sílica. Foi observado para o sistema 80SiO_2 - 20ZrO_2 dopado com 0,3 % de Er^{3+} na forma de filmes finos um tempo de vida de 8,0 ms, análogo ao tempo de vida mais longo aqui observado para a amostra com tratamento a mais alta temperatura.

V - Conclusões

Vitrocerâmicas transparentes no sistema $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ foram preparadas via processo sol-gel de acordo com a equação $(100-X)\text{SiO}_2 - (X)\text{ZrO}_2$ onde $X= 10, 15, 20$ e 25 . As amostras foram tratadas termicamente a $900, 1000$ e 1100°C durante $2, 4$ e 8 horas.

Através dos estudos estruturais por espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi observado o processo de densificação destes materiais durante os tratamentos térmicos, evidenciado pela diminuição das bandas centradas em 3433 e 1633 cm^{-1} . Observou-se também uma forte modificação na estrutura da sílica com a incorporação de óxido de zircônio. Resultados de DRX demonstraram a ocorrência de cristalização controlada dos materiais acompanhando o processo de densificação, levando a formação de nanocristais de ZrO_2 . Foi observada a formação da fase tetragonal de zircônia em todas as amostras, e a presença da fase monoclinica somente para a amostras contendo 75% em mol de ZrO_2 . Já os resultados apresentados por espectroscopia Raman mostram inicialmente a formação da fase tetragonal de zircônia, e já a partir da adição de 20% em mol de ZrO_2 é possível observar a formação da segunda fase de ZrO_2 , a monoclinica.

Dependendo do tratamento térmico e composição, fase cristalina tetragonal e/ou monoclinica de ZrO_2 pode ser obtida, com dimensão de nanopartículas variando entre $3,1$ a $5,5\text{ nm}$, e com uma distribuição muito fina destas partículas, resultados estes observados por MET. Os resultados apresentados neste trabalho contribuem para o planejamento de obtenção de materiais com controle no tamanho médio das nanopartículas somente variando o processo de síntese (tratamentos térmicos realizados) e composição. Concluiu-se que os íons lantanídeos encontram-se parcialmente distribuídos na rede amorfa à base de sílica, apresentando um tempo de vida do estado $^5\text{D}_0$ de $1,5\text{ ms}$ e em óxido de zircônio, com um tempo de vida de $2,7\text{ ms}$. À medida que ocorre a cristalização, a proporção de íons no óxido de zircônio é aumentada, sugerindo que os íons lantanídeos preferencialmente encontram-se distribuídos em regiões ricas de ZrO_2 .

Todas as amostras dopadas com íons Er^{3+} apresentam emissão na região do infravermelho com máximo em aproximadamente 1532 nm atribuída à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, exatamente na região da banda C utilizada em telecomunicações. Dependendo da composição e do tratamento térmico realizado esta emissão apresentou uma largura à meia altura que variou de 29 a 56 nm. O tempo de vida ($1/e$) do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ apresentou um valor de 5,3 a 6,5 ms dependendo do tratamento térmico. Foram também observados a emissão do íon Er^{3+} na região do visível para estes materiais, resultados estes similares a trabalhos descritos na literatura, que atribuem a esses materiais potencialidades para aplicações em guias de onda planar, lasers, etc.

VI - Técnicas de caracterização

VI. 1 - Análise Térmica

A análise térmica é definida como um grupo de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura e / ou um reativo são medidas como funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica), ou qualquer seqüência destes. Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes e incluem:

- DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Calorimetria Diferencial de Varredura) mede o calor absorvido ou liberado durante aquecimento ou arrefecimento.
- DTA (Differential Thermal Analysis ou Análise Térmica Diferencial) mede a variação de temperatura decorrente de reações durante o aquecimento ou arrefecimento.
- TGA (Thermogravimetric Analysis ou Termogravimetria) mede a variação de peso durante o aquecimento ou arrefecimento.
- TMA (Thermomechanical Analysis ou Análise Termomecânica) mede a variação dimensional durante o aquecimento ou arrefecimento.
- DMA (Dynamic Mechanical Analysis ou Análise Mecânica Dinâmica) mede a resposta mecânica sob uma tensão periódica (frequência) durante o aquecimento ou arrefecimento.

Podemos obter varias informações desses métodos como, por exemplo, análise qualitativa (identificação de minerais, argilas, polímeros), pureza de uma amostra (temperatura de fusão), capacidade calorífica (C_p), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), diagrama de fases, grau de cristalinidade de um polímero, caracterização do comportamento viscoelástico, estabilidade térmica, oxidação etc [51].

A análise térmica se aplica em materiais orgânicos e inorgânicos, cristalinos e amorfos (ex: polímeros, borrachas, vidros, argilas, ceras etc), na indústria farmacêutica e de cosméticos (pureza), na indústria alimentar (caracterização de gorduras e óleos), indústria de polímeros (misturas sintéticas: grau de cura, grau de cristalinidade), laboratórios de controle de qualidade (certificação de produtos) [51].

Em termogravimetria (TG) a análise da massa da amostra em uma atmosfera controlada é medida como uma função de temperatura ou de tempo. A TG pode ser usada para monitorar qualquer reação que envolve uma fase de gás como a oxidação ou desidratação. O tamanho da amostra varia de uns poucos mg a 10 mg dependendo do equipamento usado. Os estudos podem ser realizados a temperaturas de até 1550 C. Este método é útil para determinar a pureza e a água na amostra, os conteúdos de carbono e orgânicos e para o estudo das reações de decomposição. O termograma traça o peso versus a temperatura ou o tempo, gerando assim informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição [51].

A técnica DTA é muito similar a DSC onde a calorimetria diferencial de varredura é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de calor em função da temperatura e que permite realizar estudos cinéticos bem como a determinação de temperaturas características como a temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea ou a temperatura de Curie. Permite ainda determinar parâmetros como a taxa de cura ou o grau de cristalinidade de um polímero. Outras aplicações são por ex., a determinação de diagramas de equilíbrio, o calor de reação, o grau de pureza de um elemento, a quantificação de componentes, o estudo da estabilidade térmica ou de reações de oxidação/redução, etc.

Princípio de funcionamento: A amostra e a referência são aquecidas simultaneamente através de dois fornos independentes, procurando-se manter um diferencial de temperatura nulo entre ambas. Assim, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura. Onde as amostras são sólidas com cerca de 5 a 20 mg. O tempo de cada ensaio depende da velocidade de aquecimento/arrefecimento

utilizada (geralmente 10 a 20 °C/min) e da gama de temperaturas a ensaiar, durando, tipicamente, de alguns minutos a uma hora.

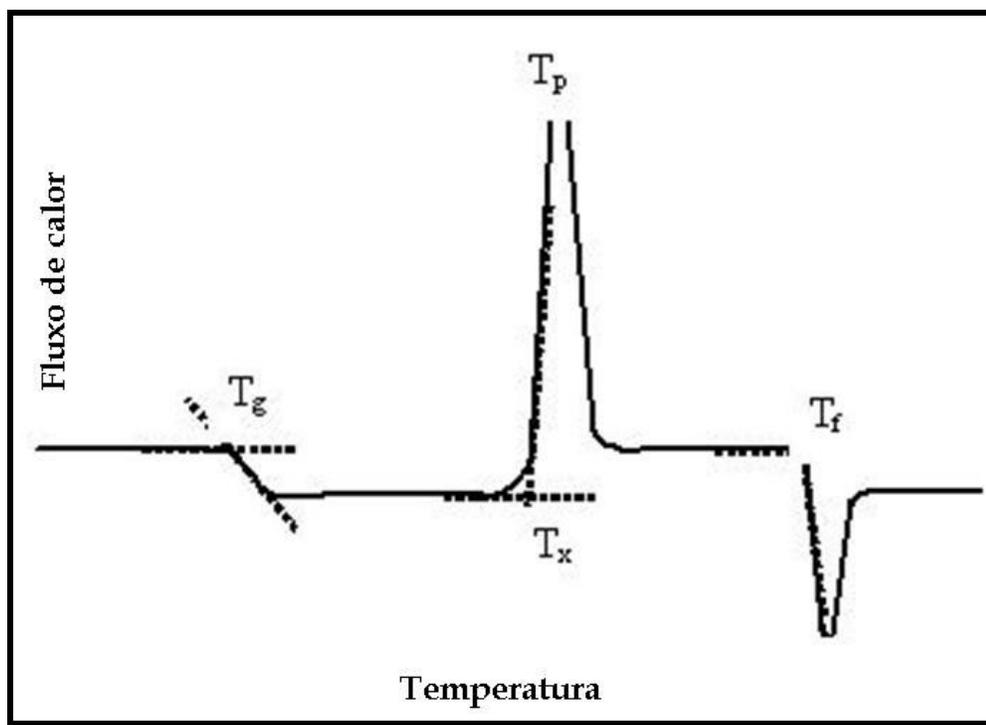


Figura 97: Curva típica de DSC/DTA.

A Figura 97 apresenta o termograma típico de uma análise de DSC/DTA. Onde temos a temperatura T_g (temperatura de transição vítrea), evidenciada pelo “degrau” no gráfico, é a transição de um sólido desordenado para um líquido muito viscoso, observado em sólidos amorfos como o vidro. A temperatura T_x , é a temperatura de início da cristalização, tendo o T_p como seu pico, caracteriza-se pela transição de um sólido desordenado para um sólido ordenado. A temperatura T_f caracteriza a temperatura de fusão deste material [51].

Em análise transições de fase, reações de redução ou algumas reações de decomposição estão associadas com absorção de calor e produzem picos endotérmicos. Cristalização, reações de oxidação ou algumas reações de decomposição estão associadas com libertação de calor e produzem picos exotérmicos [51].

VI. 2 - Espectroscopia no infravermelho

A radiação infravermelha é a radiação eletromagnética localizada nos comprimentos de onda mais longos que a luz vermelha; o comprimento de onda típico é de 1000 nm. Este comprimento de onda corresponde a uma frequência de cerca de 3×10^{14} Hertz, que é comparável a frequência com que as moléculas vibram. Conseqüentemente as moléculas podem absorver a radiação infravermelha e tornar-se vibracionalmente excitadas.

Qualquer ligação entre dois átomos vibra movendo os átomos na direção de aproximá-los e a seguir distanciá-los. Este tipo de movimento é chamado de modo de “estiramento”. Moléculas poliatômicas podem também realizar vibrações de “dobramento” na qual os ângulos de ligação aumentam e diminuem periodicamente. A frequência com que a molécula vibra depende da massa de seus átomos e da força de suas ligações; uma molécula constituída de átomos leves unidos por ligações fortes tem frequência vibracional mais alta que uma constituída de átomos pesados unidos por ligações fracas. A primeira deverá então absorver radiação de frequência mais alta que a última. Movimentos de dobramentos da molécula tendem a ser menos forte que os movimentos de estiramentos, assim as vibrações de dobramento normalmente absorvem frequências mais baixas que as vibrações de estiramento.

A rigidez das ligações é medida pela *constante de força*, κ . Esta é mesma constante que a lei de Hooke para a força de restauração de uma mola: Hooke observou que a força de restauração é proporcional ao deslocamento da mola de sua posição de repouso, e escreveu que:

$$\text{Força} = - \kappa \times \text{deslocamento} \quad (8)$$

Uma ligação rígida (como uma mola rígida) experimenta uma força de restauração forte, mesmo para deslocamentos relativamente pequenos, então seu κ associado é grande. Uma ligação fraca experimenta uma força de restauração fraca, mesmo para deslocamentos grandes, de modo que seu κ associado é pequeno. Em geral, a

constante de força é maior para deslocamentos de estiramento de moléculas do que para movimentos de dobramentos.

A frequência vibracional, ν (ni), de uma ligação entre dois átomos A e B de massas M_A e M_B é dada por:

$$\nu = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (9)$$

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (10)$$

A quantidade μ (mu) é chamada de *massa efetiva ou reduzida* da vibração molecular. Observamos que pela medida da frequência vibracional de uma molécula, que envolve a medida da frequência ou do comprimento de onda, na qual ela absorve radiação infravermelha, podemos medir a força de suas ligações.

Na prática, o espectro de absorção vibracional de uma molécula é medido usando-se um espectrômetro de infravermelho. A fonte da radiação infravermelha é filamento quente, e o comprimento de onda é selecionado pela difração da radiação em uma rede de difração: a interferência construtiva resulta em radiação intensa sendo obtida para uma dada direção e dado ângulo de grade; e, quando este é mudado, radiação de comprimento de onda variado é passada através da amostra. O feixe é dividido, um feixe passa pela amostra e outro pela referencia; a intensidade dos dois feixes é comparada no detector e a redução na intensidade é monitorada. O resultado é um espectro no qual ocorrem vales nos comprimentos de onda da radiação absorvida pela amostra.

VI. 1.1 - Modos normais

Uma molécula não-linear de N átomos pode vibrar em $3N - 6$ maneiras diferentes, e uma molécula linear pode vibrar em $3N - 5$ maneiras diferentes. O número que uma molécula pode vibrar aumenta rapidamente; a molécula de água, com $N = 3$, pode vibrar de 3 maneiras, mas a molécula de benzeno, com $N = 12$, pode vibrar em 30 diferentes maneiras. Cada maneira na qual a molécula pode vibrar é chamado de modo normal; assim, dizemos que o benzeno tem 30 modos normais de

vibrações. Cada modo normal corresponde a uma característica, movimento coletivo dos átomos, e cada um têm uma frequência que depende de maneira complicada das massas dos átomos que se movem durante a vibração e das constantes de força associadas com qualquer movimento de dobramento ou estiramento que estão envolvidos.

VI. 1.2 - Tipos de vibrações moleculares

As posições relativas dos átomos em uma molécula não estão fixadas exatamente; variam continuamente como consequência de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. Para uma molécula diatômica ou tri atômica simples, é fácil definir o número e a natureza de tais vibrações e relacioná-las a energia de absorção. Uma análise desse tipo fica difícil, se não impossível, para moléculas constituídas de muitos átomos. Não apenas as moléculas grandes têm um grande número de centros de vibração, como também interações entre vários centros podem ocorrer e precisam ser levadas em conta.

Podemos citar duas categorias de vibrações: estiramento e deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela variação do ângulo entre duas ligações e são de quatro tipos: tesoura (designada pelo termo inglês *scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*).

Desse modo, um espectro de infravermelho pode ser usado para identificar as espécies presentes em uma amostra pelo exame de suas bandas de absorção características associadas com vários grupos [52].

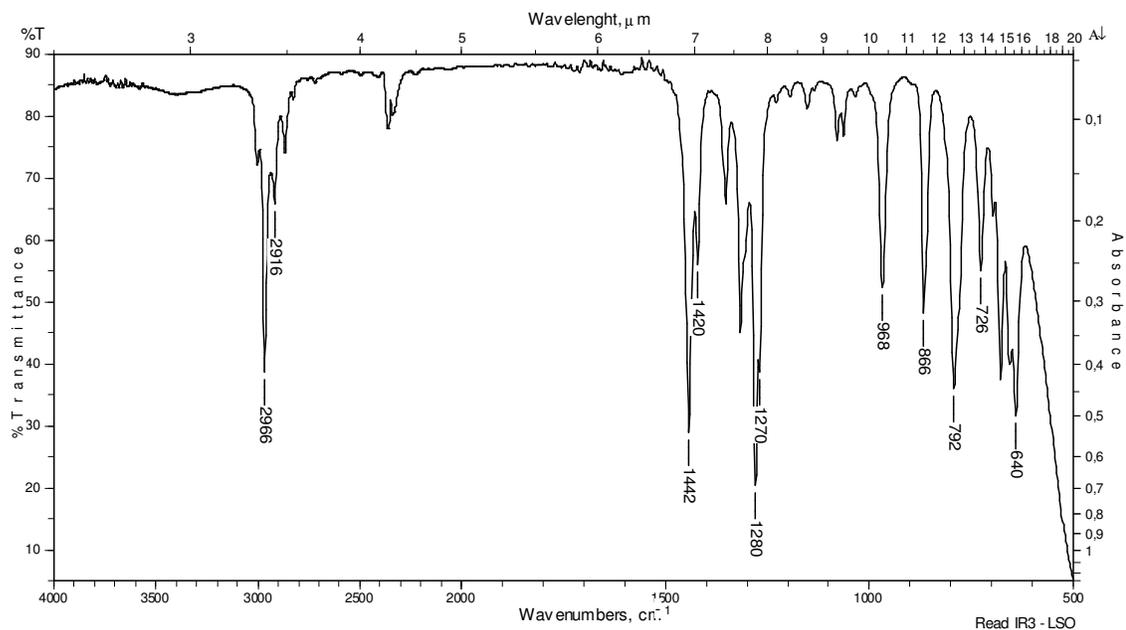


Figura98: Espectro de absorção na região do infravermelho do 1,3 - dicloropropano, evidenciando suas principais bandas.

VI. 2 - Difratomia de Raios X

O fenômeno chamado de interferência ocorre quando duas ou mais ondas passam através da mesma região do espaço; a interferência é observada como um aumento ou uma diminuição na amplitude total da onda (Fig. 99). A interferência construtiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os picos de uma outra onda: resultando no aumento da amplitude total da onda.

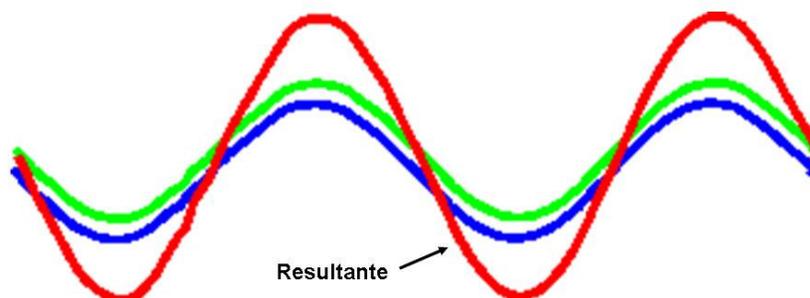


Figura 99: Na interferência construtiva duas ondas passam através da mesma região do espaço e suas amplitudes são somadas dando uma resultante com uma amplitude aumentada.

Se as ondas são radiações eletromagnéticas, um aumento na amplitude corresponde a um aumento na intensidade da radiação, pois a intensidade da onda de radiação eletromagnética é proporcional ao quadrado da sua amplitude. A interferência destrutiva ocorre quando os picos de uma onda coincidem com os vales da outra: produz uma diminuição na amplitude total da onda e uma redução na intensidade (Fig. 100).

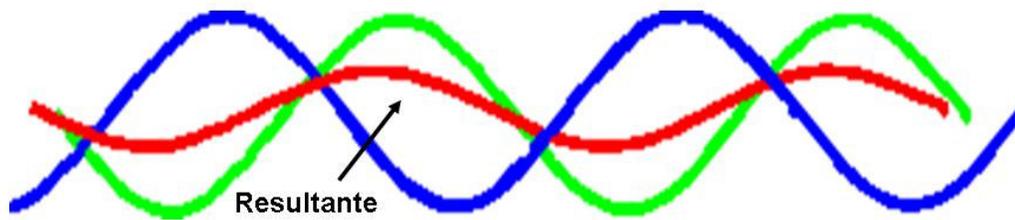


Figura 100: Na interferência destrutiva, as amplitudes de duas ondas se combinam para dar uma resultante com uma amplitude reduzida.

O fenômeno da difração é uma interferência entre ondas que surge quando há um objeto no seu caminho. Uma das primeiras demonstrações de interferência foi o experimento de Young, no qual a luz passa através de duas fendas e resulta num padrão na tela (Fig. 101). Cada ponto na tela corresponde a comprimentos de caminhos ligeiramente diferentes, para os dois percursos da fenda até a tela; algumas das diferenças nos comprimentos de caminho resultam em interferência construtiva e outros resultam em interferência destrutiva, portanto resultando em um padrão de faixas claras e escuras. Se fosse apresentado somente o padrão e fosse relatado o comprimento de onda da luz e a distância da tela de detecção para a tela contendo as fendas, seria possível obter o espaçamento entre as duas fendas.

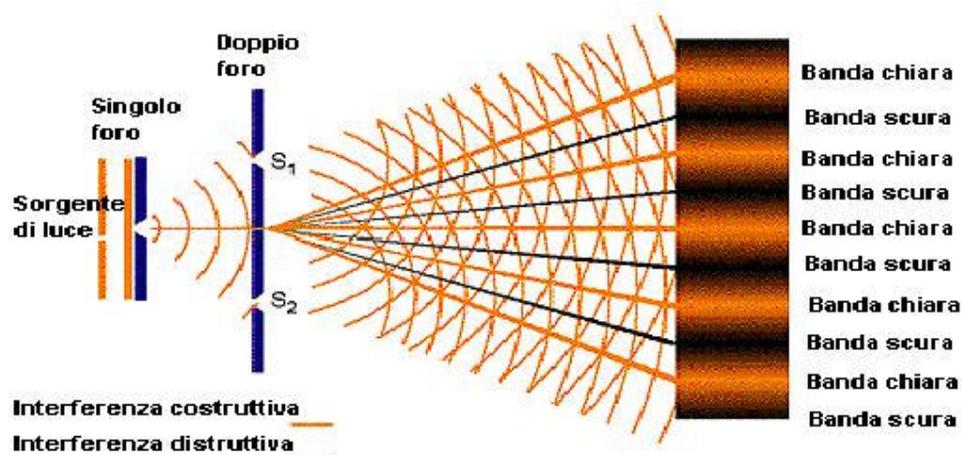


Figura 101: O experimento de Young demonstra a difração causada por uma tela com duas fendas. Os raios de luz passam através das fendas sofrem interferência construtiva e destrutiva, dependendo do comprimento de relativo de seus caminhos, e faixas de intensidade altas e baixas são gravadas fotograficamente.

Um experimento de difração de raios X é uma versão aperfeiçoada e muito elaborada do experimento de Young. As camadas regulares de átomos em um cristal atuam como uma coleção tridimensional de fendas e dão lugar a um padrão de difração que varia a medida que um cristal é rotado e as “fendas” são colocadas em um novo arranjo. A tarefa para o cristalógrafo de raios X é tomar um padrão de difração e determinar o arranjo e os espaçamentos das “fendas” que o originam. Esta tarefa é extremamente complexa, e embora tenha sido feita manualmente no início da técnica, agora é universalmente feita em computadores integrados aos equipamentos de difração.

O uso da radiação raios X se dá pelo fato da difração ocorrer quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos característicos dentro do objeto que causa a difração. Portanto, para obter padrões de difração de camadas de átomos, precisamos usar uma radiação com comprimento de onda comparável ao espaçamento das camadas. A separação entre as camadas de átomos em um cristal é da ordem de 100 pm, então radiação eletromagnética com comprimento de onda ideal, é correspondente a região do Raio X.

VI. 2.1 - A técnica

Os raios X são gerados acelerando elétrons a velocidades muito altas e então permitindo que eles atinjam um alvo metálico. Há então dois tipos de radiação gerada. Devido à aceleração e desaceleração de cargas emitirem radiação eletromagnética, os elétrons geram radiação a medida que são violentamente desacelerados ao chocar-se com o metal. A radiação cobre um amplo intervalo de frequências, incluindo raios X. Entretanto, para a difração de raios X, precisamos de um comprimento de onda bem definido. Tal radiação também gerada quando os elétrons se chocam com o alvo, mas por mecanismo diferente. Os elétrons rápidos acertam elétrons que ocupam orbitais das camadas internas dos átomos e os retiram do átomo. Essa colisão deixa uma vacância, que é então preenchida quando um outro elétron de outra camada salta para a vacância. A diferença de energia é emitida como um fóton. Devido a diferença de energia ser tão grande entre as camadas, o fóton tem uma energia muito alta, correspondente a região dos raios X. Quando o cobre é usado como alvo, por exemplo, a radiação X tem um comprimento de onda de 154 pm.

Na técnica de difração de pó, um feixe de raios X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raios X por pó tira uma impressão digital da amostra. Também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. A equação central para analisar os resultados de um experimento da difração de pó é a *equação de Bragg*:

$$2d \operatorname{sen}\theta = n\lambda \quad (11)$$

Que relaciona os ângulos, θ na qual a interferência construtiva ocorre com o espaçamento, d , das camadas de átomos nas amostras para raios X de comprimento de onda λ [52].

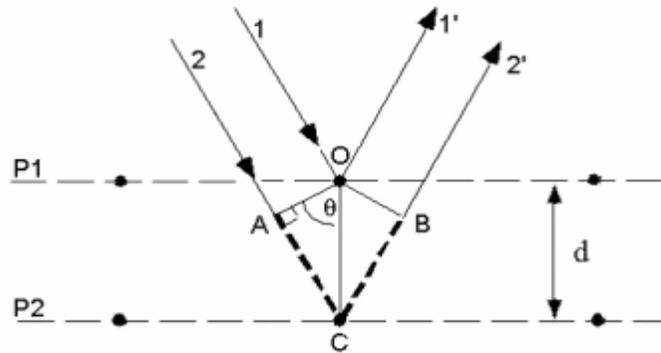


Figura 102: Modelo de Bragg para explicar o fenômeno da difração de radiação X.

VI. 3 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

VI. 3.1 - Introdução: a microestrutura dos materiais e as técnicas de análise microestrutural

A estrutura da matéria tem despertado o interesse do homem há milhares de anos. No entanto, foi apenas no final do século XIX e início do século XX que conceitos e espécies, tais como estrutura cristalina, contornos de grãos, fases e interfaces, puderam ser confirmados experimentalmente. Pode-se afirmar que o conhecimento da microestrutura dos materiais sempre dependeu da disponibilidade e do aperfeiçoamento das técnicas experimentais. O conhecimento detalhado da microestrutura dos materiais permite o entendimento e, em muitos casos, até a previsão das propriedades e do comportamento dos mesmos. A microestrutura dos materiais cristalinos é constituída de fases e de defeitos cristalinos tais como interfaces, contornos de grãos, contornos de macla, defeitos de empilhamento, contornos de sub-grãos, discordâncias e defeitos puntiformes. Os materiais cristalinos ordenados apresentam adicionalmente contornos de antifase, enquanto os cristalinos magnéticos apresentam outros defeitos bidimensionais, tais como fronteiras de domínio. Os materiais metálicos são predominantemente cristalinos. Por outro lado, numerosas ligas podem, em condições especiais, ser obtidas

totalmente amorfas ou parcialmente cristalinas. Muitos materiais, tais como as cerâmicas tradicionais, contêm também fases amorfas e poros. Já os materiais poliméricos, ou são totalmente amorfos, como é o caso das resinas termorrígidas ou termofixas e de alguns termoplásticos, ou são parcialmente cristalinos como é o caso da maioria dos termoplásticos.

Uma caracterização microestrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição das fases. A determinação da natureza, quantidade (densidade) e distribuição dos defeitos cristalinos também é, em muitos casos, necessária. Além disso, a orientação preferencial das fases (textura e microtextura) e a diferença de orientação entre elas (mesotextura) também têm estreita relação com o comportamento dos materiais. As espécies presentes na microestrutura apresentam características bastante diferenciadas e exigem um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização. A determinação da estrutura cristalina normalmente envolve a utilização de técnicas de difração, tais como difração de raios-x, elétrons ou nêutrons. A composição química das fases e micro-regiões pode ser estudada com uma dezena de técnicas, sendo que as mais utilizadas são análises de raios x por comprimentos de onda ou por dispersão de energia, espectroscopia de elétrons Auger e microsonda iônica utilizando espectroscopia de massas. A quantidade, tamanho, morfologia e distribuição das fases e defeitos cristalinos são estudados com auxílio de microscopia óptica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e de campo iônico. A microestrutura dos materiais normalmente apresenta defeitos e constituintes dentro de uma ampla faixa de dimensões, conforme ilustra a Tabela 13.

Além das técnicas diretas mencionadas acima, existem dezenas de técnicas indiretas tais como dureza e resistividade elétrica, que são medidas de propriedades dos materiais sensíveis às modificações microestruturais dos mesmos. As propriedades dos materiais de engenharia são em última análise determinadas pelas suas respectivas microestruturas, isto é, pelos defeitos e constituintes microestruturais que eles contêm.

Tabela 13: Algumas dimensões médias (aproximadas) importantes em análise microestrutural

Tamanho (Å)	Descrição
1 - 5	Distâncias interatômicas
1 - 5	Defeitos puntiformes (lacunas)
2 - 10	Espessura de contornos de grão, interfaces e falhas de empilhamento
>30	Espaçamento entre falhas de empilhamento
>30	Espaçamento entre discordâncias
>1000	Diâmetro de subgrão e de grão
>10	Diâmetro de fases (zonas) coerentes
>5	Zona onde ocorre segregação de soluto em defeitos cristalinos
10 ³ -10 ⁸	Segregação em peças brutas de fundição

VI. 3.2 - A técnica (MET)

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10⁻⁵ mm Hg. A Figura 103 apresenta seção esquemática vertical de um aparelho que utiliza 100 kV como diferença de potencial máxima de aceleração do feixe. Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela ou na chapa fotográfica.

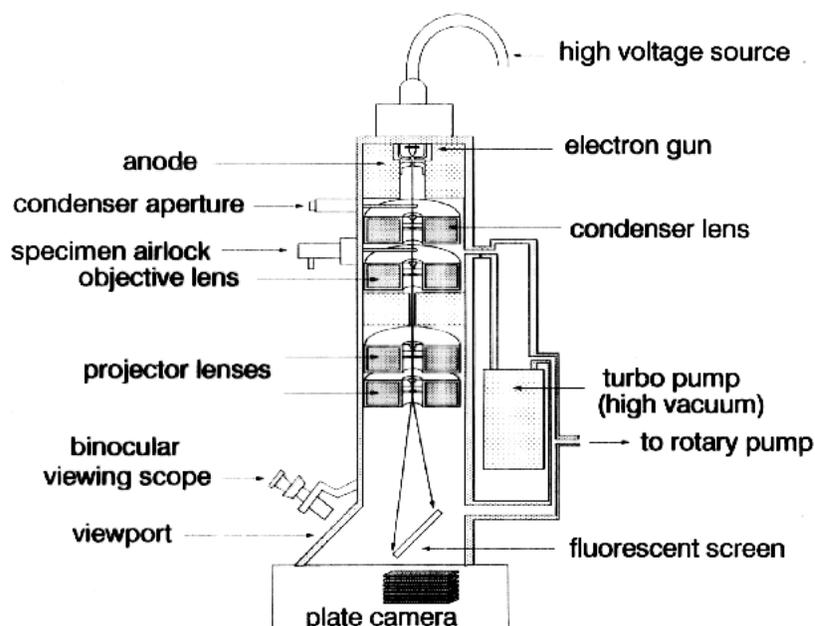


Figura 103: Microscópio eletrônico de transmissão esquemático.

Deve-se finalmente destacar que embora existam em operação alguns aparelhos cuja tensão de aceleração é de 1000 kV, a maioria dos equipamentos utilizados no estudo de materiais (metálicos, cerâmicos e poliméricos) dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV. Os MET utilizados em biologia (materiais orgânicos naturais) em geral operam na faixa de 60 a 80 Kv.

VI. 3.3 - A formação da imagem em MET

Em microscopia eletrônica de transmissão a imagem observada é a projeção de uma determinada espessura do material, havendo uma diferença com relação ao observado numa superfície. A Figura 104 apresenta a projeção de uma lâmina fina conforme observada no microscópio de transmissão. Como pode observado, ocorre uma projeção das linhas, áreas e volumes de interesse, podendo ocorrer superposição.

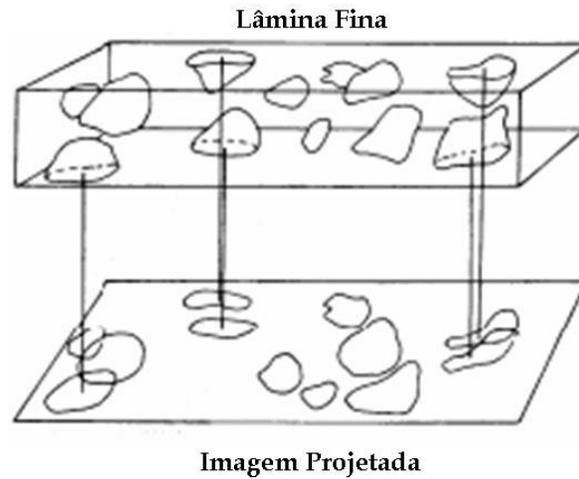


Figura 104: Projeção de várias espécies microestruturais contidas em uma lâmina fina.

O contraste nas imagens formadas em MET tem diversas origens, tais como diferença de espessura, diferença de densidade ou de coeficiente de absorção de elétrons (contraste de massa), difração e campos elásticos de tensão.

VI. 3.4 - Difração de elétrons em MET

Em 1924, De Broglie afirmou que partículas podem atuar como ondas; em 1927, Davisson e Germer realizavam experimentalmente a difração de elétrons confirmando as previsões de De Broglie (dualidade onda/partícula do elétron). O advento da MET possibilitou o estudo de microregiões da ordem de $1\ \mu\text{m}$ por difração de elétrons. Toda marca ou mancha ("spot") de difração em MET representa um ponto do espaço recíproco que, por sua vez, corresponde a um plano (hkl) no espaço real. Um ponto (h,k,l) da rede recíproca é obtido traçando-se pela origem do espaço real uma perpendicular ao plano (hkl) e marcando-se sobre esta reta um segmento igual ao inverso do espaçamento d entre os planos (hkl) do espaço real. O diagrama de difração de um cristal corresponde aproximadamente a uma secção plana através do espaço recíproco, perpendicular ao feixe incidente. A Figura 105 mostra os principais tipos de Figuras de difração que podem ser obtidas para os diferentes materiais: monocristais, policristais e materiais amorfos [53,54].

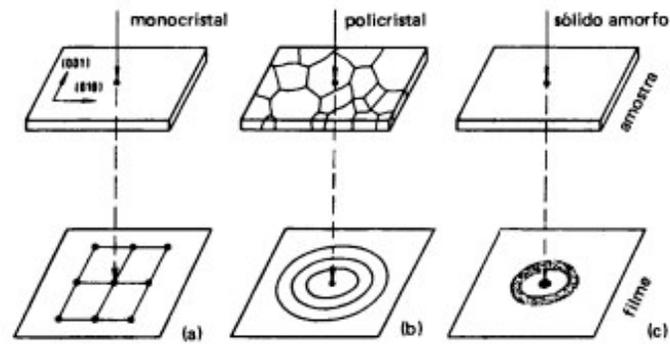


Figura 105: Tipos característicos de Figuras de difração: a) região monocristalina, b) região policristalina, c) região amorfa.

VI. 4 - Espalhamento Raman

Na espectroscopia Raman, os níveis de energia das moléculas são investigados pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Em uma experiência típica, um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se radiação espalhada (difundida) perpendicularmente à direção do feixe. Esta geometria de detecção permite o estudo dos gases, líquidos puros, soluções, suspensões e sólidos. Cerca de 1 em 10^7 fótons do feixe incidente colide com as moléculas, cede parte de sua energia e é reemitido com energia mais baixa. Estes fótons espalhados constituem a **radiação Stokes**, de frequência mais baixa que a original. Outros fótons incidentes podem receber energia das moléculas (se elas já estiverem excitadas) e emergem como **radiação anti-Stokes**, de energia mais alta que a original. A componente da radiação espalhada na direção do feixe, sem modificação da frequência, é a **radiação Rayleigh**, essa radiação tem uma intensidade maior que as outras duas, como apresentado na Figura 106.

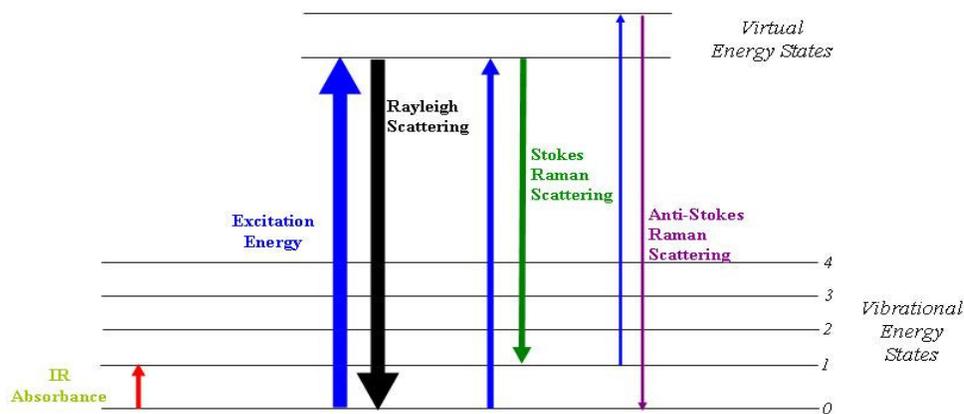


Figura 106: Diagrama simplificado de energia

Um espectro Raman é obtido por uma irradiação de uma simples amostra com uma fonte laser no visível ou com uma radiação monocromática infravermelha. Durante a irradiação, a radiação espalhada é medida coletando o sinal em um ângulo de 90° com relação ao feixe incidente, em um espectrômetro apropriado com um detector sensível. Quanto muito, as intensidades de linhas Raman são 0,001% da intensidade da fonte, conseqüentemente sua detecção e medida exigem uma configuração experimental apropriada.

Lasers são usados como fontes de radiação nos espectrômetros Raman por dois motivos. Primeiro, as diferenças entre as freqüências da radiação espalhada e as da radiação incidentes são muito pequenas, e é preciso que a radiação original seja realmente monocromática para que essas diferenças possam ser observadas. Segundo, a intensidade da radiação espalhada é muito baixa, desta maneira necessita-se usar feixes incidentes com um fluxo de fótons elevado. Atualmente, com a utilização de microscópio óptico acoplado ao sistema de Raman, o chamado micro-Raman, a potencia do laser pode ser minimizada quando comparamos a configuração de um Raman dispersivo normal.

Usualmente, no espectro Raman, a abscissa é deslocamento do número de onda $\Delta \bar{\nu}$, é definido como a diferença em número de onda (cm^{-1}) entre a radiação medida e a radiação da fonte (espalhamento Rayleigh).

Os três picos Raman são encontrados em ambos os lados do pico de Rayleigh e que o padrão de deslocamento em cada lado é idêntico. Ou seja, as linhas Stokes são

encontradas em determinados números de onda e menores que o pico Rayleigh, enquanto as linhas anti-Stokes ocorrem nos mesmos números de ondas das linhas Stokes e maiores que o número de onda da fonte. Geralmente as linhas anti-Stokes são notadamente menos intensas que as linhas Stokes correspondentes. Por essa razão, apenas a parte Stokes de um espectro é normalmente usada. É digno notar que a fluorescência pode interferir seriamente na observação de deslocamentos Stokes, mas não com a anti-Stokes, a não ser quando presente processos de conversão ascendente de energia. Com amostras fluorescentes, os sinais anti-Stokes podem, portanto ser mais úteis apesar de suas intensidades menores. É importante apontar que a magnitude dos deslocamentos Raman é independente do comprimento de onda de excitação.

O espalhamento envolve uma distorção momentânea dos elétrons distribuídos em torno de uma ligação na molécula, seguida por reemissão da radiação enquanto a ligação volta ao seu estado normal. Na sua forma distorcida, a molécula fica temporariamente polarizada, isto é, ela cria momentaneamente um momento dipolo induzido que desaparece por relaxação e reemissão. Abaixo esta a equação do momento dipolo no Raman:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t)$$

Onde o primeiro termo representa o espalhamento Rayleigh, que ocorre na frequência de excitação. O segundo e o terceiro termo representam respectivamente Stokes e anti-Stokes. É importante notar que o espalhamento Raman exige que a polarizabilidade de uma ligação varie em função da distância, isto é, $\partial\alpha/\partial r$ seja maior que zero para que as linhas Raman apareçam [55].

VI. 5 - Fotoluminescência - o fenômeno

A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética (na região do ultravioleta próximo-visível) proveniente de moléculas que foram excitadas, retornando ao seu estado fundamental. Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência, quando a absorção de fótons de luz ($h\nu_{ex}$) é o responsável pela

excitação da molécula pela elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia. A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singlete, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência (Figura 107). Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida (estado excitado tripleto, T_n). Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singlete para o estado fundamental (que tem caráter singlete), é permitido e ocorre muito rapidamente (tempo de vida na ordem de ns). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental fluorimétrico bastante simples.

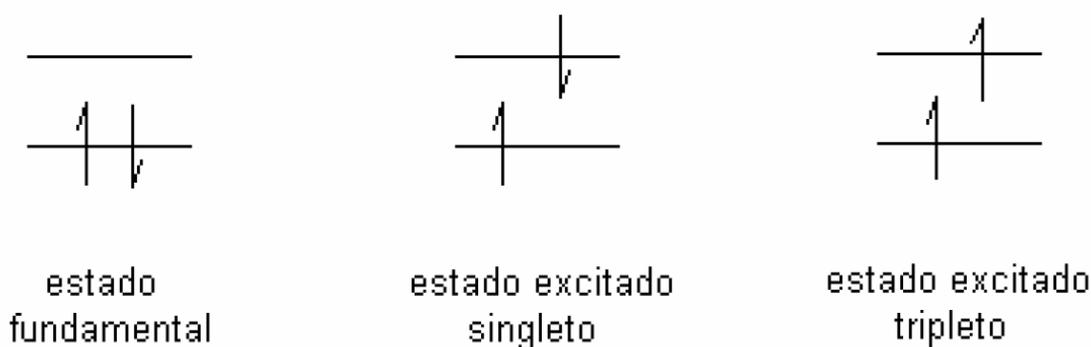


Figura 107: Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.

A fluorescência é a base da fluorimetria que engloba o conjunto de técnicas analíticas baseadas na detecção dos fótons emitidos por moléculas excitadas de caráter singlete quando estas retornam para o estado fundamental [56].

VII – Referências

- [1] GONÇALVES, M. C.; SANTOS, L. F.; ALMEIDA, R. M. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. **C. R. Chimie**, v. 5, p. 845-854, 2002.
- [2] JAMES, P. F. Glass ceramics: new compositions and uses. **Journal of Non-crystalline Solids**, v. 181, p. 1-15, 1995.
- [3] Réaumur, M. Mém. Acad. R. Sci. Paris (1739) p. 370.
- [4] Pyroflam®, Registered Newell SA Trademark.
- [5] Visions®, Registered Corning Glass Works Trademark.
- [6] HOLAND, W.; BEALL, G. Glass Ceramic Technology. **The American Society**, 2002.
- [7] Fotoform®, Fotoceram®, Registered Corning Glass Works Trademark.
- [8] Foturan®, Registered schott Glaswerke and mtg Mikroglass Technik AG, Mainz, Germany Trademark
- [9] Bioglass®, Registered US Trademark, University of Florida, Gainesville, FL, USA, 32611.
- [10] LI, R.; CLARK, A. E.; HENCH, L. L. **Journal Applied Biomaterials**, v. 2, p. 231. 1991.
- [11] BROMER, H.; PFEIL, E.; KAS, H. H. German Patente N° 2 326 100, 1973.
- [12] KOKUBO, T. Glastech. Ber. 67C (1994) 139.

- [13] Schott Glaswerke Mainz, Brochure N° 10041, 1991.
- [14] AGUILAR, D. H.; TORRES-GONZALEZ, L. C.; TORRES-MARTINEZ, L. M.; LOPEZ, T.; QUINTANA, P. A study of the crystallization of ZrO₂ in the sol-gel system: ZrO₂-SiO₂. **Journal of Solid State Chemistry**, V.158, p. 349-357, 2000.
- [15] SILVERSMITH, A. J.; BOYE, D. M.; ANDERMAN, R. E.; BREWER, K. S. Fluorescence line narrowing and decay dynamics in sol-gel glasses containing Eu³⁺. **Journal of Luminescence**, v. 94-95, p. 275-278, 2001.
- [16] XIANPING FAN, MINQUAN WANG, GUOHONG XIONG, Spectroscopic studies of rare earth ions in silica glasses prepared by the sol-gel process, **Materials letters**, V. 27, p. 177-181, 1996.
- [17] DONATTI, D. A. **Estudo do processo sol-gel para obtenção de xerogéis e aerogéis monolíticos**. Tese de livre docência, Rio Claro-sp, 2003.
- [18] GONÇALVES, R. R. **Preparação e caracterização de filmes óxidos contendo componentes opticamente ativos**. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.
- [19] <http://www.ramitur.com.br/univale/trabalhos/wilma.htm> acesso em 20/07/2008
- [20] CÓRDOVA-MARTÍNEZ, W. *et al.* Nanocrystalline tetragonal zirconium oxide stabilization at low temperatures by using rare earth ions: Sm³⁺ and Tb³⁺. **Optical Materials**, v. 20, p. 263-271, 2002.
- [21] GONÇALES, R. R. *et al.* Erbium-activated silica-zirconia planar Waveguides prepared by sol-gel route. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 3094-3097, 2008.

- [22] LÓPEZ, T.; ASOMOZA, M.; GOMEZ, R. A thermal study of the SiO₂-ZrO₂ sol-gel system, **Thermochimica Acta**, V. 223, p. 233-240, 1993.
- [23] MOELER, T. **The Chemistry of the lanthanides**. New York: Reinhold, 1963.
- [24] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Química Nova**. v. 28, p. 111, 2005.
- [25] THOMPSON, L. C. **Handbook on the physics and chemistry of rare earth**. Amsterdam: North Holland, 1978, cap. 25.
- [26] JUDD, B. R. **Operators techniques in atomic spectroscopy**. New York: McGraw Hill, v.8, 1963.
- [27] PORTER, G. B. **Concepts of inorganic photochemistry**. New York: Wiley-Interscience, 1975, p.439.
- [28] GONÇALVES, R. R. *et al.* Sol-gel Er-doped SiO₂-HfO₂ planar waveguides: a viable system for 1.5 μm application. **Applied Physics Letters**, V. 81, N° 1, p. 28-30, 2002.
- [29] GONÇALVES, R. R. *et al.* Erbium-activated HfO₂-based waveguides for photonics. **Optical Materials**, V. 25, p. 131-139, 2004.
- [30] ZAMPEDRI, L. *et al.* Erbium-activated silica-titania planar waveguides, **Journal of sol-gel science and technology**, V. 26, p. 1033-1036, 2003.
- [31] ALMEIDA, R. M. *et al.* Spectroscopic assessment of silica-titania and silica-hafnia planar waveguides. **Philosophical Magazine**, V. 84, N° 13-16, p. 1659-1666, 2004.

- [32] NEUMAYER, D. A.; CARTIER, E. Materials characterization of ZrO_2-SiO_2 and HfO_2-SiO_2 binary oxides deposited by chemical solution deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 90, p. 1801-1808, 2001
- [33] GARNICA-ROMO, M. G. *et al.* Structural evolution of sol-gel SiO_2 heated glasses containing silver particles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 1045-1052, 2004.
- [34] ABHIJIT TARAFDAR, PANDA, A. B., PRAMANIK, P. Synthesis of ZrO_2-SiO_2 mesocomposite with high ZrO_2 content via a novel sol-gel method. **Microporous and mesoporous materials**, v. 84, p. 223-228, 2005.
- [35] LEE, S. W.; CONDRADE, A. The infrared and Raman spectra of ZrO_2-SiO_2 glasses prepared by a sol-gel process. *Journal of materials science*, v. 23, p. 2951-2959, 1988.
- [36] JUN-BIN KO. *et al.* Fabrication of SiO_2-ZrO_2 composite fiber mats via electrospinning. **Journal of Porous Materials**, V. 13, p. 325-330, 2006
- [37] NAVIO, J. A. *et al.* Combined use of XPS, IR and EDAX techniques for the characterization of ZrO_2-SiO_2 powders prepared by a sol-gel process. **Applied Surface Science**, v. 81, p. 325-329, 1994.
- [38] CERRATO, G.; BORDIGA, S.; BARBERA, S.; MORTERRA, C. Surface characterization of monoclinic ZrO_2 I. morphology, FTIR spectral features, and computer modeling. **Applied Surface Science**, V. 115, p. 53-65, 1997.
- [39] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Diffraction Data File, N°. 00-050-1089 - JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1991.

- [40] NODA, L. K.; GONÇALVES, N. S.; de BORBA, S. M.; SILVEIRA, J. A. Raman spectroscopy and thermal analysis of sulfated ZrO₂ prepared by two synthesis routes, **Vibration spectroscopy**, V. 44, p. 101-107, 2007.
- [41] RAINHO, J. P. *et al.* Photoluminescence and local structure of Eu(III)-doped zirconium silicates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 374, p. 185-189, 2004.
- [42] WYBOURNE, B. G., Spectroscopic properties of rare earth, **Interscience**, 1965.
- [43] FERRARI, M. *et al.* Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses. **Philosophical magazine B**. v. 65, N° 2, p. 251-260, 1992.
- [44] BOUAJAJ, A. *et al.* Optical energy transfer in rare earth doped silica gels. Radiation effects and defects in solids. V. 135, p. 247-251, 1995.
- [45] ALMEIDA, R.; Marques, A. C.; PORTAL, S. Glassy and nanocrystalline photonic materials and structures by sol-gel. **Optical materials**. V. 27, p. 1718-1725, 2005.
- [46] SPEGHINI, A. *et al.* Preparation, structural characterization, and luminescence properties of Eu³⁺-doped nanocrystalline ZrO₂. **Journal of materials research**. V. 20, p. 2780-2791, 2005.
- [47] EHRHART, G. *et al.* Effects of rare-earth concentration and heat-treatment on the structural and luminescence properties of europium-doped zirconia sol-gel planar waveguides. **Optical Materials**. v. 29, p. 1723-1730, 2007.
- [48] JESTIN, Y. *et al.* Erbium activated HfO₂ based glass-ceramics waveguides for photonics, **Journal of non-crystalline solids**, V. 353, p. 494-497, 2007.

- [49] SLOOF, L. H. *et al.* Effects of heat treatment and concentration on the luminescence properties of erbium-doped silica sol-gel films. **Journal of non-crystalline solids**. v. 296, p. 158-164, 2001.
- [50] CHEN, L.; LIU, Y.; LI, Y. Preparation and characterization of ZrO₂:Eu³⁺ phosphors. **Journal of alloys and compounds**. v. 381, p. 266-271, 2004.
- [51] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Diffraction Data File, N^o. 01-081-1314 - JCPDS International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1991
- [51] West, A. R. Thermal analysis. In: West, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. New York : John Wiley & Sons, 1984. cap. 4, p.102-113.
- [52] ATKINS, P.; LORETTA J. "Princípios da Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente", Bookman 2006, Porto Alegre - ISBN 8536306688
- [53] MANNHEIMER, A. W. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. Edição da sociedade brasileira de microscopia e microanálise, 2002.
- [54] FLEGER, S. L.; HECKMAN, J. W.; KLOMPARENS, K. L. **Scanning and transmission electron microscopy**: An introduction. Michigan: W. H. Freeman and Company New York, 1993.
- [55] SALA, O. Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho. 1^a ed. São Paulo: Unesp, 1996. 224 p.
- [56] PUC -Rio, certificação digital N^o 0212136/CA

I - Apresentação e Objetivos

II - Fundamentos

III - Parte Experimental

IV - Resultados e Discussões

V - Conclusões

VI - Apêndice

VII - Referências

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)