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

Comportamento Óptico e Estrutural da Zircônia Dopada com Er^{3+}, Pr^{3+} e Estabilizante de Fase Y^{3+}

Fábio Simões de Vicente

USP/IFSC/SBI
8-2-001287

Dissertação apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do titulo de Mestre em Ciências: "Física Aplicada".

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

São Carlos
1999

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

de Vicente, Fábio Simões

Comportamento Óptico e Estrutural da Zircônia dopada com Er^{3+}, Pr^{3+} e Estabilizante de Fase Y^{3+}/Fábio Simões de Vicente, 1999

100p

Dissertação (mestrado)—Instituto de Física de São Carlos, 1999.

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

1.Zircônia dopada. 2. Filmes Finos 3. Terras Raras

I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
Brasil

Fone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FÁBIO SIMÕES DE VICENTE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 13 DE SETEMBRO DE 1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Máximo Siu Li/IFSC-USP

Prof. Dr. Tomaz Catunda/IFSC-USP

Prof. Dr. Celso Valentim Santilli/UNESP

e-mail:wladerez@if.sc.usp.br

Dedico este trabalho à minha mãe, Ruth, pelo constante incentivo aos estudos e pelo apoio ao longo de todos os anos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela amizade, paciência, e orientação neste trabalho e também ao Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza pela grande colaboração nas discussões e idéias e pela disposição de seu laboratório e de matéria prima utilizada para produção de amostras.

A Cristal Recchia pelo companheirismo, apoio e incentivo nos momentos bons e ruins, durante este trabalho.

Aos companheiros de trabalho Antônio Carlos de Castro e Elisabete A. P. Rubo pelas valiosas discussões e pela ajuda na parte experimental e Luis Humberto, Rosa M. Scalvi, Claudia Cândido, Cristina Ribeiro e Sandra por todo tipo de colaboração.

Ao Marcelo R. B. Andreeta do Grupo de Crescimento de Cristais, pelo crescimento das fibras monocristalinas.

A Fapesp pelo apoio financeiro.

"I want to know the thoughts of God all the rest are details"

Albert Einstein.

I – ÍNDICE DE FIGURAS vii
II – ÍNDICE DE TABELAS ix
III – RESUMO x
IV – ABSTRACT xi
1 INTRODUÇÃO 1
1.1 Propriedades e Aplicações da Zircônia 1
1.2 A estrutura da Zircônia 4
1.3 O desenvolvimento deste trabalho 8
2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 10
2.1 Produção das Fibras Monocristalinas 10
2.2 Produção das Pastilhas Policristalinas 15
2.3 Produção dos Filmes 17
2.3.1 Introdução 17
2.3.2 Processos de produção de filmes finos 18
2.3.2.1 Processos Físicos 18
2.3.2.2 Processos Químicos 19
2.3.3 Processos de formação dos filmes 20
2.3.4 O Sistema de Evaporação 24
2.3.4.1 Câmara de Evaporação 26
2.3.4.1.1 Canhão de Elétrons 28
2.3.4.1.2 Temperatura do Substrato 30
2.3.4.1.3 Medidor de Espessura 31
2.3.4.1.4 Outros Dispositivos 32
2.3.4.2 Sistema de Vácuo 32
2.3.5 A evaporação da Zircônia 33
2.4 Caracterização das Amostras 34
2.4.1 Medidas de Absorção Óptica 34
2.4.1.1 Introdução 34
2.4.1.2 O espectrofotômetro Cary-17 35
2.4.1.3 As medidas de absorção óptica 36
2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX 37
2.4.2.1 Introdução 37
2.4.2.2 O funcionamento do MEV 37
2.4.2.3 A técnica de EDX 38

2.4.2.4 A preparação das amostras para a análise 38
2.4.3 Microscopia de Força Atômica 39
2.4.3.1 Introdução 39
2.4.3.2 Princípio de funcionamento do microscópio 39
2.4.4 Difração de Raio-X 41
2.4.4.1 Introdução 41
2.4.4.2 Princípio de funcionamento do Difratômetro de Raios-X 41
2.4.4.3 Procedimento para as medidas 42
2.4.5 Medidas de Espessura 42
2.4.6 Medidas de Luminescência 43
2.4.6.1 Introdução 43
2.4.6.2 Montagem Experimental 44
2.4.6.2.1 Medidas de Luminescência nas Fibras 44
2.4.6.2.2 Medidas de Luminescência nas Pastilhas 45
2.4.6.2.3 Medidas de Luminescência nos Filmes 46
3 RESULTADOS E ANÁLISE 48
3.1 FIBRAS 48
3.1.1 Introdução 48
3.1.2 Apresentação dos resultados 49
3.1.2.1 Fibra de Zircônia com Er^{3+} 49
3.1.2.2 Fibra de Zircônia com Y^{3+} e Er^{3+} 51
3.1.2.3 Fibra de Zircônia com Y^{3+} e Pr^{3+} 52
3.1.2.4 Fibra de Zircônia com Y^{3+} , Pr^{3+} e Er^{3+} 53
3.2 PASTILHAS 55
3.2.1 Introdução 55
3.2.2 Pastilha de Zircônia com Er^{3+} 56
3.2.2.1 Resultados de Luminescência 56
3.2.2.2 Resultados de Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X 57
3.2.2.3 Resultados de EDX 59
3.2.3 Pastilha de Zircônia com Y^{3+} e Er^{3+} 61
3.2.3.1 Resultados de Luminescência 61
3.2.3.2 Resultados de Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X 63
3.2.3.3 Resultados de EDX 65
3.2.4 Pastilha de Zircônia com Y^{3+} e Pr^{3+} 66

3.2.4.1 Resultados de Luminescência 66
3.2.4.2 Resultados de Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X 67
3.2.4.3 Resultados de EDX 70
3.3 FILMES 70
3.3.1 Introdução 70
3.3.2 Medidas de Perfil e Espessura dos Filmes 71
3.3.3 Medidas de Absorção Óptica 72
3.3.4 Filmes de Zircônia com Er^{3+} 75
3.3.4.1 Medidas de Luminescência e Difração de Raio-X 75
3.3.4.2 Tratamento térmico nos filmes com Er^{3+} 81
3.3.4.3 Resultados de EDX 83
3.3.5 Adição de Ítrio (Y_2O_3) nos filmes 85
3.3.5.1 Medidas de Luminescência e Difração de Raio-X 85
4 CONCLUSÃO 90
4.1 FIBRAS 90
4.1.1 Influência da concentração de dopante 90
4.1.2 Influência da adição de estabilizante de fase Y_2O_3 90
4.1.3 Associação de Y^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+} na Fibra 91
4.2 PASTILHAS 91
4.2.1 Influência da concentração de dopante 92
4.2.2 Influência da adição de estabilizante de fase Y_2O_3 92
4.3 FILMES 93
4.3.1 Influência da temperatura do substrato 93
4.3.2 Influência da concentração de dopante 94
4.3.2.1 Filmes com Er^{3+} 94
4.3.2.2 Filmes com Y_2O_3 e Terras Raras 94
4.3.3 Influência do tratamento térmico 95
4.4 Sugestões para Trabalhos Futuros 96
5 REFERÊNCIAS 98

I – ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Dependência da potência de emissão do laser em função da potência de bombeio para $ZrO_2:Y_2O_3:Er^{3+}$ 3
Figura 2 – Luminescência à temperatura ambiente de filme de ZrO_2: 5 moles % de Tb^{3+} 4
Figura 3 – As estruturas da Zircônia 5
Figura 4 – Estrutura tipo Fluorita da Zircônia com vista da célula de Oxigênios mostrando as distorções causadas pala estabilização de fases 6
Figura 5 – Estrutura tipo Fluorita da Zircônia e localização da vacância na rede cristalina 7
Figura 6 – Sistema para extrusão das preformas para produção das fibras 11
Figura 7 – Sistema de crescimento de fibras monocristalinas 12
Figura 8 – Sistema de focalização para fundição de preformas e puxamento das fibras monocristalinas 13
Figura 9 – Etapas do processo de crescimento das fibras monocristalinas 14
Figura 10 – Esquema do pastilhador utilizado para prensagem dos pós cerâmicos 16
Figura 11 – Relevo do potencial sobre a superfície de um sólido 23
Figura 12 – Processo da coalescência de dois núcleos, formando uma ilha 23
Figura 13 – Esquema geral do sistema de evaporação 25
Figura 14 – Furação da base da evaporadora e disposição dos dispositivos 27
Figura 15 – Canhão de Elétrons 29
Figura 16 – Aquecedor de substratos 31
Figura 17 – Sistema óptico do espectrofotômetro Cary 17 36
Figura 18 – Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica 40
Figura 19 – Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de luminescência das fibras monocristalinas 45
Figura 20 – Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de luminescência dos filmes 47
Figura 21 – Diagrama de níveis de energia para o Er^{3+} e Pr^{3+} 49
Figura 22 – Espectro de luminescência. a) Fibra de ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) Fibra de ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3 50
Figura 23 – Espectro de luminescência. a) Fibra de ZrO_2: 2 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3; b) Fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3 51
Figura 24 – Espectro de luminescência. a) Fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Pr_2O_3; b) Fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3 52
Figura 25 – Espectro de luminescência da fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3:0,5 mol % Er_2O_3 53
Figura 26 – Emissão verde gerada por conversão ascendente em uma fibra monocristalina de $ZrO_2:Y^{3+}:Er^{3+}:Pr^{3+}$ 54
Figura 27 – Espectro de luminescência em função da potência de bombeio, de uma fibra monocristalina de $ZrO_2:Y^{3+}:Er^{3+}:Pr^{3+}$ 55

Figura 28 – Espectro de luminescência. a) Pastilha de ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) Pastilha de ZrO_2: 5 moles % Er_2O_3; c) Pastilha de ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3....56
Figura 29 – Micrografia das pastilhas. a) ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) ZrO_2: 5 moles % Er_2O_3; c) ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3....58
Figura 30 – Espectro de difração de raio-X a) pastilha de ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) pastilha de ZrO_2: 5 moles % Er_2O_3; c) pastilha de ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3....59
Figura 31– Espectro de luminescência. a) Pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3. b) Pastilha de ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3 : 4 moles % Er_2O_3; c) Pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Er_2O_3....62
Figura 32 – Micrografia das pastilhas a) ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Er_2O_3; b) ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Er_2O_3; c) ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1 mol % Er_2O_3....64
Figura 33 – Espectro de difração de raio-X. a) pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Er_2O_3; b) pastilha de ZrO_2: 3 mol % Y_2O_3:4 moles % Er_2O_3; c) pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1mol % Er_2O_3....65
Figura 34 – Espectro de luminescência. a) Pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Pr_2O_3; b) Pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Er_2O_3....67
Figura 35 – Micrografia das pastilhas. a) ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Pr_2O_3; b) ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Pr_2O_3....68
Figura 36 – Espectro de difração de raio-X a) pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Pr_2O_3; b) pastilha de ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Pr_2O_3; c) pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1 mol % Pr_2O_3....69
Figura 37 – Gráfico obtido por perfilometria, mostrando o perfil e espessura dos filmes produzidos....71
Figura 38 – Espectro de absorção óptica do filme de ZrO_2 : Er^{3+} , com concentração nominal de 3 moles % de Er_2O_3....72
Figura 39 – Diagrama esquemático mostrando a incidência , reflexão e refração da luz sobre um filme fino, gerando o fenômeno de interferência....73
Figura 40 – Espectro de difração de raio-X; a) Filme crescido sem substrato aquecido; b)Filme crescido com substrato aquecido à 400 °C....75
Figura 41 – Espectro de luminescência; a) Filme crescido sem substrato aquecido; b)Filme crescido com substrato aquecido à 400 °C....76
Figura 42– Espectro de difração de raio-X. a) Filme com concentração nominal 8 % Er; b)Filme com concentração nominal 5 % Er; c) Filme com concentração nominal 3 % Er....77
Figura 43 – Espectro de luminescência. a) Filme com concentração nominal 8 % Er; b)Filme com concentração nominal 5 % Er; c) Filme com concentração nominal 3 % Er....78
Figura 44 – Imagens de AFM. a) Filme com concentração nominal 8 % Er; b)Filme com concentração nominal 5 % Er; c) Filme com concentração nominal 3 % Er....79

Figura 45 – Espectro de luminescência antes e depois do tratamento térmico a 600 °C por 5 horas; a) Filme com concentração nominal 8 % Er Filme; b) Filme com concentração nominal 5 % Er....81
Figura 46 – Espectro de difração de raio-X dos filmes antes e depois do tratamento térmico; a) Filme com concentração nominal de 8 % Er Filme; b) Filme com concentração nominal de 5 % Er....83
Figura 47 – Espectro de difração de raio-X mostrando a evolução da estabilização cúbica e orientação do filme devido á adição de Ítrio. a) Filme com concentração nominal 1%Y-6%Pr; b)Filme com concentração nominal 3%Y-4%Pr; c) Filme com concentração nominal 3%Y-%Er....86
Figura 48 – Evolução da luminescência no filme devido orientação (111) causada pelo aumento da concentração de Ítrio. a) Filme com concentração nominal 1%Y-6%Pr; b) Filme com concentração nominal 3%Y-4%Pr....87
Figura 49– Imagens de AFM. a) Filme com concentração nominal 1%Y-6%Pr; b)Filme com concentração nominal 3%Y-4%Pr; c) Filme com concentração nominal 3%Y-4%Er. 88

II – ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 3 moles % Er_2O_3....60
Tabela 2 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 3 moles % Er_2O_3....61
Tabela 3 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 8 moles % Er_2O_3....61
Tabela 4 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 6 moles % Y_2O_3: 1 mol % Er_2O_3....66
Tabela 5 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 1 moles % Y_2O_3: 6 mol % Er_2O_3....70
Tabela 6 – Espessura do filme de ZrO_2, determinada a partir do padrão de interferência....74
Tabela 7 – Espessura dos diferentes filmes produzidos, medida por Talystep e calculada pelo padrão de interferência....74
Tabela 8 – Resultados de EDX obtidos para o filme de ZrO_2 : 3 moles % Er_2O_3....84
Tabela 9 – Resultados de EDX obtidos para o filme de ZrO_2 : 5 moles % Er_2O_3....84
Tabela 10–Resultados de EDX obtidos para o filme de ZrO_2 : 8 moles % Er_2O_3....85

III – RESUMO

O objetivo deste trabalho é a produção e caracterização de filmes finos de Zircônia (ZrO_2) dopada com íons terras raras Er^{3+}, Pr^{3+} e estabilizante de fase Y^{3+}. Os filmes foram produzidos por evaporação térmica através de canhão de elétrons (EB-PVD) em um sistema não comercial de evaporação desenvolvido em nosso laboratório, onde conseguimos produzir de maneira eficiente e com boa qualidade filmes de até 7,0 μm de espessura. Além da Zircônia na forma de filmes finos, investigamos também pastilhas policristalinas e fibras monocristalinas de ZrO_2 fazendo um estudo em paralelo do material nos três grupos de amostras, observando os efeitos estruturais e de luminescência em relação à configuração (monocristalina ou policristalina) de cada amostra. As pastilhas de Zircônia dopada foram produzidas por prensagem e sinterização dos pós dos componentes óxidos metálicos com a finalidade de serem evaporadas por canhão de elétrons para a produção dos filmes, e verificamos intensa luminescência nestas amostras quando excitadas por Laser. As fibras monocristalinas foram produzidas pela técnica de LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) onde obtém-se um monocristal de Zircônia pela fusão à Laser de CO_2, da cerâmica na forma de bastões.

Como pouca informação sobre filmes finos de Zircônia dopada com Terras Raras foi reportada até agora, nossa atenção fica voltada sobre a caracterização do material através de microscopia eletrônica e difração de Raio-X como também medidas de luminescência.

IV – ABSTRACT

The aim of this work is the production and characterization of Rare Earth Stabilized Zirconia (RESZ) and Rare Earth Yttria Stabilized Zirconia (RE-YSZ) thin films. Thin films were produced by Electron Beam Gun (EB-PVD) in a non commercial evaporation system developed in our laboratory, where we have efficiently produced good Zirconia thin films up to 7.0 μm in thickness. Doped Zirconia pellets and single crystal fibers were investigated in a parallel study with the thin films and the luminescent and structural behavior of these materials have been analyzed. The pellets were produced by pressing and sintering the mixed oxides powders and it was used as evaporation source for thin film production in the electron beam gun, and intense luminescence was observed in these samples when excited by Laser. The single crystal fibers were obtained by Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) method, using ceramic extruded rods that were fused by CO_2 Laser.

As few information on Rare Earth Doped Zirconia thin films were reported, we have focused our attention on the structural characterization through electron microscopy and X-Ray diffraction as also luminescence.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Propriedades e Aplicações da Zircônia

A Zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico que tem sido extensivamente estudado atualmente por apresentar interessantes propriedades com grande aplicabilidade industrial. Podemos dividir estas propriedades em quatro grupos, citando as propriedades mais importantes dentro de cada categoria.

- Propriedades mecânicas: alta dureza e resistência termo-mecânica.
- Propriedades elétricas: condutividade iônica à altas temperaturas.
- Propriedades térmicas: alto coeficiente de expansão térmica, baixa condutividade térmica.
- Propriedades ópticas : alto índice de refração, grande transparência na região de 300 à 8000 nm quando preparado na forma de filmes ou monocristais, luminescência em cristais e filmes finos tanto na forma monocristalina como policristalina, termoluminescência.

Dentro deste espectro de possibilidades a zircônia tem sido aplicada com diversas finalidades.

- Camadas de Proteção: tem sido utilizada na forma de filmes (coatings) em metais que trabalham em altas temperaturas e ambientes quimicamente agressivos para proteção contra oxidação e corrosão e também como barreiras térmicas devido à baixa condutividade térmica [1,2,3].

- Dispositivos eletrônicos: devido à condutividade iônica, tem sido utilizada na confecção de sensores de oxigênio, células de combustível sólido, e separadores (bombas) de oxigênio[4,5,6,7,8].

- Óptica: tem sido amplamente estudado na forma de filmes finos por ser um material de alto índice de refração e baixa absorção na região do UV(300nm) até o IR (8μm) e apresentar excepcional dureza mesmo disposto em finas camadas. Possui aplicações como camada protetora em espelhos metalizados e lentes acrílicas, confecção de espelhos dielétricos , e espelhos para Laser UV. A Zircônia pode ser utilizada em combinação com SiO_2 e TiO_2 na produção de filmes multi-camadas formando estruturas com alto contraste de índice de refração, com a finalidade de efeitos anti-refletivos ou seletividade de comprimento de onda tanto para reflexão ou transmissão[2,9,10,11].

Além destas aplicações, filmes finos de Zircônia têm sido interessantes candidatos na possibilidade de novas aplicações em dispositivos ópticos, não somente pela estabilidade e qualidade óptica do material mas devido a propriedades Laser quando dopados com vários terras raras (Ho^{3+}, Tm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Er^{3+})[12,13,14,15] e possibilidades de utilização atuando como camadas opticamente ativas em fotoluminescência, catodoluminescência e eletroluminescência e na possível ação destes efeitos em tecnologia de comunicação com luz, guia de ondas e produção de imagens em telas coloridas[1,9,16].

Como exemplo prático em aplicação óptica podemos citar os resultados apresentados pela Zircônia dopada com Er^{3+}, que apresenta emissão Laser em 2,7 μm, com eficiência comparável ao YAG:Er^{3+} como mostra a Figura 1. Neste estudo o autor descreve a montagem de um Laser utilizando como meio ativo um cristal de ZrO_2-Y_2O_3:Er^{3+} excitado dentro de uma cavidade óptica por lâmpada flash. Este resultado bem como os detalhes experimentais foram reportados por V. I. Aleksandrov et. al.[13].

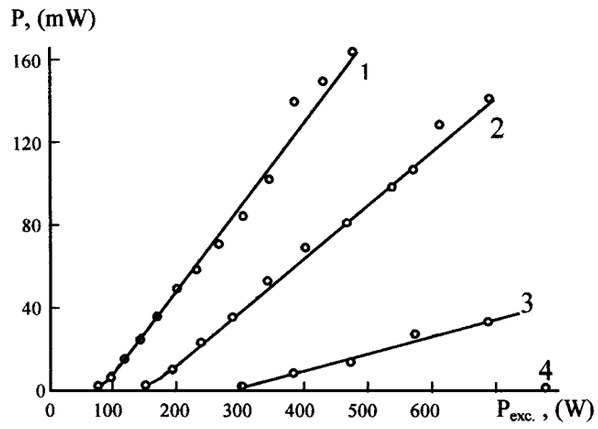

Figura 1 – Dependência da potência de emissão do Laser em função da potência de bombeio para ZrO_2:Y_2O_3:Er^{3+}, para um espelho de saída com refletividade R=90% com freqüências de repetição de pulso de bombeio de (1) 12,5 Hz, (2) 25 Hz, (3) 50 Hz e (4)100 Hz (Laser threshold) [13].

Outros resultados que serviram como base para nosso trabalho são a luminescência de íons terras raras em filmes de Zircônia produzidos através de soluções aquosas[1,17]. A Figura 2 mostra a luminescência do íon Tb^{3+} em um filme de Zircônia obtido pelo processo de sol-gel[1].

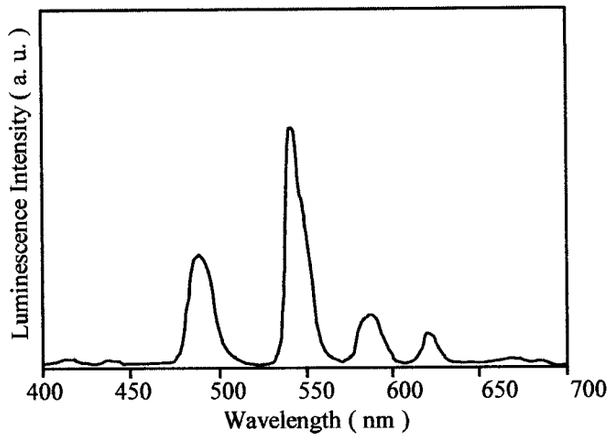

Figura 2 – Luminescência à temperatura ambiente de um filme de ZrO_2: 5 moles % de Tb^{3+} , com 280nm de espessura produzido por dipcoating [1].

Além desses resultados a luminescência devida à defeitos estruturais tanto na Zircônia monocristalina pura[18,19], como na Zircônia monocristalina dopada com terras raras[20,21,22,23,24] têm sido extensivamente estudada. Na forma policristalina a luminescência da Zircônia têm sido pouco estudada e é reportada para pastilhas do material puro[25].

1.2 A estrutura da Zircônia

A Zircônia pura apresenta três diferentes fases cristalinas, monoclínica (m) à temperatura ambiente, tetragonal (t) à 2370 °C e cúbica (c) à 2680 °C, sendo que as fases tetragonal e cúbica podem ser estabilizadas à temperatura ambiente pela adição de óxidos como Y_2O_3, MgO, CaO e CeO em proporções adequadas. A Figura 3 mostra a estrutura da rede cristalina nas três fases.

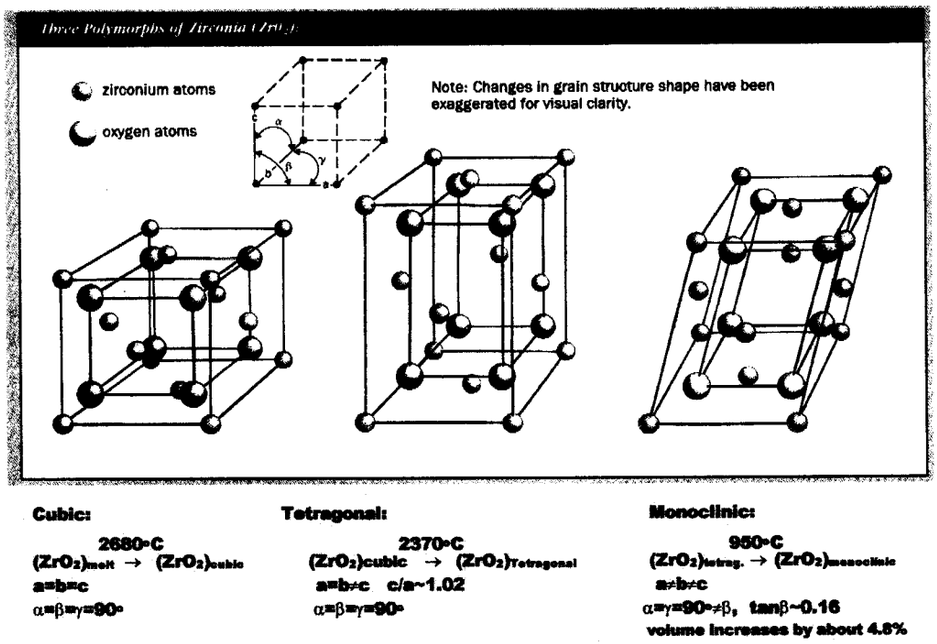

Figura 3 – As estruturas da Zircônia

A Zircônia estabilizada com Y_2O_3 (YSZ) é o sistema mais estudado por apresentar excelentes qualidades mecânica e elétricas. A estabilização com o óxido de Ítrio resulta na introdução substitucional do íon Y^{3+} no sítio de um íon Zr^{4+}, e deve-se notar que a substituição de cada dois íons Zr^{4+} por dois íons trivalentes gera uma deficiência de 2 cargas positivas na rede cristalina criando uma vacância de oxigênio devido o equilíbrio eletrostático. Quando a dopagem se faz com Y_2O_3, uma concentração acima de 8 moles % leva a Zircônia cúbica, com 3 moles % a Zircônia tetragonal e para valores entre esses extremos obtém-se uma mistura de fases estável até a temperatura ambiente conhecida como PSZ (Partially Stabilized Zirconia). A concentração necessária para se obter a estabilização de fases depende da carga e raio iônico do íon dopante[26].

Estudos mais detalhados da estrutura da Zircônia mostram que a estabilidade da fase é devida ao deslocamento dos Oxigênios de suas posições causando uma grande distorção na estrutura como mostra a Figura 4. A instabilidade da Zircônia é devida ao pequeno raio iônico do Zr^{4+} (0,84 Å) que não permite que este seja octocoordenado, o que é necessário para a estrutura tipo Fluorita. Distorções Zr-O e Zr-Zr ocorrem com a estabilização das fases da Zircônia em relação a estrutura tipo Fluorita idealizada e estas distorções dão energia para a estrutura se manter estável à temperatura ambiente. No caso das fases tetragonal ou cúbica estabilizada ocorre uma pequena variação de volume enquanto que a transformação para monoclínica envolve um aumento de volume de aproximadamente 5,0 % na estrutura[27].

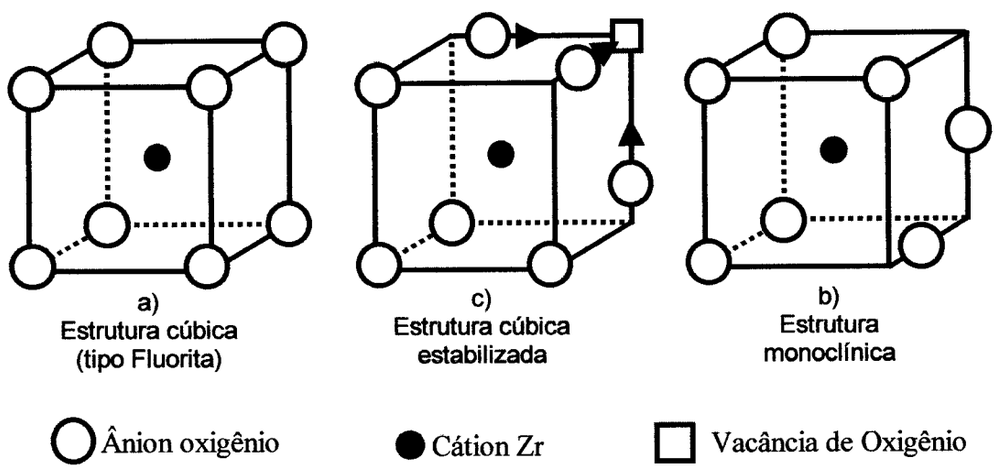

Figura 4 – Estrutura tipo Fluorita da Zircônia com vista da célula de Oxigênios mostrando as distorções causadas pela estabilização de fases[27].

Este aumento de volume na transição m → t ou m → c, é responsável pela resistência da Zircônia estabilizada durante a propagação de trincas, pois na região da

trinca a pressão é menor causando transição de fase para monoclínica, e o aumento de volume fecha a trinca barrando sua propagação.

A Figura 5 mostra a estrutura cristalina da Zircônia mais detalhadamente e a forma como a vacância é introduzida gerando distorções na rede, devido ao desequilíbrio eletrostático local, gerado pelo íon trivalente.

Devido à presença dessas vacâncias a Zircônia estabilizada é um condutor iônico a temperaturas elevadas o que lhe garante uso como sensor para oxigênio, na geração de oxigênio ultra-puro e nas pesquisas para o desenvolvimento de células de combustível[5,6,7,8].

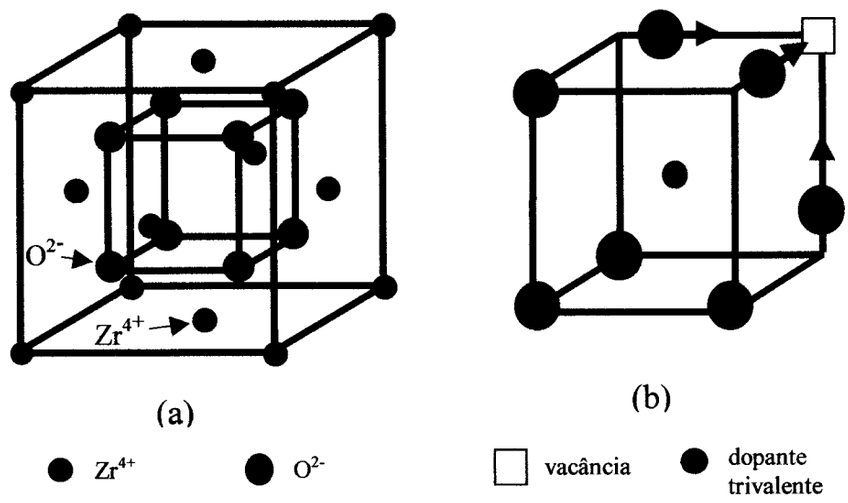

Figura 5 – a) Estrutura tipo Fluorita da Zircônia, b) Ponto de vista ampliado com base no oxigênio, onde as setas representam o deslocamento dos íons causado pela vacância introduzida.

Óxidos de terras raras como Er_2O_3 e Pr_2O_3 têm sido utilizados como estabilizantes de fase na Zircônia pois quando incorporados na rede cristalina se apresentam na forma de íon trivalente gerando centros ativos luminescentes. A luminescência destes terras

raras pode ser utilizada para se obter varias informações sobre a estrutura cristalina da Zircônia, como posição dos íons e vacâncias na rede, além de tornar o material aplicativo em inúmeros dispositivos óticos.

1.3 O desenvolvimento deste trabalho

Recentemente a crescente necessidade da miniaturização de dispositivos tem estimulado o estudo e manipulação dos materiais na forma de filmes finos buscando a interpretação do mecanismo de nucleação e crescimento, estudando a morfologia e estrutura de filmes amorfos, mono e policristalinos, bem como suas propriedades básicas.

Todas as propriedades citadas anteriormente e principalmente as propriedades ópticas da Zircônia dopada nos levou a ter como objetivo principal deste trabalho o estudo deste material na forma de filme fino, desde sua produção até a caracterização óptica e estrutural. Com o avanço na pesquisa de materiais na forma de filmes finos em nosso laboratório, foi desenvolvido o projeto de construção de uma evaporadora com possibilidade de evaporação resistiva e por canhão de elétrons para materiais de mais alto ponto de fusão. A descrição detalhada do sistema é feita no capítulo 2 (seção 2.3.4).

Além dos filmes finos produzidos utilizamos neste trabalho fibras de Zircônia monocristalina dopada com terras raras, produzidas pelo Grupo de Crescimento de Cristais do IFSC. Realizamos medidas de luminescência das fibras para efeito de comparação com o material na forma policristalina (filmes e pastilhas). As pastilhas de Zircônia dopada foram produzidas para serem evaporadas no canhão de elétrons para a produção dos filmes, mas também verificou-se a possibilidade de medidas de luminescência em tais amostras.

Desta forma o trabalho desenvolvido visa mostrar os aspectos fenomenológicos (estrutura e luminescência) em função da morfologia monocristalina (fibras) e policristalina (pastilhas e filmes) das amostras através da variação de parâmetros como concentração de dopantes e estabilizante de fase na estrutura. Outros fatores estão envolvidos nesta análise como tratamento térmico, e temperatura do substrato no caso de filmes.

A produção e caracterização das fibras, pastilhas e filmes de Zircônia dopada bem como as montagens e técnicas utilizadas neste trabalho são descritas detalhadamente nos capítulos à seguir.

2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a produção e caracterização das amostras (fibras, pastilhas e filmes) utilizadas neste trabalho foi necessário o uso de diversos equipamentos, montagens experimentais e diferentes técnicas de processamento e medidas. Este capítulo descreve os processos de produção e montagens feitas no laboratório, e dá uma noção básica sobre as técnicas e o funcionamento dos equipamentos utilizados na caracterização das amostras.

2.1 Produção das Fibras Monocristalinas

As fibras de Zircônia dopada com terras raras, consistem de monocristais produzidos a partir da mistura dos pós de ZrO_2 (matriz), Er_2O_3, Pr_2O_3 (terras raras) e Y_2O_3 (estabilizante de fase), com subseqüente extrusão, sinterização e fusão por Laser de CO_2. Os pós dos componentes óxidos metálicos são misturados na proporção desejada juntamente com uma solução de ligante PVAL (polivinil-alcool), formando uma massa plástica homogênea pronta para a extrusão.

A extrusão é feita por um sistema na forma de êmbolo e cilindro onde se comprime a massa por um pequeno orifício de aproximadamente 1 mm de diâmetro, produzindo bastões (preformas) de alguns centímetros de comprimento e em torno de 1 mm de diâmetro. O sistema de extrusão é ilustrado na Figura 6.

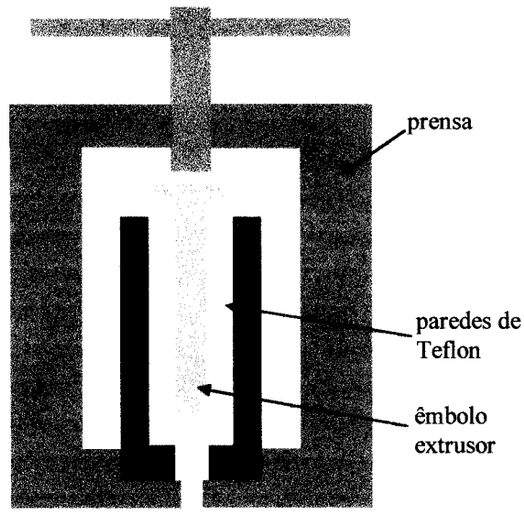

Figura 6 – Sistema para extrusão das preformas para produção das fibras.

Estes bastões são colocados em uma fôrma onde secam naturalmente pela evaporação do álcool, restando os pós ligados pelo polímero polivinil e em seguida estas preformas podem ser sinterizadas. A sinterização proporciona segregação dos dopantes e maior resistência mecânica à preforma dando maior qualidade para o produto final.

Com as preformas prontas a fibra monocristalina final é obtida por fusão e puxamento, realizados pelo grupo de crescimento de cristais do IFSC. A fusão é realizada pelo método de "Laser Heated Pedestal Growth" (LHPG) com um Laser de CO_2 capaz de fornecer potência de 100W C.W.. O sistema de crescimento das fibras monocristalinas é ilustrado na Figura 7. O processo de fusão é efetuado focalizando-se sobre a preforma um feixe de Laser de CO_2 (Synrad 57-1; MPB Technologies), operando num comprimento de onda de 10.6 μm continuamente e com potência nominal controlada de 0 a 100 W.

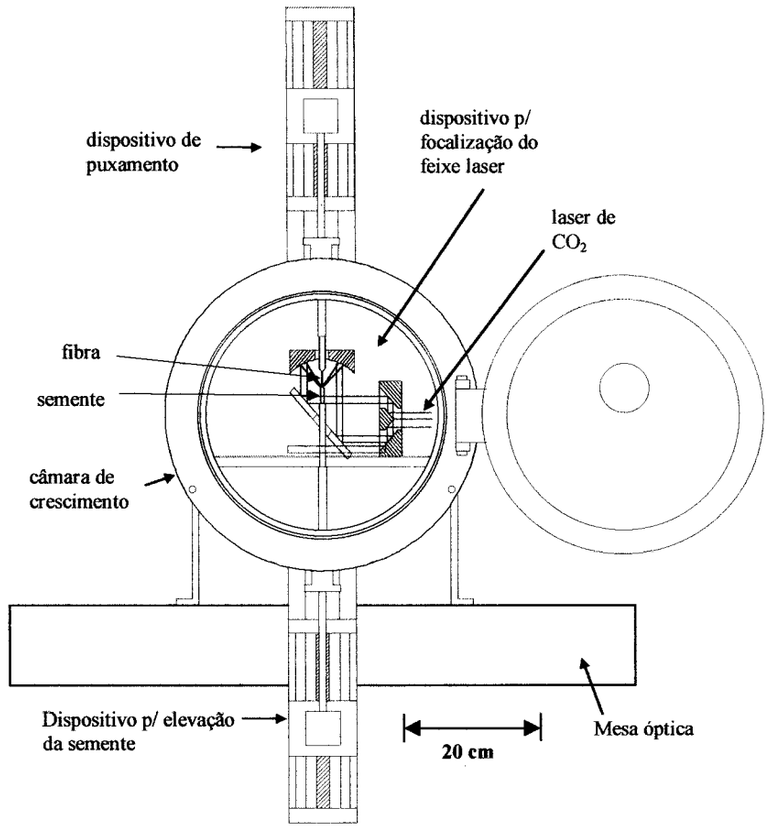

Figura 7– Sistema para crescimento de fibras monocristalinas montado no laboratório do Grupo de Crescimento de Cristais.

O feixe do Laser penetra na câmara de crescimento, construída em aço inoxidável com possibilidade de controle da atmosfera (gases especiais ou vácuo), e propaga-se diretamente para o sistema de focalização fixado dentro da câmara.

Na câmara o perfil gaussiano do feixe do Laser de CO_2, ao incidir no Reflaxicon, é convertido para um perfil tubular. Ao atingir o espelho esférico é, então, focalizado sobre a preforma, e a zona fundida produzida é posicionada em seu eixo óptico, a fim de se evitar possíveis distorções de foco, como mostrado na Figura 8.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

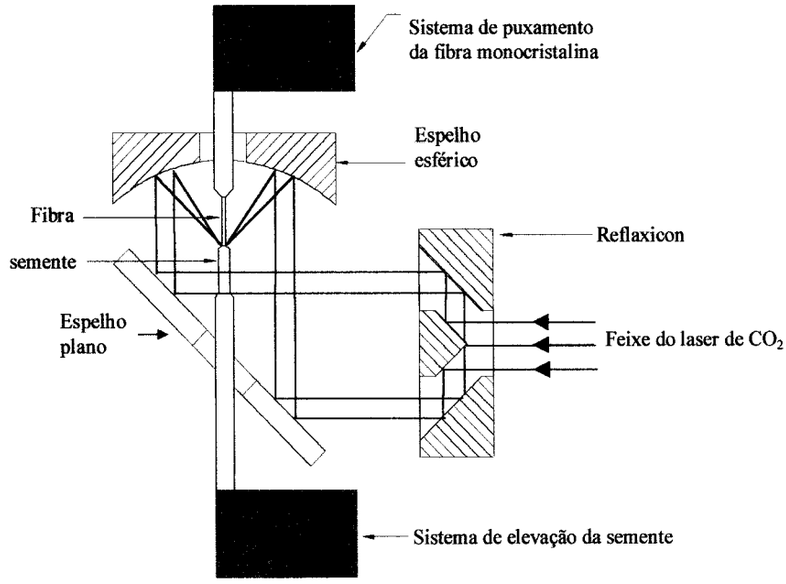

Figura 8 – Representação esquemática do sistema de focalização para fundição de preformas e puxamento das fibras monocristalinas

O processo de crescimento de fibras monocristalinas é constituído de quatro etapas distintas, como mostrado na Figura 9. A primeira é o alinhamento mecânico da semente e da preforma, em seguida, o nutriente é aquecido até que uma pequena região fundida é formada; a semente é, então, levada em contato com a fase líquida.

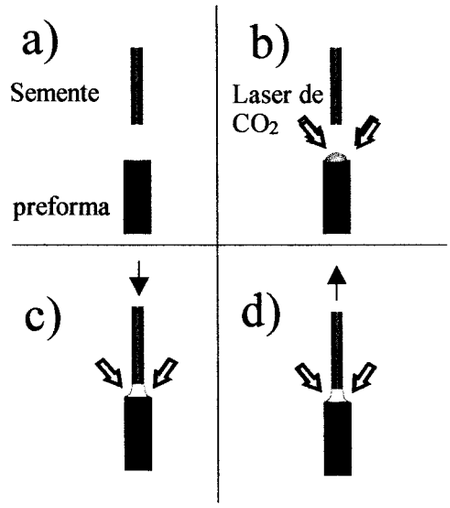

Figura 9 – Etapas do processo de crescimento; a) alinhamento mecânico entre semente e preforma; b) funde-se então o nutriente e em seguida molha-se a semente no material fundido; c) estabilização da temperatura; d) inicia-se o processo de puxamento.

O processo de crescimento somente inicia-se quando uma condição estável entre a fusão da preforma e a cristalização da semente (volume da fase líquida constante) é encontrada. Após atingir a condição estável a semente e o nutriente são transladados simultaneamente, com velocidades que podem ser iguais ou não, dependendo do diâmetro final da fibra monocristalina desejada.

Finalmente as fibras foram crescidas com velocidades de puxamento de aproximadamente 0,3mm/mim e tem-se obtido fibras com aproximadamente 3 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro. Estas fibras têm apresentado aspecto translúcido que pode ser melhorado através de polimento com materiais abrasivos.

Pelo processo descrito foram produzidas as seguintes amostras com diferentes quantidades de dopantes:

1) ZrO_2: 3% Er_2O_3
2) ZrO_2: 8% Er_2O_3
3) ZrO_2: 2% Y_2O_3 + 1% Er_2O_3
4) ZrO_2: 6% Y_2O_3 + 1% Er_2O_3
5) ZrO_2: 6% Y_2O_3 + 0,5% Pr_2O_3
6) ZrO_2: 6% Y_2O_3 + 1% Pr_2O_3
7) ZrO_2: 6% Y_2O_3 + 0,5% Pr_2O_3 + 0,5% Er_2O_3

A quantidade de dopantes nas fibras foi escolhida de maneira a verificar o efeito causado na estrutura e luminescência variando-se as concentrações de estabilizante de fase Y_2O_3 juntamente com terras raras Er_2O_3, Pr_2O_3 e também na adição apenas de terras raras na matriz de Zircônia. Devido à grande rejeição do Pr^{3+} pela matriz da Zircônia, não foi possível crescer fibras monocristalinas dopadas somente com Pr_2O_3.

2.2 Produção das Pastilhas Policristalinas

As pastilhas policristalinas foram produzidas a partir da mistura e prensagem dos pós dos componentes óxidos metálicos, formando pastilhas na forma de pequenos cilindros com aproximadamente 1 cm^3. Para a prensagem os pós de ZrO_2, estabilizante de fase e dopantes terras raras foram misturados na proporção desejada e à eles foi adicionado ligante PVB (polivinil butiral) dissolvido em acetona, para facilitar a aglutinação dos pós. A mistura (pós+PVB+acetona) foi colocada em tubos plásticos e deixada algumas horas em um agitador para homogeneização da mistura. Após isso a mistura foi colocada na estufa para evaporação da acetona, obtendo-se como produto final do processo os pós com o ligante PVB. A prensagem dos pós foi feita à pressão de

~5,0 Ton/cm^2 em uma prensa hidráulica, utilizando-se um pastilhador como ilustrado na Figura 10.

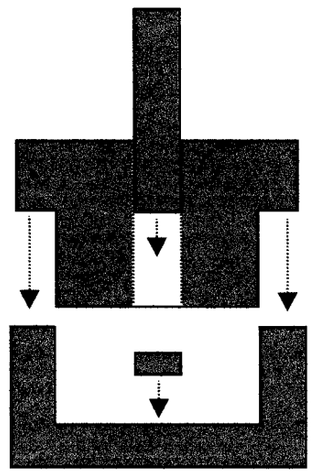

Figura 10 – Esquema do pastilhador utilizado para prensagem dos pós cerâmicos na forma de pastilhas.

Após a prensagem as pastilhas foram submetidas à tratamento térmico a fim de proporcionar a eliminação do PVB e sinterização do material. A sinterização dá resistência à pastilha, evitando que no momento da evaporação por canhão de elétrons esta se parta devido ao choque térmico e além disso proporciona a incorporação dos dopantes na matriz de Zircônia. O tratamento térmico foi feito em um forno CM1700 da CM Furnaces, onde as pastilhas foram submetidas a 1610 °C por 12 horas. Inicialmente o aquecimento foi lento, 5 °C/min. até 300 °C para eliminação do PVB sem trincar as pastilhas e a partir daí o aquecimento foi de 10 °C/min até 1610 °C.

A partir daí produzimos várias amostras com as seguintes configurações de dopantes:

1) ZrO_2: 3% Er_2O_3
2) ZrO_2: 5% Er_2O_3
3) ZrO_2: 8% Er_2O_3

4) ZrO_2: 1% Y_2O_3 + 6% Er_2O_3

5) ZrO_2: 3% Y_2O_3 + 4% Er_2O_3

6) ZrO_2: 6% Y_2O_3 + 1% Er_2O_3

7) ZrO_2: 1% Y_2O_3 + 6% Pr_2O_3

8) ZrO_2: 3% Y_2O_3 + 4% Pr_2O_3

9) ZrO_2: 6% Y_2O_3 + 1% Pr_2O_3

Devido à simplicidade no método de preparação das pastilhas, produzimos uma grande quantidade de amostras variando-se a concentração dos dopantes em cada uma, objetivando verificar os efeitos na estrutura e luminescência causados pela variação na concentração de Y_2O_3 em conjunto com os terras raras e vice-versa. Pastilhas dopadas somente com Er_2O_3 foram produzidas para verificação do efeito de estabilização e luminescência desse terra rara na Zircônia e comparação com as fibras produzidas

2.3 Produção dos Filmes

2.3.1 Introdução

Para produção de filmes finos por evaporação por feixe de elétrons foi desenvolvido em nosso laboratório o projeto de uma evaporadora, composta por um canhão de elétrons e dois pares de eletrodos para evaporação resistiva, além de acessórios tais como janelas para incidência de radiação sobre o filme durante a evaporação, medidor de espessura e dispositivos para aquecimento e medida de temperatura do substrato. O projeto de construção da evaporadora faz parte do trabalho de doutorado da Professora Elisabete A. A. Rubo do Departamento de Física da UNESP de Bauru, que está sendo realizado em nosso grupo. O sistema encontra-se operando plenamente na produção de filmes desde componentes óxidos com alto ponto de fusão até haletos alcalinos, produzindo excelentes resultados.

Os filmes produzidos neste trabalho foram feitos à partir da evaporação das pastilhas policristalinas de Zircônia dopada, que foram preparadas como descrito na seção anterior.

2.3.2 Processos de produção de filmes finos

Os métodos utilizados para obtenção de filmes classificam-se em processos físicos (Physical Vapor Deposition - PVD) e processos químicos (Chemical Vapor Deposition - CVD). A seguir apresentamos uma breve descrição de algumas das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes policristalinos e amorfos. Uma introdução mais detalhada ao estudo das diferentes técnicas de produção de filmes é descrita nas referências[28,29,30].

2.3.2.1 Processos Físicos

(a) Evaporação resistiva: Nesta técnica os materiais são evaporados por aquecimento de um filamento ou cadinho através da passagem de corrente elétrica. A temperatura máxima que se pode chegar fica limitada pela temperatura de fusão do cadinho utilizado ou pela corrente máxima que o sistema elétrico possa suprir uma vez que para este processo exige-se altas correntes. Pode-se utilizar cadinhos de tântalo, tungstênio e outros, de formas e tamanhos diferentes. Diversos materiais de baixo ponto de fusão são facilmente evaporados por este método, tais como metais e alguns sais como LiF, KCl, NaCl.

(b) Evaporação por canhão de elétrons: Neste método um feixe de elétrons é acelerado sobre a amostra, utilizando-se de uma grande diferença de potencial entre um filamento aquecido que emite os elétrons e um cátodo. O direcionamento e focalização do feixe de elétrons sobre a amostra é feito por um campo magnético fazendo com que

os elétrons sejam emitidos do filamento de forma convergente atingindo a amostra, causando aquecimento e vaporização. As principais vantagens deste método são o controle da taxa de evaporação e consequentemente o controle de propriedades estruturais do filme, e as altas taxas que se pode obter para diferentes materiais.

(c) Sputtering: Trata-se da ejeção de partículas de uma superfície sólida (cátodo) após o bombardeamento com partículas pesadas, usualmente íons de Ar^+ com alta energia ou outros gases inertes. A desvantagem deste processo é a baixa taxa de evaporação que fica em torno de 0,1 nm/s.

2.3.2.2 Processos Químicos

(a) Langmuir – Blodget: Esta técnica utiliza a propriedade de certos ácidos e sais possuírem terminações hidrofílicas. Na superfície da água, essas moléculas adotam uma posição especial com certa orientação perpendicular à superfície. Com essa configuração particular, ao se mergulhar o substrato na água, a camada superficial de moléculas hidrofílicas se adere ao substrato. Sucessivas imersões do substrato permitem a aderência de outras camadas.

(b) Sol-Gel : A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica, onde se utiliza precursores como sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. Esta mistura pode ser utilizada na preparação de filmes através das técnicas de *"dip coating"* ou *"spin coating"*, e o filme tem que ser submetido a um tratamento térmico para o estabelecimento das ligações químicas do substrato com o filme e eliminação dos solventes orgânicos. As espessuras típicas dos filmes obtidos por sol-gel são da ordem de 0.1-0.3μm e podem ser realizados vários recobrimentos do substrato pelo filme, todos obedecendo ao mesmo processo.

Nem todos os materiais podem ser obtidos na forma de filme por qualquer uma das técnicas. Cada técnica apresenta melhor performance para diferentes grupos de materiais.

2.3.3 Processos de formação dos filmes

Como nosso trabalho trata da produção de filmes por evaporação térmica (PVD) temos que entender com mais detalhes os processos de formação e crescimento dos filmes à partir da deposição de um material vaporizado sobre um substrato.

Na produção de filmes por PVD o processo de deposição física obedece alguns estágios:

1- Transformação do material a ser depositado por evaporação ou sublimação no estado gasoso.

2- Transferência de átomos (ou moléculas) da fonte de evaporação para o substrato.

3- Deposição dessas partículas sobre o substrato.

4- Rearranjo das partículas ou modificações de suas ligações sobre a superfície do substrato.

Durante a formação do filme outros processos podem ocorrer devido a acomodação térmica dos átomos ou moléculas sobre o substrato, dentre estes podemos citar: a) a difusão de átomos ou moléculas sobre a superfície do substrato; b) a formação de núcleos; c) o crescimento dos núcleos formando ilhas; d) coalescência de ilhas; e) crescimento do filme contínuo.

O processo de nucleação sobre o substrato inicia-se com a colisão das moléculas ou átomos do material evaporado sobre o substrato. Após a colisão as partículas podem ser adsorvidas pelo substrato ou podem ser adsorvidas e reevaporar num tempo t_A

(tempo de adsorção), além de poderem sofrer colisão elástica com o substrato. O tempo de adsorção t_A é dado por:

$$t_A = \frac{1}{\nu}\exp\left(\frac{Q_{des}}{kT_{fs}}\right)$$

onde ν é a freqüência de vibração da rede do substrato, k a constante de Boltzmann, Q_{des} a energia de desorção da partícula sobre um dado substrato e T_{fs} é a temperatura da partícula, que geralmente está entre a temperatura da fonte de evaporação e a temperatura do substrato[30].

As partículas do material evaporado se chocam com o substrato com uma energia média de $3kT_{fs}/2$, e a perda de energia de uma partícula que colidiu com o substrato é dada pelo coeficiente de acomodação c_a:

$$c_a = \frac{E_f - E_{fs}}{E_f - E_s} = \frac{T_f - T_{fs}}{T_f - T_s}$$

onde T_f é a temperatura da fonte de evaporação e T_s a temperatura do substrato. Como a T_{fs} é sempre maior que a temperatura do substrato, o valor do coeficiente c_a está entre 0 e 1. O valor 0 corresponde ao caso de reflexão elástica onde a partícula bate no substrato e sai com a mesma temperatura, e o valor 1 corresponde a total acomodação, quando a partícula perde toda a energia "excessiva" e seu estado de energia é dado pela temperatura do substrato. Valores entre estes extremos caracterizam as partículas que atingem o substrato e demoram um certo tempo para perder a energia de excesso, podendo reevaporar. O tempo decorrido para que a partícula perca sua energia de excesso e acomode termicamente com o substrato é o tempo de adsorção (t_A) e esta energia é dissipada pelo substrato frio dentro de um ou dois períodos de vibração da rede (10^{12} -10^{14} Hz), ou seja, o tempo de adsorção t_A é da ordem de 10^{-12} – 10^{-14} segundos para a maioria dos substratos[28]. Nesse período a partícula move-se sobre a

superfície podendo encontrar outra e formar um par, diminuindo ainda mais a probabilidade de reevaporação, e assim o processo de condensação se inicia pela formação de pequenos núcleos.

A concentração de partículas adsorvidas pela superfície do substrato é dada por:

$$N_{ad} = \frac{R}{v} \exp\left(\frac{Q_{des}}{kT_{fs}}\right) = R\, t_A$$

onde R é a taxa de evaporação.

As altas taxas de evaporação favorecem a formação de núcleos e seu crescimento, e no caso da Zircônia conseguimos taxas de até 6 Å/ seg. (2.3.5). Neste caso o número de partículas adsorvidas pelo substrato é maior que o número de partículas reevaporando, pois para nosso caso c_a está em torno de 0,8-0,9 considerando T_f=2000^{0}C e T_{fs}~ 500^{0}C , para temperatura do substrato T_s=400^{0}C.

Freqüentemente a nucleação e o crescimento ocorrem simultaneamente durante a formação do filme, sendo que o crescimento dos núcleos é tridimensional, mas o crescimento paralelo ao substrato é maior, devido aos rápidos processos de difusão sobre a superfície do substrato. Durante o processo de difusão pela superfície, a partícula percorre uma distância média, $\bar{d}$, a partir do ponto de incidência. Esta distância média é dada por:

$$\bar{d} = \sqrt{2D_{dif}\, t_A}$$

onde D_{dif} é o coeficiente de difusão superficial, que depende do material evaporado e do tipo de substrato. A energia de ligação sobre a superfície do substrato não é a mesma em cada ponto, e a partícula adsorvida tende a ocupar o estado de mínima energia. O relevo de potencial de uma superfície sólida é mostrado na Figura 11.

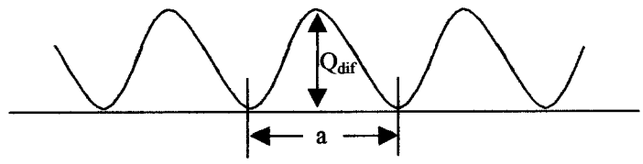

Figura 11 – Relevo do potencial sobre a superfície de um sólido[30].

Desse modo as partículas irão sempre se localizar em "vales" de potencial, e para que estas passem para uma posição adjacente é necessário vencer uma barreira de potencial, com energia de ativação Q_{dif}[30]. Desta forma o coeficiente de difusão superficial, D_{dif}, está relacionado com a energia de ativação Q_{dif}, por:

$$D_{dif} = a^2 \nu \exp\left(-\frac{Q_{dif}}{kT_{fs}}\right)$$

onde a e Q_{dif} são representados na Figura 11.

Se dois núcleos estão muito próximos um do outro, estes se juntam pelo processo denominado coalescência, como mostrado na Figura 12.

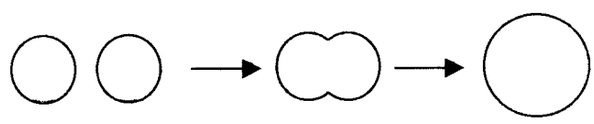

Figura 12 – Processo da coalescência de dois núcleos, formando uma ilha.

Neste processo a energia do sistema é diminuída, as grandes ilhas crescem mais rápido e as pequenas desaparecem, devido à coalescência com as maiores, e a cada instante existe uma redistribuição de ilhas. Em alguns casos as ilhas assumem forma cristalográfica, mas durante a coalescência comportam-se como líquidos. Quando ocorre a coalescência uma certa energia é liberada, a qual é suficiente para realizar uma

fusão dos cristalitos em contato e posteriormente a temperatura cai e a atual ilha se transforma em um cristalito de maior tamanho. É conhecido que quando duas ilhas com orientações cristalográficas diferentes coalescem, o cristalito resultante assume a orientação da maior ilha, podendo modificar substancialmente a orientação final do filme.

2.3.4 O Sistema de Evaporação

O sistema montado pode ser dividido em duas partes principais : (I) câmara de evaporação e instrumentação eletrônica para acompanhar o processo de evaporação; e (II) sistema de vácuo. Ainda que os dispositivos principais do sistema sejam importados (canhão de elétrons, passantes para vácuo, bombas difusora e mecânica e medidor de espessura), toda a estrutura que suporta esses equipamentos e sua adaptação ao sistema da evaporadora foi feita em nossos laboratórios.

Além do evidente avanço técnico, é necessário ressaltar as vantagens em relação aos custos do projeto, um sistema comercial do porte do sistema montado, seguramente elevaria o custo do projeto em cerca de 30%. Merece destaque o fato de que sistemas não comerciais admitem a intervenção do pesquisador quando da necessidade de reparos. A Figura 13 mostra uma visão geral do sistema montado.

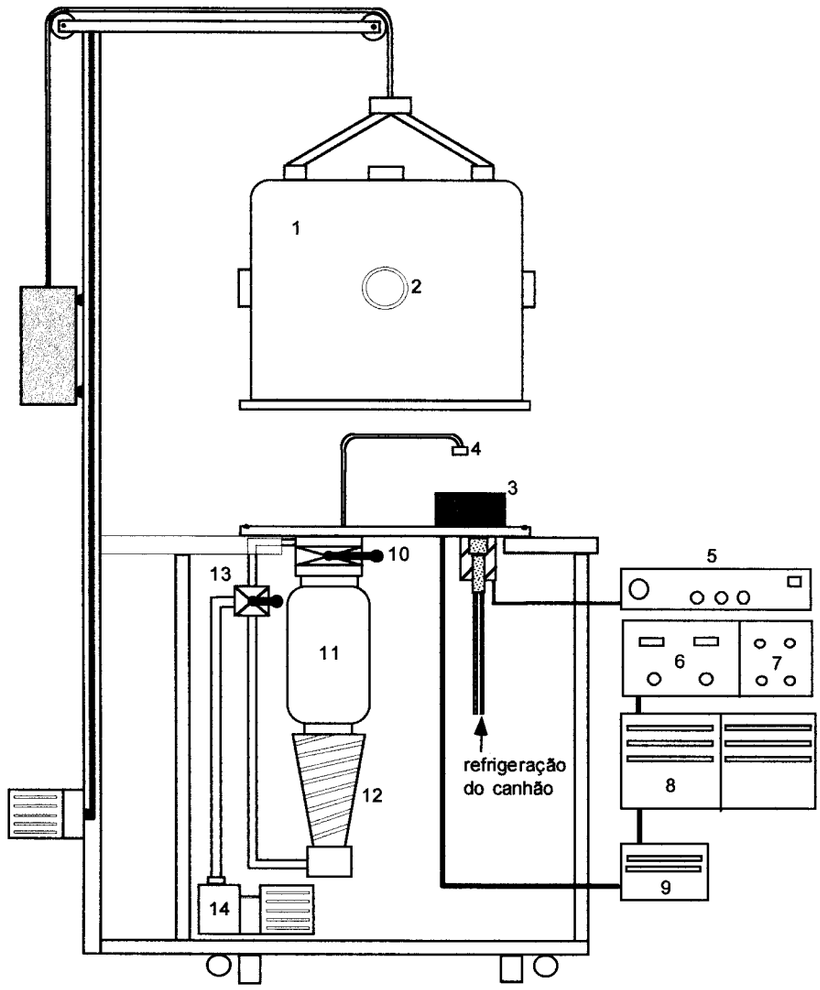

Figura 13 – Esquema geral do sistema montado. ***Câmara de evaporação com vista do canhão de elétrons*** : 1 – Campânula, 2 – Janela de vidro, 3 – Canhão de elétrons, 4 – Medidor de espessura; ***Instrumentação eletrônica para controle do canhão de elétrons*** : 5 – controle de posição dos cadinhos, 6 – Módulo de controle de tensão e corrente, 7 – Módulo de controle da varredura do feixe de elétrons, 8 – Fonte de alta tensão e módulo de potência, 9 – Transformador de corrente; ***Sistema de vácuo*** : 10 – Válvula tipo borboleta, 11 – Reservatório de N_2 líquido , 12 – Bomba difusora, 13 – Válvula de três posições, 14 – Bomba mecânica .

Uma estrutura de ferro com tampo de alumínio, suporta todo o do sistema de evaporação e de vácuo. A estrutura possui quatro pés fixáveis, e pode ser movimentado através de um conjunto de quatro rodas pequenas. Para erguer ou descer a campânula, foi adaptado um sistema de controle de portão automático de garagem, acionado por controle remoto.

2.3.4.1 Câmara de Evaporação

O volume interno da câmara de evaporação é de 130 litros. A campânula foi construída utilizando-se chapa de aço inox 304, com reforços internos e externos para suportar a pressão atmosférica; possui cinco janelas de vidro que permitem o monitoramento do processo de evaporação. O disco da base da câmara é de aço inox com diâmetro interno de 60cm e 2,5cm de espessura. O diagrama esquemático da furação da base, mostrando o arranjo das posições dos diferentes componentes instalados, pode ser visualizado na Figura 14.

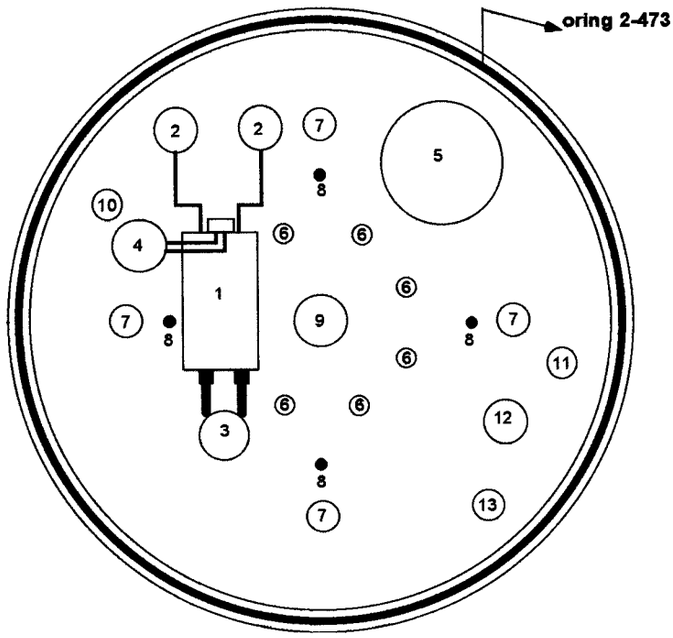

Figura 14 – Diagrama esquemático da furação da base. Localização das flanges e furos passantes na base da campânula para instalação dos dispositivos : (1) Canhão de elétrons, (2) Eletrodos para alimentação do filamento do canhão de elétrons, (3) Tubulação para refrigeração do canhão, (4) Conexão para varredura xy do feixe de elétrons, (5) Flange para conexão do sistema de vácuo, (6) Eletrodos para evaporação resistiva e para alimentação da resistência de aquecimento do substrato, (7) Janela de quartzo para irradiação do filme *in-situ*, (8) Obturador para janela de quartzo, (9) Eixo para suporte do substrato, (10) Válvula para entrada de ar, (11) Válvula para entrada de gases, (12) Medidor de espessura, (13) Termopar.

2.3.4.1.1 Canhão de Elétrons

O canhão de elétrons é da Telemark (modelo 231), refrigerado a água (8litros/min. , 15°C e 4,2Kg/cm^2 na entrada), e trabalha com filamento de tungstênio para a emissão de elétrons. A corrente máxima de alimentação do filamento é de 50 A com 12V e o feixe de elétrons emitido é acelerado na faixa de voltagem de 4 a 10KV, com corrente máxima do feixe de 500mA, em pressão de 10^{-6} Torr[31]. O canhão de elétrons é acionado através de um módulo de controle com 6 KW de potência, onde ajusta-se a tensão e a corrente do feixe. A posição, amplitude e freqüência de varredura do feixe são controlados no módulo de varredura. O feixe emitido é direcionado para o cadinho realizando um giro de 270°, através da ação de um magneto e de guias laterais. A focalização do feixe sobre o cadinho é fortemente dependente do alinhamento do sistema emissor que compreende o filamento e o cátodo. O canhão possui um suporte rotativo para quatro cadinhos, permitindo a evaporação de multi-camadas sem quebra de vácuo. O canhão de elétrons é mostrado na Figura 15.

Problemas de faiscamento no interior da campânula podem ser evitados observando-se os seguintes itens : (a) rigorosa limpeza dos elementos do interior da campânula; (b) perfeito alinhamento e calibração nas distâncias milimétricas na montagem do sistema emissor (filamento e cátodo); (c) a focalização do feixe sobre a amostra a ser evaporada; e (d) as condições de operação do canhão em relação à pressão no interior da câmara e a corrente do feixe de elétrons.

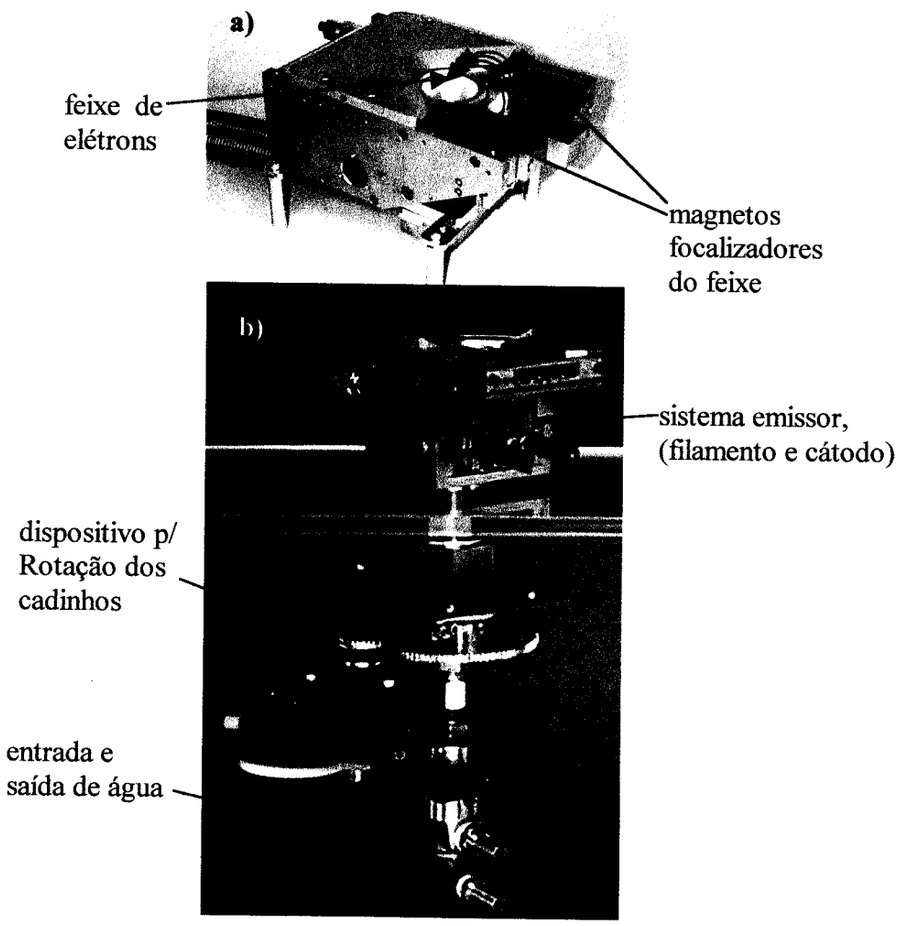

Figura 15– Canhão de Elétrons: a) Vista superior; b) vista lateral

A instrumentação eletrônica para acompanhar o processo de evaporação no canhão compreende: (a) módulo de controle de tensão e corrente no filamento; (b) módulo de varredura xy do feixe de elétrons; (c) transformador de corrente; e (d) controle posicionador dos cadinhos. Esses componentes estão representados esquematicamente na Figura 13.

2.3.4.1.2 Temperatura do Substrato

No processo de evaporação, o substrato é mantido, por meio de um suporte, a 10cm acima da fonte de evaporação. A manipulação dos elementos (suportes e dispositivos) que ficam dentro da câmara deve ser feita evitando-se contaminação do sistema com impurezas que possam comprometer o processo de evaporação.

O aquecimento do substrato é feito através de uma resistência de KANTHAL (diâmetro do fio de 0,70mm , potência de 250 W), encaixada em um suporte cerâmico, e ligada a um par de passantes para vácuo (FT-150/133) na base da evaporadora. Externamente, a tensão é aplicada aos terminais através de um transformador controlado por um varivolt. A homogeneização da temperatura no substrato é feita através de um suporte cilíndrico de cobre no qual se encaixa o suporte cerâmico com a resistência, sendo que a condução térmica e o isolamento elétrico da resistência são otimizados através de pó de alumina eletrofundida colocada no fundo do suporte de cobre. A leitura da temperatura é feita por um termopar cromel - constantan, colocado em contato com o substrato. Os substratos são encaixados em um suporte de aço inox e colocados em contato com o aquecedor. A montagem é representada na Figura 16.

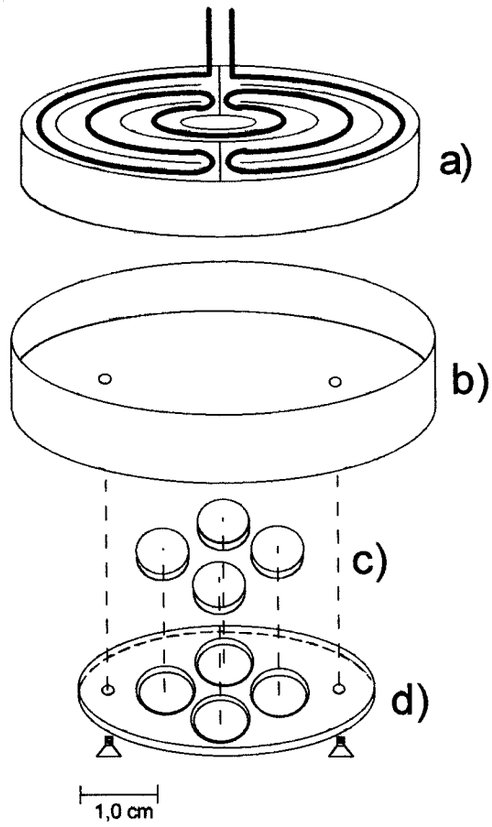

Figura 16 - a) Resistência de Kantal (10Ω) embutida em suporte cerâmico; b)Suporte de cobre para a resistência de Kantal com suporte cerâmico; c) Substratos de quartzo; d) Suporte de aço inox para os substratos.

2.3.4.1.3 Medidor de Espessura

Com a finalidade de se monitorar a taxa de deposição e a espessura do filme foi instalado um medidor de espessura da Sycon Instruments (STM – 100 / MF) que utiliza como sensor um cristal de quartzo[32]. O cristal é embutido em um poste de aço inox, refrigerado a água, e colocado próximo ao substrato. Após a utilização dos cristais, sua recuperação (limpeza e deposição de novos eletrodos) é feita na oficina de óptica do IFSC – USP / São Carlos.

O bom funcionamento do medidor de espessura depende do conhecimento prévio de alguns parâmetros referentes ao material a ser evaporado (ex. densidade) e à geometria do sistema (posição do sensor em relação à fonte de evaporação). A verificação das medidas de espessura dos filmes tem sido feitas em um perfilômetro Talystep e por cálculo baseado no padrão de interferência dos espectros de absorção óptica dos filmes obtidos.

2.3.4.1.4 Outros Dispositivos

O sistema conta também com os seguintes dispositivos : (a) válvula de agulha para a entrada de gases, como por exemplo oxigênio, no caso de evaporação de componentes óxidos; (b) válvula para entrada de ar; (c) conjunto de sensores para alto vácuo (Varian 524-2 de catodo frio) e vácuo primário (Varian 0531-F0472-301); (d) quatro janelas de quartzo (VP–133–075 da Duniway Stockroom Corporation), na base da evaporadora, com inclinação determinada, para permitir a irradiação ou monitoração *in-situ* do filme durante a sua produção.

2.3.4.2 Sistema de Vácuo

Para trabalhar com pressões de aproximadamente 10^{-6} torr na câmara de evaporação, o sistema possui uma bomba mecânica (DUO 008B da Balzers - Pfeiffer) com capacidade de 2,2 l/s e uma bomba difusora (DIF 160I da Balzers) com capacidade de 2,6 l/s . O sistema de vácuo é conectado à base da evaporadora através de um válvula tipo borboleta (BVB 100H/HX da Balzers). Como pode ser visto na Figura 13, a bomba difusora está conectada a um reservatório de N_2 líquido com 2 litros de capacidade. O conjunto de válvulas permite a abertura e evacuação da câmara sem o desligamento das bombas, isto é sem a interrupção do vácuo em certas partes do sistema.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

2.3.5 A evaporação da Zircônia

Antes do início da evaporação das pastilhas para a deposição dos filmes é necessário que o sistema de vácuo esteja funcionando perfeitamente e que a evaporadora esteja limpa, livre de resíduos de evaporações anteriores. Quando havia necessidade a campânula era limpa com acetona e papel toalha e os suportes de substratos e peças do canhão de elétrons eram limpados com jato de areia e lavados em banho de acetona no ultra-som. O cadinho utilizado também era limpo em banho acetona no ultra-som. Os substratos utilizados para a deposição do filme exigem rigorosa limpeza que era feita primeiramente em banho de acetona no ultra-som e posteriormente um banho com água deionizada e finalmente a secagem era feita na estufa a 100 °C.

Terminado os procedimentos de limpeza da evaporadora e dos materiais utilizados a pastilha era colocada dentro do cadinho e colocada no canhão de elétrons e os substratos colocados no suporte juntamente com o aquecedor ilustrado na Figura 16.
Na seqüência a campânula é fechada para o início do processo de vácuo. Um vácuo primário é feito com a bomba mecânica (~100mTorr), a partir daí a bomba difusora é acionada chegando à um vácuo de 3 μTorr.

A temperatura de fusão da zircônia à pressão de 10^{-6} Torr é de aproximadamente 2200 ^{0}C, e para isto utilizou-se cadinhos de Tântalo que tem ponto de fusão em 2996 °C a 1 atm. Feito o vácuo o canhão de elétrons é acionado com tensão de 10 KV para aceleração do feixe sobre a pastilha e a corrente do feixe aumentada gradativamente observando-se o início da evaporação pelo medidor de espessura. A taxa de evaporação obtida com o canhão de elétrons para este material foi de 4 a 6 Å/seg com corrente do feixe de 30-40 mA, de maneira que conseguimos produzir filmes com mais de 6,0 μm de espessura com 3 horas de evaporação. Para uma boa aderência e qualidade cristalina

os filmes foram depositados sobre substratos de quartzo aquecidos à temperatura de 400 ^{0}C. Foram produzidos filmes dopados com Er^{3+} para três diferentes concentrações e filmes com Er^{3+} e Pr^{3+} associado ao estabilizante de fase Y^{3+}.

2.4 Caracterização das Amostras

2.4.1 Medidas de Absorção Óptica

2.4.1.1 Introdução

A absorção óptica é o fenômeno que ocorre quando um feixe de luz atravessa um material de determinada espessura e parte da luz é absorvida sendo que a intensidade do feixe que passa pelo material é diminuída por um fator que pode ser medido. O fenômeno de absorção está relacionado diretamente com efeitos de transição eletrônica e vibração dos átomos que compõe o material. Quando um feixe de luz passa por um material os átomos absorvem parte dessa luz ficando excitados, ou seja os elétrons passam para níveis de maior energia e decaem posteriormente emitindo radiação com menor energia da radiação incidente ou gerando vibrações na estrutura cristalina (fônons). É convencionado que a intensidade do feixe incidente é Io e o feixe que passa possui intensidade I, assim a absorção óptica é denominada como:

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

2.4.1.2 O espectrofotômetro Cary-17

As medidas foram realizadas no espectrofotômetro Cary 17 da Varian que opera na faixa de 185 a 2500 nm. Este equipamento possui duas fontes de luz e dois tipos de detetor para cobrir toda região de 185 a 2500 nm. Uma lâmpada de tungstênio é utilizada para a região do visível e infravermelho (VIS-IR) e uma lâmpada de Deutério para a região do ultravioleta (UV). Os detetores são uma fotomultiplicadora com resposta na faixa do UV-VIS e um detetor de PbS com resposta na região do IR.

O equipamento Cary-17 possui um monocromador sofisticado para selecionar o comprimento de onda da fonte de luz utilizada. Outra parte importante do equipamento é o sistema divisor de feixe, que divide o feixe de luz selecionado pelo monocromador em dois, um que passa pela amostra e outro que serve como referência. O divisor de feixe é um modulador eletro-mecânico com pás espelhadas como mostra a Figura 17. Com este sistema o detetor mede intercaladamente o sinal que passa pela amostra (com intensidade I) e o sinal de referência (intensidade Io). Um sistema de aquisição de dados computadorizado acoplado ao equipamento processa os sinais e calcula a absorção ótica $A = \log \frac{I_0}{I}$, para cada comprimento de onda que passa pela amostra fornecendo um resultado na forma gráfica.

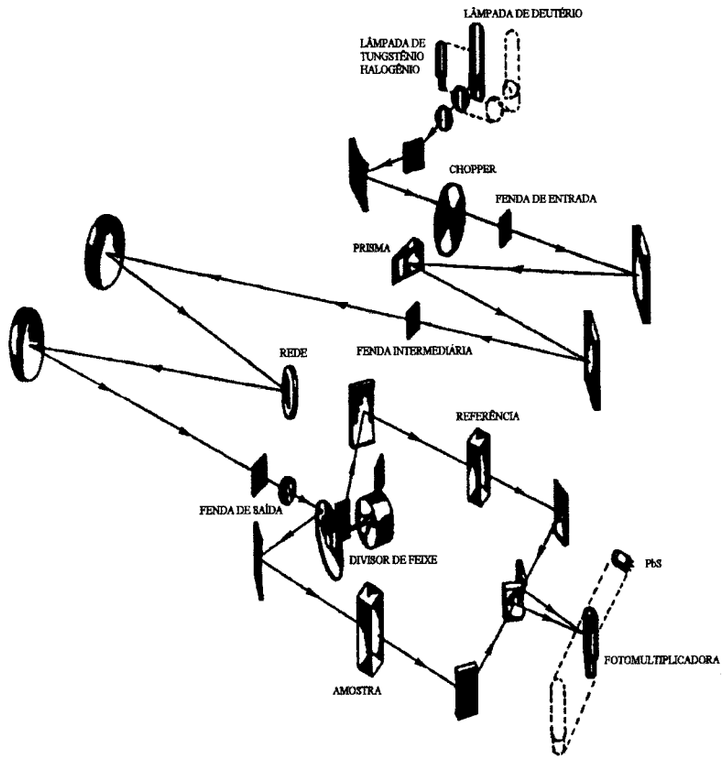

Figura 17 - Sistema óptico do espectrofotômetro Cary 17

2.4.1.3 As medidas de absorção óptica

As medidas foram realizadas com filmes com intuito de verificação das bandas de absorção dos íons terras raras em tais amostras. Os espectros de absorção foram obtidos na região do ultravioleta ao infravermelho (200-2000nm). Não foi possível medir absorção óptica das fibras devido à necessidade de um sistema sofisticado para acoplamento óptico. Para medir absorção óptica das pastilhas é necessário a utilização de outra técnica devido à opacidade do material, e foi verificado que a técnica de fotoacústica é bastante eficiente para este tipo de amostra.

2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDX

2.4.2.1 Introdução

O MEV ou SEM (Scanning Electron Microscopy) como também é denominado é utilizado como ferramenta para análise de materiais com possibilidades de verificação de microestrutura, concentração de elementos, homogeneidade, etc. Este tipo de equipamento opera usualmente com resolução micrométrica. Em conjunto com o sistema de microscopia eletrônica, opera o sistema para microanálise por medidas de EDX (Energia Dispersiva de Raios-X) e com esta técnica é possível a determinação de concentração de elementos em um material.

2.4.2.2 O funcionamento do MEV

O MEV opera pelo princípio de incidência de um feixe de elétrons acelerados sobre o material a ser analisado e captação de elétrons espalhados pela amostra para a formação das imagens. O feixe de elétrons é emitido por um filamento e acelerado por uma diferença de potencial de 20KV , e a corrente do feixe que incide na amostra é da ordem de 10^{-9} a 10^{-12} A. O feixe varre uma área da amostra com uma freqüência determinada por um sistema de lentes magnéticas e bobinas defletoras que controlam também o diâmetro e focalização do feixe sobre a amostra. Parte dos elétrons que incidem na amostra são espalhados por choques elásticos ou inelásticos, e estes elétrons espalhados são captados por um detetor que associa a energia do elétron espalhado com o relevo da amostra. A resposta do detetor de elétrons espalhados pelo material modula o brilho e contraste de um tubo de raios catódicos de um sistema de vídeo para a formação das imagens[33].

2.4.2.3 A técnica de EDX

Esta técnica permite a determinação da quantidade de elementos em um material baseado na detecção do raio-x emitido pela amostra quando bombardeada pelo feixe eletrônico do MEV. Quando um elétron com alta energia do feixe atinge um átomo da amostra, este penetra na nuvem eletrônica do elemento até se chocar e arrancar um elétron de uma camada mais interna do átomo. A camada que perdeu um elétron recebe então outro elétron que decai da camada superior para preencher esta lacuna. Neste decaimento eletrônico nas camadas mais internas é que ocorre o efeito de emissão de radiação com alta energia (raio-x). Como a energia do raio-x emitido é diferente para cada elemento conhecido pode-se então determinar através de detetores ultra-sensíveis quais elementos estão presentes em uma amostra, baseado na emissão de raio-x de um elemento padrão para calibração do equipamento(usualmente Cobalto). As emissões de raio-x mais intensas e utilizadas para este tipo de medida são as linhas K_α, K_β, L_α, L_β, emitida pelos elementos devido à transições eletrônicas nas camadas K e L[33].

2.4.2.4 A preparação das amostras para a análise

As medidas foram feitas no microscópio eletrônico de varredura da ZEISS DSM-960 do IFSC que possui um microanalisador de raios-X da Link Analitical QX 2000.

As amostras tem que apresentar resistência mecânica e um bom aterramento para que não haja acúmulo de cargas no material prejudicando a medida. Para isto as amostras foram coladas em um suporte de alumínio apropriado para o MEV e sobre as amostras foi depositado um filme de carbono com espessura de 20 nm. O filme de carbono é condutor e não interfere nas medidas de EDX pois o equipamento não possui resolução para medir a emissão de raio-x para elementos com número atômico abaixo de Z=8.

Neste equipamento realizamos medidas de EDX e micrografias das fibras, pastilhas e filmes produzidos.

2.4.3 Microscopia de Força Atômica

2.4.3.1 Introdução

A microscopia por força atômica ("*atomic force microscopy*", AFM) é uma importante ferramenta no estudo de filmes finos para obtenção de imagens tridimensionais e estudo de rugosidade, estrutura, etc. Com esta técnica pode-se obter imagens com resolução na escala atômica.

2.4.3.2 Princípio de funcionamento do microscópio

Com a técnica microscopia por força atômica, as imagens são geradas através da medida das forças newtonianas de atração e repulsão entre a superfície da amostra e uma agulha extremamente fina que varre a amostra. A agulha é situada na ponta de um braço denominado "cantilever". O cantilever tem de 100 a 500 μm de comprimento e 0,5 a 5 μm de espessura, e a agulha possui alguns micrôns de comprimento e diâmetro menor que 400 Å. O sistema cantilever e agulha funciona em conjunto com um sistema de varredura piezoelétrico que faz a movimentação da amostra nas direções x, y e z em escala nanométrica para a varredura e obtenção das imagens por medidas de força. O sistema piezoelétrico é um dispositivo composto por materiais geralmente cerâmicos que variam de volume em escala nanométrica quando submetidos à uma voltagem.

O esquema básico do sistema de varredura e medida do microscópio pode ser visto na Figura 18.

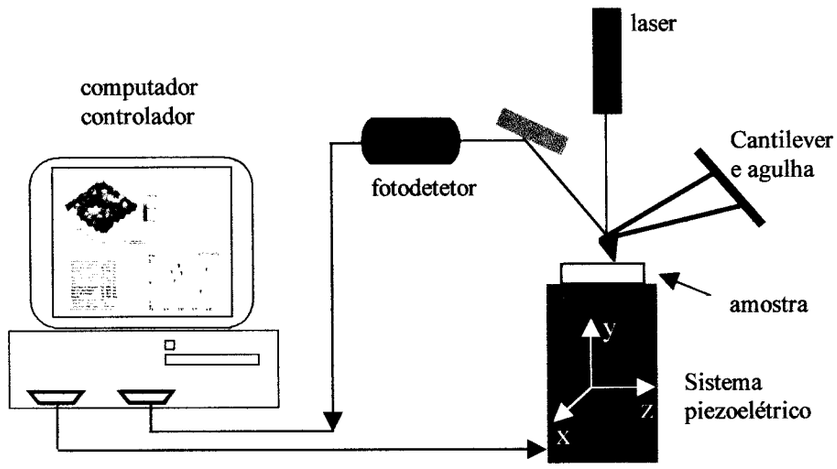

Figura 18– Esquema de funcionamento do microscópio de força atômica.

O sistema piezoelétrico movimenta a amostra com deslocamento nas direções x, y e z , através da variação da voltagem nele aplicada e o deslocamento é controlado por um circuito de realimentação que tem como função manter a força e/ou distância da agulha a amostra constante. As forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N e o sistema de detecção é bastante sensível. O sistema ótico composto por Laser e detetor é responsável pela detecção da sensível deflexão do cantilever devido à topografia da amostra. Com a captação do movimento do cantilever nas direções x, y e z é construída a imagem da superfície da amostra[34].

Através deste equipamento pudemos ter informação a respeito da formação cristalina e tamanho de grãos nos filmes produzidos através da varredura da superfície do filme em uma área de 1,0 μm^2.

2.4.4 Difração de Raio-X

2.4.4.1 Introdução

Esta técnica consiste em incidir raio-x sobre uma amostra e verificar o padrão de difração gerado pelos planos atômicos da amostra durante a passagem de radiação para diferentes ângulos de incidência. Com esta técnica é possível obter informações à respeito da cristalinidade, orientação de grãos, parâmetros de rede cristalina, estrutura atômica, etc.

2.4.4.2 Princípio de funcionamento do Difratômetro de Raios-X

O raio-X gerado no difratômetro é proveniente de um tubo de emissão de raio-X. O tubo é composto de um alvo de cobre que é bombardeado por um feixe de elétrons de alta energia, acelerados entre um ânodo e um cátodo(~ 20-30 KeV). O raio-X emitido pelo cobre é proveniente do decaimento eletrônico que ocorre nas camadas mais internas do elemento devido ao bombardeamento com elétrons de alta energia, gerando raio-X com comprimento de onda em torno de 1,5 Å (linhas K_α do Cu).

As amostras são fixadas num suporte e faz-se a incidência de raio-X sobre a mostra em vários ângulos e para cada angulo varrido um detetor capta a intensidade do raio difratado pelos planos inter-atômicos da amostra. Num material policristalino como os grãos são randomicamente orientados, fazendo-se uma varredura no angulo de incidência de raio-X sobre a amostra tem-se um espectro com vários picos indicando máximos de difração[35]. Estes espectros mostram muitas informações à respeito da estrutura cristalina do material analisado.

2.4.4.3 Procedimento para as medidas

As medidas de difração de raio-X foram feitas no laboratório de difração de raio-x do CCDM (Centro de Caracterização de Materiais) da Universidade Federal de São Carlos. O equipamento utilizado é o difratômetro Kristtaloflex-D5000 da Siemens que opera com a linha K_α de emissão do Cu e comprimento de onda de 1,5406 Å. As medidas foram realizadas nas pastilhas e filmes produzidos com a intenção de verificação da estrutura cristalina dos materiais obtidos nas diferentes configurações de dopagens, temperatura de processamento, etc. Os ensaios foram realizados num intervalo angular com 2θ variando de 5 a 75 graus com resolução de 0,033 graus e tempo de varredura de 2 graus por minuto.

2.4.5 Medidas de Espessura

As medidas de espessura dos filmes foram realizadas num perfilômetro Talystep da Rank Taylor Hobson. Este equipamento funciona com uma ponta diamantada que percorre parte do substrato e do filme, registrando o perfil da borda do filme em relação ao substrato. Para realizar tal medida neste equipamento é necessário que o filme não cubra todo o substrato de maneira que a ponta diamantada seja colocada sobre o substrato e feito a varredura esta registre o perfil da borda do filme. Em filmes que não possuam uma interface abrupta para medida da espessura, é necessário que se faça um risco no filme de maneira que a ponta ao passar do filme para o risco, registre a profundidade compreendida entre a superfície do filme e o substrato

A amostra (substrato + filme) é colocada no equipamento e feito o alinhamento e nivelamento necessário, a ponta diamantada é posicionada com o auxílio de um microscópio, e colocada em contato com o substrato numa região próxima da borda do filme. Inicia-se então a varredura de maneira que a ponta diamantada percorra da

superfície do substrato para o filme e o equipamento registre toda a variação de relevo da amostra que é transmitida da ponta diamantada para um registrador.

Com esta informação tem-se a espessura do filme. As medidas são registradas por este equipamento na forma gráfica.

2.4.6 Medidas de Luminescência

2.4.6.1 Introdução

Através da análise do espectro de luminescência das amostras podemos obter informações importantes sobre os dopantes terras raras e estabilizante de fase na Zircônia, relacionando com a concentração de dopantes, estrutura cristalina da matriz, etc. Além disso podemos verificar a aplicabilidade do material em dispositivos que envolvam o efeito de luminescência, como sensores, amplificadores ópticos e Laseres.

Luminescência é o fenômeno no qual um átomo emite luz quando seus elétrons são excitados de um nível de mais baixa energia para um nível de mais alta energia e após o decaimento desses elétrons para o nível inicial ocorre a emissão de fótons. Para que os elétrons sejam excitados de um nível para outro é necessário uma fonte de excitação externa, como por exemplo, uma descarga elétrica ou mesmo calor, aplicados à um material, fazendo com que este luminesça[36]. Existem vários tipos de processos onde ocorre luminescência gerada por diferentes fontes de excitação, dentre estes podemos citar a termoluminescência, eletroluminescência, sonoluminescência, triboluminescência e fotoluminescência. Em nosso caso trabalhamos com o efeito de fotoluminescência que consiste em emissão de luz pela amostra devido excitação gerada por outra fonte de luz (ex. Laser).

2.4.6.2 Montagem Experimental

Para as medidas de luminescência em nossas amostras, utilizamos montagens clássicas de aquisição e como fonte de excitação foram utilizados os Laseres de Ar^+ e Kr^+ disponíveis no laboratório.

Como as medidas de luminescência em todas amostras foram realizadas na mesma região espectral (400-900 nm) utilizamos a mesma montagem para a aquisição das medidas das fibras, pastilhas e filmes. A montagem utilizada apresenta pequenas alterações de configuração devido à diferença na forma das amostras. Os detalhes são descritos à seguir.

2.4.6.2.1 Medidas de Luminescência nas Fibras

O espectro de emissão das fibras foi obtido através de excitação com o Laser, e os dados foram coletados por uma montagem usual de luminescência, a qual consiste de um monocromador de 0,48m Digikron-DK480 da CVI corporation, uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446, um lock-in modelo 124A da Princeton Applied Research e um modulador eletro-mecânico New Focus 3501, conectados à um microcomputador através de interface serial operando com um programa de aquisição de dados que controla o monocromador e o lock-in. A montagem é descrita na Figura 19.

O feixe do Laser foi focalizado através de uma lente e um prisma na parte inferior da fibra, estando esta posicionada na vertical, paralela à fenda do monocromador. A emissão proveniente da fibra é focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador através de uma lente e um filtro foi utilizado sobre a fenda de entrada para cortar as linhas do Laser.

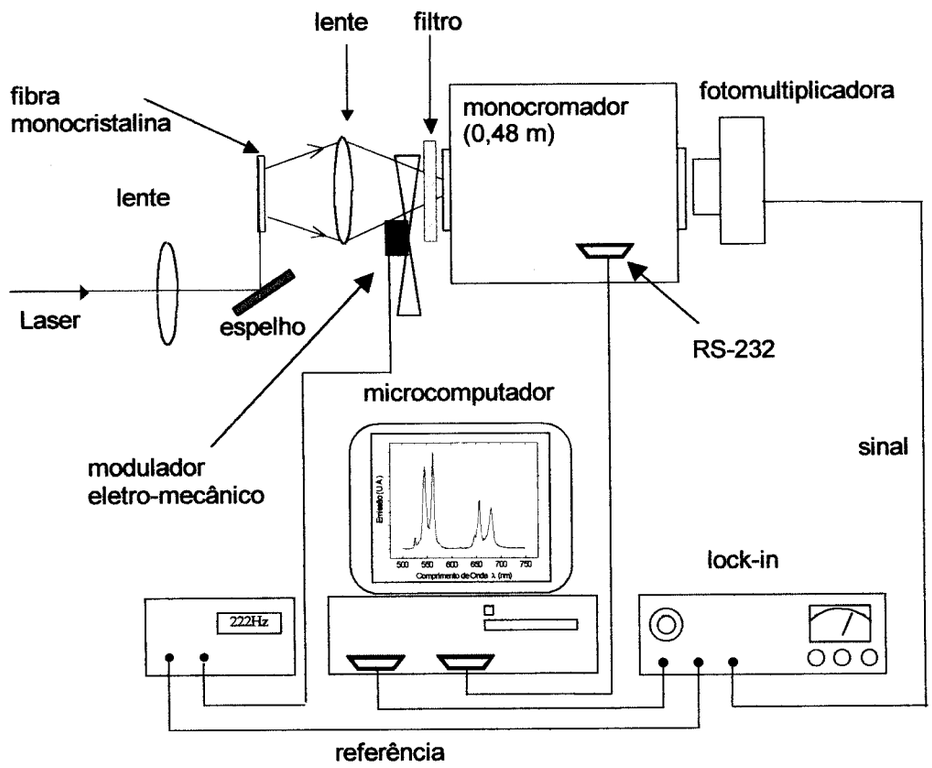

Figura 19 - Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de luminescência das fibras monocristalinas.

Os resultados obtidos para as diferentes quantidades de concentração de dopantes nas fibras e diferentes comprimentos de onda de bombeio foram analisados e são mostrados no capítulo seguinte.

2.4.6.2.2 Medidas de Luminescência nas Pastilhas

A montagem utilizada para medir a luminescência das pastilhas é exatamente a mesma utilizada para as fibras a única diferença é a disposição da amostra na montagem.

O feixe do Laser foi focalizado através de uma lente e um espelho numa das faces da pastilha, estando esta com pequena inclinação em relação à fenda do monocromador, de maneira que o Laser produzisse um risco de luminescência na superfície da pastilha.

A emissão proveniente da pastilha é focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador através de uma lente, onde um filtro foi utilizado para cortar a luz espalhada proveniente do Laser como foi ilustrado na Figura 19. A partir daí foram realizadas várias medidas de espectros de luminescência, obtidos para as diferentes concentrações de dopantes nas pastilhas.

Tomamos o cuidado de realizar as medidas tanto nas fibras como nas pastilhas utilizando sempre a mesma configuração da montagem para podermos fazer uma comparação quantitativa dos espectros de luminescência em relação à largura de banda e intensidade de luminescência das diferentes amostras. Mantivemos a mesma potência do Laser de bombeio (0,5 W), a mesma abertura de fenda do monocromador (50 μm) e a mesma tensão na fotomultiplicadora (900V). Desse modo, a intensidade dos espectros é aquisicionada com fundo de escala do lock-in de 0 a 10 Volts, e os espectros normalizados pela sensibilidade do lock-in que foi utilizada entre 1mV a 200μV dependendo da intensidade de luminescência da amostra medida.

2.4.6.2.3 Medidas de Luminescência nos Filmes

O sinal de luminescência emitido pelos filmes quando excitados por Laser é bastante fraco devido possuírem um volume de material excitado muito pequeno em comparação com as fibras ou pastilhas. Para aumentar a sensibilidade do sistema utilizado para medidas de luminescência utilizamos um monocromador menor para minimizar as perdas de sinal. Ao invés do monocromador de 0,48 m utilizamos um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 de 0,27 m.

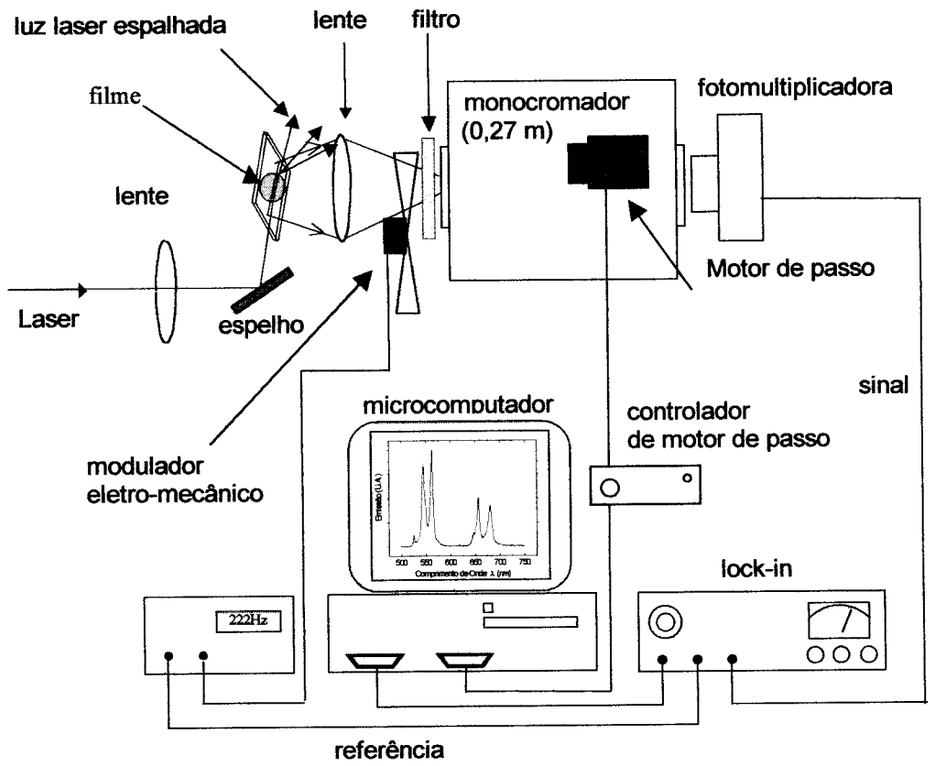

Figura 20 - Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado para colher os espectros de luminescência dos filmes.

A configuração da montagem é a mesma utilizada para medidas de luminescência nas fibras e pastilhas com a diferença do monocromador utilizado. A excitação é feita pelo feixe Laser que incide de forma rasante à superfície do filme produzindo um risco de luminescência que é captada por uma lente e focalizada sobre a fenda de entrada do monocromador como mostra a Figura 20. Os resultados obtidos para os diferentes filmes produzidos são mostrados à seguir.

3 RESULTADOS E ANÁLISE

3.1 FIBRAS

3.1.1 Introdução

Nesta seção apresentamos resultados de luminescência para as fibras de Zircônia, com as seguintes configurações de dopagens:

- ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3 e ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3
- ZrO_2: 2 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3 e ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3
- ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Pr_2O_3 e ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3
- ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Er_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3

Estes resultados mostram a luminescência dos íons terras raras Er^{3+} e Pr^{3+} na matriz monocristalina de Zircônia, e servirão como base para a análise dos espectros de luminescência destes íons nas pastilhas e filmes que se apresentam na forma policristalina. As análises serão feitas observando-se o efeito causado na luminescência devido à variação na concentração de tais íons na matriz de Zircônia com ou sem a presença do estabilizante de fase Y_2O_3. Nossa atenção fica voltada para as transições dos íons terras raras na região visível do espectro. Na Zircônia observamos as transições $^2H_{11/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 540 nm), $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (540 - 570 nm) e $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm) do Er^{3+} e a transição $^1D_2 \Rightarrow {}^3H_4$ do Pr^{3+} que corresponde a região de 570-670 nm. A Figura 21 mostra o diagrama de níveis de energia para o Er^{3+} e o Pr^{3+} e as respectivas transições observadas neste trabalho.

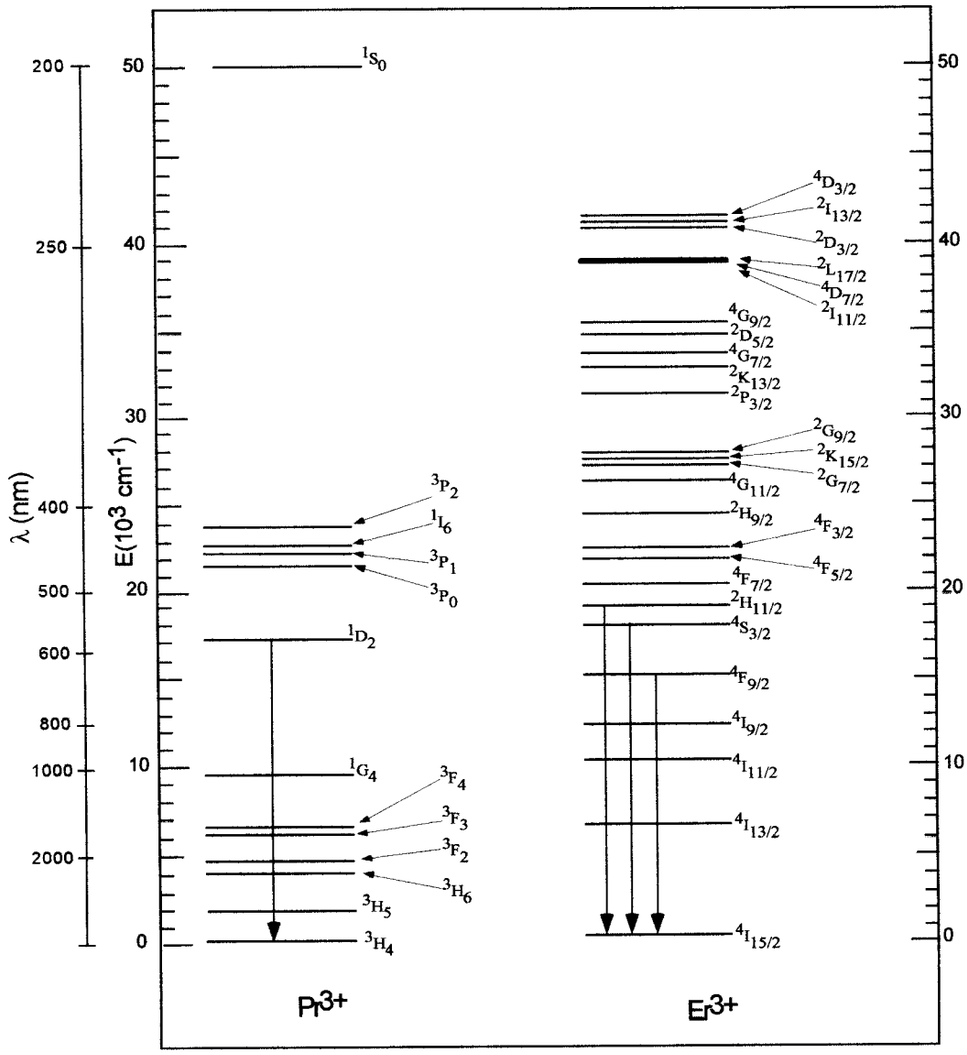

Figura 21 – Diagrama de níveis de energia para o Er^{3+} e Pr^{3+}. As setas em vermelho indicam as transições na região visível do espectro observadas na matriz de Zircônia.

3.1.2 Apresentação dos resultados

3.1.2.1 Fibra de Zircônia com Er^{3+}

A Figura 22 mostra o espectro de luminescência da fibra de ZrO_2: Er^{3+} com duas concentrações de Er^{3+}. Com o aumento na concentração de Er^{3+} (8 moles %) verifica-se

o aumento na intensidade da transição entre 650 e 700 nm e o alargamento das linhas espectrais.

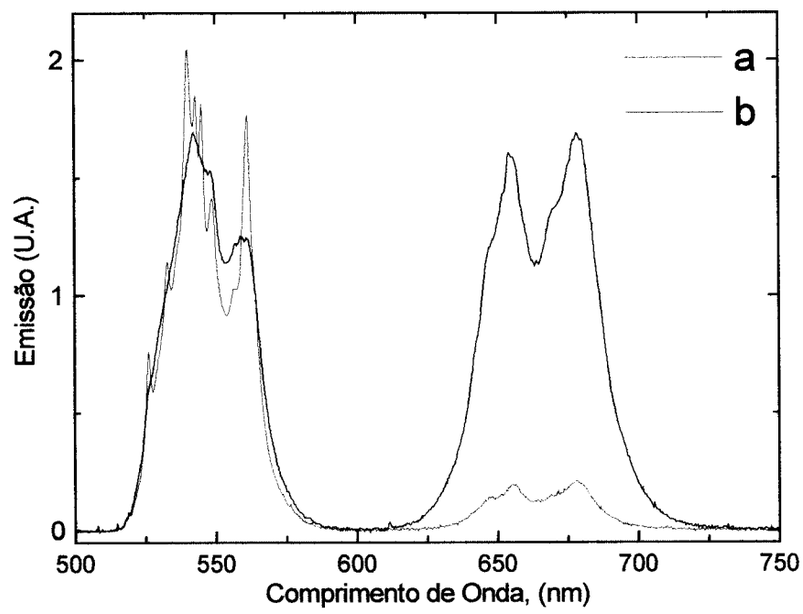

Figura 22 – Espectro de luminescência. a) Fibra de ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) Fibra de ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

A explicação deste fenômeno é baseado no fato de que a variação na intensidade da luminescência de cada transição depende da localização do íon ativo dentro da estrutura cristalina e do número de átomos vizinhos. É conhecido que os íons terras raras podem se localizar em 3 sítios preferenciais na estrutura da Zircônia, que são CN6, CN7 e CN8, ou seja, um terra rara pode estar cercado por 6, 7 ou 8 íons Oxigênios, e a porcentagem de íons terra rara em cada sítio é fortemente dependente da concentração de dopante adicionado à matriz[23,24]. Isto sugere que com o aumento da concentração de Érbio, a localização de cada íon passa a ser ordenada, buscando preferencialmente a

incorporação em um dos três sítios possíveis causando o favorecimento apenas da transição $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm), como foi observado.

3.1.2.2 Fibra de Zircônia com Y^{3+} e Er^{3+}

A Figura 23 apresenta o espectro de luminescência da fibra de ZrO_2:Y^{3+}: Er^{3+}, variando-se a concentração de Ítrio.

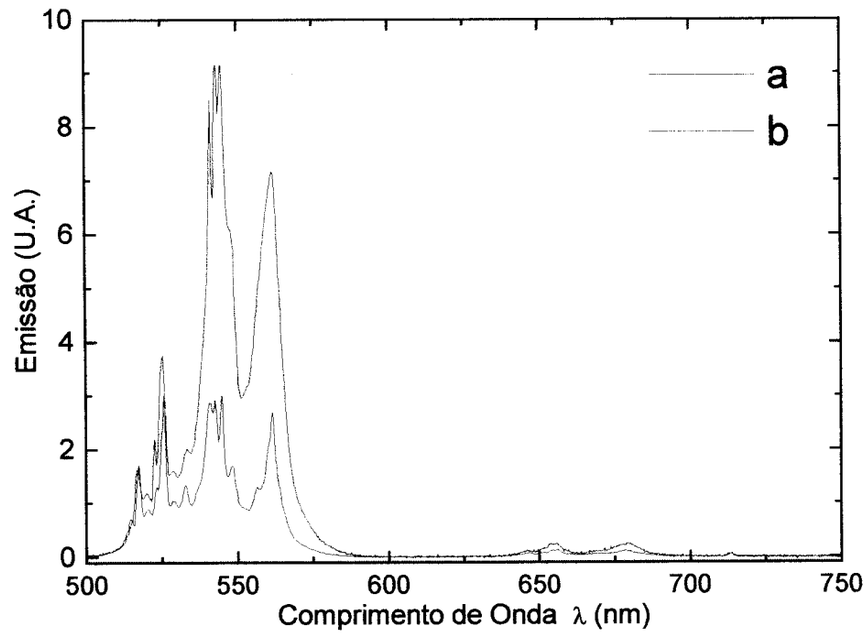

Figura 23– Espectro de luminescência. a) Fibra de ZrO_2: 2 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3; b) Fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

Com o aumento na concentração de Y^{3+} verifica-se o aumento na intensidade das transições $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 570 nm) do Er^{3+}, e não percebe-se nenhuma variação nítida na intensidade da transição $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm). Isto mostra que a adição de Ítrio favorece a transição do $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Érbio. A eficiência quântica do Er^{3+} é favorecida pois o aumento na quantidade de Y^{3+} causa uma

diminuição na energia de fônons com conseqüente diminuição na taxas de decaimento não radiativo[24].

3.1.2.3 Fibra de Zircônia com Y^{3+} e Pr^{3+}

A Figura 24 apresenta o espectro de luminescência da fibra de ZrO_2:Y^{3+}: Pr^{3+} onde temos a transição $^1D_2 \Rightarrow {}^3H_4$ (570-670 nm) do íon Pr^{3+} para duas concentrações diferentes.

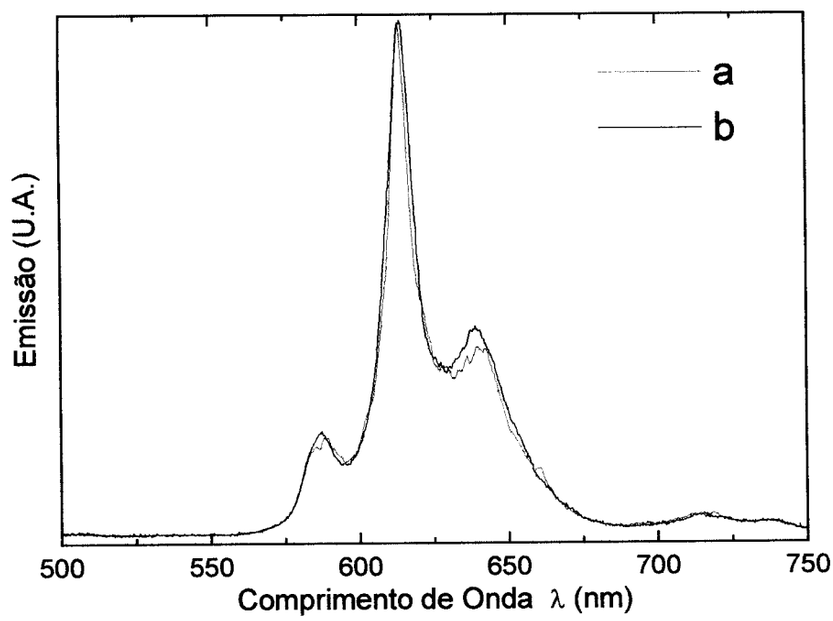

Figura 24– Espectro de luminescência. a) Fibra de ZrO_2: 6,0 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Pr_2O_3; b) Fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

Observa-se que na amostra com menor concentração de Pr^{3+} a luminescência é ligeiramente mais intensa nas regiões de 570 e 640 nm. Este efeito foi reportado na referência [23], onde observou-se que o aumento na concentração de Pr^{3+} causa um "quenching" na luminescência proveniente dos estados $^1D_2$, devido à transferência de energia entre os íons Pr^{3+} vizinhos com decaimento não radiativo.

3.1.2.4 Fibra de Zircônia com Y^{3+} , Pr^{3+} e Er^{3+}

A Figura 25 mostra o espectro de luminescência da fibra de $ZrO_2:Y^{3+}:Er^{3+}:Pr^{3+}$ onde verifica-se a superposição das transições do Er^{3+} e do Pr^{3+}, que pode ser observado pela superposição da Figura 23 com a Figura 24. O alargamento do espectro também é observado, e pode ser associado com a presença do Érbio e do Praseodímio simultaneamente na rede cristalina, provocando grandes distorções na estrutura devido as diferenças acentuadas de raio iônico entre esses elementos.

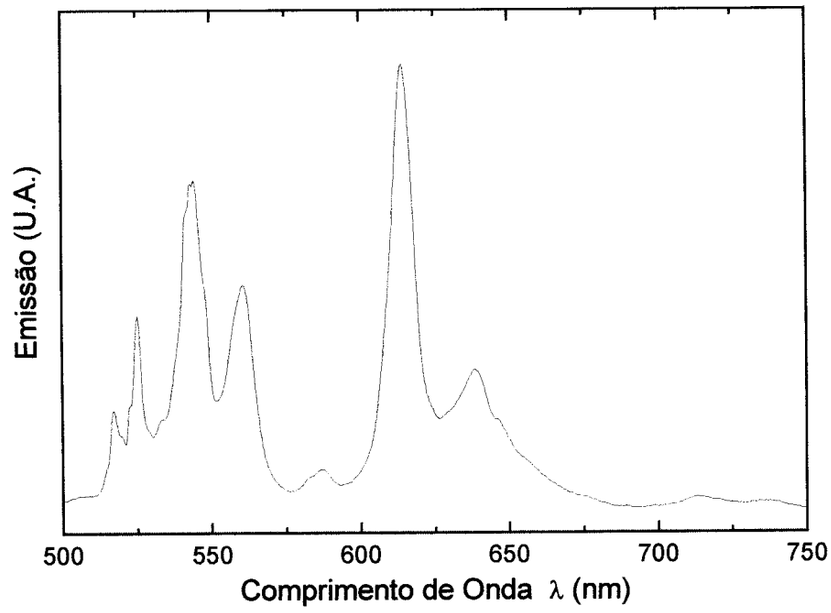

Figura 25 – Espectro de luminescência da fibra de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3:0,5 mol % Er_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

O Er^{3+} tem raio iônico de 0,89, 0,945 e 1,004 Å para números de coordenação 6, 7 e 8 respectivamente e o Pr^{3+} tem raio iônico de 0,99 e 1,126 Å para números de coordenação 6 e 8 respectivamente[37].

Outros resultados importantes como conversão ascendente ("up-conversion") e intensa luminescência de banda larga em $ZrO_2:Y^{3+}:Er^{3+}:Pr^{3+}$, foram obtidos em nosso

trabalho mostrando a possibilidade aplicativa deste material como meio ativo para dispositivos ópticos[38,39].

O efeito de conversão ascendente consiste em excitar o material com um comprimento de onda de energia inferior e obter luminescência em comprimentos de onda com maior energia. Este efeito é utilizado em Laseres e amplificadores ópticos integrados, onde tem-se a vantagem de utilizar como fonte de excitação um Laser de diodo que possui dimensões reduzidas e emite no infravermelho, dessa maneira pode-se gerar emissão de luz na região visível a partir de excitação no infravermelho. Este efeito é reportado para a Zircônia[38] e é apresentado na Figura 26.

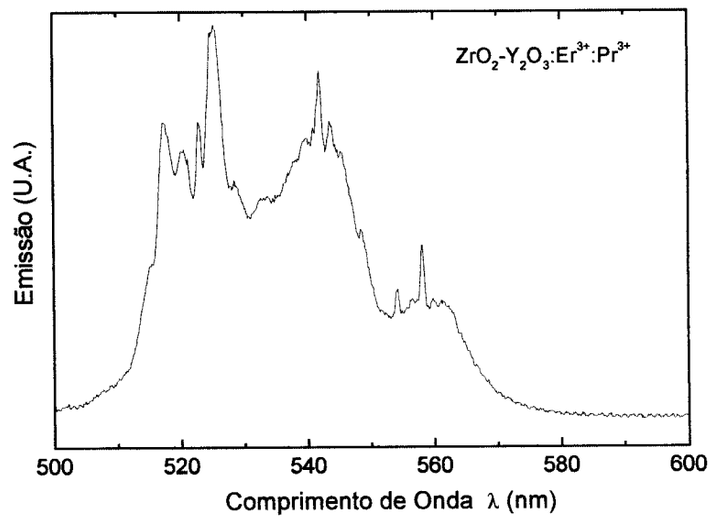

Figura 26– Emissão verde gerada por conversão ascendente em uma fibra monocristalina de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3:0,5 mol % Er_2O_3 à temperatura ambiente com excitação por Laser de Kr^+ em MLRD (647 – 676,4 nm)[38].

O espectro de emissão alargado da Zircônia[39] traz possibilidades de aplicações deste material como meio ativo à temperatura ambiente, para Laseres sintonizáveis que operem na faixa visível do espectro. A Figura 27 mostra este resultado.

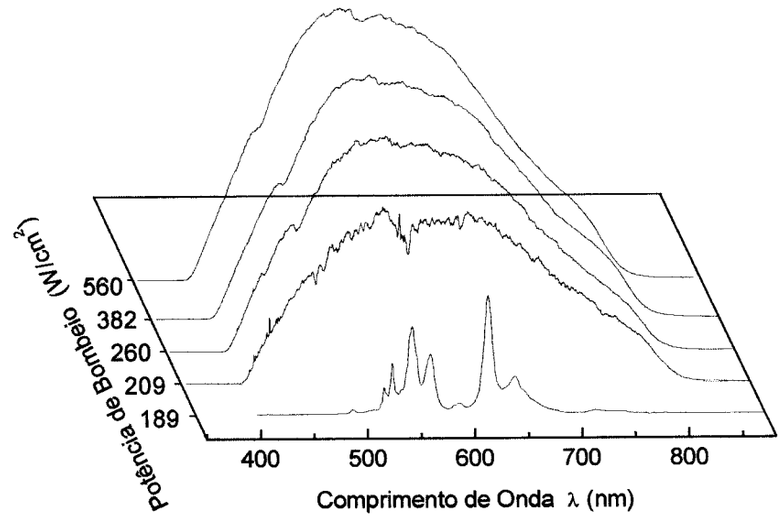

Figura 27– Espectro de luminescência em função da potência de bombeio de uma fibra monocristalina de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 0,5 mol % Pr_2O_3:0,5 mol % Er_2O_3 à temperatura ambiente, com excitação por Laser de Kr^+ MLUV (337,5 – 356,4 nm)[39].

Os resultados mostrados na Figura 26 e Figura 27 são uma parte complementar deste trabalho e o aprofundamento na pesquisa e compreensão destes fenômenos fica sugerida para trabalhos futuros.

3.2 PASTILHAS

3.2.1 Introdução

Nesta etapa apresentamos resultados de luminescência, microscopia eletrônica e difração de Raio-X obtidos para as pastilhas policristalinas. Faremos uma análise estrutural do material comparando os resultados obtidos pelas diferentes técnicas para as diferentes amostras.

3.2.2 Pastilha de Zircônia com Er^{3+}

3.2.2.1 Resultados de Luminescência

A Figura 28 apresenta o espectro de luminescência das pastilhas dopadas com Érbio com três diferentes concentrações. Observando-se o espectro, verifica-se que o comportamento da luminescência com a concentração de dopante não apresenta o mesmo efeito como observado nas fibras com Érbio (ver Figura 22).

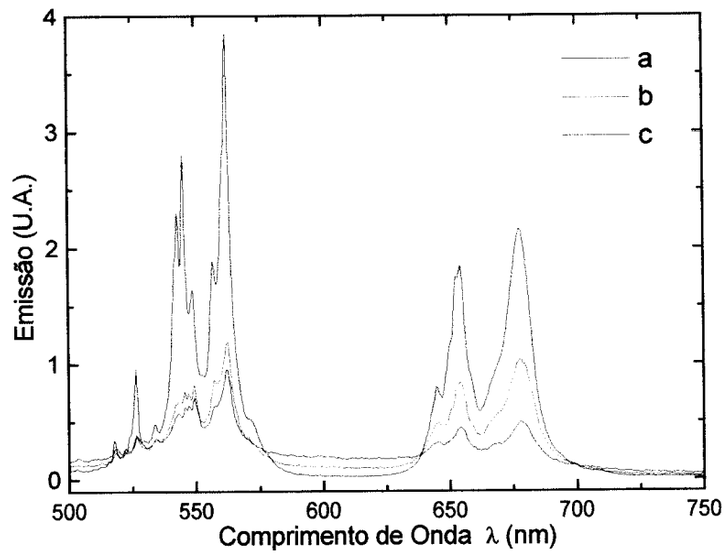

Figura 28 – Espectro de luminescência. a) Pastilha de ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) Pastilha de ZrO_2: 5 moles % Er_2O_3; c) Pastilha de ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

Nas pastilhas a luminescência fica mais intensa com o aumento da concentração de Er^{3+} não somente para a transição $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm) mas também para a transição $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 570 nm). Isto pode ser compreendido no caso da pastilhas serem policristalinas, e a distribuição de íons Er^{3+} não ser homogênea nos diferentes grãos do material, como foi confirmado por resultados de EDX mostrados a seguir.

3.2.2.2 **Resultados de Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X**

A Figura 29 mostra as micrografias obtidas para as pastilhas dopadas Er^{3+}. Na seqüência da Figura 29-a, b e c podemos verificar que a pastilha é composta por grãos pequenos (região escura) e grandes (região mais clara). Como verificado por EDX os grãos pequenos são de Zircônia com pequena concentração de dopante e com estrutura monoclínica e os grãos grandes são aqueles onde houve a incorporação do dopante devido ao tratamento térmico, apresentando estrutura cúbica. A evolução da estabilização da estrutura com o aumento da concentração de dopantes foi confirmada por difração de raio-X.

Com o aumento da concentração de Érbio na pastilha a quantidade de grãos pequenos diminui e os grãos grandes com estrutura cúbica passam a ser maioria. Isto pode ser acompanhado com os resultados de difração de Raio-X mostrados na Figura 30. A Figura 30-a mostra que a pastilha com 3 % de Érbio apresenta estrutura monoclínica e cúbica, confirmando o resultado de microscopia que mostrou a presença de dois tipos de grãos na amostra. Na seqüência da Figura 30-b e c verifica-se que a estrutura monoclínica diminui para 5 % de Érbio e finalmente a pastilha com 8 % de Érbio apresenta estrutura cúbica com uma parcela muito pequena de grãos monoclínicos.

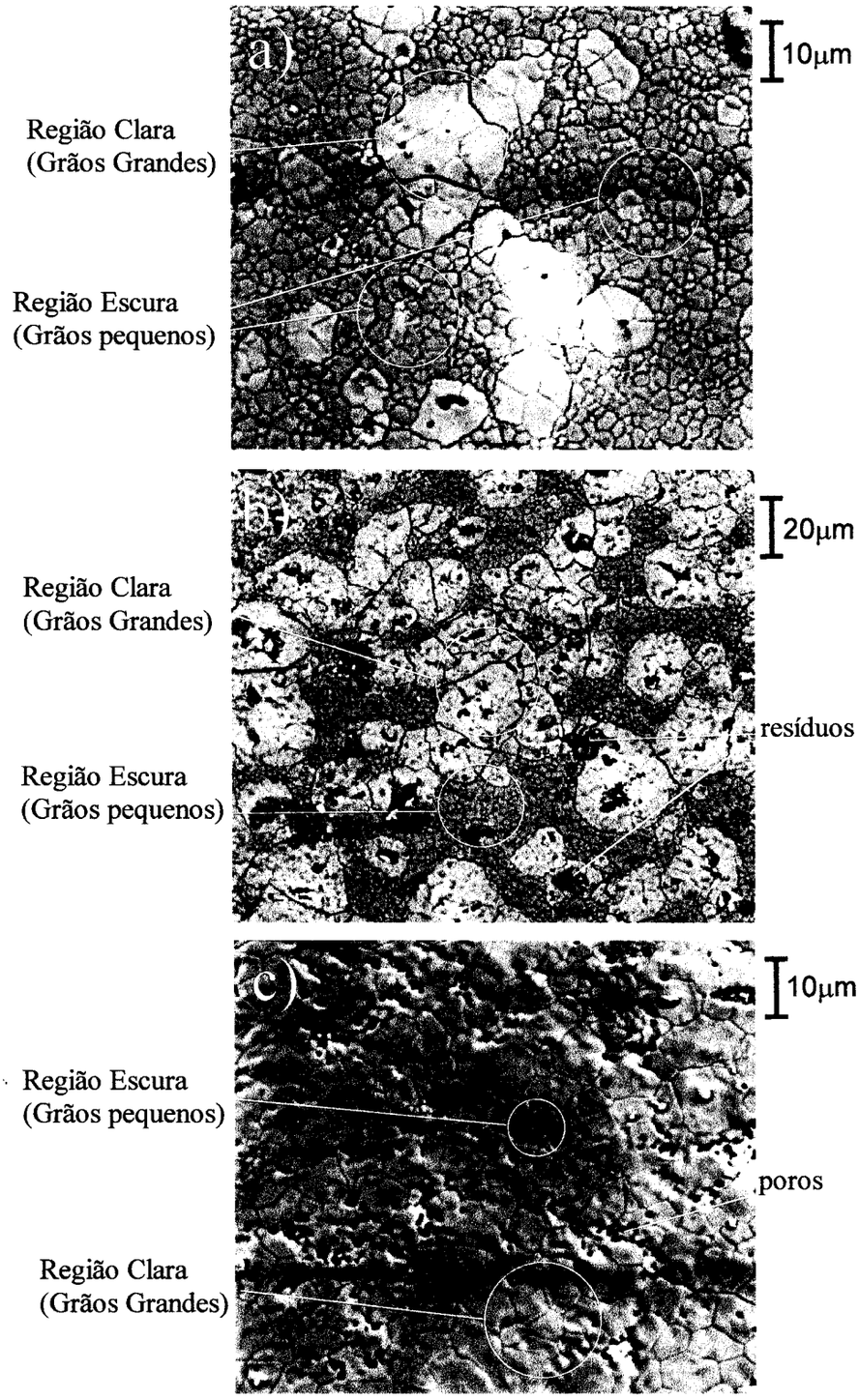

Figura 29 – Micrografia das pastilhas. a) ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) ZrO_2: 5 moles % Er_2O_3; c) ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3.

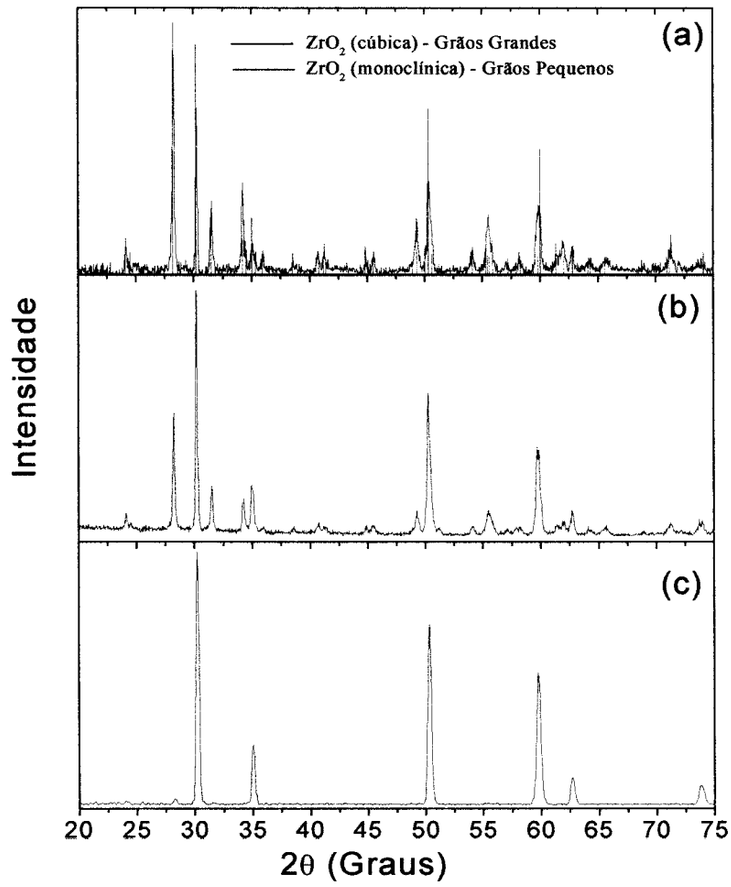

Figura 30 – Espectro de difração de raio-X a) pastilha de ZrO_2: 3 moles % Er_2O_3; b) pastilha de ZrO_2: 5 moles % Er_2O_3; c) pastilha de ZrO_2: 8 moles % Er_2O_3. As leituras verticais (azul e verde) mostram a relação de intensidades para o difratograma padrão da Zircônia nas duas fases.

3.2.2.3 Resultados de EDX

Como foi mencionado na seção anterior a respeito dos grãos que compõem as pastilhas, o resultado de EDX à seguir mostra que o dopante incorpora preferencialmente nos grãos grandes observados no material e tais grãos apresentam estrutura cúbica. Já os grãos pequenos são aqueles onde não há estabilização de estrutura, sendo que estes grãos permanecem com estrutura monoclínica. A concentração de dopante nos grãos pequenos é muito baixa e em alguns casos o

equipamento de EDX não conseguiu estimar este valor por estar abaixo da sensibilidade do equipamento.

É razoável supor que com o tratamento térmico os grãos começam à crescer e o dopante migra para os grãos maiores, assim os grãos menores tendem a desaparecer e os grãos maiores tendem à crescer. O tratamento térmico realizado durou 16 horas à $1610^0 C$, e provavelmente se as amostras fossem submetidas à um maior período de tempo à esta temperatura, a fase monoclínica desapareceria completamente dando lugar apenas à fase cúbica da Zircônia.

As tabelas 1,2 e 3 mostram os resultados de EDX obtidos para as pastilhas com 3, 5 e 8 moles % de Er_2O_3 respectivamente. Em cada pastilha foi analisada a concentração em 2 pontos que correspondem a um grão pequeno e a um grão grande. O que se observou é que a concentração de dopante nos grãos pequenos é muito baixa e nos grãos grandes é bem maior. Outro fato importante é que os grãos grandes apresentam variação de concentração de um grão para outro, mostrando que a concentração não é homogênea ao longo da amostra como foi citado anteriormente.

Os resultados obtidos são apresentados em átomos % de Er^{3+} e para comparar com a quantidade em mol % de Er_2O_3 é necessário dividir o valor obtido por 2, pois 1 mol % de Er_2O_3 é igual a 2 átomos % de Er^{3+}.

PASTILHA ZrO_2 : 3 moles % Er_2O_3			
Grãos pequenos	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	98,5	0,5
	Er	1,5	0,3
Grãos grandes	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	94,6	0,5
	Er	5,4	0,4

Tabela 1 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 3 moles % Er_2O_3

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

PASTILHA ZrO_2 : 5 moles % Er_2O_3			
Grãos pequenos	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	98,9	0,6
	Er	1,1	0,3
Grãos grandes	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	88,9	0,5
	Er	11,1	0,4

Tabela 2 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 5 moles % Er_2O_3

PASTILHA ZrO_2 : 8 moles % Er_2O_3			
Grãos pequenos	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	98,7	0,6
	Er	1,3	0,3
Grãos grandes	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	92,4	0,6
	Er	7,6	0,5

Tabela 3 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 8 moles % Er_2O_3.

3.2.3 Pastilha de Zircônia com Y^{3+} e Er^{3+}

3.2.3.1 Resultados de Luminescência

A Figura 31 mostra a variação da luminescência em pastilhas dopadas com Y^{3+} e Er^{3+} para três concentrações. Podemos verificar na seqüência a, b e c da Figura 31 que a intensidade da transição $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 570 nm) diminui e que a transição $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm) aumenta.

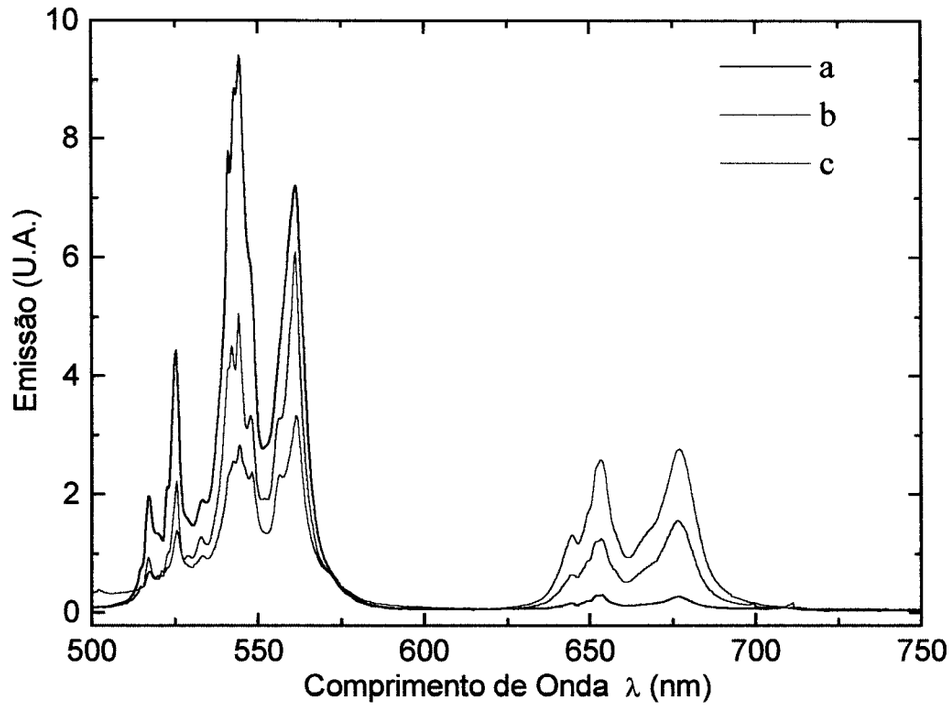

Figura 31 – Espectro de luminescência. a) Pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3; b) Pastilha de ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3 : 4 moles % Er_2O_3; c) Pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3 : 6 moles % Er_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

Comparando-se com as fibras (Figura 23) isto se torna claro , uma vez que na seqüência a, b e c estamos diminuindo a quantidade de Y^{3+} e aumentando a quantidade de Er^{3+}. Como o Ítrio favorece a luminescência da transição $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 570 nm) esta irá diminuir e a transição $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm) irá aumentar devido ao aumento na quantidade de Er^{3+}. Outro fator importante é a melhor estabilização da estrutura cúbica da Zircônia devido à adição de Y^{3+} gerando uma melhor distribuição de dopante Er^{3+} nos grãos ao longo da amostra. Este efeito é melhor compreendido observando-se os resultados de microscopia eletrônica e difração de Raio-X mostrados à seguir.

3.2.3.2 Resultados de Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X

A Figura 32 mostra as micrografias obtidas para as pastilhas dopadas com Y^{3+} e Er^{3+}. Na seqüência a, b e c podemos verificar que a pastilha é composta por grãos pequenos e grandes. Como verificado por EDX os grãos pequenos são de Zircônia pura com estrutura monoclínica e os grãos grandes são aqueles onde houve a incorporação do dopante, apresentando estrutura cúbica. A estrutura foi confirmada por difração de Raio-X.

Na Figura 32-a a pastilha possui uma quantidade razoável de grãos pequenos, e na seqüência da Figura 32-b e c os grãos pequenos tendem a desaparecer, dando lugar somente à grãos grandes onde houve incorporação de dopante e estabilização em estrutura cúbica. Isto pode ser acompanhado na Figura 33 com o espectro de Raio-X. A Figura 33-a mostra que a pastilha possui duas estruturas (monoclínica e cúbica) e na Figura 33-b e c a estrutura monoclínica desaparece dando lugar somente a estrutura cúbica.

Estes resultados confirmam que o Ítrio desempenha importante papel não somente nos efeitos de luminescência como na estabilização da estrutura da Zircônia, pois como foi verificado na Zircônia dopada somente com Érbio (Figura 29 e Figura 30) a estabilização cúbica só é completa para altas concentrações de Érbio e mesmo assim uma pequena parcela de grãos monoclínicos aparecem.

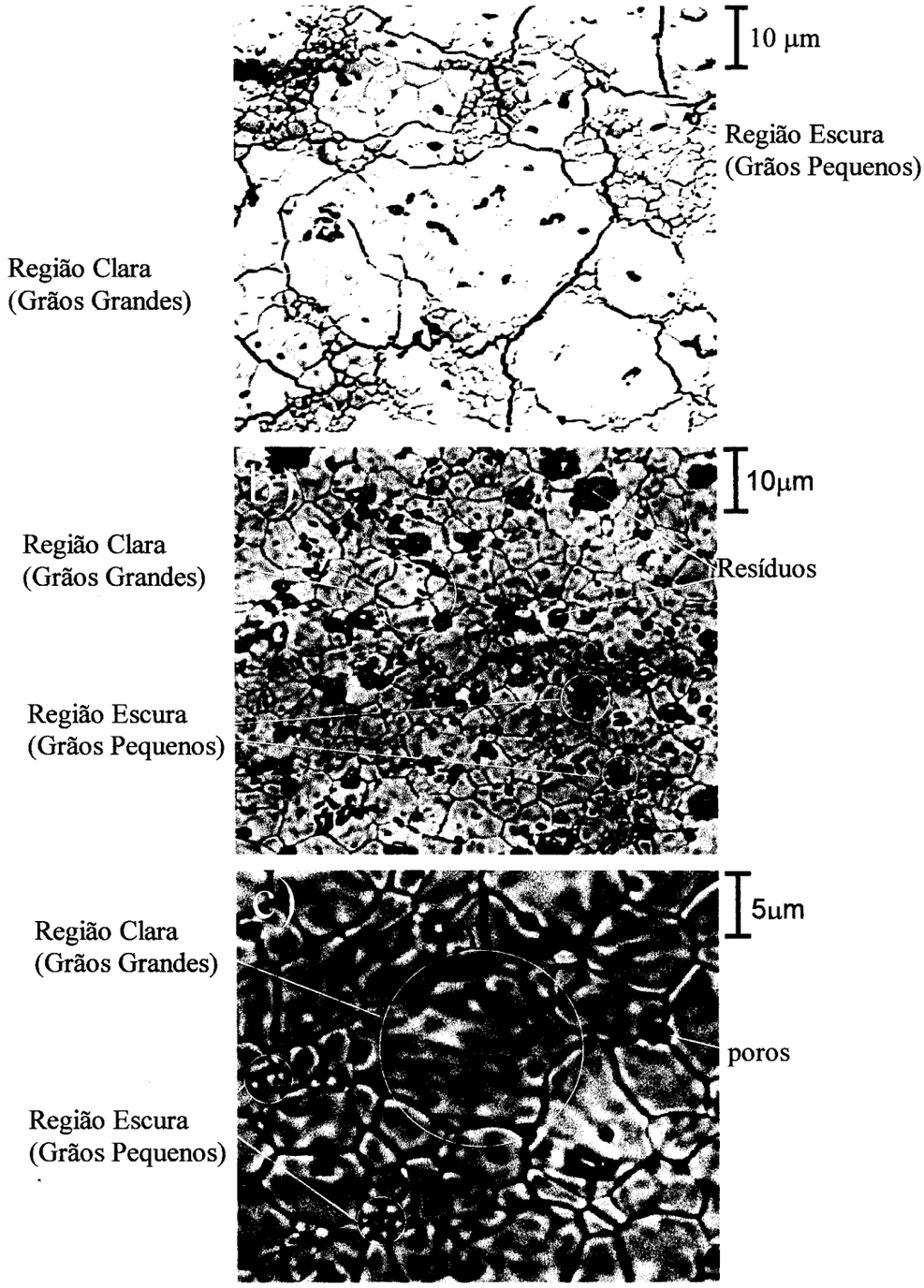

Figura 32 – Micrografia das pastilhas a) ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Er_2O_3, b) ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Er_2O_3, c) ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1 mol % Er_2O_3

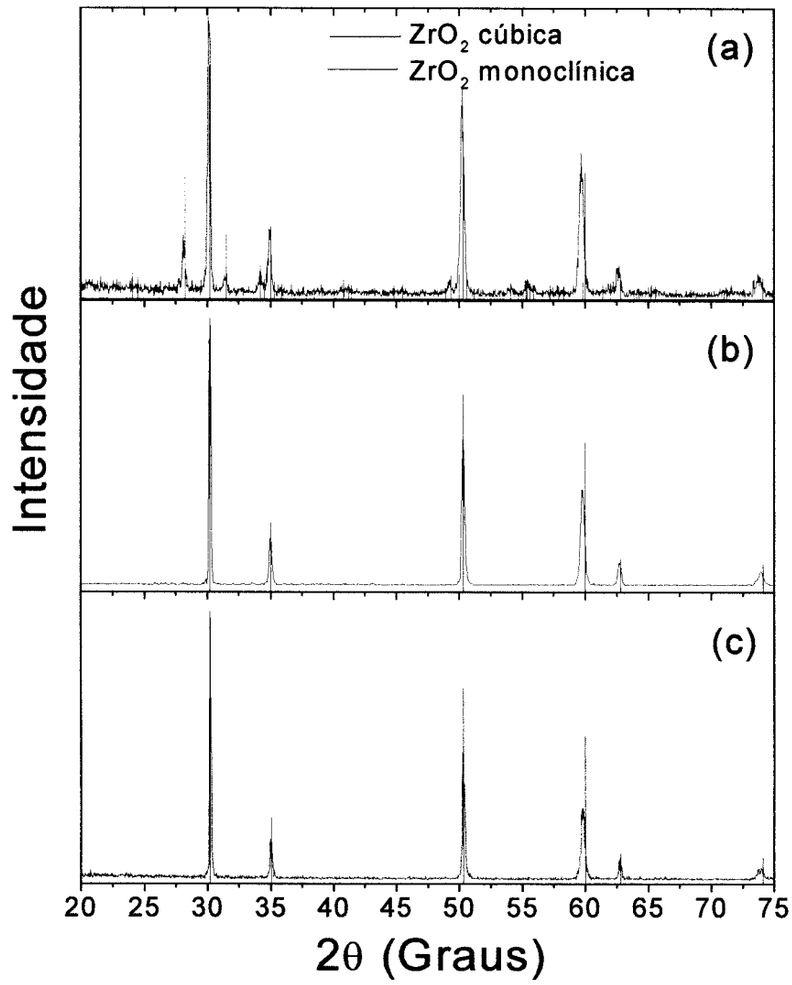

Figura 33 – Espectro de difração de raio-X a) pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Er_2O_3; b) pastilha de ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Er_2O_3; c) pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1 mol % Er_2O_3.

3.2.3.3 Resultados de EDX

O resultado apresentado na Tabela 4 mostra a concentração de dopante na pastilha dopada com Ítrio e Érbio. A análise foi feita em uma grande área da amostra com o intuito de verificar se a concentração média incorporada corresponde ao valor nominal da amostra.

PASTILHA ZrO_2 : 6 moles % Y_2O_3 : 1 mol % Er_2O_3			
	ELMT	% ATOM	ERRO
Área grande	Zr	83,4	0,4
	Y	15,1	0,4
	Er	1,5	0,3

Tabela 4 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 6 moles % Y_2O_3: 1 mol % Er_2O_3.

Os valores obtidos mostram que a concentração não é completamente homogênea ao longo da amostra e que existem regiões que apresentam concentração maior do que a nominal (Tabela 4). Talvez se fossem analisados vários pontos ao longo da amostra, o valor médio seria bem próximo do valor nominal que é 12 at % de Y_2O_3 e 2 at % de Er_2O_3.

3.2.4 Pastilha de Zircônia com Y^{3+} e Pr^{3+}

3.2.4.1 Resultados de Luminescência

A Figura 34 mostra o espectro de luminescência para a pastilha dopada com Y^{3+} e Pr^{3+}. Verifica-se o aumento na intensidade e na estrutura das bandas com o aumento da quantidade de Ítrio e a diminuição da quantidade de Praseodímio. Mais uma vez isto confirma que o Y^{3+} aumenta a eficiência quântica do terra rara como mencionado anteriormente.

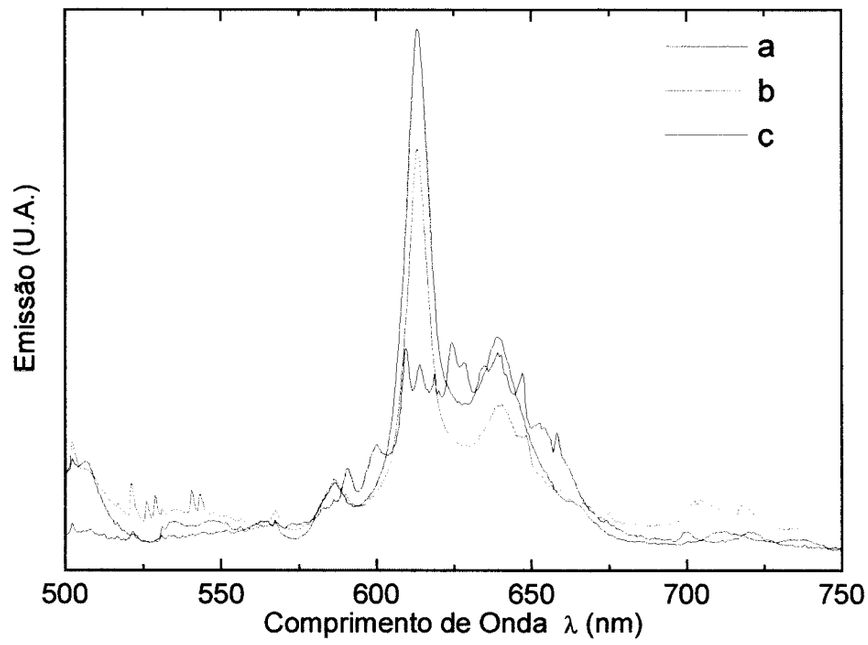

Figura 34 – Espectro de luminescência. a) pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Pr_2O_3. b) pastilha de ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Pr_2O_3. c) pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1 mol % Pr_2O_3. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

A alta concentração de Praseodímio causa diminuição na luminescência devido a transferência de energia entre os íons Pr^{3+} aumentando as taxas de decaimento não radiativos, como mencionado anteriormente no caso das fibras (seção 3.1.2.3).

3.2.4.2 Resultados de Microscopia Eletrônica e Difração de Raio-X

As micrografias obtidas para as duas pastilhas dopadas com Ítrio e Praseodímio confirmam o que foi mencionado anteriormente a respeito da estrutura do material, composto por grãos menores de fase monoclínica e grãos maiores de fase cúbica.

A Figura 35 mostra a evolução da estrutura da pastilha com o aumento da concentração de Ítrio. Este resultado pode ser acompanhado na Figura 36 onde a estrutura monoclínica diminui com o aumento da concentração de Ítrio, mas mesmo

para 6 % em mol de Y_2O_3 ainda resta uma pequena fração de grãos monoclínicos. Associado a este fato devemos notar que o íon Pr^{3+} causa uma grande distorção na estrutura da Zircônia pois os picos de difração de raio-X estão bastante deslocados da posição padrão para a Zircônia. Este fato está associado com o grande raio iônico do Praseodímio em relação ao Érbio e Ítrio. O Pr^{3+} tem raio iônico de 0,99 e 1,126 Å para números de coordenação 6 e 8, o Er^{3+} tem raio iônico de 0,89, 0,945 e 1,004 Å para números de coordenação 6, 7 e 8 e o Y^{3+}, 0,9 , 0,96 e 1,019 Å para número de coordenação 6, 7 e 8 respectivamente[37].

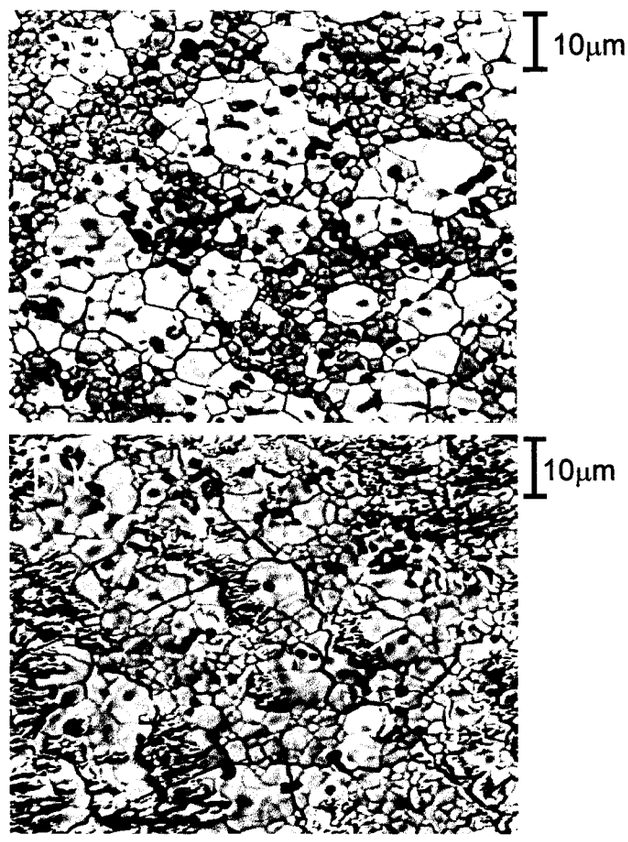

Figura 35 – Micrografia das pastilhas. a) ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Pr_2O_3; b) ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Pr_2O_3.

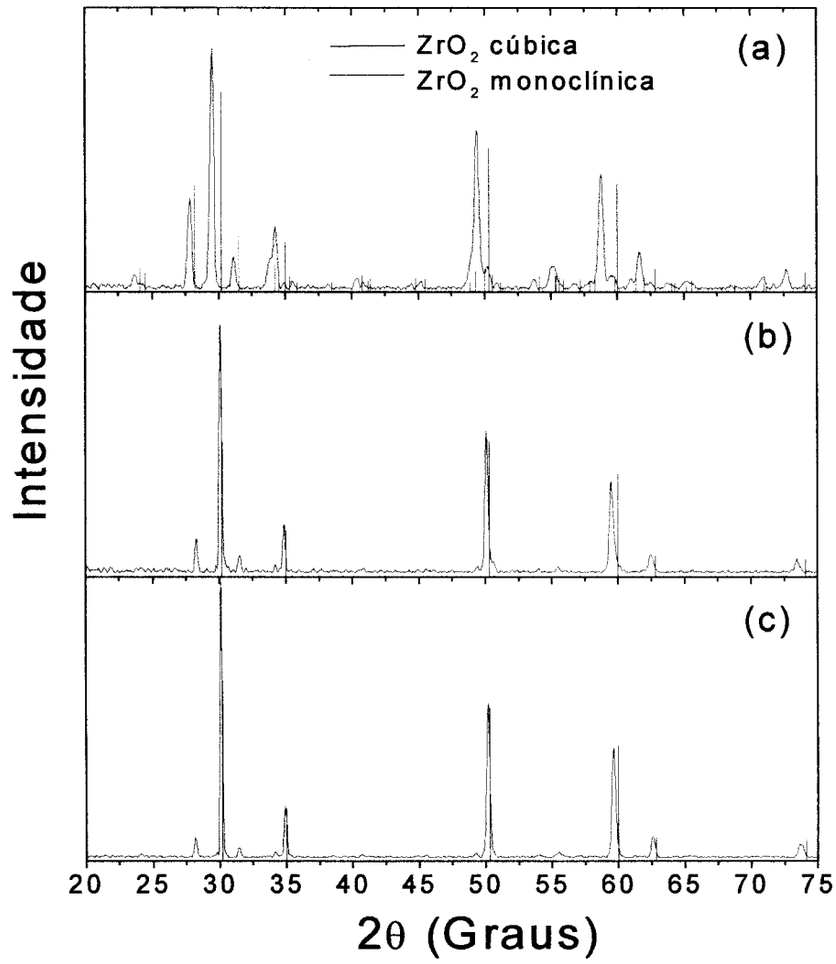

Figura 36– Espectro de difração de raio-X a) pastilha de ZrO_2: 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Pr_2O_3. b) pastilha de ZrO_2: 3 moles % Y_2O_3:4 moles % Pr_2O_3. c) pastilha de ZrO_2: 6 moles % Y_2O_3:1 mol % Pr_2O_3. As leituras verticais (azul e verde) mostram a relação de intensidades para o difratograma padrão da Zircônia nas duas fases.

Como observa-se na Figura 36 na pastilha com alta concentração de Pr^{3+} (6 moles %) os picos de difração se deslocam para menores graus, indicando que o Praseodímio está aumentando o tamanho da célula unitária da Zircônia. Entretanto concentrações menores de Praseodímio isto não se mostra evidente, e os picos voltam à posição original como observa-se na Figura 36-b e c.

3.2.4.3 Resultados de EDX

O resultado de EDX feito em uma única pastilha confirma os resultados anteriores, mostrando que o dopante incorpora preferencialmente nos grãos que apresentam fase cúbica.

PASTILHA ZrO_2 : 1 moles % Y_2O_3 : 6 mol % Pr_2O_3			
Grãos grandes	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	85,4	0,5
	Y	4,3	0,4
	Pr	10,3	0,3
Grãos pequenos	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	97,2	0,5
	Y	1,9	0,4
	Pr	0,9	0,2

Tabela 5 – Resultados de EDX obtidos para a pastilha de ZrO_2 : 1 mol % Y_2O_3:6 moles % Pr_2O_3

A Tabela 5 corresponde à micrografia apresentada na Figura 35-a onde os grãos maiores representam a região mais clara e os grãos menores são os mais escuros que apresentaram baixa concentração de dopante como mostra o EDX.

3.3 FILMES

3.3.1 Introdução

Nesta etapa mostramos resultados de espessura, absorção óptica, difração de Raio-X, EDX e luminescência, obtidos para os filmes de Zircônia dopada. Faremos uma analise comparando a evolução na estrutura e luminescência dos filmes baseado nos espectros de difração de Raio-X e luminescência, traçando um paralelo entre os resultados obtidos para as pastilhas e fibras.

3.3.2 Medidas de Perfil e Espessura dos Filmes

A Figura 37 mostra algumas medidas do perfil e da espessura dos filmes, obtidas com o perfilômetro Talystep. Os filmes em torno de 2,0 μm foram obtidos com um tempo de evaporação de 1 hora, para uma taxa máxima de deposição em torno de 5,0 Å/seg.. Conseguimos filmes bem mais espessos com tempo de evaporação de 2 e 3 horas para filmes de 4,0 a 7,0 μm respectivamente.

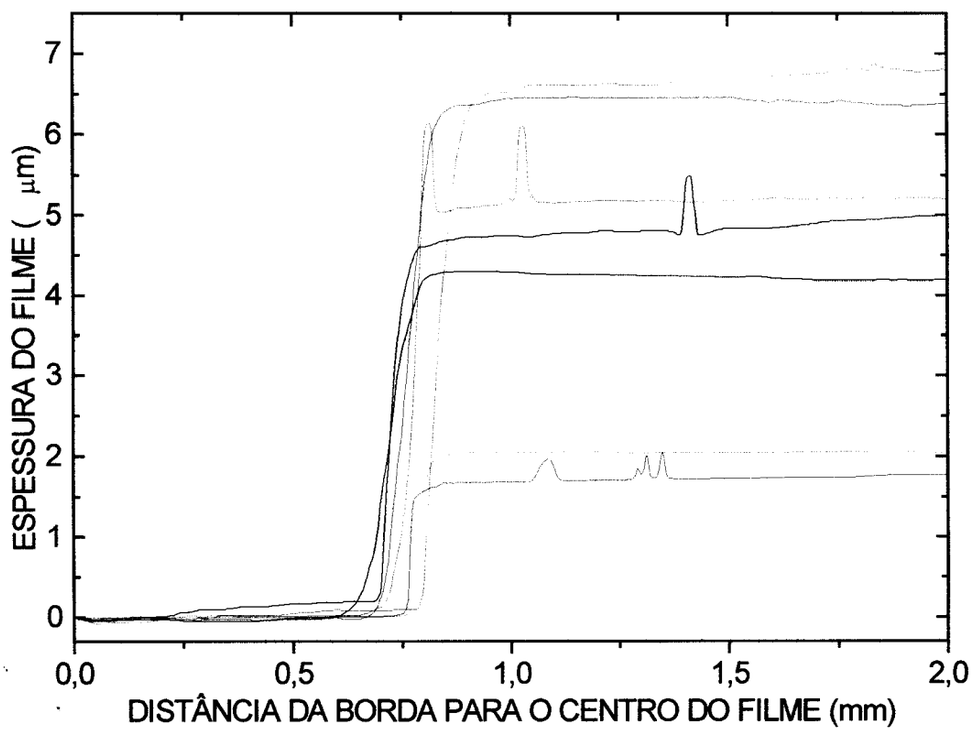

Figura 37– Gráfico obtido por perfilometria, mostrando o perfil e espessura dos filmes produzidos.

As medidas da Figura 37 mostram que os filmes apresentam uma espessura constante da borda para o centro, com uma pequena variação na região mais central do filme. Os picos observados nos perfis são devido à grãos de poeira ou algum outro tipo de sujeira aderida na superfície do filme.

3.3.3 Medidas de Absorção Óptica

Nos espectros de absorção óptica dos filmes não foi possível verificar as transições dos dopantes Er^{3+} ou Pr^{3+} mesmo para os filmes mais espessos (~7,0 μm). Realizamos medidas de 200 a 2000 nm e verificamos o padrão de interferência da luz devido aos efeitos de reflexão e refração dentro do filme como mostra a Figura 38. Com estes resultados de interferência calculamos a espessura dos filmes para comparar com os resultados obtidos por Talystep.

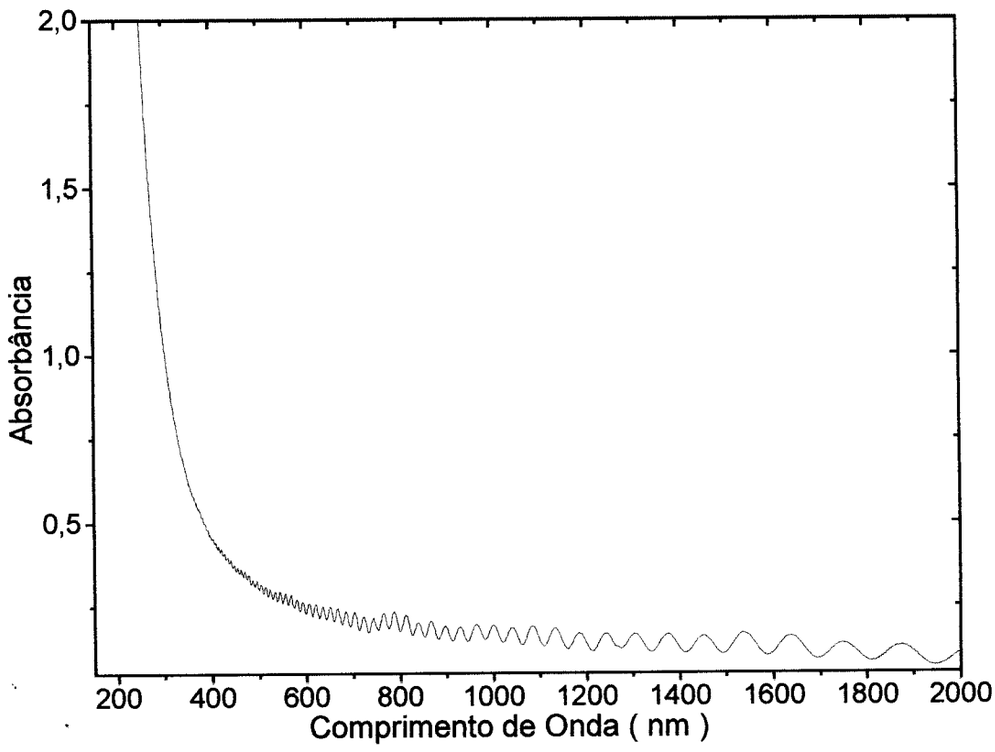

Figura 38 – Espectro de absorção óptica do filme de $ZrO_2 : Er^{3+}$, com concentração nominal de 3 moles % de Er_2O_3.

O fenômeno de interferência nos filmes surge devido diferenças de caminho óptico entre feixes de luz que atravessam o filme e o substrato durante a medida de absorção, e este efeito pode ser melhor compreendido observando-se a Figura 39.

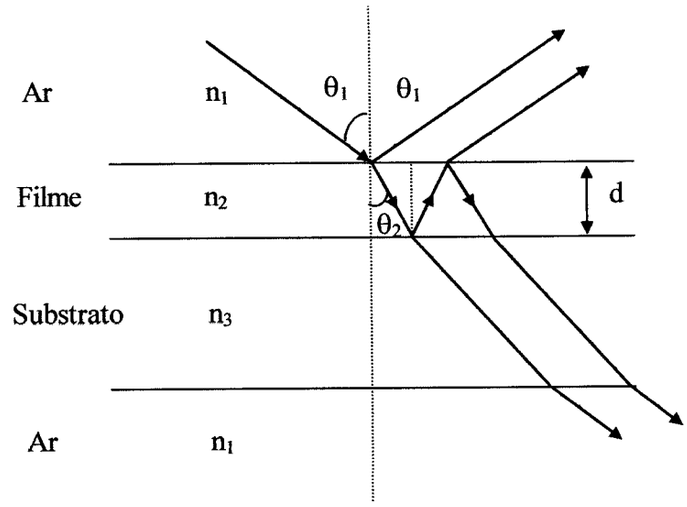

Figura 39 – Diagrama esquemático mostrando a incidência , reflexão e refração da luz sobre um filme fino, gerando o fenômeno de interferência.

De acordo com a Figura 39 a espessura do filme pode ser determinada através do padrão de interferência observado no espectro de absorção através da expressão:

$$d = \frac{\Delta N \lambda_i \lambda_j}{2(\lambda_j n_{2i} \cos\theta_{2i} - \lambda_i n_{2j} \cos\theta_{2j})}$$

onde ΔN é o número de máximos de interferência entre λ_i e λ_j e n_{2i} e n_{2j} o índice de refração do material para cada respectivo comprimento de onda[40]. O ângulo de incidência da luz na medida de absorção é 90^0 portanto $\cos\theta_{2i}$ e $\cos\theta_{2j}$ são iguais a 1. O índice de refração da Zircônia pode ser obtido na literatura para toda região do visível.

Desta maneira calculamos a espessura dos filmes obtidos através dos espectros de absorção óptica e comparamos os resultados com as medidas de espessura feitas pelo Talystep.

A Tabela 6 mostra os resultados do cálculo de espessura obtido para um filme, através do espectro de absorção mostrado na Figura 38. No cálculo foram consideradas

duas regiões compreendidas entre dois intervalos diferentes de comprimentos de onda para efeito de comparação.

	λ_i (nm)	λ_j (nm)	n_{2i}	n_{2j}	ΔN	Espessura Calculada (μm)
Região 1	605	1000	1,98	1,94	17	6,38
Região 2	1000	1450	1,94	1,93	8	6,63

Tabela 6 – Espessura do filme de ZrO_2, determinada a partir do padrão de interferência visualizado no espectro de absorção óptica.

Com os valores apresentados na Tabela 6 verifica-se que a espessura do filme é aproximadamente 6,5 μm, e este valor mostra que este método é bastante preciso para o cálculo de espessura dos filmes, em comparação com o valor obtido por Talystep que foi de 6,4 μm. O mesmo procedimento foi feito para os outros filmes produzidos e os valores de espessura obtidos pelo cálculo a partir do padrão de interferência estão bem próximos dos valores obtidos pelo Talystep como mostra a Tabela 7.

Filme	Espessura (μm)	
concentração nominal	Talystep	Calculada
3 % Er_2O_3	2,0	2,0
5 % Er_2O_3	5,2	5,2
8 % Er_2O_3	6,4	6,5
1% Y_2O_3 6% Pr_2O_3	6,8	6,9
3 %Y_2O_3 4% Pr_2O_3	4,2	4,2
3 %Y_2O_3 4% Er_2O_3	5,0	5,0

Tabela 7 – Espessura dos diferentes filmes produzidos, medida por perfilômetro Talystep e calculada através do padrão de interferência observado nos espectros de absorção óptica.

3.3.4 Filmes de Zircônia com Er^{3+}

3.3.4.1 Medidas de Luminescência e Difração de Raio-X

A Figura 40 e Figura 41 mostra a influência do aquecimento do substrato durante a evaporação, mostrando a evolução da cristalinidade e luminescência dos filmes obtidos.

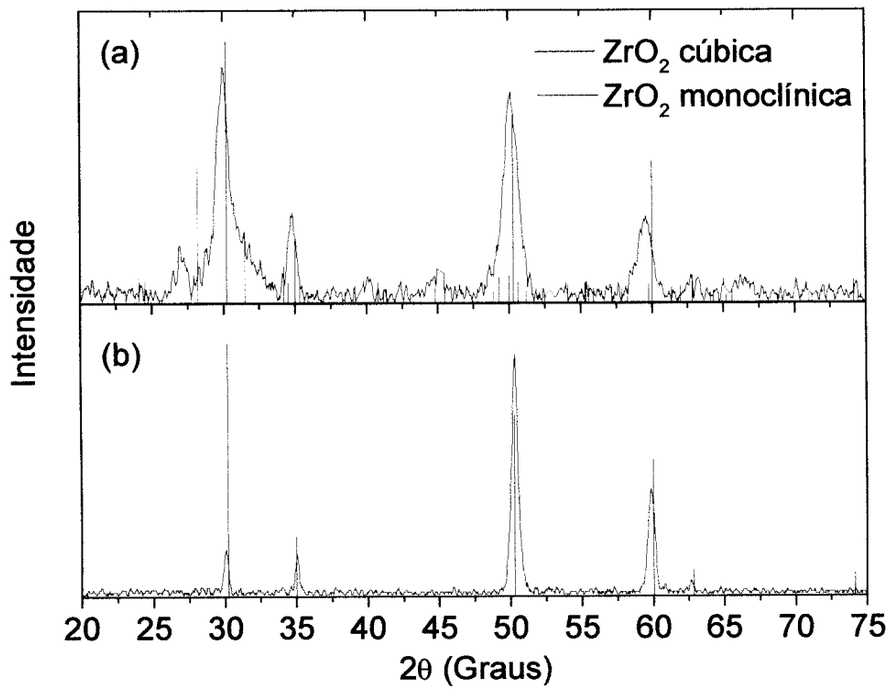

Figura 40– Espectro de difração de raio-X; a) Filme crescido sem substrato aquecido; b)Filme crescido com substrato aquecido à 400 °C.

A Figura 40 mostra o espectro de difração de raio-X de filmes com concentração nominal de 5 moles % de Er_2O_3 onde observa-se o efeito da temperatura do substrato na estrutura do filme obtido. A Figura 40-a mostra que o filme crescido sem aquecimento do substrato possui estrutura monoclínica e cúbica como na pastilha utilizada para a produção do mesmo(Figura 30-b). Porém os picos são alargados mostrando que apesar de policristalino o material apresenta grãos com baixa cristalinidade. Com o aquecimento do substrato, o filme crescido da mesma pastilha apresenta somente

estrutura cúbica (Figura 40-b), e os grãos apresentam maior cristalinidade que pode ser verificada devido a menor largura dos picos de difração de Raio-X.

Este resultado mostra que o domínio da estrutura do filme depende fortemente da temperatura do substrato. Comparando estes resultados com o espectro de luminescência mostrado na Figura 41-a e b verifica-se que a estrutura da luminescência do Érbio depende da cristalinidade do filme. Para o filme crescido sem substrato aquecido a luminescência tem a forma alargada e para o filme crescido com substrato aquecido nota-se que a luminescência já apresenta uma estrutura que é característica do Er^{3+} em uma matriz cristalina.

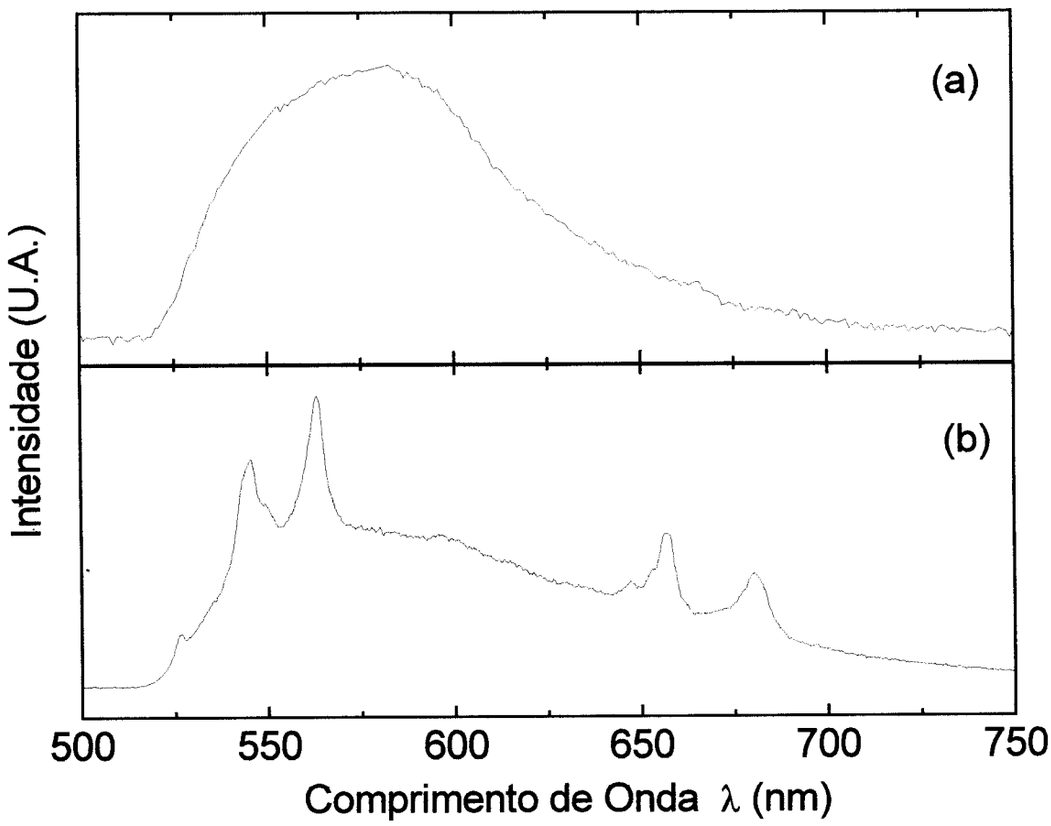

Figura 41– Espectro de luminescência; a) Filme crescido sem substrato aquecido; b)Filme crescido com substrato aquecido à 400 °C. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^{+}).

Os resultados apresentados na Figura 42 e Figura 43 mostram que a orientação cristalina dos grãos no filme e a estrutura da luminescência depende da concentração de dopante terra rara incorporado.

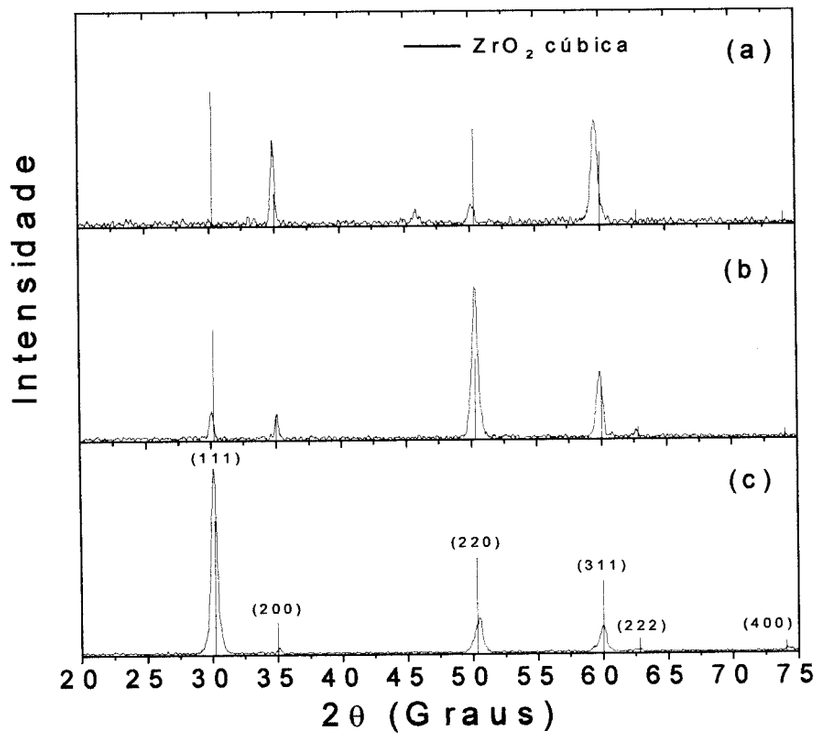

Figura 42– Espectro de difração de raio-X. a) Filme com concentração nominal 8 % Er; b)Filme com concentração nominal 5 % Er; c) Filme com concentração nominal 3 % Er.

A orientação cristalina (111) dos grãos evolui com a diminuição da concentração de dopante como mostra a Figura 42. O filme que apresenta maior orientação cristalina na direção (111) é aquele que possui menor concentração nominal (3 moles % de Er_2O_3) de dopante. Aumentando-se a concentração de dopante o pico correspondente ao plano de difração (111) diminui e há um deslocamento dos picos de difração para menores graus, mostrando que a alta concentração de dopante distorce a estrutura ocorrendo um aumento nos parâmetros de rede da Zircônia. Este aumento no parâmetro

de rede da Zircônia associado à alta concentração de dopante não é responsável pelo alargamento da luminescência nos filmes, pois foi mostrado na seção 3.2, que pastilhas com alta concentração de dopante também apresentam deslocamento nos picos de difração indicando aumento dos parâmetros de rede, porém a luminescência é estruturada. A estrutura da luminescência não depende da orientação cristalina dos grãos no filme e sim da cristalinidade dos grãos, pois foi verificado que filmes com outras orientações de grãos também apresentam luminescência estruturada, como é mostrado na seção 3.3.4.2. O fato da luminescência depender da concentração de dopante no filme pode estar relacionado com a formação de aglomerados de Er^{3+} para altas concentrações de dopante, causando o alargamento da luminescência.

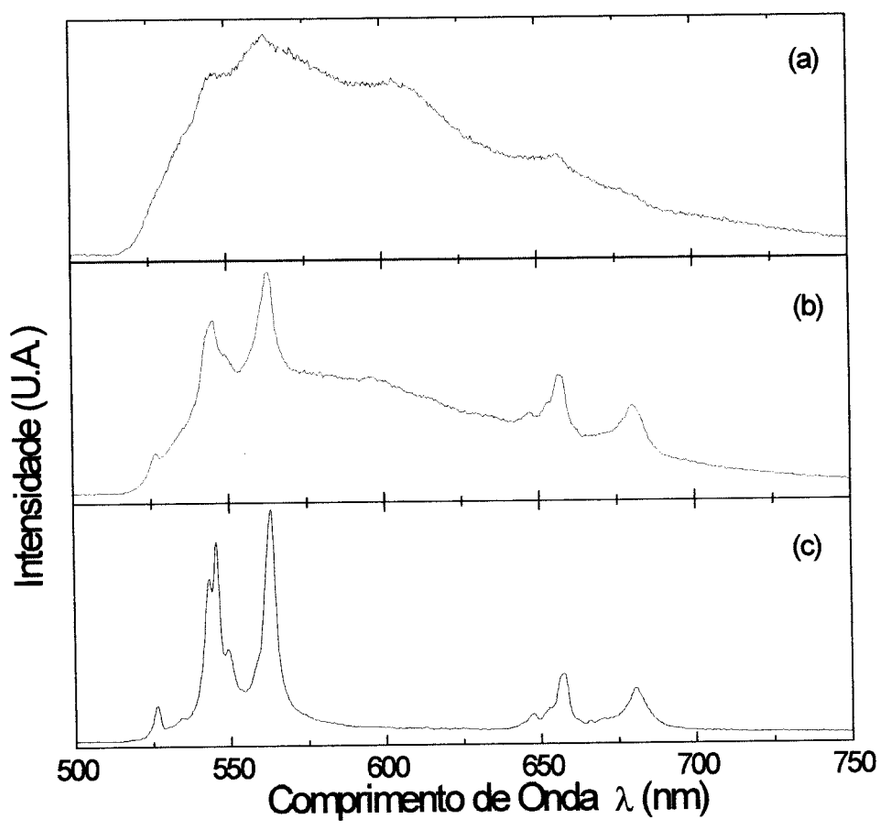

Figura 43– Espectro de luminescência. a) Filme com concentração nominal 8 % Er; b)Filme com concentração nominal 5 % Er; c) Filme com concentração nominal 3 % Er. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^{+}).

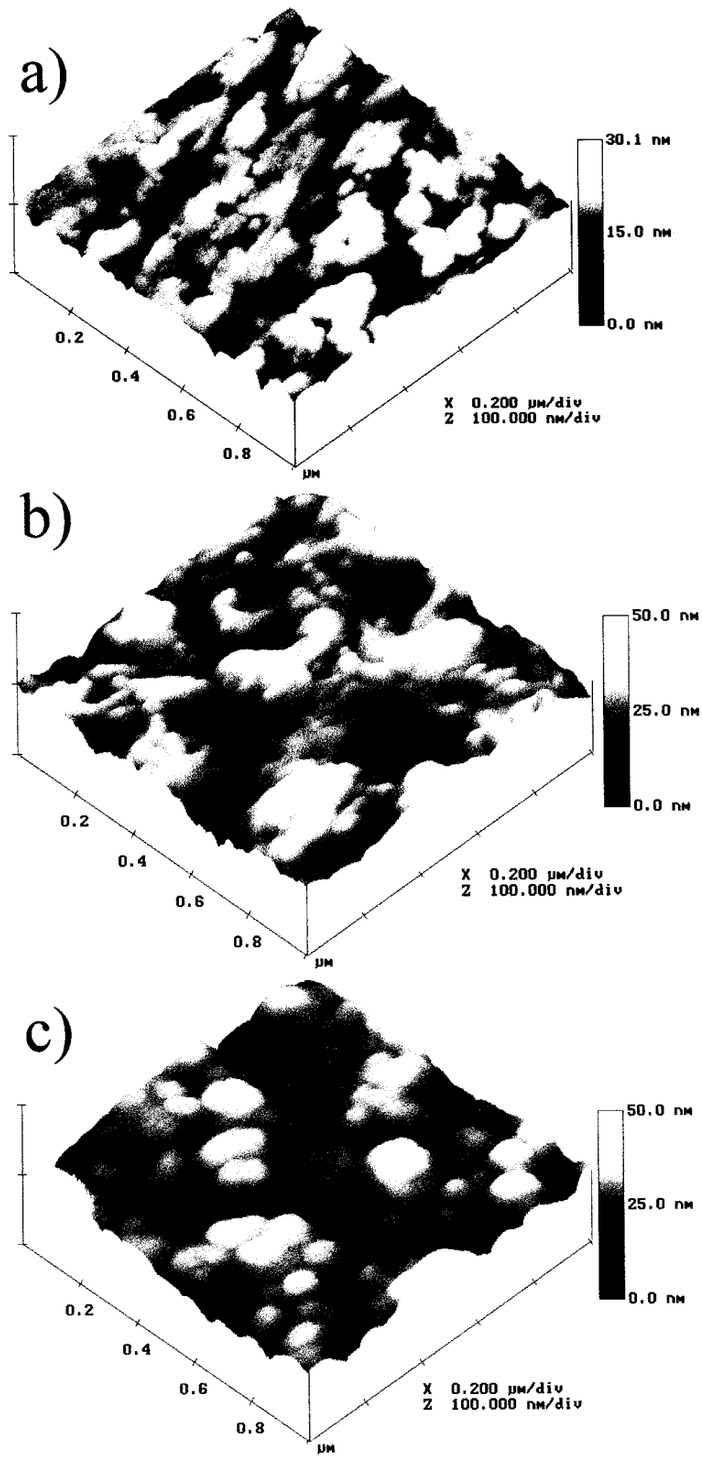

Figura 44– Imagens de AFM. a) Filme com concentração nominal 8 % Er; b)Filme com concentração nominal 5 % Er; c) Filme com concentração nominal 3 % Er.

A Figura 44 mostra imagens de microscopia por força atômica, onde verifica-se a evolução no arranjo dos grãos como foi acompanhado pelos resultados de difração de Raio-X e luminescência nas Figura 42 e Figura 43. Na Figura 44-a não verifica-se nenhum arranjo de grãos definido, na Figura 44-b grãos pequenos começam a se formar, e na Figura 44-c que corresponde a menor concentração de terra rara observa-se grãos bem definidos com até 100 nm de tamanho.

Além da luminescência os resultados desta seção mostram que nos filmes a concentração de dopantes não apresenta o mesmo efeito de estabilização de estrutura como mostrado para as pastilhas. Nas pastilhas, maiores concentrações de dopantes terras raras geram uma estrutura cúbica que segue a orientação de grãos padrão da Zircônia. Nos filmes, maiores concentrações de terras raras causam uma estabilização cúbica porém com orientação de grãos que não segue o padrão de intensidades observado nos espectros de difração de raio-x padrão da Zircônia.

3.3.4.2 Tratamento térmico nos filmes com Er^{3+}

Realizamos tratamento térmico nos filmes com o objetivo de observar o efeito do tratamento na estrutura cristalina e na luminescência dos filmes que inicialmente não apresentavam luminescência bem definida. Antes do tratamento a luminescência nos filmes com 5 e 8 % de Érbio era alargada e com intensidade muito baixa, e após o tratamento o espectro de luminescência passou a apresentar a estrutura característica do Er^{3+}, com um aumento de intensidade de 4 vezes como mostra a Figura 45.

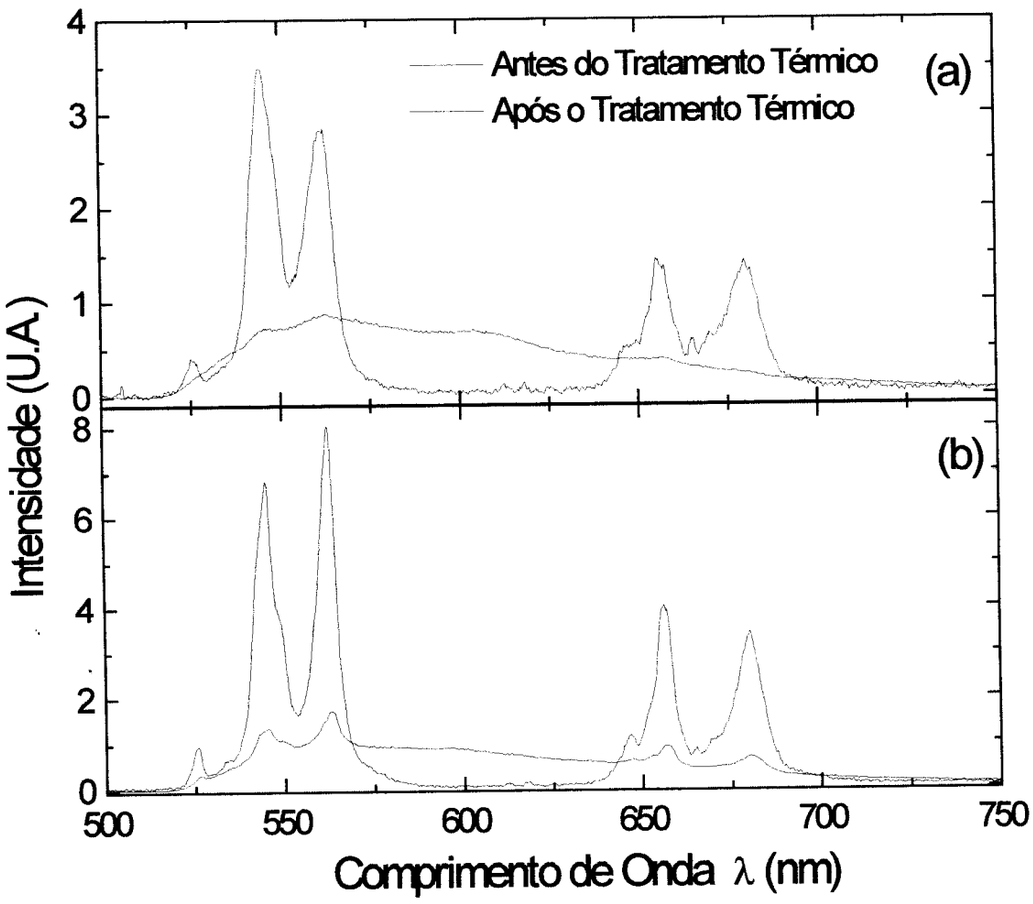

Figura 45– Espectro de luminescência antes e depois do tratamento térmico a 600 °C por 5 horas; a) Filme com concentração nominal 8 % Er Filme; b) Filme com concentração nominal 5 % Er. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

A evolução na luminescência é bastante intensa com o tratamento térmico, mas no espectro de difração de raio-X não pudemos verificar nenhuma seqüência clara em relação a orientação de grãos causada pelo tratamento, pois era esperado um crescimento na orientação (111), como observado em função da diminuição da concentração de dopante e conseqüente estruturação da luminescência (Figura 42 e Figura 43). Isto mostra que a luminescência não está relacionada com a orientação de grãos e sim com a cristalinidade e a quantidade de dopante no filme como foi mencionado em 3.3.4.1.

Podemos acompanhar a evolução da estrutura do filme com o tratamento térmico à partir do espectro de raio-X mostrado na Figura 46.

Para o filme com 8 % de Érbio verifica-se pela Figura 46-a que o tratamento térmico quase não altera a orientação dos grãos no filme, mas há um pequeno crescimento da orientação (111) após o tratamento. O pico em 45,85 graus indicado pela seta, que não faz parte do espectro padrão da Zircônia cúbica, desaparece com o tratamento térmico. Este pico pode estar relacionado com formação de aglomerados de Érbio, e após o tratamento ocorre a redistribuição do dopante na estrutura da Zircônia. A cristalinidade dos grãos diminui depois do tratamento, indicado pela largura do pico mais intenso (60^0), que é $0,561^0$ e passa para $0,924^0$ depois do tratamento.

Para o filme com 5 % de Érbio o filme passa a ter orientação preferencial de grãos nas direções cristalográficas (200) e (311) enquanto que os outro picos relativos à outras orientações de grãos desaparecem com o tratamento. A cristalinidade neste filme também diminui com o tratamento e a largura do pico mais intenso (35^0) passa de $0,528^0$ para $1,155^0$. (Figura 46-b). O pico em 45,85 graus não aparece para este filme, talvez devido à baixa concentração de dopante no filme não gerar intensidade de difração suficiente em relação à sensibilidade do equipamento.

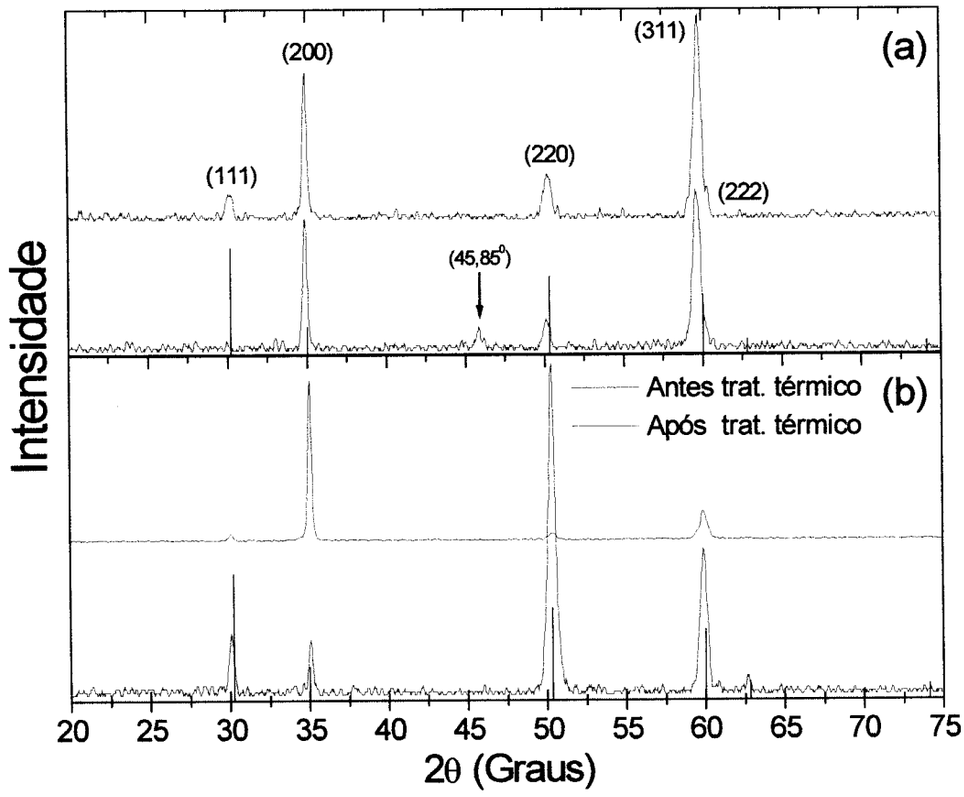

Figura 46– Espectro de difração de raio-X dos filmes antes e depois do tratamento térmico. a) Filme com concentração nominal de 8 % Er Filme; b) Filme com concentração nominal de 5 % Er.

Os resultados com tratamento térmico mostram que os grãos no filme tendem à se orientar numa direção preferencial, mas além disso a evolução da luminescência deve estar relacionada com a redistribuição do dopante ao longo do filme e o rearranjo dos íons Er^{3+} nos grãos do filme.

3.3.4.3 Resultados de EDX

Os resultados de EDX mostram a concentração e a homogeneidade na quantidade de dopante ao longo dos filmes com Érbio. Como foi mencionado no capitulo anterior, os filmes apresentam uma concentração de dopante entre 30 a 40 %

menor que o valor nominal encontrado nas pastilhas. Isto está relacionado com a diferença nos pontos de fusão dos óxidos de Zircônia e Terra Rara, fazendo com que ocorra uma perda de dopante durante a evaporação das pastilhas.

Filme obtido a partir da Pastilha ZrO_2 : moles 3 % Er_2O_3			
Centro do filme	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	96,6	0,5
	Er	3,4	0,4
Borda do filme	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	96,4	0,5
	Er	3,6	0,4

Tabela 8 – Resultados de EDX obtidos para o filme de ZrO_2 : 3 moles % Er_2O_3.

Os filmes produzidos a partir de pastilhas com 3 moles % de Er_2O_3 apresentam concentração de 1,7 moles % de Er_2O_3 (3,4 atomos %) ou seja , uma perda de 40 % em relação a concentração de dopante na pastilha, como observa-se na Tabela 8.

Filme obtido a partir da Pastilha ZrO_2 : moles 5 % Er_2O_3			
Centro do filme	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	92,6	0,5
	Er	7,4	0,4
Borda do filme	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	92,5	0,5
	Er	7,5	0,4

Tabela 9 – Resultados de EDX obtidos para o filme de ZrO_2 : 5 moles % Er_2O_3.

Já os filmes obtidos das pastilhas com 5 e 8 moles % de Er_2O_3 apresentam uma perda de dopante de 26 % aproximadamente. A Tabela 9 mostra que o filme apresenta 3,7 moles % de Er_2O_3 (7,4 atomos %) em relação aos 5 moles % da pastilha evaporada e a Tabela 10 mostra uma média de aproximadamente 6,0 moles % de Er_2O_3 (11,9 atomos

% para as regiões de maior concentração) para o filme obtido da pastilha com 8,0 moles % de Er_2O_3.

Filme obtido a partir da Pastilha ZrO_2 : moles 8 % Er_2O_3			
Centro do filme	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	88,1	0,6
	Er	11,9	0,9
Borda do filme	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	88,1	0,6
	Er	11,9	0,5
Outras Regiões	ELMT	% ATOM	ERRO
	Zr	96,0 e 92,8	0,7-0,6
	Er	4,0 e 7,2	0,4-0,4

Tabela 10– Resultados de EDX obtidos para o filme de ZrO_2 : 8 moles % Er_2O_3.

Nos filmes com baixa concentração de dopante a distribuição é homogênea em diferentes pontos do filme, apresentando uma pequena variação como mostrado pelo EDX nas regiões analisadas. Nos filmes com maior concentração a distribuição não é homogênea, como no caso do filme com concentração nominal de 8 moles % (Tabela 10). Isto mostra que provavelmente esteja ocorrendo a formação de aglomerados de Er^{3+} como foi suposto anteriormente, devido aos filmes com maior concentração apresentarem luminescência não estruturada.

3.3.5 Adição de Ítrio (Y_2O_3) nos filmes

3.3.5.1 Medidas de Luminescência e Difração de Raio-X

Como foi verificado até agora o Ítrio desempenha importante papel não somente na estabilização da estrutura como também nos efeitos de luminescência na Zircônia. Os resultados à seguir mostram os efeitos do Ítrio em filmes com combinações de Y^{3+}-Er^{3+}

e Y^{3+}-Pr^{3+}. A Figura 47 mostra a evolução da estabilização cúbica e orientação do filme devido á adição de Ítrio para um filme com Ítrio e Praseodímio.

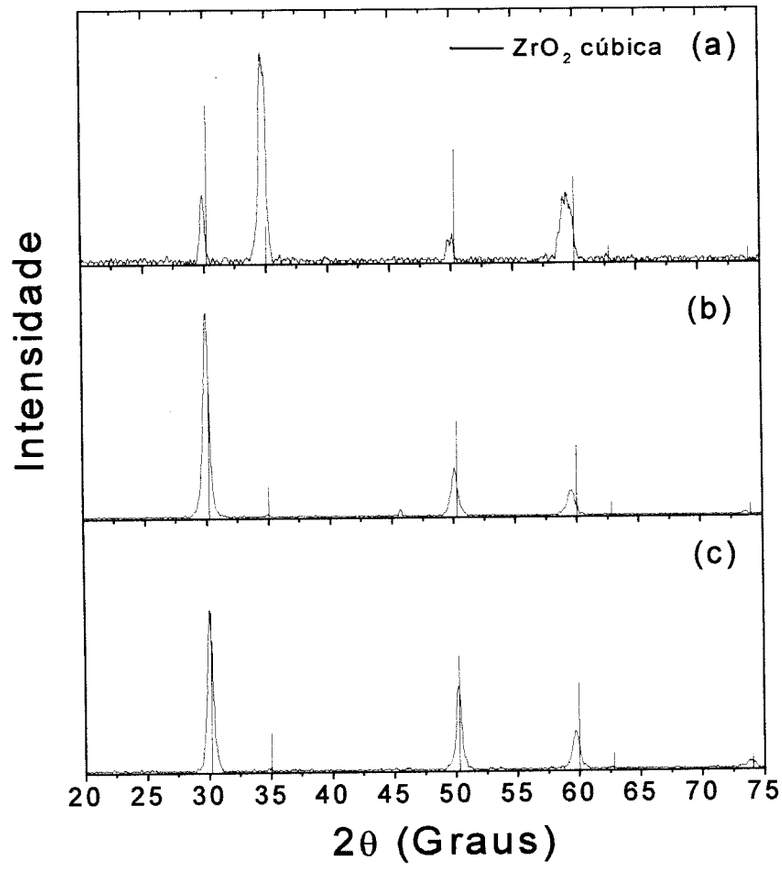

Figura 47- Espectro de difração de raio-X mostrando a evolução da estabilização cúbica e orientação do filme devido á adição de Ítrio. a) Filme com concentração nominal 1%Y-6%Pr; b)Filme com concentração nominal 3%Y-4%Pr; c) Filme com concentração nominal 3%Y-4%Er.

Na Figura 47–a os picos de difração estão bastante deslocados devido à alta concentração de Pr^{3+} , e as intensidades dos picos divergem em muito do padrão de intensidade para a Zircônia. Com o aumento de Y^{3+} e diminuição de Pr^{3+} como mostra a Figura 47-b, o espectro de difração de raio-X apresenta menor deslocamento nas posições dos picos e intensidades bem próximas do padrão da Zircônia, com orientação

preferencial de grãos (111). O crescimento na orientação (111) com o aumento na adição de Ítrio em filmes de Zircônia foi reportado por Boulouz et. al.[41].

A Figura 47-c mostra que o filme com 3 % Y_2O_3:4 % Er_2O_3 apresenta um espectro de raio-X com intensidades dos picos mais próximas da cúbica, do que o filme com 3 % Y_2O_3:4 % Pr_2O_3. Isto confirma que o Érbio (R=1,004 Å) é melhor estabilizante que o Praseodímio (R=1,126) por apresentar raio iônico mais próximo do Ítrio (R=1,019 Å). A estabilização causada pelo Er^{3+} e Pr^{3+} também pode ser acompanhada na Figura 33 e Figura 36 no caso de pastilhas.

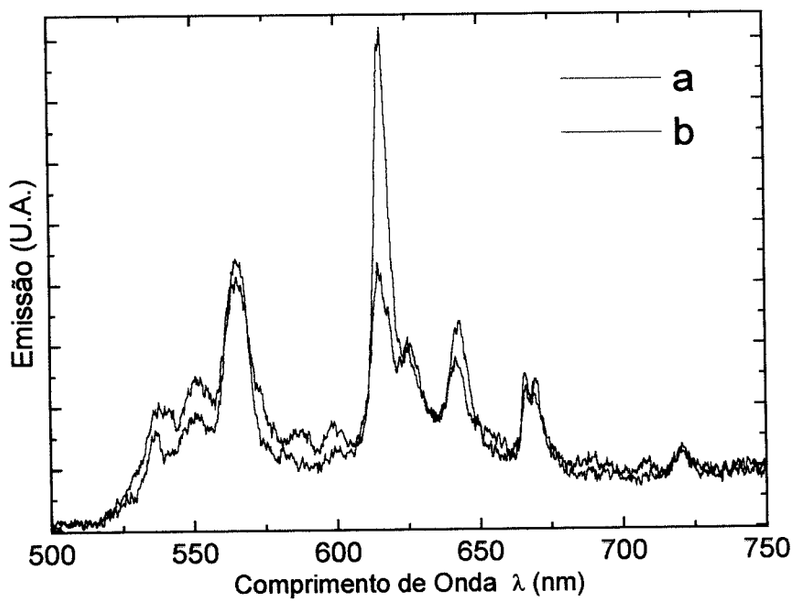

Figura 48– Evolução da luminescência no filme devido orientação (111) causada pelo aumento da concentração de Ítrio. a) Filme com concentração nominal 1%Y-6%Pr; b) Filme com concentração nominal 3%Y-4%Pr. ($\lambda_{exc.}$: 488 nm, Laser Ar^+).

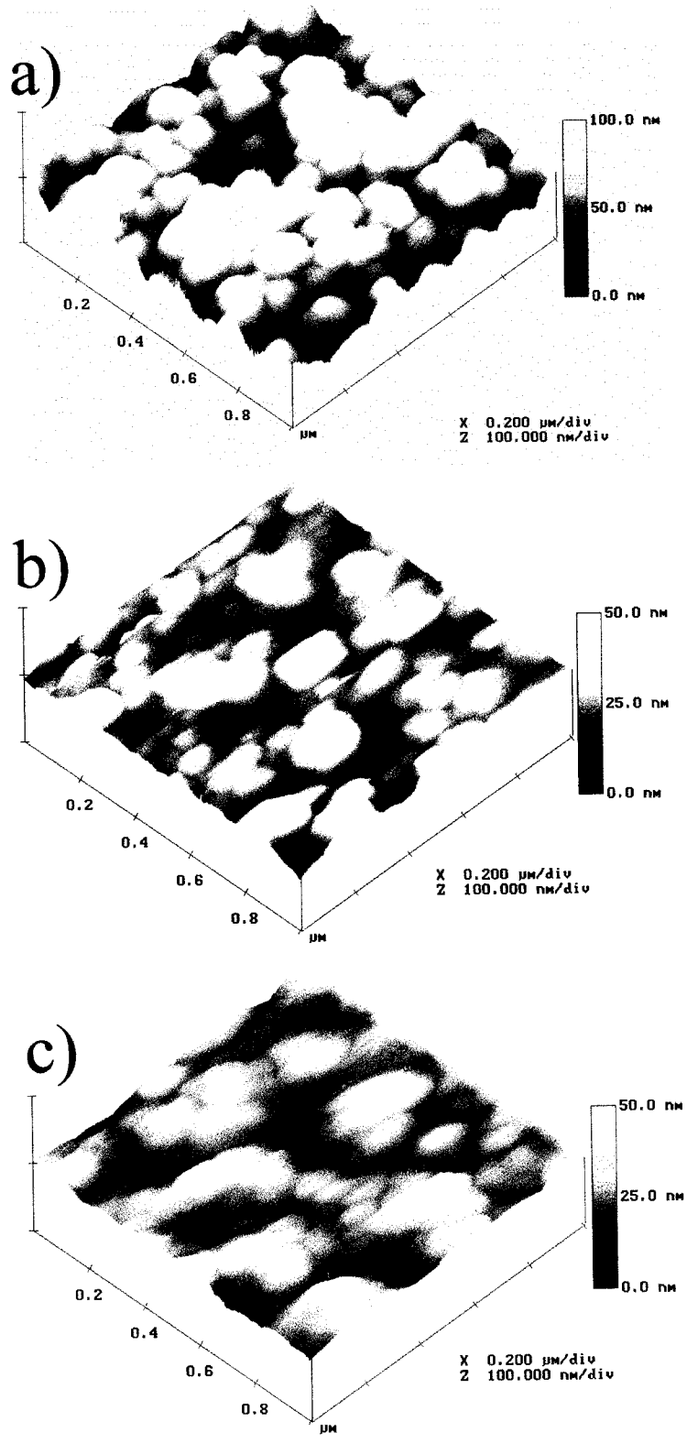

Figura 49– Imagens de AFM. a) Filme com concentração nominal 1%Y-6%Pr; b)Filme com concentração nominal 3%Y-4%Pr; c) Filme com concentração nominal 3%Y-4%Er.

A Figura 48 mostra a luminescência do Pr^{3+} e a variação na intensidade da luminescência em função da concentração de dopante e estabilizante de fase. Este resultado comprova novamente que o aumento na concentração de Ítrio favorece a luminescência do terra rara, como foi mencionado no caso das fibras e pastilhas (Figura 24 e Figura 34), mesmo quando a concentração de terra rara é diminuída.

A disposição dos grãos nos filmes com Y^{3+}-Pr^{3+} e Y^{3+}-Er^{3+} pode ser acompanhada na Figura 49 em função do aumento da concentração de Ítrio. O filme com 1%Y-6%Pr apresenta maior rugosidade (Figura 49-a) enquanto que os filmes com 3%Y-4%Pr e 3%Y-4%Er (Figura 49-b e c) apresentam a mesma distribuição de grãos sobre o substrato com menor rugosidade. Este efeito pode estar relacionado com o aumento na estabilização e com a mudança na orientação cristalina dos grãos como verificado na Figura 47, devido ao aumento na quantidade de Ítrio e diminuição na quantidade de terra rara.

4 CONCLUSÃO

4.1 FIBRAS

As fibras apresentam interessantes fenômenos de luminescência com grandes possibilidades de aplicação, devido o material ser monocristalino e com boa transparência. Porém a produção envolve um processo demorado e com alto custo, gerando monocristais com dimensões reduzidas, o que dificulta os experimentos.

4.1.1 Influência da concentração de dopante

As fibras dopadas com Er^{3+} e Pr^{3+} apresentaram intensa luminescência na região do visível mostrando as transições $^2H_{11/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 540 nm), $^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (540-570 nm) e $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650-700 nm) do Er^{3+} e as transições $^1D_2 \Rightarrow {}^3H_4$ (570-670 nm) do Pr^{3+}(seção 3.1.2).

No caso das fibras com Er^{3+} verificou-se que para alta concentração de Érbio (8 %) o espectro apresenta menor resolução de linhas, mostrando a influencia da concentração alterando o campo cristalino da Zircônia. O aumento na intensidade da transição entre 650-700 nm com o aumento de Er^{3+} (Figura 22) mostra que os íons situam-se em um sítio preferencial na estrutura, os quais podem ser CN6, CN7 e CN8 e que à porcentagem de íons em cada um destes sítios varia com a concentração de dopante, como reportado em [23] e [24].

4.1.2 Influência da adição de estabilizante de fase Y_2O_3

A adição de Ítrio tem como função a estabilização da estrutura da Zircônia mas verificou-se que associado aos terras raras o íon Y^{3+} causa um aumento de intensidade de luminescência tanto do Er^{3+} como do Pr^{3+}, pois ocorre uma diminuição na energia de

fônons com conseqüente diminuição na taxas de decaimento não radiativo[24]. Este efeito pode ser observado na fibras que apresentam baixa concentração de Er^{3+} ou Pr^{3+} associado ao Y^{3+} (Figura 23 e Figura 24). Nas fibras com Y^{3+}-Er^{3+} a luminescência é 5 vezes mais intensa do que nas fibras somente com Er^{3+} (Figura 22 e Figura 23).

4.1.3 Associação de Y^{3+}, Er^{3+}, Pr^{3+} na Fibra.

A associação do Ítrio com Érbio e Praseodímio na Zircônia produz um espectro de luminescência bastante alargado, que apresenta a soma das transições do Er^{3+} e do Pr^{3+} (Figura 25). Além disso outros efeitos foram observados, como a variação da intensidade e estrutura da luminescência em função da potência de bombeio (Figura 27). Este efeito pode estar relacionado com vários fatores como condutividade iônica ou transição de fase devido à alta potência de bombeio. Transferência de energia entre o Érbio e Praseodímio também pode estar relacionada com este efeito. Fica sugerido como trabalhos complementares a análise de tal fenômeno, que pode ser investigado por medidas de fotocondutividade ou num experimento de difração de Raio-X com fotoexcitação verificando a estrutura da amostra relacionado com a transição que ocorre na luminescência.

4.2 PASTILHAS

As Pastilhas são de fácil produção com baixo custo, e apresentaram luminescência apesar do material ser opaco. A luminescência pode ser intensificada através da incorporação de dopante terra rara associado ao estabilizante de fase Ítrio.

4.2.1 Influência da concentração de dopante

A dopagem com Er^{3+} nas pastilhas produz luminescência e também atua como estabilizante de fase. A intensidade da luminescência evolui com o aumento da concentração de Er^{3+} não somente para a transição $^4F_{9/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (650 - 700 nm) como observado nas fibras (Figura 22), mas também para a transição $^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \Rightarrow {}^4I_{15/2}$ (510 - 570 nm) (Figura 28) e isto pode estar associado com a policristalinidade e inomogeneidade na distribuição de dopante nos grãos do material como foi mencionado na seção 3.2.2.1.

Os resultados da Figura 29 e Figura 30 apresentam a evolução estrutural causada pela adição de Érbio, mostrando que este terra rara também pode ser utilizado como estabilizante de fase na Zircônia.

O aumento na concentração de Érbio aumenta a estabilização cúbica mas a cristalinidade dos grãos diminui pois a largura dos picos de difração de Raio-X para o pico em 30 graus é $0{,}165^0$, $0{,}198^0$ e $0{,}33^0$ para 3, 5 e 8 moles % de Érbio respectivamente (Figura 30).

4.2.2 Influência da adição de estabilizante de fase Y_2O_3

O Ítrio aumenta a estabilização da estrutura nas pastilhas e também favorece a luminescência como foi observado comparativamente para as fibras e filmes.

Nas pastilhas com Y^{3+}-Er^{3+} a luminescência é muito mais intensa (~2,5 maior) do que nas pastilhas somente com Er^{3+}, como pode ser observado pela Figura 28 e Figura 31. Este efeito também foi observado nas fibras.

A cristalinidade da pastilha com Y^{3+}-Er^{3+} é maior do que nas pastilhas somente com Er^{3+} pois a largura dos picos de difração de Raio-X para o pico em 30 graus é

$0,198^0$, $0,198^0$ e $0,132^0$ para as pastilhas com 1%Y6%Er ,3%Y4%Er e 6%Y1%Er respectivamente (Figura 33).

Na pastilha com Y^{3+}-Pr^{3+} a cristalinidade é menor do que nas pastilhas com Y^{3+}-Er^{3+} pois a largura dos picos de difração de Raio-X para o pico em 30 graus é $0,33^0$, $0,198^0$ e $0,231^0$ para as pastilhas com 1%Y6%Pr ,3%Y4%Pr 6%Y1%Pr respectivamente (Figura 36).

4.3 FILMES

Os filmes finos apresentam facilidade de produção uma vez dominada a técnica de evaporação por canhão de elétrons. Possuem excepcional dureza e excelente qualidade óptica, além de luminescência. Nos filmes os fenômenos luminescentes estão diretamente ligados à estrutura obtida após à evaporação que se mostrou ser fortemente dependente da temperatura do substrato onde o filme é depositado e também da concentração de dopante incorporada.

4.3.1 Influência da temperatura do substrato

A cristalinidade e estrutura dos filmes é fortemente dependente da temperatura do substrato no qual o material é depositado. Os filmes apresentam estrutura cúbica e monoclínica para substrato não aquecido e estrutura somente cúbica para substrato aquecido. A cristalinidade e estrutura pode ser acompanhada pelo espectro de Raio-X da Figura 40 . O filme crescido sem substrato aquecido apresenta baixa cristalinidade e orientação preferencial (111) com largura de banda de $1,023^0$ e os demais picos seguem as intensidades padrão da Zircônia, enquanto que o filme crescido com substrato aquecido apresenta maior cristalinidade e orientação preferencial (220) (largura de banda do pico 220 igual a $0,528^0$).

A cristalinidade dos grãos é determinante na intensidade e estrutura da luminescência nos filmes (Figura 41).

4.3.2 Influência da concentração de dopante

4.3.2.1 Filmes com Er^{3+}

A concentração de dopante influencia fortemente na orientação cristalina do filme e também na cristalinidade. Para filmes com Er^{3+} verificou-se que para concentrações acima de 5 % em mol o filme não apresenta uma orientação preferencial e para concentrações abaixo desse valor o filme passa a apresentar orientação preferencial na direção (111) como visto na Figura 42. A cristalinidade dos grãos diminui com o aumento da concentração de Érbio como observado também nas pastilhas , pois a largura dos picos de difração de Raio-X mais intensos é de $0{,}528^0$, $0{,}528^0$ e $0{,}561^0$ para 3, 5 e 8 moles % de Érbio no filme respectivamente.

A luminescência nos filmes com Er^{3+} depende da concentração de dopante, e quanto maior a concentração de dopante menor é a intensidade e menos estruturado é o espectro de luminescência (Figura 43).

Nos filmes com alta concentração de Er^{3+} a baixa intensidade e o alargamento da luminescência pode estar relacionado com a formação de aglomerados de Érbio causando um quenching na luminescência devido à transferencia de energia entre pares, como reportado em [1] e [23] para terras raras.

Portanto a luminescência nos filmes está relacionada não só com a cristalinidade dos grãos mas com a concentração de dopante que pode ou não produzir aglomerados.

4.3.2.2 Filmes com Y_2O_3 e Terras Raras.

O Ítrio tem importante papel na estrutura dos filmes finos, tanto na orientação e cristalinidade dos grãos, como na luminescência. Os filmes com maior concentração de

terra rara e menor concentração de Y^{3+} não apresentam uma orientação preferencial de grãos e com o aumento de Y^{3+} e diminuição de terra rara o filme passa a apresentar orientação preferencial na direção (111), bem como o aumento da intensidade de luminescência como mostrado na seção 3.3.5.1 (Figura 47 e Figura 48).

A cristalinidade aumenta com o aumento na concentração de Ítrio, pois para o pico mais intenso de difração de Raio-X temos largura dos picos iguais à $0{,}627^0$, $0{,}528^0$ e $0{,}528^0$ para os filmes com 1%Y-6%Pr, 3%Y-4%Pr e 3%Y-4%Er respectivamente.

Além de melhor estabilizante de fase que o Er^{3+} e Pr^{3+} o Y^{3+} aumenta a eficiência quântica destes terras raras como mostrado também para as fibras e pastilhas.

4.3.3 Influência do tratamento térmico

O tratamento térmico aumenta a intensidade e estrutura da luminescência nos filmes que apresentavam luminescência fraca e alargada (Figura 45). Provavelmente o tratamento desfaz os aglomerados de terra rara que se formam devido à alta concentração de dopagem, e faz com que os íons Er^{3+} se redistribuam na estrutura, pois foi verificado que a cristalinidade do filme diminui com o tratamento térmico (seção 3.3.4.2), e a diminuição da cristalinidade está associada com o aumento da incorporação de dopante na estrutura da Zircônia, como foi observado para as pastilhas e filmes com diferentes concentrações de Er^{3+}.

Em todas as amostras (fibras, pastilhas e filmes) os terras raras Er^{3+} e Pr^{3+} podem ser utilizados como centros luminescentes e estabilizante de fase da Zircônia, sem necessidade de Y^{3+}. O Er^{3+} é melhor estabilizante que o Pr^{3+} pois devido ter menor raio iônico distorce menos a estrutura. O Ítrio tem importante papel quando se deseja aumentar a luminescência dos terras raras na Zircônia, pois verificou-se que o aumento na concentração de Ítrio faz com que a luminescência se torne muito mais intensa,

mesmo com pequenas concentrações de terra rara em comparação com as amostras dopadas somente com terras raras.

4.4 Sugestões para Trabalhos Futuros

- Sugerimos como trabalhos complementares para melhor compreensão da incorporação e localização dos íons Terras Raras na estrutura da Zircônia, medidas de absorção óptica principalmente na Zircônia dopada na forma de filmes e pastilhas, pois o material na forma policristalina dopada foi muito pouco estudado atualmente. Para medir absorção óptica das pastilhas é necessário a utilização de outra técnica devido à opacidade do material, e foi verificado que a técnica de fotoacústica é bastante eficiente para este tipo de amostra.
- Medidas de tempo de vida da luminescência podem mostrar de forma mais clara a interação entre o Er^{3+} e Pr^{3+} com o Y^{3+}, e a relação com o aumento da intensidade da luminescência devido à adição de Y_2O_3. Além de informações estruturais e ópticas as medidas de tempo de vida da luminescência de tais íons na matriz de ZrO_2 mostra a potencialidade aplicativa do material como meio ativo em dispositivos ópticos.
- Com medidas de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) pode-se obter informação a respeito do campo cristalino ao redor do Er^{3+} e Pr^{3+} na Zircônia e dessa maneira o número de coordenação para tais íons pode ser melhor resolvida associado à medidas ópticas, com um estudo em função da concentração de dopante adicionado na matriz.
- No caso de fibras monocristalinas é interessante um estudo mais sistemático das propriedades ópticas em função da concentração de dopante terra rara e estabilizante de fase Ítrio.
- As propriedades ópticas de outros íons ativos devem ser estudadas na matriz de ZrO_2, pois o material se mostra promissor em aplicações ópticas como foi verificado

no caso de aplicação em Laseres e guia de onda, mas ainda pouca informação se encontra na literatura sobre o material dopado com terras raras.

5 REFERÊNCIAS

[1] E. Pereyra-Perea, M. R. Estrada-Yãnez and M. García, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** L7-L10 (1998).

[2] A. S. Kao and G. L. Gorman, J. Appl. Phys. **67** (8) 3826-3834 (1990).

[3] K. An, K. S. Ravichandran, R. E. Dutton, and S. L. Semiatin, Journal of the American Ceramic Society **82** (2) 399-406 (1999).

[4] Guo-Long Tan, Xi-Jun Wu, Thin Solid Films **330** 59-61 (1998).

[5] M. Hartmanová, I. Thurzo, M. Jergel, J. Bartos, F. Kadlec, V. Zelezny, D. Tunega, F. Kundracik, S. Chromic and M. Brunel, J. Mat. Sci. **33** 969-975 (1998).

[6] M. Inaba, A. Mineshige, T. Maeda, S. Nakanishi, T. Ioroi, T. Takahashi, A. Tasaka, K. Kikuchi, Z. Ogumi, Sol. State Ionics **104** 303-310 (1997).

[7] T. Hibino, S. Q. Wang, S. Kakimoto, and M. Sano, Eletrochemical and Solid State Letters **2** (7) 317-319 (1999).

[8] K. W. Chour, J. Chen,and R. Xu, Thin Solid Films **304** (1-2) 106-112 (1997).

[9] T. Koch, P. Ziemann, Thin Solid Films **303** 122-127 (1997).

[10] E. Ritter, Appl. Opt. **15** (10) 2318 (1976).

[11] F. Stetter, R. Esselborn, N. Harder, M. Fritz, and P. Tolles, Appl. Opt. **15** (10) 2315 (1976).

[12] E. Greenberg, G. Katz, R. Reisfeld, N. Spector, R. C. Marshall, B. Bendow and R. N. Brown, J. Chem. Phys. 77(10) 4797-4803 (1982).

[13] V. I. Aleksandrov, M. A. Vishnyakova, V. P. Voitsitskii, E. E. Lomonova, M. A. Noginov, V. V. Osiko, V. A. Smirnov, A. F. Umyskov, and I. A. Shcherbakov, Sov. J. Quantum Electron. **19** 1555 (1989).

[14] A. A. Kaminskii, Laser Crystals, (Springer Series in Optical Sciences, **14)** ed D L MacAdam (Springer –Verlag, Berlin, 1981).

[15] A. A. Kaminskii, Ann. Phys. **16**, 639-706 (1991) Paris.

[16] C. Urlacher, C. M. De Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, and J. Mugnier, Optical Materials **12** (1) 19-25 (1999).

[17] G. J. Exarhos and N. J. Hess, Thin Solid Films **236** 51-57(1993).

[18] N. G. Petrik, D. P. Taylor, and T. M. Orlando, J. Appl. Phys. **85** (9) 6770-6776 (1999).

[19] S. E. Paje, J Llopis, Appl. Phys. A **57**, 225-228 (1993).

[20] M. Kunz, H. Kretschmann, W. Assmus, and C. Klingshirn, J. Lumin. **37**, 123-131 (1987).

[21] C. K. Loong, G. K. Liu, M. Ozawa and S. Suzuki, J. of Alloys and Compounds, **250** 352-355 (1997).

[22] R. I. Merino, J. A. Pardo, J. I. Peña, G. F. De La Fuente, A. Larrea and V. M. Orera, Phys. Rev. B **56** 10907-10915 (1997).

[23] B. Savoini, J. E. M. Santiuste and R. Gonzalez, Phys. Rev. B **56** 5856-5865(1997).

[24] R. I. Merino, V. M. Orera, R. Cases and M. A. Chamarro, J. Phys.: Condens. Matter **3** 8491- 8502 (1991).

[25] S. E. Paje, J Llopis, J. Phys. Chem. Solids **55** (8) 671-676 (1994).

[26] M. Yashima, T. Hirose, M. Kakihana, Y. Suzuki, and M. Yoshimura, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1) 171-175 (1997).

[27] P. Li, I-W. Chen, and J.E. Penner-Hahn, Phys. Rev. B **48** 10063-10081 (1993).

[28] A.Wagendristel and Y.Wang, "An Introduction to Physics and Technology of Thin Films", (World Scientific, Singapore, 1994.)

[29] R.S.Hiratsuka (in memoriam), C.V. Santilli e S.H. Pulcinelli, Química Nova **18** (2) 171-180 1995.

[30] L. Eckertová, "Physics of Thin Films",2nd. ed. (Plenum Press, New York, London, 1986).

[31] Model ST-Electron Beam Gun – Power Supply/Instruction Manual, TFI TELEMARK, 1996.

[32] Sycon Instruments STM – 100/MF – Users Manual, 1994.

[33] J.I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, and E Lifshin, "Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis", 2nd. Ed. (Plenun Press 1992).

[34] P. S. P. Herrmann, M. A. P. da Silva, R. B. Filho, A. E. Job, L. A. Colnago, J. E. Frommer and L. H. C. Mattoso, Polímeros:Ciência e Tecnologia, pg. 51-61 Out-Dez (1997).

[35] B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials) Ed Addison-Wesley Publishing Company (Philippines Copyright, 1978).

[36] M. D. Lumb, Luminescence Spectroscopy, (Academic Press 1978).

[37] R. D. Shannon, Acta Cryst. A **32** 751-767 (1976).

[38] F. S. De Vicente, A. C. Hernandes, M. F. De Souza, M. R. B. Andreeta and M. Siu Li, Rad. Effec. and Def. in Sol., **147** 77-81 (1997).

[39] F. S. De Vicente, A. C. Hernandes, A. C. De Castro, M. F. De Souza, M. R. B. Andreeta and M. Siu Li, Rad. Effec. and Def. in Sol., (aceito para publicação em 1998).

[40] L. I. Maissel, and R. Glang, Handbook of Thin Film Technology, p.11-4 (Mc Graw-Hill Book Company, 1970).

[41] M. Boulouz, A. Boulouz,A. Giani, and A. Boyer, Thin Solid Films **323** (1998) 85-92.