



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Alfenas. UNIFAL-MG
Rodovia José Aurélio Vilela nº 11.999, km 533. Cidade Universitária.
Poços de Caldas/MG.
Fone: (35) 3697-4617



Celso Eduardo Braz

Preparação e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicas
Fluorofosfatos no Sistema Ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$

Poços de Caldas
2014

Celso Eduardo Braz

Preparação e Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicas Fluorofosfatos no
Sistema Ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alenas como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Braz, Celso Eduardo.

Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ / Celso Eduardo Braz. – Poços de Caldas, 2014.
88 f. -

Orientador: Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2014.
Bibliografia.

1. Vidros oticos. 2. Fosfatos. 3. Fluoretos. 4. Chumbo. 5. Cristalização. 6. Luminescência. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD: 666.156

CELSO EDUARDO BRAZ

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E
VITROCERÂMICAS FLUOROFOSFATO NO SISTEMA TERNÁRIO
 $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$**

A banca examinadora abaixo-assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração:
Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 18 de fevereiro de 2014.



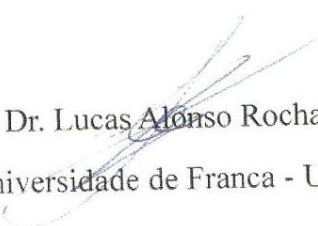
Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Alfeu Saraiva Ramos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG



Prof. Dr. Lucas Alonso Rocha

Instituição: Universidade de Franca - UNIFRAN

Aos meus pais, esposa e filhas pela
atenção apoio e carinho.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gael Poirier, pela orientação e empenho em tornar este trabalho melhor, pelas dicas, esclarecimentos e ensinamentos de química e vidros.

A todos os professores e professoras da Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, especialmente professora Dra. Fábica Castro Cassanjes pelas aulas e dicas das práticas de laboratório.

A todos os colegas deste curso de mestrado, pela cooperação, especialmente à Patrícia pela motivação inicial, pela amizade.

Aos meus pais, pelo constante incentivo e confiança.

À minha esposa, pelo amor, dedicação e apoio, sempre.

Ao Instituto de Química da Unifal-MG e à Camila Pereira, pelas caracterizações realizadas.

Ao Instituto de Química de Araraquara, Dra Silvia Santagneli, para realização das medidas de espalhamento Raman que foram muito importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Grupo de Materiais da Universidade de Franca – UNIFRAN, pelos ensaios de fotoluminescência.

À CAPES e FAPEMIG pela bolsa concedida.

“Felix qui potuit rerum cognoscere causas”
Virgílio
(poeta da Roma antiga)

RESUMO

O objetivo principal desse trabalho consistiu na preparação de amostras vítreas à base de polifosfato de sódio e óxido de tungstênio contendo altas proporções de fluoreto de chumbo PbF_2 para posterior dopagem com terras raras luminescentes e obtenção de novas composições vítreas com possíveis aplicações em óptica. O sistema ternário investigado foi $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ sendo WO_3 utilizado como intermediário vítreo para estabilização química e térmica da matriz vítrea. Foram obtidas amostras vítreas no sistema ternário com concentrações molares de PbF_2 variando de 0 até 60% e razão molar $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ fixa de 3/2. As diferentes condições de síntese como temperatura, tempo e atmosfera de fusão foram avaliadas e otimizadas com o intuito de promover a formação de amostras, homogêneas, transparentes e com baixa perda de fluoretos devido à sublimação durante o processo de fusão. Posteriormente, foram preparadas duas séries de amostras vítreas dopadas com terras raras: a primeira série codopada com 0,2% em mol de Er^{3+} e 1% em mol de Yb^{3+} para avaliação posterior da potencialidade dessas amostras como materiais luminescentes e outra série dopada com 0,2% de Eu^{3+} em mol para estudo estrutural através dos parâmetros de luminescência no visível. As amostras vítreas obtidas foram caracterizadas por DSC para determinação do comportamento térmico em função da concentração em PbF_2 e permitiram identificar importantes variações nas temperaturas características e propriedades de cristalização das amostras em função da concentração em fluoreto de chumbo. Investigações estruturais por espectroscopia Raman permitiram identificar o comportamento de modificador de rede do PbF_2 na rede mista de fosfato de tungstênio. Um estudo de cristalização nas amostras mais concentradas em PbF_2 (40%, 50% e 60%) identificou a cristalização preferencial da fase $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ para as amostras contendo 40% e 50% de PbF_2 , seguindo mecanismo de cristalização nucleado pelo volume enquanto o primeiro pico de cristalização observado na amostras contendo 60% foi atribuído à precipitação do $\text{PbF}_2\text{-}\beta$ (cúbico). As medidas de absorção na região do UV-visível das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ permitiram identificar as bandas de absorção características dos íons terras raras devidas às transições f-f, assim como identificar as bandas de absorção responsáveis da cor escura nas amostras menos concentradas em PbF_2 . Além disso, foi possível relacionar o aumento da concentração de PbF_2 com aumento da energia de bandgap da matriz vítrea. As medidas de fotoluminescência na região do visível das amostras dopadas com Eu^{3+} evidenciaram variações na razão de intensidade das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, apontando variações da vizinhança do íon Eu^{3+} com aumento da simetria nas amostras mais concentradas em PbF_2 e

com possível coordenação progressiva dos íons Eu com ligantes F⁻. Finalmente, os espectros de excitação e de emissão no visível e infravermelho próximo das amostras codopadas Er³⁺/Yb³⁺ também apontaram variação da vizinhança ao redor dos íons terras raras e das propriedades de emissão em função da concentração em PbF₂ assim como uma maior eficiência dos processos de transferência de energia entre os íons Er³⁺ e Yb³⁺ nas amostras mais concentradas em PbF₂ de acordo com a diminuição da energia de fônons observada por espectroscopia Raman.

Palavras-chave: Vidros. Fosfatos. Fluoretos. Chumbo. Cristalização. Luminescência.

ABSTRACT

The main goal of this work has been the synthesis of tungstate phosphate glasses based on sodium polyphosphate NaPO_3 and tungsten oxide WO_3 with increasing amounts of lead fluoride PbF_2 and doped with rare earth ions in order of obtaining new glass compositions for optical applications. The investigated ternary system has been NaPO_3 - WO_3 - PbF_2 with WO_3 being used as a glass intermediary for higher chemical and thermal stabilities. Firstly, glass compositions were investigated in the binary system $(100-x)\text{NaPO}_3$ - $x\text{WO}_3$ with $x=20, 30$ and 40% in order to define the best $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ ratio for further PbF_2 incorporation. The molar ratio 60NaPO_3 - 40WO_3 has been identified as the best precursor glass for lead fluoride incorporation. Glass samples were obtained by the melt-quenching method in the ternary system NaPO_3 - WO_3 - PbF_2 with PbF_2 concentration varying from 0 to 60 mol% and a fixed $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ molar ratio of $3/2$. Synthesis conditions such as melting time and melting temperature were improved for the formation of transparent, homogeneous and stable glasses with low fluorine loss during the melting process. Two series of rare earth doped glasses were then prepared: the first series has been synthesized with $0,2\%$ Er^{3+} , 1% Yb^{3+} and increasing amounts of PbF_2 in order to investigate the luminescent behavior of Er^{3+} in function of PbF_2 concentration. The second series has been prepared with $0,2\%$ Eu^{3+} and increasing amounts of PbF_2 with the aim to use the Eu^{3+} luminescence as a structural probe. These glasses were characterized by DSC in order to determine the thermal behavior in function of composition. Structural investigations were also performed by Raman scattering and allowed to identify the modifier behavior of PbF_2 in the covalent network with a progressive break of the covalent bridging bonds. A crystallization study performed on the most PbF_2 concentrated glass samples (40% , 50% and 60%) identified a preferential precipitation of lead fluorophosphate $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ for samples containing 40% and 50% of PbF_2 with a dominant volume crystallization mechanism while sample containing 60% of PbF_2 exhibited precipitation of cubic β - PbF_2 with a dominant volume crystallization. UV-Vis absorption spectra obtained on $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glass samples allowed to identify absorption bands due to f-f electronic transitions and the absorption bands related with the dark color of less PbF_2 concentrated glass samples. Emission spectra of Eu^{3+} doped glasses in the visible range pointed out changes in the intensity ratio between electronic transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ and ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, related with structural changes in the Eu^{3+} neighborhood with a symmetry increase with increasing PbF_2 content, probably related with progressive coordination of Eu^{3+} with F^- . Finally, excitation and emission spectra of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped glass samples also pointed out

important changes in the luminescent properties in function of PbF_2 concentration related with structural changes around rare earth ions as well as a higher energy transfer efficiency between Er^{3+} and Yb^{3+} ions with increasing PbF_2 contents.

Key words: Glasses. Phosphates. Fluorides. Lead. Crystallization. Luminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade	20
Figura 2 – Variação de volume durante resfriamento de um líquido	21
Figura 3 – Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato	23
Figura 4 – Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0	27
Figura 5 – Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} com quebra de degenerescência.....	28
Figura 6 – Curva de atenuação versus comprimento de onda mostrando as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações, bem como os diferentes íons terras raras e matrizes e as regiões de abrangência características dos mesmos	29
Figura 7 – Representação dos níveis de energia dos íons de Er^{3+}	30
Figura 8 – Representação da amplificação óptica de sinal através do fenômeno de emissão estimulada.....	31
Figura 9 – Representação dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , demonstrando a ressonância entre os níveis $^4I_{11/2}$ do Er e $^2F_{5/2}$ do Yb.	32
Figura 10 – Modelo esquemático de um equipamento DSC	33
Figura 11 – Curva típica de um DSC para amostra vítrea	34
Figura 12 – Representação de fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura cristalina.....	35
Figura 13 – Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para vidro e cristal de mesma composição.....	36
Figura 14 – Espectro eletromagnético	37
Figura 15 – Interação entre um fóton e uma molécula	39
Figura 16 – Formas de espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-stokes.....	40

Figura 17 – Montagem convencional de um espectrofluorímetro utilizando monocromadores de excitação e emissão.....	42
Figura 18 – Esquema de preparação das amostras vítreas $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$	48
Figura 19 – Amostras $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ obtidas, variando a concentração de PbF_2	53
Figura 20 – Espectros Raman das amostras vítreas no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ e das referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4	56
Figura 21 –DSC das amostras $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ com variação da concentração de PbF_2	58
Figura 22 – Espectros de absorção UV-Visível das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ com referentes níveis de energia dos íons	61
Figura 23 – Espectros de absorção UV-Visível entre 345nm e 450nm das amostras no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	62
Figura 24 – Níveis de energia dos íons $\text{Er}^{3+} \text{Yb}^{3+}$ com respectivas transições eletrônicas responsáveis das bandas de absorção observadas	63
Figura 25 – Difração de raios X amostra NaW40PbErYb após tratamento térmico em 350°C durante 30 minutos e 520°C durante 4 horas e padrão de difração de referência cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	65
Figura 26 – Difração de raios X amostra NaW50PbErYb após tratamento térmico em 300°C durante 2 horas e 390°C durante 4 horas	67
Figura 27 – Difração de raios X amostra NaW60Pb após tratamento térmico em 225°C durante 1 hora e 300°C durante 4 horas.....	69
Figura 28 – Curvas DSC da amostra NaW50PbErYb nas formas de monolito e de pó.....	70
Figura 29 – Curvas DSC da amostra NaW50PbErYb nas formas de monolito e de pó.....	71
Figura 30 – Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com emissão fixada em 612 nm.....	73
Figura 31 – Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} excitadas a 393 nm: (a) separados e (b) sobrepostos, enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com a variação da concentração de PbF_2	74
Figura 32 – Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo das amostras vítreas estudadas.....	76

Figura 33 – Variação do logaritmo neperiano da intensidade, $\ln I/t$, todas as amostras vítreas dopadas com Eu^{3+}	77
Figura 34 – Excitação das amostras co-dopadas com Er/Yb, com emissão fixada em 1532nm, evidenciando a maior absorção pelos íons de érbio nas amostras com maior concentração de PbF_2	80
Figura 35 – Espectros de emissão das amostras codopadas com Er/Yb, em torno de 1532nm com excitação em 973 nm.....	82
Figura 36 – Espectros de emissão entre 900 nm e 1700 nm das amostras NaWOPbErYb e NaW50PbErYb , com excitação a 378 nm.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições dos vidros $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$ produzidos e aspectos visuais	49
Tabela 2 - Espessura das amostras usadas para realizar o ensaio de Absorção UV-visível.....	51
Tabela 3 - Condições experimentais das medidas de fotoluminescência realizadas	52
Tabela 4 - Composição do vidro e temperaturas características obtidas por DSC.....	59
Tabela 5 - Razão da intensidade das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ das amostras com Eu^{3+} , variando a concentração de PbF_2	75
Tabela 6 - Tempos de vida das emissão em 612nm para as amostras vítreas estudadas.....	78

LISTA DE SIGLAS

%	– Porcentagem
a.C	– Antes de Cristo
UNIFAL	– Universidade Federal de Alfenas
ABNT	– Associação Brasileira de Normas Técnicas
DSC	– Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA	– Análise Térmica Diferencial
ICT	– Instituto de Ciência e Tecnologia
T_c	– Temperatura de cristalização
T_g	– Temperatura de transição vítrea
T_L	– Temperatura do líquido
T_m	– Temperatura de fusão
T_x	– Temperatura de início de cristalização
UV	– Ultravioleta
VIS	– Visível
nm	– Nanometro
P	– Fósforo
P_2O_5	– Pentóxido de fósforo
PbF_2	– Fluoreto de chumbo.
WO_3	– Óxido de tungstênio
Na_2CO_3	– Carbonato de sódio
$NaPO_3$	– Fosfato de sódio
$NH_4H_2PO_4$	– Fosfato de amônio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	HISTÓRIA DO VIDRO	18
1.2	DEFINIÇÕES E CONCEITOS SOBRE VIDROS.....	19
1.3	VIDROS FOSFATOS.....	22
1.4	VITROCERÂMICAS	24
1.5	VITROCERÂMICAS OXIFLUORETOS	24
1.6	LUMINESCÊNCIA DE ÍONS TERRAS RARAS.....	25
1.6.1	Lantanídeos ou terras raras: generalidades	25
1.6.2	Eu³⁺ como sonda estrutural	27
1.6.3	Er³⁺ para amplificação óptica	29
2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS	33
2.1	DSC – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL.....	33
2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	35
2.3	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS	37
2.3.1	Espectroscopia de absorção no UV-Visível	38
2.3.2	Espectroscopia Raman	38
2.3.3	Fotoluminescência	41
3	OBJETIVOS	44
3.1	OBJETIVOS GERAIS	44
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	44
4	JUSTIFICATIVA	46
5	METODOLOGIA	47
5.1	PREPARAÇÃO DOS VIDROS	47
5.1.1	Preparação do NaPO₃	47
5.1.2	Preparação das amostras vítreas	47
5.1.3	Dopagem das amostras	48

5.1.4	Cristalização das amostras	50
5.2	ANÁLISE TÉRMICA	50
5.3	ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL	51
5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	52
5.6	FOTOLUMINESCÊNCIA	52
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
6.1	VIDROS OBTIDOS	53
6.2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS OBTIDAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	54
6.3	ANÁLISE TÉRMICA	57
6.4	ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL	60
6.5	ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NaW40PbErYb, NaW50PbErYb e NaW60Pb.....	64
6.6	FOTOLUMINESCÊNCIA	72
6.6.1	Fotoluminescência das amostras dopadas com Eu³⁺	72
6.6.1.1	Espectros de excitação	72
6.6.1.2	Espectros de emissão	74
6.6.1.3	Tempos de vida	76
6.6.2	Luminescência das amostras codopadas com Er³⁺/Yb³⁺	79
6.6.2.1	Espectros de excitação	79
6.6.2.2	Espectros de emissão	81
7	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRIA DO VIDRO

A palavra vidro é derivada do latim “vitrum” utilizado para designar um material lustroso e transparente. Contas de pedra vitrificada datam do Egito antigo por volta de 12.000 anos antes da era cristã [1].

Nos últimos tempos o vidro tem despertado grande interesse nos pesquisadores pelas propriedades que esboçam. No período anterior a segunda guerra mundial o vidro ainda não tinha o papel que hoje tem: um material promissor sob o ponto de vista tecnológico. [2]

Os vidros nem sempre foram fabricados pelo homem. Os chamados vidros naturais podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente. Tal situação pode, por exemplo, ocorrer nas erupções vulcânicas. As características destes vidros naturais fizeram com que logo alcançassem alto valor ao longo da história, a ponto dos egípcios os considerarem como material precioso, sendo encontrados em adornos nas tumbas e engastados nas máscaras mortuárias de ouro dos antigos Faraós.

Como ocorre com grande parte dos materiais ditos antigos, o descobrimento de sua fabricação é, geralmente, incerto.

Plínio, o grande naturalista romano, nascido no ano 23 de nossa era, em sua enciclopédia *Naturalis Historia* atribui aos fenícios a obtenção dos vidros. Segundo o relato, ao desembarcarem na costa da Síria há cerca de 7000 anos a.C., os fenícios improvisaram fogões usando blocos de salitre sobre a areia. Observaram que, passado algum tempo de fogo vivo, escorria uma substância líquida e brilhante que se solidificava rapidamente. Admite-se que os fenícios dedicaram muito tempo à reprodução daquele fenômeno, chegando à obtenção de materiais utilizáveis. [3]

A evolução da indústria do vidro é marcada por fatos que, embora analisados sob os conhecimentos de hoje pareçam simples, são na verdade repletos de criatividade e inventividade.

Até 1500 a.C., o vidro tinha pouca utilidade prática e era empregado principalmente como adorno. A partir desta época no Egito iniciou-se a produção de recipientes da seguinte maneira: a partir do vidro fundido faziam-se filetes que eram enrolados em forma de espiral em moldes de argila. Quando o vidro se esfriava tirava-se a argila do interior e se obtinha um frasco, que pela dificuldade de obtenção, era somente acessível aos muito ricos.

Por volta de 300 a.C., uma grande descoberta revolucionou o uso do vidro: o sopro, que consiste em colher uma pequena porção do material em fusão com a ponta de um tubo (o vidro fundido é viscoso como o mel) e soprar pela outra extremidade, de maneira a se produzir uma bolha no interior da massa que passará a ser a parte interna da embalagem.

Por volta do ano de 1200 da nossa era, os vidreiros foram confinados na ilha de Murano ao lado de Veneza na Itália, para que não se espalhassem os conhecimentos vidreiros que eram passados de pai para filho. Lá uma nova descoberta: a produção de um vidro muito claro e transparente que foi denominado de “cristallo” por ter a transparência de um “cristal”. Ainda hoje se chamam cristais, os vidros mais finos de mesa. A partir deste vidro claro e límpido puderam ser criadas lentes e com elas serem inventados os binóculos (1590) e os telescópios (1611), com os quais pôde-se começar a desvendar os segredos do universo. Também nesta época, graças à produção dos recipientes especiais e termômetros de laboratório, houve um grande desenvolvimento da Química. No ano de 1822, Carl Zeiss, Ernest Abbe e Friedrich Otto Schott dominaram o desenvolvimento das lentes modernas e dos instrumentos óticos[4].

Em 1880, se inicia a produção mecânica de garrafas e em 1900, tem início a produção de vidro plano contínuo, através de estiramento da folha na vertical e em 1952, é inventado o processo float, utilizado até hoje, em que o vidro fundido é escorrido sobre um banho de estanho líquido e sobre ele se solidifica.

Muitas outras aplicações surgiram para o vidro: as fibras que tanto servem para isolamento térmico e acústico, como para reforço de outros materiais. As fibras ópticas que substituem com enormes vantagens os tradicionais cabos de cobre e alumínio utilizados em comunicações, lâmpadas, isoladores, etc. [5].

Atualmente muitas pesquisas estão sendo realizadas nos vidros à base de óxidos utilizando processos tradicionais de fusão/resfriamento. Nos últimos 20 anos foram desenvolvidos novos processos de fabricação de vidros, como o processo sol-gel (totalmente químico em que não se usa a fusão) e os processos baseados na deposição química de vapor. No que diz respeito às outras famílias de vidros que não os óxidos, têm sido objeto de estudo os vidros haletos, calcogenetos e calcohaletos [3].

1.2 DEFINIÇÕES E CONCEITOS SOBRE VIDROS

A definição de vidros nunca foi unanimidade ao longo dos tempos. Na literatura podemos encontrar várias definições para vidros.

Michael Faraday, em 1830, foi o primeiro a estudar cientificamente os materiais vítreos e os definiu como sendo "materiais mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si" [3].

Em 1921, Lebedev, buscando explicar a estrutura dos vidros, propôs uma hipótese que considerava os vidros como sendo “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos” – a hipótese do Cristalito. Esta hipótese foi considerada por anos, porém, hoje em dia, ninguém considera a Hipótese do Cristalito para explicar a estrutura dos vidros.

Zachariasen publicou um artigo, em 1932, intitulado “The Atomic Arrangement in Glass” (O Arranjo Atômico em Vidros), onde afirmava que a base estrutural para a formação de vidros por fusão/resfriamento gera um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade (Figura 1) [3].

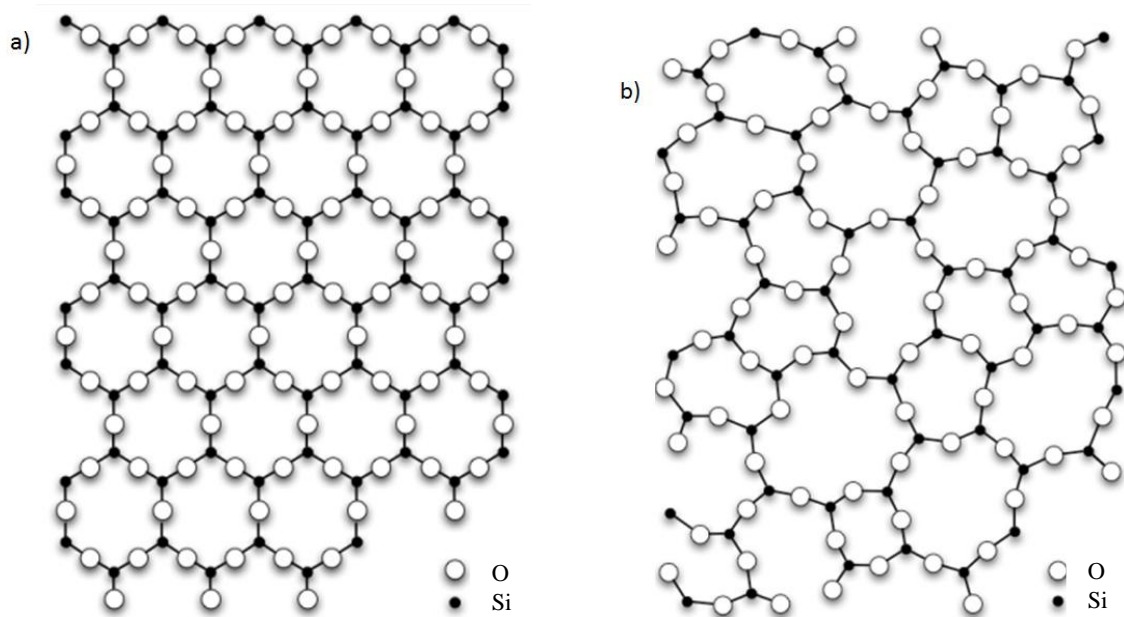


Figura 1 - (a) Arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade.

Fonte: : GUPTA, P.K., p.158-164, 1996.

Zarzycki, em 1991, definiu vidro como sendo um “sólido não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea”. Shelby formulou uma definição mais completa em 1997 onde ele diz que “Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material não cristalino, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro” [3]. As definições mais modernas para vidros usam expressões como “sólido não-cristalino” e “Sólido amorfo”.

A forma mais simples de obtenção do vidro segue um modelo estrutural adotado até 1974. Segundo esse modelo, a rede vítrea é formada por uma estrutura covalente tridimensional ou bidimensional, apresentando alta viscosidade e dificuldade de cristalizar. Nos dias atuais é possível a obtenção de vidros fluoretos, vidros iônicos e vidros metálicos.

A produção de vidro mais tradicional é pelo método de fusão/resfriamento. Este método tem como princípio a mistura de matérias de partida que é fundida a certa temperatura. Após a fusão, o líquido homogêneo deve ser resfriado assumindo assim propriedades de um sólido.

Conforme definido anteriormente, o vidro deve apresentar caráter amorfo, ou seja, durante o processo de resfriamento não pode haver tempo para que o material se cristalize. Porém para que o material amorfo seja um vidro, é necessário que apresente o fenômeno da transição vítrea. O diagrama volume x temperatura (Figura 2) demonstra o comportamento de um líquido sendo resfriado. Durante o resfriamento desse líquido, ocorre a passagem por uma temperatura conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), na qual um líquido super-resfriado passa por mudanças nas taxas de variações das propriedades físicas e termodinâmicas.

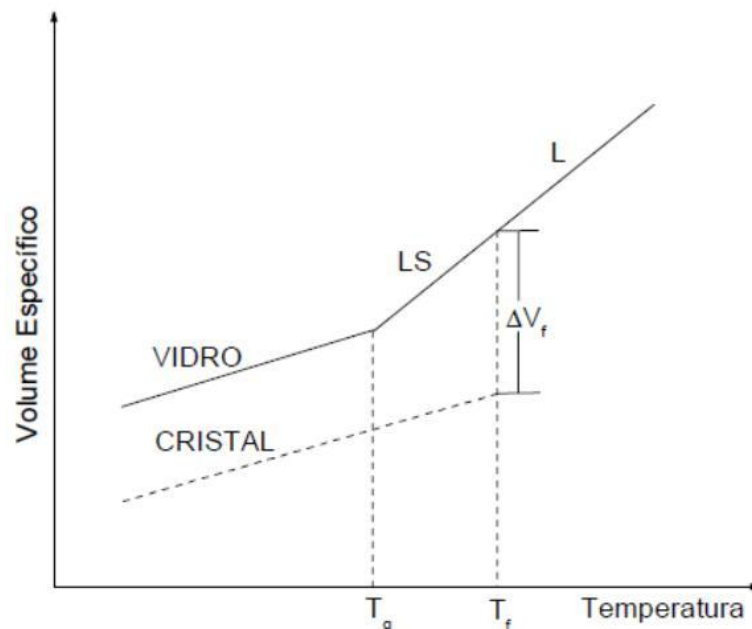


Figura 2 – Variação de volume durante resfriamento de um líquido.

Fonte: ARAÚJO, 1997, p.327.

O fundido ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de fusão (T_f) atravessa uma

região de equilíbrio metaestável. Se o processo de resfriamento for suficientemente lento para que as pequenas unidades se orientem, até atingirem as posições adequadas irá ocorrer a cristalização. Por outro lado um resfriamento rápido faz com que as unidades percam a mobilidade antes de se ordenarem. Se não houver cristalização o líquido permanecerá no estado de equilíbrio metaestável, abaixo de T_f . Com a diminuição da temperatura ocorre o aumento rápido da viscosidade e com isso os átomos tendem a perder a mobilidade. Tal fenômeno ocorre em uma faixa de temperaturas denominada transição vítrea. Por definição, o ponto de interseção das linhas extrapoladas, que definem a região metaestável e a região de vidro, é o parâmetro conhecido como T_g .

A temperatura de transição vítrea, T_g , é uma temperatura característica para os vidros, definindo a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, através da chamada relaxação estrutural. O termo viscoelástico descreve o comportamento de um corpo que responde elasticamente a uma força aplicada, portanto, sem apresentar uma deformação permanente. Adicionalmente, tal resposta elástica não é instantânea, devido a um componente significativo de viscosidade. Em contrapartida, o comportamento vítreo está associado a um corpo que não pode ser deformado nem permanentemente nem elasticamente, sendo mais propenso a absorver a energia e dissipá-la, quebrando-se. Quando se aquece um vidro acima da T_g , o comportamento viscoelástico tem início, devido à possibilidade das cadeias escoarem umas em relação às outras, dentro do vidro. Sendo assim, quando uma força é aplicada, as cadeias se movimentam, mas a atração que existe entre as mesmas as faz retornar elasticamente à situação inicial, com uma velocidade relativamente baixa, devido à elevada viscosidade. [6]

1.3 VIDROS FOSFATOS

Os compostos de fosfato baseados no polifosfato de sódio (NaPO_3) são conhecidos por serem excelentes formadores de vidros, e são usados como matrizes devido a sua capacidade de dissolver altas concentrações de outros compostos, tais como metais alcalinos, óxidos de terras raras e de metais de transição como o óxido de tungstênio, sem a redução da capacidade de vitrificação [7]. Essas propriedades específicas se devem à capacidade dos óxidos de fósforo de formar redes covalentes lineares, bidimensionais e tridimensionais que aumentam a viscosidade no estado líquido e favorecem a formação vítrea.

Os vidros fosfatos juntamente com os silicatos e boratos são os vidros óxidos de

maior importância tecnológica. Os vidros fosfatos possuem vantagens em relação aos silicatos e boratos, pois apresentam baixo ponto de fusão, baixa temperatura de transição vítrea e maior transmissão de luz na região ultravioleta. Contudo, vidros fosfatos apresentam baixa resistência química, alta higroscopia e volatilidade, isso limitou a utilização destes vidros em algumas aplicações tecnológicas. Porém, nos últimos anos, os vidros fosfatos vêm sendo muito estudados e descobriu-se que a adição de alguns óxidos modificadores e intermediários pode torná-los extremamente duráveis ampliando, assim, as suas possibilidades de aplicações. [8]

Os vidros fosfato são formados por redes tetraédricas, formadas por unidades PO_4 . Estas são interligadas por ligações covalentes através de oxigênios em ponte, formando cadeias aniônicas. Cada tetraedro compartilha no máximo três oxigênios com a unidade vizinha; a quarta ligação fósforo-oxigênio é terminal. Os Tetraedros são classificados utilizando a terminologia Q_n , onde n ($n = 1, 2$ ou 3) representa o número de oxigênio em ponte ligado por tetraedro, sendo os outros oxigênios de ligação terminal, conforme mostrado na Figura 3. Esses grupos estruturais, quando presente na matriz vítrea, aumentam o caráter higroscópico de acordo com o aumento do valor de n [8].

Pelo fato da rede tetraédrica dos vidros fosfatos apresentarem, no máximo, três oxigênios em ponte, esses tetraedros são ligados entre si por apenas três vértices e, portanto, essas ligações são facilmente interrompidas quando comparadas com as ligações dos vidros silicatos. Isto resulta em uma temperatura de transição vítrea relativamente baixa

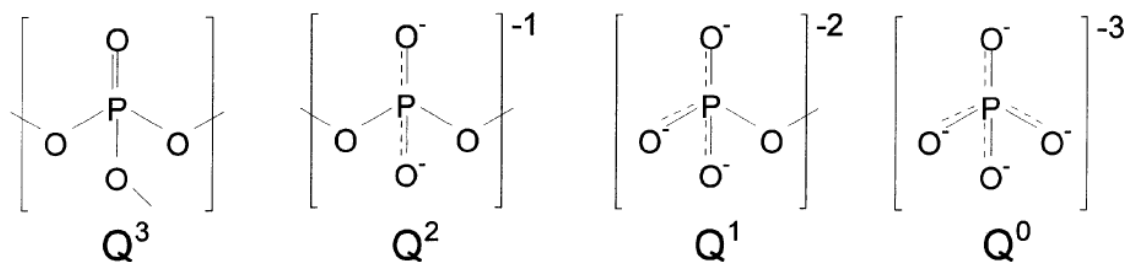


Figura 3 - Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q3, ultrafosfato; Q2, metafosfato; Q1, pirofosfato e Q0, ortofosfato.

Fonte: BROW, 2000, p. 2.

A incorporação de modificadores, como óxidos alcalinos, na rede vítrea, resulta na despolimerização progressiva da rede covalente tridimensional formada pelos tetraedros PO_4 formando três ligações P-O-P de ponte. Essa despolimerização resulta na diminuição progressiva da viscosidade e formação de unidades de fosfato terminais (ligações P-O terminais). Por isso, a incorporação de grande quantidade de modificadores resulta na quebra

da rede covalente e formação de unidades iônicas isoladas sem capacidade de vitrificação [8].

1.4 VITROCERÂMICAS

Vitrocerâmicas são materiais heterogêneos que apresentam uma fase vítrea e uma fase cristalina [3]. Tal material pode ser obtido por meio de um tratamento térmico controlado do vidro resultando em devitrificação parcial do vidro precursor.

Através de um tratamento térmico controlado, pode se promover a nucleação e o crescimento de cristais dentro de uma matriz vítrea. Este tratamento térmico precisa ser controlado a fim de que o vidro não se cristalize por completo.

Uma característica notável das vitrocerâmicas é apresentar propriedades superiores às dos vidros que lhes deram origem, por exemplo, alta resistência mecânica, baixa reatividade química, baixos coeficientes de expansão térmica, além das propriedades ópticas como larga transparência óptica, passando pelo opaco e indo até o branco, como resultado do espalhamento de luz pelos cristais [9].

O desenvolvimento da primeira vitrocerâmica, como conhecida atualmente, foi a descoberta dos vidros fotossensíveis por Stookey na companhia Corning Glass Works. Estes vidros possuem pequena quantidade de cobre, prata ou ouro, os quais podem ser precipitados na forma metálica durante o tratamento térmico dos vidros. Os agregados metálicos agem como sítios de nucleação para o crescimento de fases cristalinas dentro da matriz vítrea. [10]

As vitrocerâmicas têm grande importância científica e tecnológica, uma vez que os processos de preparação estão diretamente relacionados aos estudos de devitrificação de vidros. O desenvolvimento dos cristais, incluindo fases estáveis, metaestáveis e a formação de soluções sólidas podem, portanto, ser investigados sob condições controladas. Sendo o vidro fundido um bom solvente para muitos óxidos, alguns metais e haletos, torna-se possível investigar seus efeitos sobre os processos de nucleação e crescimento dos cristais. Tais estudos, além de sua importância básica, têm grande interesse no desenvolvimento de microestruturas nas vitrocerâmicas potencialmente utilizáveis. [11]

1.5 VITROCERÂMICAS OXIFLUORETOS

Como mencionado no item 1.3, as vitrocerâmicas podem, dependendo da aplicação desejada, apresentar características superiores aos vidros de origem.

Muita atenção tem sido concentrada atualmente neste tipo de material contendo íons

lantanídios. Vidros tradicionais têm sido muito utilizados como materiais ativos para lasers, amplificadores ópticos, fósforos comerciais, etc., quer seja na forma de corpos maciços (bulk) quer seja na forma de fibras ópticas. Os vidros à base de fluoretos ou de óxidos de metais pesados são interessantes uma vez que propiciam o aumento da eficiência de emissão radiativa de íons lantanídios na região do infravermelho (1-3 μ m), importante do ponto de vista tecnológico. Devido principalmente à energia dos modos vibracionais do retículo vítreo, tais emissões dificilmente são observadas em vidros de óxidos de cátions mais leves como os silicatos ou fosfatos.

O inconveniente que surge quando se trabalha com vidros se refere às características intrínsecas das propriedades espectroscópicas dos íons lantanídios nestes meios. Como o material é amorfo há uma distribuição de sítios para estes íons e como consequência as linhas de absorção e emissão sofrem um alargamento dito não homogêneo, que, por exemplo, diminui a eficiência de emissão em determinado comprimento de onda.

Este aspecto negativo obviamente não existe se o íon lantanídio estiver contido numa fase cristalina bem definida. No entanto, situação é ideal se esta fase for constituída de fluoretos de metais pesados.

Desta forma, alguns trabalhos têm procurado a obtenção de materiais vítreos com as seguintes características: relativa facilidade de obtenção com características espectroscópicas de fluoretos cristalinos. Três trabalhos (dois de grupos japoneses e um de um grupo americano) foram publicados nos últimos anos relatando a obtenção de vitrocerâmicas transparentes a partir de vidros mistos (óxidos e fluoretos) [14-16], onde os íons opticamente ativos estariam concentrados em fases cristalinas de fluoretos de cádmio e chumbo. A partir de vidros de fluoretos de zircônio alguns trabalhos têm sido publicados relatando a obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo o íon Er^{3+} [17]. Este último trabalho foi estendido recentemente para os íons Pr^{3+} e Nd^{3+} com testes de emissão laser do íon Nd^{3+} .

1.6 LUMINESCÊNCIA DE ÍONS TERRAS RARAS

1.6.1 Lantanídeos ou terras raras: generalidades

Os lantanídeos são os elementos da tabela periódica, compreendidos na faixa entre o lantânio e o lutécio. Os íons terras raras compreendem, além dos lantanídeos, os elementos ítrio e escândio. Os elementos terras raras foram inicialmente isolados na forma de óxidos, com isso, chamados de “terras”, que era um termo genérico usado para os óxidos dos

elementos metálicos. Por apresentarem propriedades muito semelhantes e pela dificuldade de separação foram chamados de “raros”, daí o termo “terras raras”, sendo que, com exceção do lantânio, os íons terras raras são relativamente abundantes.

Esses materiais encontram diversas aplicações, principalmente relacionadas com suas propriedades luminescentes, como telas de TV, monitores, amplificadores ópticos ou biosensores. Essas propriedades luminescentes, por sua vez, estão diretamente relacionadas com a estrutura eletrônica específica que esses elementos apresentam. De fato, os elementos terras raras apresentam uma estrutura eletrônica com os orbitais 4f sendo preenchidos, sendo que os orbitais 5d e 6s formam uma blindagem sobre os orbitais 4f, resultando em estrutura eletrônica do tipo $[Xe]4f^n5d^16s^2$. Essa blindagem eletrônica pelos orbitais 5d e 6s resulta em uma baixa influência do campo cristalino nos orbitais 4f e comportamento do íon semelhante ao íon livre.

As propriedades de absorção e emissão de luz pelos íons terras raras estão relacionadas com transições eletrônicas entre níveis internos 4f chamadas de transições eletrônicas intraconfiguracionais f-f. Teoricamente, tais transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte que estipula que transições entre níveis de mesma paridade são proibidas. Mesmo assim, quando um íon terra rara está inserido em um campo cristalino não centro-simétrico, ocorre uma distorção da simetria esférica com mistura de configurações eletrônicas de paridade opostas e consequente relaxação da regra de Laporte.

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

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

Entretanto, o hamiltoniano de campo central H_0 não descreve adequadamente a energia total do íon devido à ocorrência de perturbações que devem ser consideradas. A primeira perturbação importante em sistemas multi-eletrônicos é a repulsão intereletrônica entre elétrons f que resulta em quebra de degenerescência dos níveis de energia do íon em termos ^{2S+1}L , sendo L momento orbital total S momento de spin total. O acoplamento spin-orbita entre o spin e o momento angular dos elétrons resulta novamente em desdobramento

dos níveis de energia ^{2S+1}L em $J=L+S$ níveis com denominação $^{2S+1}L_J$. Finalmente, cada nível de energia $^{2S+1}L_J$ pode sofrer novamente desdobramento em $2J+1$ níveis Stark sob influência do campo cristalino ao redor do íon. Dessa forma, o hamiltoniano do íon que representa a energia total do íon em ambiente cristalino pode ser representado por:

$$H_{\text{ion}} = H_0 + H_{\text{RE}} + H_{\text{SO}} + H_{\text{CL}} \quad (2)$$

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

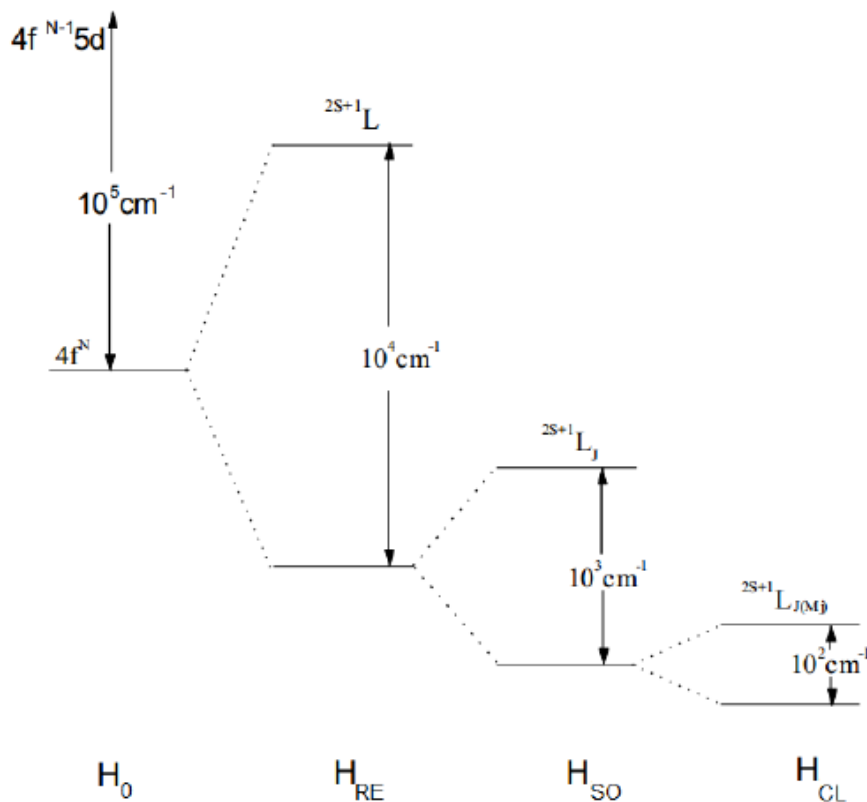


Figura 4 – Efeito das diferentes perturbações no hamiltoniano de campo central H_0 .

Fonte: AQUINO, F. T., 208p, 2013.

1.6.2 Eu^{3+} como sonda estrutural

A luminescência dos íons Eu^{3+} na região do visível é amplamente utilizada como sonda estrutural em materiais e moléculas devido à especificidade dos níveis de energia do Eu^{3+} conforme apresentado na Figura 5. De fato, como apresentado anteriormente, os níveis de energia $^{2S+1}L_J$ formados devido as repulsões intereletrônicas e acoplamentos spin-órbita

sofrem novamente desdobramento em $2J+1$ níveis pela influência de campo cristalino. Entretanto, o nível 5D_0 do íon Eu^{3+} não é desdobrado pelo campo cristalino e resulta em um único centro emissor ($2 \times 0 + 1 = 1$). Além disso, a transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de tipo dipolo magnético e não sofre influência do ambiente cristalino enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de tipo dipolo elétrico e é muito sensível à simetria do sítio do Eu^{3+} (chamada de transição hipersensível). A presença do Eu^{3+} em sítios de baixa simetria resulta no aumento da intensidade da transição hipersensível devido a maior quebra das regras de simetria. Portanto, a avaliação da razão de intensidade entre as duas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ fornece informações importantes da simetria ocupada pelo íon Eu^{3+} . Valores próximos ou menores que 1 são observados para sítios altamente simétricos enquanto valores maiores (até 10) foram reportados para sítios do Eu^{3+} de baixa simetria [18]. Além disso, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é permitida para sítios não centro-simétricos e fornece outro índice da simetria do sítio do Eu^{3+} .

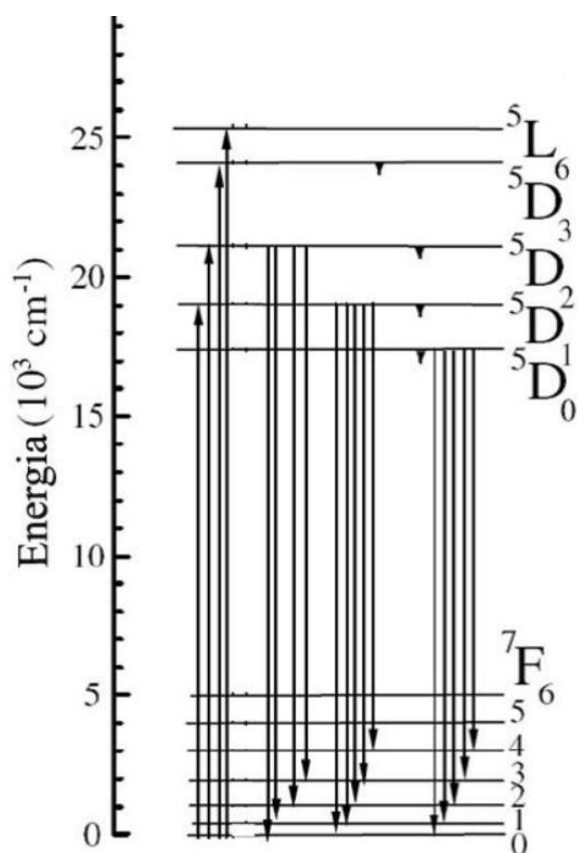


Figura 5 – Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{3+} com quebra de degenerescência.

Fonte: AQUINO, F. T., 208p, 2013.

1.6.3 Er³⁺ para amplificação óptica

Os sistemas de telecomunicação ópticos, que utilizam a transmissão de ondas eletromagnéticas em meios dielétricos de sílica SiO₂ na forma de fibras, trabalham na região de 1,5μm. Essa região do infravermelho próximo permite maior eficiência na transmissão de dados por ser a região de menor atenuação da sílica como exemplificado na Figura 6.

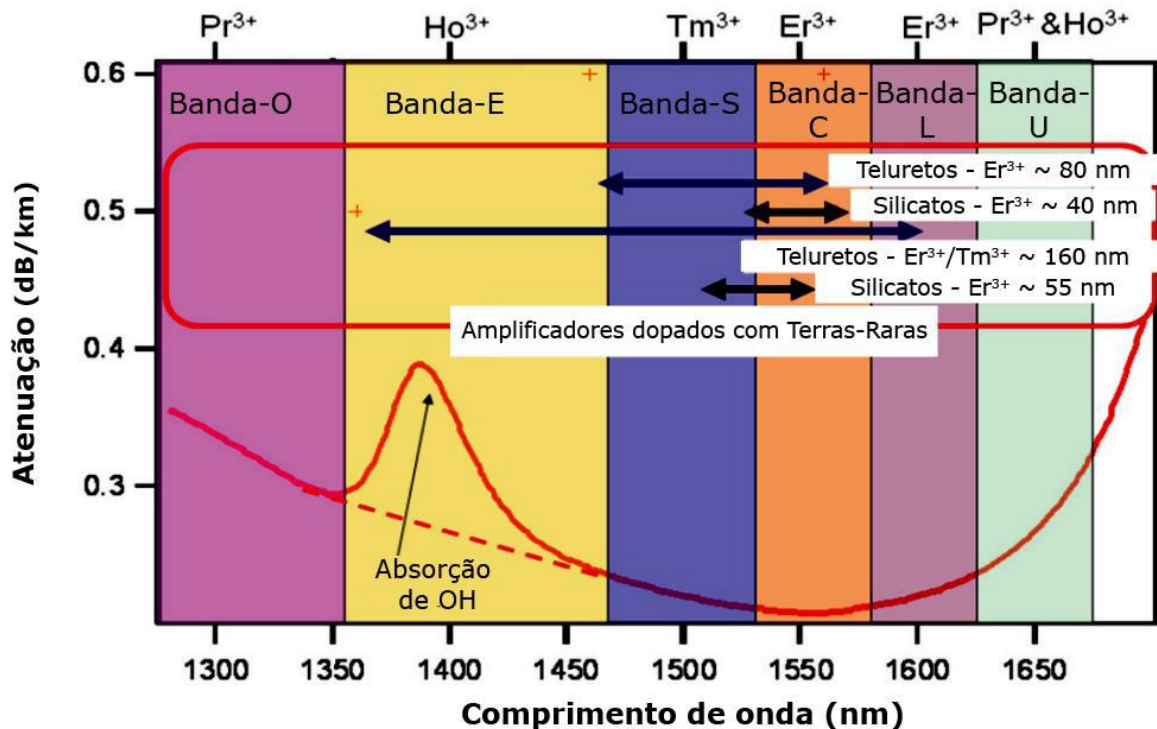


Figura 6 – Curva de atenuação versus comprimento de onda mostrando as diferentes bandas da terceira janela de telecomunicações, bem como os diferentes íons terras raras e matrizes e as regiões de abrangência características dos mesmos.

Fonte: AQUINO, F. T., 208p, 2013.

Como pode ser visto na Figura 6, as diferentes bandas de telecomunicações transmitem dados nessa região de menor atenuação da sílica. A banda de absorção de OH centrada em torno de 1380nm pode ser praticamente removida em sílica ultrapura.

Apesar da baixa atenuação da sílica nos comprimentos de onda utilizados para transmissão de dados, o sinal sofre uma certa atenuação ao longo da transmissão na fibra e necessita ser amplificado em intervalos de distância regulares. Os amplificadores optoeletrônicos utilizados para reamplificar o sinal apresentam algumas desvantagens porque o sinal óptico é convertido em sinal elétrico, esse sinal elétrico amplificado e novamente convertido em sinal óptico para transmissão na fibra óptica. Essas conversões resultam em perdas de dados assim

como um tempo relativamente longo para a amplificação do sinal. Diante disso, sistemas amplificadores ditos "tudo óptico" foram desenvolvidos para amplificar diretamente o sinal óptico e "re-injetar" na fibra. O princípio desses amplificadores ópticos é baseado no fenômeno de emissão estimulada no qual a matéria, quando em estado eletrônico excitado e perturbada por um fóton, pode perder energia resultando na criação de algum outro fóton. O fóton responsável da perturbação não é destruído no processo, e o segundo fóton é criado com a mesma fase, frequência, polarização e direção do fóton original. Do ponto de vista prático, o meio utilizado para amplificação óptica de dados em telecomunicações é uma fibra de sílica SiO_2 dopada com íons Er^{3+} . De fato, o íon Er^{3+} apresenta uma configuração eletrônica na qual a diferença de energia entre o nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ e o primeiro nível excitado $^4\text{I}_{13/2}$ é de aproximadamente 6450 cm^{-1} . Desta maneira, relaxações radiativas do nível $^4\text{I}_{13/2}$ para o nível fundamental geram um fóton de comprimento de onda na região de 1550nm que corresponde ao comprimento de onda utilizado nas telecomunicações como detalhado anteriormente e ilustrado. O comprimento de onda geralmente utilizado para excitação do nível $^4\text{I}_{13/2}$ é de 980nm , permitindo a excitação do nível $^4\text{I}_{11/2}$ e população do nível $^4\text{I}_{13/2}$ por decaimento não radiativo conforme apresentado na Figura 7.

Portanto, a interação do sinal óptico atenuado com um meio amplificador contendo íons Er^{3+} mantidos em nível excitado (nível $^4\text{I}_{13/2}$) permite a emissão de fótons de mesmo comprimento de onda da radiação incidente e amplificação do sinal conforme ilustrado na Figura 8.

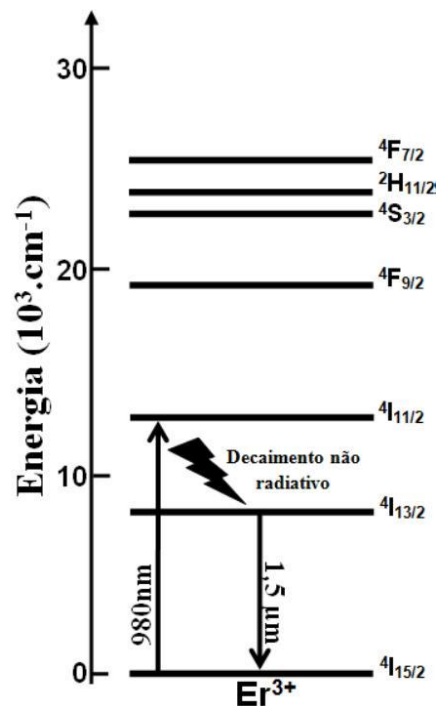


Figura 7 – Representação dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} .

Fonte: AQUINO, F. T., 208p, 2013.

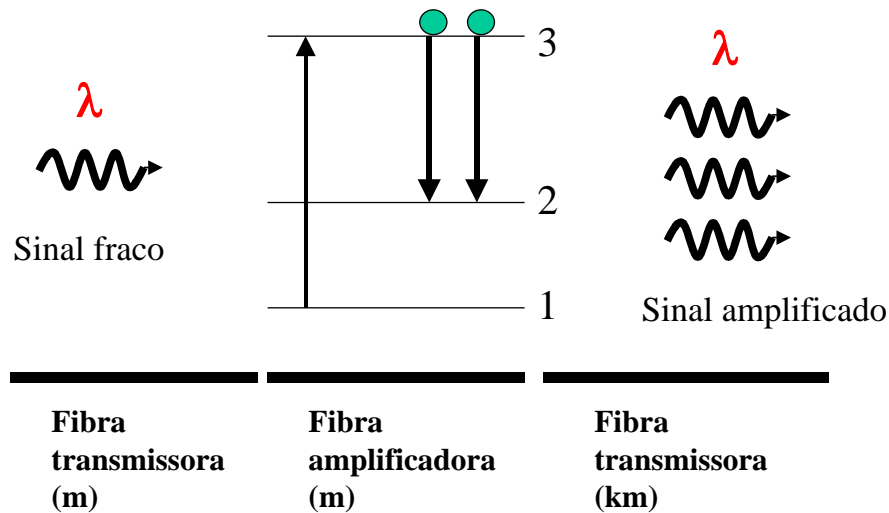


Figura 8 – Representação da amplificação óptica de sinal através do fenômeno de emissão estimulada.

Fonte: Adaptado de AQUINO, F. T., 208p, 2013.

A excitação dos íons Er^{3+} em comprimento de 980nm para emissão em torno de 1550nm é vantajosa em relação à excitação de níveis mais energéticos do Er^{3+} com luz visível, visto que lasers trabalhando nesse comprimento de onda apresentam um custo e um tamanho reduzido que os tornam viáveis como fonte de excitação de fibras amplificadoras. Entretanto, a excitação dos íons Er^{3+} nesse comprimento de onda não é muito eficiente devido à baixa seção de choque do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . A seção de choque representa a eficiência de um determinado nível de energia de absorver um comprimento de onda ressonante com o gap de energia entre o nível fundamental e o nível considerado. Em outras palavras, a seção de choque pode ser entendida como a "quantidade de energia" que pode ser absorvida quando o nível considerado é excitado. Devido à essa baixa seção de choque do nível $^4\text{I}_{11/2}$, a absorção em 980nm é baixa, resultando em baixa intensidade de emissão em torno de 1550nm.

Uma das alternativas desenvolvida nos últimos anos para contornar esse problema consiste na introdução, no meio amplificador, de um íon chamado de sensibilizador que absorve o comprimento de onda de excitação com mais eficiência e transfere essa energia ao íon emissor. No caso de emissão do Er^{3+} em torno de 1500nm, com excitação em 980nm, o íon itérbio Yb^{3+} é amplamente utilizado como sensibilizador do íon Er^{3+} [30]. De fato, o itérbio apresenta dois níveis de energia: o nível fundamental $^2\text{F}_{7/2}$ e um nível excitado $^2\text{F}_{5/2}$ com gap de energia de aproximadamente 10200 cm^{-1} , sendo portanto possível excitar o nível $^2\text{F}_{5/2}$ com excitação em 980nm. Costuma-se dizer que os níveis $^2\text{F}_{5/2}$ do íon Yb^{3+} e $^4\text{I}_{11/2}$ do

Er^{3+} são ressonantes por absorver aproximadamente no mesmo comprimento de onda. O nível ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} apresenta uma alta seção de choque, absorvendo aproximadamente 10 vezes mais que o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . Portanto, o íon Yb^{3+} pode absorver comprimentos de onda ao redor de 980nm com grande eficiência e transferir essa energia para o íon Er^{3+} para excitar e popular o nível ${}^4\text{I}_{11/2}$ conforme apresentado na Figura 9.

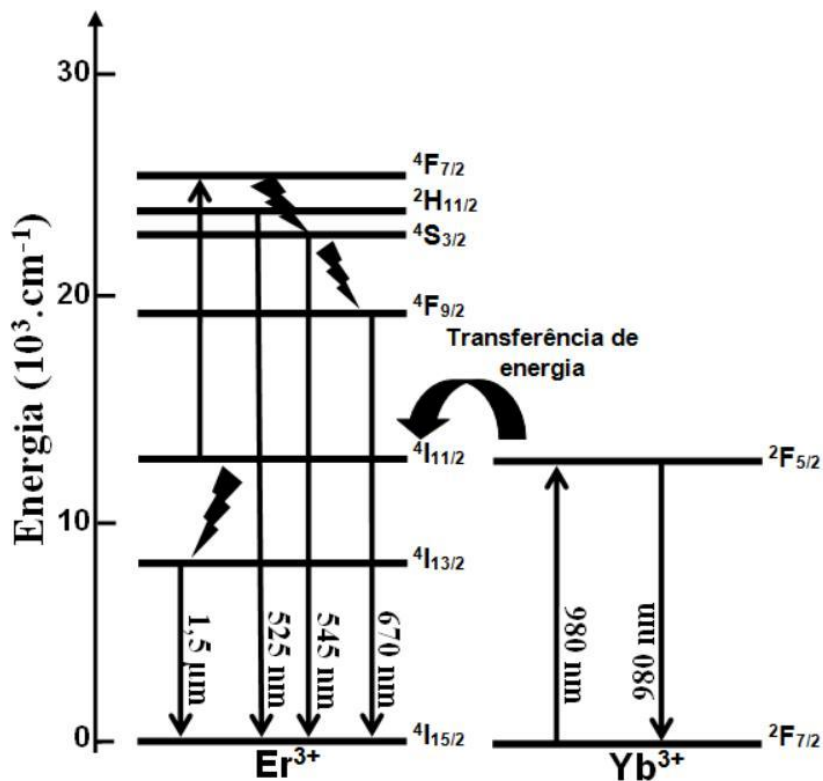


Figura 9 – Representação dos níveis de energia dos íons de Er^{3+} e Yb^{3+} , demonstrando a ressonância entre os níveis ${}^4\text{I}_{11/2}$ do Er e ${}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb.

Fonte: AQUINO, F. T., 208p, 2013.

2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS

2.1 DSC – CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica na qual é medida a energia necessária para estabelecer a diferença de temperatura igual a zero entre a amostra a ser analisada e a amostra de referência, em função da temperatura, enquanto as mesmas são submetidas a um aquecimento programado, com uma razão de aquecimento constante. Neste caso, as amostras para análise e a referência são colocadas em um forno separados e, durante a análise, possíveis diferenças de temperaturas devidas à ocorrência de eventos endotérmicos ou exotérmicos na amostra são compensadas com aplicação de energia elétrica nas resistências de um dos fornos, de forma que a diferença de temperatura entre elas seja zero durante a medida. A quantidade de energia fornecida, para que esta condição seja mantida, é registrada em função da temperatura.

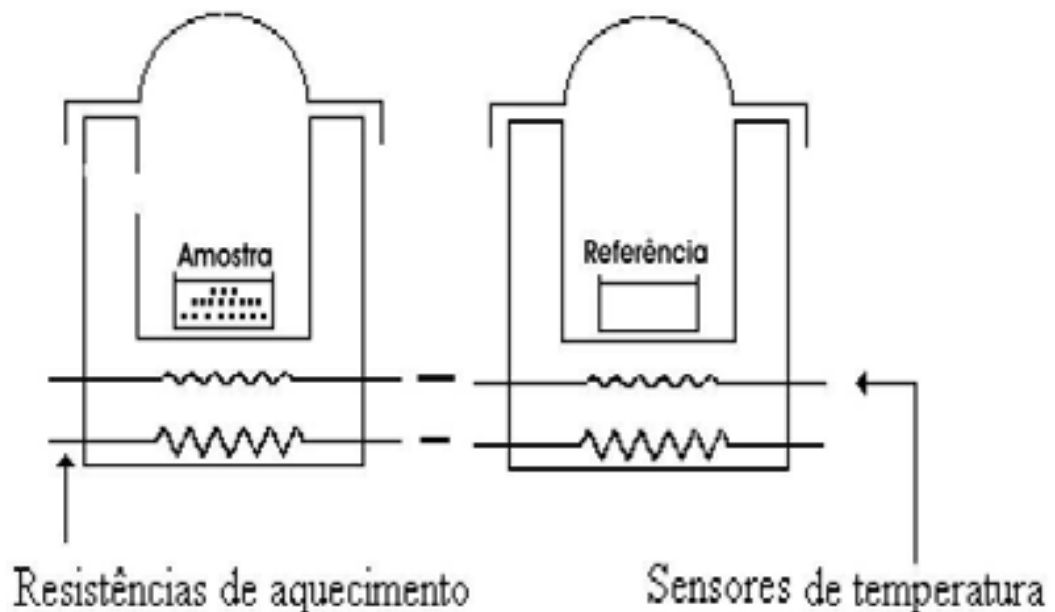


Figura 10 – Modelo esquemático de um equipamento DSC

Fonte: BORGES, V. G., 2006.

Na realidade, a grande maioria dos equipamentos ditos DSC no mercado não funcionam segundo esse princípio e não são DSC "verdadeiros". De fato, nesses equipamentos, a amostra e referência são submetidos ao mesmo programa de aquecimento no

mesmo forno. Portanto, diferenças de temperatura entre a amostra e referência não podem ser compensadas com aquecimento diferenciado entre eles. Esses equipamentos apenas medem a diferença de temperatura entre a amostra e referência de maneira muito precisa. A medida de ΔT medida é convertida através de cálculo em ΔH , visto que a variação de entalpia de um evento é proporcional à variação de temperatura observada entre a amostra e a referência. Por essa razão, esses equipamentos DSC são frequentemente denominados de DTA quantitativos.

Durante a realização de uma análise de DSC de uma amostra vítrea, enquanto se eleva a temperatura da amostra, o primeiro fenômeno a se observar é a variação da capacidade calorífica da amostra, que é indicado pela mudança da linha base e corresponde à transição vítrea. Com o aumento contínuo da temperatura, observa-se geralmente um ou mais eventos exotérmicos, correspondente à precipitação de uma ou mais fases cristalinas à partir do vidro. Finalmente, a fusão das fases cristalinas pode ser observada em maiores temperaturas através de um evento endotérmico. Estes fenômenos podem ser observados em uma cura DSC típica, representado na Figura 11.

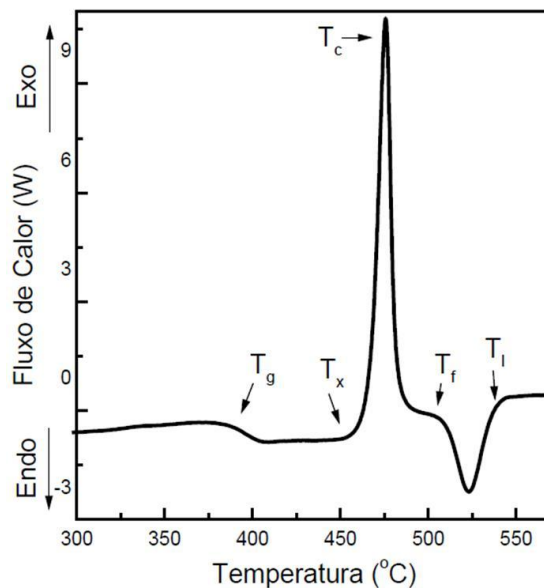


Figura 11 – Curva típica de um DSC para uma amostra vítrea.

Fonte: CASSANJES, F. C., 2003.

Conforme apresentado na Figura 11, a análise DSC permite obter as seguintes temperaturas características de uma amostra vítrea:

- T_g : Temperatura de transição vítrea. O valor desta temperatura é considerado no ponto de interseção da tangente à linha de base com a tangente ao ponto de inflexão.

- T_x : Temperatura de início de cristalização. Este valor é determinado da mesma maneira como sendo a interseção da tangente à linha base após a T_g com a tangente ao ponto de inflexão do pico de cristalização.

- T_c : Temperatura de cristalização. O valor da temperatura de cristalização é considerado como o valor do máximo pico de cristalização.

- T_f : Temperatura de fusão. O valor é determinado novamente pela interseção entre a tangente da linha base com a tangente ao ponto de inflexão do pico de fusão.

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X é uma técnica de caracterização estrutural de materiais cristalinos baseada na interação de ondas eletromagnéticas na faixa dos raios X com os planos atômicos de uma estrutura cristalina. Como o comprimento dos raios X é da ordem de grandeza da distância interplanar, os planos interatômicos podem difratar o feixe de raios e formar um padrão de difração construído à partir das interferências construtivas e destrutivas entre essas ondas eletromagnéticas conforme apresentado na Figura 12. O fenômeno de difração segue a lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração.

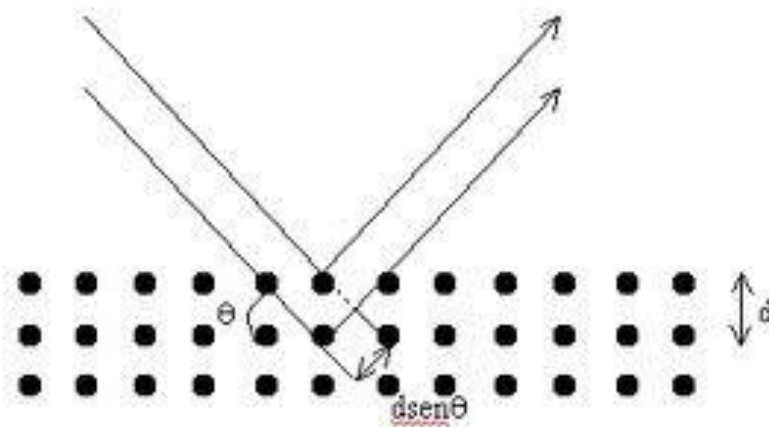


Figura 12 – Representação de fenômeno de difração dos raios X pelos planos atômicos de uma estrutura cristalina.

Fonte: http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html Acesso em 02/02/2014.

No caso de vidros que são materiais não cristalinos, a difração de raios X permite confirmar o caráter amorfo da amostra. Além disso, a técnica permite identificar a presença de fases cristalinas formadas pela cristalização da amostra após tratamento térmico.

Os vidros, sendo materiais amorfos, não apresentam ordem no arranjo atômico, com isso, o difratograma não apresenta picos de difração. O difratograma de um material amorfo apresenta um alargamento criado pela distribuição de picos, originado pela desordem atômica do material e ordem a curto alcance. Estes difratogramas, de material cristalino e amorfo, estão ilustrados na Figura 13.

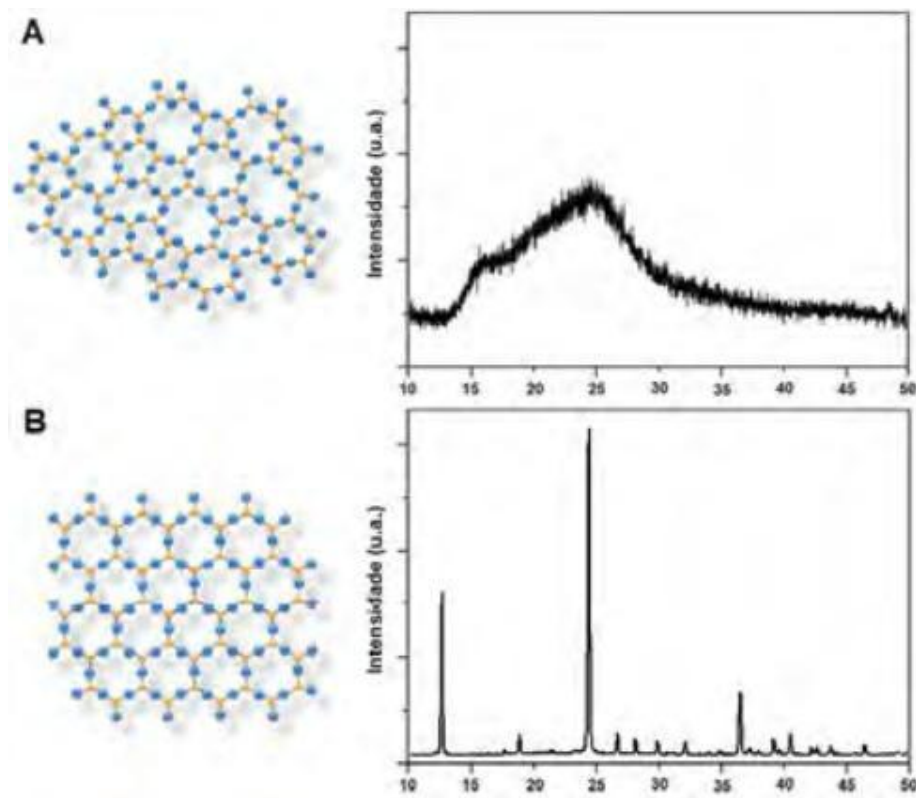


Figura 13 – Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para A) um vidro de mesma composição do B) cristal do tipo A_2O_3 .

Fonte: MANZANI, D., 2011.

Em materiais cristalinos, a técnica pode ser aplicada de diversas maneiras. A difração de raios de monocristais permite obter informações extremamente precisas dos parâmetros de da rede cristalina como distâncias interatômicas, grupo espacial, coordenadas e natureza dos diferentes átomos compondo a cela unitária. No caso de difração de pó, a principal aplicação consiste na identificação de fases cristalinas previamente catalogadas em bases de dados de

estruturas cristalinas.

2.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

As técnicas de espectroscopia são ferramentas que nos permitem estudar a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A partir dessa interação, torna-se possível determinar níveis de energia dos átomos, íons ou moléculas presentes na amostra. A radiação eletromagnética pode provocar alterações nas configurações das ligações químicas do material, gerando assim alterações dos níveis eletrônicos, vibracionais e rotacionais. Estas alterações são observadas de acordo com a energia da radiação que incide na amostra.

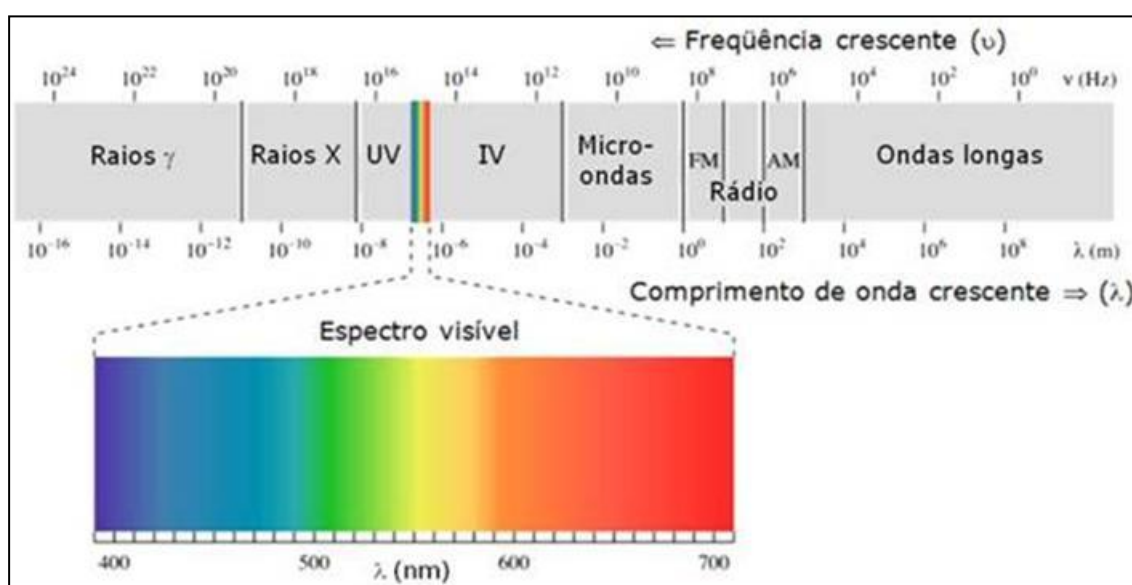


Figura 14 – Espectro Eletromagnético.

Fonte: <http://zeus.qui.ufmg.br/~qgeral/?cat=8&paged=2> acesso em 25/07/2013.

A região de energia do ultravioleta ou visível permite a ocorrência de transições eletrônicas entre níveis eletrônicos atômicos, moleculares ou bandas de energia em sólidos. As transições vibracionais resultantes dos modos de vibração de ligações químicas ocorrem na região do infravermelho e as transições moleculares rotacionais ocorrem na região das micro-ondas, sendo algumas vezes observadas no infravermelho distante. Devido a essa diferença de regiões do espectro eletromagnético, se faz necessária uma metodologia de detecção específica com equipamentos dotados de detectores apropriados para cada tipo de espectroscopia [22].

Os métodos espectroscópicos são de grande importância para estudo de informação estrutural em materiais e particularmente em materiais amorfos, como é o caso do vidro, devido à impossibilidade de obter dados estruturais por métodos de difração clássicos.

2.3.1 Espectroscopia de absorção no UV-Visível

A espectroscopia no Ultravioleta-visível, conhecida também como UV-Vis, envolve a absorção de radiação eletromagnética por átomos moléculas ou sólidos na faixa de comprimento de onda (λ) de 190 a 800 nm (faixa que compreende a radiação ultravioleta e luz visível). Para um comprimento de ondas no ultravioleta e visível, os fótons envolvidos possuem energia suficiente para promover uma transição eletrônica populando estados eletrônicos excitados [22]. A relaxação dos elétrons para o estado fundamental requer liberação de energia, a qual pode ocorrer na forma de emissão de fótons chamada de relaxação radiativa ou liberação de calor absorvido pelo material chamada de relaxação não radiativa. A relaxação radiativa é denominada fluorescência quando a emissão de luz é cessada quando interrompe a fonte de excitação e fosforescência quando a emissão da radiação ocorre posteriormente à excitação e perdura após a interrupção da fonte de excitação.

No caso de espectroscopia UV-Visível em sólidos, os fenômenos de absorção devido à transições eletrônicas são governados principalmente pela diferença de energia entre a banda de valência e banda de condução. Essas bandas eletrônicas têm como origem a sobreposição dos orbitais atômicos dos átomos constituintes do material. O valor de energia entre as duas bandas conhecido como *Band Gap* governa as propriedades elétricas e ópticas desses materiais.

2.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia que se utiliza do espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética para induzir uma mudança nas moléculas, mudanças essas que podem ser vibracional, rotacional ou nas duas formas simultaneamente. A radiação utilizada nessa técnica é uma luz monocromática, ou seja, de um único comprimento de onda, normalmente na região do visível ou ultravioleta [26].

Enquanto que, no espalhamento elástico, ao ser colidida com um fóton, uma molécula se comporta como uma esfera rígida, e, não sofrendo movimentos internos faz com que o fóton incidente seja espalhado com a mesma energia com que atingiu a molécula, no

espalhamento inelástico a molécula não se comporta como esfera rígida assim, ao atingir a molécula, o fóton pode excitar alguns momentos dos átomos e, com isso ocorre uma troca de energia entre o fóton incidente e a molécula. A Figura 15 ilustra esta interação do fóton com uma molécula.

O espalhamento inelástico pode ocorrer de duas formas, sendo a primeira denominada Stokes, quando um fóton com energia $h\nu_0$ interage com uma molécula no estado fundamental E_0 , elevando esta molécula até um estado E_i (intermediário) e é espalhado com uma energia $h(\nu_0 - \nu_v)$, sendo ν_v a frequência correspondente à transição $E_2-E_0 = h\nu$. Em outras palavras, a molécula absorve certa parte da energia do fóton e após a interação, permanece em um estado excitado E_2 . A segunda forma é conhecida como anti-stokes e acontece quando uma molécula, estando em um estado excitado E_2 e ao interagir com um fóton, é elevada à um estado excitado E_i (intermediário) e, ao ser liberado o fóton de energia $h(\nu_0 + \nu_v)$, a molécula retorna ao estado fundamental, ou seja, a molécula libera certa parte da energia que é somada à energia do fóton.

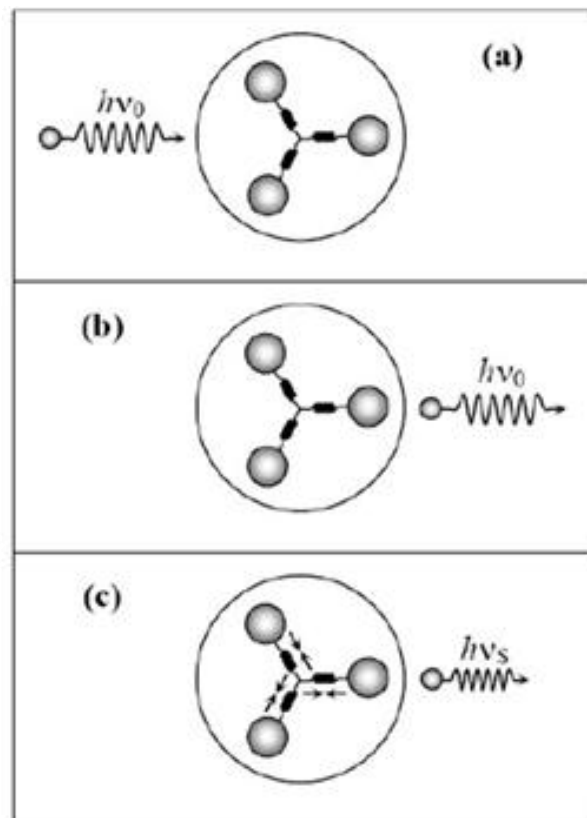


Figura 15 – Interação entre um fóton e uma molécula. a) fóton incidente na molécula com energia $h\nu_0$. b) colisão elástica: o fóton é espalhado com a mesma energia. c) colisão inelástica: o fóton é espalhado com energia $h\nu_s$, diferente da energia incidente.

Fonte: SILVA, L. M. O, 2010.

No caso do fóton incidente ser liberado com a mesma energia com qual atingiu a molécula, podemos dizer que ocorreu um espalhamento elástico, e pode ser denominado espalhamento Rayleigh. Este fato pode ser melhor explicado pela Figura 16.

Espectros Raman de materiais amorfos possuem bandas alargadas, se comparados com as bandas de materiais cristalinos. Isto ocorre pela ausência de simetria em materiais amorfos e, por essa ausência de simetria, os níveis vibracionais também não são bem definidos e então as bandas também não são bem definidas. Contudo, o estudo de um espectro Raman de um vidro é útil para se estimar sua estrutura. Para materiais amorfos é feita uma comparação de bandas com uma referencia de estrutura cristalina de composição similar.

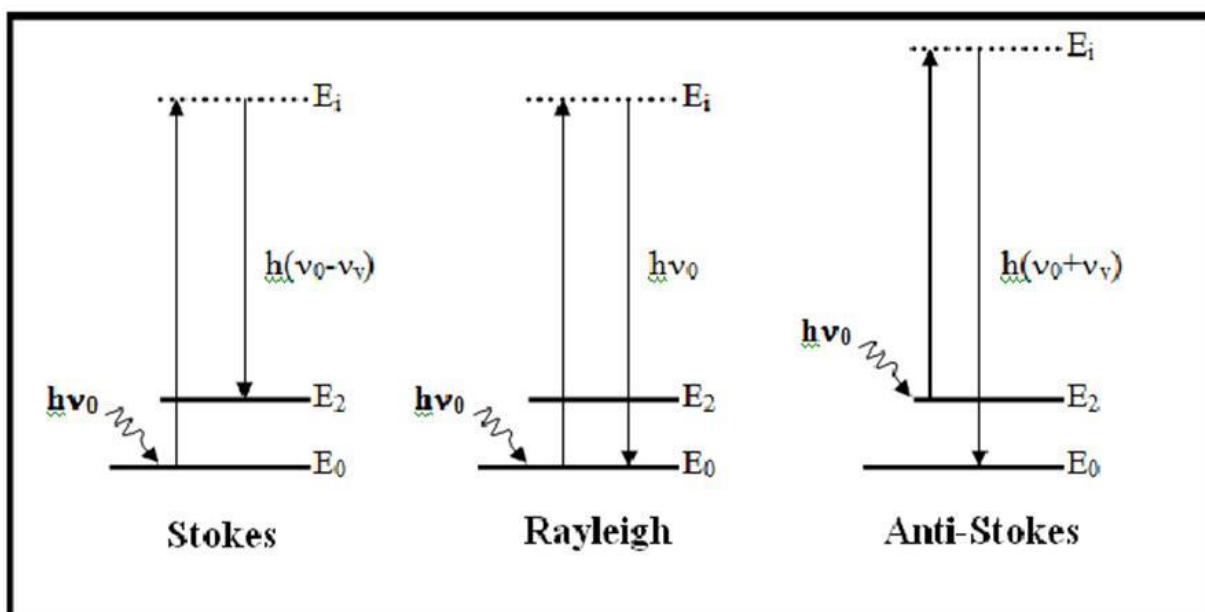


Figura 16 – Formas de espalhamento Stokes, Rayleigh e Anti-stokes.

Fonte: KLEIN, I. S., 2009.

Espectros Raman são utilizados para caracterização da estrutura de materiais vítreos, comparando-se as bandas relativas com a vibração de fragmentos de formadores vítreos realizando diferentes tipos de ligação. Com isso, pode-se identificar qual tipo de estrutura está presente no material, comparando com dados conhecidos na literatura. Dessa forma, é possível identificar alterações na conectividade da rede vítrea de acordo com a variação da composição do vidro produzido.

2.3.3 Fotoluminescência

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão de luz por um material, decorrido da excitação desse material também por uma fonte de luz. Então, a fotoluminescência é a emissão de luz induzida por fótons. As análises de fotoluminescência se baseiam nas características da luz emitida por um material quando este é excitado por um determinado comprimento de onda.

O material fotoluminescente absorve fótons de uma fonte de excitação e, com isso, os seus elétrons são promovidos a um estado excitado de energia. Para que ocorra absorção, é preciso que esses fótons tenham energias específicas. Apenas são absorvidos fótons cuja energia seja igual à diferença de energia entre o nível populado e outro nível de maior energia do material absorvedor. Após excitados, os elétrons tendem a voltar ao seu estado eletrônico de menor energia denominado de estado fundamental. Para que isto ocorra, é necessário que a energia adquirida com a absorção do fóton seja perdida, sendo o fenômeno chamado de relaxação eletrônica. A relaxação pode geralmente ocorrer de duas maneiras distintas: se o intervalo entre os dois níveis de energia responsáveis da relaxação for pequeno em relação à energia de fônons da matriz luminescente (energia de vibração da rede), o processo de relaxação eletrônica para o níveis de menor energia ocorrerá predominantemente de maneira não radiativa. Nesse processo de relaxação, a energia perdida na relaxação é absorvida pela matriz para promover vibração da rede e aquecimento do material. Nesse caso, não há emissão de fótons. Se a diferença de energia entre os dois níveis é bem maior que a energia de fônons da rede (maior que 3 a 4 vezes o valor de máximo de energia de fônons da rede), a relaxação eletrônica ocorrerá predominantemente de maneira radiativa com perda de energia na forma de emissão de um fótons com energia exatamente igual ao ΔE entre os dois níveis de energia. Esse processo é denominado de emissão radiativa e é conhecido como fenômeno de fotoluminescência.

Medidas de fotoluminescência são realizados utilizando um equipamento chamado de espectrofluorímetro. O espectrofluorímetro é geralmente constituído de uma fonte de excitação policromática, sendo geralmente uma lâmpada de Xe contínua ou pulsada, um monocromador de excitação para sintonizar o comprimento de onda de excitação, um módulo de porta-amostra para posicionar a amostra em relação à fonte de excitação, um monocromador de emissão para separar os comprimentos de onda emitidos pela amostra e um detector para medir a intensidade de emissão em cada comprimento de onda separado pelo monocromador de emissão. A Figura 17 apresenta um esquema clássico de um

espectrofluorímetro.

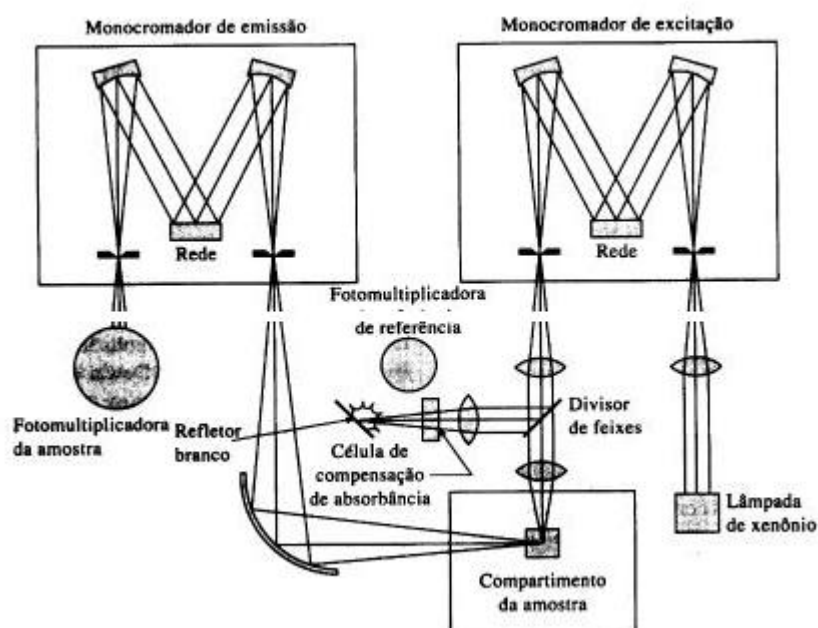


Figura 17 – Montagem convencional de um espectrofluorímetro utilizando monocromadores de excitação e emissão.

Fonte: <http://www.iss.com/fluorescence/instruments/pc1.html> Acesso em 02/02/2014.

Diversas informações podem ser extraídas de medidas de fotoluminescência de materiais utilizando um espectrofluorímetro. De fato, a configuração do equipamento permite tanto fixar o monocromador de excitação como o monocromador de emissão, sendo as informações extraídas de tais medidas complementares.

As medidas denominadas espectro de emissão são realizadas com a amostra excitada em um comprimento de onda fixo λ_1 (fixando o monocromador de excitação) e é obtido um espectro de emissão da amostra varrendo uma faixa espectral com o monocromador de emissão. O objetivo é verificar em quais comprimentos de onda a amostra emite luz e qual é a intensidade desta emissão, quando esta é excitada no comprimento de onda específico λ_1 . Porém, esse tipo de medida necessita o conhecimento prévio dos comprimentos de onda de absorção da amostra que permitam excitação de níveis eletrônicos para escolha do comprimento de onda de excitação. Para tanto, podem ser obtidos espectros denominados de espectros de excitação. Nessa medida, a método experimental é inverso ao espectro de emissão. O monocromador de emissão é fixado em comprimento de onda λ_2 em que a amostra emite e o monocromador de excitação varre uma determinada faixa espectral para determinação dos comprimentos de onda de excitação em que a emissão em λ_2 é mais intensa.

Esses espectros são similares aos espectros de absorção, já que eles permitem a visualização dos diferentes níveis de energia do material, molécula ou íon luminescente. Entretanto, eles diferem pelo fato de não investigar diretamente a absorção de cada nível energético, mas determinar quais níveis de energia, quando excitados, permitem a maior intensidade de emissão no comprimento de onda λ_2 escolhido.

Finalmente, diversos espectrofluorímetros permitem a determinação dos tempos de vida do nível emissor. Esse tempo de vida se refere ao tempo médio necessário para que os elétrons excitados em um determinado nível de energia relaxem de maneira radiativa para outro nível energético inferior. Os tempos de vida de decaimento radiativo podem variar de minutos ou em alguns casos horas (fosforescência) para nanosegundos.

No capítulo 6.6 serão apresentados os espectros de excitação e emissão das amostras preparadas, assim como os tempos de vida do nível emissor $^4I_{13/2}$ para emissão em $1,5\mu\text{m}$.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

Preparação e caracterização de amostras vítreas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$, com grande quantidade de fluoreto de metal pesado, dopados com íons de terras raras luminescentes para aplicações em comprimentos de onda de interesse tecnológico. Produção de vitrocerâmicas transparentes, por processo de tratamento térmico, dos materiais vítreos obtidos. Caracterização térmica, estrutural, óptica e luminescente dos vidros e vitrocerâmicas obtidos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparação de NaPO_3 à partir da mistura 2:1 de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Na_2CO_3 .
- Preparação de amostras vítreas transparentes, por fusão e choque térmico, no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$.
- Dopagem das amostras obtidas com Eu^{3+} e codopagem com Er^{3+} e Yb^{3+} .
- Determinação das temperaturas de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_x) e de fusão (T_m) e estabilidade térmica das amostras vítreas utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC).
- Determinação das propriedades de absorção óptica das amostras na região do UV, visível e infravermelho próximo por espectroscopia UV-VIS para determinação da energia de bandgap em função do teor em PbF_2 assim como determinação das bandas de absorção devidas às transições intraconfiguracionais f-f dos íons terras raras.
- Caracterização da evolução estrutural dos vidros preparados em função da composição por espectroscopia Raman.

- Estudo de cristalização nas amostras dopadas contendo altas concentrações de PbF_2 por DSC e difração de raios X para determinação das fases cristalinas preferenciais precipitadas por tratamento térmico do vidro, assim como mecanismo predominante de cristalização dessas fases cristalinas.
- Estudo de luminescência do Eu^{3+} na região do visível assim como tempos de vida do estado excitado para determinação da simetria dos sítios preferenciais de íons lantanídeos em função da composição do vidro.
- Estudo de luminescência do Er^{3+} em vidros codopados $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ para caracterização da luminescência no infravermelho em $1,5\mu\text{m}$ com excitação em 980nm e luminescência no visível com excitação em ultravioleta.

4 JUSTIFICATIVA

A incorporação de PbF_2 pode permitir a obtenção de vidros apresentando as qualidades dos vidros de fosfato de tungstênio como facilidade de síntese, capacidade de dissolução de íons terras raras, alta estabilidade térmica frente à devitrificação com as vantagens dos vidros fluoretos como maior transparência no ultravioleta e infravermelho e menor energia de fônons resultando em matrizes mais eficientes para luminescência de terras raras. Além disso, a possibilidade de preparar vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristais fluoretos ou oxifluoretos pode ainda aumentar a eficiência de luminescência, caso os íons terras raras migrem preferencialmente para a fase cristalina durante a cristalização controlada.

Esse trabalho pode resultar em materiais com aplicações tecnológicas na área de óptica, visto que os sistemas químicos investigados são inéditos e permitirão a obtenção de resultados científicos úteis na busca por sistemas vítreos aliando estabilidade, transparência, facilidade de obtenção e baixo custo de produção.

5 METODOLOGIA

5.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

5.1.1 Preparação do NaPO_3

Inicialmente, foi preparado o NaPO_3 a partir do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Na_2CO_3 . Os compostos $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e Na_2CO_3 , na proporção de 2:1, foram aquecidos a 1050°C por 30 minutos em cadinho de platina e vertidos em um molde de aço para realizar o choque térmico, para obtenção de um material vítreo. O produto final, NaPO_3 , foi triturado para obtenção de um pó fino.

A preparação do próprio NaPO_3 utilizado é necessário para se ter uma melhor reprodutibilidade no tamanho de cadeia de fosfato, visto que cada fabricante obtém um NaPO_3 com tamanho de cadeia diferente e esses tamanhos de cadeia influenciam na formação desses vidros. Compostos com cadeias maiores apresentam maior viscosidade e maior facilidade de formação vítrea.

Essa preparação foi realizada nos laboratórios do ICT - Campus de Poços de Caldas em fornos EDG 1800 e/ou EDG 3000.

5.1.2 Preparação das amostras vítreas

As amostras de vidros foram preparadas pelo método clássico de fusão/resfriamento. Os componentes de partida foram pesados, triturados e homogeneizados em almofariz de ágata e transferidos para um cadinho de platina, antes de serem levados à fusão em um forno convencional. O líquido foi então vertido, em um molde de aço, à temperatura ambiente. A Figura 18 apresenta um esquema do processo de preparação das amostras vítreas.

Inicialmente, foram preparadas amostras no sistema binário $(100-x)\text{NaPO}_3 - (x)\text{WO}_3$ com x variando entre 20 e 40, para se definir a melhor proporção $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$, para incorporação posterior de fluoreto de chumbo. A composição 60 $\text{NaPO}_3 - 40 \text{WO}_3$ foi escolhida pela estabilidade térmica sendo, portanto, mais promissora para incorporação de maiores quantidades de fluoreto de chumbo. Nesta etapa, a mistura foi fundida a uma temperatura de 1100°C por cerca de 20 a 30 minutos. O líquido foi vertido em molde de aço à temperatura ambiente.

Esse vidro binário foi triturado, em almofariz de ágata e, ao pó obtido, foi adicionado

o fluoreto de metal pesado. Essa metodologia permitiu manter a razão molar de $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ fixa de 3/2 em todas as amostras. A Tabela 1 indica a razão molar de cada componente utilizado nas amostras produzidas, utilizando o fluoreto de chumbo. A composição das amostras nesse sistema não dopado podem ser representada por:

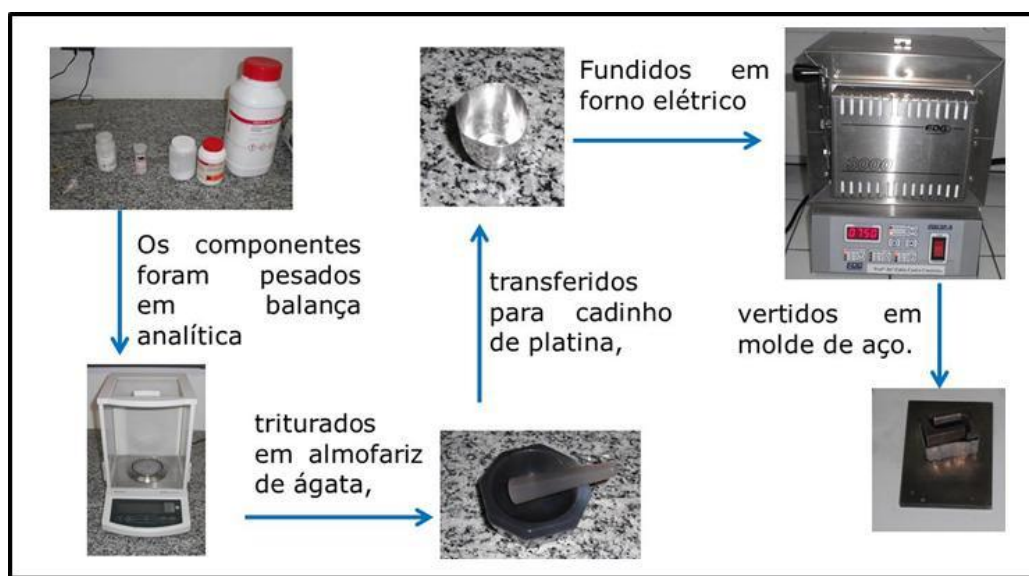
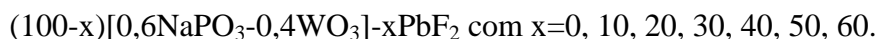


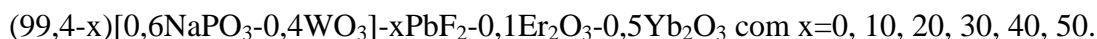
Figura 18 – Esquema de preparação das amostras vítreas $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$.

Fonte: Do autor.

Com a adição de fluoreto de metal pesado ao vidro, então triturado, foi possível reduzir a temperatura de fusão da mistura. Esta temperatura foi tanto menor quanto maior a quantidade de fluoreto, sendo que na amostra com 10% (em mol) de PbF_2 a temperatura foi de 900°C e a amostra com 60% de PbF_2 fundiu a 840°C . Com isso, optou-se por preparar as amostras de 10% e 20% a 900°C e as amostras com 30%, 40%, 50% e 60% a 850°C .

5.1.3 Dopagem das amostras

Depois de obter as amostras vítreas, as mesmas foram co-dopadas com Itérbio e Érbio, na forma de óxidos (Yb_2O_3 e Er_2O_3) respectivamente. As quantidades utilizadas neste processo, em mol, foram 1,0% e Itérbio e 0,2% e Érbio, sendo acrescentados para tal quantidade, 0,5% de Yb_2O_3 e 0,1% de Er_2O_3 . A composição das amostras nesse sistema codopado podem ser representada por:



No caso das amostras dopadas com Eu^{3+} , a dopagem em íons Eu^{3+} foi de 0,2% em mol sendo para tanto incorporado Eu_2O_3 na quantidade de 0,1% em mol. A composição das amostras nesse sistema codopado podem ser representada por:

$(99,9-x)[0,6\text{NaPO}_3-0,4\text{WO}_3]-x\text{PbF}_2-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com $x=0, 10, 20, 30, 40$.

Finalmente, as amostras preparadas para caracterizações posteriores foram produzidas fundindo-se todos os componentes em cadinho de platina. A temperatura utilizada neste processo foi a mesma utilizada na segunda fase da produção das amostras da forma descrita anteriormente, isto é, depois de acrescentar o fluoreto de chumbo na amostra triturada. O cadinho com os componentes de partida foi tampado, com uma tampa de porcelana, antes de ser levado ao forno, a fim de evitar a perda de fluoreto de chumbo por sublimação.

Tabela 1 – Composições dos vidros $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$ produzidos e aspectos visuais.

Amostra	NaPO_3 % em mol	WO_3 % em mol	PbF_2 % em mol	Yb_2O_3 % em mol	Er_2O_3 % em mol	Eu_2O_3 % em mol	Aspecto visual
NaW0PbErYb	59,64	39,76	0,0	0,5	0,1	0	Vítreo
NaW10PbErYb	53,64	35,76	10,0	0,5	0,1	0	Vítreo
NaW20PbErYb	47,64	31,76	20,0	0,5	0,1	0	Vítreo
NaW30PbErYb	41,64	27,76	30,0	0,5	0,1	0	Vítreo
NaW40PbErYb	35,64	23,76	40,0	0,5	0,1	0	Vítreo
NaW50PbErYb	29,64	19,76	50,0	0,5	0,1	0	Vítreo
NaW60PbErYb	23,64	15,76	60,0	0,5	0,1	0	Não vítreo
NaW60Pb	24,00	16,00	60,0	0	0	0	Vítreo
NaW70Pb	18,00	12,00	70,0	0	0	0	Não vítreo
NaW0PbEu	59,94	39,96	0	0	0	0,1	Vítreo
NaW10PbEu	53,94	35,96	10	0	0	0,1	Vítreo
NaW20PbEu	47,94	31,96	20	0	0	0,1	Vítreo
NaW30PbEu	41,94	27,96	30	0	0	0,1	Vítreo
NaW40PbEu	35,94	23,96	40	0	0	0,1	Vítreo
NaW50PbEu	29,94	19,96	50	0	0	0,1	Não vítreo

Fonte: Do autor

O tempo de fusão, utilizado para todas as amostras foi de 10 minutos. Este tempo, reduzido, foi mantido em função da perda de fluoreto de chumbo. Um tempo de fusão maior, resultaria em uma perda maior deste fluoreto.

Depois desse tempo de fusão, a amostra foi vertida em molde de aço inoxidável, com exceção da composição com 0% de fluoreto de chumbo. Esta amostra foi resfriada lentamente, com uma taxa de resfriamento de 1 °C por minuto, até a temperatura de 600 °C e mantida nessa temperatura por 4 horas. Em seguida, continuou seu resfriamento, novamente com uma taxa de 1 °C por minuto, até a temperatura ambiente. Este procedimento foi adotado com a intenção de se obter uma amostra mais transparente.

5.1.4 Cristalização das amostras

Testes de cristalização foram realizados nas amostras NW40PbErYb, NW50PbErYb e NW60Pb por ser as amostras com maior concentração de fluoreto de chumbo. Após análise da curva DSC apresentada na figura 21 para determinação das temperaturas de início de cristalização T_x para cada amostra, foram realizados dois tratamentos térmicos em temperaturas distintas com o intuito de precipitar preferencialmente as diferentes fases cristalinas correspondentes à cada pico de cristalização. As condições de tratamento térmico para cada amostra estão descritas à seguir:

NW40PbErYb: 350°C por 30 minutos

520°C por 4 horas

NW50PbErYb: 300°C por 2 horas

390°C por 4 horas

NW60Pb: 225°C por 1 hora

300°C por 4 horas

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

As medidas de análise térmica por DSC dos vidros preparados foram realizadas no laboratório de Espectrofotometria e Cromatografia Ambiental do ICT, UNIFAL, campus de Poços de Caldas. Foi utilizado um equipamento da marca NETZSCH, modelo DSC 2000 F3 Maia. As medidas foram realizadas nas amostras na forma de pó em cadinhos de alumínio selados entre 150°C e 590°C com taxa de aquecimento de 10°C/min sob fluxo de nitrogênio de 50mL/min. Para o estudo de cristalização, foram ainda realizadas medidas nas amostras

NW40PbErYb, NW50PbErYb e NW60Pb na forma de monólito nas mesmas condições de medida descritas anteriormente para comparação com as medidas realizadas na forma de pó.

5.3 ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL

Os ensaios de absorção na região do UV-visível foram realizados em um equipamento marca HACH, modelo DR 3900, instalado no laboratório do ICT - UNIFAL, campus de Poços de Caldas. As amostras foram introduzidas no equipamento na forma de monólito, com as faces planas e polidas. As amostras, após polidas apresentaram espessuras diferentes, conforme indica a tabela 2.

Tabela 2 – Espessura das amostras usadas para realizar o ensaio de Absorção UV-visível.

Amostra (% de fluoreto de chumbo)	Espessura da amostra (mm)
0	2,10
10	1,27
30	1,70
40	1,71
50	1,73

Fonte: Do autor

Foi realizada uma varredura de 320 a 1100 nm, com passo de 1nm por segundo. Os espectros obtidos em absorbância foram tratados para apresentação da transparência das amostras em coeficiente de absorção para possível comparação entre os vidros. Para tanto, o uso da lei de Beer-Lambert permite calcular o coeficiente de absorção dividindo a absorbância obtida pela espessura das amostras vítreas conforme equação abaixo:

$$A = \alpha \cdot L \cdot C \quad (3)$$

sendo A a absorbância, L a espessura em mm e C a concentração das espécies absorvedoras. No caso de medidas de absorção em vidros, a concentração é geralmente considerada como sendo igual a 1 para todas as amostras.

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas de microscopia Raman foram realizadas nas amostras vítreas maciças no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP-Araraquara sob coordenação da Dra. Silvia Santagneli, utilizando um equipamento LabRam Jobin-Yvon-Horiba operando com laser He-Ne em 632,8nm, na região de 150 a 1200 cm^{-1} .

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difratometria de raios X de pó foram realizadas em um difratometro Rigaku Ultima IV instalado no Laboratório de Cristalografia da Universidade Federal de Alfenas. As medidas foram realizadas utilizando um comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), medida de varredura contínua, fenda de 10 mm, com passo de $0,02^\circ$ em 2θ . Para as medidas foi usada uma voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

5.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

As medidas de fotoluminescência foram realizadas na Universidade de Franca – UNIFRAN utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog 3 da Horiba Jobin Yvon. A fonte de excitação foi uma lâmpada contínua de 450W para obtenção dos espectros de excitação e emissão, e lâmpada pulsada de Xe de 20W para medidas de tempo de vida. O detector na região do visível é uma fotomultiplicadora operando entre 200nm e 850nm. O detector na região do infravermelho é uma fotomultiplicadora InGaAs operando entre 900nm e 1700nm Hamamatsu H10330-75. A tabela 3 resume as condições experimentais das medidas feitas.

Tabela 3 – Condições experimentais das medidas de fotoluminescência realizadas.

	Espectros de excitação			
	$\lambda_{\text{excitação}}$ (nm)	$\lambda_{\text{emissão}}$ (nm)	Passo (nm)	Tempo (s)
Eu^{3+}	250-580	610	1	0,2
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	250-1000	1534	1	0,2
	Espectros de emissão			
Eu^{3+}	393	500-750	0,3	0,2
$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	378	400-800	0,5	0,2
	378	900-1700	0,5	0,2
	973	1350-1700	0,5	0,2

Fonte: Do autor

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 VIDROS OBTIDOS

Os materiais obtidos permitiram determinar o domínio vítreo do sistema pseudo-binário $(100-x)[0,6\text{NaPO}_3-0,4\text{WO}_3]-x\text{PbF}_2$ com formação vítrea entre $x=0$ e $x=60$, confirmando a eficiência da matriz fosfato de tungstênio em incorporar grandes quantidades de fluoreto de chumbo, sem perda da capacidade de formação vítrea. A natureza vítrea das amostras obtidas foi primeiramente detectada pelo aspecto visual (transparência e brilho). Para as amostras codopadas com Er/Yb, o domínio vítreo foi ligeiramente menor visto que a amostra NW60PbErYb apresentou aparência cristalina enquanto que a amostra NW60Pb foi vítrea (Figura 19). Esse resultado está de acordo com o caráter de agente nucleante dos sais de terras raras. Além disso, foi possível perceber uma maior transparência das amostras com maior quantidade de PbF_2 . De acordo com a Figura 19, é possível perceber que as amostras se tornam transparentes no visível, com quantidade de fluoreto acima de 20 % (em mol). Outra característica experimental observada foi a diminuição da viscosidade da massa fundida e do ponto de fusão, com aumento da concentração de PbF_2 . Essas características sugerem que houve incorporação efetiva do fluoreto de chumbo na rede vítrea e baixa perda por sublimação ou evaporação.

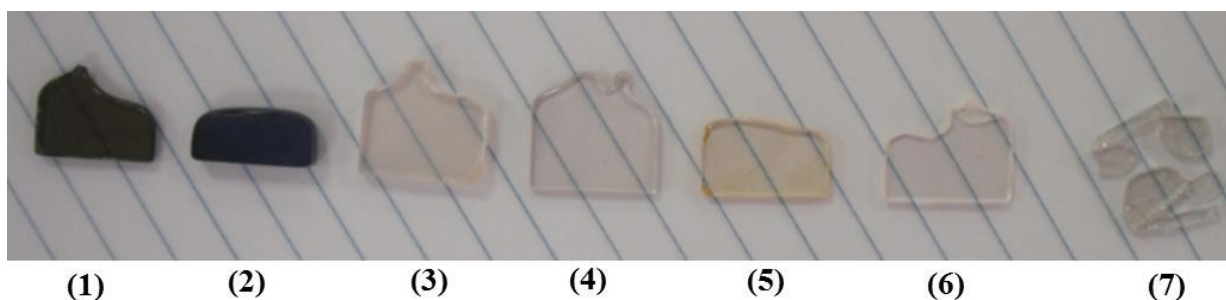


Figura 19 – Amostras vítreas $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ obtidas, variando a concentração de PbF_2 . Amostra (1) NaW0PbErYb – (2) NaW10PbErYb – (3) NaW20PbErYb – (4) NaW30PbErYb – (5) NaW40PbErYb – (6) NaW50PbErYb – (7) NaW60Pb

Fonte: Do autor

As amostras NaW0PbErYb e NaW10PbErYb , com 0 e 10% em mol de fluoreto de chumbo, respectivamente, apresentaram coloração azul escuro. Esta coloração escura é atribuída à presença de W^{4+} e W^{5+} reduzido. Trabalhos anteriores sugerem que a redução do tungstênio durante o processo de fusão é resultante da perda de oxigênio na forma de O_2 , com consequente redução do W^{6+} , para manter a neutralidade elétrica. Entretanto, a perda de

oxigênio e o deslocamento do equilíbrio redox para espécies reduzidas dependem fortemente da temperatura de fusão, assim como da viscosidade da massa fundida. Portanto, sugere-se que essa redução é desprezível nas amostras com maior quantidade de fluoreto devido às baixas temperaturas de fusão e baixa viscosidade do vidro na temperatura de fusão.

A observação experimental da diminuição do ponto de fusão e da viscosidade com aumento da concentração de PbF_2 são dados importantes no estudo da influência do fluoreto na matriz fosfato de tungstênio. De fato, esse comportamento sugere uma diminuição da conectividade da rede vítrea relacionada com o caráter modificador do flúor que pode romper ligações de ponte P-O-P para formar ligações terminais P-F. Essas observações sugerem a efetiva incorporação do fluoreto de chumbo na rede covalente formadora de vidro do sistema de fosfato de chumbo.

6.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS OBTIDAS POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 20 apresenta os resultados para a espectroscopia Raman das amostras vítreas obtidas em conjunto com as referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 . Os espectros Raman foram obtidos nos vidros do sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ não dopados. De fato, a medida de espalhamento Raman é realizada por excitação laser em 633nm. Em amostras dopadas com Er^{3+} , essa excitação promove absorção pelo nível eletrônico $^4\text{F}_{9/2}$ com subseqüentes processos de luminescência por relaxação desse nível. Esses processos luminescentes são, por natureza, muito mais intensos do que a emissão Raman, impedindo a aquisição da emissão Raman usando excitação no vermelho.

Os espectros obtidos foram analisados com o intuito de obter informações de evolução estrutural da rede vítrea em função da composição e especificamente em função da incorporação de PbF_2 . O princípio de análise de espectros Raman de materiais vítreos é geralmente baseado na comparação das bandas observadas com bandas Raman de referências cristalinas de estrutura conhecida. Por essa razão, estão apresentados na Figura 20 os espectros Raman das referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 . O espectro Raman do fluorofosfato de sódio $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ é dominado por uma intensa banda Raman centrada em 1024cm^{-1} característica das vibrações de alongação simétrica das ligações P-O terminais no tetraedro PO_3F^{2-} . As bandas observadas em 1165cm^{-1} e 688cm^{-1} no metafosfato de sódio NaPO_3 são características das vibrações de alongação simétrica das ligações P-O terminais em tetraedros metafosfato Q^2 e das ligações de ponte P-O-P entre os tetraedros Q^2 . A terminologia Q^n representa um tetraedro fosfato PO_4 possuindo n oxigênio em ponte com

outro fósforo e 4-n oxigênios terminais (P=O ou P-O⁻). No caso do espectro de WO₃, as bandas observadas em 810cm⁻¹ e 720cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de alongação antissimétrica e simétrica das ligações W-O-W entre os octaedros WO₆. As bandas de baixa frequência em 270cm⁻¹ e 330cm⁻¹ são características dos modos de deformação dos octaedros WO₆. Finalmente, as bandas observadas em 930cm⁻¹ e 810cm⁻¹ no Na₂WO₄ são referentes às vibrações de alongação antissimétrica e simétrica das ligações W-O terminais (W=O ou W-O⁻) [31-32].

No caso das amostras vítreas, as bandas Raman são alargadas em relação aos materiais cristalinos devido à ausência de simetria, presença de diferentes sítios e ambientes químicos para cada elemento e ligação constituinte da rede vítrea. Mesmo assim, um estudo detalhado da evolução dos sinais Raman em função da composição permite obter diversas informações estruturais. Primeiramente, as bandas Raman em 1165cm⁻¹ e 688cm⁻¹ presentes no NaPO₃ não são observadas nos espectros das amostras vítreas. Portanto, pode-se concluir que não existem unidades tetraédricas metafosfato Q² nas amostras vítreas, provando a incorporação do intermediário WO₃ e modificador PbF₂ na rede fosfato, resultando na ruptura das ligações P-O-P com possível formação de ligações de tipo P-O-W e P-F. Essa hipótese está de acordo com a quantidade relativa de NaPO₃ e WO₃ que foi mantida constante para todas as amostras com razão molar 3P/2W. Essa razão molar justifica a necessidade de quebra das ligações P-O-P para inserção dos átomos de tungstênio na rede covalente. As bandas observadas 290cm⁻¹ e 380cm⁻¹ para todas as amostras (identificadas como 1 na Figura 20) podem ser atribuídas às vibrações de deformação dos octaedros WO₆, identificando a geometria dos átomos de tungstênio na rede vítrea como sendo octaédrica. O aumento da intensidade da banda em 380cm⁻¹ assim como a diminuição da largura dessa banda com aumento da concentração de PbF₂ sugere ainda um aumento da simetria dos octaedros com incorporação de PbF₂, podendo ser correlacionada com a quebra de ligações W-O-W responsáveis pela conexão dos octaedros WO₆. O aumento da concentração de PbF₂ resulta ainda na aparição de uma banda fraca centrada em torno de 1020cm⁻¹ (identificada como 2) e que, por comparação com a referência cristalina, pode ser atribuída às unidades tetraédricas PO₃F²⁻, confirmando a hipótese de incorporação dos íons fluoretos na rede fosfato com formação de ligações terminais P-F e consequente despolimerização da rede covalente. A banda centrada em torno de 840cm⁻¹ (identificada como 3) e descrita anteriormente na literatura como sendo devida às ligações de ponte W-O-W [31] desaparece progressivamente com o aumento da concentração de fluoreto, sugerindo novamente a quebra dessas ligações W-O-W. Uma possível interpretação dessa quebra é a formação de ligações W-F terminais que

desconectam as unidades iniciais WO_6 [31].

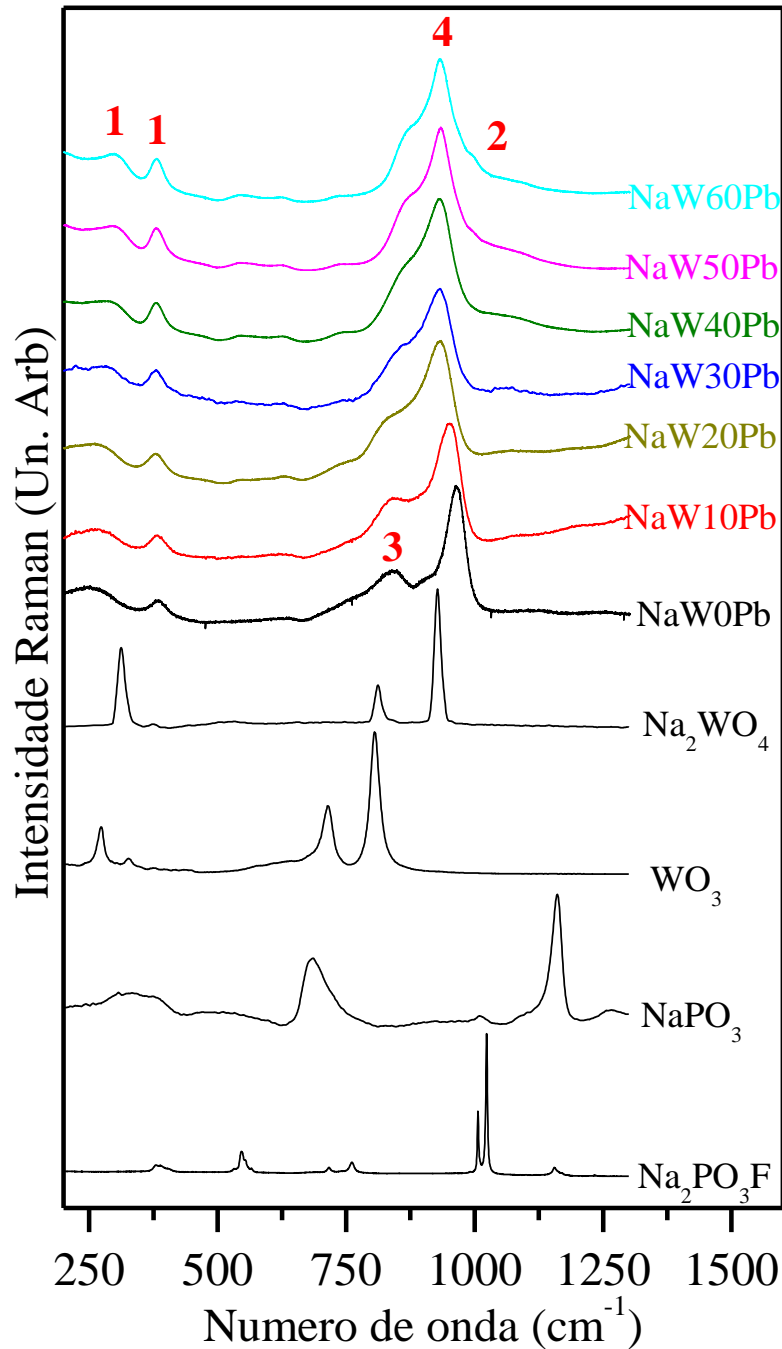


Figura 20 – Espectros Raman das amostras vítreas no sistema ternário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ e das referências cristalinas $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$, NaPO_3 , WO_3 e Na_2WO_4 .

Fonte: Do autor

Finalmente, a banda principal de maior intensidade sofre um deslocamento de 970cm^{-1} para 930cm^{-1} com a incorporação progressiva de PbF_2 . Essa banda é devida às vibrações das ligações terminais W-O das unidades octaédricas WO_6 . Esse deslocamento sugere uma variação do ambiente químico ao redor dessas ligações terminais.

Como a frequência de vibração de uma ligação é inversamente proporcional à sua massa reduzida, esse deslocamento aponta um aumento da massa reduzida ao redor da ligação. Essa observação está de acordo com a possível formação de ligações terminais W-F assim como possível presença de íons chumbo Pb^{2+} ao redor dos octaedros WO_6 para compensar a carga negativa das ligações terminais W-O.

As interpretações dos espectros Raman dos vidros foram conclusivas para apontar a ruptura da rede covalente de fosfato de tungstênio com quebra das ligações de ponte como P-O-P, P-O-W, W-O-W e formação de ligações terminais P-F e W-F. Essa despolimerização sugerida pela análise Raman corrobora as observações experimentais, como diminuição da viscosidade e diminuição da temperatura de transição vítrea.

Finalmente, vale ressaltar que a intensidade máxima do espectro Raman de um material é geralmente relacionada à energia de fônons principal da estrutura considerada. O deslocamento desse máximo para menores energias significa uma diminuição da energia de fônons média da rede vítrea, sendo um fator importante para os dados de luminescência, já que energias de fônons menores resultam geralmente em maiores eficiências de luminescências de íons terras raras. Esse comportamento pode ser explicado pela menor probabilidade de ocorrência de relaxações eletrônicas não radiativas.

6.3 ANÁLISE TÉRMICA

A Figura 21 apresenta as curvas DSC das amostras codopadas com Er/Yb no sistema ternário $NaPO_3-WO_3-PbF_2$ em estudo assim como a amostra não dopada NW60Pb. A tabela 4 mostra as temperaturas características assim como o parâmetro de estabilidade térmica frente à devitrificação T_x-T_g . A análise das curvas obtidas é de grande importância para avaliação da estabilidade térmica dos vidros assim como para a obtenção de parâmetros estruturais em função da composição.

A primeira observação de fundamental importância através das curvas DSC dos vidros está relacionada com a diminuição da temperatura de transição vítrea com o aumento da quantidade de PbF_2 . Além disso, a variação de T_g é praticamente linear em relação ao aumento da concentração de PbF_2 , sugerindo que ocorram mudanças estruturais contínuas na rede vítrea de fosfato de tungstênio e incorporação efetiva do fluoreto de chumbo nas cadeias tridimensionais formadas pelo fosfato de tungstênio, anteriormente reportado na literatura. A diminuição do valor de temperatura de transição vítrea sugere um comportamento de modificador de rede vítrea do fluoreto de chumbo resultando em rupturas de ligações de ponte

P-O-P ou P-O-W ou W-O-W com formação de ligações terminais de tipo P-F ou W-F, conforme observado na espectroscopia Raman. Esse comportamento é esperado devido ao caráter iônico do PbF_2 e capacidade do flúor de formar apenas uma ligação covalente terminal. Essa modificação de rede resulta em menor conectividade covalente com consequente diminuição da viscosidade e da temperatura de transição vítrea, assim como uma diminuição de estabilidade térmica frente à devitrificação. Esse modelo está de acordo com as menores temperaturas de fusão e menores viscosidades observadas experimentalmente durante o processo de síntese, e foi avaliado mais detalhadamente com caracterização estrutural por espectroscopia Raman.

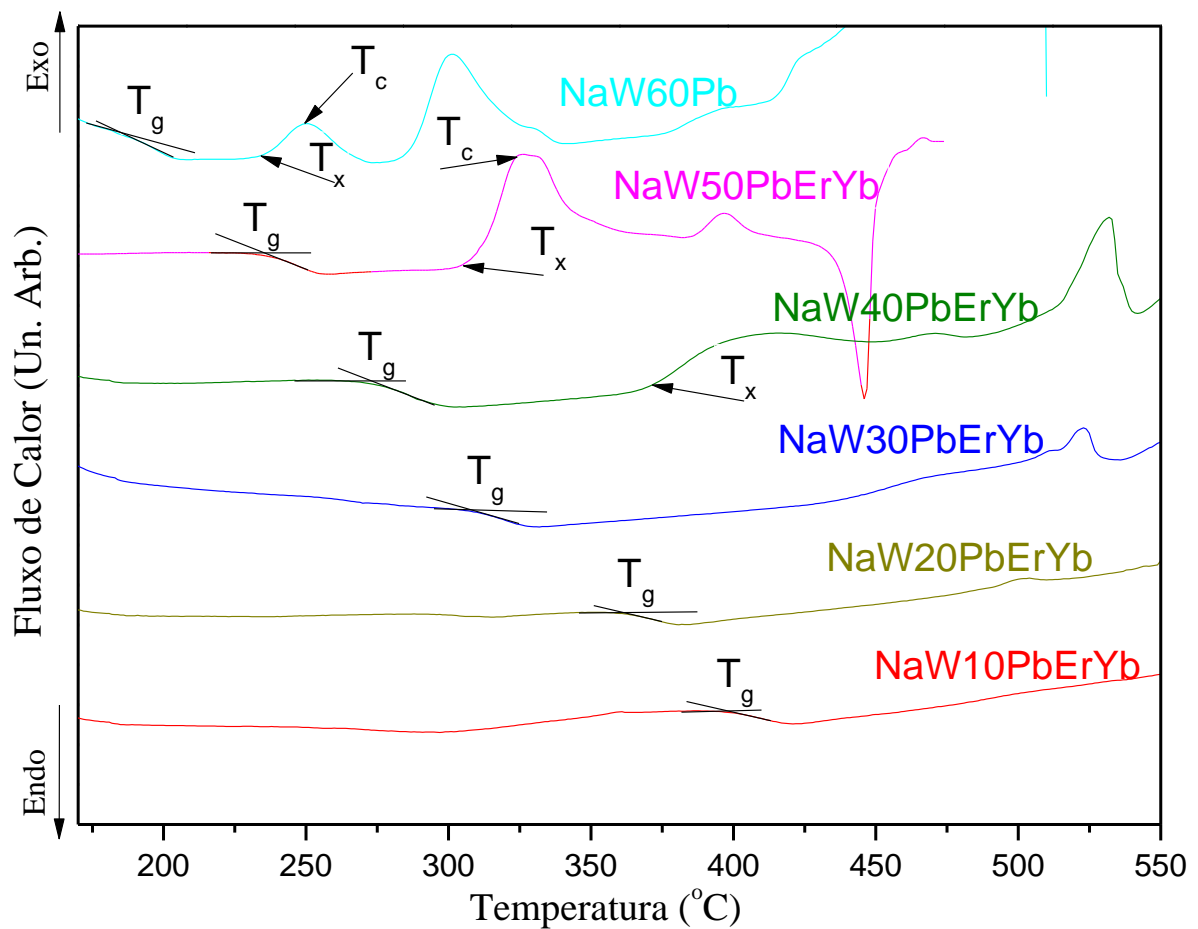


Figura 21 – Curvas DSC das amostras no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$.

Fonte: Do autor

Tabela 4 – Composição do vidro e temperaturas características obtidas por DSC.

Amostra	T_g [° C]	T_x [° C]	T_c [° C]	T_x - T_g
NaW10PbErYb	397	**	**	**
NaW20PbErYb	358	493	501	135
NaW30PbErYb	306	443	474	137
NaW40PbErYb	270	371	413	101
NaW50PbErYb	237	312	325	75
NaW60Pb	189	235	250	46

** Não houve cristalização da amostra até a temperatura final do ensaio.

Fonte: Do autor

Outro aspecto de análise importante está relacionado com os eventos exotérmicos observados após a transição vítrea e atribuídos à precipitação de fases cristalinas a partir da matriz vítrea precursora. Como descrito anteriormente, os eventos de cristalização são deslocados para menores temperaturas com o aumento da concentração de PbF₂, sugerindo uma maior capacidade da rede vítrea em se reorganizar para precipitação de fases cristalinas devido à menor conectividade e menor viscosidade do material. Além disso, a presença de flúor na rede vítrea pode favorecer a formação de fases cristalinas contendo flúor como fluofosfatos, oxifluoretos ou fluoretos. Novamente, esse resultado pode ser entendido pelo caráter modificador do PbF₂ com formação de ligações terminais e ruptura da rede tridimensional inicial. Por exemplo, a amostra NaW10PbErYb não apresenta cristalização no intervalo de temperatura considerado, confirmando a alta conectividade e estabilidade térmica das amostras com baixa concentração de PbF₂.

Além disso, as amostras contendo 40%, 50% e 60% de PbF₂ apresentam mais de um pico de cristalização correspondente à precipitação de mais de uma fase cristalina a partir da matriz vítrea inicial. Esse fenômeno é possível devido a processos de separação de fases cristalinas com formação intermediária de vitrocerâmicas até a cristalização completa da composição vítrea considerada. A posição da temperatura correspondente aos picos de cristalização nas curvas DSC das amostras NaW30PbErYb e NaW40PbErYb permite ainda sugerir que o pico observado em torno de 525°C corresponde à precipitação da mesma fase cristalina nas duas amostras. Entretanto, a amostra NaW40PbErYb apresenta um outro pico, em temperatura menor, em torno de 390°C, presente também na amostra NaW50PbErYb. Nesse caso, pode-se sugerir novamente a precipitação da mesma fase cristalina. Da mesma maneira, a amostra NaW50PbErYb apresenta um pico em menor temperatura em torno de

325°C. A assimetria desse pico de cristalização sugere a precipitação sucessiva de no mínimo duas fases nessa faixa de temperatura, com a fusão de uma dessas duas fases observada na curva DSC em 430°C. Finalmente, a amostra NaW60Pb apresenta esse mesmo pico deslocado para menores temperaturas (em torno de 300°C), mas novamente um pico de cristalização, em menores temperaturas em torno de 250°C. Essas observações evidentes de separação de fases são promissoras, pois são desejadas para obtenção de vitrocerâmicas contendo fases cristalinas manométricas desejadas de fluoretos ou oxifluoretos para aplicação como materiais luminescentes. As fases cristalinas precipitadas em cada amostra serão identificadas por difração de raios X após tratamentos térmicos adequados nas respectivas temperaturas de cristalização e os resultados apresentado na seção 6.5.

6.4 ABSORÇÃO NO UV-VISÍVEL

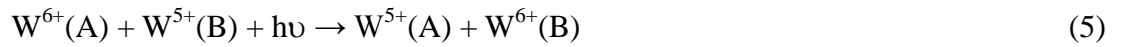
A Figura 22 apresenta os espectros de absorção no UV-Visível entre 300nm e 1100nm das amostras vítreas no sistema ternário NaPO₃-WO₃-PbF₂ codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺. Todos os espectros estão apresentados em coeficiente de absorção em função do comprimento de onda porque foram normalizados pela espessura conforme a lei de Beer-Lambert, conforme equação (4):

$$A = \alpha.l.c \quad (4)$$

onde A representa a absorbância total da amostra, α o coeficiente de absorção, l o caminho óptico (espessura) e c a concentração. No caso de vidros onde a absorbância é devido à matriz em geral e não à presença de centros absorvedores específicos, a concentração é considerada tendo valor de 1 para todas as amostras. Nesse caso, o coeficiente de absorção pode ser determinado dividindo a absorbância pela espessura.

Primeiramente, pode-se observar que as amostras NaW0PbErYb e NaW10PbErYb apresentam uma absorção maior que as demais amostras entre 500nm e 1000nm, e com uma intensa banda de absorção centrada em torno de 450nm. Essa absorção é condizente com a cor escura das amostras observada experimentalmente e é atribuída à presença de espécies de tungstênio reduzidas W⁵⁺ e/ou W⁴⁺. A banda de absorção em 450nm é conhecida em materiais contendo tungstênio e devida às transições internas d-d dos íons W⁵⁺ de configuração eletrônica d¹. A absorção larga entre 500nm e 1000nm pode ser atribuída às transições eletrônicas devidas às transferências de carga entre espécies oxidadas e espécies reduzidas,

conforme mostra a equação (3):



As demais amostras com maior concentração de fluoreto de chumbo apresentam uma boa transparência no visível e no infravermelho próximo, conforme já esperado após observação visual (ver Figura 19), sugerindo que os fenômenos de redução dos íons tungstênio W^{6+} são desprezíveis nessas composições.

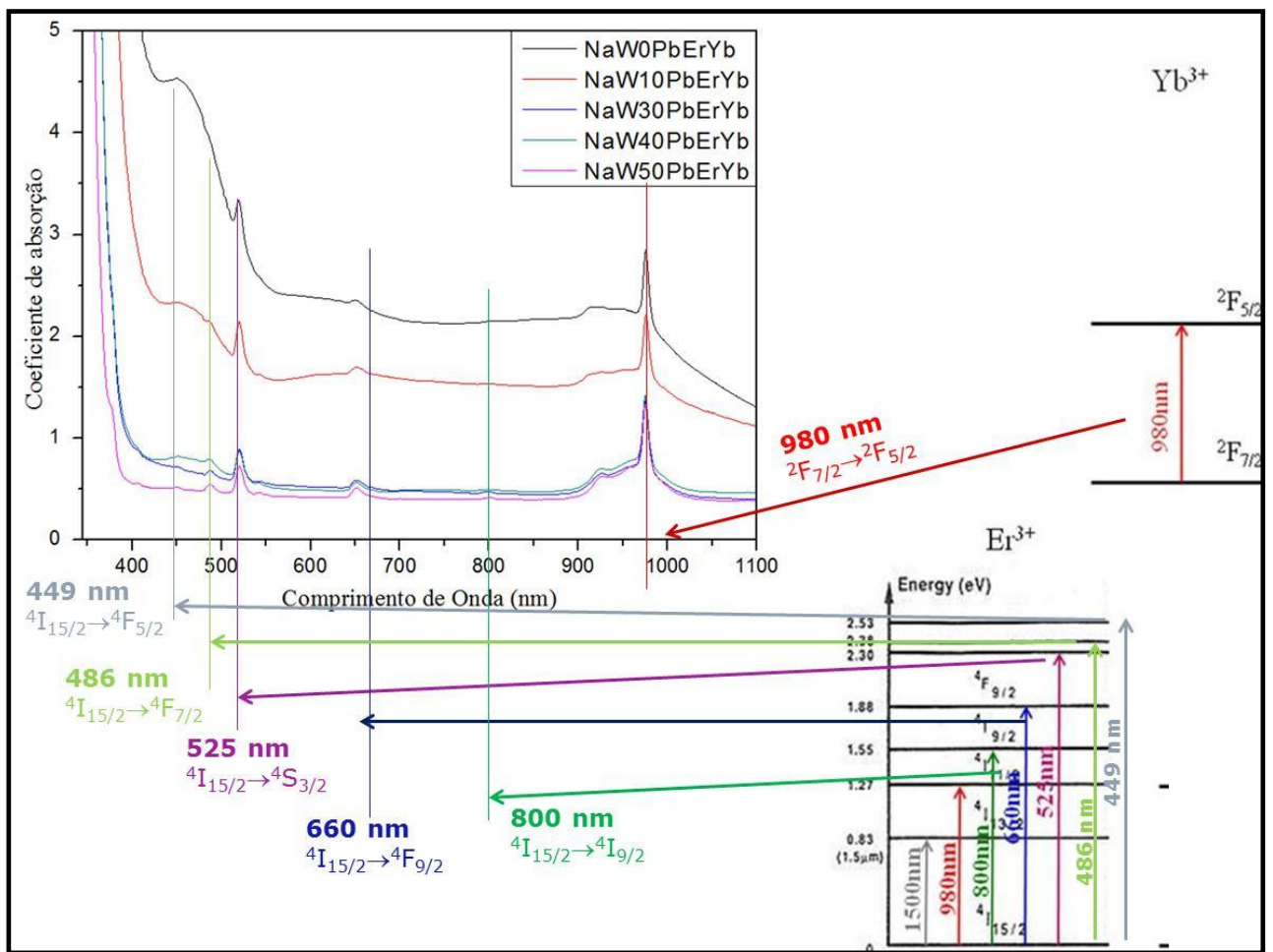


Figura 22 – Espectros de absorção UV-Visível das amostras codopadas com Er^{3+}/Yb^{3+} no sistema $NaPO_3-WO_3-PbF_2$, com referentes níveis de energia dos íons.

Fonte: Do autor

Além disso, pode-se observar um deslocamento do limite de transparência para menores comprimentos de onda com o aumento da concentração de PbF_2 conforme apresentado na Figura 23. Vale lembrar que o limite de transparência de vidros na região do

UV e no visível conhecido como “cut-off” está relacionado com a absorção da radiação eletromagnética para promover transições eletrônicas entre a banda de valência e banda de condução do material. Essa posição em comprimentos de onda depende da diferença de energia entre as duas bandas conhecido como “band-gap” óptico. Esses valores de band-gap estão de acordo com o caráter isolante das amostras vítreas preparadas. O aumento do valor de band-gap com o aumento da concentração de PbF_2 confirma o aumento do caráter iônico dos materiais em estudo, já que a adição de modificadores iônicos em matrizes vítreas covalentes costuma resultar na formação de orbitais moleculares ligantes de menor energia e orbitais moleculares antiligantes de maior energia com consequente aumento do ΔE entre a HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

Finalmente, são observadas bandas de absorção estreitas e pouco intensas entre 500nm e 1100nm. Essas bandas de absorção são características das transições eletrônicas intra configuracionais f-f dos íons terras raras Er^{3+} e Yb^{3+} . A baixa intensidade dessas absorções pode ser explicada pelo fato de serem transições proibidas por Laporte conforme regras bem estabelecidas de espectroscopia ($\Delta L \neq 0$). Cada banda de absorção pode ser relacionada com transições eletrônicas específicas entre níveis de energia de orbitais f conforme mostrado nas Figuras 22 e 24.

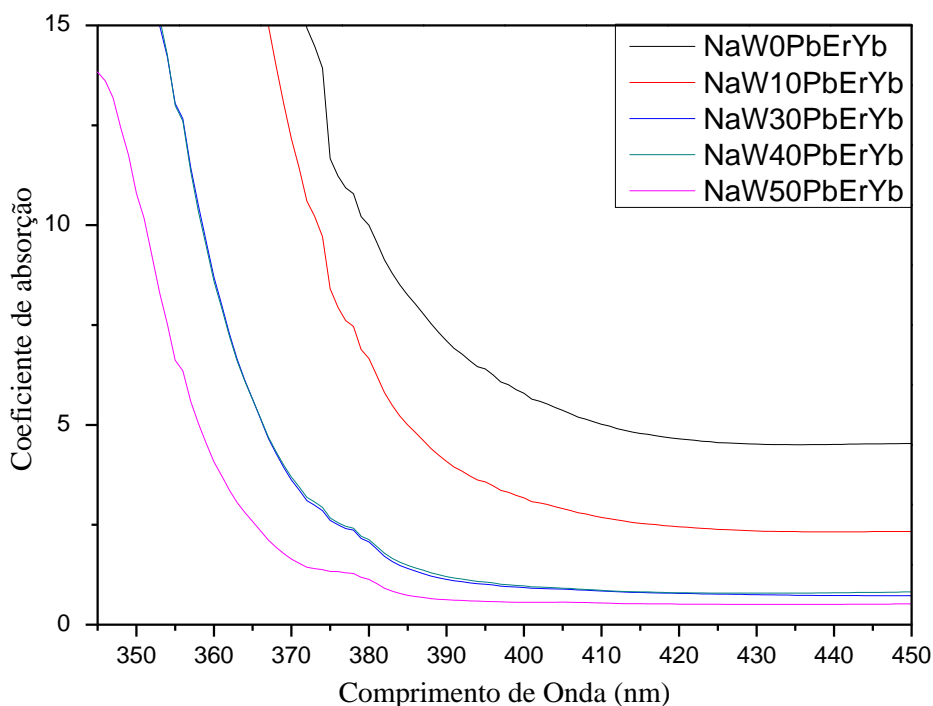


Figura 23 – Espectros de absorção UV-Visível entre 345nm e 450nm das amostras no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Fonte: Do autor

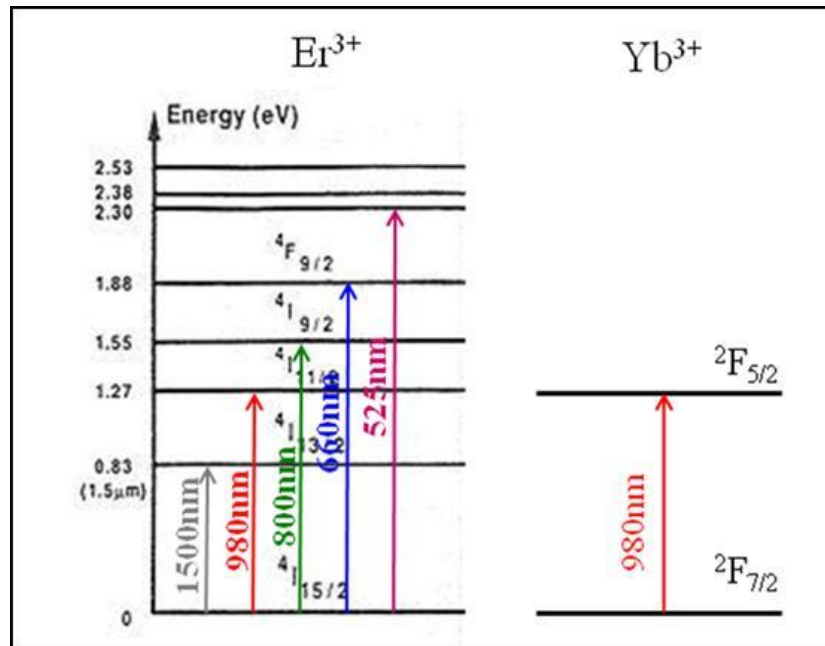


Figura 24 – Níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} com respectivas transições eletrônicas responsáveis das bandas de absorção observadas.

Fonte: Adaptado de: AQUINO, F. T., 208p, 2013

A banda de absorção centrada em 980nm é devida à transição eletrônica ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ do Yb^{3+} na matriz vítrea. Como o Yb^{3+} apresenta apenas um nível eletrônico excitado resultante de transições internas f-f, essa banda é a única devida ao íon itérbio trivalente. Cabe ressaltar que o Er^{3+} apresenta também uma absorção nesse mesmo comprimento de onda devido à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. Entretanto, a seção de choque dessa transição é relativamente baixa em comparação com a transição ocorrendo no Yb^{3+} e tem pouca contribuição na banda experimental observada. Os espectros de absorção dos vidros apresentam ainda bandas de absorção centradas em 800nm e atribuídas à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ do Er^{3+} , em 660nm atribuída à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$ do Er^{3+} e em 525nm atribuída à transição ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$. Nas amostras NW30PbErYb, NW40PbErYb e NW50PbErYb que apresentam maior transparência no UV, é possível ainda observar bandas de absorção fracas em 486nm e 449nm atribuídas às transições ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$ e ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}$. As demais transições eletrônicas devido às transições f-f internas do Er^{3+} do estado fundamental ${}^4I_{15/2}$, para os níveis excitados de maior energia, não são observadas experimentalmente por terem energias de transições superiores à energia de bandgap dos vidros. Portanto, elas não são observadas porque a matriz vítrea absorve totalmente esses comprimentos de onda na região do ultravioleta. Cabe ressaltar que a ressonância entre os níveis ${}^7F_{5/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ dos íons de Yb^{3+} e Er^{3+} é exatamente a razão do uso do Yb^{3+} como sensibilizador. De fato, o nível ${}^7F_{5/2}$ do Yb^{3+} possui alta seção de choque enquanto

o nível ${}^4I_{11/2}$ apresenta baixa seção de choque. A seção de choque está relacionada com a capacidade do nível eletrônico de absorver a radiação de excitação para promover inversão de população e emissão radiativa eficiente por relaxação radiativa. O mecanismo esperado é a absorção da radiação de excitação em 980nm pelo Yb^{3+} com subsequente transferência de energia para o íon Er^{3+} para popular eficientemente o nível ${}^4I_{11/2}$. Em seguida, o nível ${}^4I_{11/2}$ relaxa não radiativamente para o nível ${}^4I_{13/2}$, o qual promove a emissão desejada em $1,5\mu\text{m}$ pela relaxação radiativa até o nível ${}^4I_{15/2}$. Esse estudo de emissão do Er^{3+} em $1,5\mu\text{m}$ está detalhada na seção 6.6.

6.5 ESTUDO DE CRISTALIZAÇÃO DAS AMOSTRAS NaW40PbErYb , NaW50PbErYb e NaW60Pb .

Foi realizado um estudo de cristalização nas três amostras com maiores concentrações de PbF_2 . Esse estudo de cristalização teve como objetivo principal determinar a natureza das fases cristalinas correspondentes aos picos de cristalização observados nas curvas DSC. De fato, um dos objetivos do presente trabalho consiste na obtenção de vitrocerâmicas contendo fases cristalinas oxifluoretos ou fluoretos que possuem energias de fônons menores que a matriz vítrea original. A possível migração preferencial dos íons terras raras nessas fases cristalinas durante o processo de cristalização pode resultar em aumento de eficiência na luminescência desses íons conforme detalhada na introdução na seção 1.5. Foram estudadas as amostras mais concentradas em fluoreto de chumbo por serem as amostras mais propensas a apresentar precipitação de fases cristalinas oxifluoretos ou fluoretos.

Conforme observado na curva DSC da amostra NW40PbErYb apresentada na Figura 21, os eventos exotérmicos notados sob aquecimento podem ser atribuídas à eventos de cristalização na matriz vítrea. A curva DSC apresenta um ponto de inflexão da linha base em 350°C que pode estar relacionado com um início de cristalização, assim como um pico exotérmico em 520°C , podendo ser devido à precipitação de outra fase cristalina. Por essa razão, foram realizados dois ensaios de tratamento térmico: 350°C por 30min para precipitação da primeira fase, caso a variação de ponto de inflexão for devida à cristalização de uma fase e outro a 520°C por 4 horas para induzir a precipitação da fase observada nessa temperatura. A Figura 25 apresenta os resultados de difração de raios X obtidos das amostras tratadas assim como o difratograma padrão da fase cristalina $\text{Pb}_3\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

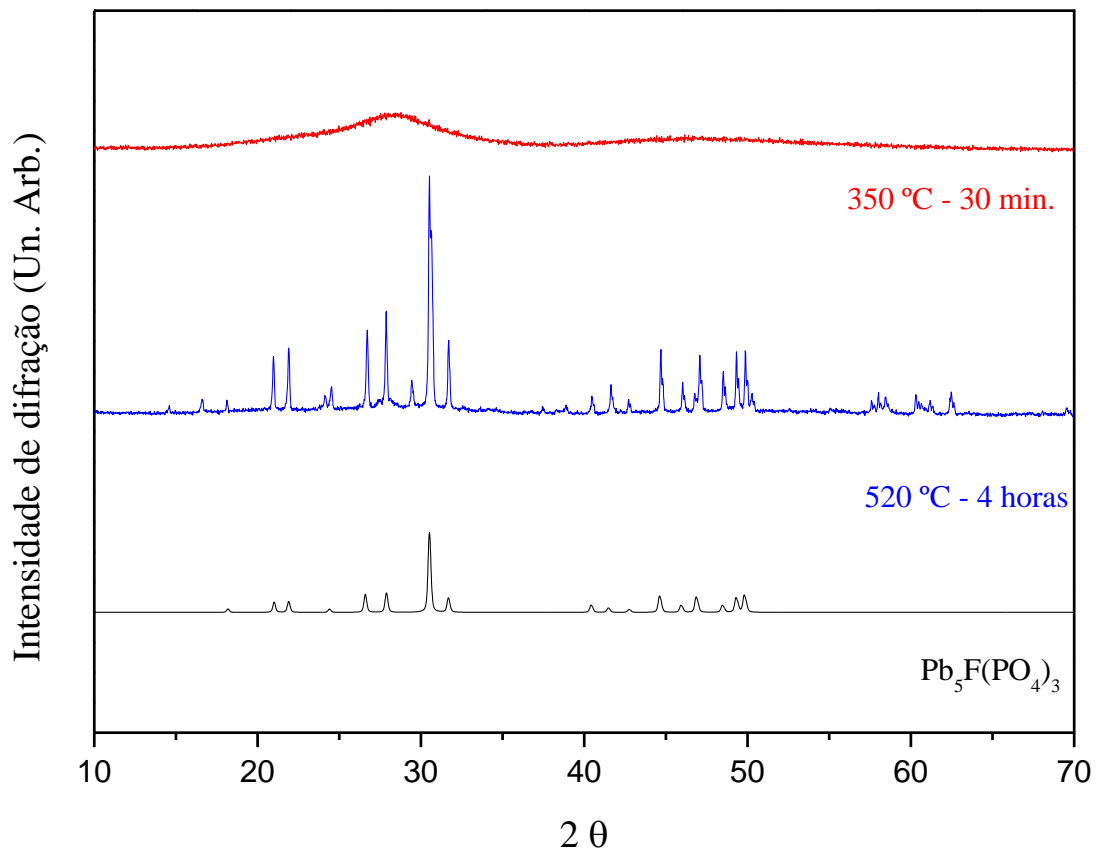


Figura 25– Difração de raios X da amostra NaW40PbErYb após tratamento térmico em 350°C durante 30 minutos e 520°C durante 4 horas e padrão de difração da referência cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

Fonte: Do autor.

A maior parte dos picos de difração presentes na amostra tratada em 520°C foi atribuída à fase cristalina de fluorofosfato de chumbo $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. A amostra também apresenta outros picos que não puderam ser identificados usando o programa Crystallographica Search Match. A amostra tratada em 350°C durante 30 minutos apresenta um caráter totalmente amorfo. Dessa maneira, pode-se concluir que a variação de linha base em 350°C não é devida à precipitação de fases cristalinas mas à alguma variação da capacidade calorífica do vidro no estado visco-elástico. O pico exotérmico em 520°C corresponde à precipitação da mesma fase cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Vale ainda destacar que a fase observada não apresenta interesses particulares para aplicação em óptica e obtenção de vitrocerâmicas transparentes, devido à alta energia de fônons causada pelas ligações P-O em fosfatos.

Um estudo similar foi realizado na amostra NW50PbErYb. A curva DSC dessa amostra apresentada na Figura 26 evidencia um evento exotérmico em 305°C com máximo em 326°C assim como outro evento exotérmico com máximo em 397°C. A princípio, esse

dois eventos podem ser atribuídos novamente à precipitação de duas fases cristalinas distintas. Por essa razão, foram novamente realizados dois ensaios de tratamento térmico: o primeiro em 300°C durante duas horas teve por intuito induzir a precipitação da primeira fase cristalina sem precipitação da segunda enquanto o segundo ensaio em 390°C durante 4 horas teve por intuito de favorecer a precipitação das duas fases cristalinas.

Os difratogramas das amostras tratadas estão apresentados na Figura 26 em conjunto com o padrão de difração da referência cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. A maior parte dos picos de difração presentes na amostra tratada em 390°C foi atribuída novamente à fase cristalina de fluorofosfato de chumbo $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Os demais picos (identificados na Figura 26 com *) não puderam ser identificados usando o programa Crystallographica Search Match. A amostra tratada em 300°C durante 2 horas apresenta ainda um caráter principalmente amorfo mas com o início de um pico de difração centrado em 30,6°. Esse pico pode ser atribuído ao pico de difração principal da mesma fase $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. Desta maneira, sugere-se que o primeiro evento exotérmico é devido à precipitação da fase de fluorofosfato de chumbo $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. O outro evento observado em 397°C de menor intensidade é atribuído à precipitação de outra fase cristalina desconhecida evidenciada pelos picos de difração destacados na Figura 26 com o símbolo *. Como a fase $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ possui composição diferente da matriz vítrea precursora (NW50PbErYb correspondente à composição nominal $\text{Na}_3\text{P}_3\text{W}_2\text{Pb}_5\text{F}_{10}\text{O}_{15}$ desconsiderando a dopagem), o primeiro evento de cristalização ocorre por separação de fase amorfa seguido de cristalização. Em outras palavras, se considerar que todos os átomos de chumbo e fósforo presentes na matriz vítrea precipitam na fase cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, a composição nominal da fase amorfa residual após cristalização teria a composição $\text{Na}_3\text{W}_2\text{F}_9\text{O}_3$. Portanto, o segundo pico de cristalização pode ser atribuído à precipitação de uma fase cristalina dessa composição ou contendo alguns desses íons. Sugere-se ainda que essa fase cristalina desconhecida (não reportada no banco de dados Crystallographica Search Match) seja responsável do evento de fusão observado em 433°C, visto que o mesmo evento não é observado na amostra NW40PbErYb e não pode ser devido à fusão da fase cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$.

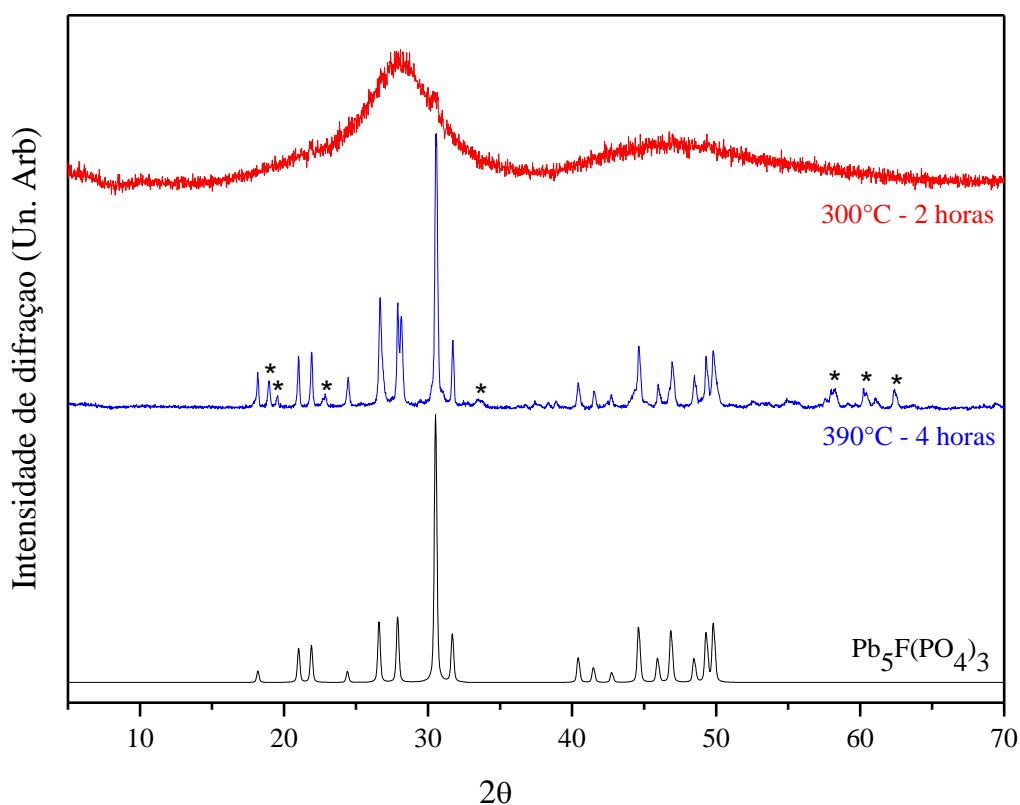


Figura 26 – Difração de raios X da amostra NaW50PbErYb após tratamento térmico em 300°C durante 2 horas e 390°C durante 4 horas.

Fonte: Do autor.

De qualquer maneira, como a amostra tratada a 300°C durante 2 horas apresenta o pico de difração característico da fase Pb₅F(PO₄)₃, pode-se concluir que essa fase é a primeira a precipitar no meio vítreo da amostra NaW50PbErYb. Novamente, esses resultados descartam a amostra NW50PbErYb como possível matriz vítrea para produção de vitrocerâmicas transparentes possibilitando aumentos de luminescência de íons terras raras, visto que a fase Pb₅F(PO₄)₃ apresenta alta energia de fônons.

Nesse sentido, a mesma investigação foi realizada na matriz não dopada NW60Pb para verificar as fases cristalinas responsáveis dos eventos exotérmicos observados na Figura 27. Especificamente, a análise dos dados DSC descrita na seção 6.2 sugeriu que os picos exotérmicos observados em 325°C na amostra NW50PbErYb e em 302°C na amostra NW60Pb poderiam ser referentes à mesma fase cristalina devido à proximidade das temperaturas dos eventos. Baseado, na análise de cristalização da amostra NW50PbErYb realizada anteriormente, o segundo pico de cristalização observado na amostra NW60Pb seria então devido à precipitação da fase Pb₅F(PO₄)₃. Entretanto, essa amostra apresenta um outro evento exotérmico em menores temperaturas (início em 233°C). Essa precipitação cristalina

pode ser devida ao "excesso" de fluoreto de chumbo em relação à amostra NW50PbErYb visto que as duas amostras apresentam precipitação de $Pb_5F(PO_4)_3$ em maiores temperaturas. Nesse sentido, pode-se sugerir que essa fase precipitando em menores temperaturas poderia uma fase rica em flúor e chumbo (oxifluoreto ou fluoreto de chumbo). Para investigação dessas hipóteses, foram realizados dois ensaios de tratamento térmico: o primeiro foi realizado em 225°C por 1 hora para induzir a precipitação da primeira fase cristalina e o segundo em 300°C durante 4 horas para induzir a precipitação conjunta da eventual segunda fase cristalina observada através do evento exotérmico em maiores temperaturas. Os resultados estão apresentados na Figura 27 assim como o padrão de difração do fluoreto de chumbo cúbico β -PbF₂. Nos dois ensaios realizados, os picos de difração observados podem ser claramente atribuídos à precipitação da fase cristalina β -PbF₂. Além disso, pode-se observar nos dois difratogramas a presença remanescente do halo de difração característico de fase amorfa. Esse resultado comprova a existência de fase cristalina β -PbF₂. Dispersa na fase vítrea da matriz remanescente, provavelmente com composição próxima da composição 60NaPO₃-40WO₃, considerando que todo o chumbo e flúor presente no vidro precursor precipitou para formar a fase cúbica observada, Esse resultado, diferentemente das amostras NW40PbErYb e NW50PbErYb estudados anteriormente, evidencia a potencialidade da composição NW60Pb para produção de vitrocerâmicas transparentes contendo fluoreto de chumbo cristalino. Apesar da presente composição estudada não aceitar dopagens com terras raras nas condições testadas, cabe ressaltar que concentrações de dopantes menores ou variações na razão molar NaPO₃/WO₃ podem permitir a obtenção de amostras contendo 60% de PbF₂ dopadas. Finalmente, uma análise da largura a meia altura do pico principal de difração centrado em $2\theta=25,98$ foi realizada com o intuito de avaliar a possibilidade de obtenção de cristalitos de tamanho manométrico. De fato, a equação de Scherrer relaciona o diâmetro médio dos cristalitos responsáveis de picos de difração com largura a meia altura dos picos de difração segundo a relação:

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

, sendo D diâmetro médio dos cristalitos responsáveis da difração, λ o comprimento de onda dos raios X utilizados, B a largura a meia altura do pico de difração considerado e θ o ângulo de difração do pico considerado [33].

A partir dos dados de difração obtidos nas amostras tratadas termicamente, foram

calculados valores de diâmetro médio de cristalitos de β -PbF₂ de 63nm para amostra tratada durante 1 hora a 225°C e de 105nm para a amostra tratada durante 4 horas a 300°C.

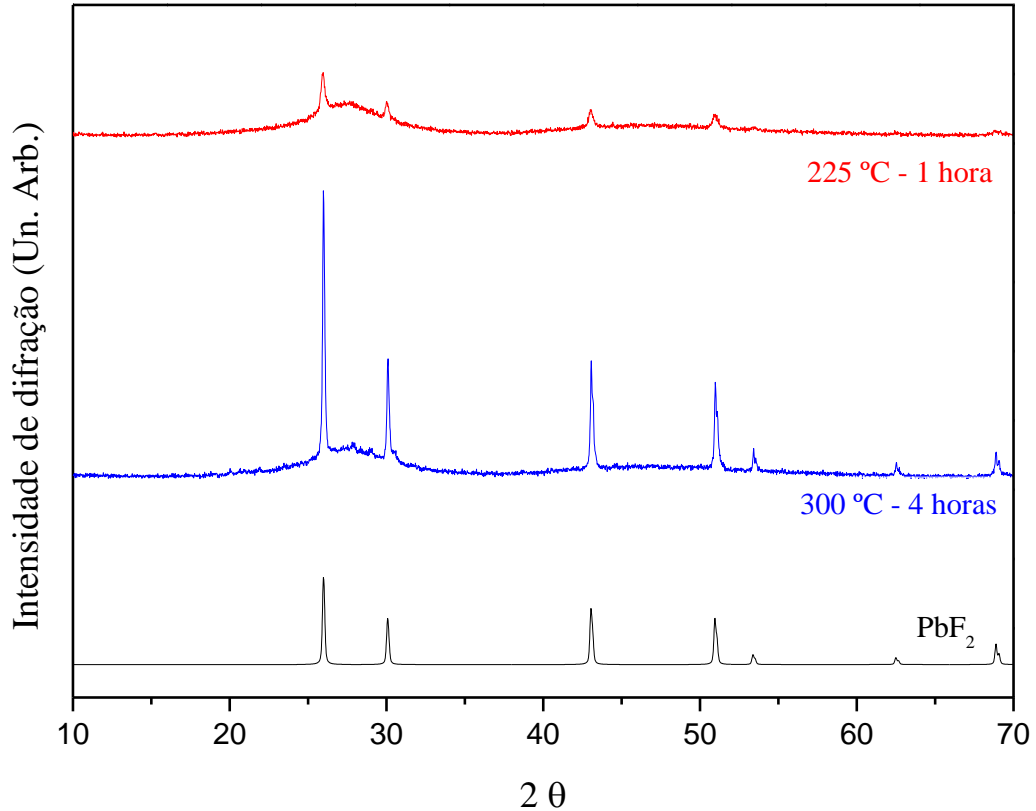


Figura 27 – Difração de raios X da amostra NaW60Pb após tratamento térmico em 225°C durante 1 hora e 300°C durante 4 horas.

Fonte: Do autor.

Cabe ressaltar que a equação de Scherrer só pode ser aplicada para cristalitos pequenos (geralmente menores que 100nm), visto que para tamanhos maiores, não há estreitamento dos picos de difração. Nesse sentido, considera-se que o cálculo realizado para a amostra tratada em 300°C não é conclusivo e que a amostra apresenta cristalitos de tamanho maior que 100nm. O alargamento do principal pico de difração para a amostra tratada em 225°C em relação à outra amostra indica nesse caso uma dependência da largura do pico com tamanho de cristalitos, sugerindo a presença de cristalitos de tamanho adequado para que a relação de Scherrer possa ser aplicada. Nesse caso, o valor de diâmetro médio de 63nm é considerado conclusivo e fundamentado. De maneira geral, a análise de tamanho obtida através da equação de Scherrer permite concluir que a amostra tratada em 225°C durante uma hora possui cristalitos de β -PbF₂ nanométricos e que essa composição vítrea apresenta potencial para obtenção de vitrocerâmicas transparentes luminescentes.

Para a obtenção de vitrocerâmica transparente, o controle dos processos de nucleação e crescimento de cristais é necessário para que haja distribuição homogênea dos nanocristais no volume do vidro precursor assim como distribuição monodispersa de tamanho desses nanocristais. Para tanto, faz-se necessário que o processo de cristalização ocorra por nucleação volumétrica e não superficial para atingir a distribuição homogênea dos núcleos de cristalização no volume da amostra vítrea. A determinação do processo predominante de cristalização pode ser realizada por análise térmica comparando as curvas DSC da amostra na forma de monólito e na forma de pó, como apresentado na figura 28 para a amostra NW50PbErYb.

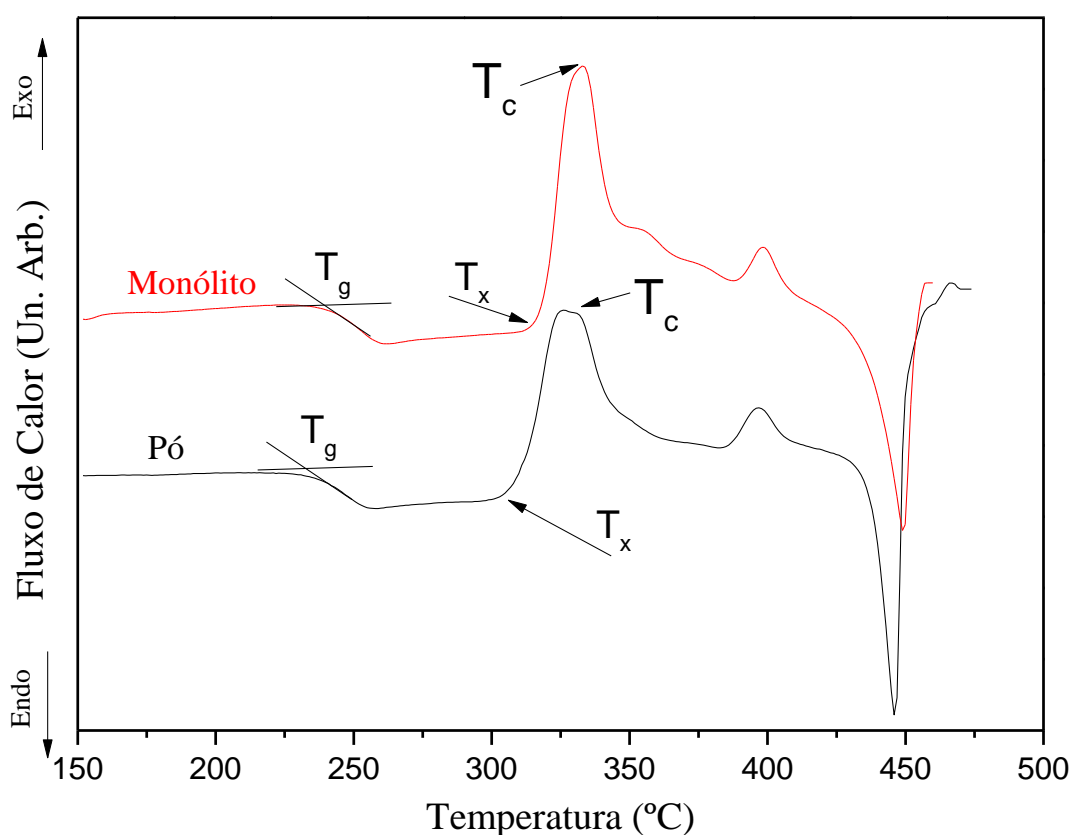


Figura 28 – Curvas DSC da amostra NaW50PbErYb na forma de monólito e pó.

Fonte: Do autor.

Geralmente, os processos de cristalização superficiais são identificados por um deslocamento importante do pico de cristalização para menores temperaturas (maior que 50°C) na amostra em pó e ainda por um aumento da intensidade desse pico. No caso de processo de cristalização volumétrica, não há diferença notável entre as curvas DSC da amostra na forma de monólito e pó e os deslocamentos do pico de cristalização são pouco pronunciados (menor que 20°C).

Como observado a partir da Figura 28, a fase cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ apresenta um

processo de cristalização predominantemente volumétrico na amostra NaW50PbErYb com formação de núcleos internos no meio vítreo.

A Figura 29 apresenta os resultados das análises térmicas realizadas na amostra NaW60Pb na forma de pó e na forma de monólito. A primeira fase a precipitar, de acordo com os resultados da difração de raios X, β -PbF₂, exibe um processo de cristalização predominantemente volumétrico, visto que não houve variação considerável na temperatura de cristalização, aproximadamente 10°C. Esse resultado é promissor porque sugere a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas contendo nanocristais de PbF₂ distribuídos homogeneamente no volume do vidro precursor.

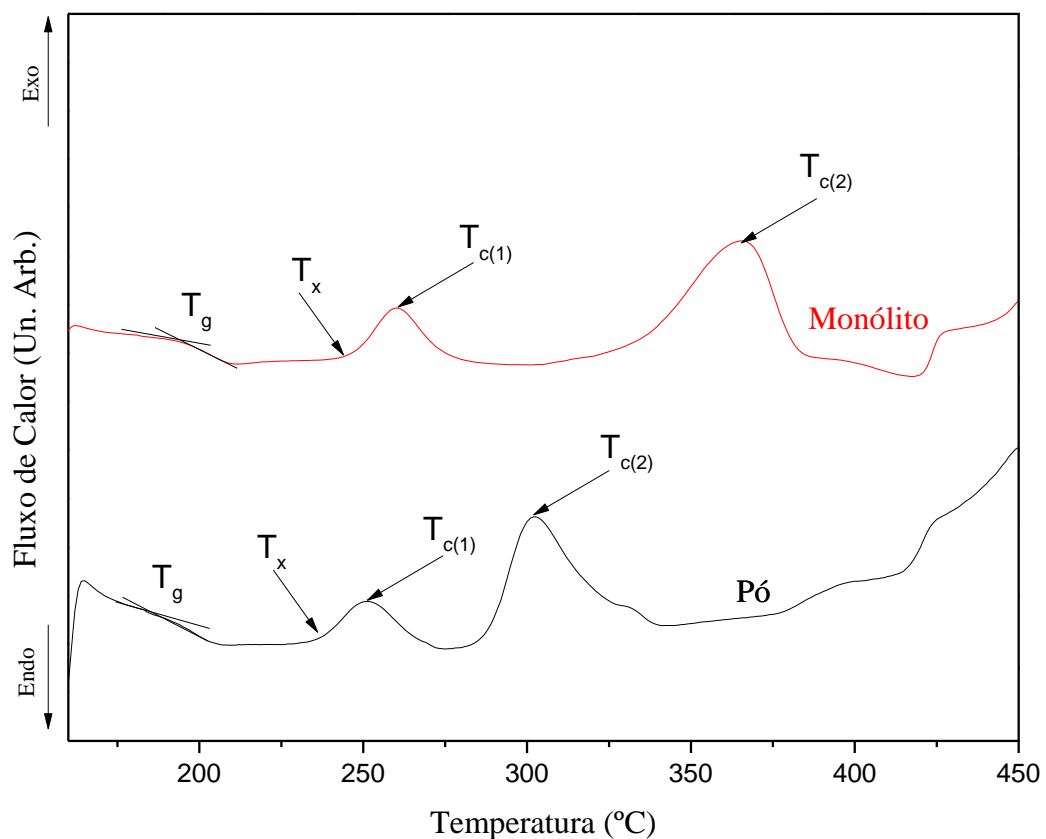


Figura 29 – Curvas DSC da amostra NaW60Pb na forma de monólito e pó.

Fonte: Do autor.

A segunda fase a cristalizar nesta amostra apresenta um processo de cristalização predominantemente superficial, visto que a temperatura de cristalização apresentou variação de aproximadamente 65°C. Novamente, esses resultados apoiam a existência de um mecanismo de cristalização da fase de fluoreto de chumbo cúbico predominantemente volumétrico, propriedades imprescindível para obtenção de vitrocerâmicas transparentes.

6.6 FOTOLUMINESCÊNCIA

6.6.1 Fotoluminescência das amostras dopadas com Eu^{3+}

6.6.1.1 Espectros de excitação

A Figura 30a apresenta os espectros de excitação das amostras dopadas com Eu para emissão a 612 nm referente a relaxação radiativa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A Figura 30b apresenta os mesmos espectros de excitação, porém normalizados no pico de maior intensidade em 393nm. De acordo com o gráfico, nota-se a presença de picos nos comprimentos de onda de 393 nm, sendo este o mais intenso, referente à transição eletrônica dos níveis ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, na região de 463 nm devido à transição do estado ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$. Também é possível observar o início de um pico, discreto na região do comprimento de onda de 412 nm, que é devido à transição dos estados ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$. Nota-se também que a intensidade relativa da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ diminui com o aumento da concentração de PbF_2 .

Primeiramente, esses resultados indicam que a excitação mais eficiente para emissão de maior intensidade em 612nm é a excitação em 393nm. Além disso, ocorre diminuição da intensidade relativa da banda em 464nm em relação à banda em 393nm com aumento da concentração em PbF_2 . Esse dado significa que a excitação em 393nm é cada vez mais eficiente para popular o nível ${}^5\text{D}_0$ para emissão em 612nm com o aumento de PbF_2 . Como a excitação em 393nm corresponde à excitação de níveis eletrônicos de maior energia (${}^5\text{L}_6$), essa tendência sugere que os processos de relaxação não radiativa são menos pronunciados nas amostras mais concentradas em PbF_2 , resultando em maior eficiência na população do nível ${}^5\text{D}_0$. Esse resultado está de acordo com a diminuição da energia de fónons do vidro com aumento da concentração de fluoreto de chumbo.

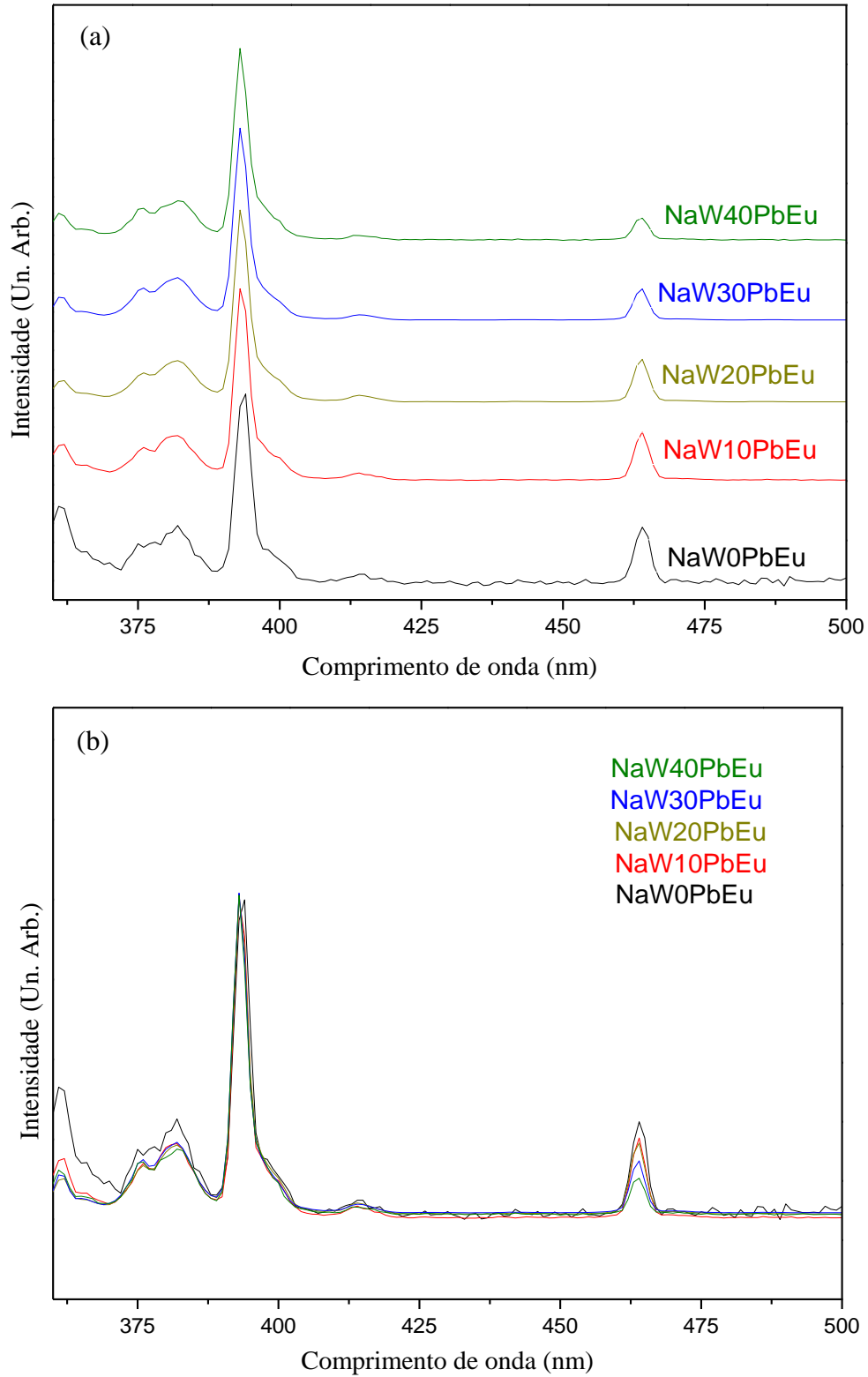


Figura 30 – Espectros de excitação das amostras dopadas com Eu^{3+} variando a concentração de PbF_2 , com emissão fixada em 612 nm.

Fonte: Do autor.

6.6.1.2 Espectros de emissão

A Figura 31a apresenta os espectros de emissão entre 500nm e 750nm por excitação em 393nm das amostras vítreas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ dopados com Eu^{3+} e a Figura 31b os mesmos espectros sobrepostos e normalizados no máximo da banda observada em 590nm.

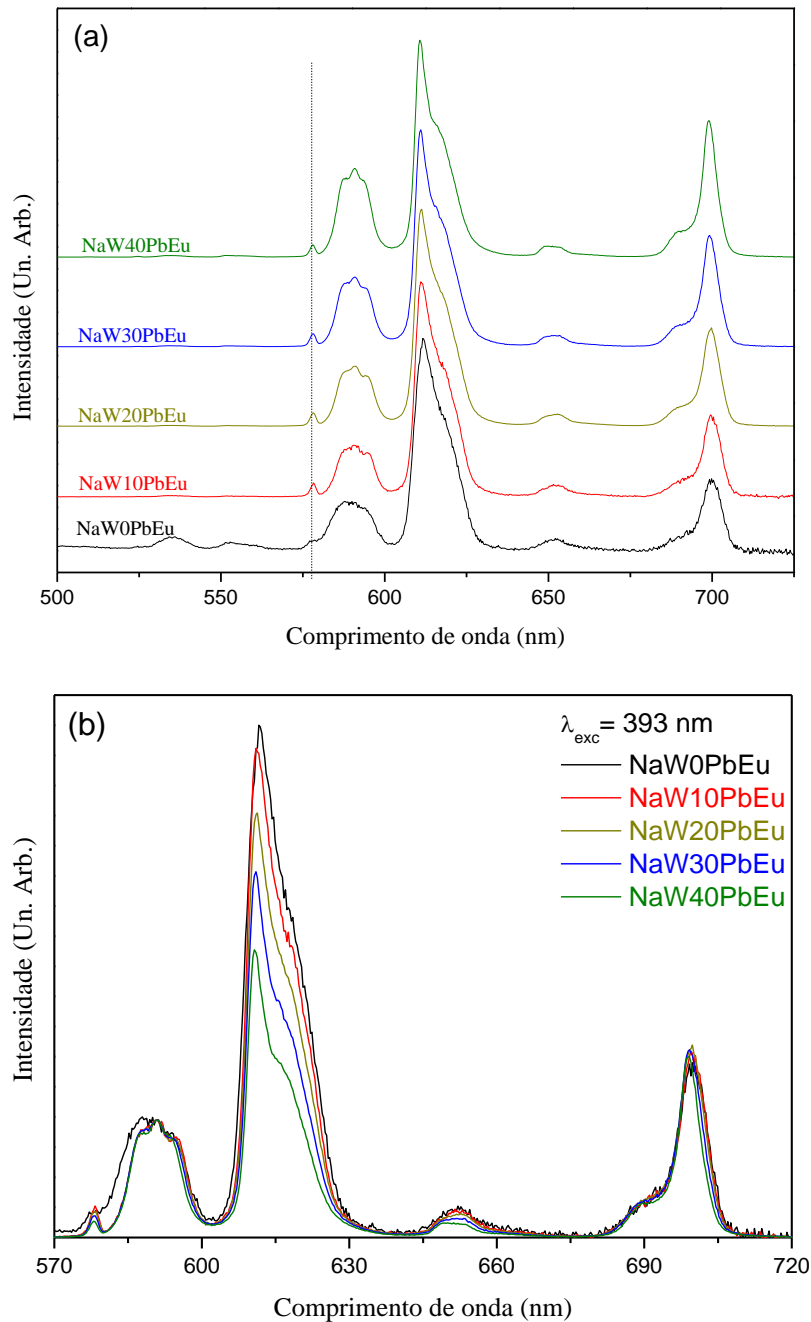


Figura 31 – Espectros de emissão das amostras dopadas com Eu^{3+} excitadas a 393 nm separados (a) e sobrepostos (b) enfatizando a variação da intensidade da emissão em 590 nm, em relação à emissão em 612 nm, com a variação da concentração de PbF_2 .

Fonte: Do autor.

De fato, a banda de emissão em 590nm é devida à transição radiativa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e é de natureza dipolo magnético, sendo muito pouco afetada pelas mudanças estruturais ao redor do Eu^{3+} . É possível observar a ocorrência de diversas bandas de emissão das amostras, em diferentes comprimentos de onda, referentes às transições eletrônicas ocorridas pelo íon dopante. A emissão observada em 575 nm é referente à transição do estado excitado 5D_0 para o estado 7F_0 . A transição entre estes dois níveis, como já mencionado, somente é possível em casos onde os íons de Eu^{3+} ocupam sítios com baixa simetria e onde não há centros de inversão. Conforme observado na Figura 31b, a intensidade dessa banda diminui com aumento da concentração em PbF_2 , relativamente à transição de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ utilizada como referência. Essa observação sugere que, com aumento da concentração em PbF_2 , o íon Eu^{3+} ocupa sítios de maiores simetria.

A emissão em 593 nm é referente à transição entre os estados ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Como dito, essa transição é de tipo dipolo magnético e pouco sensível às variações do ambiente químico. Por outro lado, a banda de maior intensidade observada em 612nm e referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é do tipo dipolo elétrico e extremamente sensível à simetria do sítio do Eu^{3+} , sendo proibida em simetrias centro-simétricas. Essa transição é comumente chamada de transição hipersensível. Portanto, a razão de intensidade entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite inferir o grau de simetria do sítio ocupado pelo Eu^{3+} no material considerado, sendo valores menores que 1 ou próximos de 0 indicativos de sítios altamente simétricos e valores ao redor de 10 indicando sítios de baixa simetria. Essas razões de intensidade são apresentadas na tabela 5 nos vidros estudados em função da concentração em PbF_2 .

Tabela 5 – Razão da intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ das amostras com Eu^{3+} , variando a concentração de PbF_2 .

Amostra	Relação ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
NaW0PbEu	4,24
NaW10PbEu	4,20
NaW20PbEu	3,57
NaW30PbEu	3,13
NaW40PbEu	2,47

Fonte: Do autor.

Como se pode observar, ocorre uma variação na simetria dos sítios ocupados pelos íons de Eu^{3+} de acordo com a mudança na concentração de PbF_2 da amostra. As amostras com

maiores concentrações desse fluoreto apresentam um valor menor dessa relação entre as transições. Esse resultado sugere novamente que a simetria dos sítios onde os íons Eu^{3+} estão presentes aumenta com a concentração de PbF_2 e pode ser atribuída à presença progressiva de íons F^- ao redor do Eu^{3+} .

6.6.1.3 Tempos de vida

Foram coletados os tempos de vida do estado emissor para a emissão em 612nm referente ao tempo de decaimento de luminescência do nível eletrônico 5D0. A Figura 32 apresenta as curvas de decaimento de luminescência em função do tempo após cessada a excitação para todas as amostras vítreas no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ dopadas com Eu^{3+} .

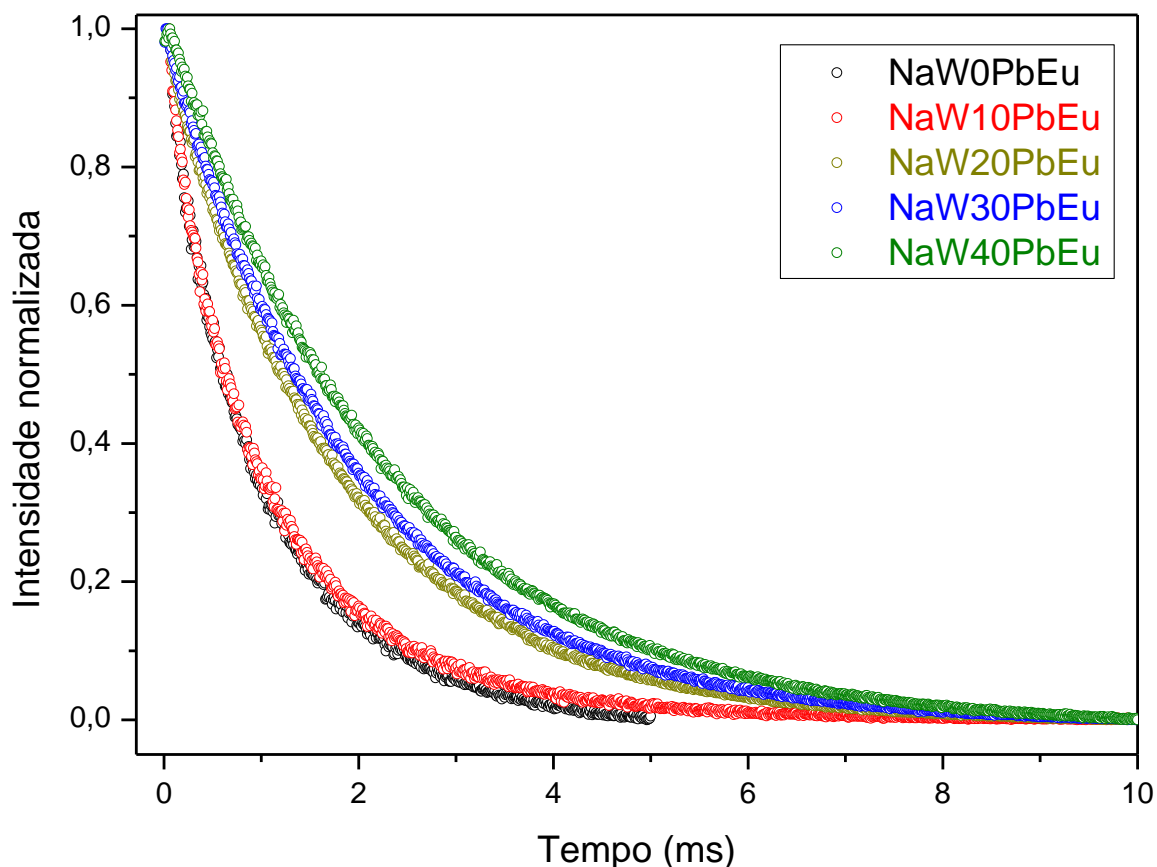


Figura 32 – Curvas de decaimento de luminescência em função do tempo das amostras vítreas estudadas.

Fonte: Do autor.

De maneira geral, quando um nível de energia excitado relaxa radiativamente para outro nível de menor energia, a intensidade de emissão, após a excitação ser cessada, diminui até não haver mais emissão. Se todos os centros emissores (íons luminescentes) estiverem no

mesmo ambiente químico (um único sítio), a variação de intensidade de emissão em função do tempo segue uma relação exponencial do tipo:

$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (7)$$

, sendo I a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 , τ o tempo de vida médio que representa o tempo necessário para a população de um estado excitado decair de $1/e$ da população original. Nesse sentido, aplicando a função logarítmica à equação acima, temos que:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau}t \quad (8)$$

Portanto, a representação gráfica do $\ln I$ em função do tempo deve apresentar um comportamento linear com inclinação da reta sendo igual a $-1/\tau$. A Figura 33 apresenta a evolução de $\ln I$ em função do tempo para todas as amostras. Nota-se que as amostras contendo 20%, 30% e 40% de PbF_2 apresentam um comportamento linear enquanto as amostras contendo 0% e 10% de PbF_2 não variam linearmente com o tempo.

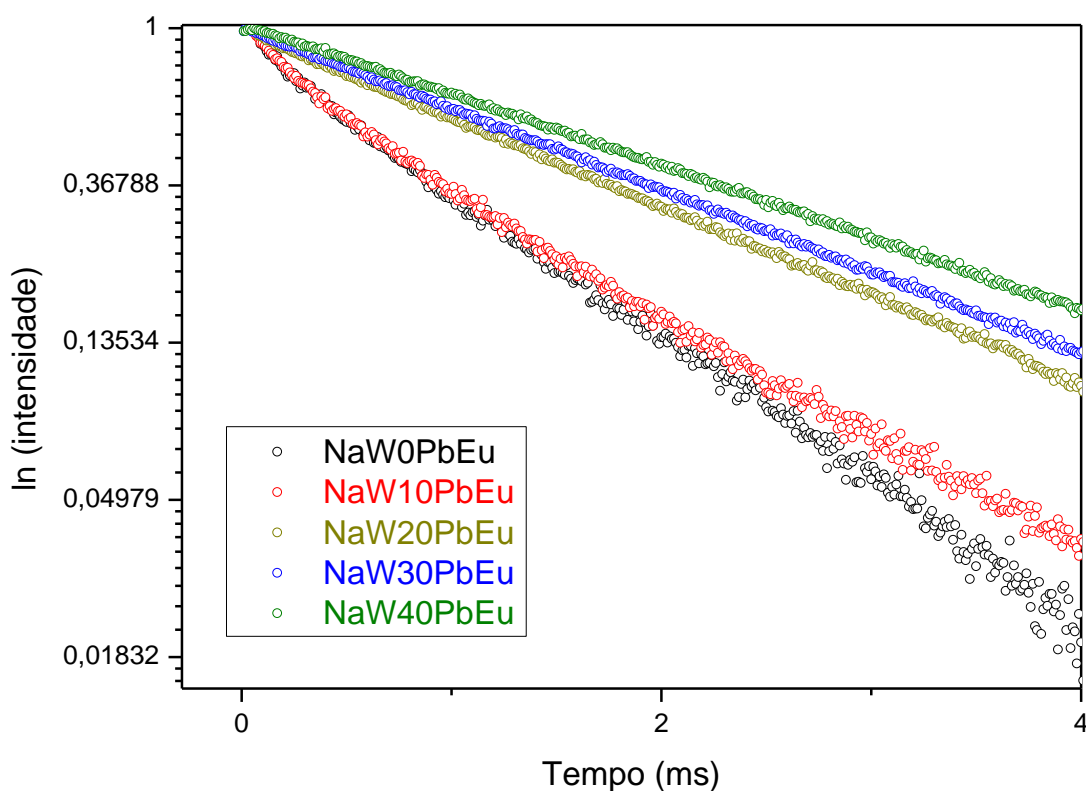


Figura 33 – Variação do logaritmo neperiano da intensidade $\ln I$ em função do tempo para todas as amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} .

Fonte: Do autor.

Esse comportamento não linear das amostras NaW0PbEu e NaW10PbEu sugere que as curvas de decaimento não seguem uma exponencial de primeira ordem. De fato, as curvas de decaimento dessas amostras não puderam ser ajustadas com função exponencial de primeira ordem mas com função exponencial de segunda ordem, resultando em 2 valores de tempo de vida atribuídos à dois sítios diferentes do Eu^{3+} no vidro. As demais amostras foram ajustadas adequadamente usando função exponencial de primeira ordem. A tabela 6 apresenta os dados experimentais obtidos dos ajustes das diferentes curvas de decaimento.

Tabela 6 – Tempos de vida das emissão em 612nm para as amostras vítreas estudadas.

Amostra	Tempo de vida (ms)		Tempo 1/e (ms)	Desvio no ajuste
NaW0PbEu	$t_1=1,18 \pm 15\%$	$t_2=0,24 \pm 15\%$	$t_{1/e}=0,92$	0,9990
NaW10PbEu	$t_1=1,28 \pm 15\%$	$t_1=0,28 \pm 15\%$	$t_{1/e}=1,02$	0,99934
NaW20PbEu	$t=1,78 \pm 15\%$		$t_{1/e}=1,78$	0,99981
NaW30PbEu	$t=1,95 \pm 15\%$		$t_{1/e}=1,95$	0,99987
NaW40PbEu	$t=2,27 \pm 15\%$		$t_{1/e}=2,27$	0,99981

Fonte: Do autor.

A partir dos dados apresentados na tabela 6, a primeira observação importante que pode ser feita é o aumento do tempo de vida médio do nível emissor com aumento do teor de PbF_2 , variando de 0,92ms para 2,27ms. Esse resultado está de acordo com a hipótese apresentada anteriormente de uma mudança progressiva do ambiente químico do Eu^{3+} mais rico em fluoreto. Esse ambiente fluoreto resulta em diminuição da energia de fônons com consequente menor influência dos fenômenos de relaxação não-radiativa e aumento do tempo de vida do nível emissor. Outro fato importante relacionado com a variação de composição é a menor influência de grupos OH nos processos de relaxação dos íons Eu^{3+} . Os grupos OH, quando presentes ao redor de íons terras raras, diminuem drasticamente os tempos de vida de estado emissor pois absorvem energia para vibração térmica. Com aumento da concentração de flúor, o Eu^{3+} apresenta progressivamente uma vizinhança mais pobre em oxigênio, e consequentemente em OH residual. Outro fato importante é a presença de dois tempos de vida distintos nas amostras NW0PbEu e NW10PbEu, que podem ser atribuídos à formação de dois sítios distintos do íon Eu^{3+} nessas amostras. Esse resultado pode ser discutido com base em resultados estruturais obtidos em trabalhos anteriores no sistema vítreo binário $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3$ [31]. De fato a composição $60\text{NaPO}_3\text{-}40\text{WO}_3$ apresenta clusters de WO_6 , que são regiões da rede vítrea ricos em WO_3 e constituídos de octaedros WO_6 conectados pelos vértices. Esses

regiões mais ricas em WO_3 estão inseridas entre e dentro das cadeias mistas de fosfato e tungstato formadas pelas ligações P-O-W. Pode-se imaginar que íons de Eu^{3+} mais próximos dos tetraedros fosfatos tenham tempo de vida menor enquanto Eu^{3+} inseridos nesses clusters de WO_6 devem apresentar tempos de vida maiores. A evolução geral dos tempos de vida também aponta para um aumento de simetria e ordem atômica da rede vítrea.

6.6.2 Luminescência das amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

6.6.2.1 Espectros de excitação

A Figura 34a apresenta os resultados dos espectros de excitação entre 300 e 1000 nm, com a emissão fixada em 1534 nm, das amostras codopadas com Er/Yb, variando a concentração de PbF_2 . A emissão em 1534 nm é referente às transições entre os níveis $^4\text{I}_{13/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ dos íons de érbio. O gráfico apresenta bandas de absorção das amostras em 376nm, 408nm, 451nm, 486nm, 520nm, 545nm e 652nm referentes às transições do nível fundamental do Er^{3+} $^4\text{I}_{15/2}$ para os níveis $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{7/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$ [33]. No caso da banda observada em 972nm, ela pode ser atribuída ao mesmo tempo à transição eletrônica $^2\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} e $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . Entretanto, como a seção de choque do nível $^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} é aproximadamente 10 vezes maior que a seção de choque do nível $^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} , essa banda pode ser atribuída principalmente ao íon Yb^{3+} . Esses resultados mostram que a excitação de qualquer nível eletrônico do Er^{3+} pode resultar em emissão em $1,55\mu\text{m}$, porém com intensidades diferentes devido às seções de choque específicas de cada nível assim como processos de relaxação não radiativa e transferência de energia.

A figura 34b apresenta os mesmos espectros de excitação sobrepostos e normalizados na banda de absorção observada em 521nm para comparação das intensidades relativas das diferentes bandas observadas. É possível observar como comportamento geral que a excitação em 376nm se torna mais eficiente para emissão do Er^{3+} com o aumento da concentração em fluoreto de chumbo na amostra vítrea. Esse resultado está de acordo com a formação progressiva de um ambiente fluoreto ao redor dos íons terras raras com conseqüente menor influência das relaxações não radiativas devidas à energia de fônons e presença de grupos hidroxilas OH. Um comportamento similar é observado para a excitação em 972nm para as amostras mais concentradas em fluoreto de chumbo. Nesse caso, como foi observado em resultados anteriores que a absorção em 972nm é principalmente devida à absorção dos íons Yb^{3+} , a maior intensidade de emissão em $1,55\mu\text{m}$ pode ser explicada pela maior eficiência de

transferência de energia entre os íons Yb^{3+} e Er^{3+} em amostras mais ricas em fluoreto de chumbo. Novamente, essa observação pode ser relacionada à menor energia de fônons da matriz vítrea mais rica em fluoreto e menor absorção da energia dos íons Yb^{3+} excitados pela matriz vítrea.

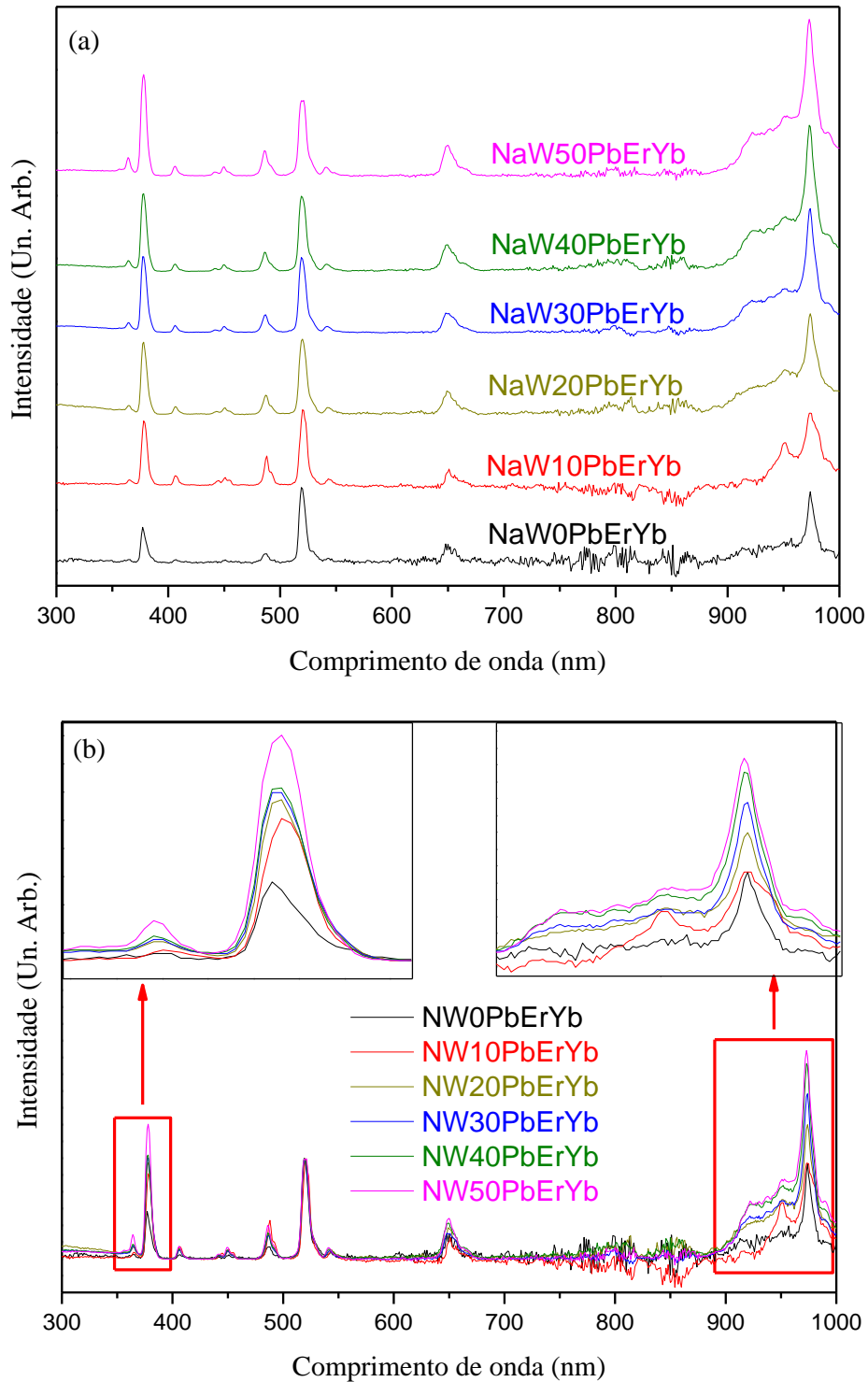


Figura 34 – Excitação das amostras co-dopadas com Er/Yb, com emissão fixada em 1532nm, evidenciando a maior absorção pelos íons de érbio nas amostras com maior concentração de PbF_2 .

Fonte: Do autor.

6.6.2.2 Espectros de emissão

A Figura 35 apresenta os espectros de emissão na região do infravermelho das amostras codopadas com 0,2 % de Er^{3+} e 1,0 % de Yb^{3+} por excitação em 973nm. É possível observar que, em todas as amostras, ocorre a emissão em um comprimento de onda em torno de 1530 nm. A emissão de fótons nesse comprimento de onda está de acordo com a relaxação radiativa referente à transição do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , conforme ilustrado pela Figura 7.

As diferentes contribuições observadas para formação da banda e aparecendo na forma de ombros ou bandas finas e estreitas estão relacionadas com os componentes Stark que são devidos à quebra de degenerescência do nível emissor $^4\text{I}_{13/2}$ em $2J+1$ níveis. Essa quebra de degenerescência ocorre devido à influência do campo ligante ao redor do íon emissor. Portanto, a evolução dos níveis stark em função da composição fornece informações em relação ao campo ligante formado ao redor do íon Er^{3+} .

Primeiramente, não há mudança significativa na largura da banda de emissão centrada em 1530nm com aumento da concentração de PbF_2 . De fato, diversos resultados anteriores nesse trabalho mostraram que o íon terra rara apresenta um sítio progressivamente mais simétrico e ordenado (resultados de emissão e tempo de vida do Eu^{3+}). Nesse sentido, não se espera um alargamento do pico que é geralmente atribuído à presença de diversos sítios do Er^{3+} e maior desordem ao redor do íon. Ao observar a evolução do ombro centrado em 1500nm para as amostras contendo 0%, 30%, 40% e 50% de fluoreto de chumbo respectivamente, pode-se notar um aumento da intensidade desta componente Stark com aumento da concentração de PbF_2 . Esse comportamento revela uma mudança estrutural ao redor do íon Er^{3+} em função da composição, sendo atribuída à vizinhança fluoreto substituindo os ligantes óxidos e hidroxilas. Nota-se ainda um comportamento anômalo e não esperado das bandas de emissão apresentadas pelas amostras contendo 10% e 20% de PbF_2 . Essas amostras exibem componentes Stark finas e definidas se apresentando na forma de picos intensos compondo a banda principal. Esse efeito é o mais pronunciado na amostra NW10PbErYb, sendo a componente Stark centrada em 1500nm de mesma intensidade da componente principal observada para todas as amostras em 1534nm. Geralmente, o estreitamento das bandas devidos aos níveis Stark sugere um ambiente cristalino ao redor do íon considerado, resultando em sítios idênticos e bandas finas. Porém, nesse caso, não se espera um ambiente cristalino ao redor do Er^{3+} , visto que a amostra NW0PbErYb é conhecida

pela alta estabilidade térmica frente à cristalização. Nesse sistema estudado, espera-se que a incorporação progressiva leve à menores estabilidades frente à cristalização até concentrações em que o líquido não tenha mais capacidade de vitrificação. Os resultados obtidos das curvas DSC confirmaram essa tendência. Portanto, baixos teores de fluoreto de chumbo de 10% e 20% não deveriam afetar a capacidade de formação vítrea, enquanto concentrações maiores levam à formação do vidro com banda de emissão similares à amostra NW0PbErYb, sugerindo um ambiente amorfo ao redor do Er^{3+} . O conjunto de análises térmicas, estruturais e luminescentes desenvolvido nesse trabalho não permitiram apresentar uma hipótese fundamentada para as características da banda de emissão apresentada em 1530nm.

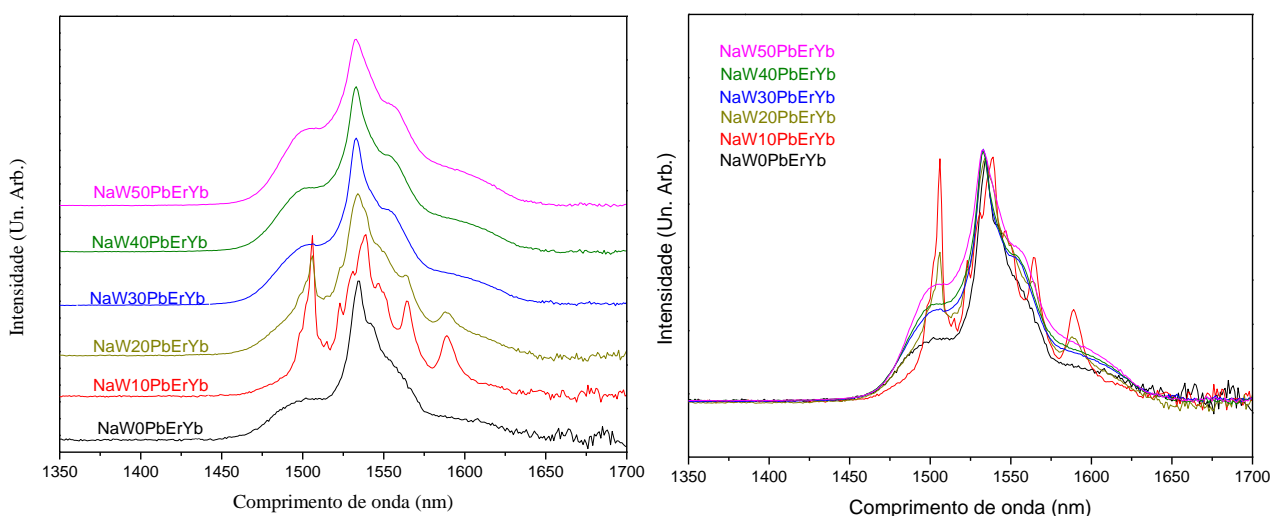


Figura 35 – Espectros de emissão das amostras codopadas com Er/Yb, em torno de 1532nm com excitação em 973 nm.

Fonte: Do autor.

A Figura 36 apresenta os espectros de emissão entre 900 e 1700nm das amostras NaW0PrErYb e NaW50PbErYb excitadas a 378 nm, resultando em população do nível ${}^4G_{11/2}$ do Er^{3+} . Os dois espectros foram normalizados na banda de emissão de maior intensidade para comparação das intensidades relativas das diferentes emissões. Nas duas amostras, foram observadas bandas de emissão em torno de 1532 nm, referente à transição radiativa do estado excitado ${}^4I_{13/2}$ para o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$ dos íons de érbio. Também é possível notar a banda de emissão em torno de 978 nm para as duas amostras, porém sendo comparativamente mais intensa na amostra contendo 50% de PbF_2 . A princípio e pela posição respectiva dos níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} presentes na amostra, essa emissão poderia ter duas origens distintas: relaxação radiativa ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} ou relaxação radiativa ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ do Yb^{3+} após transferência de energia do Er^{3+} para o Yb^{3+} . O aumento relativo da intensidade

da emissão em 978nm em relação à emissão em 1532nm na amostra mais concentrada em PbF_2 sugere que a emissão seja devida à transição no íon Yb^{3+} . De fato, se a emissão fosse devida apenas aos íons Er^{3+} , não se esperaria uma mudança significativa da razão de intensidade das duas emissões em função da composição. Por outro lado, o comportamento observado está de acordo com a hipótese de emissão pelos íons Yb^{3+} , visto que a menor energia de fônons apresentada pela matriz vítrea deve permitir uma maior eficiência de transferência de energia entre íons Er^{3+} e Yb^{3+} e menor absorção pela matriz na forma vibracional.

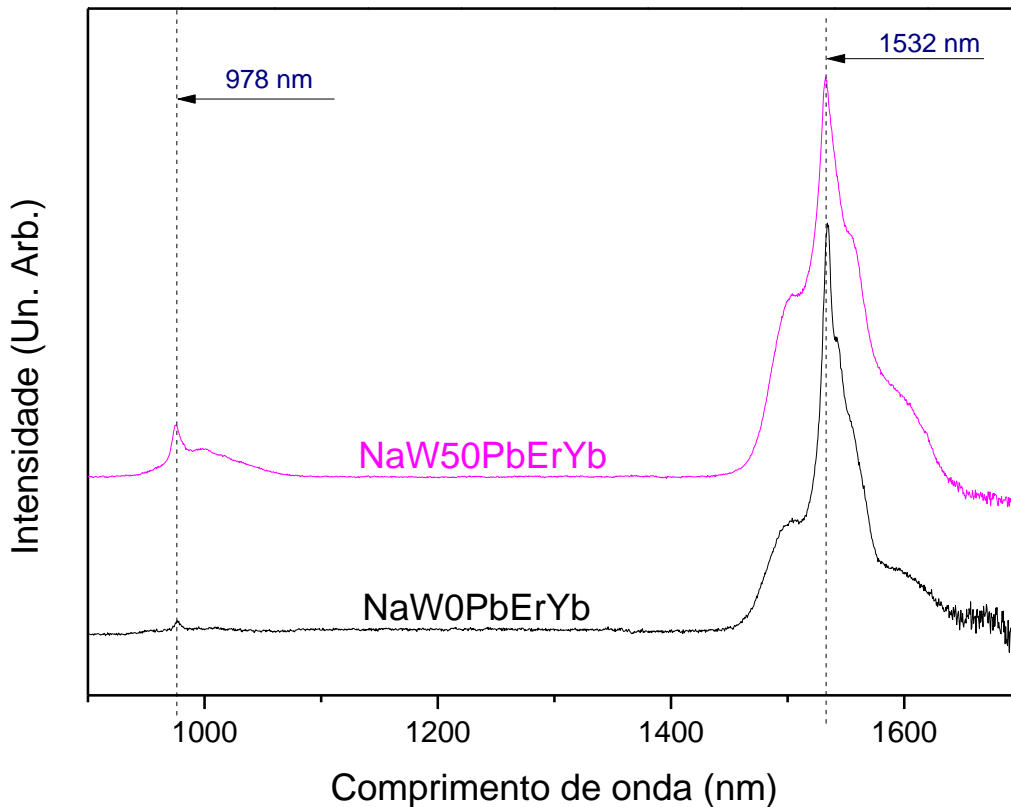


Figura 36 – Espectros de emissão entre 900 nm e 1700 nm das amostras NaW0PbErYb e NaW50PbErYb, em excitação a 378 nm.

Fonte: Do autor.

7 CONCLUSÕES

- Foram obtidos vidros no sistema $\text{NaPO}_3\text{-WO}_3\text{-PbF}_2$ com proporção $\text{NaPO}_3/\text{WO}_3$ constante e igual a 60/40 e concentração de PbF_2 variando de 0 a 60%.
- Os vidros obtidos foram codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} contendo até 50% de PbF_2 nesse mesmo sistema.
- Foram também obtidos vidros dopados com Eu^{3+} contendo até 40% de PbF_2 nesse mesmo sistema.
- As temperaturas características foram determinadas, por DSC, sendo menores em função da maior quantidade de PbF_2 .
- Foram identificadas as bandas de absorção, por UV-visível das amostras codopadas assim como um aumento do valor de Band gap com aumento do teor de PbF_2 .
- As investigações espalhamento Raman apontam uma ruptura progressiva da rede covalente de fosfato de tungstênio com formação de ligações terminais P-F e W-F.
- Um estudo de cristalização na amostras codopada contendo 40% e 50% de PbF_2 identificou a precipitação preferencial da fase cristalina $\text{Pb}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ com mecanismo de cristalização volumétrico.
- Um estudo de cristalização na amostra com 60% de PbF_2 identificou a precipitação da fase cristalina PbF_2 com mecanismo de cristalização preferencialmente volumétrico.
- Foi possível a obtenção de vitrocerâmicas no sistema investigado.
- Estudo de fotoluminescência com amostras dopadas com Eu^{3+} sugerem aumento da simetria dos sítios ocupados por esses íons, com aumento da concentração de PbF_2 . Também é possível observar a diminuição da energia de fônon com aumento deste fluoreto.
- Estudo de fotoluminescência das amostras codopadas $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sugerem menor energia de fônon nas amostras com maior concentração de PbF_2 sendo mais eficiente o processo de transferência de energia entre esses íons e processos luminescentes.

REFERÊNCIAS

- [1]- VARSHNEYA, A.K. V. **Fundamentals of inorganic glasses**. New York: Academic Press, 1993.
- [2] ARAÚJO, E. B. Vidro: uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19 n. 3, 1997.
- [3] ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F. ; MAZALI, I. O, Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, n. 2, p. 13-24, 2001.
- [4] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia – microestrutura e propriedades**. São Paulo: Ed. Hemus, 2007.
- [5] GUPTA, P.K., Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **J. Non-Cryst. Solids**, v.195, p.158-164, 1996.
- [6] AKERMAN, M., Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. **CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro**. 37p São Paulo, 2000.
- [7] POIRIER, G. et al, Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses. **J.Phys. Chem. B**, v. 112, p. 4481-4487, 2008.
- [8] ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. 113f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 1994.
- [9] ALVES, O. L. Modernas aplicações de vidros. **LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido** – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas, 2001.
- [10] BUENO, L. A. **Estudo estrutural e cristalização em vidros fluorgermanatos**. 1999. 150f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 1999.

- [11] GIMENEZ, I F; MAZALI, I O; ALVES, O. L. Transformação de fases em vidros. **LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido** – Instituto de Química – UNICAMP, Campinas Brasil, 2001.
- [12] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **J. Non-Cryst. Solids**, v.263-264, p. 1-28, 2000.
- [13] VLACK, V. **Princípio de ciência e tecnologia de materiais**. Rio de Janeiro: Ed. Campos. 1978.
- [14] WANG, Y.; OHWAKI, J. New transparent vitroceraamics codoped with Er^{3+} and Yb^{3+} for efficient frequency upconversion. **Applied Physics Letters**, v. 63 p 3268, 1993.
- [15] HIRAO, K. et al. Preparation and optical properties of transparent glassceramics containing $\text{PbF}_2:\text{Tm}^{3+}$ **Journal of Applied Physics**. 78, p.3445, 1995.
- [16] TICK, P.A. et al. Transparent glass ceramics for 1300 nm amplifier applications. **Journal of Applied Physics**. 78, p. 6367, 1995.
- [17] SANTA CRUZ, P. et al. AUZEL, F. New lanthanide-doped fluoride-based vitreous materials for laser applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 190 p. 238-243, 1995.
- [18] REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2004.
- [19] BORGES, V. G. **Caracterização de Sistemas Vítreos Baseados no Formador B_2O_3 e P_2O_5 Dopados com CeO_2** . 2006. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Física e Química - UNESP, Ilha Solteira, 2006.
- [20] CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 187f. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química de Araraquara - UNESP, Araraquara, 2003.
- [21] BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis: Techniques and applications**. London Ed. Chapman & Hall, 1998.

- [22] VOGEL, A. **Análise Inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara, 1981.
- [23] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Ed Bookman, , 2001.
- [24] NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds** Part A: Theory and applications in inorganic chemistry. Sixth Edition. Canada, 2009.
- [25] SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**. 2 ed. Araraquara. Ed UNESP, 1996.
- [26] WALKER, S.; STRAW, H. **Spectroscopy**. London: Chapman and Hall. Cap. 1, p. 1-7. 1962.
- [27] SILVA, L. M. O. **Vidros oxifluoretos dopados com íons terras raras para aplicações em fotônica**. 2010. 108f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.
- [28] KLEIN, I. S. **Estudo da incorporação de partículas metálicas em vidros fosfato contendo tungstênio**. 2009. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UNESP. Araraquara, 2009.
- [29] MANZANI, D. **Vidros Óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, UNESP. Araraquara, 2011.
- [30] AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 186f. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – Departamento de Química, USP, Ribeirão Preto, 2013
- [31] ARAÚJO, C. et al. Structural studies of NaPO₃–WO₃ glasses by solid state NMR and Raman spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v.16 p. 3277, 2006.
- [32] BIH, L. et al. Raman Spectroscopy, X-Ray, SEM, and DTA Analysis of Alkali-Phosphate Glasses Containing WO₃ and Nb₂O₅. **Journal of Spectroscopy**. V. 2013, 2013.

[33] DWIVED, Y.; RAI, A.; RAI, S.B. Intense white upconversion emission in Pr/Er/Yb codoped tellurite glass. **Journal of Applied Physics**. V. 104, p. 43504, 2009.

[34] KAI, L. et al. Nano-crystals precipitation and upconversion luminescence properties in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluoride phosphate glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**. v.357 p. 2251, 2011.

[35] PHILIPPS, J.F. et al. R. Energy transfer and upconversion in erbium–ytterbium-doped fluoride phosphate glasses. **Journal of Applied Physics B**. v.74, p. 233, 2002.