

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JULIANA SANTOS BARBOSA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E
VITROCERÂMICAS LUMINESCENTES NO SISTEMA
TERNÁRIO TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

JULIANA SANTOS BARBOSA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E
VITROCERÂMICAS LUMINESCENTES NO SISTEMA
TERNÁRIO TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier.

POÇOS DE CALDAS/MG

2017

B238p Barbosa, Juliana Santos.

Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas luminescentes no sistema ternário $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ / Juliana Santos Barbosa. – Poços de Caldas, 2017.

115 f. –

Orientador: Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Vidros. 2. Fluoretos. 3. Telurito. 4. Cristalização. 5. Metais pesados. 6. Luminescência. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD: 666.1

Juliana Santos Barbosa

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E
VITROCERÂMICAS LUMINESCENTES NO SISTEMA
TERNÁRIO TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2**

A banca examinadora, abaixo-assinada, aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas.
Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em:

Prof. Dr. Gaël Yves Poirier (Orientador)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Unifal – MG

Assinatura:



Prof.^a Dr.^a Camila Pereira

Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de São Paulo

Assinatura:



Prof.^a Dr.^a Fábيا Castro Cassanjes

Instituto de Ciência e Tecnologia

Unifal - MG

Assinatura:



AGRADECIMENTOS

Este trabalho e tudo envolvido na sua realização só se tornou possível devido a inúmeros fatores, todos de inexprimível importância, de forma que estas páginas serão pequenas demais para caber toda a gratidão.

Acima de tudo e por tudo, agradeço a Deus.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Gaël Yves Poirier, por ter colaborado imensamente para a minha formação, desde a conclusão da graduação e durante o desenvolvimento do mestrado. Pela incrível receptividade que demonstrou pelas ideias, sugestões, pela confiança, pela compreensão, e por ter sido um verdadeiro guia nas discussões do trabalho, todo o meu agradecimento.

À Prof.^a Dr.^a Fábria Castro Cassanjes pelas colaborações concedidas ao trabalho, pelo aprendizado nas aulas de vidros, pelas sugestões como membro da banca de qualificação, pelas oportunidades e discussões.

À Prof.^a Dr.^a Camila Pereira pelas valiosas colaborações, pela participação na banca de qualificação e por todo o apoio que sempre recebi, obrigada.

Meu agradecimento ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto e à técnica Cristiane Batista Gonçalves do Laboratório de Difração de Raios-X da UNIFAL, *campus* Alfenas, pelas medidas de DRX realizadas.

Agradeço à Prof.^a Dr.^a Andréa S. S. de C. Alvarez Bernardez e à doutoranda Tássia de Souza Gonçalves, do Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais da USP, *campus* São Carlos, pelas análises de luminescência e tempos de vida.

Ao Prof. Dr. Sidney J. Lima Ribeiro, pelas análises de espectroscopia Raman realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos da UNESP, *campus* Araraquara, minha gratidão.

Aos professores da UNIFAL, Alfeu Saraiva Ramos, Carolina del Roveri, Gian Paulo Giovanni Freschi, Laos Alexandre Hirano, Neide Aparecida Mariano, Rodolfo F. Klein Gunnewiek, Silvia Ester Orru, Sylma Carvalho Maestrelli, Tânia Regina Giraldi, Tatiana C. de Oliveira Mac Leod, que participaram diretamente da minha formação, e à todos aqueles que me proporcionaram o prazer do convívio mestre-aprendiz, muito obrigada.

A todos os servidores da UNIFAL, por prestarem os serviços de segurança, administração, limpeza, e tantos outros essenciais para o funcionamento próspero do *campus*,

obrigada pelo auxílio e por irem além do seu trabalho, tornando a universidade um ambiente de convívio tão harmonioso.

Toda a minha gratidão aos meus colegas e amigos do grupo de pesquisa, Bianca de Sousa, Camila Pereira, Carolina Freschi, Cristiano da Cunha, Gislene Batista, Gustavo Domingos, Isabela Catozzo, Jorge Araújo, José Tadeu, Letícia Mascarin, Lia Mara Marcondes, Natã de Almeida, Rachel Nardi, dentre tantas pessoas que participaram de alguma forma no desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pelas discussões, pela paciência, pelo conhecimento transmitido, pela companhia e pela amizade, que certamente tornou essa caminhada mais doce.

Agradeço à minha família e amigos, sem os quais eu não teria iniciado esta fase da minha vida. Especialmente aos meus pais, Ivoni e Neilton, pelo amor e pelo apoio incondicional, e aos meus irmãos Carina e João Vitor, pela amizade e parceria indescritível. Às minhas amigas Jade, Pri e Tėti, obrigada pelo afeto e companheirismo de sempre.

Minha gratidão ao meu namorado e melhor amigo Renato, por me apoiar de todas as formas, pelo incentivo, pela paciência, pela amizade e pelo amor dedicado a mim.

Enfim, agradeço a todas as pessoas e circunstâncias que de alguma maneira colaboraram para o meu desenvolvimento nesta etapa da minha vida.

Agradeço à UNIFAL, CAPES, CNPQ e FAPEMIG pelo auxílio financeiro para a realização destes estudos.

RESUMO

Vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos de composição $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$, ainda não reportados na literatura, foram preparados e o domínio vítreo deste sistema ternário foi determinado. As amostras foram caracterizadas térmica, estrutural e opticamente em função de incrementos de fluoreto de chumbo. As investigações térmicas e estruturais demonstraram que a rede vítrea sofre quebra de ligações, com distorções das estruturas de gangorra do TeO_2 para piramidais trigonais, que foram cada vez mais significativas com incrementos na concentração de PbF_2 . As amostras de composição $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, em concentração molar, com $x = 0, 10, 20, 30$, e 25 em alguns casos, foram dopadas com Eu_2O_3 e aquelas com $x = 0$ e 25 foram codopadas com $\text{Er}_2\text{O}_3/ \text{Yb}_2\text{O}_3$. Informações estruturais adicionais foram fornecidas pelos estudos de luminescência dos íons Eu^{3+} , revelando que a simetria do ambiente ao redor do európio tem uma tendência de aumento com a adição de PbF_2 . A eficiência quântica do Eu^{3+} em diferentes matrizes foi estimada pelos cálculos de Judd-Ofelt, e foi verificada uma tendência de aumento de acordo com o acréscimo de PbF_2 na rede vítrea, enfatizando a capacidade dos fluoretos de metais pesados em reduzir a energia de fônons da matriz. Já nos estudos de luminescência do Er^{3+} , foram observadas emissões efetivas em $1,55 \mu\text{m}$, que é um comprimento de onda de interesse para aplicações deste material como amplificador óptico. Embora não tenham sido realizados cálculos de eficiência quântica do Er^{3+} , foram notadas emissões mais intensas na matriz contendo fluoreto de chumbo, e ainda maiores na vitrocerâmica de mesma composição. As vitrocerâmicas foram preparadas pelo método convencional de tratamento térmico dos vidros, dopados ou não com íons terras-raras. A partir dos vidros dopados com európio e codopados com érbio e itérbio, foi possível obter vitrocerâmicas cuja fase cristalina identificada foi a estrutura tetragonal do Pb_2OF_2 . Tais vitrocerâmicas apresentaram altas transparências no visível, aumentando suas potencialidades de aplicações. Portanto, a investigação detalhada desse sistema tem permitido a obtenção de materiais ainda não reportados, com propriedades relevantes para aplicações na área de óptica.

Palavras-chave: Vidro. Vitrocerâmica. Telurito. TeO_2 . Nb_2O_5 . PbF_2 .

ABSTRACT

Oxyfluoride glasses and glass-ceramics not yet reported were prepared and characterized according to their thermal, structural and optical properties. The composition defined for these materials was $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$, which vitreous domain was determined. Thermal and structural investigations indicated the network break, as well as distortions of seesaw units of TeO_2 to trigonal pyramids. Such effect is more significant as the concentration of lead fluoride increases. Samples of composition $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, shown in molar concentrations, where $x = 0, 10, 20, 30$, and 25 in same cases, were doped with Eu_2O_3 and codoped with $\text{Er}_2\text{O}_3/ \text{Yb}_2\text{O}_3$. Additional structural information were obtained by luminescence studies of Eu^{3+} ions, which reveal the environment around europium has a tendency to increase according to the increase of PbF_2 . Quantum efficiency of the Eu^{3+} ions was estimated in different matrices by the calculations of Judd-Ofelt, and was verified a tendency of increase according to the increase of PbF_2 in the glass network. These results point out the ability of lead fluoride to reduce the phonon energy of the glass matrix. Luminescence studies of Er^{3+} ions showed effective emissions at $1,55 \mu\text{m}$, wavelength of interest for applications of this material as optical amplifier. Although quantum efficiency of the Er^{3+} ions were not calculated, more intense emissions were observed in matrices containing lead fluoride and even higher in the glass-ceramic with same composition. Glass-ceramics were prepared by means of the conventional method of heat treatment of a glass, doped and undoped with rare-earths. Through the glasses doped with europium and codoped with erbium and ytterbium, glass-ceramics containing tetragonal Pb_2OF_2 as crystalline phase were obtained. These glass-ceramics present high transparency in the visible range, which extend its potential of applications. Therefore, the detailed investigation of this system has allowed the obtaining of materials not yet reported, with relevant properties for application in the optical area.

Keywords: Glass. Glass-ceramic. Tellurite. TeO_2 . Nb_2O_5 . PbF_2 .

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Atenuação de sinal de uma fibra óptica de SiO ₂ e bandas de emissão de alguns íons terras-raras em diferentes matrizes.	16
Figura 2 - Representação de: (1) um arranjo cristalino regular com periodicidade; (2) uma rede vítrea com ausência de periodicidade.	20
Figura 3 - Diagrama de volume em função da temperatura de um vidro e um cristal resfriados a partir de um fundido qualquer.....	21
Figura 4 - Temperaturas características obtidas pela análise térmica de um material vítreo. .	22
Figura 5 - Curvas de nucleação (I) e de crescimento de núcleos (u) em função da temperatura.	28
Figura 6 - Estruturas assumidas pelo TeO ₂ . A) α-TeO ₂ . B) β-TeO ₂	30
Figura 7 - Representação dos polimorfos do TeO ₂ . A) TeO ₄ . B) TeO ₃₊₁ . C) TeO ₃	31
Figura 8 - Diagrama de Dierke.	36
Figura 9 - Demonstração do processo de transferência de energia intermolecular. S = estado fundamental do sensibilizador; S* = estado excitado do sensibilizador; A = estado fundamental do ativador; A ₁ * e A ₂ * = estados excitados do ativador; NR = relaxação não radiativa; TE = transferência de energia.	37
Figura 10 - Ilustração do mecanismo de transferência de energia do íon itérbio para o íon érbio. (T.E. = transferência de energia).	38
Figura 11 - Esquema de um equipamento de DSC.....	40
Figura 12 -Esquema do Compartimento de Medida do DSC 200 F3 Maia da marca Netzsch®, utilizado nas análises deste estudo.....	41
Figura 13 - Esquema de um difratômetro de raios-X.	42
Figura 14 - Esquema do espectrômetro Raman.....	43
Figura 15 - Esquema do funcionamento do equipamento de espectroscopia na região do UV-Vis-NIR.....	45
Figura16 - Esquema do funcionamento e tratamento de dados do equipamento de espectroscopia na região do infravermelho.	46
Figura 17 - Esquema simplificado do funcionamento do equipamento de espectroscopia de fotoluminescência.....	48
Figura 18 - Esquema de preparo de amostras vítreas.	49

Figura 19 - Comparação do aspecto visual de uma amostra vítrea (esquerda) e uma amostra cristalina (direita).....	56
Figura 20 - Domínio vítreo do sistema ternário TeO ₂ - Nb ₂ O ₅ - PbF ₂ obtido por análise visual das amostras.....	57
Figura 21 - Curvas de DSC das amostras vítreas da série 5, de composições (95 - x) TeO ₂ - 5 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ , com x = 0, 10 e 20.....	61
Figura 22 - Curvas de DSC das amostras vítreas da série 10, de composições (90 - x) TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ , com x = 0, 10, 20, 30 e 35.....	62
Figura 23 - Curvas de DSC das amostras vítreas da série 15, de composições (85 - x) TeO ₂ - 15 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ , com x = 0, 10, 20 e 30.....	63
Figura 24 - Comparação das curvas de DSC das amostras vítreas, de composições 90 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ e 80 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 10 PbF ₂ , dopadas com 0,4 % molar de Eu ³⁺ e não dopadas.	66
Figura 25 - Comparação das curvas de DSC das amostras vítreas de composições 70 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 20 PbF ₂ , dopada com 0,4% molar de Eu ³⁺ e não dopada, e 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ dopada com 0,2% molar de Eu ³⁺ e não dopada.	67
Figura 26 - Comparação das curvas de DSC das amostras de composições 90 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ e 65 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 25 PbF ₂ , dopadas e não dopadas com 0,1% molar de Er ³⁺ e 0,2% molar de Yb ³⁺	69
Figura 27 - Espectros Raman das amostras vítreas de composições (90 - x) TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ , sendo que x variou de 0 a 30 com incrementos de 5.....	70
Figura 28 - Coeficientes de absorção das amostras vítreas de composições (90 - x) TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ , sendo x = 0, 10, 20 e 30, na região do UV-Vis-NIR.....	72
Figura 29 - Observação das colorações dos vidros de composições (90 - x) TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ , com x = 0, 10, 20 e 30, da esquerda para a direita.	72
Figura 30 - Energias do <i>band gap</i> das amostras vítreas.	73
Figura 31 - Espectros de absorção dos vidros no sistema TNP dopados com Eu ³⁺ . À direita, o diagrama parcial dos níveis de energia do európio.....	74
Figura 32 - Espectros de absorção dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ nas matrizes 0 TNP e 25 TNP. À direita, o diagrama parcial de níveis de energia dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺	75
Figura 33 - Espectros FTIR das amostras vítreas.....	77
Figura 34 - Representação da temperatura de tratamento térmico aplicada nas amostras vítreas, determinada por meio da curva de DSC.	78

Figura 35 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 70 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 20 PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ , e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx ₁ por 1 hora.....	79
Figura 36 – Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ , e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx ₁ por 1 hora.	79
Figura 37 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ : 0,2 Eu ³⁺ , e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx ₁ por 1 hora.....	80
Figura 38 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 65 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 25 PbF ₂ e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx ₁ por 1 hora.	80
Figura 39 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 65 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 25 PbF ₂ : 0,1 Er ³⁺ : 0,2 Yb ³⁺ , e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx ₁ por 1 hora.....	81
Figura 40 - Curvas de DSC dos vidros de composição 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ , com os intervalos de granulometrias: 63 - 53 µm, 53 - 45 µm, 45 - 38 µm, 38 - 20 µm. .	82
Figura 41 - Altura do pico de cristalização (T _c) em função do tamanho de partícula dos vidros de composição 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂	83
Figura 42 - Difrátogramas das amostras 30 TNP dopadas e não dopadas com Eu ³⁺ , tratadas termicamente por 48 h, e do padrão de Pb ₂ OF ₂	85
Figura 43 – Difrátograma da amostra 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ : 0,2 Eu ³⁺ e do padrão Pb ₂ OF ₂ . (λ _{radiação} = 1,033 Å).....	86
Figura 44 – Difrátograma da amostra 65 TeO ₂ – 10 Nb ₂ O ₅ – 25 PbF ₂ : 0,1 Er ³⁺ : 0,2 Yb ³⁺ e do padrão Pb ₂ OF ₂ . (λ _{radiação} = 1,033 Å).....	86
Figura 45 - Vidro e vitrocerâmica de composição 70 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 20 PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).....	87
Figura 46 - Comparação dos espectros de absorção da amostra vítrea 70 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 20 PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ e da vitrocerâmica correspondente que foi identificada pela sigla T.T. (tratada termicamente).	88
Figura 47 - Vidros e vitrocerâmicas de composições 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ dopados e não dopados com 0,2% molar de Eu ³⁺ . As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).	88

Figura 48 - Espectros de absorção dos vidros e vitrocerâmicas de composição 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ , dopados e não dopados com Eu ³⁺ .As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratada termicamente).	89
Figura 49 - Comparação dos espectros de absorção dos vidros e da vitrocerâmica de transparência comparável de composições 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).....	89
Figura 50 - Vidros e vitrocerâmicas de composições 65 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 25 PbF ₂ codopados ou não com 0,1% molar de Er ³⁺ e 0,2% molar de Yb ³⁺ . As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).....	90
Figura 51 - Espectros de absorção dos vidros e vitrocerâmicas 65 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 25 PbF ₂ codopados ou não com 0,1% molar de Er ³⁺ e 0,2% molar de Yb ³⁺ . As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).....	90
Figura 52 - Diagrama de níveis de energia do európio.....	92
Figura 53 - Espectros de excitação com emissão em 612 nm das amostras vítreas de composições (90 - x) TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ , com x = 0, 10, 20 e 25.	93
Figura 54 - Aproximação das bandas centradas em 394 nm e 464 nm da figura 53 para melhor visualização.	93
Figura 55 - Espectros de excitação, com emissão em 612 nm, da amostra vítrea e da vitrocerâmica correspondente de composições 70 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 20 PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente). .	94
Figura 56 - Espectros de excitação, com emissão em 612 nm, da amostra vítrea e da vitrocerâmica correspondente de composições 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ : 0,2 Eu ³⁺ . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T.(tratada termicamente). ..	95
Figura 57 - Espectros de emissão com excitação em 394 nm das amostras vítreas de composição (90 - x) TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - x PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ , com x = 0, 10, 20 e 25.	96
Figura 58 - Espectros de emissão, com excitação em 394 nm, da amostra 70 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 20 PbF ₂ : 0,4 Eu ³⁺ e da vitrocerâmica correspondente. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).	97
Figura 59 - Espectros de emissão, com excitação em 394 nm, da amostra 60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂ : 0,2 Eu ³⁺ e da vitrocerâmica correspondente. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).....	97

Figura 60 - Espectros de emissão, com excitação em 464 nm, das amostras vítreas de composição $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10, 20$ e 25	98
Figura 61 - Tempos de decaimento do Eu^{3+} nas amostras vítreas de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10, 20$ e 25	100
Figura 62 - Tempos de decaimento do Eu^{3+} da amostra vítrea $70 \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 20 \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$ e da respectiva vitrocerâmica (T.T.).....	100
Figura 63 - Tempos de decaimento do Eu^{3+} da amostra vítrea $60 \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{PbF}_2 : 0,2 \text{Eu}^{3+}$ e da respectiva vitrocerâmica (T.T.).....	101
Figura 64 - Diagrama parcial dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+}	104
Figura 65 - Espectros de emissão com excitação em 980 nm das amostras vítreas e vitrocerâmica de composição $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,1 \text{Er}^{3+} : 0,2 \text{Yb}^{3+}$, com $x = 0$ e 25 . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).	105
Figura 66 - Espectros de emissão do Er^{3+} normalizados.	106
Figura 67 - Tempos de vida de decaimento do Er^{3+} das amostras $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,1 \text{Er}^{3+} : 0,2 \text{Yb}^{3+}$, com $x = 0$ e 25 . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).....	107

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	VIDROS.....	18
2.1.1	Histórico.....	18
2.1.2	Conceitos de vidros e teorias de formação vítrea.....	19
2.2	VITROCERÂMICAS	24
2.2.1	Revisão	24
2.2.2	Cristalização de vidros – ponto de vista cinético	27
2.3	VIDROS TELURITOS	28
2.3.1	Histórico	28
2.3.2	Estrutura dos vidros teluritos.....	29
2.3.3	Propriedades dos vidros teluritos	31
2.4	VIDROS OXIFLUORETOS	33
2.5	LUMINESCÊNCIA	34
3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO – FUNDAMENTOS TEÓRICOS	39
3.1	ANÁLISE TÉRMICA POR DSC	39
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	41
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	43
3.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO UV-VIS-NIR.....	44
3.5	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO - FTIR	46
3.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49
4.1	PREPARO DE AMOSTRAS VÍTREAS.....	49
4.1.1	Domínio Vítreo.....	50
4.1.2	Vitrocerâmicas.....	50

4.1.3 Vidros para caracterizações ópticas	50
4.1.4 Vidros dopados com íons terras-raras	51
4.2 ANÁLISES TÉRMICAS POR DSC.....	52
4.2.1 Amostras gerais.....	52
4.2.2 Estudo de cristalização em diferentes tamanhos de partícula.....	52
4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	53
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	53
4.5 ESPECTROSCOPIA UV-VIS-NIR.....	54
4.6 ESPECTROSCOPIA FTIR.....	54
4.7 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 VIDROS.....	56
5.1.1 Domínio Vítreo	56
5.1.2 Análise térmica por DSC	60
5.1.2.1 Vidros sem adição de íons terras-raras.....	61
5.1.2.2 Vidros dopados com terras-raras.....	66
5.1.3 Espectroscopia Raman.....	70
5.1.4 Espectroscopia UV-Vis-NIR	71
5.1.4.1. UV-Vis-NIR dos vidros não dopados.....	71
5.1.4.2 UV-Vis-NIR dos vidros dopados	74
5.1.5 Espectroscopia FTIR.....	76
5.2 VITROCERÂMICAS	78
5.2.1.1 Análise térmica por DSC.....	78
5.2.1.2 Estudo de cristalização em diferentes tamanhos de partícula.....	82
5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)	84
5.2.3 UV-Vis-NIR das vitrocerâmicas.....	87
5.3 LUMINESCÊNCIA	91

5.3.1	Excitação e emissão das amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas com Eu^{3+}	91
5.3.1.1	Excitação	91
5.3.1.2	Emissão com excitação em 394 nm	95
5.3.1.3	Emissão com excitação em 464 nm	98
5.3.2	Tempos de vida do Eu^{3+}	100
5.3.3.	Eficiências quânticas do Eu^{3+}	102
5.3.4.	Emissão de vidros e vitrocerâmicas codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	104
5.3.5	Tempos de vida do Er^{3+}	107
6	CONCLUSÕES	109
	REFERÊNCIAS	111

1 INTRODUÇÃO

As propriedades singulares observadas nos vidros fazem deles uma classe de materiais de destaque, desde períodos históricos remotos. Ao longo dos anos, os materiais vítreos têm sido utilizados nas expressões artísticas, na construção civil, utensílios culinários, e recentemente na área tecnológica (VARSHNEYA, 1994).

No que tange às telecomunicações, há uma necessidade emergente de produção de novos materiais e otimização de sistemas que possuam alta capacidade de transmissão, armazenamento e reprodução de dados. Assim, muitos estudos são dedicados aos vidros e vitrocerâmicas com potenciais de aplicações fotônicas.

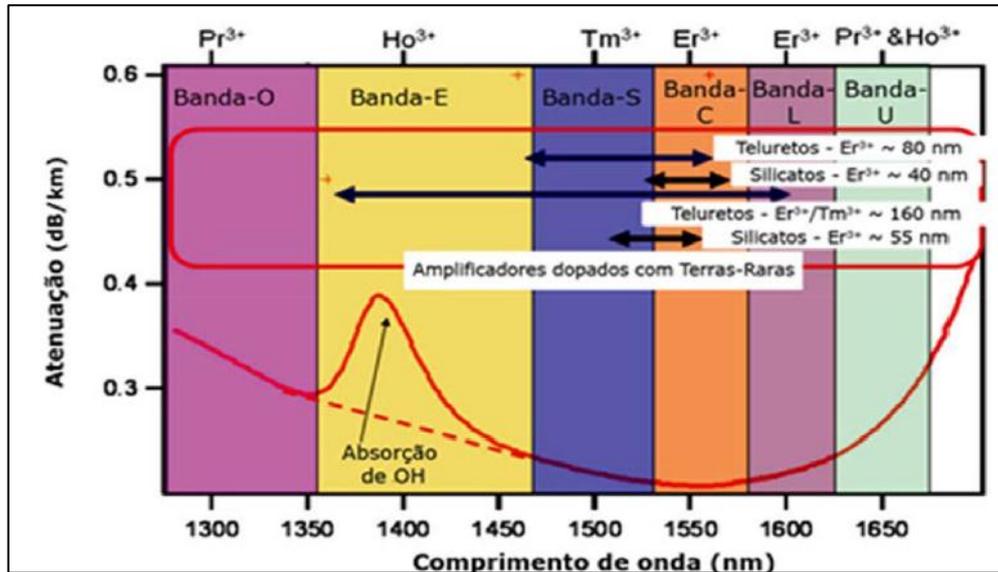
Propriedades específicas são requeridas na produção de materiais para este fim, as principais delas são a alta transparência na região do infravermelho do espectro eletromagnético, a baixa energia de fônons e alta solubilidade de íons terras-raras, que são as partículas responsáveis pelas características luminescentes dos vidros. Portanto, a composição química do vidro é de extrema importância para garantir estas propriedades.

Os vidros fluoroteluritos são promissores neste sentido, uma vez que ocorre uma sinergia entre as propriedades dos vidros teluritos e dos vidros fluoretos, levando ao alcance dos atributos desejados, citados acima, além de elevados índices de refração, ampla região de transmitância com baixas perdas, e baixos pontos de fusão, o que é interessante na redução dos custos e do impacto ambiental, relativos à produção destes materiais (KLIMESZ; RYBA-ROMANOWSKI; LISIECKI, 2015; YUE et al. , 2015).

Assim, foi proposta a investigação do sistema ternário TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2 neste trabalho. Apesar de o sistema binário TeO_2 - PbF_2 apresentar propriedades desejáveis, seu domínio vítreo é bastante restrito, por isso o Nb_2O_5 foi adicionado, a fim de promover maiores estabilidades frente à devitrificação.

Para aplicações na área de amplificação óptica, a dopagem dos vidros com Er^{3+} é particularmente interessante. Tal interesse reside no fato destes íons terras-raras apresentarem linha de emissão em 1,55 μm , justamente a região de menor atenuação de sinal das fibras ópticas compostas por SiO_2 , largamente utilizadas hoje em dia, como pode ser visualizado na figura 1 (NALIN et al., 2016).

Figura 1 - Atenuação de sinal de uma fibra óptica de SiO₂ e bandas de emissão de alguns íons terras-raras em diferentes matrizes.



Fonte: NALIN et al.(2016, p. 2).

Desta forma, o domínio vítreo do sistema TeO₂ - Nb₂O₅ - PbF₂ foi determinado, possibilitando o preparo de vidros de composições variadas. Em um grupo predefinido de composições, foi realizada a dopagem com Eu₂O₃ e codopagem com Er₂O₃ e Yb₂O₃. Além disso, foram produzidas vitrocerâmicas por meio do tratamento térmico controlado de vidros pré-selecionados, já que do ponto de vista de aplicações luminescentes elas podem apresentar características ainda mais interessantes do que os vidros de mesma composição, como altas absorções molares de luz e diminuição da energia de fônons.

Então, tanto as amostras dopadas quanto as não dopadas foram investigadas em relação às suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas, de acordo com a adição de PbF₂. As caracterizações destes materiais foram efetuadas por meio das técnicas de análise térmica por DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), que possibilitou a obtenção de dados térmicos importantes no preparo de vidros recozidos e de vitrocerâmicas; espectroscopia Raman, para acompanhar as variações da estrutura interatômica da rede vítrea provocadas por incrementos de PbF₂; difratometria de raios-X (DRX), que permitiu a detecção e identificação da fase cristalina dispersa nas vitrocerâmicas preparadas; espectroscopia UV-Vis-NIR, utilizada no estudo das transparências dos vidros e vitrocerâmicas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético, assim como na identificação das bandas de absorção características dos íons terras-raras nas amostras dopadas; espectroscopia FTIR, na análise do corte da janela de transparência dos vidros; e espectroscopia de Luminescência,

para verificar as propriedades relacionadas às emissões dos íons Eu^{3+} e Er^{3+} , bem como seus tempos de vida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS

2.1.1 Histórico

Os vidros são materiais que despertam o interesse científico e tecnológico desde tempos remotos. Suas propriedades peculiares como transparência, brilho e resistência aos efeitos naturais, colaboraram para que assumissem uma posição de destaque em relação a outros materiais. Desde então, são materiais que encontraram aplicações nas expressões artísticas, na construção civil, culinária, nas comunicações, e acompanham o desenvolvimento das civilizações até os dias atuais (VARSHNEYA, 1994).

Referências na literatura afirmam que os primeiros vidros artificiais datam de aproximadamente 7.000 a.C., um feito acidental dos povos fenícios. Só então a técnica teria sido difundida pelo Egito e Mesopotâmia. Entretanto, evidências arqueológicas mostram que os egípcios teriam dominado as técnicas de obtenção de vidros milhares de anos antes, sendo aplicadas na esmaltação de vasilhames, ornamentos, entre outros artefatos (AKERMAN, 2000).

Devido à sua extensa aplicabilidade, estes materiais foram amplamente produzidos, o que permitiu o aprimoramento das técnicas de fabricação. No período próximo ao ano 1 d.C. janelas de vidros já eram fabricadas e foram muito utilizadas nas igrejas durante a idade média, pela arte dos vitrais (VARSHNEYA, 1994).

Apesar das técnicas de produção de vidros terem se desenvolvido até esta época, o desenvolvimento girava em torno de interesses comerciais. Os vidros eram fabricados de forma totalmente empírica, sem que houvesse uma compreensão científica do processo. Além disso, o estudo era restringido pela dificuldade em se obter vidros com homogeneidade considerável (VOGEL, 1985).

Neste sentido, os trabalhos de Guinand e Fraunhofer são considerados como o início da ciência dos vidros. Por volta de 1800 eles desenvolveram um método eficiente de homogeneização dos vidros, o que permitiu a sistematização das propriedades vítreas em função da composição. Assim, teve início o desenvolvimento da química dos vidros, com contribuições dos estudos de Harcourt e Stokes, centrando as investigações nas propriedades ópticas de refração e dispersão de vidros de diferentes composições.

Tratando-se das propriedades ópticas, os trabalhos do químico Otto Schott e do físico Ernst Abbe foram um passo a mais em direção à elucidação da ciência dos vidros. Schott compilou as propriedades de uma variedade de vidros ópticos em função da composição. Vidros com propriedades térmicas, mecânicas e elétricas peculiares também foram demonstrados. Tão grande foi a contribuição dos seus estudos, que vidros correspondentes aos investigados por ele estão presentes nos catálogos das companhias de vidros ópticos ao redor de todo o mundo (VOGEL, 1985).

Propriedades ópticas aprimoradas foram observadas em vidros de B_2O_3 combinados com óxidos de íons terras-raras nos trabalhos desenvolvidos por G. Morey, a partir do ano de 1936. O processo de fusão destes vidros necessitou de adaptações na sua fabricação, como aquecimento elétrico e o uso de recipiente revestido de platina (VOGEL, 1985).

Assim, conforme a ciência dos vidros foi se desenvolvendo, materiais com qualidades ópticas melhoradas alcançaram o mercado. A química dos vidros recém-descoberta permitiu o desenvolvimento não apenas da ciência destes materiais, mas também proporcionou a aceleração do progresso científico ao melhorar os instrumentos de estudo, tais como os microscópios, telescópios e espectrômetros.

2.1.2. Conceitos de vidros e teorias de formação vítrea

Com o avanço dos estudos houve a necessidade de se conceituar o que define um material vítreo e de se elucidar os processos que envolvem sua formação.

Várias definições do que seria o vidro foram propostas. Algumas do ponto de vista do estado físico, outras do ponto de vista estrutural, sendo mais ou menos abrangentes e sofrendo modificações conforme novas descobertas eram feitas.

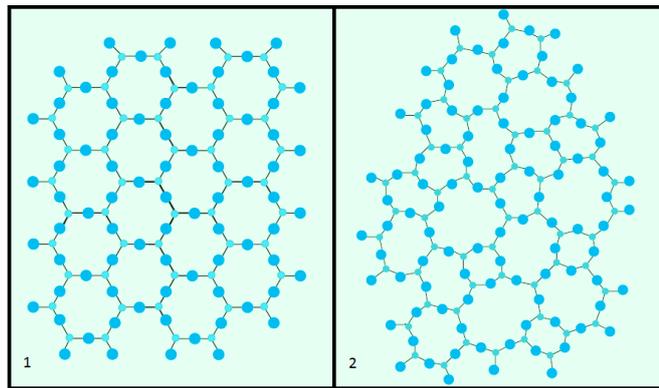
A ASTM, *American Society for Testing and Materials*, enuncia a seguinte definição para vidro (2015): “um produto inorgânico de fusão que foi resfriado em condições rígidas sem cristalização”. Apesar de amplo, é um conceito um tanto quanto restrito e não considera os vidros orgânicos e metálicos, além daqueles obtidos por outros meios que não sejam a técnica de fusão e resfriamento, como o processo sol-gel, a pirólise e os processos de deposição química de vapor.

Por isso, as definições mais aceitas são amplas e concordam que os vidros são materiais não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea, independente da sua composição e do método de preparo (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Um aspecto muito importante é ressaltado nas definições de vidros, o fato de não apresentar cristalização. Essa é uma característica inerente aos vidros, qualquer que seja sua composição ou método de preparo, são sólidos amorfos.

As estruturas de um material cristalino e um material amorfo são ilustradas na figura abaixo.

Figura 2 - Representação de: (1) um arranjo cristalino regular com periodicidade; (2) uma rede vítrea com ausência de periodicidade.



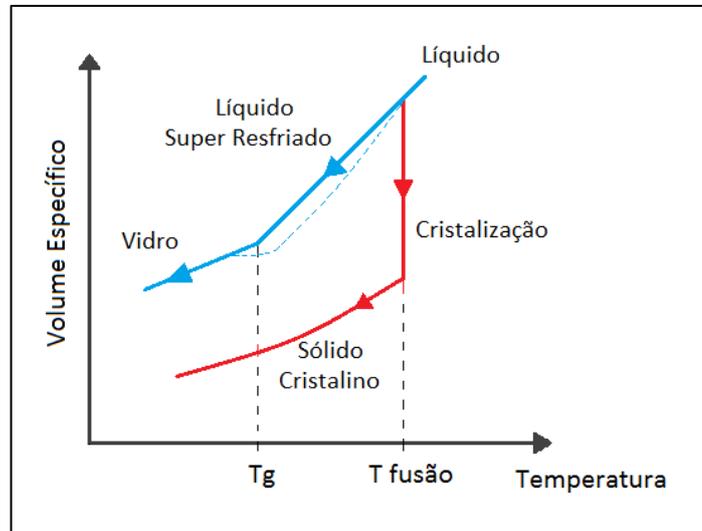
Fonte: Adaptado de STRNAD (1986).

A estrutura amorfa assumida pelos vidros pode ser compreendida ao analisar a cinética envolvida no processo de fusão-resfriamento de uma substância qualquer, conhecido como teoria cinética.

Após fundida, a substância pode seguir dois caminhos diferentes dependendo da velocidade de resfriamento a que é submetida. A “bifurcação” desses dois caminhos é predita pela taxa crítica de resfriamento, como pode ser acompanhado pela figura 3.

A taxa crítica de resfriamento é a velocidade mínima de resfriamento que uma substância deve sofrer para que assuma uma estrutura amorfa, sendo específica para cada composição. Se a taxa de resfriamento aplicada for maior ou igual à taxa crítica, a substância tende a vitrificar. Caso a taxa de resfriamento seja menor do que a taxa crítica, a substância assume uma estrutura cristalina.

Figura 3 - Diagrama de volume em função da temperatura de um vidro e um cristal resfriados a partir de um fundido qualquer.



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2012).

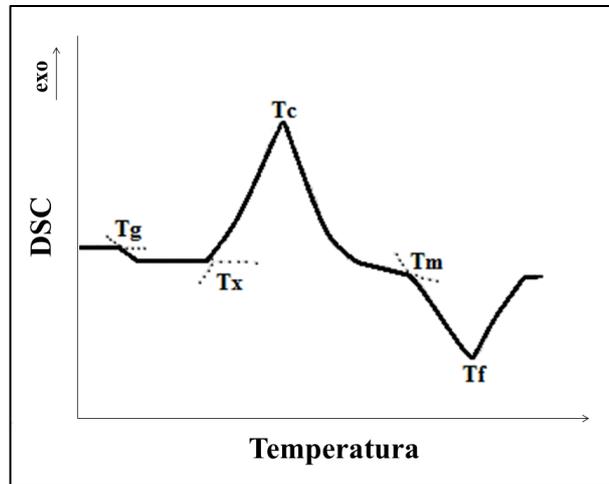
Isso ocorre porque, enquanto a massa está quente, os átomos têm uma determinada energia que permite certa mobilidade. Essa mobilidade possibilita seu rearranjo em uma estrutura sólida termodinamicamente mais estável, a estrutura cristalina. Quanto mais tempo a substância permanece aquecida, mais tempo os átomos têm para se rearranjarem simetricamente.

Caso contrário, se a substância for resfriada bruscamente, a estrutura tridimensional dos átomos na fase sólida guarda as características que tinha na fase líquida, por isso os vidros também são conhecidos como líquidos super-resfriados. O resultado é uma estrutura metaestável, ordenada a curto alcance e desordenada a longo alcance.

Vários fenômenos térmicos e cinéticos envolvem a fase líquida e a fase sólida dos vidros, uma curva de análise térmica diferencial pode fornecer algumas destas informações. De maneira generalista, ela consiste na resposta térmica do vidro, na forma de picos endotérmicos e exotérmicos, frente ao aquecimento controlado.

As principais informações térmicas fornecidas para um vidro são demonstradas na figura 4.

Figura 4 - Temperaturas características obtidas pela análise térmica de um material vítreo.



Fonte: Adaptado de GIMENEZ; MAZALI; ALVES (2008).

Interpretando a curva da esquerda para a direita, o primeiro fenômeno observado é um decaimento descontínuo na linha-base da curva. Trata-se de uma faixa de temperatura conhecida como transição vítrea, onde o material passa do estado sólido para um estado visco elástico e daí para o líquido, durante o aquecimento. A extrapolação desta região da curva resulta na temperatura de transição vítrea (T_g), que por definição não é considerada uma transformação de fase, visto que não envolve perda nem ganho de calor.

Em seguida, a T_x e a T_c estão relacionadas com a formação da fase cristalina. A T_x é definida como a temperatura de início de cristalização do vidro, enquanto a T_c é a temperatura máxima atingida durante este processo (máximo do pico exotérmico). Nesta etapa o material deixa de ser totalmente vítreo devido à precipitação de uma ou mais fases cristalinas.

Com o aumento contínuo da temperatura, o material tende a fundir. A fusão é descrita pelas temperaturas T_m e T_f , temperatura de início da fusão e temperatura mínima no processo de fusão (mínimo do pico endotérmico), respectivamente.

Assim, do ponto de vista cinético, qualquer substância poderia se tornar um vidro ao experimentar uma taxa de resfriamento adequada para que apresente as características de amorfismo e transição vítrea, ainda que essa taxa de resfriamento seja experimentalmente inviável. Entretanto, a capacidade de formação vítrea pode ser abordada por outros aspectos, portanto, outras teorias foram propostas.

As principais teorias que abordam a formação vítrea do ponto de vista estrutural são aquelas propostas por Tammann, Goldshmidt, Zachariassen e Warren, Dietzel, e seus colaboradores.

Gustav Tammann foi o primeiro cientista a propor uma teoria a respeito da estrutura vítrea. Abrangente e generalista, sugeriu que os vidros teriam a estrutura de líquidos super-resfriados. Seus estudos forneceram informações fundamentais sobre os processos de nucleação e cristalização de vidros.

Em 1921, Lebedev propôs a teoria do cristalito, segundo a qual os vidros seriam um agregado de cristais com dimensões submicroscópicas unidos por regiões desordenadas. Essa teoria explica as discontinuidades nas propriedades dos sistemas vítreos. Os vidros silicatos, por exemplo, seriam constituídos por fases de quartzo, cristobalita e tridimita (VOGEL, 1985).

Goldshmidt elaborou outra teoria, baseada em trabalhos empíricos. Observou que vidros de fórmula geral R_nO_m podem ser formados com maior facilidade quando a razão do raio iônico do cátion R pelo raio do oxigênio está na faixa de 0,2 a 0,4. O resultado desta proposição é a geração de cátions rodeados por quatro átomos de oxigênio, formando uma estrutura tetraédrica. Assim, ele acreditava que apenas fundidos contendo cátions coordenados tetraedricamente formavam vidros durante o resfriamento (SHELBY, 2005). De fato isso é observado para os vidros de SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , por exemplo. No entanto, não se aplica a todos os compostos formadores vítreos, como é o caso do TeO_2 .

Dietzel apresentou uma extensão da teoria de Goldshmidt. Levou em consideração não apenas a razão dos raios iônicos para a formação vítrea, mas introduziu mais uma variável, a intensidade de campo. Dada por:

$$F = \frac{Z_{cátion}}{a^2} \quad (1)$$

$Z_{cátion}$ = valência do cátion

a = raio do cátion + raio do O_2^- (para vidros óxidos)

Esta expressão considera as forças de atração e repulsão iônica durante a solidificação do material fundido. Foi observado que os cátions com intensidades de campo maiores agiam como formadores vítreos ($F \approx 1,5$ a 2). Aqueles cujos valores de intensidade de campo são menores e atuavam como modificadores de rede ($F \approx 0,1$ a $0,4$). Já os cátions com $F \approx 0,5$ a 1 são considerados intermediários (VOGEL, 1985).

A teoria de rede de Zachariasen-Warren foi ainda além. Proposta por Zachariasen e evidenciada pelas difrações de raios-X realizadas por Warren, esclareceu o aumento na viscosidade sofrida pelo material fundido durante o resfriamento. Esse efeito é devido à formação de uma rede tridimensional desordenada constituída por unidades de baixo número de coordenação que, segundo a teoria, deve seguir as seguintes regras:

- Um óxido ou composto tende a formar vidro se as estruturas de poliedros forem as menores unidades constituintes;
- O poliedro não deve dividir mais do que um vértice;
- Os ânions não devem ligar mais do que dois átomos centrais de um poliedro;
- O número de vértices de um poliedro deve ser menor do que 6;
- Pelo menos três vértices de um poliedro devem se conectar com poliedros vizinhos.

A introdução na rede vítrea de cátions cujos raios relativos sejam grandes causa quebra de ligações, provocando a origem de ânions terminais com a alocação do cátion inserido nas cavidades da rede.

Os cátions no vidro foram classificados como formadores de rede, modificadores de rede ou intermediários, de acordo com o número de coordenação que assumem. Os formadores foram definidos como aqueles com número de coordenação 3 ou 4, que é o caso do silício, boro, germânio, etc. Os modificadores têm números de coordenação maior ou igual a 6 (por exemplo, o sódio, potássio e cálcio). Já os intermediários são assim chamados por terem a capacidade tanto de reforçar quanto de quebrar a rede, com números de coordenação igual a 4 no primeiro caso, ou de 6 a 8 no último.

Exemplos de compostos que seguem as regras desta teoria são o BeF_2 e o AsS_3 , mas vale reforçar que elas não se aplicam a muitos outros sistemas vítreos existentes.

2.2 VITROCERÂMICAS

2.2.1 Revisão

As vitrocerâmicas são definidas pela ASTM (2015) como “material sólido, parcialmente cristalino e parcialmente vítreo, formado pela cristalização controlada de um vidro”. Apesar de ser uma definição aceita pelo meio científico, restringe os materiais vitrocerâmicos pelo tipo de obtenção utilizado, ou seja, apenas pela cristalização controlada de um vidro. Sendo

assim, é importante ressaltar que as vitrocerâmicas são essencialmente materiais contendo uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas, independente do método de preparo. Na área de materiais é comum as vitrocerâmicas serem classificadas como compósitos, que são definidos como “qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades” (CALLISTER, 2002). Porém, vale a pena frisar que nem sempre uma vitrocerâmica apresenta propriedades superiores às propriedades do vidro e do cristal separadamente, isso irá depender da tríade composição, estrutura e aplicação desejada.

Suas propriedades estão intimamente relacionadas com a natureza da fase cristalina. Em geral apresentam altas resistências ao impacto mecânico, alta faixa de coeficientes de expansão térmica, alta resistividade elétrica e alta resistência química, dependendo da composição química.

O seu potencial tecnológico está relacionado principalmente à possibilidade de obtenção a partir de vidros, o que confere propriedades interessantes se comparadas com as cerâmicas tradicionais. Pela coexistência de fases vítreas e cristalinas, tais materiais encontram uma vasta gama de aplicações. Algumas destas aplicações são como sensores, na área de fotônica, microeletrônica, entre outras (GIMENEZ; MAZALI; ALVES, 2008).

Deste ponto de vista, as principais diferenças das vitrocerâmicas são (CADIOLI; BAITÉLO, 2009):

- a) O controle de composição do material, já que é obtido de um vidro com composições estequiométricas definidas;
- b) A porosidade. As vitrocerâmicas tendem a ter uma distribuição de poros consideravelmente menor do que as cerâmicas semelhantes;
- c) O processo de fabricação. As vitrocerâmicas não estão sujeitas às variáveis relacionadas ao fenômeno de sinterização sofrido pelas cerâmicas por isso é mais fácil controlar seu tamanho e formato, por exemplo;
- d) Transparência na região do visível. Materiais cerâmicos de modo geral não são transparentes, enquanto as vitrocerâmicas podem apresentar esta propriedade;

O tamanho, a geometria e a distribuição dos cristais influenciam as propriedades ópticas das vitrocerâmicas. A fase cristalina irá absorver as radiações com comprimentos de onda na ordem de grandeza de suas dimensões (CALLISTER, 2012). Portanto, o tratamento térmico adequado pode levar à formação de cristais nanométricos, o que pode resultar em vitrocerâmicas transparentes na região do visível do espectro eletromagnético.

Isso amplia as possibilidades de aplicações destes materiais, que podem ser usados, por exemplo, como fibras ópticas transparentes, desde que o tamanho dos cristais seja menor que 40 nm e sua proximidade relativa menor do que 50 nm (DEJNEKA, 1998).

Por possuírem uma ou mais fases cristalinas distribuídas pela matriz vítrea, as vitrocerâmicas podem ser matrizes hospedeiras de íons de terras-raras com maior potencial do que seus vidros precursores (HIRANO; BENINO; KOMATSU, 2001). Isso porque elas garantem maior capacidade de absorção de radiação e de redução de processos não radiativos (NIYAMA, 2008).

A melhoria das propriedades ópticas de vitrocerâmicas dopadas com íon terras-raras, comparadas a seus vidros precursores, é discutida na pesquisa desenvolvida por K. Hirano e colaboradores (2001). Neste trabalho, íons lantanídeos foram incorporados em vitrocerâmicas transparentes, obtidas da composição vítrea $K_2O - Nb_2O_5 - TeO_2$, otimizando suas propriedades ópticas, como por exemplo, o aumento da intensidade da fluorescência de conversão ascendente (HIRANO; BENINO; KOMATSU, 2001).

Existem diferentes métodos de preparação de uma vitrocerâmica, o mais tradicional deles é o tratamento térmico controlado de um vidro. Este método baseia-se no tratamento isotérmico do vidro na temperatura de início de cristalização (T_x), que causa uma diminuição da energia livre do sistema pela formação de fases cristalinas metaestáveis (GIMENEZ; MAZALI; ALVES, 2008).

O processo de formação das vitrocerâmicas a partir de um vidro pode ser compreendido por meio do estudo das transformações de fase. Do ponto de vista da termodinâmica envolvida no processo de resfriamento de um material fundido, existe uma quantidade de energia livre (G) associada ao sistema para cada temperatura, sendo que quanto menor a energia livre, maior a estabilidade.

Termodinamicamente o vidro é considerado um líquido super-resfriado em equilíbrio metaestável. Já o material cristalino está em um patamar mais elevado de estabilidade, a energia alcança um mínimo e o sistema entra em equilíbrio. Esta estabilidade está diretamente relacionada com a organização simétrica da estrutura interatômica.

Como visto no diagrama $V \times T$, a obtenção de um material vítreo ou cristalino depende da taxa de resfriamento aplicada ao fundido. Portanto, o contrário é equivalente, isto é, o aquecimento controlado do vidro na temperatura T_x causa uma diminuição na energia livre do sistema levando à formação de cristais.

Este estado de maior estabilidade é atingido devido à separação em duas fases líquidas, ou ainda pela formação de uma fase cristalina metaestável ou pelo estado de equilíbrio estável alcançado pelo sistema.

Assim, surge o conceito de estabilidade térmica do vidro frente à cristalização ou à devitrificação. A estabilidade térmica, ou estabilidade vítrea é definida como a resistência do vidro à cristalização após ter atingido o estado de transição vítrea, durante o aquecimento controlado. Ou seja, traduz o quanto o vidro permanece amorfo mesmo quando os átomos experimentem uma mobilidade cada vez maior para se rearranjarem em uma estrutura cristalina.

O parâmetro de estabilidade térmica quantifica esta capacidade do vidro, e pode ser calculada por diversas formas. A mais comum encontrada na literatura é:

$$T_x - T_g \quad (2)$$

Assim, dependendo da temperatura de trabalho do vidro, estabilidades vítreas maiores podem ser requeridas e garantem versatilidade de aplicações. Ao contrário disso, estabilidades vítreas menores facilitam a obtenção de vitrocerâmicas.

2.2.2 Cristalização de vidros – ponto de vista cinético

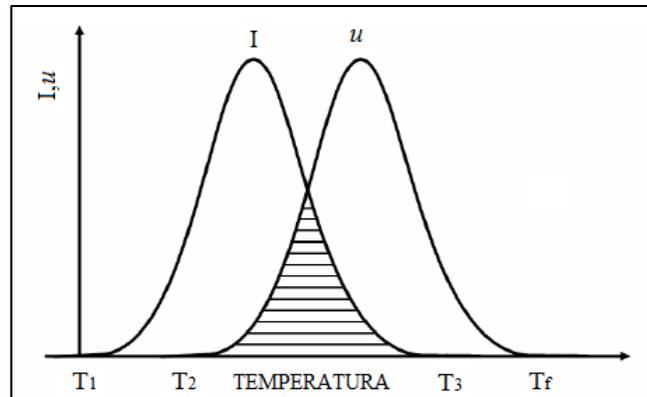
A cristalização de materiais vítreos visando à obtenção de vitrocerâmicas envolve uma série de processos cinéticos entre os átomos do sistema. Existem dois fatores que são condições imprescindíveis para a formação de fases cristalinas na matriz vítrea, são eles a nucleação e o crescimento dos núcleos.

A nucleação ocorre com a criação de aglomerados, também chamados de embriões, que até certo ponto podem ser extintos facilmente e impedir a formação de núcleos. Porém, os aglomerados não passarão por isso se atingirem dimensões mínimas para se tornarem um núcleo.

O processo de nucleação pode ocorrer de modo homogêneo ou heterogêneo. Na nucleação homogênea a formação de núcleos ocorre aleatória e homoganeamente. Ao contrário disso, a nucleação heterogênea é dominada por núcleos presentes nas superfícies de contato entre a amostra e outros materiais, na forma de impurezas, defeitos, entre outros.

Os núcleos apenas irão assumir a forma de uma fase cristalina definida se passarem pelo processo de crescimento. Portanto, o fenômeno de cristalização é dependente da nucleação e cristalização, como pode ser visualizado na figura 5.

Figura 5 - Curvas de nucleação (I) e de crescimento de núcleos (u) em função da temperatura.



Fonte: SANCHES (2007, p. 16).

A região de sobreposição das curvas de nucleação e de crescimento compreende as temperaturas onde a cristalização do vidro é observada. Quanto mais abrangente é esta região, maior é a fração da fase cristalizada.

2.3 VIDROS TELURITOS

2.3.1 Histórico

Os vidros teluritos são classificados como vidros óxidos contendo TeO_2 entre outros componentes, onde a quantidade de dióxido de telúrio é majoritária (VOGEL, 1985). A descoberta da habilidade do TeO_2 em formar vidros foi feita pelo químico Jöns Jacob Berzelius, divulgada em artigo científico no ano de 1834, época em que outros formadores vítreos já eram bastante conhecidos. Berzelius descreveu a formação de vidros de TeO_2 com outros óxidos metálicos, tais como V_2O_5 , WO_3 e BaO (BERZELIUS, 1834).

A partir daí, várias contribuições foram feitas no estudo dos vidros teluritos. Em 1913, Lehnert e colaboradores relataram o domínio vítreo parcial dos sistemas vítreos compostos por $\text{Na}_2\text{O} - \text{TeO}_2$ e $\text{K}_2\text{O} - \text{TeO}_2$. Já por volta de 1952, Stanworth estudou esta classe de vidros, incentivando outros pesquisadores neste sentido (CASSANJES, 2003).

Nos anos posteriores os estudos se direcionaram na descrição das composições químicas que formavam vidros com TeO_2 . Na sua maioria eram sistemas binários contendo óxidos

alcalinos e alcalinos terrosos, entre outros óxidos como ZnO, WO₃ e PbO (CASSANJES,2003).

As publicações mais relevantes do início do século XXI versam sobre as propriedades térmicas e estruturais de vidros teluritos de diferentes composições, assim como estudos de cristalização destas matrizes para a obtenção de vitrocerâmicas (YUKIMITU et al., 2005). Ao longo destes anos, os estudos do comportamento luminescente de íons terras-raras inseridos nos vidros e vitrocerâmicas compostos por TeO₂ estiveram cada vez mais presentes (MAN et al.,2007).

Uma série de estudos foi dedicada às investigações estruturais e ópticas de vidros teluritos modificados por diferentes compostos, como óxidos de boro, zinco, tungstênio, nióbio, entre outros (STAMBOULI; ELHOUCHE; FERID, 2012).

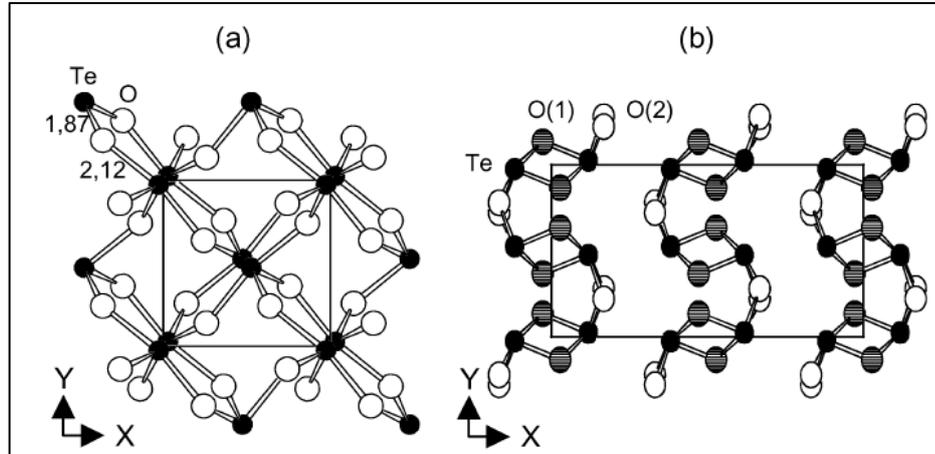
Nos últimos cinco anos, foi divulgada uma infinidade de trabalhos envolvendo a adição de nanopartículas de ouro e prata, a dopagem e codopagem de vidros teluritos com diversos íons terras-raras, e por fim o estudo das propriedades luminescentes promovidas nestes materiais (PANDEY; SWART, 2016). Atualmente, os estudos considerados com maior relevância seguem esta tendência e representam a área de foco da pesquisa de materiais vítreos.

Apesar das dificuldades envolvidas no preparo de vidros compostos puramente por TeO₂, recentemente foi relatada sua obtenção através de um método especial de fusão/resfriamento baseado na aplicação de um resfriamento intenso, devido à facilidade destes materiais em se devitrificarem (TAGIARA et al.,2017).

2.3.2 Estrutura dos vidros teluritos

O dióxido de telúrio é um sólido cristalino que assume estruturas estáveis nas formas de α -TeO₂ ou β -TeO₂. A estrutura α -TeO₂, também chamada de paratелurito, possui celas unitárias tetragonais, já a estrutura β -TeO₂ ocorre na forma ortorrômbica, como mostra a figura 6 (VOGEL, 1985).

Figura 6 - Estruturas assumidas pelo TeO₂. A) α-TeO₂. B) β-TeO₂.



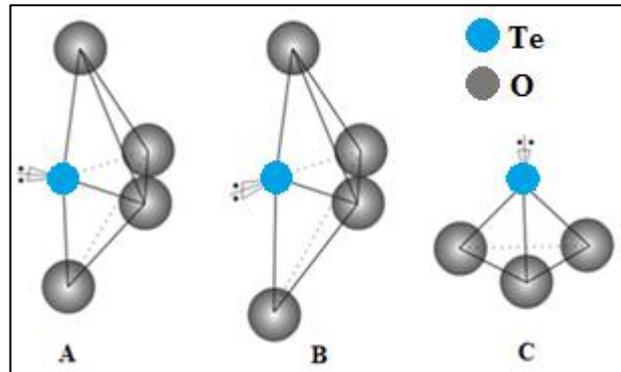
Fonte: NOGUERA (2003, p. 53).

A estrutura dos vidros teluritos é semelhante à do paratелurito do TeO₂ cristalino, fato comprovado pelas investigações estruturais realizadas por difração de raios-X, espectroscopia Raman e difração de nêutrons nestes materiais. É relatada uma variação da estrutura α-TeO₂ de acordo com o número de coordenação assumido pelo telúrio (SAKIDA; HAYAKAWA; YOKO, 1999).

Os números de coordenação (NC) do telúrio podem ser 4, 3 ou um intermediário entre estes, definido como 3+1. Para NC = 4 o átomo de telúrio fica no centro do arranjo eletrônico bipiramidal trigonal ligado a dois átomos de oxigênio axiais, com maiores comprimentos de ligação (2,12 Å) e dois oxigênios equatoriais mais próximos (1,87 Å), assumindo assim a geometria de gangorra.

No caso do NC = 3 +1 o telúrio está ligado a três átomos de oxigênio mais próximos e a um quarto mais distante, adotando a geometria de gangorra distorcida. Quando o comprimento de ligação do átomo de oxigênio mais distante ultrapassa 2,58 Å, o telúrio é considerado tricoordenado, uma vez que a interação Te – O torna-se praticamente despercebida. Assim a geometria passa a ser pirâmide trigonal, onde o átomo de telúrio assume o topo e os três átomos de oxigênio ficam posicionados na base, como pode ser acompanhado na figura 7 (IDALGO, 2009).

Figura 7 - Representação dos polimorfos do TeO_2 .
A) TeO_4 . B) TeO_{3+1} . C) TeO_3 .



Fonte: Adaptado de BRADDY (1957).

2.3.3 Propriedades dos vidros teluritos

As propriedades de um material estão diretamente ligadas com o sua composição e a sua estrutura. Algumas propriedades dos vidros teluritos são comparadas com as propriedades dos silicatos e fluoretos na tabela 1.

Tabela 1 – Comparação das propriedades dos vidros teluritos com as propriedades dos silicatos e fluoretos.

Propriedade	Teluritos	Silicatos	Fluoretos
Índice de refração	1,8 – 2,3	1,46	1,5
Índice de refração não linear	$2,5 \times 10^{-19}$	10^{-20}	10^{-21}
Faixa de transmissão (μm)	0,4 – 5,0	0,2 – 2,5	0,2 – 7,0
Maior energia de fônon (cm^{-1})	800	1000	500
Bandgap (eV)	≈ 3	≈ 10	-
Transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	300	1000	300
Tipo de ligação	Covalente-iônica	Iônica-covalente	Iônica

Fonte: Adaptado de WANG; VOGEL; SNITZER (1994).

Dos vidros óxidos mais comuns, silicatos, fosfatos, boratos e teluritos, os últimos são materiais com características superiores do ponto de vista de aplicações em óptica (SESHADRI; BARBOSA; RADHA, 2014).

As principais propriedades responsáveis por isso são (KIM,; YOKO; SAKKA, 1993; WANG; VOGEL; SNITZER, 1994; KLIMESZ; RYBA-ROMANOWSKI; LISIECKI, 2015):

- a) Amplo alcance de transmissão na região da radiação infravermelha do espectro eletromagnético (de 0,3 a 5 μm);
- b) Alta resistência química em comparação com os vidros fluoretos;
- c) Altos índices de refração linear e não linear;
- d) A menor energia de fônons observada na família dos vidros óxidos;
- e) Estabilidade térmica consideravelmente alta;
- f) Baixa temperatura de fusão em relação a outros vidros óxidos;
- g) Alta solubilidade de íons terra-raras.

A transmitância na região infravermelha do espectro apresentada por estes vidros pode ser explicada pela energia das vibracionais das ligações Te – O. As vibrações dessas ligações são consideradas de baixa energia devido à elevada massa atômica do telúrio. Assim, a frequência de vibração da ligação será menor, como pode ser deduzido pelas equações:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{kf}{\mu}} \quad (3)$$

ν = frequência

kf = constante elástica

μ = massa reduzida dos átomos envolvidos na ligação, dada por:

$$\mu = \frac{mcm_o}{mc+m_o} \quad (4)$$

mc = massa do cátion

mo = massa do oxigênio

Dessa forma, quanto maior a massa do cátion, menor será a frequência de vibração no infravermelho e, conseqüentemente, maior será o comprimento de onda de corte de transparência nesta região.

Altos índices de refração estão relacionados a átomos com alta polarizabilidade eletrônica (NALIN et al., 2016). Os índices de refração elevados e as baixas energias de fônons fazem dos vidros teluritos promissores para aplicações como materiais fotônicos.

A introdução de fluoretos de metais pesados na rede vítrea TeO_2 pode diminuir a energia de fônons da matriz vítrea, o que resulta em vidros e vitrocerâmicas promissoras como matrizes hospedeiras de íons terras raras. Entretanto, esses vidros oxifluoretos foram

pouco investigados até então devido à dificuldade de formação vítrea e à alta tendência de devitrificação.

2.4 VIDROS OXIFLUORETOS

São considerados vidros oxifluoretos aqueles que contêm um componente óxido e um fluoreto, geralmente de metal pesado. Um exemplo de vidro oxifluoreto é o sistema binário $\text{TeO}_2 - \text{PbF}_2$, mais especificamente um sistema fluorotelurito, que possui pequena região de formação vítrea.

Esta combinação apresenta uma considerável sinergia visando aplicações em fotônica, uma vez que apresentam propriedades intermediárias entre os vidros teluritos os vidros fluoretos, de acordo com a estequiometria destas substâncias, como demonstrado na tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades dos vidros teluritos e dos vidros fluoretos.

Propriedades dos vidros teluritos	Propriedades dos vidros fluoretos
Elevada estabilidade térmica	Reduzida energia de fônons
Alta durabilidade química	Ampla região de transmitância óptica com
Alta transparência no IV médio	baixas perdas
Elevado índice de refração	Capacidade de desidratação dos vidros
Alta solubilidade de íons terras-raras	Baixos pontos de fusão

Fonte: Adaptado de KLIMESZ; RYBA-ROMANOWSKI; LISIECKI, 2015; YUE et al., 2015.

Um dos efeitos interessantes ocasionados pela adição de fluoretos de metais pesados em vidros óxidos é a desidratação do vidro. É observado que o incremento de fluoreto de chumbo em vidros óxidos causa uma diminuição da banda de OH nos espectros de FTIR (YUE et al., 2015).

O interesse neste aspecto se dá pelo potencial de aplicação destes materiais como fibras ópticas e como amplificadores ópticos, onde os grupos hidroxila são os principais responsáveis pela atenuação de sinal na região do infravermelho. A atenuação ocorre devido à forte interação existente entre os grupos OH, geralmente provenientes da absorção de água pelos vidros, e a radiação infravermelha.

Outra vantagem da adição de fluoretos, ainda mais desejada para aplicações em fotônica, é a redução da energia de fônons da rede vítrea. A energia de fônons, ou energia de modos vibracionais, é análoga à energia do fóton. Enquanto o fóton é uma quantização das ondas eletromagnéticas, o fônon é uma quantização da vibração da estrutura dos sólidos, ambas definidas por $E = hv$.

Se por um lado os grupos TeO_4 são os responsáveis pela estabilidade dos vidros fluoroteluritos, ao formarem uma rede tridimensional covalente resistente à cristalização, por outro, a covalência das ligações $\text{Te} - \text{O}$ causa elevadas energias de modos vibracionais comparadas com aquelas apresentadas pelos vidros fluoretos e calcogenetos.

Portanto, a adição do fluoreto de chumbo compensa esse efeito. Essa capacidade está diretamente relacionada com a estrutura dos vidros oxifluoretos. O estudo desta classe de vidros pode ser feito através do modelo estrutural do sistema fluorossilicato (BUENO, 2003).

O átomo de flúor assume comportamentos diferentes em vidros fluoretos de metais pesados e em vidros fluorossilicatos, o que explica as características distintas destes materiais. Nos vidros fluoretos de metais pesados o fluoreto age como íon em ponte, o que diminui a mobilidade da rede. Já nos fluorossilicatos, os fluoretos substituem o oxigênio na ligação $\text{Si} - \text{O}$ e atuam como átomos terminais, causando uma quebra da rede vítrea (BUENO, 2003).

Assim, ocorre a ruptura da estrutura pela substituição do oxigênio pelo flúor nos vidros. Isso explica a redução de energia de fônons ocasionada pela adição de PbF_2 na rede vítrea, uma vez que as vibrações das ligações $\text{Si} - \text{F}$ são menores do que aquelas das ligações $\text{Si} - \text{O}$.

Além da diminuição da energia de fônons causada pela substituição oxigênio/flúor, outras propriedades são afetadas pela atuação do fluoreto como átomo terminal. Ocorre diminuição da estabilidade térmica e da viscosidade, e o coeficiente de expansão térmica do vidro tende a aumentar com incrementos de fluoreto de chumbo (BUENO, 2003).

A redução da estabilidade ocasionada pode ser amenizada pela inserção de óxidos como o WO_3 , MoO_3 e Nb_2O_5 na composição vítrea, que assumem o papel de intermediários de rede (YUE et al., 2015).

2.5 LUMINESCÊNCIA

A emissão de luz por sólidos é um fenômeno muito comum, observado na natureza e também artificialmente. De modo geral, pode ser induzida por dois processos diferentes:

- 1) Através da radiação térmica, ocasionada pelo aquecimento de um sólido, também conhecida como radiação do corpo negro;
- 2) Pelo fenômeno de luminescência, que é um tipo de radiação não térmica provocada por excitação eletrônica, característica de materiais luminescentes.

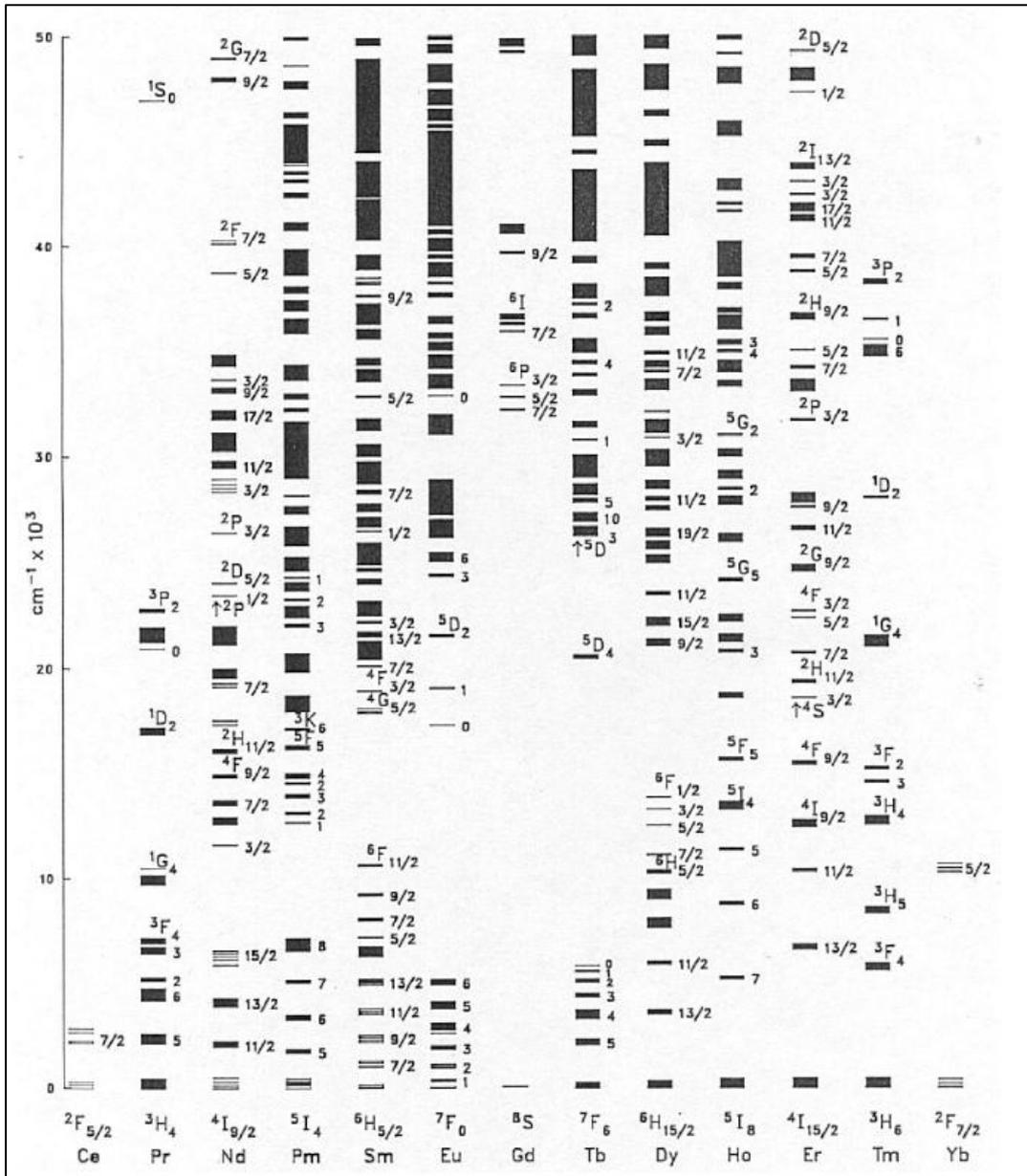
Os elementos terras-raras são considerados centros emissores de luz e têm a capacidade de promover propriedades luminescentes ao material no qual estão inseridos. O grupo dos elementos classificados como terras-raras compreende aqueles do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$), grupo dos lantanídeos, com a inclusão do escândio ($Z = 21$) e do ítrio ($Z = 39$). Foram assim agrupados por possuírem propriedades químicas e físicas notavelmente semelhantes.

Suas características estão intimamente relacionadas com a configuração eletrônica que assumem, na configuração eletrônica dos elementos lantanídeos há o preenchimento dos orbitais até o $6s^2$ e a ocupação dos orbitais $4f$, que varia em função do número atômico. Assim, a configuração fica $[Xe] 4f^n$, onde n assume valores de 1 a 14, com exceção do lantânio que não tem elétrons no orbital f . É muito comum que estes elementos sejam mencionados como íons trivalentes, já que este é o estado mais estável termodinamicamente.

Por terem os orbitais $4f$ variavelmente preenchidos, os elétrons de valência dos elementos lantanídeos sofrem o efeito da blindagem do meio químico em que estão inseridos pelos orbitais mais externos $5s$ e $5p$. Por esse motivo, o campo ligante exerce pouca influência nos orbitais $4f$, que se comportam como íons isolados mesmo que estejam inseridos em um sistema de alta complexidade (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Assim, a variação das propriedades dos íons terras-raras com a alteração do ambiente químico é muito tênue. Por isso, as bandas referentes às transições eletrônicas no espectro de absorção apresentam-se na forma de linhas finas, bem delimitadas, independente do material onde estejam contidos. Estas bandas são referentes às transições eletrônicas internas $f-f$, que foram detalhadas para vários elementos no diagrama de Dierke. (Figura 8).

Figura 8 - Diagrama de Dierke.



Fonte: CARNALL et al.(1989, p. 3456).

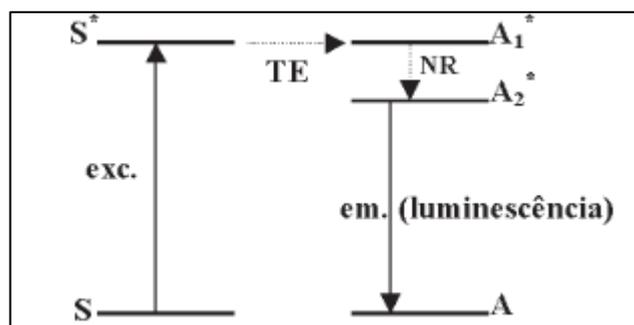
As transições f-f foram definidas como intraconfiguracionais de dipolo elétrico e consideradas proibidas pela regra de Laporte. Entretanto, Van Vleck defendeu a ideia de que as transições f-f seriam parcialmente permitidas pela demonstração de um modelo contendo misturas de estados $4f^n$ com configuração de paridade oposta. As intensidades destas transições são semelhantes às transições permitidas de dipolo magnético e foram denominadas transições de dipolo elétrico induzido.

Devido a estas características, os tempos de vida dos íons terra-raras são consideravelmente longos e sua absorção por excitação direta é fraca, o que implica em pobres emissões de luz. Para ocasionar o aprimoramento da capacidade luminescente destes elementos, substâncias sensibilizadoras são adicionadas na matriz.

Os sensibilizadores possuem maior capacidade absorvedora de radiação. Pelo processo de transferência de energia intermolecular, o sensibilizador transfere a energia absorvida para o elemento terra-rara de interesse, que age como ativador. Esse processo, também conhecido como efeito antena, aperfeiçoa a eficiência emissora de luz do ativador.

Para que isso ocorra, um dos níveis de energia do ativador deve ser menor ou igual ao nível luminescente do sensibilizador. Ou seja, deve haver a condição de ressonância.

Figura 9 - Demonstração do processo de transferência de energia intermolecular.



Fonte: MARTINS; ISOLANI (2005, p. 114).

Notas: S = estado fundamental do sensibilizador; S* = estado excitado do sensibilizador; A = estado fundamental do ativador; A₁* e A₂* = estados excitados do ativador; NR = relaxação não radiativa; TE = transferência de energia.

Os processos que, de modo geral, ocorrem durante a transferência de energia são:

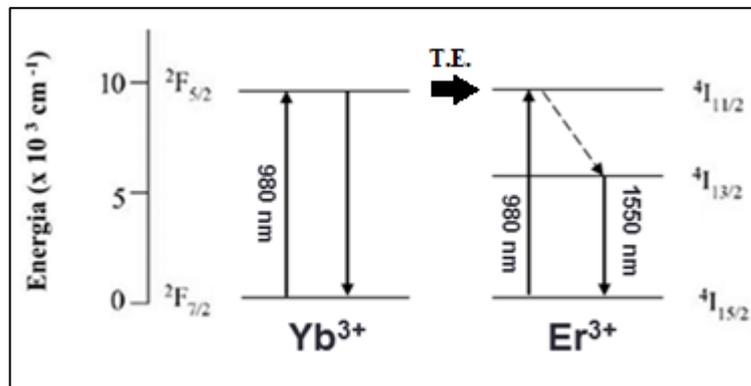
- Excitação: o elétron é levado do nível fundamental para um nível excitado através da absorção de radiação externa;
- Decaimento radiativo: o elétron retorna ao estado fundamental emitindo radiação de luz útil;
- Decaimento não radiativo: o elétron é deexcitado liberando radiação térmica, via fônons. Não há produção de radiação luminosa.

d) Transferência de energia: a energia absorvida pelo elétron da substância sensibilizadora é transferida para o ativador, podendo ocorrer por meio de diferentes mecanismos.

O mecanismo de transferência de energia induzido nas amostras deste estudo foi o mecanismo de conversão ascendente. A conversão ascendente envolve a absorção sequencial de dois fótons de baixa energia por determinado íon terra-rara, que age como sensibilizador, e a transferência desta energia para o íon ativador. O ativador então emite um fóton com energia maior do que a energia de incidência, conhecida como emissão anti-Stokes. Este é o caso da excitação por radiação infravermelha e emissão de radiação visível (AUZEL, 2004).

Para que o processo de transferência de energia seja eficiente, a combinação dos pares de íons terras-raras deve ser estudada detalhadamente. Os íons terras-raras devem ter estruturas eletrônicas com características específicas, essas características envolvem níveis de energia ressonantes e níveis de energia mais energéticos por parte do íon aceptor. Um caso ideal ocorre com o par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Figura 10 - Ilustração do mecanismo de transferência de energia do íon itérbio para o íon érbio. (T.E. = transferência de energia).



Fonte: Da autora.

Devido à sua configuração eletrônica, o íon itérbio possui apenas um estado excitado, com energia de 10.000 cm^{-1} , por isso ele absorve radiação com comprimentos de onda de aproximadamente 1.000 nm (infravermelho próximo) e transfere esta energia para íon érbio, que emite um fóton de maior energia, da ordem de 2.000 nm (infravermelho próximo).

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Análise térmica por DSC

De modo geral, a análise térmica consiste na avaliação do comportamento térmico da amostra em função do aquecimento ou resfriamento controlado. Atualmente, variadas técnicas termo analíticas estão disponíveis, aquelas mais utilizadas nos estudos de materiais vítreos são as técnicas diferenciais *Differential Scanning Calorimetry* (DSC) e *Differential Thermal Analysis* (DTA).

A principal diferença entre as técnicas de DSC e DTA está no parâmetro medido durante a análise. A DTA se baseia na medida de diferenças de temperaturas entre a amostra e a referência provocadas pelos eventos térmicos, enquanto a DSC mensura as diferenças de calor. A técnica utilizada neste trabalho foi a DSC, portanto seus fundamentos serão apresentados.

A técnica de DSC acompanha as variações de calor da amostra em relação a um material de referência, que deve ser termicamente inerte. A amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura, que pode ser dinâmica e/ou isotérmica.

Dois técnicas de DSC podem ser aplicadas de acordo com o tipo de instrumento:

- 1) DSC por compensação de calor: o instrumento possui dois aquecedores elétricos, um para a amostra e um para a referência. Ambas são mantidas à mesma temperatura. Os eventos térmicos são medidos pela diferença de potência de entrada entre aquecedores ocasionada pelas tentativas do sistema em se manter isotérmico.
- 2) DSC com fluxo de calor: há apenas um aquecedor para a amostra e a referência, sendo que as diferenças de temperaturas entre elas são mensuradas. Estes valores são convertidos em diferenças de calor por meio de tratamento matemático pela equação:

$$\Delta H \cdot m = K \cdot A \quad (5)$$

ΔH = calor de reação

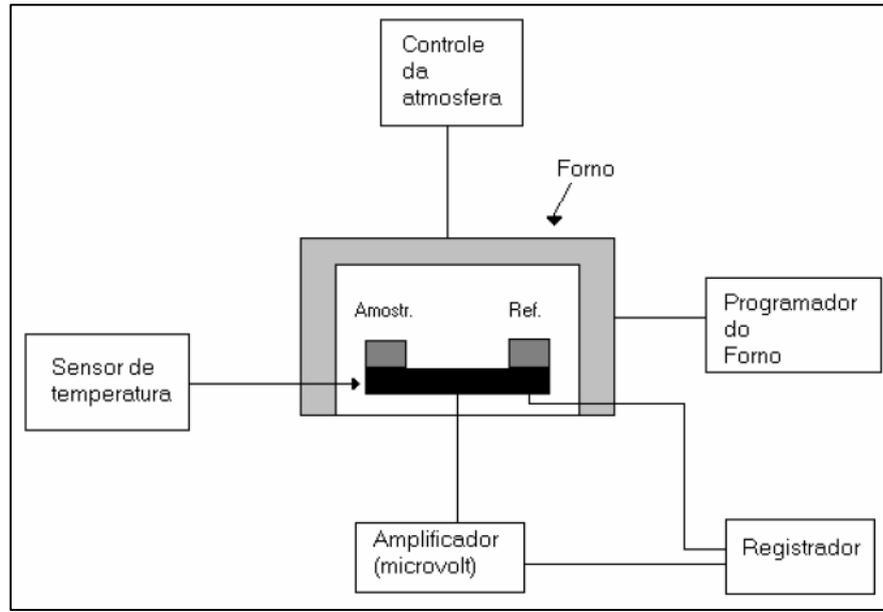
m = massa da amostra

K = coeficiente de calibração

A = área do pico referente ao evento térmico

Os equipamentos para o desenvolvimento da técnica de DSC por fluxo de calor são compostos basicamente por um sistema de aquecimento, um sensor, um suporte para amostra e para a referência, e um computador para a leitura dos dados.

Figura 11 - Esquema de um equipamento de DSC.



Fonte: IONASHIRO (2004, p. 48).

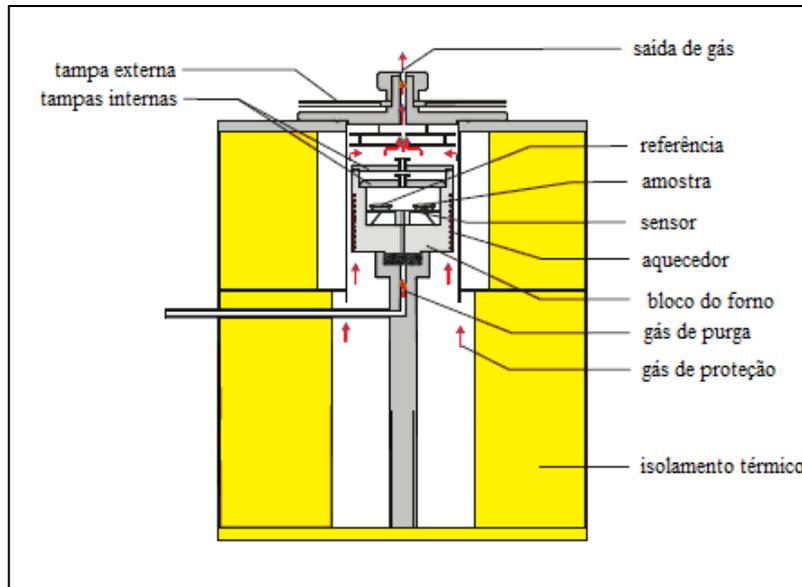
Um aquecedor elétrico fornece calor à amostra e à referência, e o fluxo de calor resultante dos eventos térmicos é medido pelo sensor. Apesar de não contar com um sistema de resfriamento, a amostra pode ser resfriada de maneira controlada, após o aquecimento a temperaturas superiores a temperatura ambiente, mediante o desligamento do aquecedor.

A atmosfera do forno é preenchida por um gás de fluxo contínuo, o gás de purga, que carrega possíveis impurezas liberadas pela amostra durante o aquecimento. A escolha da composição do gás depende da investigação desejada para a amostra. As propriedades das amostras vítreas são estudadas com o uso de gases inertes, como o gás nitrogênio, hélio ou argônio.

O gás de proteção é essencialmente um gás inerte, que é a atmosfera que permeia os componentes eletrônicos do equipamento durante o funcionamento e tem a finalidade de impedir a deterioração pelo contato com a atmosfera ambiente, aumentando sua durabilidade.

O esquema interno do compartimento de medida de um equipamento de DSC é mostrado na figura 12.

Figura 12 - Esquema do Compartimento de Medida do DSC 200 F3 Maia da marca Netzsch®, utilizado nas análises deste estudo.



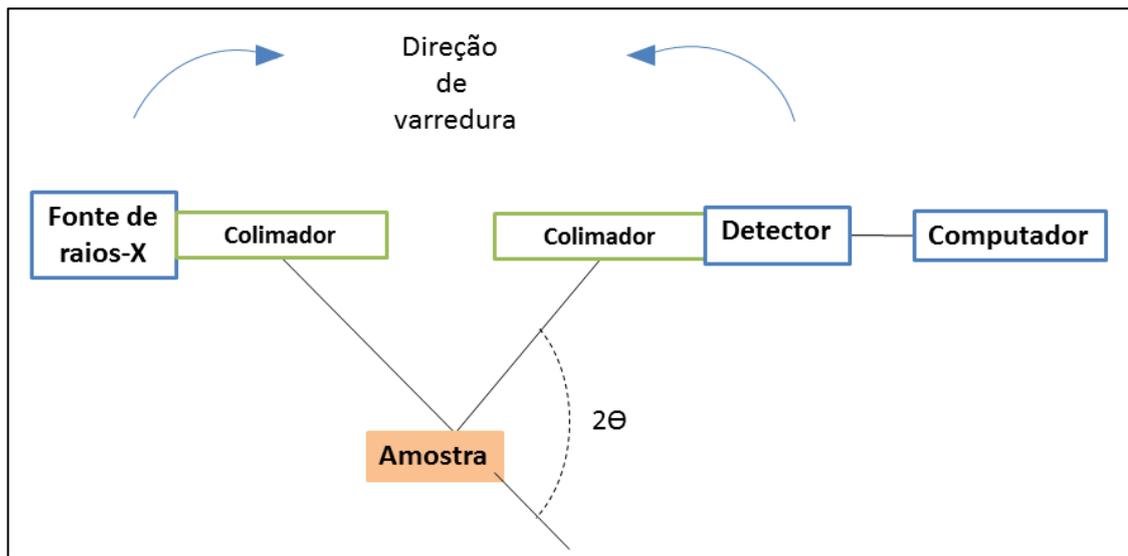
Fonte: Adaptado do manual do equipamento DSC 200 F3 Maia da marca Netzsch®.

A análise térmica é uma das técnicas primárias no estudo de vidros. Possibilita a obtenção das temperaturas características do material vítreo através dos fenômenos exotérmicos e endotérmicos (cristalizações e transformações de fase) e das variações de entropia (transição vítrea). Estes dados são de extrema relevância no preparo de amostras vítreas recozidas e na produção de vitrocerâmicas, permitindo estudos de cristalização complementares àqueles obtidos por DRX.

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é a técnica de caracterização utilizada nos estudos qualitativos e quantitativos de estruturas cristalinas. As medidas são realizadas em difratômetros, que apresentam a estrutura demonstrada na figura 13.

Figura 13 - Esquema de um difratômetro de raios-X.



Fonte: Da autora.

O princípio da DRX é o espalhamento dos raios-X, que são incididos na amostra, pelos elétrons dos planos atômicos. Se as ondas espalhadas sofrerem uma interferência construtiva, ocorre o fenômeno da difração dos raios-X. Uma das condições para que ocorra difração é a obediência à lei de Bragg:

$$n \lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (6)$$

n = número natural (1,2,3...)

λ = comprimento de onda da radiação incidente

d = distância entre dois planos atômicos

θ = ângulo de incidência da radiação em relação ao plano atômico

A lei de Bragg pode ser interpretada da seguinte forma: a difração dos raios-X será observada apenas se o comprimento de onda dos raios-X incididos na amostra possuir dimensões equiparáveis com as distâncias entre os planos atômicos, e se o ângulo de incidência da radiação for adequado para provocar reflexão.

Obedecidas estas condições, é gerado um difratograma com as informações da intensidade da difração em função do ângulo no qual a radiação foi difratada.

Em um difratograma, as posições angulares dos picos de difração estão associadas com o tamanho e a geometria da cela unitária, já as intensidades relativas estão relacionadas com o arranjo tridimensional dos átomos (CALLISTER, 2015).

O difratograma de amostras cristalinas apresentam picos bem definidos devido à organização simétrica dos átomos nestes materiais. Já no caso de amostras vítreas, a ausência de simetria a longo alcance proporciona picos de difração irregulares e sobrepostos, o que constata o seu caráter amorfo (SKOOG, 2009).

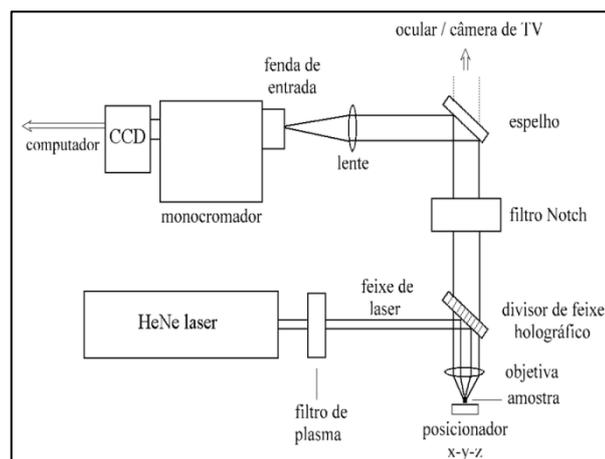
Os sólidos cristalinos apresentam padrões de difração únicos de acordo com a sua composição e estrutura interatômica. Portanto, a interpretação do difratograma de uma amostra pode ser feita mediante comparação com difratogramas de padrões disponíveis em bancos de dados.

Na área de vidros e vitrocerâmicas a técnica de DRX é amplamente utilizada. Apesar de não conter fases cristalinas, o estudo da DRX dos vidros é feito justamente para comprovar o caráter amorfo do material. O difratograma resultante de uma amostra vítrea apresenta o halo amorfo, já nas vitrocerâmicas é possível identificar a composição e a estrutura das fases cristalinas presentes na matriz vítrea.

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia na irradiação de luz monocromática ou laser na amostra e análise do espalhamento de radiação provocado por ela. O esquema de um espectrômetro Raman segue na figura 14.

Figura 14 - Esquema do espectrômetro Raman.



Fonte: PEROTTONI; JORNADA (2004, p. 47).

O espalhamento causado pela interação da radiação com o material de estudo pode ocorrer por três formas diferentes.

- 1) Espalhamento elástico ou Rayleigh: a energia das radiações incidente e espalhada é a mesma.
- 2) Espalhamento inelástico Stokes: uma parcela da luz é absorvida pela molécula, logo a energia da radiação espalhada é menor do que a energia incidente.
- 3) Espalhamento inelástico anti-Stokes: a molécula perde energia, assim a energia da luz espalhada é maior do que a incidente.

Os espalhamentos inelásticos são particularmente mais interessantes para fornecer informações estruturais sobre a amostra. Isso é devido à diferença de energia entre as radiações incidente e espalhada ser correspondente àquela associada às vibrações moleculares.

O comportamento do material de estudo é apresentado em um espectro contendo a energia da radiação espalhada versus a intensidade desta radiação.

Uma vez que as vibrações de cada grupo molecular possuem características únicas, sua avaliação permite a obtenção de dados como a composição química, as tendências das ligações interatômicas, a geometria molecular predominante na amostra e a diferenciação de polimorfos.

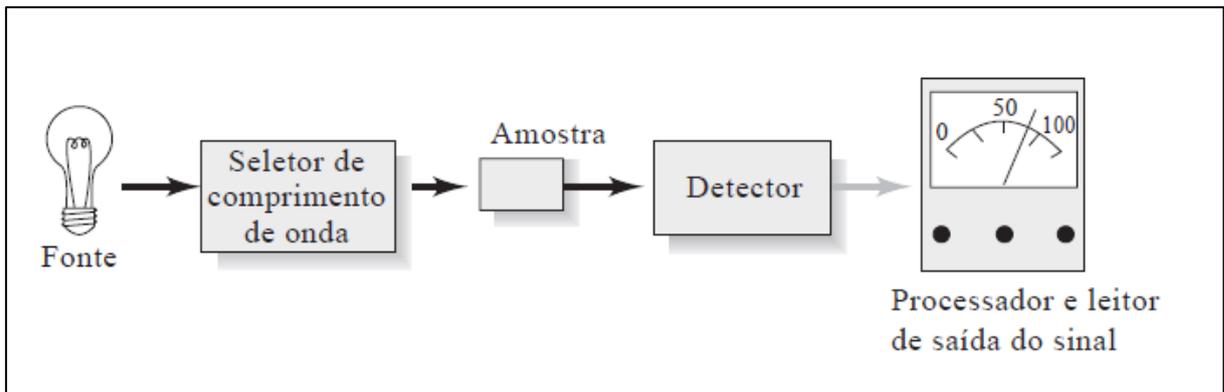
Informações semelhantes podem ser obtidas pela espectroscopia FTIR. No entanto, os espectros Raman em comparação com os espectros de absorção FTIR possuem bandas mais estreitas, são mais limpos e a sobreposição de bandas é geralmente fraca.

No estudo dos vidros a espectroscopia Raman é interessante no acompanhamento das alterações na rede vítrea causada pelas variações na composição.

3.4 Espectroscopia na região do UV-Vis-NIR

A espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR opera por meio da radiação eletromagnética em comprimentos de onda na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo. Uma lâmpada de tungstênio ou halogênio é utilizada como fonte de radiação infravermelha próxima e visível e uma lâmpada de deutério para a região do ultravioleta. Grades de difração atuam como monocromadores, selecionando os comprimentos de onda adequados para a análise. A radiação é incidida na amostra e a luz transmitida é lida por um detector. Finalmente, o sinal é convertido em absorbância ou transmitância e apresentado no computador. A Figura 15 mostra o esquema do funcionamento de um equipamento de espectroscopia UV-Vis-NIR.

Figura 15 - Esquema do funcionamento do equipamento de espectroscopia na região do UV-Vis-NIR.



Fonte: SKOOG et al. (2004).

A espectroscopia UV-Vis-NIR também é conhecida pela denominação de espectroscopia eletrônica, já que a energia desta região do espectro está relacionada com as transições eletrônicas. As transições na região do visível são responsáveis pela apresentação das diferentes colorações dos materiais.

O tipo de transição que cada substância apresenta como resultado da interação com a radiação UV-Vis-NIR está intrinsecamente relacionada com a sua composição e estrutura. Já a intensidade de absorção está ligada com a concentração da amostra. Esta variável pode ser correlacionada por meio da lei de Lambert-Beer e permite que esta técnica seja amplamente aplicada em estudos quantitativos. Outras vantagens deste tipo de análise estão na sua alta sensibilidade, seletividade moderada a alta, relativa facilidade de operação do equipamento e boa exatidão.

Em relação aos vidros, esta técnica permite a obtenção de dados ópticos importantes, como o valor do band-gap do material, a análise das bandas de absorção referentes a transições eletrônicas de íons absorvedores, a obtenção do valor da força do oscilador utilizando a teoria de Judd-Ofelt.

Os gráficos são obtidos como absorbância versus comprimento de onda. Posteriormente, os valores de absorbância são convertidos em coeficiente de absorção (cm^{-1}) para a normalização dos valores conforme a espessura da amostra.

A delimitação da fronteira band-gap, que corresponde às transições eletrônicas da banda de valência para banda de condução, pode ser obtida pelo gráfico de $(\alpha E)^2$ versus energia (eV). Este gráfico apresenta o comportamento linear um determinado intervalo do espectro,

permitindo a determinação da energia do band-gap por meio de extrapolação da parte linear do gráfico e o intercepto do eixo x no valor de absorção zero (TAUC; MENTH, 1972).

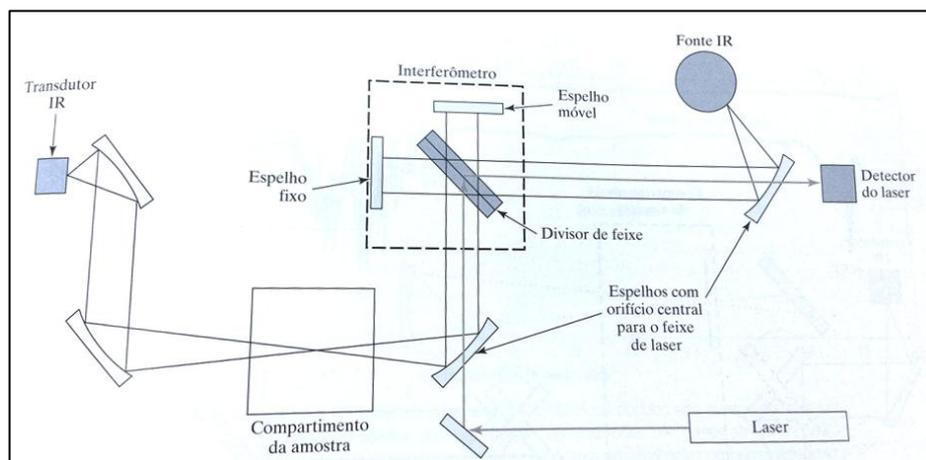
3.5 Espectroscopia na região do infravermelho - FTIR

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) envolve o estudo da interação da radiação na região do infravermelho médio com a amostra. A irradiação na amostra ocorre basicamente pelo aquecimento de um sólido que irá atuar como fonte, emitindo radiação infravermelha.

Essa radiação interage com jogos de espelhos e interferômetros que trabalham com interferências construtivas e destrutivas, direcionando o feixe de luz para a amostra. Ocorre a absorção de determinados comprimentos de onda da radiação incidente pela amostra e consequente transmissão da luz não absorvida.

A radiação transmitida é captada por um detector, o que resulta em um interferograma. Um software realiza um tratamento matemático no interferograma, conhecido como transformada de Fourier, de modo a convertê-lo em uma curva típica de absorção.

Figura 16 - Esquema do funcionamento e tratamento de dados do equipamento de espectroscopia na região do infravermelho.



Fonte: SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica de medida direta, não destrutiva, capaz de analisar amostras em diferentes estados físicos (gasoso, líquido, sólido), que requerem pouco ou nenhum preparo antes da medida.

A radiação infravermelha é capaz de provocar transições vibracionais entre as ligações químicas da amostra. A quantidade de energia absorvida por meio dessas vibrações é detectada pelo equipamento e pode ser relacionada com os grupos moleculares presentes na amostra, visto que cada um deles apresenta características únicas de frequência vibracionais.

Portanto, esta técnica pode ser aplicada em estudos nas áreas de materiais, alimentícia, farmacêutica, geológica, entre diversas outras.

Em relação aos vidros, esta técnica é interessante, pois também permite obter a fronteira da janela de transparência que ocorre na região do infravermelho, a fronteira multifônnon. Esta absorção ocorre devido a vibrações das ligações químicas e seus harmônicos.

Além disso, os espectros obtidos pela técnica FTIR permitem acompanhar as diferenças nas vibrações das ligações na matriz vítrea provocadas pela inserção de modificador e intermediário na rede.

Esta técnica, portanto, permite obter o final da janela de transparência do material além da possibilidade de um estudo estrutural comparando os modos vibracionais de ligações presentes na amostra.

3.6 Espectroscopia de fotoluminescência

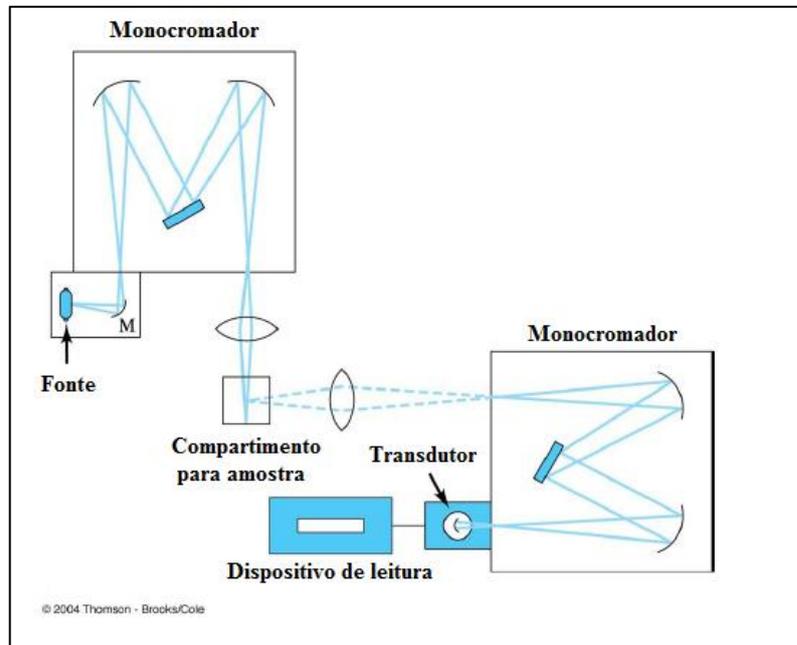
A fotoluminescência de um material está relacionada com a emissão de luz causada por uma excitação em um determinado comprimento de onda. No espectrômetro, a radiação eletromagnética de excitação é gerada por uma fonte que em geral é uma lâmpada de descarga, lâmpada incandescente ou laser. Uma grade de difração ou um prisma atua como monocromador, selecionando o comprimento de onda de excitação ou o comprimento de onda de emissão para a varredura do espectro de emissão ou excitação, respectivamente.

Portanto, esta técnica permite:

- Selecionar o comprimento de onda que será feita a excitação e varrer a região na qual será observada a emissão;
- Fazer uma varredura em uma região de comprimentos de onda na qual pode ser observada a excitação e fixar um comprimento de onda de emissão pré-selecionado.

A figura 17 mostra o esquema do funcionamento do equipamento de fotoluminescência.

Figura 17 - Esquema simplificado do funcionamento do equipamento de espectroscopia de fotoluminescência.



Fonte: SKOOG et al., 2004.

A espectroscopia de fotoluminescência está relacionada, portanto, a uma emissão de radiação eletromagnética (fótons) após a excitação do material por uma fonte luminosa. A energia do fóton emitido após a excitação é dependente do material e se refere a transições eletrônicas de um estado de energia mais elevado para um estado de energia inferior. Os gráficos são obtidos em relação à intensidade relativa pelo comprimento de onda dos fótons emitidos.

Esta técnica é importante na caracterização de vidros e vitrocerâmicas dopadas com centros absorvedores que possuem propriedades luminescentes.

Esta técnica, portanto, permite obter os valores das energias emitidas radiativamente do nível de energia excitado para o nível fundamental dos centros absorvedores. Além disso, é possível fazer o estudo da intensidade relativa entre as bandas, tempo de vida no estado excitado e análise estrutural pela interpretação dos desdobramentos das bandas devido à presença do campo cristalino e dopagem com íons Eu^{3+} utilizados como sonda estrutural.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparo de amostras vítreas

As amostras vítreas foram obtidas pelo método clássico de fusão e resfriamento. Os reagentes em forma de pó, TeO_2 (Aldrich®, 99,0%), Nb_2O_5 (Aldrich®, 99,9%), PbF_2 (Aldrich®, 99,9%) foram pesados em balança analítica, homogeneizados em almofariz de ágata e fundidos em cadinho de ouro tampado, por 5 minutos. As composições estequiométricas foram calculadas por meio da concentração em porcentagem molar.

Figura 18 - Esquema de preparo de amostras vítreas.



Fonte: Da autora.

A fusão foi realizada em forno elétrico, em uma faixa de temperatura de 800°C a 890°C , dependendo da composição. Composições com menores quantidades de PbF_2 necessitaram de maiores temperaturas de fusão, justamente pela característica fundente deste composto no sistema.

A mistura fundida foi vertida em um molde de aço com espessura interna de 2,0 mm. De acordo com o estudo que seria realizado na amostra, ela foi vertida em molde à temperatura ambiente ou aquecido. Foi utilizado o molde à temperatura ambiente para a determinação do domínio vítreo, quando não era necessária a obtenção da amostra em peça; e aquecido em forno elétrico 40°C abaixo da T_g quando se tinha por finalidade o recozimento

da amostra, para eliminar as tensões residuais nas superfícies do vidro devido ao choque térmico.

4.1.1 Domínio Vítreo

Na determinação do domínio vítreo a massa dos vidros preparados foi de 5g e o fundido foi vertido em molde à temperatura ambiente, de modo que a formação vítrea pudesse ser facilitada pela aplicação de uma taxa de resfriamento mais elevada. Assim, as amostras sofreram choque térmico e, como estes materiais apresentam regime pequeno ou ausente de deformação plástica, sofreram fratura frágil resultante do alívio de tensões térmicas.

4.1.2 Vitrocerâmicas

As vitrocerâmicas foram preparadas pelo método tradicional de tratamento térmico controlado dos vidros. As composições selecionadas para a produção de vitrocerâmicas foram as seguintes (valores representados em percentagem molar):

- a) 70 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 20 PbF₂ : 0,4 Eu³⁺;
- b) 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂;
- c) 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂ : 0,2 Eu³⁺;
- d) 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂;
- e) 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂ : 0,1 Er³⁺ : 0,2 Yb³⁺;

Selecionadas de acordo com o comportamento térmico apresentado em relação às outras amostras.

O tratamento térmico foi feito em forno elétrico, na temperatura de início de cristalização da fase cristalina desejada (Tx), obtida da caracterização térmica dos vidros por DSC. O período de tempo no qual os vidros permaneceram por tratamento térmico foi de 1 hora para todas as composições vítreas pré-selecionadas e de 48 horas para as composições 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂, dopada e não dopada com európio.

4.1.3 Vidros para caracterizações ópticas

A avaliação do domínio vítreo e do comportamento térmico das amostras permitiu a seleção de composições potenciais para o estudo óptico. As amostras preparadas para este fim

requerem boa qualidade óptica, ou seja, boa homogeneidade, bem como superfícies planas e regulares.

Para a formação de vidros em peças, foram fundidos os reagentes precursores com massa total de 10g. Os fundidos foram vertidos em molde pré-aquecido a uma temperatura de 40°C abaixo da temperatura de transição vítrea (temperatura de recozimento) para garantir que o vidro não atingisse o aspecto visco-elástico característico da Tg.

Logo em seguida, o vidro no interior do molde foi colocado em recozimento nesta temperatura durante 10h e então deixado em resfriamento lento até atingir a temperatura ambiente. Esse processo tem como objetivo a remoção de tensões residuais nas superfícies do vidro causadas pelo choque térmico, o que proporciona uma resistência mecânica imprescindível para as operações de corte e polimento da amostra.

Após recozimento, as amostras vítreas foram cortadas em uma cortadeira e em seguida polidas em uma politriz para retirar as irregularidades das superfícies. Passaram por dois polimentos com lixas d'água, primeiramente com uma lixa de granulometria de 1200 mesh e então com uma de 2400 mesh, com o uso de etanol 46% (m/m) como solvente de polimento. Para finalizar, as amostras foram polidas com pano de polimento e pasta de diamante.

4.1.4 Vidros dopados com íons terras-raras

As dopagens com o íon terra-rara európio e as codopagens com os íons érbio e itérbio foram realizadas em amostras com composições pré-definidas, como segue:

Os íons Eu^{3+} foram adicionados na forma de Eu_2O_3 , na seguinte proporção, em porcentagem molar:



- a) $x = 0, 10, 20, 25$ e 30% molar;
- b) $y = 0,2\%$ molar em todas as amostras, exceto a amostra com $x = 30\%$ PbF_2 , pois esta cristalizou com 0,2% de óxido de európio devido à redução da estabilidade térmica, e portanto foi adicionado 0,1% molar de Eu_2O_3 .

A codopagem com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} foi realizada em duas amostras, com composições:

- a) $90 - w - z \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - w \text{Er}_2\text{O}_3 - z \text{Yb}_2\text{O}_3$;
- b) $65 - w - z \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 25 \text{PbF}_2 - w \text{Er}_2\text{O}_3 - z \text{Yb}_2\text{O}_3$.

- $w = 0,05\%$ molar;
- $z = 0,1\%$ molar.

4.2 Análises Térmicas por DSC

4.2.1 Amostras gerais

As análises térmicas das amostras foram realizadas no equipamento DSC 200 F3 Maia da marca Netzsch®. As medidas foram feitas em monólitos com massas entre 15 e 20 mg, pesados em balança analítica. As amostras foram alocadas em cadinhos de alumínio lacrados e foram analisadas com os seguintes parâmetros:

- Atmosfera de purga de N_2 com fluxo de $50 \text{ mL} \cdot \text{minuto}^{-1}$;
- Atmosfera de proteção de N_2 com fluxo de $20 \text{ mL} \cdot \text{minuto}^{-1}$;
- Faixa de temperatura de análise de 100°C a 500°C ;
- Razão de aquecimento padrão de $10^\circ\text{C} \cdot \text{minuto}^{-1}$.

4.2.2 Estudo de cristalização em diferentes tamanhos de partícula

Primeiramente foram preparados 20 g de vidro na composição $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2$, em porcentagem molar, como detalhado na seção 3.1. O vidro foi moído em almofariz de ágata de forma a obter pós de diferentes tamanhos. O material moído foi então peneirado manualmente em peneiras de malha de nylon com as seguintes espessuras: $63 \mu\text{m}$, $53 \mu\text{m}$, $45 \mu\text{m}$, $38 \mu\text{m}$ e $20 \mu\text{m}$.

Para facilitar o peneiramento, os pós de vidro foram lavados em triplicata com solução de etanol 50% (v/v). Os materiais retidos nas diferentes peneiras foram coletados e secos em estufa a 90°C por 30 minutos, sendo que as granulometrias $> 63 \mu\text{m}$ e $< 20 \mu\text{m}$ foram descartadas, de modo que quatro intervalos de tamanhos de partículas foram estudados:

- a) $< 63 \mu\text{m}$ e $> 53 \mu\text{m}$;
- b) $< 53 \mu\text{m}$ e $> 45 \mu\text{m}$;
- c) $< 45 \mu\text{m}$ e $> 38 \mu\text{m}$;
- d) $< 38 \mu\text{m}$ e $> 20 \mu\text{m}$.

Cada faixa de granulometria foi enfim analisada termicamente no equipamento DSC 200 F3 Maia da marca Netzsch®, com os seguintes parâmetros:

- Atmosfera de purga de N₂ com fluxo de 50 mL· minuto⁻¹;
- Atmosfera de proteção de N₂ com fluxo de 20 mL· minuto⁻¹;
- Faixa de temperatura de análise de 100°C a 500°C;
- Razão de aquecimento de 10°C· minuto⁻¹;
- Cadinho de alumínio lacrado;
- Massa padronizada das amostras: 24 mg.

4.3 Difração de Raios-X

As análises de DRX foram feitas nas vitrocerâmicas para identificação das fases cristalinas presentes. Cerca de 0,5 g de cada amostra foram moídos em almofariz de ágata de modo a obter um pó fino. Um difratômetro Ultima IV Rigaku® foi utilizado nas medidas.

Os seguintes parâmetros foram utilizados:

- Medida contínua;
- Varredura angular em 2Θ , tubo de cobre, de 10 a 80;
- Passo de 0,02 °;
- Tempo de amostragem de 1,2 ° 2Θ · minuto⁻¹;
- Fenda de 10 mm.

4.4 Espectroscopia Raman

Para as análises de espectroscopia Raman foram utilizadas amostras na forma de monólitos. As medidas foram realizadas em um espectrômetro Raman Lab Ram Jobin-Yvon-Horiba®, no Laboratório de Materiais Fotônicos da Universidade Estadual Paulista, *campus* Araraquara, com os seguintes parâmetros:

- Fonte de laser He-Ne;
- Comprimento de onda de irradiação: 632,8 nm;
- Região de varredura: 200 a 1500 cm⁻¹.

4.5 Espectroscopia UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção na região do UV-Vis-NIR foram obtidos por meio da leitura de absorções na faixa de 300 a 2500 nm. Para tal fim, foi utilizado um espectrômetro Cary 7000 Agilent®.

4.6 Espectroscopia FTIR

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho foi utilizado um espectrômetro Cary 630 FTIR Agilent®. As medidas foram realizadas no modo transmitância na faixa de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} .

4.7 Espectroscopia de Luminescência

Um espectrofluorímetro FluorologTM Horiba® - TCSPC, do Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, *campus* São Carlos, foi utilizado nas análises de espectroscopia de luminescência e medidas de tempos de vida, das amostras em monólito.

Tabela 3 - Parâmetros de medida de luminescência.

	Amostras dopadas com Eu^{3+}	Amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$
Fonte de excitação	Laser de diodo de 976 nm	Laser de diodo de 976 nm
Potência	300 mW	300 mW
Espectros de excitação	<ul style="list-style-type: none"> • Leitura de emissões em 612 nm; • Região de varredura das excitações: 320 a 600 nm. 	-
Espectros de emissão	<ul style="list-style-type: none"> • Excitação em 394 nm e em 464 nm; • Leitura de emissões na região de 490 a 750 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> • Excitação em 980 nm; • Leitura de emissões na região de 1400 a 1700 nm.
Fenda de entrada lateral	0,5 nm	0,5 nm

Fonte: Da autora.

Tabela 4 - Parâmetros de medida de tempos de vida.

	Amostras dopadas com Eu^{3+}	Amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$
Fonte de excitação	Lâmpada	Lâmpada
λ excitação	464 nm	520 nm
λ emissão	612 nm	1530 nm
Fenda de entrada lateral	4,0 nm	8,0 nm

Fonte: Da autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Vidros

5.1.1 Domínio Vítreo

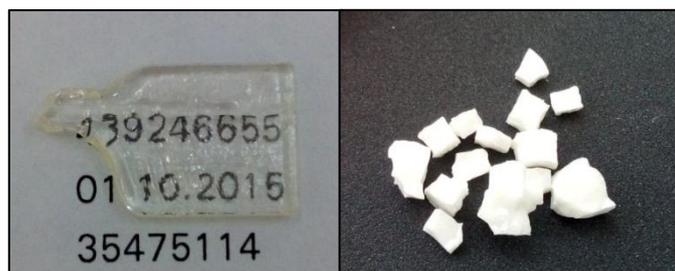
O domínio vítreo do sistema ternário $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$ foi determinado pela preparação de amostras com diferentes composições, que foram classificadas como vítreas ou não, dentro das condições de preparo.

Esta classificação foi feita primeiramente de modo visual, desta forma as amostras que apresentaram transparência na região do visível foram consideradas vítreas, já que os vidros do sistema ternário em questão possuem esta propriedade, ao contrário dos vidros calcogenetos, por exemplo.

No entanto, pode ocorrer a formação de materiais vitrocerâmicos transparentes, por isso sugere-se que caracterizações complementares de difração de raios-X sejam realizadas nestas amostras para que seu caráter amorfo seja demonstrado.

A característica visual de um material considerado vítreo e de um material cristalino pode ser observada na figura 19.

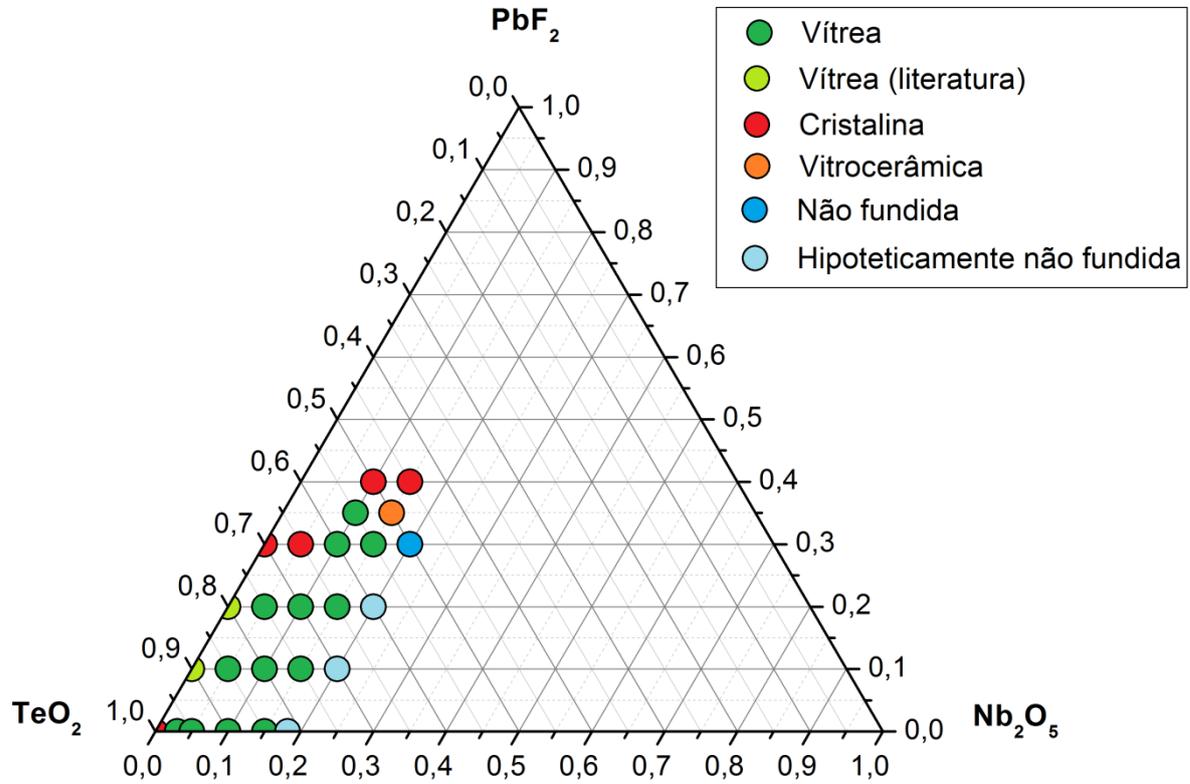
Figura 19 - Comparação do aspecto visual de uma amostra vítreo (esquerda) e uma amostra cristalina (direita).



Fonte: Da autora.

O domínio vítreo obtido pela análise visual das amostras foi apresentado na figura 20. As composições foram representadas em porcentagens molares, sendo que quatro tipos diferentes de amostras foram obtidos: amostras vítreas, cristalinas, uma vitrocerâmica, e amostras que não puderam ser fundidas nas condições de preparo utilizadas.

Figura 20 - Domínio vítreo do sistema ternário TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2 obtido por análise visual das amostras.



Fonte: Da autora.

A composição de cada ponto do domínio vítreo está especificada e classificada na tabela 5.

Tabela 5 - Composições em porcentagens molares das amostras testadas no domínio vítreo e suas classificações como vítreas, não vítreas, parcialmente vítrea e parcialmente não vítrea, e não fundida.

TeO ₂ (% molar)	Nb ₂ O ₅ (% molar)	PbF ₂ (% molar)	Classificação visual
100	0	0	Cristalina
97	3	0	Vítrea
90	0	10	Vítrea (literatura)
80	0	10	Vítrea (literatura)
70	0	30	Cristalina
95	5	0	Vítrea
85	5	10	Vítrea
75	5	20	Vítrea
65	5	30	Cristalina
90	10	0	Vítrea
80	10	10	Vítrea
70	10	20	Vítrea
60	10	30	Vítrea
55	10	35	Vítrea
50	10	40	Cristalina
85	15	0	Vítrea
75	15	10	Vítrea
65	15	20	Vítrea
55	15	30	Vítrea
50	15	35	Vitrocerâmica
45	15	40	Cristalina
80	20	0	Hipoteticamente não fundida
70	20	10	Hipoteticamente não fundida
60	20	20	Hipoteticamente não fundida
50	20	30	Não fundida

Fonte: Da autora.

Em relação à concentração de TeO_2 , as amostras com concentrações de 97 a 55% molar de TeO_2 formaram vidros. Estes valores estão claramente condizentes com a atuação do dióxido de telúrio como formador vítreo.

O domínio mostra que apenas as composições com concentrações majoritárias de TeO_2 , em relação aos outros componentes do sistema, experimentaram a vitrificação. A habilidade deste composto em formar vidros está atrelada às suas características estruturais.

Apesar do TeO_2 assumir o papel de formador vítreo, é um formador óxido peculiar visto que não tem a capacidade de produzir amostras vítreas com composição de 100% de dióxido de telúrio (VOGEL, 1985). Porém, recentemente foram relatadas amostras de TeO_2 puro nos estudos de Tagiara e colaboradores através de técnicas otimizadas de resfriamento (TAGIARA et al., 2017).

A obtenção de vidros teluritos pode ser facilitada pela adição de outros óxidos, como é o caso do Nb_2O_5 . Portanto, uma quantidade mínima de 3% de óxido de nióbio (V) foi necessária para possibilitar a formação vítrea do TeO_2 .

A inserção do Nb_2O_5 neste sistema é imprescindível para a formação vítrea nas condições de preparo aplicadas. O motivo disso não se limita apenas à necessidade da adição de outro óxido na vitrificação do TeO_2 , como explicitado acima. Mas também está relacionado com a instabilidade térmica causada pelo PbF_2 , que inviabilizaria a formação vítrea não fosse o potencial estabilizador do óxido de nióbio (V).

Foi possível obter vidros contendo de 3 a 15% molar de Nb_2O_5 . A ausência de Nb_2O_5 nas composições resultam na cristalização das amostras como pode ser visto na composição 100% TeO_2 e na 70% TeO_2 - 30% PbF_2 . Isto demonstra a capacidade deste componente em estabilizar as amostras frente à devitrificação. Entretanto, foi reportada a obtenção de duas amostras vítreas no sistema binário TeO_2 - PbF_2 , de composições 90% TeO_2 - 10% PbF_2 e 80% TeO_2 - 20% PbF_2 (PEREIRA, 2012).

A amostra contendo 50% TeO_2 - 20% Nb_2O_5 - 30% PbF_2 não pôde ser fundida nas condições de preparo predefinidas neste estudo. Isso se deve ao alto ponto de fusão deste composto (1512 °C), temperatura esta que supera os pontos de ebulição do TeO_2 (1245 °C) e do PbF_2 (1293 °C), além da limitação do cadinho de ouro, que funde por volta de 1064 °C (ponto de fusão do ouro). Assim, as demais composições com 20% de óxido de nióbio (V) e menos de 30% de PbF_2 foram classificadas como hipoteticamente não fundidas, já que a quantidade de fluoreto de chumbo, que atua como fundente, seria cada vez menor e por isso a maior é a probabilidade do seu ponto de fusão ser mais elevado.

Em relação a incrementos de PbF_2 , foi possível obter amostras vítreas com até 35% molar. Nas amostras com maiores quantidades do que essa há uma modificação estrutural intensa, de modo que a formação de vidros não é observada. Assim o sistema tende a formar um material de aspecto cristalino, como verificado nas composições 50% TeO_2 - 10% Nb_2O_5 - 40% PbF_2 e 45% TeO_2 - 15% Nb_2O_5 - 40% PbF_2 .

A modificação observada é devida à quebra das ligações da rede causada pelos fluoretos, que atuam como átomos terminais nos vidros oxifluoretos, e não como átomos em ponte, como é o caso dos vidros fluoretos. Essa quebra da estrutura leva à redução da viscosidade do material durante o resfriamento, o que permite o rearranjo das unidades estruturais em uma forma ordenada.

A adição de PbF_2 na rede vítrea é vantajosa do ponto de vista das aplicações como materiais luminescentes devido à redução da energia de fônons ocasionada por este composto. No entanto, conforme ocorrem incrementos de fluoreto de chumbo na composição vítrea, é observada uma formação de vapor. Há relatos de que a composição deste vapor, característico de vidros oxifluoretos, seja de fluoreto ligado a um metal (BUENO, 2003). Porém, existem indagações a respeito do efeito desidratante dos vidros causado pelo PbF_2 , sendo este vapor composto em parte por água.

Em alguns trabalhos é reportada a amenização desta evaporação pela adição de metais alcalino terrosos no sistema vítreo. A ligação preferencial álcali – fluoreto, ao invés de metal – fluoreto, retém os íons F^- na fase líquida, impedindo sua perda por vaporização. No entanto, este fenômeno requer estudos mais detalhados.

5.1.2 Análise térmica por DSC

As temperaturas características das amostras consideradas vítreas por avaliação visual foram estudadas através das análises térmicas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Todas as amostras apresentaram curvas características de materiais vítreos, como pode ser acompanhado nas figuras 21, 22 e 23.

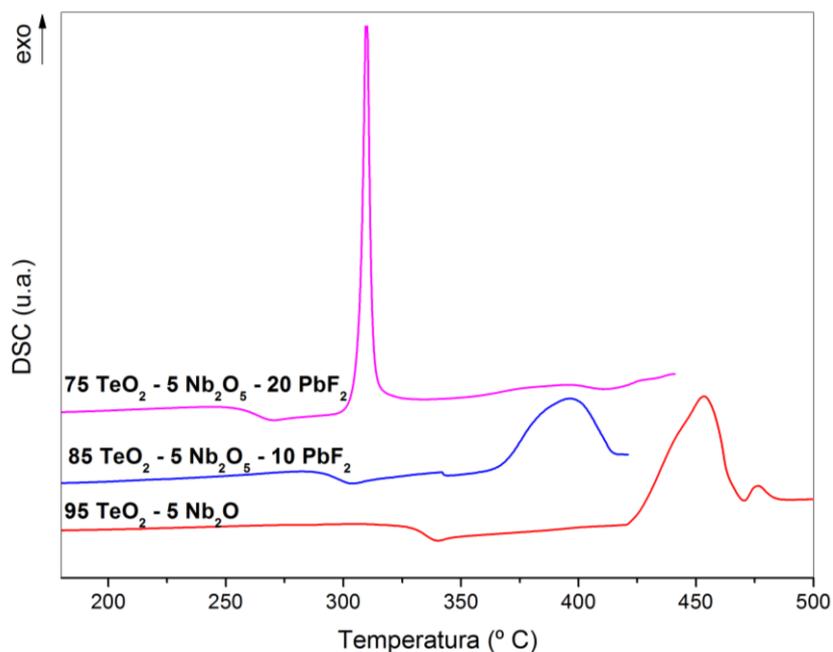
5.1.2.1 Vidros sem adição de íons terras-raras

O comportamento térmico das amostras vítreas foi avaliado em relação a incrementos de PbF_2 . Deste modo, as amostras foram classificadas em três séries, nas quais a composição de Nb_2O_5 foi fixada em 5, 10 e 15% molar, de acordo com:

- Série 5: $(95 - x) \text{TeO}_2 - 5 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$;
- Série 10: $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$;
- Série 15: $(85 - x) \text{TeO}_2 - 15 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$.

Ao longo do texto, a fórmula molecular de cada composto do sistema foi abreviada pela letra inicial, ou seja, o sistema ternário $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$ foi abreviado como TNP e o sistema binário $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ como TN. As curvas de DSC destas amostras, assim como as tabelas especificando suas temperaturas características, são apresentadas a seguir.

Figura 21 - Curvas de DSC das amostras vítreas da série 5, de composições $(95 - x) \text{TeO}_2 - 5 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10$ e 20 .



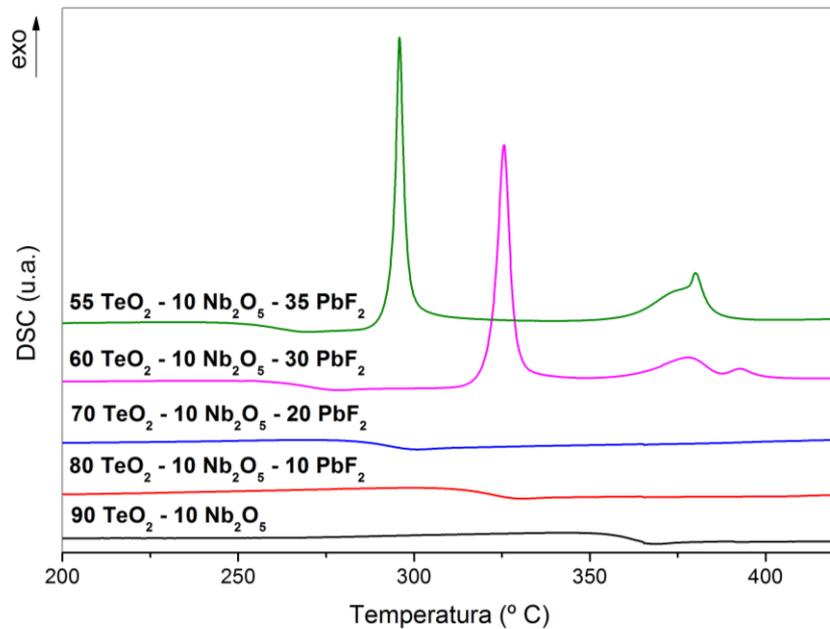
Fonte: Da autora.

Tabela 6 - Temperaturas características em ° C das amostras vítreas da série 5, de composições $(95 - x) \text{TeO}_2 - 5 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10$ e 20 .

Amostra	T _g	T _{X₁}	T _{X₂}	T _{c₁}	T _{c₂}	T _{X₁} - T _g
95-5 TN	335	423,9	470,5	453,2	476,1	88,9
85-5-10 TNP	295	359,6	...	388,0	...	64,6
75-5-20 TNP	265	306,9	...	309,9	...	41,9

Fonte: Da autora.

Figura 22 - Curvas de DSC das amostras vítreas da série 10, de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10, 20, 30$ e 35 .



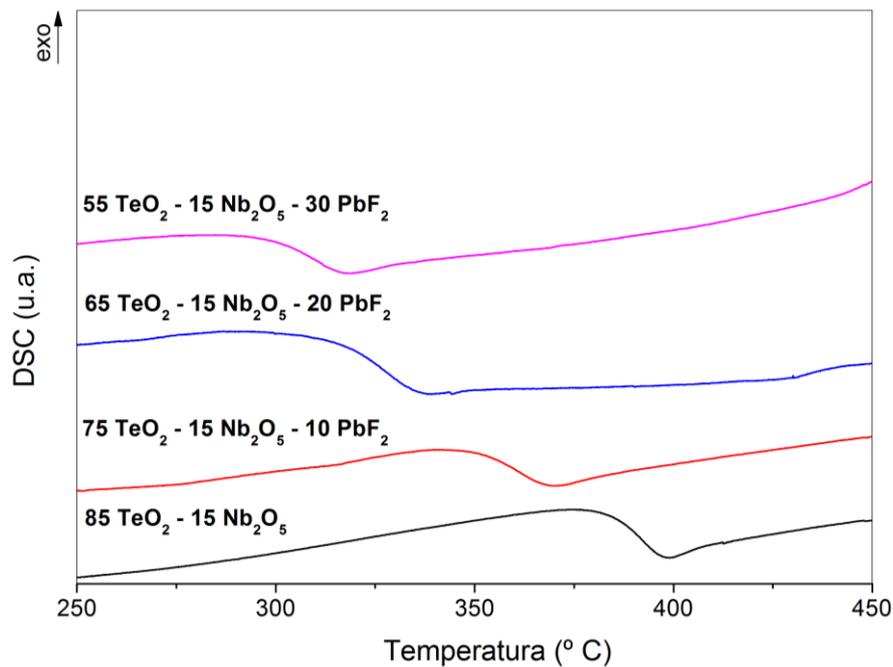
Fonte: Da autora.

Tabela 7 - Temperaturas características em ° C das amostras vítreas da série 10, de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10, 20, 30$ e 35 .

Amostra	T _g	T _{X₁}	T _{X₂}	T _{X₃}	T _{c₁}	T _{c₂}	T _{c₃}	T _{X₁} - T _g
90-10 TN	365
80-10-10 TNP	323
70-10-20 TNP	298
60-10-30 TNP	269	321,8	370,5	388,9	325,5	377,8	392,5	52,8
55-10-35 TNP	264	294,8	366,6	...	297,1	377,9	388,1	30,8

Fonte: Da autora.

Figura 23 - Curvas de DSC das amostras vítreas da série 15, de composições $(85 - x) \text{TeO}_2 - 15 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10, 20$ e 30 .



Fonte: Da autora.

Tabela 8 - Temperaturas características em ° C das amostras vítreas da série 15, de composições $(85 - x) \text{TeO}_2 - 15 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10, 20$ e 30 .

Amostra	Tg
85-15 TN	390
75-15-10 TNP	362
65-15-20 TNP	327
55-15-30 TNP	310

Fonte: Da autora.

As amostras de todas as séries demonstraram comportamentos semelhantes em relação à concentração de PbF_2 . De modo geral, as temperaturas características e as estabilidades térmicas diminuíram com o aumento de fluoreto nas composições. Como algumas amostras não apresentaram o fenômeno de cristalização na faixa de temperatura estudada, não foi possível mensurar suas estabilidades térmicas.

A variação da T_g está diretamente relacionada com a conectividade dos átomos na estrutura vítrea, quanto maior a força de ligação, maior a T_g (RAO et al., 2016). Isso significa que quanto maior a conectividade, maiores porções de energia são necessárias para atingir o estado visco elástico característico da transição vítrea.

Este efeito pode estar atrelado ao fato dos íons fluoreto atuarem como átomos terminais ao invés de átomos em ponte, o que ocasiona a ruptura da matriz vítrea e a diminuição da conectividade da rede com a adição de PbF_2 . Tal fenômeno é reportado com frequência em estudos de vidros oxifluoretos, um exemplo pode ser encontrado no trabalho desenvolvido por Alexeiko e colaboradores (ALEXEIKO, 2014).

A diminuição da conectividade da rede vítrea leva a uma tendência maior de o material cristalizar, já que a mobilidade maior assumida pelos átomos facilita seu rearranjo em uma estrutura ordenada. Por isso, no intervalo de temperatura onde foram realizadas as análises, as composições 75-5-20 TNP, 60-10-30 TNP e 55-10-35 TNP demonstraram picos exotérmicos, correspondentes às cristalizações de uma ou mais fases cristalinas.

Com a adição de Nb_2O_5 as temperaturas características tendem a aumentar, sendo que o incremento desta substância nas composições proporciona maiores valores de T_g , revelando sua capacidade de conectar a rede vítrea. Assim, o acréscimo de óxido de nióbio (V) está claramente vinculado com o aumento da estabilidade térmica dos vidros, de modo que nenhuma das amostras contendo 15% molar de Nb_2O_5 apresentou picos de cristalização.

As temperaturas relacionadas à fusão dos vidros, T_m e T_f , não foram apresentadas nas curvas de DSC justamente pela evaporação observada durante a fusão. Sendo reportado como um vapor composto por fluoreto, que possui alto poder corrosivo, as análises destes materiais foram finalizadas assim que a linha base começava a apresentar o declive característico da T_m , de modo a evitar a danificação do instrumento de análise térmica (BUENO, 2003).

De acordo com os resultados das análises térmicas dos vidros obtidos do domínio, as amostras da série 10, que abrangem as composições $(90 - x) \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ PbF}_2$ com $x = 0, 10, 20, 30$, e 25 em alguns casos, foram selecionadas para as caracterizações posteriores. A amostra com $x = 35$, apesar de ter sido considerada vítrea, não apresenta estabilidade frente à cristalização para permanecer totalmente vítrea após recozimento. Ou seja, sua vitrificação depende de taxas de resfriamento mais elevadas, o que inviabiliza sua obtenção na forma desejada para as caracterizações (na forma de peça).

A série 5 não foi selecionada devido ao pequeno número de amostras vítreas obtidas e às baixas estabilidades térmicas observadas em relação à quantidade de PbF_2 , em comparação com as outras séries. Já as amostras da série 15 demonstraram maiores dificuldades de preparo, como maiores temperaturas de fusão e elevadas viscosidades.

Portanto, as amostras que foram analisadas pelas demais técnicas de caracterização, dopadas com íons terras-raras e utilizadas na preparação de vitrocerâmicas, foram demonstradas na tabela 9 e receberam as nomenclaturas que constam na primeira coluna.

Tabela 9 - Amostras selecionadas para avaliar a variação das propriedades em função de incrementos de PbF_2 . A amostra 25 TNP foi utilizada apenas para as dopagens com íons terras-raras e preparo de vitrocerâmicas.

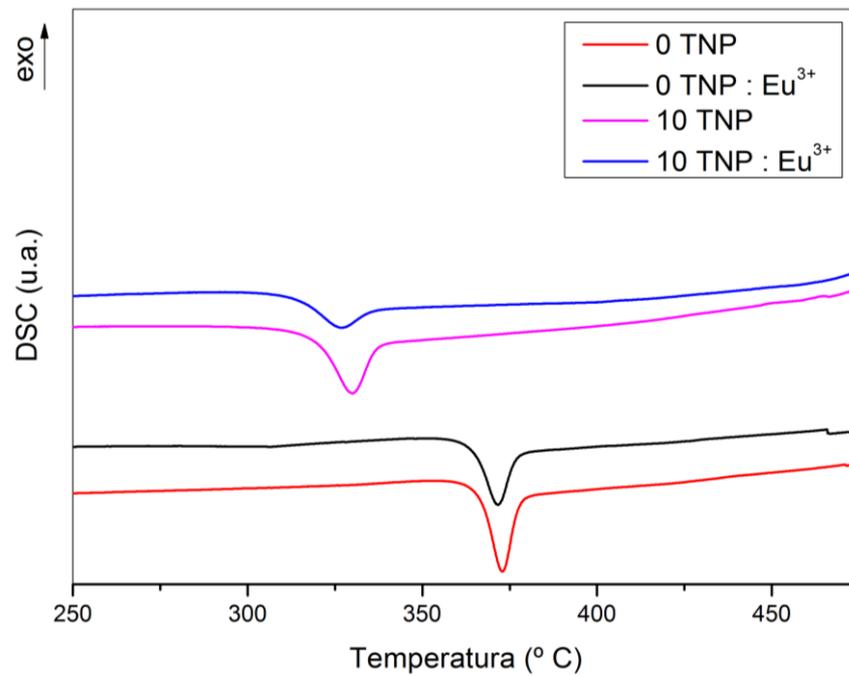
Amostra	TeO_2 % molar	Nb_2O_5 % molar	PbF_2 % molar
0 TNP	90	10	0
10 TNP	80	10	10
20 TNP	70	10	20
25 TNP	65	10	25
30 TNP	60	10	30

Fonte: Da autora.

5.1.2.2 Vidros dopados com terras-raras

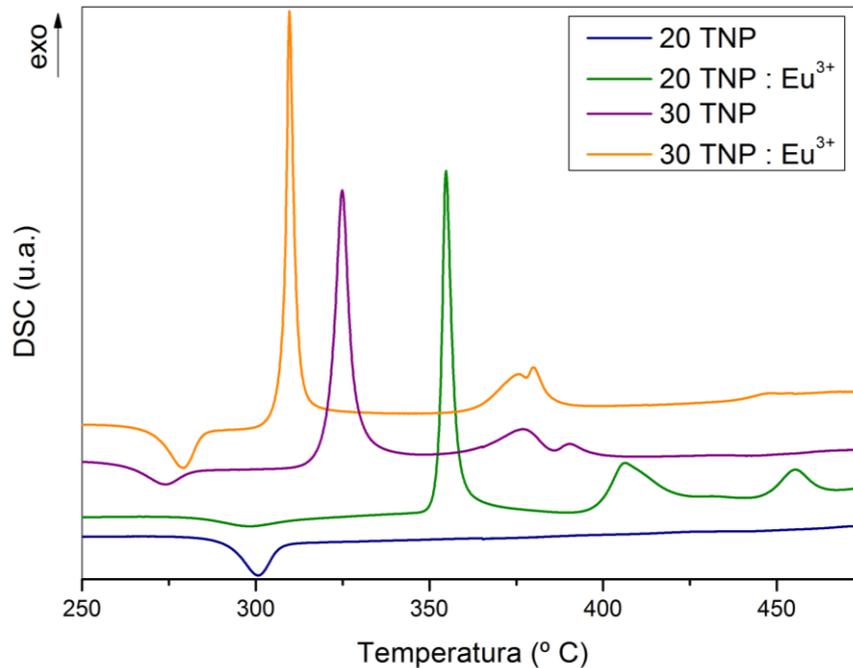
Ainda que uma quantidade relativamente pequena de íons terras-raras tenha sido adicionada ao sistema ternário $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$, foi o suficiente para causar alterações nas propriedades térmicas de algumas amostras. As figuras a seguir mostram a comparação das curvas de DSC das amostras dopadas e não dopadas com íons Eu^{3+} e codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Figura 24 - Comparação das curvas de DSC das amostras vítreas, de composições 90 $\text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5$ e 80 $\text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 10 \text{PbF}_2$, dopadas com 0,4 % molar de Eu^{3+} e não dopadas.



Fonte: Da autora.

Figura 25 - Comparação das curvas de DSC das amostras vítreas de composições 70 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 20 PbF₂, dopada com 0,4% molar de Eu³⁺ e não dopada, e 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂ dopada com 0,2% molar de Eu³⁺ e não dopada.



Fonte: Da autora.

Como pode ser visualizado nas figuras acima, de modo geral as amostras apresentaram transições vítreas acompanhadas por um fenômeno endotérmico, relatado como uma relaxação entálpica da rede. Tal efeito está diretamente relacionado com o histórico térmico da amostra vítrea que é submetida a recozimento em temperaturas abaixo da T_g.

Termodinamicamente, um vidro recozido alcança um estado de entalpia reduzido em comparação com um vidro não recozido de mesma composição. Então, quando a amostra é reauecida durante a análise térmica, os átomos absorvem energia em temperaturas próximas à T_g, adquirindo maior mobilidade e assim um equilíbrio termodinâmico característico de um material borrachoso (CASSEMIRO, 2010).

É comum a intensidade deste pico endotérmico variar de acordo com o tempo de recozimento, de modo geral, quanto maior o tempo de recozimento, mais intenso é o pico, entretanto, independentemente da dopagem, as amostras foram submetidas ao mesmo tempo de recozimento (600 minutos) e foram observadas intensidades diferentes.

As temperaturas características apresentaram algumas variações de acordo com a dopagem e foram apresentadas na tabela 10.

Tabela 10 - Temperaturas características das amostras vítreas dopadas com Eu^{3+} e das amostras de mesma composição não dopadas.

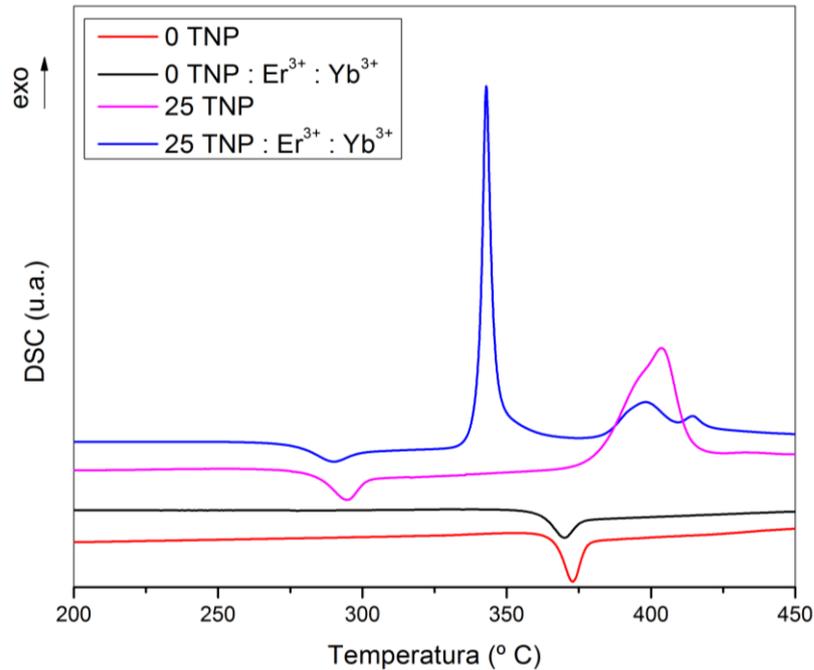
Amostra	Tg	Tx ₁	Tx ₂	Tx ₃	Tc ₁	Tc ₂	Tc ₃	Tx ₁ - Tg
0 TNP	365
0 TNP : 0,4 Eu^{3+}	365
10 TNP	323
10 TNP : 0,4 Eu^{3+}	324
20 TNP	298
20 TNP : 0,4 Eu^{3+}	296	353,6	399,5	446,2	356,9	407,7	454,7	57,6
30 TNP	269	321,8	370,5	388,9	325,5	377,8	392,5	52,8
30 TNP : 0,2 Eu^{3+}	271	308,1	365,2	...	310,3	376,7	380,8	37,1

Fonte: Da autora.

A dopagem com Eu^{3+} causou a redução das estabilidades térmicas das amostras 20 TNP e 30 TNP pela diminuição das temperaturas de cristalização, assim é possível verificar a presença de picos exotérmicos na curva de DSC da amostra 20 TNP : Eu^{3+} , que não estiveram presentes na amostra não dopada. De maneira semelhante, a amostra 30 TNP : Eu^{3+} apresenta um deslocamento dos picos de cristalização para temperaturas inferiores. Esse efeito é devido à habilidade dos íons európio em atuarem como agentes nucleantes, induzindo a devitrificação.

As amostras dopadas com os íons érbio e itérbio também mostraram algumas variações em comparação com aquelas que não sofreram dopagem, de maneira semelhante à dopagem com európio. As curvas de DSC obtidas pela análise destes materiais seguem na figura 26.

Figura 26 - Comparação das curvas de DSC das amostras de composições 90 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ e 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂, dopadas e não dopadas com 0,1% molar de Er³⁺ e 0,2% molar de Yb³⁺.



Fonte: Da autora.

O fenômeno de relaxação de rede, observado nas amostras dopadas com európio, foi apresentado também nas amostras codopadas com érbio e itérbio. Em relação às temperaturas características, foi observada a redução da estabilidade térmica, que pôde ser mensurada somente na amostra contendo PbF₂, como segue na tabela 11.

Tabela 11 – Temperaturas características das amostras vítreas codopadas com Er³⁺ e Yb³⁺ e das amostras não dopadas, com composições equivalentes.

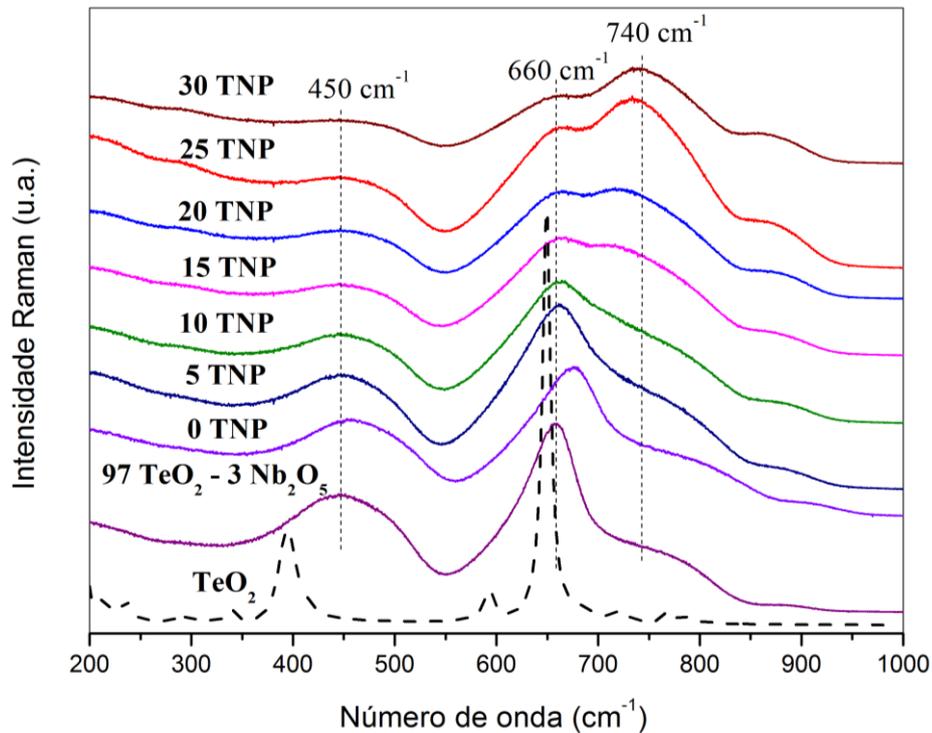
Amostra	T _g	T _{x1}	T _{x2}	T _{x3}	T _{c1}	T _{c2}	T _{c3}	T _{x1} - T _g
0 TNP	365
0 TNP : 0,1 Er ³⁺ : 0,2 Yb ³⁺	367
25 TNP	284	381,1	403,8	97,1
25 TNP : 0,1 Er ³⁺ : 0,2 Yb ³⁺	286	340,3	385,3	...	342,9	398,2	414,5	54,3

Fonte: Da autora.

5.1.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos vidros de composições $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$ apresentaram bandas semelhantes àsquelas do TeO_2 cristalino, como pode ser visto na figura 27. O leve deslocamento e alargamento das bandas são próprios do caráter vítreo das amostras. Uma vez que as condições de preparo não possibilitaram vidros contendo 100% de TeO_2 , foi estudada a amostra vítrea com o mínimo possível de Nb_2O_5 (97-3 TN).

Figura 27 - Espectros Raman das amostras vítreas de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, sendo que x variou de 0 a 30 com incrementos de 5.



Fonte: Da autora. Espectro do TeO_2 cristalino: cortesia da Prof.^a Dr.^a Camila Pereira.

As composições vítreas contendo apenas TeO_2 e Nb_2O_5 ($97 \text{TeO}_2 - 3 \text{Nb}_2\text{O}_5$ e $90 \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5$) apresentaram bandas características do $\alpha\text{-TeO}_2$, que estão localizadas em torno de 440 e 660 cm^{-1} (TAGIARA et al., 2017).

As bandas centradas nas regiões de 660 cm^{-1} e 740 cm^{-1} do $\alpha\text{-TeO}_2$ referem-se às vibrações de estiramento das ligações $\text{Te} - \text{O}$ da geometria gangorra assumida pelo TeO_4 , assim como das ligações $\text{Te} - \text{O} - \text{Te}$ que unem os vértices destas unidades. Já em torno de

440 cm^{-1} , estão centradas as vibrações de deformação destas mesmas ligações (TAGIARA et al., 2017).

Com a inserção crescente de fluoreto de chumbo na matriz, estas bandas diminuíram de intensidade e deslocaram-se. Concomitantemente, ocorreu a aparição de mais uma banda em aproximadamente 740 cm^{-1} .

A banda em 740 cm^{-1} está relacionada às vibrações de estiramento entre os átomos de telúrio e oxigênio da geometria gangorra distorcida TeO_{3+1} e piramidal trigonal TeO_3 . Esse efeito sugere que as unidades TeO_4 são continuamente convertidas em unidades TeO_3 , e é causado justamente pela ruptura da estrutura vítrea com a adição de PbF_2 .

Portanto, os incrementos de fluoreto de chumbo no sistema levam à quebra da rede vítrea, com a substituição dos átomos de oxigênio em ponte das unidades gangorras em oxigênios terminais das pirâmides trigonais. Unida à verificação da redução da T_g pelo PbF_2 , este é mais um dado que sugere a capacidade deste composto em quebrar a rede vítrea.

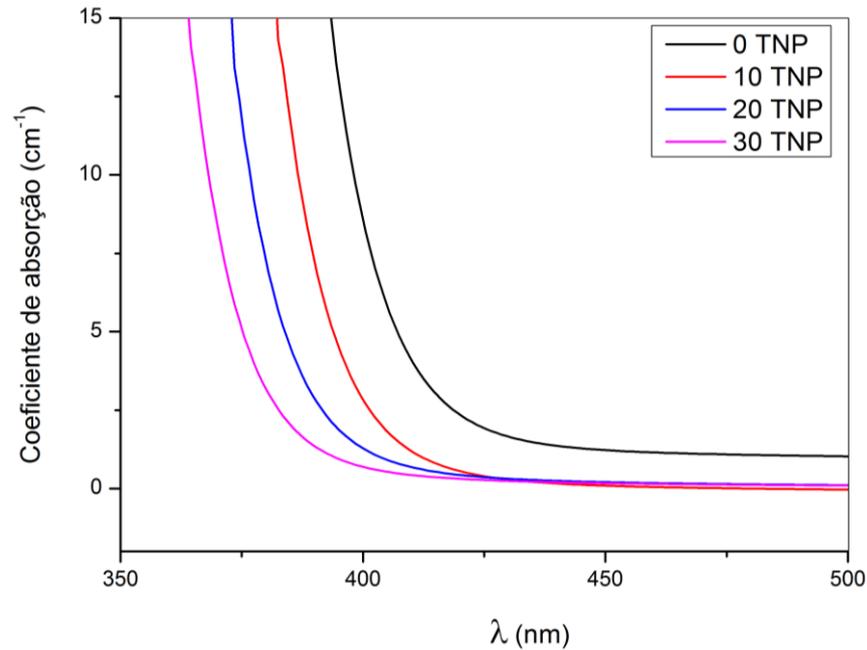
5.1.4 Espectroscopia UV-Vis-NIR

Foram realizadas caracterizações ópticas por meio do estudo da absorção de radiação nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo do espectro eletromagnético pelas amostras vítreas, dopadas e não dopadas com os íons terras-raras Eu^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

5.1.4.1. UV-Vis-NIR dos vidros não dopados

As propriedades de absorção da radiação na região avaliada variaram em função da concentração de PbF_2 nas diferentes composições estudadas. A fronteira da janela de transparência na região do UV-Vis ocorreu em torno de 360 a 400 nm, sendo em comprimentos de onda cada vez menores de acordo com o acréscimo de fluoreto na matriz vítrea, como pode ser observado nos espectros a seguir.

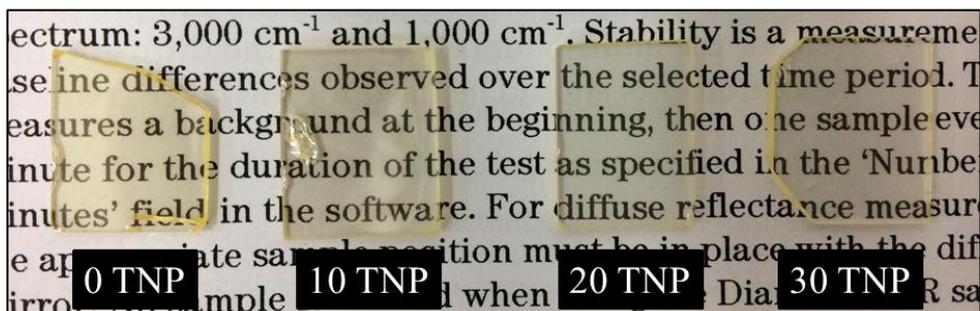
Figura 28 - Coeficientes de absorção das amostras vítreas de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, sendo $x = 0, 10, 20$ e 30 , na região do UV-Vis-NIR.



Fonte: Da autora.

A coloração levemente amarelada apresentada pelos vidros é uma correspondência direta com a absorção dos comprimentos de onda referentes à cor violeta na faixa do visível do espectro. Conforme a concentração de PbF_2 aumenta, o corte tende a ocorrer na região do ultravioleta, por isso, a transparência destas amostras no visível é maior, enquanto aquelas com maiores quantidades de TeO_2 são mais amareladas.

Figura 29 - Observação das colorações dos vidros de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2$, com $x = 0, 10, 20$ e 30 , da esquerda para a direita.



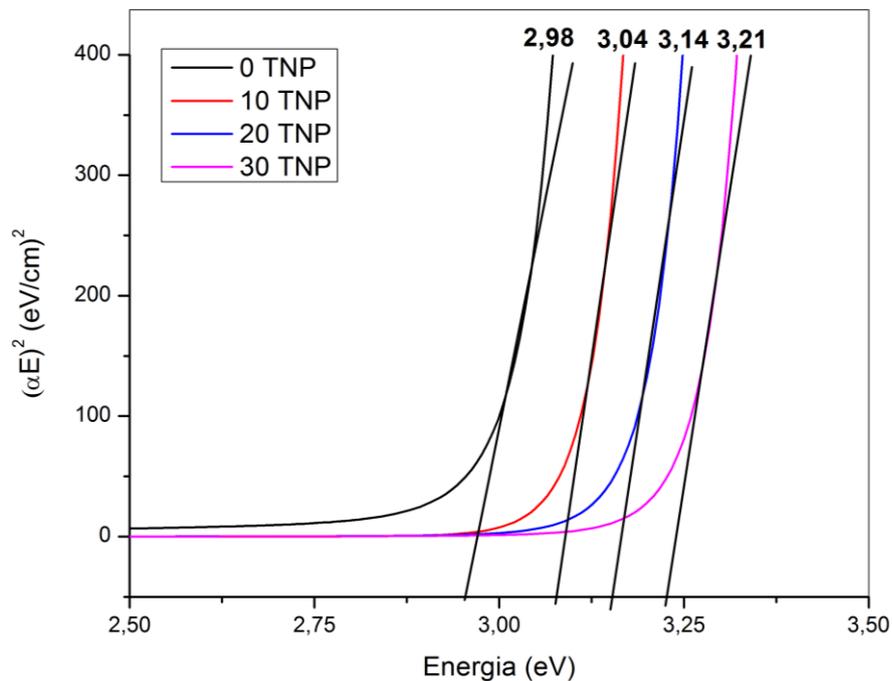
Fonte: Da autora.

Esta é uma propriedade importante dos vidros com maiores concentrações de fluoreto, pois permite interessantes aplicações destes materiais onde são necessárias boas transparências na região do visível, como filtros ópticos de espectrômetros e vidros fotossensíveis (NALIN et al., 2016).

Os valores de energia do *band gap* das amostras foram obtidos pelo método de Tauc e foram apresentados na figura a seguir (TAUC; MENTH, 1972). As energias de *band gap* encontradas estão condizentes com os valores encontrados na literatura, de aproximadamente 3,0 eV para os vidros teluritos (WANG; VOGEL; SNITZER, 1994).

A adição de fluoreto de chumbo no sistema leva ao aumento destes valores, ou seja, quanto maior a concentração de PbF_2 nas amostras, maior é a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução do material. De modo geral, vidros opacos na região do visível apresentam baixas energias de *band gap*, que é o caso dos vidros calcogenetos, por exemplo (NALIN et al., 2016), ao contrário dos teluritos.

Figura 30 - Energias do *band gap* das amostras vítreas.



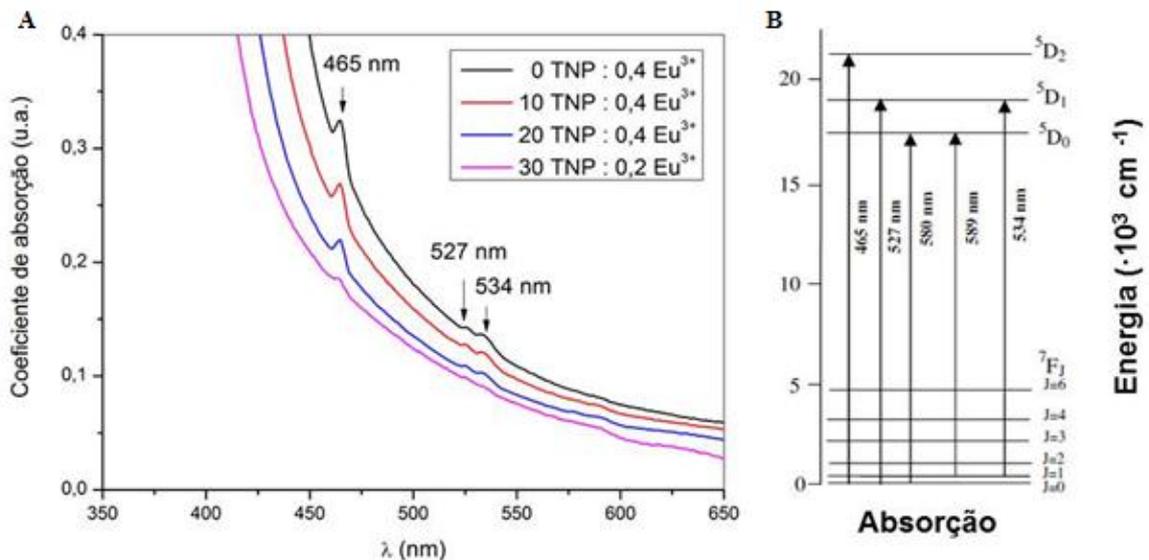
Fonte: Da autora.

Este aumento da energia do *band gap* pode ser explicado pelas ligações químicas presentes na estrutura vítrea, que tendem a assumir um caráter iônico cada vez mais predominante de acordo com incrementos de PbF_2 (PEREIRA et al., 2017).

5.1.4.2 UV-Vis-NIR dos vidros dopados

A análise dos vidros dopados com íons terras-raras permitiu a identificação das transições referentes às suas absorções subsequentes.

Figura 31 - Espectros de absorção dos vidros no sistema TNP dopados com Eu^{3+} . À direita, o diagrama parcial dos níveis de energia do európio.



Fontes: A) Da autora. B) Adaptado de STAMBOULI (2013).

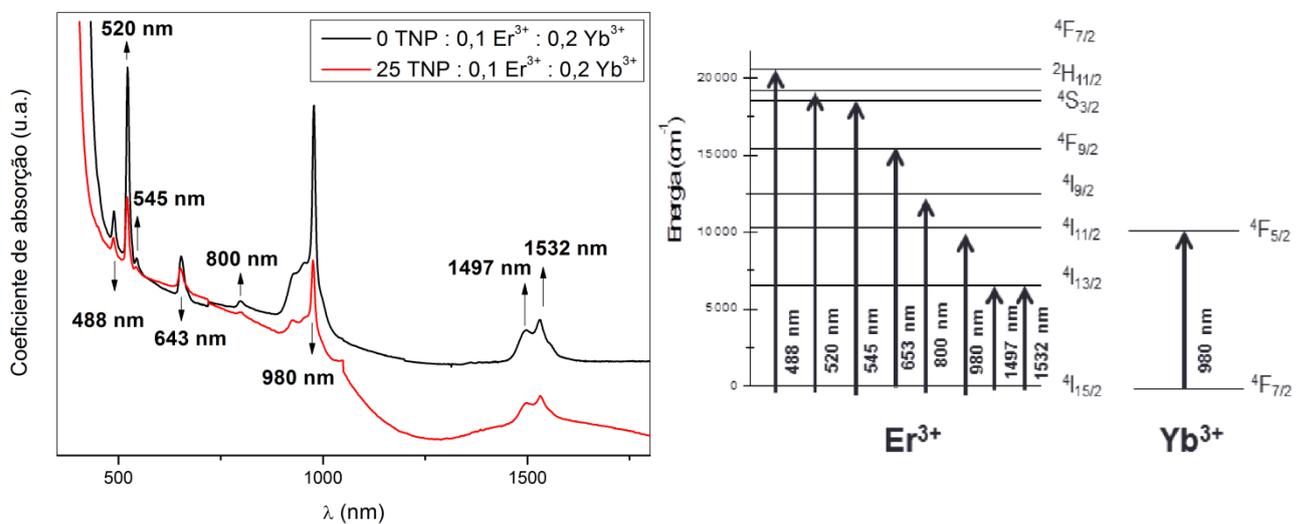
As transições eletrônicas para os níveis excitados ocorrem não apenas a partir do estado fundamental 7F_0 , mas também a partir do estado excitado 7F_1 devido à proximidade destes dois níveis (STAMBOULI, 2013).

Foram identificadas as três absorções mais intensas do európio nas amostras analisadas, que ocorreram nos comprimentos de onda: 465 nm, 527 nm e 534 nm, referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ respectivamente. Por serem menos intensas, as transições que ocorrem em 580 nm da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ e em 589 nm da ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$, não ficaram visíveis nos espectros.

A amostra contendo 30% de PbF_2 apresentou todas as transições com intensidades menores em relação às outras composições. Esse efeito já era esperado e foi causado pela quantidade reduzida de terra-rara adicionada nesta amostra em relação às demais.

Os espectros de absorção das duas matrizes codopadas com os íons Er^{3+} e Yb^{3+} seguem na figura 32.

Figura 32 - Espectros de absorção dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} nas matrizes 0 TNP e 25 TNP. À direita, o diagrama parcial de níveis de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} .



Fonte: Da autora.

Foram observadas algumas das absorções características destes íons, que são referentes às transições:

- 488 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{7/2}$
- 520 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 2H_{11/2}$
- 545 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4S_{3/2}$
- 653 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4F_{9/2}$
- 800 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{9/2}$
- 980 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{11/2}$ do Er^{3+} e $4F_{7/2} \rightarrow 4F_{5/2}$ do Yb^{3+} (níveis ressonantes)
- 1497 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$
- 1532 nm: $4I_{15/2} \rightarrow 4I_{13/2}$

5.1.5 Espectroscopia FTIR

A técnica de espectroscopia FTIR permite a avaliação de aspectos importantes em relação às aplicações luminescentes sugeridas para os materiais vítreos.

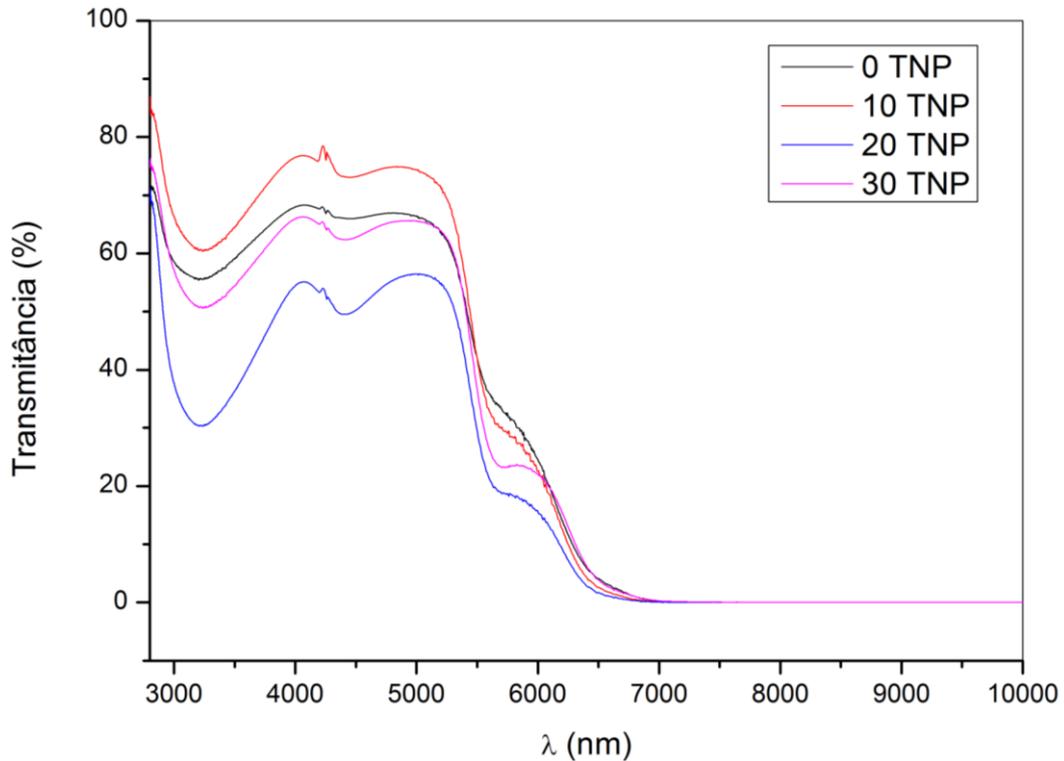
Nos espectros obtidos para as amostras em estudo, foi possível observar que em torno do comprimento de onda de 3000 nm todas as amostras apresentaram bandas alargadas de absorções, que estão associadas às vibrações dos grupos hidroxila resultantes da interação com a radiação infravermelha.

A absorção de água pelo contato dos reagentes de partida com o ar atmosférico é um efeito muito comum durante a síntese dos vidros. No entanto, para as aplicações que se propõem para estes materiais, a presença de OH⁻ tem um papel prejudicial, já que ela causa a atenuação de transmissão de radiação infravermelha pela matriz.

Essas moléculas apresentam alta vibração ao interagir com este tipo de radiação, tal efeito minimiza a energia que seria absorvida pelos íons terras-raras e promoveria os efeitos de luminescência. Portanto, as referências na literatura reportam diferentes métodos de preparo de amostras vítreas visando evitar a absorção de água. Entre elas estão o borbulhamento de oxigênio, o processo de atmosfera reativa e a adição de fluoretos na composição vítrea (YUE, 2015).

Entretanto, pelos espectros FTIR das amostras, não foi possível notar variações significativas na intensidade de absorção dos grupos OH⁻ em função da concentração de PbF₂. Os espectros de transmissão na região do infravermelho são mostrados na figura 33.

Figura 33 - Espectros FTIR das amostras vítreas.



Fonte: Da autora.

Outro aspecto importante da análise dos espectros é a identificação do corte da janela de transparência na região do infravermelho (*cut-off*), que é causado pela energia multifônon, definida como harmônicos dos modos vibracionais da matriz vítrea.

Não foram verificadas alterações significativas dos cortes da janela de transparência no infravermelho de acordo com a variação da concentração de PbF_2 . O *cut-off* apresentado pelas amostras analisadas ocorreu em torno de 6.000 nm, que é um valor próximo àqueles relatados para os vidros óxidos de metais pesados (VOMP), que são vidros considerados transparentes no infravermelho, assim como os vidros fluoretos de metais pesados e calcogenetos (NALIN et al., 2016).

A transparência da matriz na região do infravermelho é de suma importância para aplicações luminescentes. Isso porque o mecanismo de conversão ascendente de energia envolve a absorção de radiação infravermelha e subsequente emissão de radiação na região do visível. Portanto, quanto menor a tendência da matriz vítrea em absorver radiação infravermelha, maior será a probabilidade dos íons terras-raras de absorverem e emitirem luz.

5.2 Vitrocerâmicas

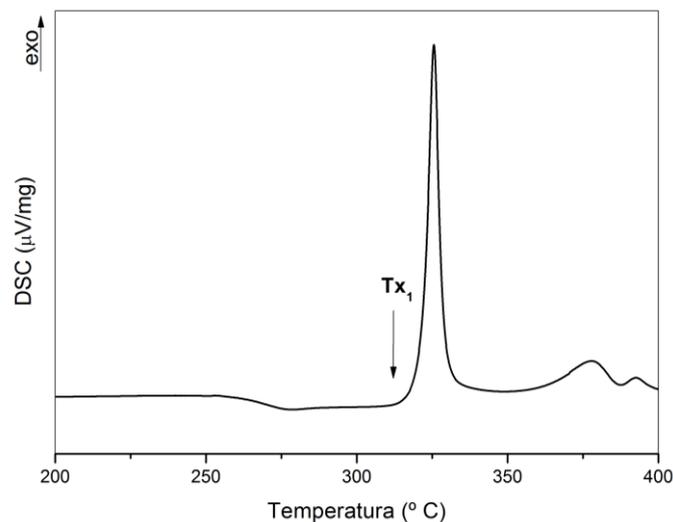
5.2.1.1 Análise térmica por DSC

As análises térmicas dos vidros permitiram a obtenção dos dados das temperaturas relacionadas à cristalização destes materiais (T_x e T_c). As composições pré-selecionadas para a preparação de vitrocerâmicas dopadas e não dopadas com íons terras raras foram: $(90 - x) \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ PbF}_2$, com $x = 20, 25$ e 30% molar. Em relação à amostra contendo 20% molar de PbF_2 , foi preparada uma vitrocerâmica apenas do vidro dopado com íons Eu^{3+} , já que o vidro não dopado não apresentou picos exotérmicos na curva de DSC.

Estas amostras apresentaram curvas de DSC que exibem um pico exotérmico bem delimitado logo após a T_g , que está relacionado à fase cristalina que foi precipitada nas vitrocerâmicas deste estudo.

Como a T_x é a temperatura de início de cristalização desta fase na amostra vítrea, um vidro tratado termicamente na T_x por determinado período de tempo, que neste caso foi de 1 hora, torna-se um material vitrocerâmico. A figura a seguir representa uma curva de DSC com a temperatura onde foram realizados os tratamentos térmicos, chamada de T_{x_1} .

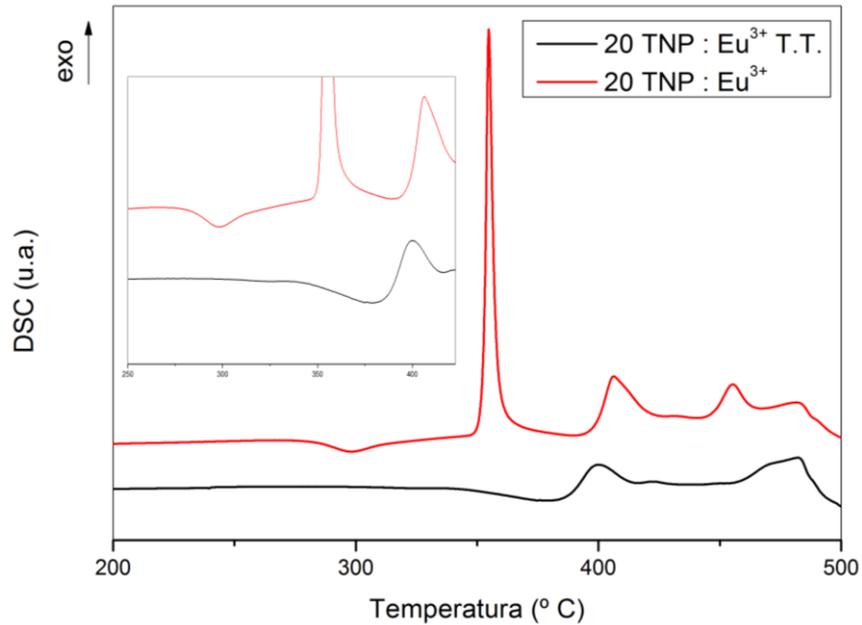
Figura 34 - Representação da temperatura de tratamento térmico aplicada nas amostras vítreas, determinada por meio da curva de DSC.



Fonte: Da autora.

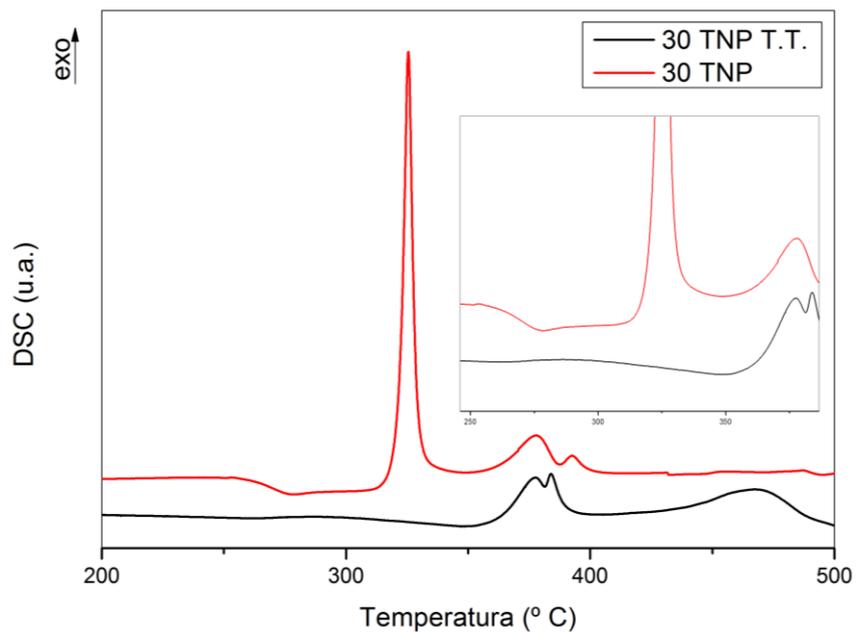
A verificação da precipitação total ou mesmo parcial da fase precipitada pode ser feita pela análise térmica DSC. Essa verificação é realizada pela diminuição da intensidade do pico exotérmico ou pelo seu desaparecimento total.

Figura 35 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 70 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 20 PbF₂ : 0,4 Eu³⁺, e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx₁ por 1 hora.



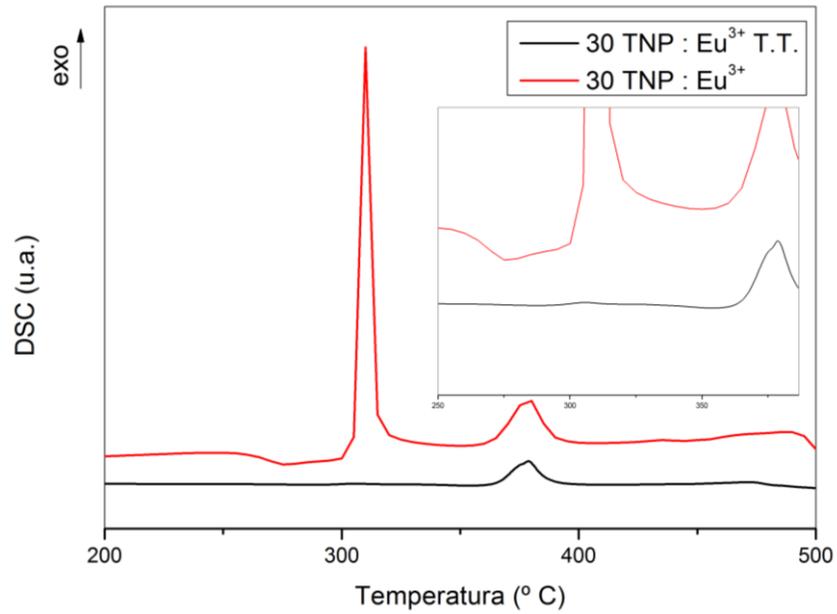
Fonte: Da autora.

Figura 36 – Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂, e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx₁ por 1 hora.



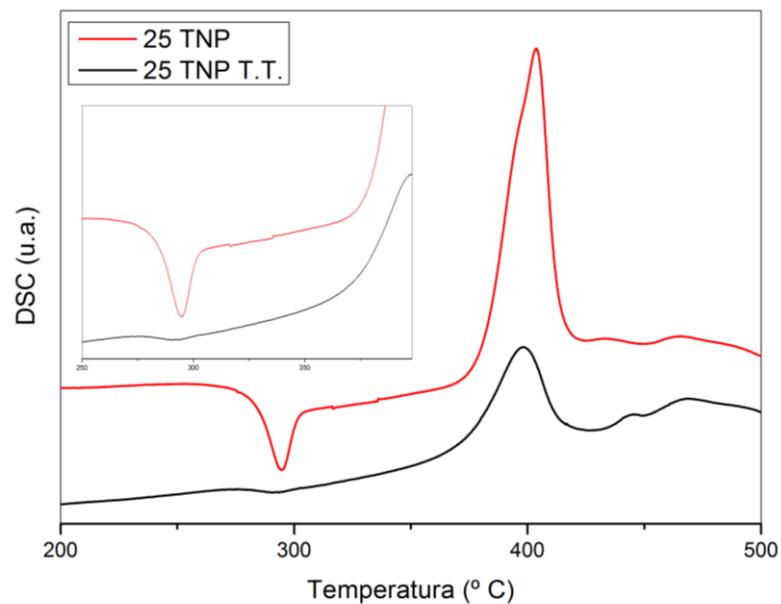
Fonte: Da autora.

Figura 37 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2 : 0,2 \text{ Eu}^{3+}$, e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx_1 por 1 hora.



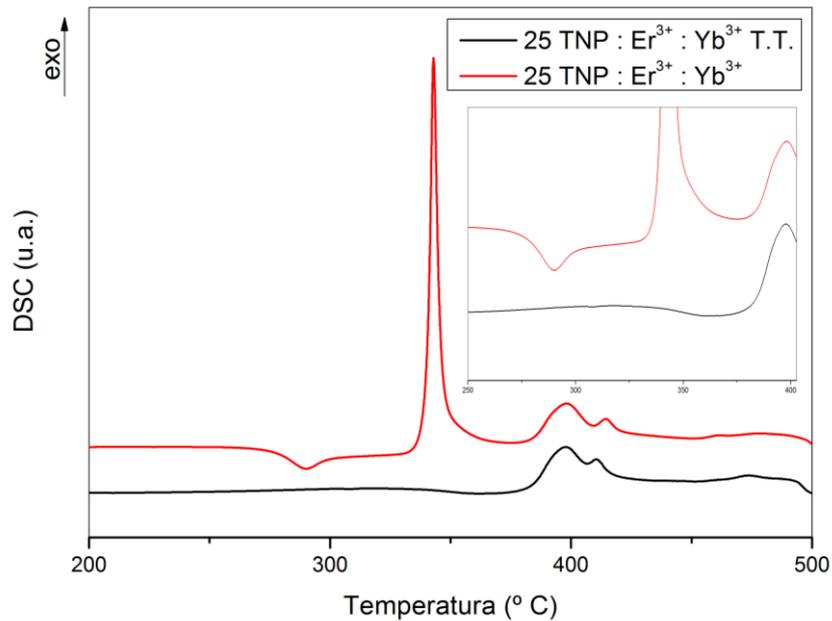
Fonte: Da autora.

Figura 38 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea $65 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 25 \text{ PbF}_2$ e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx_1 por 1 hora.



Fonte: Da autora.

Figura 39 - Comparação das curvas de DSC da amostra vítrea 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂ : 0,1 Er³⁺ : 0,2 Yb³⁺, e da vitrocerâmica de mesma composição tratada termicamente na Tx₁ por 1 hora.



Fonte: Da autora.

Como esperado, o pico de cristalização correspondente à Tx₁ não ocorre na maioria das vitrocerâmicas. Apenas na vitrocerâmica de composição 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂ não foi observada a precipitação total da fase cristalina desejada, porém já foi o suficiente para causar alterações na sua aparência visível, como demonstrado adiante. Este efeito é mais um indicativo da capacidade nucleante dos íons terras-raras, já que a amostra 25 TNP dopada apresentou o desaparecimento total do pico exotérmico, enquanto a amostra 25 não dopada, tratada termicamente pelo mesmo período de tempo (1 hora), demonstrou apenas uma redução de intensidade do pico.

Esta avaliação por meio das curvas de DSC é possível pelo fato da cristalização se tratar de um fenômeno irreversível, por isso, ao sofrer resfriamento lento até a temperatura ambiente após tratamento térmico, a estrutura permanece arranjada na forma de cristal. Portanto, o pico de precipitação desta fase não ocorre ou apresenta menor intensidade na curva de DSC da vitrocerâmica, ficando evidentes apenas os eventos térmicos de temperatura mais elevada.

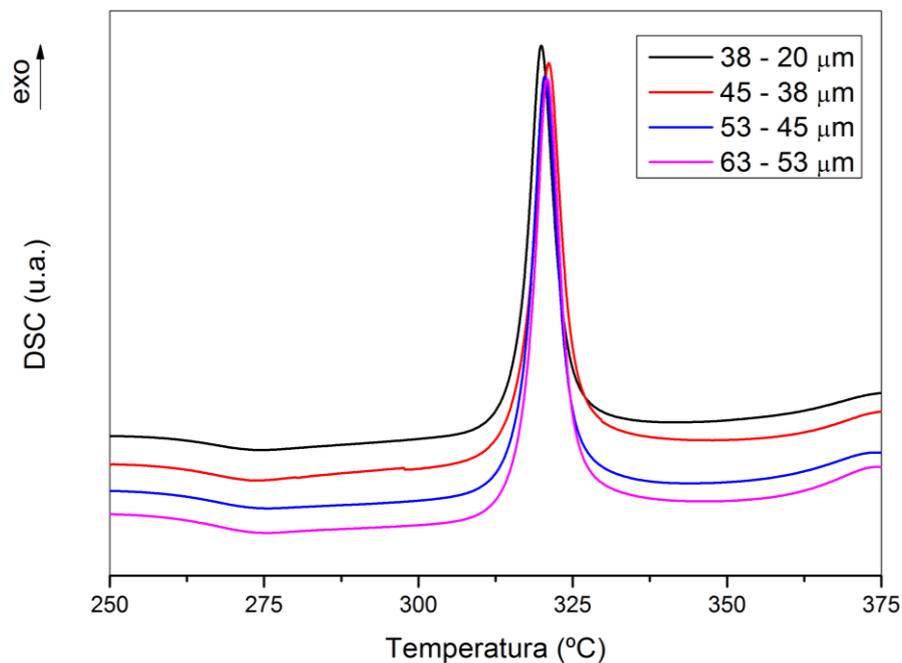
Verificada a precipitação da fase cristalina relacionada à Tx₁, sua identificação foi feita através da técnica de Difração de Raios-X (DRX).

5.2.1.2 Estudo de cristalização em diferentes tamanhos de partícula

A determinação do mecanismo de cristalização de um vidro é de suma importância para estabelecer a melhor forma de obtenção de vitrocerâmicas, assim como as potenciais aplicações para estes materiais. O mecanismo predominante em um vidro pode ser a cristalização superficial ou a cristalização por volume (*bulk*). Em geral estes dois mecanismos são simultâneos e competem entre si (RAY; DAY, 1996).

Para definir o mecanismo que prevalece na cristalização dos vidros do sistema em estudo, foram efetuadas análises de DSC em amostras de composição 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂, com diferentes tamanhos de partículas. As curvas obtidas são apresentadas a seguir.

Figura 40 - Curvas de DSC dos vidros de composição 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂, com os intervalos de granulometrias: 63 - 53 μm, 53 - 45 μm, 45 - 38 μm, 38 - 20 μm.



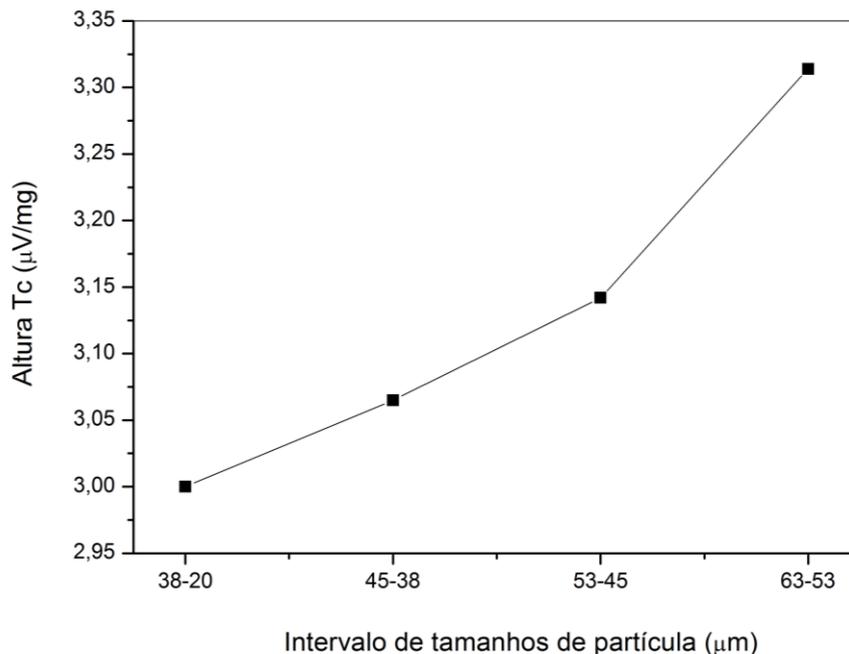
Fonte: Da autora.

Nitidamente, as curvas não sofreram grandes variações em função do tamanho de partícula do vidro, os picos de cristalização não apresentaram deslocamentos nem alterações de área significativas. Isso demonstra que o mecanismo de cristalização destas amostras não

guarda dependência direta com a área superficial, indicando que ocorra tridimensionalmente ao longo do material.

A avaliação da altura do pico de cristalização (T_c) em relação ao tamanho de partícula é um método utilizado para prever com mais exatidão o mecanismo predominante (RAY; DAY, 1996).

Figura 41 - Altura do pico de cristalização (T_c) em função do tamanho de partícula dos vidros de composição $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2$.



Fonte: Da autora.

Nas amostras estudadas, a altura do pico de cristalização apresenta uma relação direta com o tamanho de partícula do vidro, uma vez que conforme a granulometria do pó aumenta, a altura do pico tende a ser mais elevada também. Esta é uma tendência clássica dos vidros que possuem como mecanismo principal a cristalização por volume, que é oposta àqueles onde a cristalização superficial domina (RAY; DAY, 1996).

Tal propriedade é importante para as aplicações sugeridas para estas vitrocerâmicas, já que permite a formação de maior número de núcleos homogeneamente dispersos pelo volume do material, ao invés de limitados apenas à sua superfície. Assim, a probabilidade de os íons terras-raras se inserirem em ambientes potenciais para a existência de processos radiativos pode ser maior.

Além disso, é possível alcançar um maior controle no processo de tratamento térmico do vidro, uma vez que a área superficial não é uma variável que influencia apreciavelmente a formação da fase cristalina, nos intervalos de granulometrias investigados.

5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As vitrocerâmicas preparadas foram estudadas por meio de difratogramas de Raios-X para verificar a presença e identificar a fase cristalina. Foram preparadas vitrocerâmicas com dois períodos de tempos diferentes de tratamento térmico, algumas durante 1h e outras por 48h.

As amostras 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂, dopadas e não dopadas com európio, foram tratadas termicamente por um período de 48 horas nas respectivas temperaturas Tx₁ para possibilitar o crescimento dos cristais, e assim a identificação mais clara da estrutura cristalina.

A fase cristalina identificada tanto na amostra dopada quanto na não dopada com Eu³⁺ foi a estrutura tetragonal do Pb₂OF₂ (pdf: 71-1674). A comparação do difratograma das vitrocerâmicas e da fase Pb₂OF₂ é mostrada a seguir.

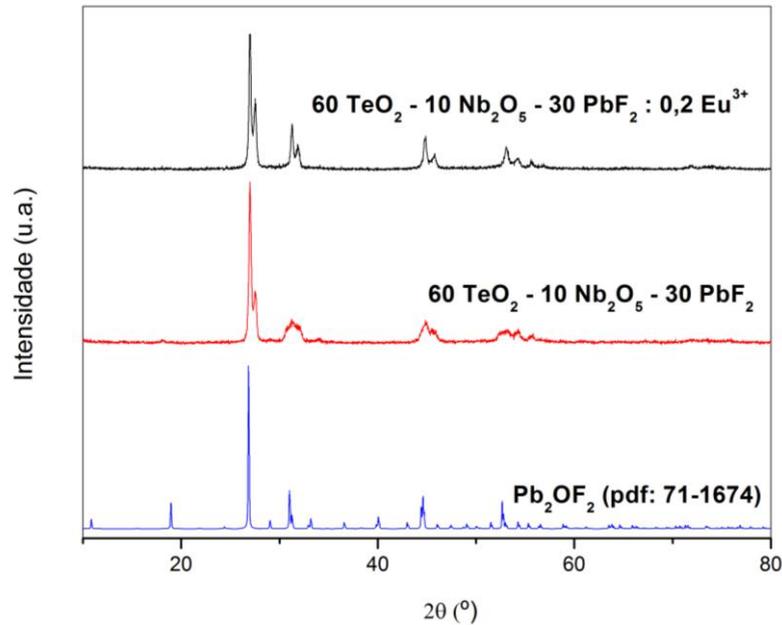
O oxifluoreto de chumbo é um produto da oxidação parcial do PbF₂, que seria uma fase cristalina ainda mais interessante por possuir menor energia de fônons. Procedimentos reportados na literatura para evitar essa oxidação sugerem a dopagem com EuF₃ ao invés de Eu₂O₃, bem como a fusão e o tratamento térmico do vidro em forno com atmosfera inerte (BENSALEM, 2012).

A fase cristalina desta composição pode ser um resultado da reação do PbF₂ com a umidade atmosférica, como demonstrado por:



Segundo esta reação, a formação desta vitrocerâmica pode levar à perda de fluoreto na forma de ácido fluorídrico (FEDOROV; LUGININA; POPOV, 2015). Mais uma vez, o tratamento térmico em forno de atmosfera controlada seria uma opção para evitar ou amenizar tais efeitos.

Figura 42 - Difratomogramas das amostras 30 TNP dopadas e não dopadas com Eu^{3+} , tratadas termicamente por 48 h, e do padrão de Pb_2OF_2 . ($\lambda_{\text{radiação}} = 1,54060 \text{ \AA}$).



Fonte: Da autora.

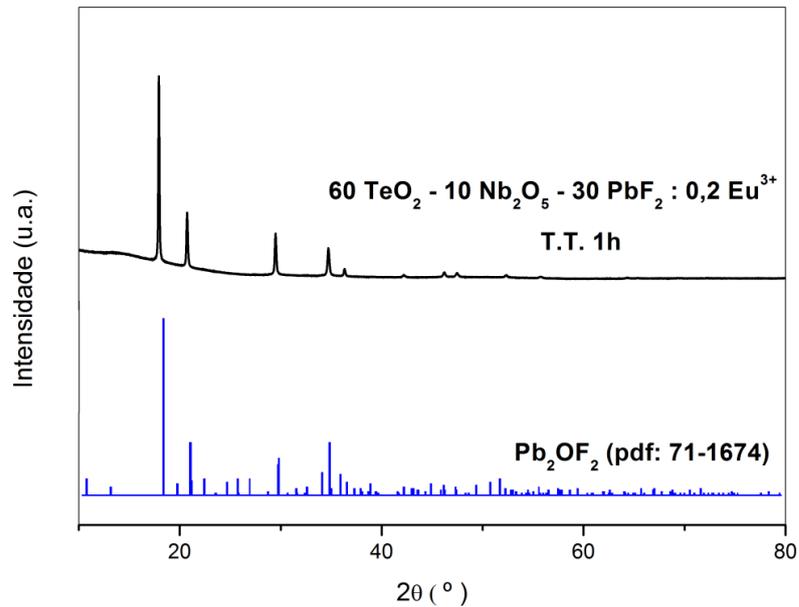
A composição da fase cristalina identificada na vitrocerâmica, Pb_2OF_2 , apresenta considerável importância do ponto de vista da dopagem com íons terras-raras. Dependendo do ambiente químico ao redor destes íons, a eficiência luminescente pode ser maior ou menor. O aumento da eficiência ocorre com a inserção dos íons no interior de uma fase cristalina composta por elementos potenciais na redução da energia de fônons, sendo este o caso dos fluoretos de metais pesados. Portanto, a fase Pb_2OF_2 é promissora neste sentido e mais interessante do que as fases cristalinas compostas puramente por óxidos.

As amostras $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2 : 0,2 \text{ Eu}^{3+}$ e $65 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 25 \text{ PbF}_2 : 0,1 \text{ Er}^{3+} : 0,2 \text{ Yb}^{3+}$ foram tratadas termicamente por um período de 1 hora nas temperaturas associadas à Tx_1 . As vitrocerâmicas com tempos de tratamento térmico de 48 horas apresentaram diferentes características ópticas quando comparadas com seus vidros precursores, enquanto aquelas tratadas por apenas 1 hora permaneceram com transparências no visível semelhantes às dos seus vidros de origem.

Os difratogramas destas amostras são apresentados nas figuras a seguir, com exceção da amostra $70 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 20 \text{ PbF}_2 : 0,4 \text{ Eu}^{3+}$, que não foi possível ser analisada e demonstrada até o prazo de término deste estudo. Entretanto, sugere-se que a fase cristalina

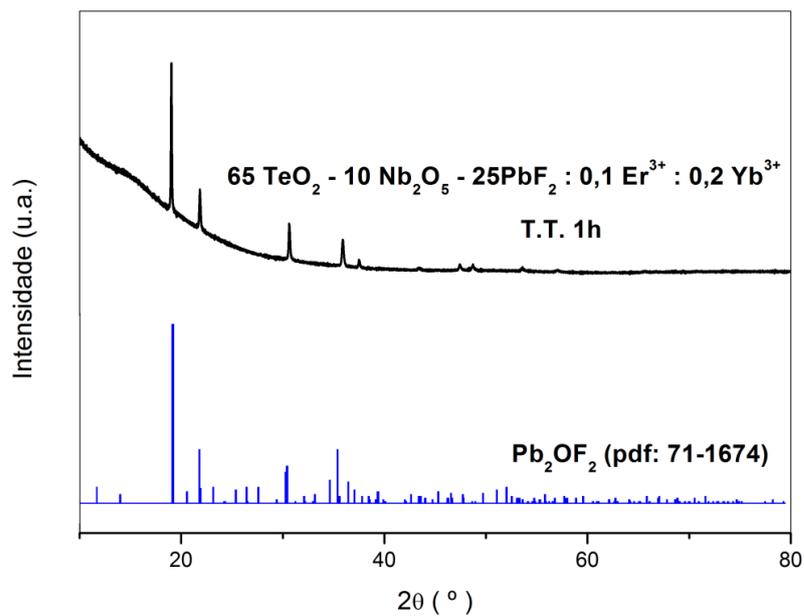
presente nela seja a mesma identificada nas vitrocerâmicas analisadas, a estrutural tetragonal do oxifluoreto de chumbo.

Figura 43 – Difratoograma da amostra 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂ : 0,2 Eu³⁺ e do padrão Pb₂OF₂. ($\lambda_{\text{radiação}} = 1,033 \text{ \AA}$).



Fonte: Da autora.

Figura 44 – Difratoograma da amostra 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂ : 0,1 Er³⁺ : 0,2 Yb³⁺ e do padrão Pb₂OF₂. ($\lambda_{\text{radiação}} = 1,033 \text{ \AA}$).

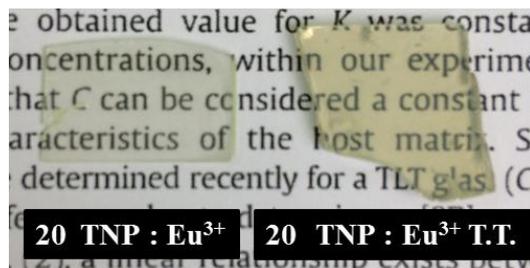


Fonte: Da autora.

5.2.3 UV-Vis-NIR das vitrocerâmicas

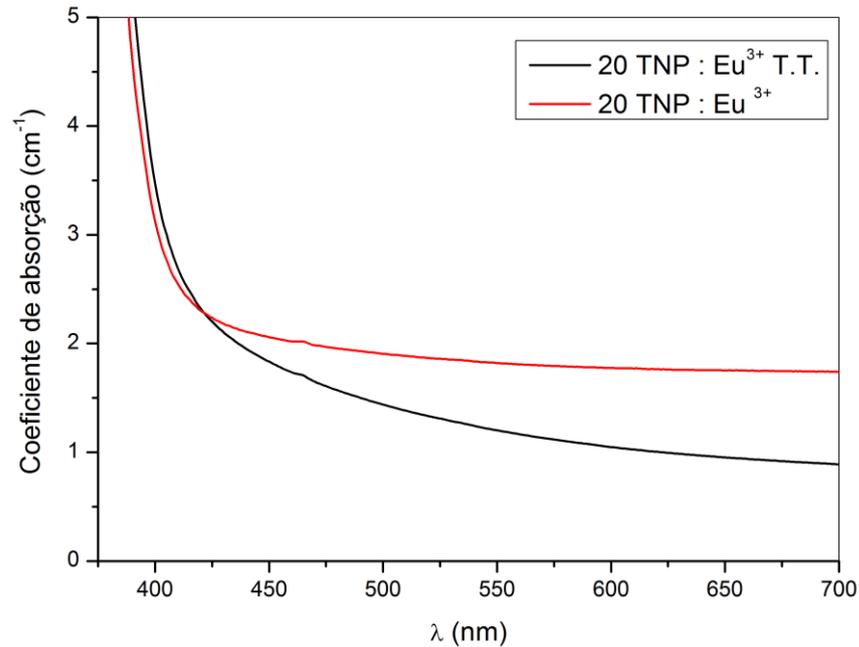
O método de preparo de vitrocerâmicas utilizado, ou seja, o tratamento térmico por 1 hora na temperatura T_{x1} , permitiu a obtenção de vitrocerâmicas com propriedades ópticas distintas causadas pela dopagem com os íons terras raras Eu^{3+} e codopagem com Er^{3+} e Yb^{3+} . Através da dopagem, foi possível obter vitrocerâmicas com transparências comparáveis às dos seus vidros precursores, que foram mensuradas por análises de espectroscopia UV-Vis-NIR, apresentadas adiante.

Figura 45 - Vidro e vitrocerâmica de composição 70 TeO_2 - 10 Nb_2O_5 - 20 PbF_2 : 0,4 Eu^{3+} . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

Figura 46 - Comparação dos espectros de absorção da amostra vítrea 70 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 20 PbF₂ : 0,4 Eu³⁺ e da vitrocerâmica correspondente que foi identificada pela sigla T.T. (tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

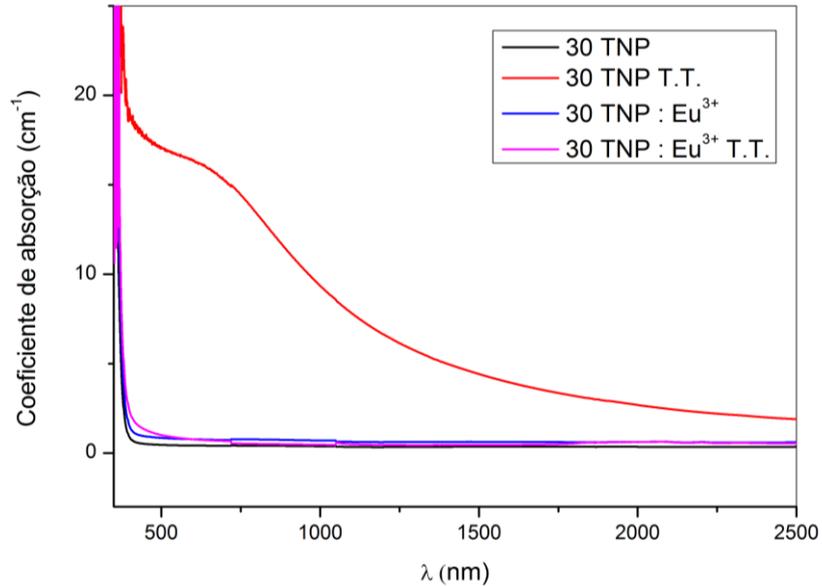
Figura 47 - Vidros e vitrocerâmicas de composições 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂ dopados e não dopados com 0,2% molar de Eu³⁺. As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).

also determined by fitting the experimental curve, from where it was possible to determine $K = (6.6 \pm 0.5) \times 10^{-3}$ W/K cm for all the studied samples. This value is in good agreement with the literature [33]. The obtained value for K was constant for the different doping concentrations, within our experimental error (< 8%), indicating that the samples can be considered a constant. The main characteristics of the samples are summarized in the following table:

Sample	Composition	Doping	Identification
30 TNP	60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂	0,2% molar de Eu ³⁺	T.T.
30 TNP : Eu ³⁺	60 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅ - 30 PbF ₂	0,2% molar de Eu ³⁺	T.T.

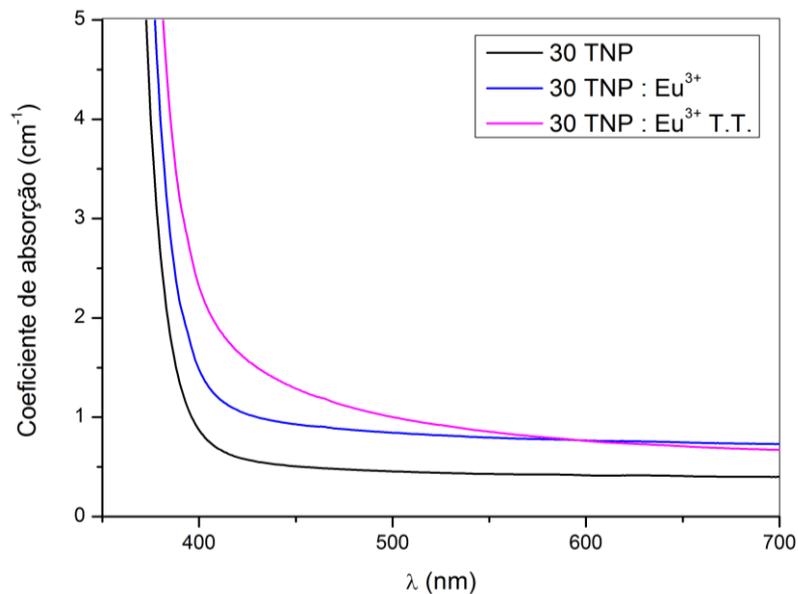
Fonte: Da autora.

Figura 48 - Espectros de absorção dos vidros e vitrocerâmicas de composição $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2$, dopados e não dopados com Eu^{3+} . As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratada termicamente).



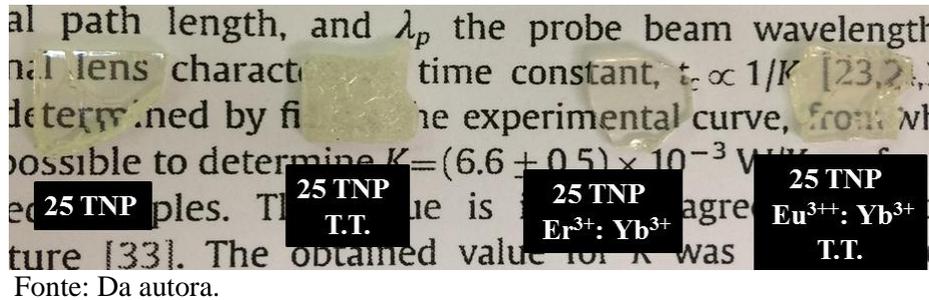
Fonte: Da autora.

Figura 49 - Comparação dos espectros de absorção dos vidros e da vitrocerâmica de transparência comparável de composições $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2$. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).



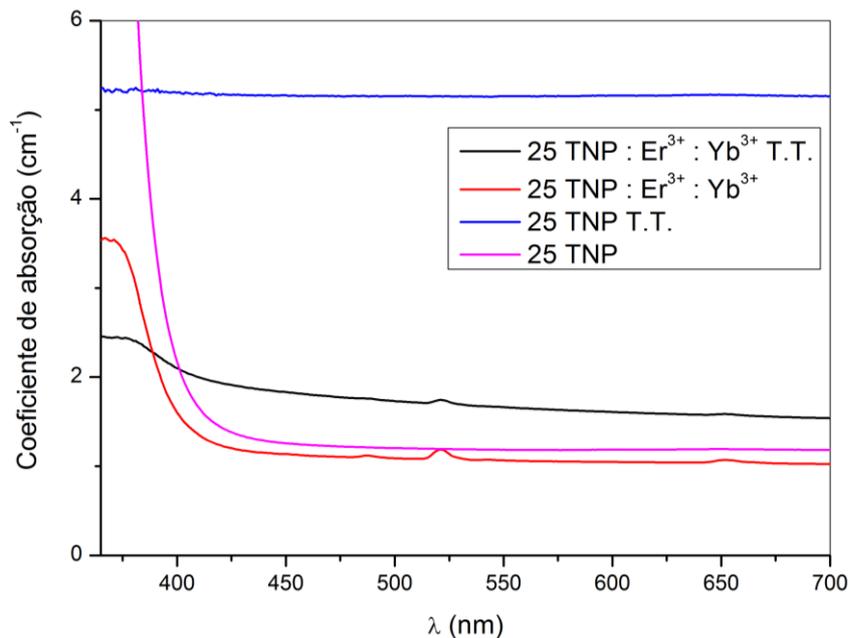
Fonte: Da autora.

Figura 50 - Vidros e vitrocerâmicas de composições 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂ codopados ou não com 0,1% molar de Er³⁺ e 0,2% molar de Yb³⁺. As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).



Fonte: Da autora.

Figura 51 - Espectros de absorção dos vidros e vitrocerâmicas 65 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 25 PbF₂ codopados ou não com 0,1% molar de Er³⁺ e 0,2% molar de Yb³⁺. As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).



Fonte: Da autora.

De modo geral as amostras vítreas apresentaram espectros muito semelhantes, já em relação às vitrocerâmicas, é possível notar que o espectro das amostras dopadas com íons

terras-raras demonstraram as mesmas tendências das amostras vítreas, enquanto as vitrocerâmicas não dopadas mostraram transparências consideravelmente menores.

A transparência no visível de uma vitrocerâmica qualquer depende das propriedades da fase cristalina dispersa na matriz vítrea. A vitrocerâmica será transparente se as dimensões dos cristais forem menores do que o comprimento de onda da radiação visível e/ou se os índices de refração da matriz vítrea e da fase cristalina forem equiparáveis (CALLISTER, 2012).

Logo, os resultados indicam que a adição dos íons terras-raras nas matrizes vítreas induziu a obtenção da propriedade de transparência no visível observada nas vitrocerâmicas, seja pela variação das dimensões da fase cristalina ou pela alteração do seu índice de refração. Uma sugestão para a causa deste efeito é a atuação dos íons terras-raras como agentes nucleantes, que estando uniformemente distribuídos na matriz vítrea podem levar à formação de núcleos dispersos e assim em cristais menores.

Dentre as causas desta característica em relação à dopagem com Eu^{3+} , também existem relatos da possibilidade de estar relacionada à habilidade do európio em ser incorporado na fase cristalina e promover maior compactação das celas unitárias dos cristais (BENSALEM, 2012).

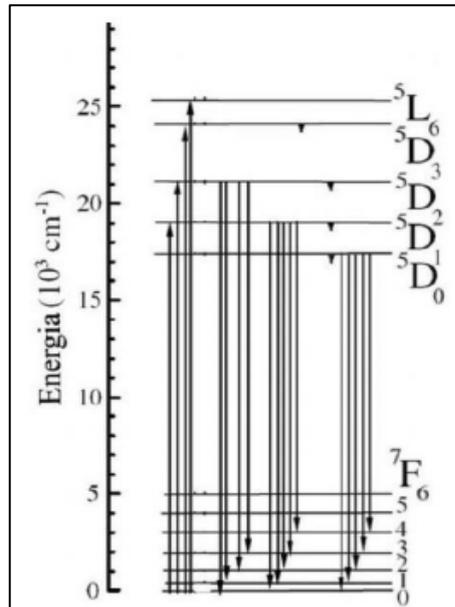
5.3 Luminescência

5.3.1 Excitação e emissão das amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas com Eu^{3+}

5.3.1.1 Excitação

Os espectros de excitação das amostras dopadas com íon európio contêm os comprimentos de onda entre 320 e 600 nm que provocaram emissões em 612 nm. A emissão em 612 nm se refere à relaxação radiativa do elétron do nível excitado $^5\text{D}_0$ ao estado excitado $^7\text{F}_2$. A figura 52 seguir demonstra os níveis de energia do európio.

Figura 52 - Diagrama de níveis de energia do európio.

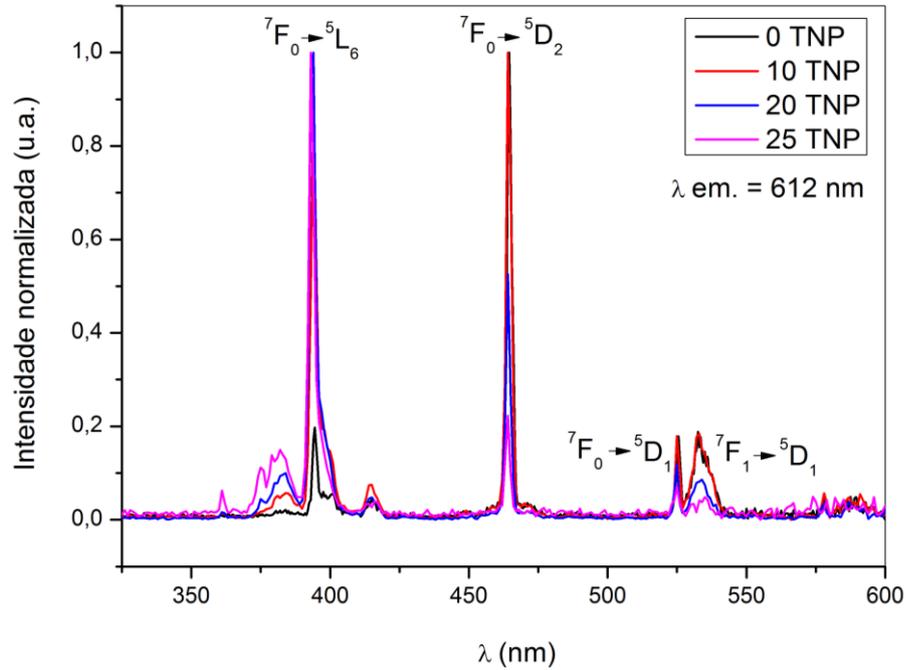


Fonte: Adaptado de REMONTE (2008).

As excitações referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ em 394 nm, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ em 464 nm, provocam as intensidades de emissões mais intensas nas amostras, como pode ser observado nos espectros. Portanto, estes comprimentos de onda foram selecionados para a obtenção dos espectros de emissão.

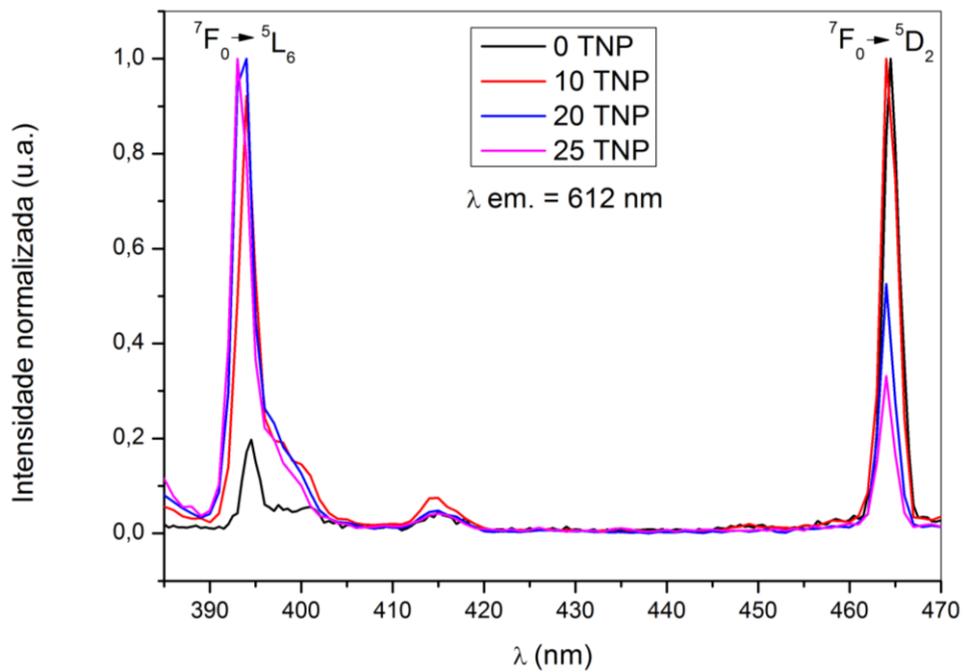
Emissões menos intensas foram observadas em 527 nm e 534 nm, que estão associadas às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, respectivamente.

Figura 53 - Espectros de excitação com emissão em 612 nm das amostras vítreas de composições $(90 - x)$ $\text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10, 20$ e 25 .



Fonte: Da autora.

Figura 54 - Aproximação das bandas centradas em 394 nm e 464 nm da figura 53 para melhor visualização.

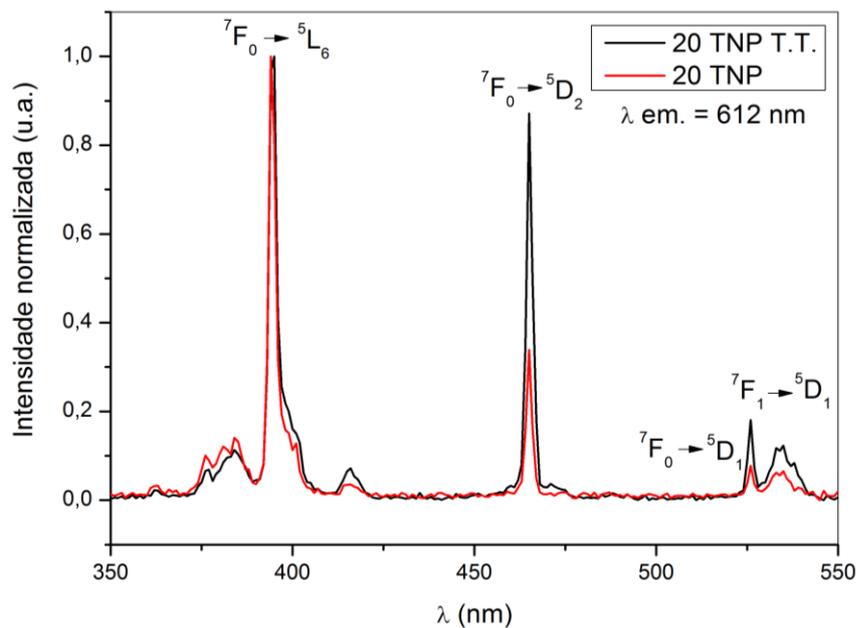


Fonte: Da autora.

Comparando-se os espectros de excitação das diferentes amostras analisadas, é possível verificar que as intensidades relativas das bandas centradas 394 nm e 464 nm variaram para cada amostra. Tal efeito está associado às propriedades ópticas da matriz onde os íons európio estão inseridos, que pode ser mais ou menos propensa a absorver radiação em cada comprimento de onda. Como esta radiação será utilizada na excitação dos íons Eu^{3+} , quanto mais transparente for a amostra, mais radiação pode chegar até os centros ativadores, por isso cada matriz possui um comprimento de onda ideal de excitação.

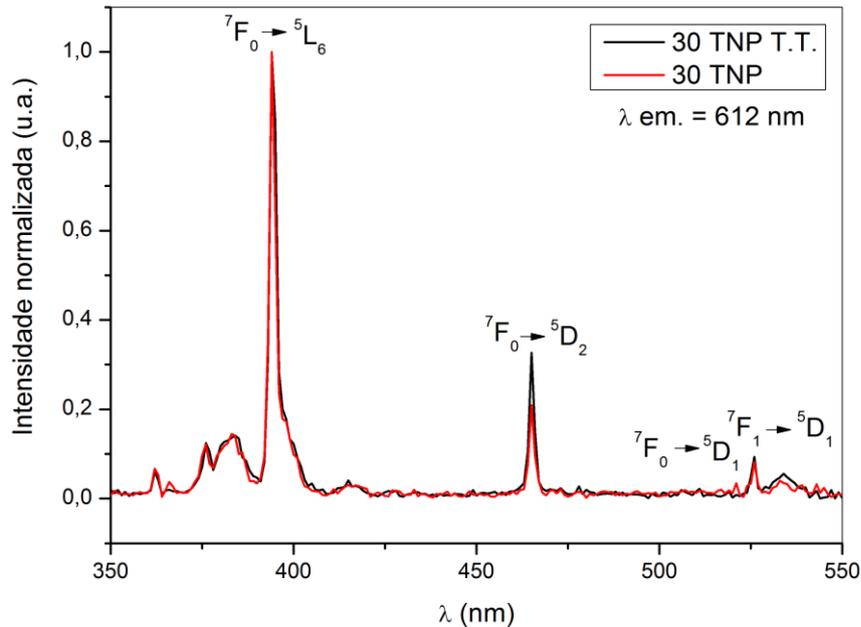
Os espectros das amostras vítreas de composição 20 TNP e 30 TNP foram apresentados a seguir juntamente com suas respectivas vitrocerâmicas obtidas por tratamento térmico. Os mesmos padrões foram observados para estas amostras, com bandas de maiores intensidades localizadas nos comprimentos de onda de 394 nm e 464 nm.

Figura 55 - Espectros de excitação, com emissão em 612 nm, da amostra vítrea e da vitrocerâmica correspondente de composições 70 TeO_2 - 10 Nb_2O_5 - 20 PbF_2 : 0,4 Eu^{3+} . A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

Figura 56 - Espectros de excitação, com emissão em 612 nm, da amostra vítrea e da vitrocerâmica correspondente de composições 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂ : 0,2 Eu³⁺. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T.(tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

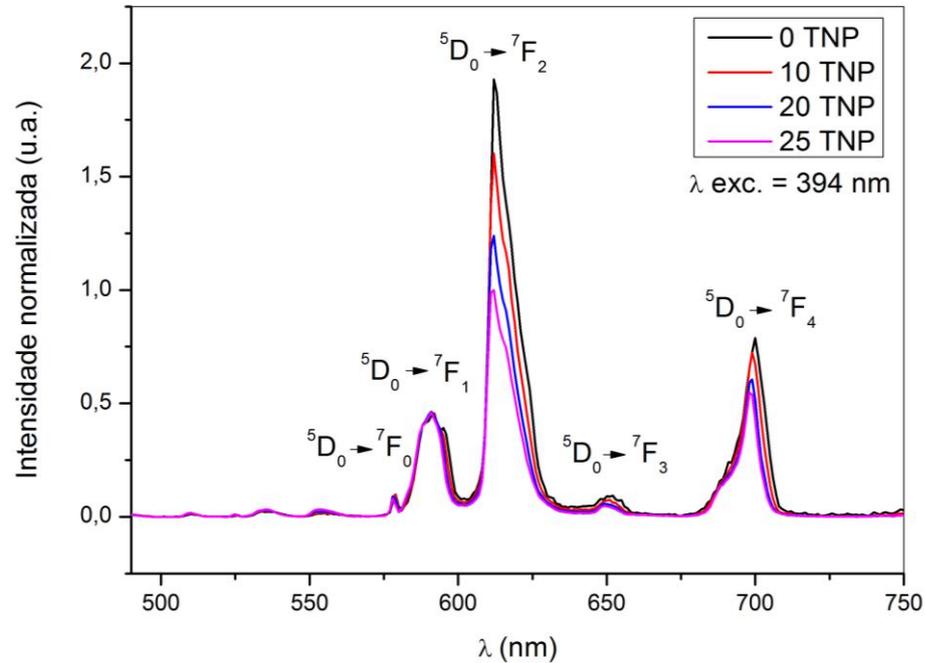
5.3.1.2 Emissão com excitação em 394 nm

As bandas dos espectros de emissão dos níveis excitados em 394 nm, para emissão em 612 nm, apresentaram variações de acordo com incrementos de PbF₂ nas composições das amostras. Pela figura 57 é possível verificar nitidamente a diminuição da banda centrada em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) conforme a concentração de fluoreto de chumbo aumenta, mantendo-se constante a intensidade da banda em 591 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$).

A emissão em 578 nm, atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, indica que os íons európio estão inseridos em um ambiente químico onde não há centro de inversão, e esteve presente nos espectros de todas as amostras. Um ambiente com esta característica favorece as transições eletrônicas f-f predominantes nos elementos terras-raras.

Além das emissões mencionadas, foram observadas outras duas, uma em 650 nm, referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, e outra em 698 nm relacionada à $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$.

Figura 57 - Espectros de emissão com excitação em 394 nm das amostras vítreas de composição $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10, 20$ e 25 .



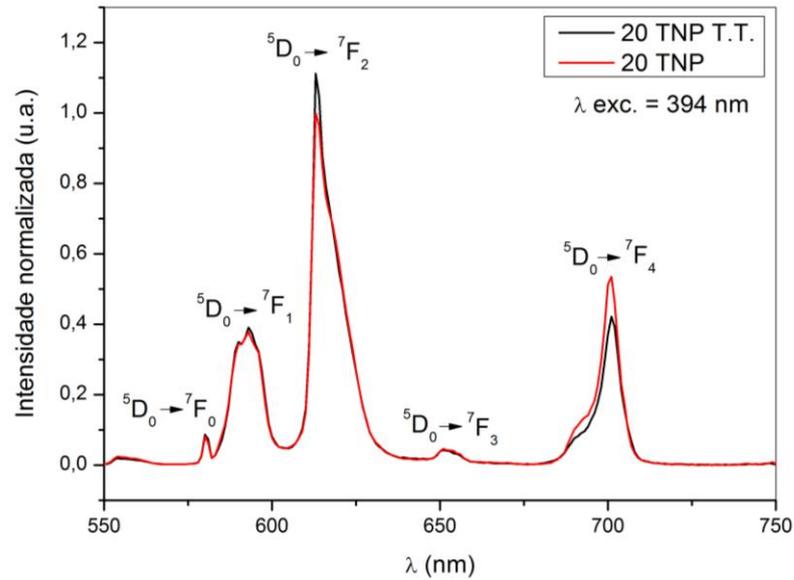
Fonte: Da autora.

A razão das intensidades referentes às transições citadas acima é utilizada como parâmetro para prever o nível de simetria do ambiente químico ao redor dos íons Eu^{3+} . Por este motivo, o íon európio é conhecido como sonda estrutural.

O valor da intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ dividido pelo valor da ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ assume valores cada vez mais próximos a 1 quanto maior é simetria do sítio ocupado pelos íons európio. Estes valores foram apresentados na tabela 10.

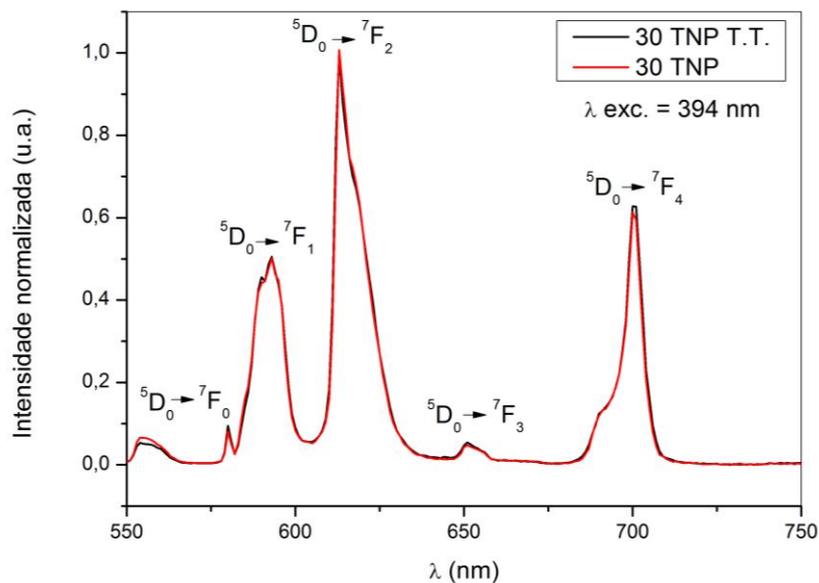
O tratamento térmico das amostras 20 e 30 TNP não alterou significativamente as intensidades relativas das emissões, como segue nas figuras 58 e 59.

Figura 58 - Espectros de emissão, com excitação em 394 nm, da amostra 70 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 20 PbF₂ : 0,4 Eu³⁺ e da vitrocerâmica correspondente. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

Figura 59 - Espectros de emissão, com excitação em 394 nm, da amostra 60 TeO₂ - 10 Nb₂O₅ - 30 PbF₂ : 0,2 Eu³⁺ e da vitrocerâmica correspondente. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).

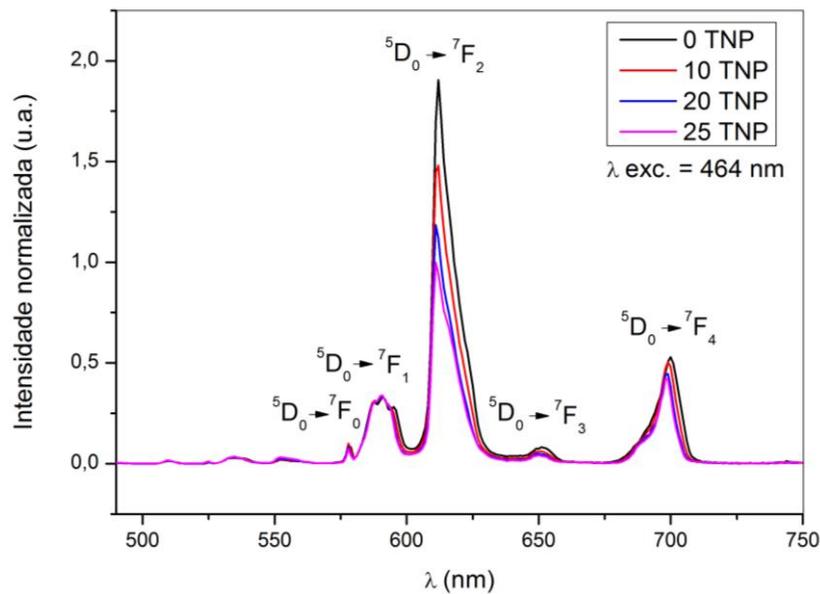


Fonte: Da autora.

5.3.1.3 Emissão com excitação em 464 nm

Os espectros de emissão provocada pela excitação em 464 nm (${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$), ilustrados na figura 60, demonstraram um padrão semelhante aos espectros com excitação em 394 nm.

Figura 60 - Espectros de emissão, com excitação em 464 nm, das amostras vítreas de composição $(90 - x) \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ PbF}_2 : 0,4 \text{ Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10, 20$ e 25 .



Fonte: Da autora.

Tabela 10 – Razões das intensidades das bandas referentes às emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ em função da concentração de PbF_2 com excitações nos comprimentos de onda 394 nm e 464 nm.

Amostra	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
	$\lambda \text{ exc.} = 394 \text{ nm}$	$\lambda \text{ exc.} = 464 \text{ nm}$
0 TNP	4,16	5,59
10 TNP	3,46	4,36
20 TNP	2,64	3,47
20 TNP T.T.	2,84	...
25 TNP	2,16	2,93
30 TNP	2,00	...
30 TNP T.T.	1,98	...

Fonte: Da autora.

Os valores apresentados seguiram um comportamento similar nos comprimentos de onda analisados (394 e 464 nm). Estes valores são próximos de 1, por isso sugerem a inserção dos íons európio em sítios de maior simetria para todas as amostras avaliadas, sendo que os valores apresentados estão comparáveis aos relatados para os vidros oxifluoretos.

Em relação à incrementos de PbF_2 , a alteração significativa da razão implica que o fluoreto de chumbo influencia o ambiente químico que envolve os íons európio, havendo uma tendência de aumento da simetria com a adição de PbF_2 na rede vítrea.

Por isso, a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ sofre uma diminuição em maiores concentrações de PbF_2 , esse efeito é devido à diminuição da distorção da simetria esférica do íon Eu^{3+} livre, causada pelo ambiente que o rodeia, que é o fator responsável pela permissão parcial desta transição.

Uma vez que os íons fluoreto causam a quebra da rede dos vidros oxifluoretos, o aumento da simetria proporcionado por eles é um fenômeno presumível. Apesar da diminuição da intensidade de emissão em 612 nm, um ambiente composto por íons fluoreto é interessante na redução da energia de fônons, que favorece a ocorrência de relaxões radiativas.

Em relação aos espectros das vitrocerâmicas, não foram verificadas significativas variações ao compará-los com os espectros dos seus vidros precursores. Em geral, observa-se que os vidros apresentam como emissão mais intensa aquela centrada em 612 nm, já as vitrocerâmicas tendem a apresentar a emissão em 591 nm como a predominante (BENSALEM et al., 2011).

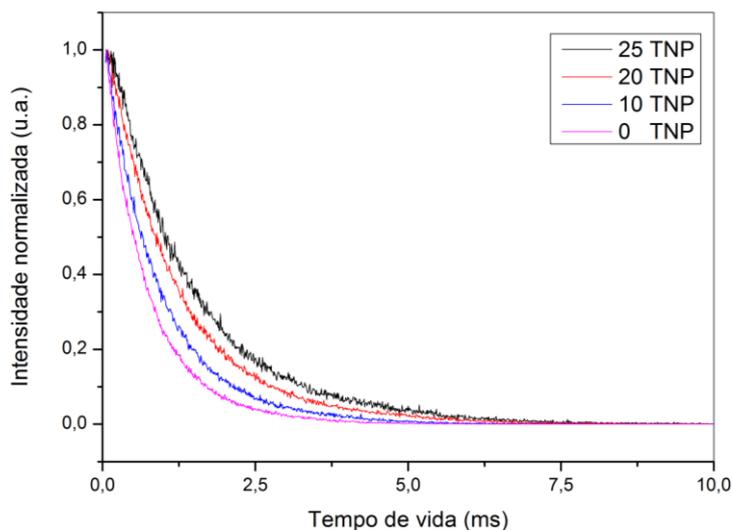
Entetanto, ao avaliar o ambiente ao redor dos íons Eu^{3+} , tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas, verifica-se que eles possuem composições muito próximas, já que a fase cristalina identificada é composta por oxifluoreto de chumbo, assim como a composição do vidro. Enquanto isso, a composição da fase vítrea da vitrocerâmica seria composta majoritariamente por óxidos, o que levaria a um comportamento diferenciado dos espectros caso o európio estivesse inserido em ambiente vítreo.

Portanto, sugere-se que os íons Eu^{3+} foram preferencialmente incorporados na fase cristalina das vitrocerâmicas estudadas, o que é interessante no aumento da absorção molar de radiação e diminuição de processos não radiativos associados a estes íons terras-raras.

5.3.2 Tempos de vida do Eu^{3+}

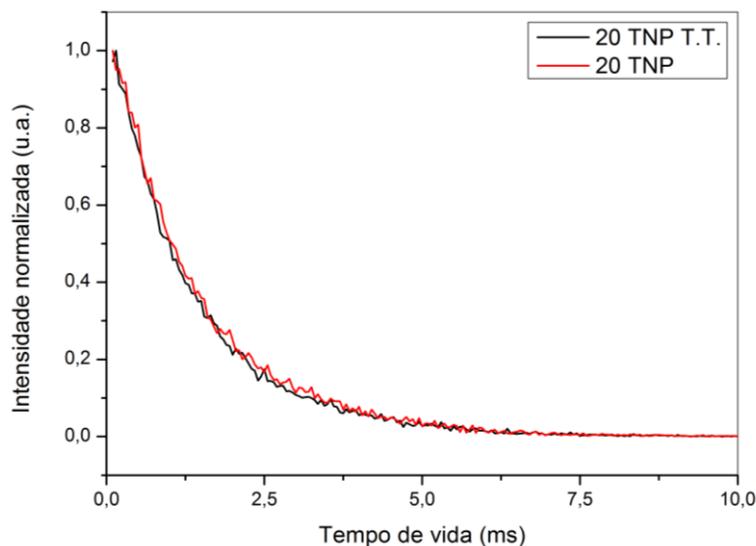
Os tempos de vida do estado excitado $^5\text{D}_0$ do európio nas amostras vítreas e vitrocerâmicas foram mensurados e seguem nas figuras e tabela abaixo.

Figura 61 - Tempos de decaimento do Eu^{3+} nas amostras vítreas de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10, 20$ e 25 .



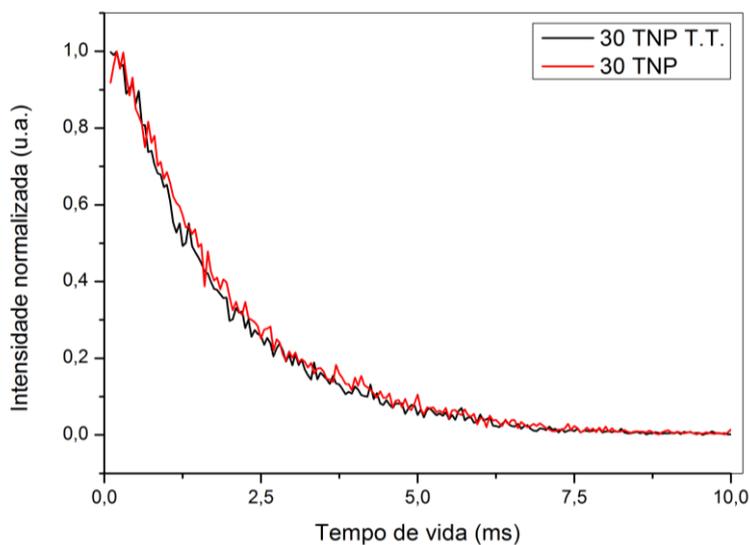
Fonte: Da autora.

Figura 62 - Tempos de decaimento do Eu^{3+} da amostra vítrea $70 \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 20 \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$ e da respectiva vitrocerâmica (T.T.).



Fonte: Da autora.

Figura 63 - Tempos de decaimento do Eu^{3+} da amostra vítrea $60 \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{ PbF}_2 : 0,2 \text{ Eu}^{3+}$ e da respectiva vitrocerâmica (T.T.).



Fonte: Da autora.

Tabela 11 - Tempos de vida do Eu^{3+} das amostras vítreas e vitrocerâmicas de composições $(90 - x) \text{ TeO}_2 - 10 \text{ Nb}_2\text{O}_5 - x \text{ PbF}_2$, com $x = 0, 10, 20, 25$ e 30 . As vitrocerâmicas foram identificadas com a sigla T.T. (tratadas termicamente).

Amostra	Tempo de vida médio (ms)	Tempo de vida de 1ª ordem (ms)
0 TNP : $0,4 \text{ Eu}^{3+}$	0,71	0,70
10 TNP : $0,4 \text{ Eu}^{3+}$	0,92	0,89
20 TNP : $0,4 \text{ Eu}^{3+}$	1,47	1,35
20 TNP : $0,4 \text{ Eu}^{3+}$ T.T.	1,40	1,29
25 TNP : $0,4 \text{ Eu}^{3+}$	1,46	1,36
30 TNP : $0,2 \text{ Eu}^{3+}$	1,99	1,84
30 TNP : $0,2 \text{ Eu}^{3+}$ T.T.	1,84	1,70

Fonte: Da autora.

O tempo de vida de primeira ordem recebeu esta classificação uma vez que apresentou valores muito próximos aos valores de tempo de vida médio. Além disso, os coeficientes de determinação das curvas de decaimento (R^2) foram de 0,99 variando a terceira casa decimal entre 1 e 9, dependendo da amostra.

De modo geral os tempos de vida são diretamente proporcionais à concentração de PbF_2 nas matrizes das amostras estudadas, quanto maior a quantidade de fluoreto de chumbo na composição vítrea, maiores foram os tempos de vida observados.

O acréscimo dos tempos de vida pode ser causado pela inserção dos íons európio em sítios com índices de refração menores, já que o índice de refração é uma propriedade inversamente proporcional ao tempo de vida do material. Isso pode sugerir que a composição dos sítios ocupados pelo Eu^{3+} seja de PbF_2 , devido ao índice de refração deste composto ser menor do que o índice do TeO_2 .

Além disso, o aumento dos tempos de vida pode ser explicado pelo ambiente contendo menores energias de fônons, de maior caráter iônico, proporcionado pela presença do PbF_2 , sendo que este ambiente potencializa as probabilidades de emissões radiativas (SZPIKOWSKA-SROKA et al., 2016).

Em relação à vitrocerâmica, o tempo de vida observado foi de alguns milissegundos a menos do que a amostra vítrea correspondente, este fenômeno pode ter sido ocasionado pela presença da fase cristalina que leva ao aumento do índice de refração do material.

Tempos de vida mais longos são interessantes em vidros para aplicações como amplificadores ópticos, visto que o fenômeno de emissão estimulada, desejável nestes dispositivos, pode ser favorecido por elétrons que possuem maiores tempos de decaimento.

5.3.3. Eficiências quânticas do Eu^{3+}

Os valores das eficiências quânticas de emissão do Eu^{3+} foram estimados para as diferentes matrizes estudadas neste trabalho. Primeiramente, foram obtidos os valores das probabilidades (A_J) das emissões referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, sendo $J = 1, 2$ e 4 . A probabilidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, para cada amostra, foi calculada por:

$$A_1 = 3,1 \cdot 10^{-12} \cdot \sigma^3 \cdot n^3 \quad (8)$$

$3,1 \cdot 10^{-12}$ = constante relacionada especificamente ao Eu^{3+} ;

σ = baricentro da banda associada à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$;

n = índice de refração da matriz onde os íons európio foram inseridos.

Os índices de refração dos vidros avaliados não foram analisados experimentalmente, portanto foram adotados os valores apresentados para os vidros de composições $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{GeO}_2 - x \text{PbF}_2$, com $x = 5, 10, 20$ e 30 , nos estudos realizados por PEREIRA, 2016.

As probabilidades de emissão do nível 5D_0 aos níveis 7F_2 e 7F_4 foram obtidas pela equação:

$$\frac{\sigma_J \cdot A_J}{\sigma_1 \cdot A_1} = \frac{S_J}{S_1} \quad (9)$$

S = área da banda referente à transição em questão.

Estes valores foram relacionados com o tempo de vida radiativo por meio de:

$$A_{\text{Total}} = A_1 + A_2 + A_4 = \frac{1}{\tau_{\text{radiativo}}} \quad (10)$$

Enfim, a eficiência quântica foi estimada pela equação:

$$q (\%) = \frac{\tau_{\text{radiativo}}}{\tau_{\text{experimental}}} \quad (11)$$

$\tau_{\text{radiativo}}$ = tempo de vida radiativo calculado através dos valores de probabilidades de emissão;

$\tau_{\text{experimental}}$ = tempo de vida médio (1/e) de decaimento do Eu^{3+} obtido por análises das amostras em questão.

O cálculo das eficiências quânticas utilizado baseia-se na teoria de Judd-Ofelt e foi mais bem detalhado nos estudos de OLIVEIRA, 2013 e PEREIRA, 2016. Os valores obtidos são apresentados na tabela a seguir.

Tabela 12 – Índices de refração, probabilidades de emissão, tempos de vida radiativo e experimental e eficiências quânticas do Eu^{3+} nos vidros de composição $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,4 \text{Eu}^{3+}$, com $x = 0, 10$ e 20 , e $60 \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 30 \text{PbF}_2 : 0,2 \text{Eu}^{3+}$.

Amostra	n	A_1 (s^{-1})	A_2 (s^{-1})	A_4 (s^{-1})	τ rad. (ms)	τ exp. (ms)	q (%)
0 TNP : $0,4 \text{Eu}^{3+}$	2,14	146,55	536,23	194,58	1,14	0,71	62,29
10 TNP : $0,4 \text{Eu}^{3+}$	2,12	142,47	447,93	164,84	1,32	0,92	69,48
20 TNP : $0,4 \text{Eu}^{3+}$	2,12	142,49	349,35	132,23	1,60	1,22	76,14
30 TNP : $0,2 \text{Eu}^{3+}$	2,11	140,48	264,42	108,66	1,95	1,72	88,33

Fonte: Da autora.

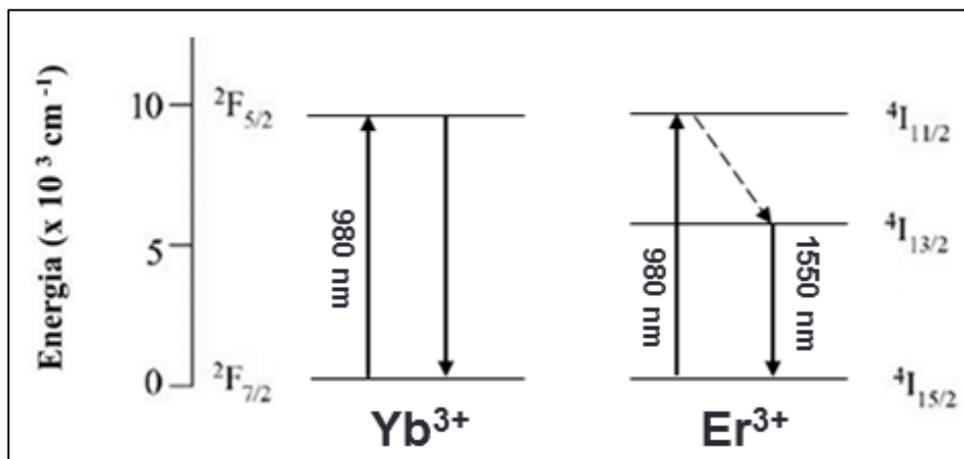
Os resultados demonstram uma tendência de aumento da eficiência quântica com incrementos de PbF_2 , assumindo que os índices de refração sejam semelhantes aos apresentados para o sistema $\text{TeO}_2 - \text{GeO}_2 - \text{PbF}_2$ (PEREIRA, 2016).

Esta consideração está diretamente relacionada com o efeito de diminuição da energia de fônons, causado pelo aumento de fluoreto na matriz vítrea, indicando que a radiação incidente na amostra pode ser cada vez mais aproveitada pelos íons Eu^{3+} para promover a emissão de luz em 612 nm.

5.3.4. Emissão de vidros e vitrocerâmicas codopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$

As amostras vítreas 0 TNP e 25 TNP, e a vitrocerâmica 25 TNP foram excitadas com radiação no comprimento de onda de 980 nm, que corresponde tanto à transição ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ do Yb^{3+} quanto à ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ do Er^{3+} . Estes fenômenos de transições eletrônicas estão representados na figura 64.

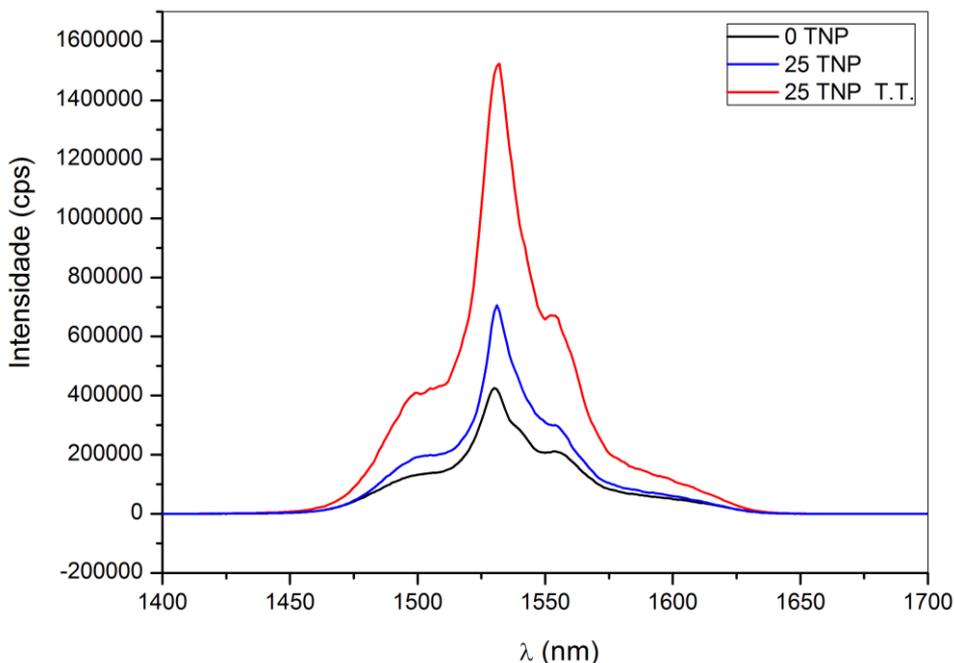
Figura 64 - Diagrama parcial dos níveis de energia do Er^{3+} e do Yb^{3+} .



Fonte: Da autora.

A banda de maior destaque nos espectros de emissão está associada à transição do nível excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ para o nível fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , causando emissão em torno de 1,53 μm , que foi o comprimento de onda no qual os picos dos espectros estão centrados, conforme figura 65.

Figura 65 - Espectros de emissão com excitação em 980 nm das amostras vítreas e vitrocerâmica de composição $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,1 \text{Er}^{3+} : 0,2 \text{Yb}^{3+}$, com $x = 0$ e 25. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

Os espectros mostram que a amostra contendo PbF_2 apresentou intensidade maior do que aquela cuja composição leva apenas TeO_2 e Nb_2O_5 . Este é mais um evento que pode propôr a capacidade do fluoreto em reduzir a energia de fônons da matriz vítrea, favorecendo as emissões radiativas.

A presença da fase cristalina na vitrocerâmica 25 TNP levou à intensidades ainda maiores da emissão em $1,53 \mu\text{m}$. Se devidamente comprovado, este efeito pode ter sido ocasionado pela capacidade da fase cristalina em aprimorar a absorção de radiação, e enfim o processo de emissão, através do aumento da seção de choque do material.

Os ombros centrados em aproximadamente 1500 nm e 1550 nm estão associados aos componentes Stark, que são causados pela quebra de degenerescência do nível ${}^4\text{I}_{13/2}$ em $2J + 1$ níveis. Este efeito é devido à influência do campo ligante ao redor do íon érbio, assim estes ombros podem sofrer variações de acordo com o ambiente ao redor do Er^{3+} .

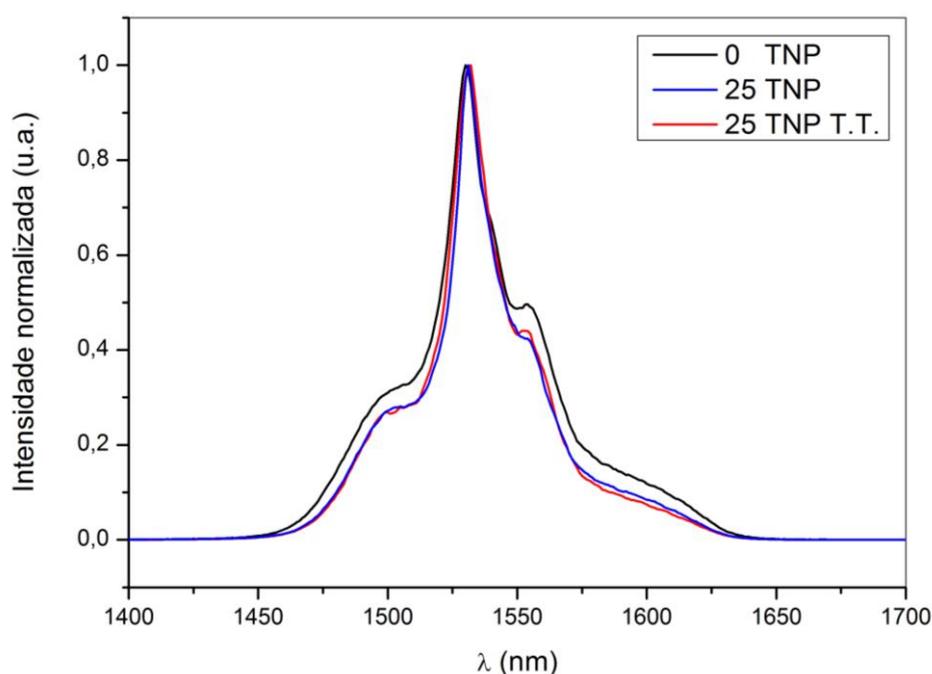
Portanto, conforme PbF_2 foi adicionado na matriz e com a precipitação da fase cristalina, também houve um aumento dos desdobramentos Stark, o que reflete a alteração da

composição química em torno dos íons érbio para um ambiente cristalino contendo fluoreto, o que leva a um menor número de sítios.

De modo geral, as diferenças de intensidade de emissão dos materiais estudados é bastante significativa, embora não seja possível fazer afirmações acuradas a este respeito antes que sejam feitos cálculos de eficiências quânticas do érbio. Apesar de ser utilizada, a comparação quantitativa das intensidades de emissão de diferentes amostras deve ser feita de modo cuidadoso. É importante ter em mente os erros operacionais envolvidos neste tipo de análise, como a espessura e a posição da amostra, as reflexões na superfície, entre outros.

Na figura 66 os espectros foram normalizados, o que permitiu uma melhor observação da largura da banda de emissão.

Figura 66 - Espectros de emissão do Er^{3+} normalizados.



Fonte: Da autora.

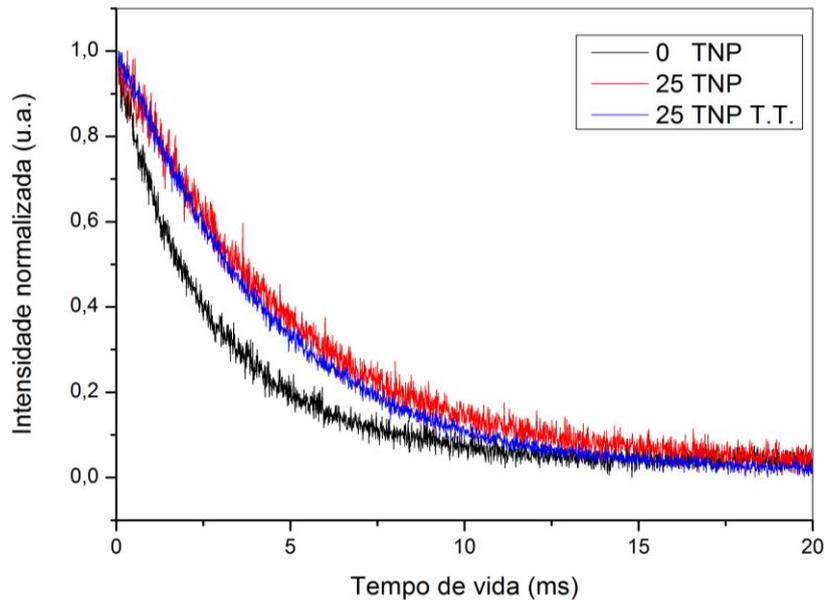
O espectro do vidro 0 TNP mostrou-se mais alargado do que os espectros das amostras 25 TNP, que apresentaram larguras muito semelhantes. Este alargamento, conhecido como alargamento não homogêneo, é relatado como o resultado de uma distribuição não uniforme dos sítios onde estão inseridos os íons emissores na matriz, sendo muito comum em materiais vítreos. Isso significa que os íons Er^{3+} estão localizados em ambientes quimicamente mais semelhantes de acordo com a adição de PbF_2 na matriz.

O alargamento observado nas bandas pode ser interessante do ponto de vista das aplicações destes materiais como amplificadores ópticos, uma vez que torna possível a cobertura de uma faixa mais ampla de canais de telecomunicações, além de 1,55 μm , típica do Er^{3+} .

5.3.5 Tempos de vida do Er^{3+}

Os tempos de vida de decaimento do íon érbio foram demonstrados na figura 67 e na tabela 13.

Figura 67 - Tempos de vida de decaimento do Er^{3+} das amostras $(90 - x) \text{TeO}_2 - 10 \text{Nb}_2\text{O}_5 - x \text{PbF}_2 : 0,1 \text{Er}^{3+} : 0,2 \text{Yb}^{3+}$, com $x = 0$ e 25. A vitrocerâmica foi identificada com a sigla T.T. (tratada termicamente).



Fonte: Da autora.

Tabela 13 – Valores dos tempos de vida do Er^{3+} .

Amostra	Tempo de vida médio (ms)	Tempo de vida de 1ª ordem (ms)
0 TNP : 0,1 Er^{3+} : 0,2 Yb^{3+}	2,79	2,79
25 TNP : 0,1 Er^{3+} : 0,2 Yb^{3+}	4,96	4,80
25 TNP : 0,1 Er^{3+} : 0,2 Yb^{3+} T.T.	4,47	4,35

Fonte: Da autora.

Assim como observado no caso do Eu^{3+} , os tempos de vida de decaimento do Er^{3+} nas amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentaram valores maiores de acordo com a adição de PbF_2 . Tratando-se da mesma matriz na qual foram inseridos os íons terras-raras, o comportamento demonstrado foi bastante semelhante e pode ser explicado pelos mesmos motivos expostos acima.

Ou seja, o aumento dos tempos de vida nas amostras contendo PbF_2 reflete a incorporação dos íons érbio em ambientes com índices de refração menores, uma vez que o índice do PbF_2 é menor do que o do TeO_2 . Além disso, o fluoreto de chumbo causa uma redução na energia de fônons de material. Portanto, o sistema vítreo investigado é interessante para aplicações fotônicas, por exemplo.

6 CONCLUSÕES

O estudo do sistema ternário TeO_2 - Nb_2O_5 - PbF_2 permitiu a obtenção de amostras vítreas de variadas composições com boas qualidades ópticas. O seu domínio vítreo foi determinado, dentro das condições de preparo de amostras pré-estabelecidos, e contém amostras com uma concentração máxima de 35% molar de PbF_2 . Informações térmicas, estruturais e ópticas ainda não reportadas destes materiais foram avaliadas.

As investigações térmicas e estruturais, em função de incrementos de PbF_2 , revelaram a capacidade deste composto em quebrar a rede vítrea devido à presença de íons F^- terminais. Este efeito possibilita a obtenção de vidros com estruturas altamente simétricas e energias de fônons reduzidas, promissoras para dopagem com íons terras-raras.

A avaliação da luminescência do Eu^{3+} nas vitrocerâmicas sugere que os íons terras-raras tenham sido inseridos na fase cristalina do material, uma vez que os espectros permaneceram muito semelhantes com a precipitação dos cristais de Pb_2OF_2 , que é uma composição muito próxima daquela dos vidros no sistema ternário estudado.

O mecanismo de cristalização volumétrico foi determinado como o predominante nas vitrocerâmicas, que apresentaram transparências na região do visível comparáveis às dos seus vidros precursores, o que amplia o potencial de aplicabilidade destes materiais. Esta propriedade está diretamente relacionada com o efeito nucleante dos íons Eu^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Sugere-se que tal efeito ocasione uma dispersão mais uniforme de núcleos na matriz vítrea, e assim proporcione a formação de cristais de menores dimensões.

A adição de fluoreto de chumbo na composição das amostras mostrou-se potencial no aumento das eficiências quânticas estimadas dos íons európio, evidenciando a ação deste composto em promover um ambiente de menores energias de fônons e assim aprimorar sua capacidade de emissão radiativa.

Os espectros de emissão do Er^{3+} demonstraram emissões efetivas no comprimento de onda de 1,53 μm , região de interesse para aplicações deste material como amplificador óptico, por exemplo. A tendência das intensidades das emissões foi um aumento causado pela presença de PbF_2 na rede vítrea e pela presença da fase cristalina na vitrocerâmica. No entanto, estudos detalhados de eficiência quântica do Er^{3+} são necessários para fazer afirmações com maior precisão.

Os incrementos de PbF_2 levaram também ao acréscimo dos tempos de decaimento apresentados tanto pelos íons európio, quanto para os íons érbio. Tal fenômeno está

relacionado com a diminuição do índice de refração do material e é desejável nos casos de emissão estimulada, presente em dispositivos amplificadores de sinal óptico.

Portanto, as amostras avaliadas apresentaram propriedades promissoras para aplicações como materiais luminescentes, uma vez que possibilitaram a preparação de vitrocerâmicas transparentes dopadas com terras-raras e vidros que sugerem reduções significativas da energia de fônons com incrementos de PbF_2 , em comparação com o vidro óxido utilizado como comparativo (90 TeO_2 - 10 Nb_2O_5).

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. **Cetev**, 2000.
- ALEXEIKO, L. N. et al. Influence of the lead difluoride on ion mobility and thermal behavior of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-PbO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ system according to NMR and DTA data. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 401, p. 119-123, 2014.
- ALVES, O. A. **Modernas aplicações de vidros**. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_divulgacao47-1_vidros.pdf> Acesso em: 20 out. 2016.
- ASTM STANDARDS. **Standard terminology of glass and glass products – C 162 - 05**. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 139-173, 2004.
- BENSALEM, C. et al. Thermal and structural characterization of transparent rare-earth doped lead fluoride glass-ceramics. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 2, p. 65-74, 2012.
- BERZELIUS, J. J. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 32, p. 577, 1834.
- BRADDY, G. W. Structure of tellurium oxide glass. **Journal of Chemical Physics**, v. 27, p. 300-303, 1957.
- BRAZ, C. E. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário $\text{NaPO}_3 - \text{WO}_3 - \text{PbF}_2$** . 2014. 88 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2014.
- BUENO, L. A. **Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos**. 2003. 224 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2003.
- CADIOLI, L.P.; BAITILO, L.G. Materiais cerâmicos: um estudo sobre vitrocerâmico. **Revista de Ciências Exatas e Tecnologia**, v. 4, n. 4, p. 147-161, 2009.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K.; RANA, R. S. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . **Journal of Chemistry Physics**, v. 90, n. 7, p. 3443-3457, 1989.
- CASSANJES, F. C. **Vidros a base de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 220 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2003.

CASSEMIRO, D. L. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de adutos flunixinina-meglumina e diclofenaco-meglumina**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2010.

DEJNEKA, M. J. Transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Materials Research Society**, p 57-62, nov. 1998.

FEDOROV, P. P.; LUGININA, A. A.; POPOV, A. I. Transparent oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 172, p. 22-50, 2015.

FERNANDES, R. G. **Efeito do tamanho e forma das partículas na cinética de cristalização de pó de vidro de dióxido detectada por DSC**. 2017. 129 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 2017.

FIGUEIREDO, M. S. **Avaliação óptica de vidros teluritos preparados com Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ para aplicação em fotônica**. 2013. 62 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2013.

GIMENEZ, I. F.; MAZALI I.O.; ALVES, O. L. **Transformação de Fase em Vidros**. Vivência LQUES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP, 2008.

HIRANO, K.; BENINO, Y.; KOMATSU, T. Rare earth doping into optical nonlinear nanocrystalline phase in transparent TeO₂-based glass-ceramics. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62. p. 2075-2082, 2001.

IDALGO, E. **Estudo da cinética de cristalização de vidros teluretos 20Li₂O-80TeO₂**. 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2005.

IDALGO, E. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluritos**. 2009. 128 f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2009.

IONASHIRO, M. **Princípios básicos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Editorial Giz, 2004.

KIM, S.H.; YOKO, T.; SAKKA, S. Nonlinear optical properties of TeO₂-based glasses: La₂O₃-TeO₂ binary glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 865-869, 1993.

KISSINGER, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 57, n. 4, p. 217-221. Washington, 1956.

KLIMESZ, B.; RYBA-ROMANOWSKI, W.; LISIECKI, R. Oxyfluorotellurite glasses doped by dysprosium ions. Thermal and optical properties. **Optical Materials**, v. 42, p. 538-543, 2015.

LEHNERS, V.; WOLENSKY, E. A study of the metallic tellurites. **Journal American Chemical Society**, v.35, p. 718-733, 1913.

MAN, S. Q. et al. Energy transfer in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 30, p. 334-337, 2007.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

NALIN, M. et al. Materiais vítreos e a luz: parte 1. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328-339, 2016.

NALIN, M. et al. Materiais vítreos e a luz: parte 2. **Química Nova**, v. XY, n. 00, p. 1-12, 2016.

NARDI, R. P. R. D. **Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de fluorofosfatos de chumbo e tungstênio**. 2016. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2016.

NOGUERA, O. et al. Vibrational and structural properties of glass and crystalline phases of TeO_2 . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.330, n.1-3, p.50-60, 2003.

PANDEY, A.; SWART, H. C. Luminescence investigation of visible light emitting Ho^{3+} doped tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 93-98, 2016.

PASTENA, B. L. **Vidros e vitrocerâmicas de fosfato de nióbio**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Poços de Caldas, 2016.

PEREIRA, C. et al. Structural and optical study of glasses in the $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-PbF}_2$ ternary system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 463, p. 158–162, 2017.

PEREIRA, C. **Preparação e caracterização de materiais vítreos e vitrocerâmicos óxidos e oxifluoretos baseados em TeO_2 e $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$** . 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2012.

PEREIRA, C. **Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica**. 2016. 196 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2016.

PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. Artigo de revisão física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 17, n. 2, p. 39-52, 2004.

RAY, C.S.; DAY, D. E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. **Thermochimica Acta**, v. 280/281, p. 163-174, 1996.

REMONTE, A. R. V. **Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes a base de $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ dopados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} via processo sol-gel**. 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2008.

- SAKIDA, S.; HAYAKAWA, S.; YOKO, T. Part 2. ^{125}Te NMR study of $\text{M}_2\text{O}-\text{TeO}_2$ (M=Li, Na, K, Rb and Cs) glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 243, p. 13-25, 1999.
- SANCHES, R. C. **Estudos não-isotérmicos da cinética de nucleação e cristalização de vidros $20\text{Li}_2\text{O}80\text{TeO}_2$** . 2007. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Ilha Solteira, 2007.
- SESHADRI, M.; BARBOSA, L. C.; RADHA, M. Study on structural, optical and gain properties of 1.2 and 2.0 μm emission transitions in Ho^{3+} doped tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 406, p. 62-72, 2014.
- SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- SHEN, X. et al. Optical transitions of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped $\text{TeO}_2-\text{WO}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ glass. **Spectrochimica Acta**, v. 61, parte A, p. 2827 – 2831, 2005.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos da Química Analítica**. 9 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2004.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- STAMBOULI, W. et al. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 138, p. 201-208, 2013.
- STAMBOULI, W.; ELHOUCHEH, H.; FERID, M. Study of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with different TiO_2 composition. **Journal of Molecular Structure**, v. 1028, p. 39-43, 2012.
- STRNAD, Z. **Glass-ceramic materials**. Nova York: Elsevier, 1986.
- SZPIKOWSKA-SROKA, B. et al. Effect of fluoride ions on the optical properties of $\text{Eu}^{3+}:\text{PbF}_2$ nanocrystals embedded into sol-gel host materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 174, p. 138-142, 2016.
- TAGIARA, N.S. et al. Synthesis, thermal and structural properties of pure TeO_2 glass and zinc-tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 457, p. 116-125, 2017.
- TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8-10, p. 569-585, 1972.
- RAO, V. H. et al. Influence of Sb_2O_3 on tellurite based glasses for photonic applications, **Journal of Alloys and Compounds**, 2016. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.06.256.
- VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Nova Iorque: Academic Press, 1994.
- VIEIRA, S. A. **Estudo do processo de transferência de energia cooperativo entre os íons de terras-raras $\text{Yb}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ na matriz Y_2SiO_5** , 2014. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Vale de São Francisco, UNIVASF, Juazeiro, 2014.

VOGEL, W. **Chemistry of glass**. Westerville: The American Ceramic Society, 1985.

WANG, J. S.; VOGEL, E. M.; SNITZER, E. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices. **Optical Materials**, v.3, p. 187 – 203, 1994.

YUE, J. et al. Thermally stable mid-infrared fluorotellurite glass with low OH content. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 408, p. 1-6, 2015.

YUKIMITU, K. et al. DSC studies on crystallization mechanisms of tellurite glasses. **Thermochimica Acta**, v. 426, p. 157-161, 2005.