

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CAMPUS POÇOS DE CALDAS

BIANCA PAULA DE SOUSA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NO
SISTEMA $KPO_3-Ta_2O_5$**

Poços de Caldas/ MG

2018

BIANCA PAULA DE SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NO SISTEMA $KPO_3-Ta_2O_5$

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfnas *campus* Poços de Caldas.

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Co-Orientador(a): Camila Pereira

Poços de Caldas / MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

S725s Sousa, Bianca Paula de.
Síntese e caracterização de vidros no sistema $KPO_3-Ta_2O_5$ / Bianca
Paula de Sousa. -- Poços de Caldas/MG, 2018.
81 f. --

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018.
Bibliografia.

1. Vidro. 2. Fosfato. 3. Tântalo. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD – 620.144

BIANCA PAULA DE SOUSA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS NO SISTEMA $KPO_3-Ta_2O_5$

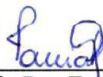
A banca examinadora, abaixo-assinada, aprova a dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas..

Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

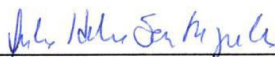
Aprovada em:



Prof. Dr. Gael Yves Poirier (orientador)
Instituto de Ciência e Tecnologia - UNIFAL-MG



Profa. Dra. Tania Regina Giraldi
Instituto de Ciência e Tecnologia - UNIFAL-MG



Dra. Siivia Helena Santagneli
Instituto de Química - UNESP-SP

Aos meus pais, Paulo e Rosimar,
dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e graças diariamente concedidas.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Gael Yves Poirier pela oportunidade e confiança em mim depositada, além de todo conhecimento transmitido.

À minha co-orientadora Prof^a. Dr^a. Camila Pereira pelo apoio e pelas colaborações valiosas, obrigada.

Agradeço aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pelas aulas e ensinamentos transmitidos.

Sou imensamente grata ao grupo de pesquisa de vidros e vitrocerâmicas, Cristiano da Cunha, Gislene Batista, José Tadeu, Juliana Santos, Laís Rodrigues, Luis Felipe, Natã Pereira, Sérgio Maéstri, à Prof^a. Dr^a. Fábica Castro Cassanjes e, em especial, à minha amiga Lia Mara Marcondes. Obrigada pela ajuda, realização de análises, compartilhamento de conhecimentos e companheirismo, que tornaram este trabalho possível.

Meu agradecimento ao Prof. Dr. Hugo Bonetti e ao Rafael Tomaz do laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da Unifal-MG, *campus* Alfenas, pela realização das medidas Raman, e ao Prof. Dr. Antônio Carlos Doriguetto e ao Vitor Hugo Fernandes do Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG, *campus* Alfenas, pelas análises de DRX realizadas.

Aos técnicos e servidores da Unifal por todo suporte oferecido, aos meus colegas de laboratório pela amizade e convívio diário, que tornaram a faculdade um ambiente mais prazeroso.

Toda minha gratidão aos meus pais, Paulo e Rosimar por todo suporte, incentivo e amor incondicional.

Agradeço aos meus irmãos Priscila e Paulo Felipe pelo acolhimento, amor e momentos de distração que me proporcionaram.

À minha família, avós, tios, primos, e amigos, sempre presentes, que tornaram esta caminhada mais doce, obrigada.

Ao meu namorado, Iure, agradeço pelo amor, paciência e por me alegrar nestes anos.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida e à Unifal, CNPQ e FAPEMIG pelo auxílio financeiro para realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizadas novas composições de vidros fosfato de tântalo e caracterizadas quanto as propriedades térmicas, estruturais e ópticas para possíveis aplicações ópticas. Os vidros foram preparados pelo método clássico de fusão-choque térmico. Mantendo-se a concentração de óxido de tântalo fixa, foram sintetizados vidros fosfatos de diferentes metais alcalinos (Na, K, Rb), sendo o de potássio o escolhido para a continuidade do trabalho devido às suas condições mais viáveis de preparo. Assim foram preparados vidros no sistema binário $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, com a concentração molar de Ta_2O_5 variando de 10 a 40%. Análises térmicas permitiram determinar as temperaturas características das amostras e notar que a temperatura de transição vítrea das amostras aumenta com o acréscimo de óxido de tântalo, indicando que a inserção de Ta na rede, como intermediário, aumenta a conectividade da mesma. Estudos espectroscópicos por FTIR e Raman mostraram a evolução estrutural dos vidros com a adição de Ta_2O_5 , sugerindo também que há inserção de Ta na rede fosfato e, formação de ligações P-O-Ta. As análises espectroscópicas na região do ultravioleta, visível e infravermelho permitiram determinar a janela de transparência dos vidros. Na região do infravermelho, houve aumento da transparência dos vidros, sugerindo diminuição da energia de fônons, com o aumento do teor de Ta_2O_5 . A partir desses espectros foram determinadas também as energias de *band gap*, cuja diminuição nos valores com o aumento do teor de Ta_2O_5 indica que a inserção de Ta na rede fosfato aumenta o número de orbitais moleculares das bandas de valência e condução do material. Medidas de elipsometria permitiram observar um aumento no índice de refração dos vidros com o acréscimo de Ta_2O_5 , ($n \sim 2$ para vidros com 40% de Ta_2O_5), indicando também a inserção de Ta na rede. Os vidros do sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ foram dopados com 0,3% molar de íon európio e a análise de luminescência destes permitiu obter informações sobre os sítios ocupados pelo íon terra rara. Observou-se que com o aumento de Ta_2O_5 há uma diminuição na simetria dos sítios ocupados pelo Eu^{3+} e que a eficiência quântica de emissão aumenta, indicando também a diminuição da energia de fônons da rede com a inserção de Ta e favorecimento de emissões radiativas de íons terras raras nesta matriz vítrea.

Palavras chave: Vidros. Fosfato. Tântalo.

ABSTRACT

In this work new compositions of tantalum phosphate glasses were synthesized and their thermal and structural properties characterized for possible optical applications. Glasses were prepared by the classical melt-quenching method. For constant tantalum oxide contents, phosphate glasses with different alkali metals (Na, K, Rb) were synthesized, and potassium was chosen for the continuity of the work due to more suitable synthesis conditions. Thus, glasses were prepared in the binary system $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, with a molar concentration of Ta_2O_5 varying from 10 to 40%. Thermal analyzes allowed to determine the characteristic temperatures of the samples and to note that glass transition temperatures increased with the increase of Ta_2O_5 content, indicating that the insertion of Ta in the network, as an intermediate, increases the connectivity. Spectroscopic studies by FTIR and Raman showed a structural modification of the glasses with Ta_2O_5 addition, also suggesting the insertion of Ta in the phosphate network and formation of P-O-Ta bonds. Spectroscopic analyzes in the ultraviolet, visible and infrared regions allowed to determine the transparency window of these glasses, as well as band gap energies. In the infrared region there was an increase in the transparency of glasses, suggesting a decrease in phonon energy for higher Ta_2O_5 contents. The decrease in the band gap values with increasing Ta_2O_5 contents evidences that the insertion of Ta in the phosphate network increases the number of molecular orbitals of the valence and conduction bands of the material. Ellipsometry measurements allowed to observe an increase in the refractive index of the glasses with the addition of Ta_2O_5 , ($n \sim 2$ for glass with 40% of Ta_2O_5), also indicating the insertion of Ta in the network. Glasses in the $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system were doped with 0.3%mol of europium ions and analyzed by luminescence, which provides informations of the sites occupied by rare earth ions. It was observed that by increasing Ta_2O_5 content, there was a decrease in the symmetry of the sites occupied by Eu^{3+} and that the emission quantum efficiency increases, also indicating the decrease of the glass phonon energy with the insertion of Ta and favoring radiative emissions of ions rare earths in this vitreous matrix.

Keywords: Glasses. Phosphate. Tantalum.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento do volume específico dos materiais em função da temperatura.....	17
Figura 2 - Representação dos sítios Q^3 , Q^2 , Q^1 e Q^0 dos grupos fosfatos.....	20
Figura 3 - Estrutura da fase ortorrômbica $L-Ta_2O_5$	22
Figura 4 - Etapas do processo de luminescência: a) excitação, b) decaimento não radiativo, c) decaimento radiativo.....	24
Figura 5 - Representação do efeito das energias de perturbação no hamiltoniano de campo central.....	26
Figura 6 - Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+}	26
Figura 7 - Curva típica de DSC de um material vítreo.....	28
Figura 8 - Representação esquemática estrutural e os respectivos difratogramas para material de composição A_2O_3 como: A) vidro, B) cristal.....	30
Figura 9 - Esquema de preparação dos vidros.....	36
Figura 10 - Imagem dos vidros $90MPO_3-10Ta_2O_5$, com $M= Na, K$ e Rb	42
Figura 11 - DSC dos vidros $90MPO_3-10Ta_2O_5$, com $M= Na, K$ e Rb	43
Figura 12 - Domínio vítreo do sistema binário $KPO_3-Ta_2O_5$	45
Figura 13 - Imagens das amostras do sistema $(100-X)KPO_3- XTa_2O_5$. A) $X= 10$ a 40 . B) $X=50$	46
Figura 14- Difratogramas de raios X das amostras do sistema $KPO_3- Ta_2O_5$ e das fases cristalinas delta óxido de tântalo.....	46
Figura 15 - Curvas DSC dos vidros do sistema $KPO_3- Ta_2O_5$	47
Figura 16 - Espectros FTIR dos vidros no sistema $KPO_3-Ta_2O_5$	50
Figura 17 - Espectros Raman dos vidros do sistema $KPO_3-Ta_2O_5$	52
Figura 18 - Espectros de transmitância na região UV-vis e IV dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$	55
Figura 19 - Energias de <i>band gap</i> dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$	57
Figura 20 - Aproximação dos espectros de transmitância na região do visível dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$	58
Figura 21 - Curvas de dispersão dos vidros no sistema $KPO_3-Ta_2O_5$	59
Figura 22 - Curvas DSC dos vidros do sistema $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+}	60
Figura 23 -Espectros de transmitância na região UV-vis e IV dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+}	61
Figura 24 - Energias de <i>band gap</i> dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+}	62
Figura 25 - Imagem dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+}	63

Figura 26 - Vidro KTa40Eu antes e após o recozimento.....	63
Figura 27 - Espectros de excitação dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} com emissão em 612 nm.....	64
Figura 28 - Espectros de emissão dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} com excitação em 394 nm.....	65
Figura 29 - Espectros de emissão dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} com excitação em 464 nm.....	66
Figura 30 - Curvas de decaimento radiativo em função do tempo dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com Eu^{3+}	68
Figura 31 - Variação do logaritmo neperiano da intensidade em função do tempo para os vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com Eu^{3+}	69
Figura 32 - Curvas de dispersão dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+}	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições vítreas e suas respectivas características de preparo.....	38
Tabela 2 - Temperaturas características dos vidros $90\text{MPO}_3\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$, com M= Na, K e Rb	43
Tabela 3 - Temperaturas características dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$	48
Tabela 4 - Atribuições das bandas observadas na FTIR com seus respectivos números de onda.....	50
Tabela 5 - Atribuições das bandas observadas no Raman com seus respectivos números de onda.....	53
Tabela 6 - Razão entre as áreas das bandas das transições ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_1$	67
Tabela 7 - Tempos de vida dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+}	69
Tabela 8 - Valores de probabilidades de transição, tempos de vida radiativo e experimental, e eficiências quânticas dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+}	72
Tabela 9 - Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+}	73

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Vidros	14
2.1.1 <i>Histórico</i>	14
2.1.2 <i>Definições e conceitos</i>	16
2.2 Vidros fosfatos	20
2.3 Óxido de Tântalo	22
2.4 Luminescência de terras raras	23
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	28
3.1 Análise térmica	28
3.2 Difração de raios X	29
3.3 Técnicas espectroscópicas	30
3.3.1 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho</i>	31
3.3.2 <i>Espectroscopia Raman</i>	32
3.3.3 <i>Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível</i>	32
3.3.4 <i>Espectroscopia de fotoluminescência</i>	33
3.3.5 <i>Elipsometria espectroscópica</i>	33
4 OBJETIVOS	35
4.1 Objetivo geral	35
4.2 Objetivos específicos	35
5 METODOLOGIA	36
5.1 Síntese dos vidros	36
5.2 Técnicas de Caracterização	39
5.2.1 <i>Análise térmica</i>	39
5.2.2 <i>Difração de Raios X</i>	39
5.2.3 <i>Espectroscopia Raman</i>	39
5.2.4 <i>Espectroscopia UV-Vis-NIR</i>	39
5.2.5 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho</i>	40
5.2.6 <i>Espectroscopia de luminescência</i>	40
5.2.7 <i>Elipsometria espectroscópica</i>	40

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
6.1 Vidros do sistema 90MPO₃-10Ta₂O₅, com M= Na, K e Rb	41
6.1.1 Análise térmica	43
6.2 Vidros do sistema binário KPO₃-Ta₂O₅	45
6.2.1 <i>Domínio vítreo</i>	45
6.2.2 <i>Difração de raios X</i>	46
6.2.3 <i>Análise térmica</i>	47
6.2.4 <i>Espectroscopia na região do Infravermelho</i>	49
6.2.5 <i>Espectroscopia Raman</i>	51
6.2.6 <i>Espectroscopia UV-vis e IV</i>	54
6.2.7 <i>Índice de refração</i>	58
6.3 Vidros do sistema binário KPO₃-Ta₂O₅ dopados com Eu³⁺	60
6.3.1 <i>Análise térmica</i>	60
6.3.2 <i>Espectroscopia UV-vis e IV</i>	61
6.3.3 <i>Espectros de emissão e excitação</i>	64
6.3.4 <i>Tempo de vida e índice de refração</i>	67
6.3.5 <i>Eficiência quântica</i>	70
7 CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais largamente utilizados em aplicações ópticas, em relação aos cristais, devido às suas boas propriedades ópticas, como transparência na região do visível ou infravermelho próximo, e facilidade de preparo. Os materiais policristalinos são, normalmente, facilmente fabricados, porém a maioria não é transparente na região do visível devido ao espalhamento de luz na interface entre os grãos, já os monocristais são transparentes, mas o processo de fabricação é complexo.

Devido então às suas propriedades ópticas, os vidros são materiais de grande interesse tecnológico, com potenciais aplicações fotônicas, como guias de onda de fibras ópticas, amplificadores ópticos, lasers, sensores, conversores de energia, dentre outros. A fotônica é uma ciência que permite a geração, detecção, transmissão, modulação e amplificação da luz, e, pode-se relacionar com a química nas diferentes composições dos materiais vítreos.

Vidros óxidos de metais pesados possuem transparência na região do infravermelho, que é necessária para algumas aplicações ópticas e aplicações em termometria, pirografia e sensoriamento remoto. Aliado à transparência no infravermelho, esses vidros apresentam alto índice de refração ($n > 2$), podendo ser potencialmente utilizados na preparação de vidros foto-termo-refrativos (em aplicações militares), como filtros ópticos, na fabricação de lasers e preparação de vidros fotossensíveis (NALIN et al., 2016).

Óxidos de metais de transição, de alta massa molecular, como Nb_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 vêm sendo incorporados em matrizes amorfas de sílica (FERRARI et al., 2011), em vidros fosfatos (CORDEIRO et al., 2014) e germanatos (MARCONDES et al., 2017), provocando mudanças estruturais na rede amorfa. Esses óxidos tendem a aumentar a transparência no infravermelho dos materiais, com diminuição de energia de fônons e consequente aumento de luminescência de íons terras-raras para aplicações fotônicas. Além disso, aumentam o índice de refração, a estabilidade química e melhoraram propriedades ópticas não-lineares dos vidros.

Os vidros fosfatos são relativamente baratos, fáceis de preparar e apresentam menor temperatura de fusão e maior solubilidade de íons terras raras em relação aos vidros de sílica. Vidros fosfatos puros são consideravelmente higroscópicos e inviáveis para aplicações em ambientes de condições atmosféricas normais, porém sua estabilidade química pode ser aumentada com a adição de óxidos, como o Ta_2O_5 .

Dentre os elementos terras raras, o íon Eu^{3+} apresenta transições eletrônicas específicas do nível energético $^5\text{D}_0$ - único centro emissor - para os níveis $^7\text{F}_1$ e $^7\text{F}_2$, que permitem obter

informações sobre o ambiente químico ao redor deste íon e tipo de simetria, sendo então utilizado como sonda estrutural de materiais vítreos.

Nesse contexto, o presente trabalho visa obter vidros fosfatos com o maior teor possível de óxido de tântalo na matriz para aumento de estabilidade química, de índice de refração e na transparência na região do infravermelho dos vidros, tornando-os materiais com potenciais aplicações ópticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros

Os vidros são materiais amplamente utilizados devido às suas propriedades. Podem ser empregados, por exemplo, em embalagens, janelas, microscópios, binóculos, lentes de óculos, objetos ornamentais, fibras ópticas utilizadas para telecomunicações e endoscopia, fibras de vidro usadas como reforços de cimentos, plásticos e lãs, dentre outros (AKERMAN, 2000).

As propriedades dos materiais vítreos são dependentes do tipo de ligações interatômicas, da microestrutura e dos defeitos e, considerando que diversos tipos de elementos podem fazer parte da composição de um vidro, existem diversas propriedades - mecânicas, ópticas, térmicas, elétricas e químicas (ZANOTTO, 1989).

2.1.1 Histórico

Os vidros são utilizados desde a Idade da pedra - os homens utilizavam-nos para confecção de ferramentas de corte, de uso doméstico e de defesa. Esses vidros eram obtidos por aquecimento e fusão de rochas, provocado por erupção vulcânica, incidência de raios ou de meteoritos, e rápida solidificação, que podem formar obsidianos, fulguritas ou tectitas, respectivamente, conhecidos por vidros naturais (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

Considera-se que os primeiros vidros não naturais foram fabricados pelos fenícios na Síria, em 7000 antes de Cristo (a. C.) quando usavam blocos de salitre sobre a areia como fogões e o fogo produzia um líquido que solidificava rapidamente (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001). Em 4000 a. C., homens do Oriente Médio produziam vidros e os empregavam como adornos. Em 1500 a. C. moldes de argila eram cobertos com filetes de vidro fundido para fabricação de vasilhames. Por volta de 100 a. C. a técnica de sopro foi desenvolvida e disseminada, permitindo uma produção de peças de vidro em larga escala (ZANOTTO, 1989), sendo empregada em peças mais sofisticadas até os dias atuais. Segundo Akerman (2000), na técnica de sopro, uma quantidade de material em fusão e com baixa viscosidade é posta na extremidade de um tubo e na outra realiza-se o sopro, deixando uma bolha de ar no interior da massa, que corresponde à parte interna da embalagem.

A partir de 100 depois de Cristo dominou-se a técnica de fabricação de vidros transparentes, já que até então eram opacos e coloridos. Os vidros foram amplamente empregados em vitrais e janelas durante a Idade Média. Por volta de 1700 foram fabricados os

vidros com maior brilho, aplicados em copos e adornos, conhecidos por "cristais", fabricados em Murano, Veneza. Em 1915 surgiu o primeiro departamento em pesquisa de vidros na Inglaterra. No ano de 1952 os vidros eram produzidos pela técnica *float*, na qual o material fundido é escurrido e solidificado sobre um banho de estanho líquido.

A partir de 1960 houve um considerável avanço científico e tecnológico com o desenvolvimento de vidros especiais (ZANOTTO, 1989). Em 1970 a empresa americana Corning Glass produziu a primeira fibra óptica de sílica, na qual lasers convertem os dados em luz, que são transmitidas com comprimento de onda de aproximadamente 1,3 μm , sendo amplamente utilizadas em sistemas de telecomunicação, devido a maior velocidade de transmissão de dados e menor interferência do ambiente externo no sinal em relação às ondas de rádio, por exemplo (ABELSON, 1983).

Em 1975 foram fabricados os primeiros vidros tetrafluoretos, ZrF_4 (POULAIN; LUCAS, 1975) - vidros haletos, com maior transparência no infravermelho e diferentes dos vidros silicatos já existentes. Os vidros fluoretos apresentam baixas perdas de sinal em fibras ópticas, utilizadas em telecomunicação, na medicina para transmitir feixe de laser no corpo durante uma cirurgia e sensores de gás e líquido, por exemplo (AGGARWAL; LU, 1991). Vidros calcogenetos - composto por S, Se e Te, e elementos dos grupos III, IV e V da tabela periódica -, também diferente dos óxidos, têm sido estudados como materiais ópticos há mais de 50 anos, e nos últimos 25 anos tem sido investigado a transparência desses na região do infravermelho médio, com potencial aplicação para lasers, amplificadores, guias de onda para detecção no infravermelho, dispositivos de memórias ópticas, eletrólitos para baterias, dentre outros (SHIRYAEV; CHURBANOV, 2014).

Foram desenvolvidos também novos métodos de fabricação de vidros além da fusão-choque térmico, como processo sol-gel e processos baseados na deposição química de vapor. O processo sol-gel para fabricação de vidros teve início por volta de 1800 e consiste, basicamente, em hidrólise e policondensação de compostos organometálicos - normalmente alcóxidos de sílica - a baixa temperatura, formando uma rede de sílica conectada, conhecida por vidro fabricado pelo método sol-gel. São características desses vidros a alta pureza e homogeneidade, além de menor temperatura de processamento que os vidros fundidos (LARRY; WEST, 1990), e são utilizados, por exemplo, como sensores - de pH, de espécies inorgânicas, de gás - como matriz sólidas para corantes orgânicos e células de leveduras (LIN; BROWN, 1997), no interior de fibras ópticas de sílica (LI et al., 2013) e como vidros bioativos para tecidos de regeneração (KAUR et al., 2015).

A técnica de deposição química de vapor foi utilizada para produção de fibras ópticas de vidro inicialmente pela empresa Corning em 1970 e até hoje utilizada como um dos processos para produção de fibras e lentes telescópicas devido ao fato de garantir ao material mínimo teor de impurezas que provocariam obstruções na passagem da luz, comparado aos outros métodos (CORNING, 2018). A fabricação de fibras de vidros por deposição química de vapor consiste em produção de vapores altamente puros, de SiCl_4 normalmente, que reagem com o oxigênio e formam partículas de SiO_2 que se condensam, constituindo camadas sobre a superfície de um substrato sólido, que é removido e o vidro com alta pureza é aquecido para consolidação e obtenção do pré-molde, a partir do qual as finas fibras são feitas (KEISER, 2014).

Os estudos na área dos vidros são contínuos e permitem desenvolvimento de materiais com melhores qualidades ópticas para as mais diversas aplicações.

2.1.2 Definições e conceitos

A definição precisa do que são os vidros apresenta contestações. Segundo Zarzycki (1991), tem-se uma definição operacional: "Um vidro é um sólido obtido pelo resfriamento de um líquido sem cristalização" e uma definição estrutural: "O vidro é um sólido não cristalino". Tais definições, apesar de aceitas, não são satisfatórias. A estrutural é de caráter geral, já que nem todo sólido não cristalino é um vidro, como exemplo gel e polímeros. Em relação à operacional, a limitação no modo de preparo não permite classificar como vidros materiais que são produzidos de maneira distinta ao rápido resfriamento, como o método sol-gel, por exemplo.

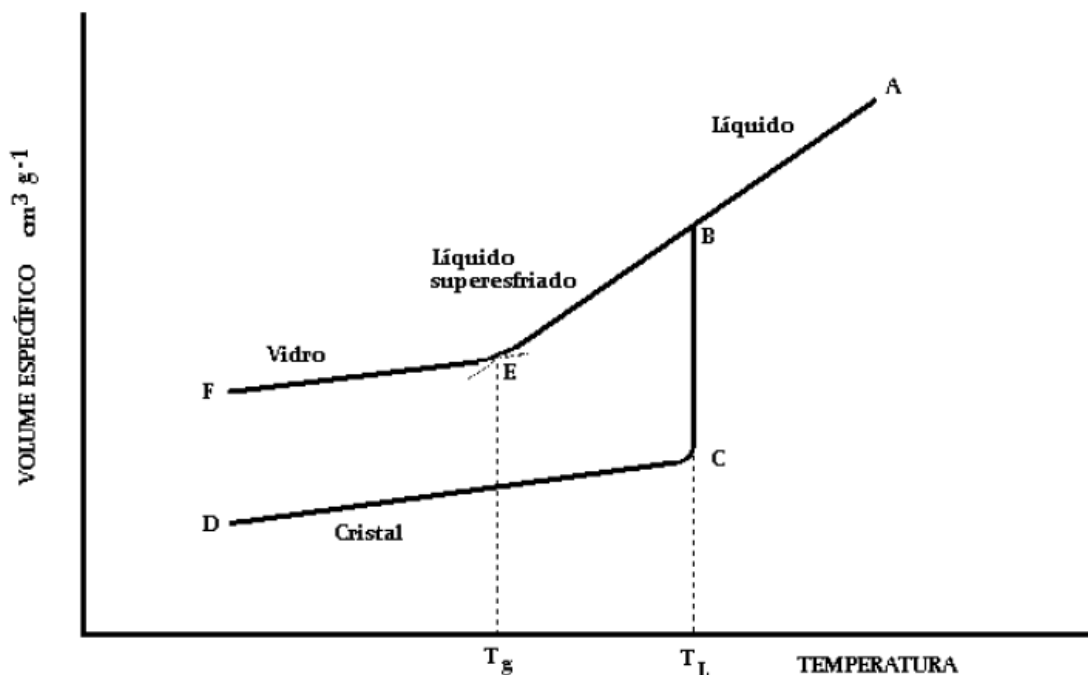
Para uma definição eficaz deve-se considerar na definição estrutural a condição de estabilidade interna do material. Os métodos de obtenção dos materiais não cristalinos proporcionam-lhes um excesso de energia, seja por resfriamento brusco, tensões mecânicas, radiação ou potencial químico. Tal excesso de energia confere ao material uma configuração metaestável ou estado de não equilíbrio da matéria. Considerando isso, a seguinte definição pode ser adotada: "Um vidro é um sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea" e o estado físico correspondente é conhecido como estado vítreo (ZARZYCKI, 1991).

Uma definição mais completa e recente pode ser dada por Zanotto; Mauro (2017):

Vidro está em não equilíbrio, no estado condensado da matéria não cristalina que exibe a transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar aquela de seus precursores líquido super resfriado (LSR), e relaxam espontaneamente em direção ao estado do LSR. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é solidificar, ou seja, cristalizar (ZANOTTO; MAURO, 2017, p. 490; traduzido pelo autor).

Para compreensão do fenômeno de transição vítrea, considera-se o gráfico de variação de volume específico em função da temperatura, representado na Figura 1.

Figura 1 - Comportamento do volume específico dos materiais em função da temperatura.



Fonte: AKERMAN (2000).

Na Figura 1 observa-se que o material no estado líquido (ponto A) ao ser resfriado gradativamente, atinge a temperatura de fusão, T_L , (ponto B) na qual pode se solidificar e ter o volume contraído drasticamente (ponto C), considerando a diminuição no grau de agitação das moléculas quando passa do estado líquido para o sólido e então são formados os cristais. Do ponto C ao D o contínuo resfriamento proporciona menor agitação e, conseqüentemente, diminuição gradual do volume (AKERMAN, 2000).

Se o material líquido do ponto A for resfriado rapidamente, os átomos não têm tempo suficiente para se deslocarem e alinharem em relação aos outros e formar cristais. Assim, do ponto B o material passa para um líquido super-resfriado, sem apresentar descontinuidade em T_L e mantendo a mesma taxa de contração de volume que o líquido. Continuando o

resfriamento, a viscosidade do material aumenta de tal maneira que ao atingir a temperatura de transição vítrea (T_g) (ponto E), em que a viscosidade é tão elevada que impossibilita qualquer movimentação de átomos, ocorre a mudança de fase do líquido super-resfriado para o estado vítreo (AKERMAN, 2000; ARAÚJO, 1997).

É conveniente substituir um valor fixo de T_g por um intervalo de transição vítrea, $[T_g]$, uma vez que esta depende da taxa de resfriamento do material. Resfriamento mais rápido desloca a T_g para valores mais elevados de temperatura, enquanto que resfriamento mais lento desloca-a para valores menores (ARAÚJO, 1997).

A princípio, qualquer substância, que, a partir do estado líquido seja resfriada com velocidade suficientemente alta para evitar a cristalização, pode formar vidro. Porém, nas condições práticas verificadas experimentalmente, as substâncias que, por si só, são capazes de formar vidros - formadores vítreos - são limitadas. Tais substâncias podem ser divididas em categorias, sendo a dos óxidos a principal comercialmente. Os principais óxidos formadores vítreos são: SiO_2 , B_2O_3 , GeO_2 e P_2O_5 , há ainda os óxidos formadores vítreos condicionais, que não formam vidro por si só, mas apenas em sistemas binário ou multicomponente com outros óxidos, como TeO_2 , MoO_3 e WO_3 .

Uma segunda categoria é representada pelos vidros calcogenetos, baseados em enxofre, selênio ou telúrio. Eles são vidros interessantes pois alguns são semicondutores e bons transmissores de radiação infravermelha. Há ainda o grupo dos vidros iônicos, representados pelos haletos, nitratos, sulfatos e carbonatos, sendo estes três últimos capazes de formar vidros apenas em misturas binárias ou multicomponentes. Outras categorias são: os vidros orgânicos que apresentam baixo ponto de fusão e moléculas assimétricas; e metálicos (DOREMUS, 1994).

Considerando os vidros óxidos de grande importância comercial, Zachariasen (1932 apud DOREMUS, 1994) concluiu que a condição principal para os óxidos formarem vidros é que estas substâncias podem formar redes tridimensionais estendidas com ausência de periodicidade e com energia comparável com a rede de um cristal correspondente. A partir desta condição, ele estabeleceu quatro regras para estrutura dos óxidos vítreos:

1. Um átomo de oxigênio é ligado a não mais que dois átomos de formadores vítreos.
2. O número de coordenação dos átomos de formadores vítreos é pequeno.
3. As estruturas poliédricas formadas compartilham apenas vértices com as outras e não arestas ou faces.
4. O poliedro é conectado em uma rede tridimensional.

Os óxidos A_2O ou AO , em que A corresponde a um metal, não satisfazem essas regras. Óxidos A_2O_3 satisfazem as regras se os átomos de oxigênio formarem triângulos em torno do átomo de A e para os óxidos AO_2 ou A_2O_5 satisfazerem, os oxigênios devem formar tetraedros em torno do átomo de A. Assim, para Zachariasen, os seguintes óxidos são considerados formadores vítreos: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 e Ta_2O_5 (ZACHARIASEN, 1932, apud DOREMUS, 1994).

SUN, 1947 evidenciou que a habilidade dos óxidos formarem vidros estava diretamente relacionada com a força de ligação entre os átomos do cátion e do oxigênio. Os formadores vítreos apresentam força de ligação metal-oxigênio acima de 80 kcal/mol, os modificadores abaixo de 60 kcal/mol e os intermediários entre 60 e 80 kcal/mol. Modificadores são óxidos que não formam vidro em condições comuns, mas seus cátions, como Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , são introduzidos na estrutura do vidro, alterando-a e modificando algumas de suas propriedades, como temperatura de fusão e viscosidade por exemplo. Já os intermediários podem se comportar como formadores e modificadores, pois apesar de não formarem estrutura vítrea isoladamente, seus cátions, como Ti^{4+} , Be^{2+} , Zn^{2+} , são capazes de entrar nestas estruturas e substituir um formador.

De acordo com Stanwortht (1971), a tendência de óxidos a formarem vidros está relacionada ao raio atômico e eletronegatividade do cátion. Sendo assim, o autor dividiu os óxidos das famílias 3 a 4A em grupos: Os que não formam vidros, como La, Y, Zr, Se, C e S; O grupo que corresponde aos convencionais cátions formadores vítreos (Ge, Si, As, P e B); Um terceiro grupo no qual se encontram os óxidos de Sb, V, W, Ma e Te, que sob um resfriamento mais lento não são capazes de formar vidro, pois eles se comportam como se a eletronegatividade intermediária e apropriada valência dos cátions permitisse a formação de extensas redes vítreas tridimensionais apenas quando o resfriamento fosse muito rápido devido ao maior raio atômico em relação aos formadores convencionais; E um último grupo, composto pelos óxidos de Ga, Al, Ti, Nb, Ta e Bi, que não formam vidro nem por rápido resfriamento, mas podem formar em sistema binário com PbO ou BaO .

Os critérios e teorias para formação do vidro não são absolutas, apresentando exceções que dificultam a aplicação em alguns casos (SENE, 2002). Neste trabalho o fosfato é agente formador e o Ta_2O_5 é considerado intermediário de rede (CORDEIRO et al., 2014).

2.2 Vidros fosfatos

O fosfato, P_2O_5 , é um formador vítreo, ou seja, é capaz de formar a rede tridimensional vítrea por si só. A vasta possibilidade de combinação do fosfato com óxidos de metais alcalinos ou outros cátions modificadores de rede - que ligam-se ionicamente aos ânions da rede vítrea - proporciona sistemas binários, ternários ou mais complexos com ampla faixa de composição (ARANHA, 1994).

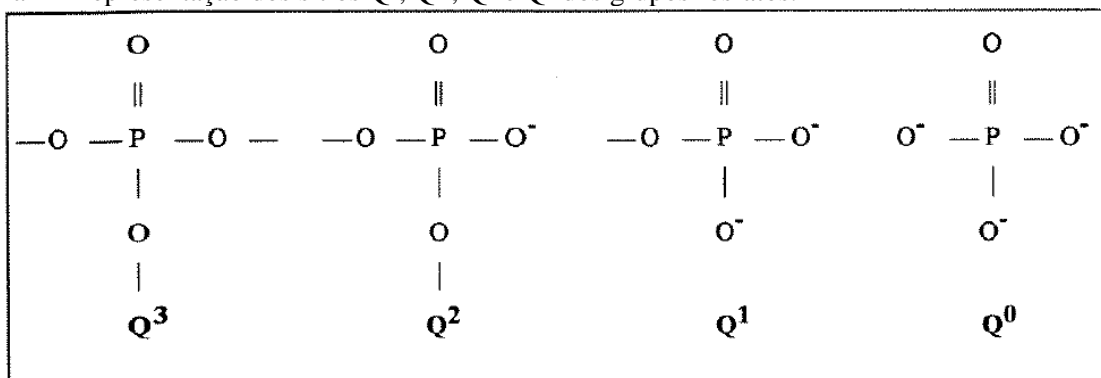
Os vidros fosfatos são altamente higroscópicos e sistemas binários de fosfato com óxidos de cátions alcalinos, alcalinos terrosos ou outros como zinco e chumbo, apesar de diminuir a temperatura de fusão, não influenciam na higroscopicidade. A adição de óxidos como MgO , Al_2O_3 , SiO_2 e B_2O_3 , por exemplo, podem melhorar a estabilidade química, diminuindo a higroscopicidade, tornando tais vidros mais aplicáveis (DONALD, 1993).

A partir da espectroscopia Raman de um vidro fosfato, Gallener (1979) observou que a rede tridimensional deste é composta por unidades de tetraedros de PO_4 ligados pelos vértices. Nos tetraedros, três dos átomos de oxigênio estão unidos por ligação simples com o átomo central de fósforo enquanto que o quarto oxigênio é duplamente ligado ao fósforo.

Os vidros fosfatos apresentam estrutura polimérica composta por tetraedros de $(PO_4)^{3-}$, que por sua vez podem se ligar a outros três destes tetraedros através de ligações $-P-O-P-$, formando vastas cadeias de polifosfato. A inserção de cátions nestas cadeias provoca a quebra das ligações $-P-O-P-$ e o surgimento de oxigênios terminais, $-P-O^-$ e, conseqüentemente, desfavorece a polimerização da rede tridimensional e promove a formação de cadeias longas dos tetraedros. Ainda, com o aumento do teor de cátions há a diminuição dos comprimentos das cadeias, já que mais oxigênios terminais são formados (SENE, 2002).

O tetraedro formado por um átomo de fósforo no centro e quatro átomos de oxigênio pode ser definido por Q^n , em que n representa o número de oxigênios ligados à fósforos de outros tetraedro - em ponte. Na Figura 2 estão representados os sítios Q^n dos grupos fosfatos.

Figura 2 - Representação dos sítios Q^3 , Q^2 , Q^1 e Q^0 dos grupos fosfatos.



Fonte: ARANHA (1994).

Vidros ultrafosfatos, Q^3 , são altamente higroscópicos e apresentam cadeias interconectadas tridimensionalmente com os três oxigênios em ponte - ligados a outros fósforos. Com a adição de modificadores do tipo óxido alcalino os cátions são ligados aos oxigênios, promovendo oxigênios terminais, O^- , na estrutura. Quando apenas um átomo de oxigênio é ligado ao cátion e outros dois ligados ao fósforo, tem-se o metafosfato, Q^2 , de menor higroscopicidade e com cadeias longas lineares. O pirofosfato, Q^1 , é obtido quando dois oxigênios se ligam a cátions e apenas um ao fósforo e, o ortofosfato, Q^0 , quando nenhum oxigênio está em ponte com o fósforo de outros tetraedros (SENE, 2002).

Segundo Aranha (1994), estudos mostraram que com a adição de cátions modificadores, $P=O$ perde seu "caráter" de dupla ligação e tem-se um "equilíbrio ressonante" das duplas ligações.

As aplicações de vidros fosfatos são diversas e podem ser utilizados, por exemplo, como material biomédico, na fabricação de fibras e de dispositivos ópticos não-lineares.

Materiais poliméricos reforçados com fibras de vidros fosfatos vêm sendo empregados como implantes reabsorvíveis para regeneração óssea tecidual. Este compósito apresenta módulo de elasticidade similar ao dos ossos e não causa tensão mecânica como os implantes metálicos comumente utilizados. O vidro fosfato tem habilidade de se degradar no organismo a taxas controladas - dependentes da sua composição - e seus íons podem realizar estímulos terapêuticos no organismo (COLQUHOUN; TANNER, 2016).

Vidros fosfatos têm sido utilizados na produção de fibras para laser e amplificadores ópticos por apresentarem vantagens em relação aos vidros de sílica, como maior solubilidade de íons terras raras, com conseqüente aumento da atividade luminescente do material, e facilidade de fabricação. A dopagem de íons terras raras em vidros fosfatos pode ser cinquenta vezes maior que em vidros silicatos, e isso devido à estrutura mais desordenada da matriz vítrea de fosfato em relação à da sílica. Vidros fosfatos apresentam ainda baixas temperaturas de transição vítrea e de amolecimento comparado com a sílica, ocasionando menores gastos de energia no processamento (BOETTI et al., 2017).

Além disso, os vidros fosfatos contendo óxido de tungstênio (OLIVEIRA et al., 2010) e óxido de nióbio (MANZANI et al., 2016) apresentam propriedades ópticas não-lineares - as propriedades ópticas do material, como índice de refração, são modificadas com a incidência da luz. Estas propriedades são necessárias em alguns dispositivos com processamento rápido de sinais ópticos, como chaves ópticas, conversores de frequência e moduladores eletro-ópticos.

2.3 Óxido de Tântalo

O tântalo, Ta, é um elemento do grupo 5 dos metais de transição e apresenta estados de oxidação de -1 a +5, sendo o +5 o mais estável. O Ta pode ser utilizado na indústria eletrônica na fabricação de capacitores, na indústria de próteses humanas em pinos, chapas ou parafuso, dentre outros (LEE, 1999).

Segundo Wachs et al., (2003), o óxido de tântalo mais comum e estável é o pentóxido de tântalo, Ta₂O₅, já que o íon Ta⁺⁵ apresenta dificuldade de coordenação em óxidos Ta₂O₄ devido ao seu raio, e prefere a coordenação do Ta₂O₅. A temperatura de fusão do pentóxido de tântalo é relativamente alta, de 1873°C.

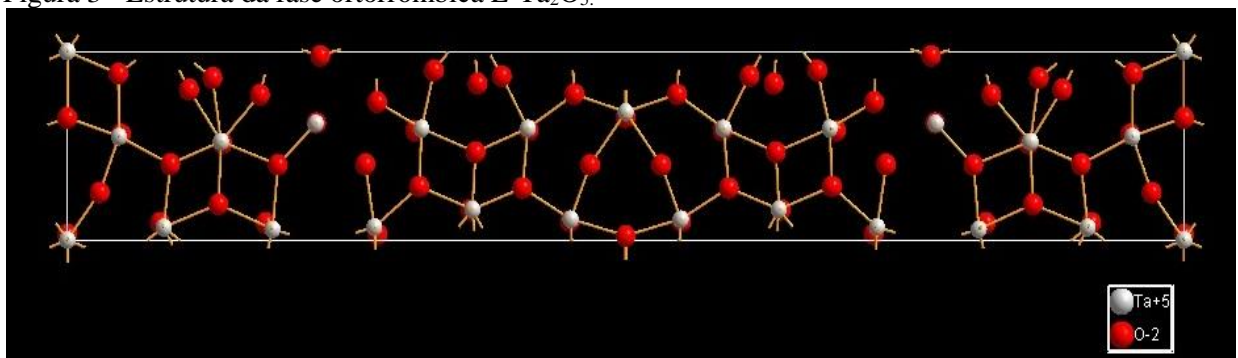
O Ta₂O₅ pode ser obtido pelo aquecimento do metal ou de compostos contendo Ta em atmosfera de oxigênio. É um óxido com coloração branca e pode reagir com NaOH e HF formando tantalato (LEE, 1999).

O óxido de tântalo tem sido investigado por possuir boas estabilidades térmica e química e devido às suas propriedades elétrica e óptica (CORBELLA et al., 2003; PAI et al., 2008).

Dependendo da temperatura, o pentóxido de tântalo cristalino pode se apresentar na fase hexagonal, α - em temperaturas menores que 700°C - ou na fase ortorrômbica, β - a temperaturas superiores a 700°C. Ainda a fase β pode ser dividida nas formas L-Ta₂O₅ - *low temperature* ou, baixa temperatura - e H-Ta₂O₅ - *high temperature* ou, alta temperatura (LIMA, 2012).

A estrutura ortorrômbica de L-Ta₂O₅ ideal pode ser formada pelo compartilhamento lateral de 8 cadeias de pentágonos e a célula unitária constituída por 58 átomos de O e 22 átomos de Ta. A estrutura real difere da ideal de modo que reduz o número de coordenação de alguns átomos de Ta e a célula unitária contém 55 átomos de oxigênio (STEPHENSON, 1970). A estrutura β de L-Ta₂O₅ pode ser observada na Figura 3.

Figura 3 - Estrutura da fase ortorrômbica L-Ta₂O₅.



Fonte: ICSD [s.d.]

Segundo Ferrari, 2011, a fase L-Ta₂O₅ ortorrômbica apresenta uma variedade de sítios, 12, em que os íons Ta⁵⁺ podem ser substituídos por íons lantanídeos (Ln³⁺). Assim, quando a vitrocerâmica é dopada para atividade luminescente, os íons Ln³⁺ migram preferencialmente para estrutura cristalina do óxido metálico e não para matriz amorfa, promovendo um alargamento na banda de emissão do íon Ln³⁺ em relação ao vidro precursor.

Além disso, o óxido de tântalo apresenta alto índice de refração ($n \sim 2,15$), baixa energia de fônons e transparência na região do visível e do infravermelho próximo, proporcionando materiais com potencial aplicação fotônica, como amplificador óptico, lasers e conversores de energia (LIMA, 2012; PIETRO, 2014).

Devido às suas propriedades, o óxido de tântalo tem sido incorporado, pelo método de síntese de fusão e resfriamento rápido, em vidros silicatos (BAHAT; CHU, 1979), boratos (SCHONBERGER et al., 1991; MUKHERJEE; VARMA, 2004), fosfatos (CHOWDARI; RADHAKRISHNAN, 1989; CORDEIRO et al., 2014; RUSSO et al., 2007), teluritos (MURUGAN; YASUTAKE, 2005) e germanatos (PIETRO et al., 2015), sendo 35% molar o máximo de teor de Ta₂O₅ alcançado no vidro borofosfato (WETHERALL et al., 2009). O papel intermediário do Ta₂O₅ na rede foi evidenciado nos vidros fosfatos (CORDEIRO et al., 2014; RUSSO et al., 2007) e germanatos (PIETRO et al., 2015).

Pelo método sol-gel são obtidos filmes finos de sílica com até 50% molar de Ta₂O₅ que, dopados com Ln³⁺ - os íons migram para as fases mais ricas em Ta₂O₅ - apresentam bandas ópticas de emissão mais largas e potenciais aplicações para transmissão óptica (FERRARI et al., 2011) e para conversão de energia (FERRARI et al., 2012). Em contrapartida, esse método apresenta algumas limitações práticas, como dificuldade de obtenção de monólitos e de remoção de grupos OH, além de não ser eficiente para matriz diferente da sílica (PIETRO et al., 2015).

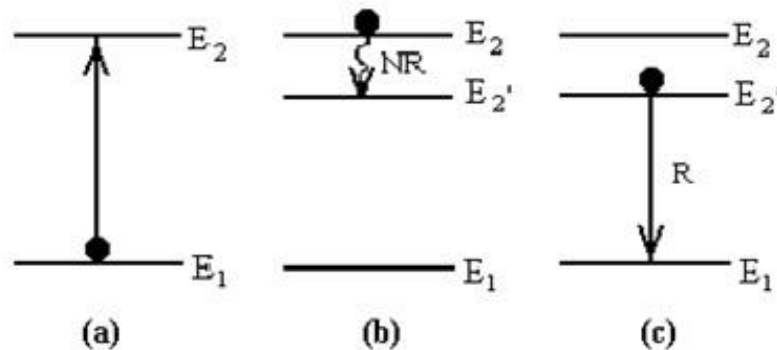
Sendo assim, neste trabalho vidros de fosfato alcalino com óxido de tântalo foram sintetizados pelo método fusão-choque térmico a fim de se obter materiais mais promissores como matrizes hospedeiras de íons luminescentes.

2.4 Luminescência de terras raras

Os dois principais processos de geração de luz por um sólido são a radiação térmica - também conhecida como radiação do corpo negro, que é ocasionada pelo aquecimento do material e consequente emissão de luz - e a luminescência - radiação não térmica provocada por excitação eletrônica em materiais luminescentes.

Um material luminescente é um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética, normalmente na região do visível. São materiais constituídos por uma rede hospedeira e um ativador, que é o centro luminescente, como os íons terra rara. No mecanismo de luminescência desses materiais a radiação é absorvida pelo ativador, que atinge o estado excitado, e retorna ao estado fundamental por processos radiativos - emissão de fóton - ou não radiativos - energia é transferida para aquecimento e excitação das vibrações da matriz hospedeira -, ou ainda, mais comumente, primeiro ocorre relaxação não radiativa para um estado intermediário e depois radiativa para o fundamental (BLASSE; GRABMAIER, 1994). A Figura 4 esquematiza o processo de luminescência, onde E_1 , E_2 e E_2' correspondem aos estados fundamental, excitado e intermediário, respectivamente, NR à relaxação não radiativa e R à relaxação radiativa.

Figura 4 - Etapas do processo de luminescência: a) excitação, b) decaimento não radiativo, c) decaimento radiativo.



Fonte: CASSANJES (2003).

Os elementos conhecidos por terra raras são os metais lantanídeos (do lantânio ao lutécio), o escândio e o ítrio. Receberam este nome por terem sido isolados a partir de seus óxidos e a palavra "terra" era utilizada para óxidos metálicos em geral e, por serem encontrados inicialmente apenas em alguns minerais, receberam o termo "raras", porém sabe-se que estes são mais abundantes na crosta terrestre que diversos elementos, como a prata, por exemplo.

Os terras raras possuem diversas aplicações, como ímãs (TKÁC, 2014), em catalisadores automotivos (LOONG; OZAWA, 2000), em lasers e amplificadores ópticos (POLLNAU, 2015), em biomarcadores na medicina e biologia (WOLSKA et al., 2014), dentre outros. Essa diversidade de aplicações deve-se às propriedades espectroscópicas e magnéticas desses elementos, decorrentes de sua configuração eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$,

com preenchimento progressivo da camada $4f^n$, com n variando de 0 a 14 elétrons, sendo os orbitais desta camada blindados pelos orbitais $5s$ e $5p$ assim, pouco afetados pelo ambiente químico ao redor, com comportamento próximo ao dos íons livres. O estado de oxidação mais comum e termodinamicamente mais estável desses elementos é o $+3$ (MARTINS; ISOLANI, 2005).

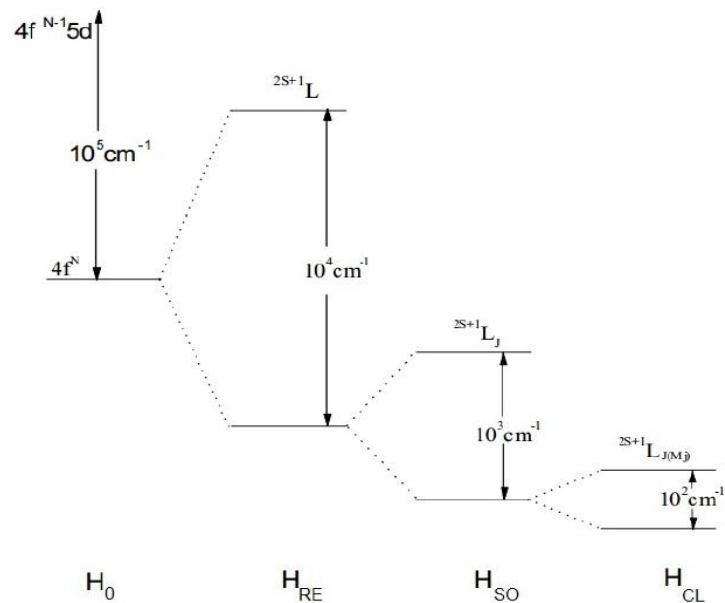
As transições eletrônicas $f-f$, que garantem a propriedade luminescente aos íons terras raras, acontecem devido a uma relaxação da regra de Laporte. Esta regra proíbe transições entre estados com mesma paridade, como a transição intraconfiguracional $f-f$. Porém, se o íon ocupa um sítio de simetria sem centro de inversão, há uma distorção da simetria esférica do íon, ocasionando uma mistura de configurações eletrônicas de paridades opostas, que relaxa a regra de Laporte (AQUINO, 2013).

As energias dos níveis eletrônicos dos íons terras raras podem ser descritos pelo Hamiltoniano de campo central, H_0 , que considera um campo uniforme em que cada elétron sofre a influência do núcleo e dos demais elétrons. Entretanto, o H_0 sofre algumas perturbações, como a repulsão intereletrônica, o acoplamento spin-órbita e o campo ligante, e o Hamiltoniano do sistema é dado pela Equação 1, como uma combinação dos Hamiltonianos.

$$H = H_0 + H_{RE} + H_{SO} + H_{CL} \quad (1)$$

A repulsão entre os elétrons (H_{RE}) atua quebrando a degenerescência dos níveis de energia do íon lantanídeo em termos ^{2S+1}L , onde S representa o momento de spin total e L o momento orbital total. O acoplamento spin-órbita (H_{SO}), que representa as interações dipolo-dipolo magnéticas entre o spin e o momento angular dos elétrons, resulta em quebra de degenerescência de $^{2S+1}L_J$ em valores distintos de $J=L+S$. Por fim, a perturbação do campo ligante (H_{CL}), relativo à influência do meio cristalino ao redor do íon, provoca desdobramento de cada nível de energia $^{2S+1}L_J$ em $2J+1$ níveis Stark de acordo com a simetria que o lantanídeo ocupa. As magnitudes desses Hamiltonianos no desdobramento dos níveis de energia de um íon são representadas na Figura 5 (AQUINO, 2013).

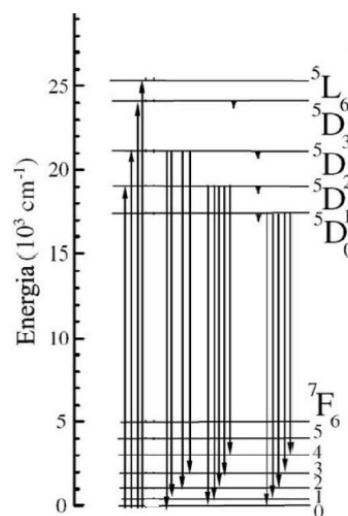
Figura 5 - Representação do efeito das energias de perturbação no hamiltoniano de campo central.



Fonte: AQUINO (2013).

Segundo Binnemans (2015), dentre os íons terras raras, o Eu^{3+} , que possui transições eletrônicas nas regiões do visível e infravermelho próximo - Figura 6 -, apresenta transições específicas que são sensíveis à simetria e, por isso, pode ser utilizado como sonda estrutural em um material - fornece informações sobre simetria e ambiente químico ao redor do íon terra rara.

Figura 6 - Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} .



Fonte: PEREIRA (2016).

O íon Eu^{3+} apresenta o nível $^5\text{D}_0$, que não se desdobra em níveis Stark por influência do campo cristalino ($J=2 \times 0 + 1 = 1$) e resulta em apenas um centro emissor. A transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida por dipolo magnético e não sofre influência do ambiente químico ao redor do íon, já a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é permitida por dipolo elétrico e muito sensível às mudanças estruturais nas vizinhanças do íon - conhecida por transição hipersensível, que quanto mais intensa, mais baixa a simetria do ambiente ao redor. Assim a razão entre as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ permite inferir sobre a simetria ao redor do Eu^{3+} , cujos valores próximos de 1 e de 10 são relacionados aos sítios com alta e baixa simetria, respectivamente (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004). A transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida por dipolo elétrico e magnético, mas simetrias sem centro de inversão, como C_n , C_{nv} e C_s , permitem a mistura de funções de onda de orbitais com diferentes valores de J , permitindo assim, que essa transição ocorra (BINNEMANS, 2015).

São diversas e variadas as aplicações do európio. Óxido de titânio dopado com Eu^{3+} , por exemplo, pode ser utilizado em células solares sensibilizadas por corantes, melhorando a conversão de energia e eficiência destas (FARHEEN et al., 2017). Um outro uso de íon Eu^{3+} é em quelatos ligados a nanopartículas de sílica como marcador fluorescente em ensaios de detecção de hormônio estimulante da tireóide (ZHOU et al., 2012). Além disso, o Eu^{3+} tem potencial aplicação como sonda estrutural em vidros - avaliação da mudança estrutural com a incorporação de um diferente óxido na rede (SILMEN et al., 2017); e vitrocerâmicas - inferir sobre os sítios a serem ocupados por outras terras raras, sendo que o cristal tem menor energia de fônons que a matriz amorfa e ocasiona maior eficiência de emissão dos íons (BUENO et al., 2008).

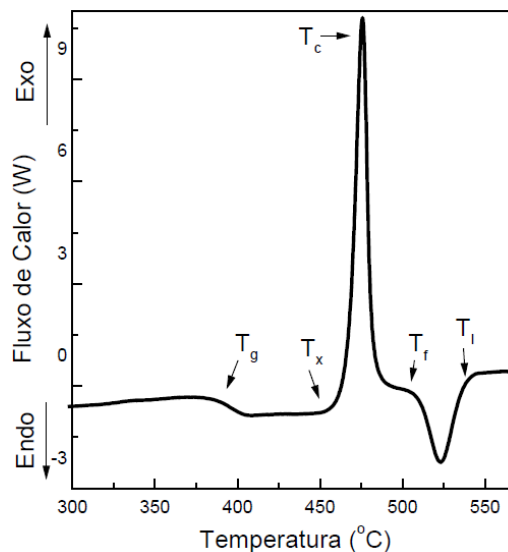
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Análise térmica

A análise térmica é constituída por um conjunto de técnicas nas quais as propriedades físicas de uma substância são medidas em função da temperatura. Dentre essas técnicas, a análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são as mais utilizadas para vidros, já que indicam eventos térmicos de variações de entalpia. Em ambas as técnicas há dois porta-amostras: um vazio ou com alumina que corresponde à referência, e um contendo a substância a ser analisada, que são submetidas à uma variação de temperatura programada. A diferença entre elas é que, quando há alguma transformação física ou química na amostra, a DTA registra a diferença de temperatura entre a referência e a amostra, enquanto que na DSC a amostra e a referência são mantidas na mesma temperatura e registra-se a diferença de energia (ou fluxo de calor) entre as duas para isto, em função da temperatura, sendo esta última mais vantajosa já que não depende do fator de calibração temperatura em todo intervalo (IONASHIRO, 2004; HAINES; READING; WILBURN, 1998).

Nos vidros, reações químicas ou mudanças estruturais no arranjo dos átomos são seguidos por absorção ou liberação de energia na forma de calor, assim, as temperaturas características desses materiais podem ser obtidas por DSC. Uma curva típica DSC de material vítreo é apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Curva típica de DSC de um material vítreo.



Fonte: CASSANJES (2003).

Pela Figura 7 observa-se que, com o aumento de temperatura, ocorre uma mudança na linha base ou, transição vítrea, que envolve uma mudança na capacidade calorífica - e não de entalpia, por isso apenas o desvio e não um pico. Posteriormente, ainda com crescimento constante de temperatura, há um pico exotérmico, que corresponde à cristalização de uma fase sólida seguida por um pico endotérmico de fusão da fase cristalina, isto pois a energia livre de um estado líquido desordenado é maior que de uma rede cristalina regular (GALLAGHER; SANDERS, 2003; CASSANJES, 2003).

Assim, para o vidro analisado por DSC, determina-se as temperaturas características: T_g - temperatura de transição vítrea, obtida pela intersecção de duas tangentes da inflexão da linha base; T_x - temperatura de início de cristalização; T_c - temperatura de cristalização, correspondente ao valor de temperatura do pico de cristalização; T_f - temperatura de início de fusão; T_1 - temperatura final de fusão. T_x , T_f e T_1 podem ser determinadas de maneira análoga à T_g . A estabilidade térmica do vidro frente à cristalização é um parâmetro que também pode ser determinado por meio dos valores de T_x e T_g obtidos na curva DSC (CASSANJES, 2003).

3.2 Difração de raios X

Raios X são radiações eletromagnéticas de alta energia (0,2 a 100 keV) que, quando incidida no material, pode ser absorvida pelos átomos e reemitida com a mesma energia em diferentes direções, caracterizando o espalhamento elástico. A difração ocorre quando há uma interferência construtiva das ondas espalhadas na mesma direção, consideradas em fase - o máximo das ondas são alinhados e a amplitude dobrada (triplicada e assim por diante, dependendo da quantidade de ondas em fase).

O fenômeno de difração de raios X (DRX) é regido pela Lei de Bragg (Equação 2), que relaciona o comprimento de onda dos raios X (λ) à distância entre os planos atômicos (d). Nesta Equação, n é um número inteiro positivo -ordem de reflexão - e θ o ângulo entre o raio incidente e os planos refletidos (SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

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

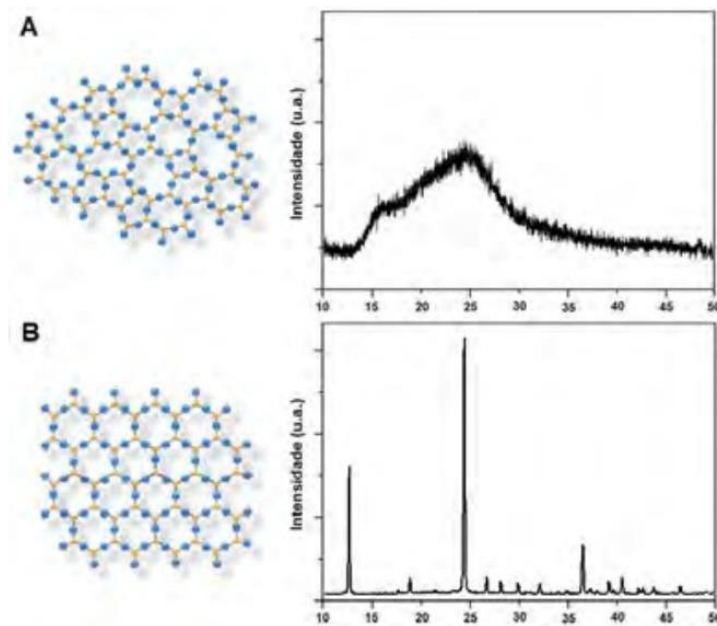
Dessa forma, quando um feixe de raios X é incidido em um material cristalino, esses raios são difratados pelos planos dos átomos dentro do cristal. Como cada composto cristalino apresenta um padrão de difração, a técnica DRX, para estes tipos de compostos, pode ser usada para identificação e caracterização das fases em materiais, bem como para

determinação de parâmetros de rede, para estimativa do tamanho do cristal e várias outras aplicações.

Os vidros, por sua vez, não apresentam picos de difração discretos, mas sim um largo pico, conhecido por halo-difuso de difração, centrado na faixa do pico mais intenso de um material cristalino correspondente de mesma composição. Isso ocorre devido à desordem a longo e ordem a curto alcance dos materiais amorfos, sendo a DRX, então, uma técnica bastante utilizada para confirmar o caráter amorfo das amostras vítreas (SURYANARAYANA; NORTON, 1998).

As diferenças de estrutura e padrões de difração entre um material cristalino e amorfo, com mesma composição, são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Representação esquemática estrutural e os respectivos difratogramas para material de composição A_2O_3 como: A) vidro, B) cristal.



Fonte: MANZANI (2011).

3.3 Técnicas espectroscópicas

As técnicas espectroscópicas estudam a interação da radiação eletromagnética com a matéria, que pode promover alterações na configuração das ligações químicas do material, causando transições nos níveis de energia das moléculas. A região do espectro em que essas transições são observadas depende do tipo de níveis de energia envolvidos, que podem ser: eletrônico, vibracional ou rotacional. Assim, transições eletrônicas normalmente estão situadas na região do ultravioleta ou visível (UV-Vis), as vibracionais na região do

infravermelho (IV) e as rotacionais na região de microondas ou, em alguns casos, infravermelho distante (SALA, 2008).

Esses diferentes tipos de transições podem ser investigados por meio da utilização de espectrômetros com elementos dispersivos e detectores apropriados.

A radiação eletromagnética refletida pelo material pode também ser medida e permitir determinar algumas de suas propriedades ópticas, como índice de refração.

3.3.1 Espectroscopia na região do Infravermelho

A absorção (ou emissão) de radiação eletromagnética na região do infravermelho (IV) por um material se dá devido à ocorrência de variação periódica de seu momento de dipolo elétrico durante o movimento vibracional das moléculas - as vibrações das ligações químicas provocam alteração na atração eletrostática entre núcleo e elétrons, produzindo distorção na distribuição de cargas elétricas na molécula, ou seja variação no seu momento dipolar elétrico. Se a frequência da radiação eletromagnética for exatamente igual a uma frequência de vibração em uma molécula, ocorrerá absorção da radiação. Por outro lado, moléculas em que não há momento dipolar durante a vibração não absorvem radiação IV, ou seja, não são ativas no IV (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

No espectro de absorção no infravermelho observa-se bandas de absorção em diferentes comprimentos de onda, assim cada banda está relacionada à um tipo de alteração na ligação entre moléculas durante as transições vibracionais.

Desta forma o espectro de absorção no IV de vidros permite observar a região do IV em que é transparente e se especular sobre a estrutura interna deles, observando os tipos de ligações presentes (CORDEIRO et al., 2014; PIETRO et al., 2015).

A região de transparência do vidro no IV é então delimitada pela absorção da radiação, e o comprimento de onda de absorção de uma ligação, λ , é expressa pela Equação 3. Esta delimitação é conhecida por fronteira multifônon.

$$\lambda = 2\pi \cdot c \sqrt{\frac{\mu}{K}} \quad (3)$$

Em que c corresponde à velocidade da luz no vácuo, K à constante de força da ligação e μ à massa reduzida das ligações - para uma vibração de ligação entre dois átomos com massas distintas, tem-se: $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$.

Pela Equação 3 nota-se que, quanto maior a massa dos elementos constituintes do material, maior o comprimento de onda em que ele vai absorver, estendendo sua transmissão

no IV. Assim, a introdução de elementos de metais pesados na composição, como Ta, é uma alternativa para estender a transmissão no IV dos vidros (MANZANI, 2011).

3.3.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman é obtido devido ao espalhamento inelástico de uma radiação monocromática na região do visível ou IV próximo que incide em uma amostra. As frequências vibracionais são determinadas pela diferença entre as frequências das radiações incidente e espalhada. Quando a frequência da radiação espalhada é menor que a da radiação incidente, tem-se o espalhamento *Stokes* e, quando a frequência da espalhada é maior que a da incidente há o espalhamento *anti-Stokes*.

No Raman a incidência da radiação eletromagnética promove polarizabilidade da molécula durante a vibração da mesma (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; SALA, 2008).

Em um espectrômetro Raman a fonte de radiação monocromática é, normalmente, um laser na região do visível, que incide sobre a amostra através da lente de um microscópio. Os fótons espalhados, com comprimento de onda diferente do laser são selecionados e separados deste por meio de filtros holográficos. Esses fótons com comprimento de onda alterados são dissipados por uma grade de difração detectados por uma câmera CCD (dispositivo de carga acoplada) (HINRICHS, 2014).

Considerando que as espectroscopias Raman e IV oferecem, em geral, os modos vibracionais das ligações e que algumas delas são inativas no Raman e outras no IV, estas técnicas tornam-se complementares para que se possa inferir sobre a estrutura dos vidros.

3.3.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível

A incidência de radiação na região do UV-Vis em um material, normalmente, tem energia suficiente para ser absorvida e provocar transições eletrônicas dos átomos da banda de valência para a banda de condução do mesmo.

Assim, a transparência dos vidros na região UV-Vis é limitada pelas absorções eletrônicas dos átomos do material - conhecida por fronteira de *band gap* - bem como a absorção referente à impurezas ou íons absorvedores que podem estar presentes nele, já que ambos ocorrem, geralmente, nesta região do espectro.

Os espectros no UV-Vis podem ser de transmitância ou absorbância, indicando em quais comprimentos de onda nestas regiões o material transmite ou absorve.

Esta técnica, juntamente com a espectroscopia na região do IV, podem ser utilizadas para determinar a janela de transparência, ou transmissão, dos vidros, ou seja, região do espectro em que eles são transparentes (MANZANI, 2011).

3.3.4 Espectroscopia de fotoluminescência

A fotoluminescência é o processo de emissão de luz por materiais quando estes são excitados por uma fonte de radiação com determinado comprimento de onda. A técnica de espectroscopia de fotoluminescência é bastante utilizada para vidros dopados com íons terras raras, pois permite obter as propriedades luminescentes do material.

Na espectroscopia de fotoluminescência, primeiramente, o material absorve radiação de uma fonte, isto se a energia desta radiação for igual à diferença entre os níveis de energia dos estados fundamental e excitado. Depois de excitados os elétrons tendem a voltar ao estado fundamental liberando energia, que pode ser na forma de relaxação radiativa ou não radiativa (PEREIRA, 2016).

As medidas de fluorescência podem ser realizadas em fluorímetro - os seletores de comprimento de onda são filtros -, em espectrofluorímetro - os seletores são monocromadores - e em instrumentos híbridos - com filtro e monocromador. Basicamente nestes tipos de instrumentos há uma fonte de excitação policromática, como lâmpadas de Xe, um seletor de comprimento de onda, porta amostra, outro seletor de comprimento de onda posicionado a 90° da fonte de excitação para evitar a detecção da mesma, e transdutor de sinal.

Os filtros ou monocromadores podem fixar o comprimento de onda da fonte para excitação do material e varrer a região na qual se observa a emissão do mesmo (espectro de emissão), ou fixar o comprimento de onda que o material emite e observar os comprimentos de onda que provocam excitação do material para tal emissão (espectro de excitação) (SKOOG et al., 2015).

3.3.5 Elipsometria espectroscópica

A técnica de elipsometria espectroscópica tem como principal característica a análise da mudança da polarização de um feixe de luz incidente após a reflexão sobre a superfície da amostra. A medida de elipsometria fornece valores de ψ e Δ - sendo ψ a razão de amplitude e Δ a diferença de fase dos componentes paralelo e perpendicular das ondas eletromagnéticas - que necessitam ser analisados em modelos ópticos matemáticos para fornecerem os valores das propriedades desejadas.

Dentre as propriedades físicas de uma amostra que podem ser obtidas pela elipsometria, tem-se: a constante dielétrica, coeficiente de absorção, espessura, rugosidade da superfície e o índice de refração. Apesar de necessitar de um modelo matemático para determinação dessas e outras propriedades, a elipsometria espectral apresenta como vantagens elevada precisão e rapidez de medida, além de ser não destrutiva para a amostra (FUJIWARA, 2007).

O elipsômetro é um equipamento relativamente simples, composto por: Uma fonte de luz policromática não polarizada - normalmente lâmpada de xenônio com espectro de emissão que compreende o UV, Vis e IV -; Um polarizador, que converte a radiação eletromagnética não polarizada (campos elétricos orientados de maneira aleatória na direção de propagação) em polarizada (campos elétricos alinhados em um plano preferencial); Um compartimento para amostra, sobre a qual é incidida a luz polarizada e a luz é refletida com uma diferente polarização; Um analisador, que determina o novo estado de polarização do feixe; E um fotodetector (GONÇALVES; IRENE, 2002). O ângulo de incidência da luz em amostras semicondutoras é, normalmente, 70 - 80°, que permite uma maior sensibilidade da medida (FUJIWARA, 2007).

4 OBJETIVOS

4.1 Objetivo geral

Sintetizar vidros fosfatos alcalinos com concentrações crescentes de óxido de tântalo. Dopar os vidros com íon európio, para informações do ambiente químico ocupado pelos íons terras raras. Caracterizar e estudar as propriedades térmicas, estruturais e ópticas desses vidros.

4.2 Objetivos específicos

- a) Preparar vidros no sistema $MPO_3-Ta_2O_5$, com $M = Na, K, Rb$, e determinar qual o alcalino mais viável;
- b) Determinar o domínio vítreo do sistema binário $KPO_3-Ta_2O_5$;
- c) Sintetizar vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+} ;
- d) Determinar as propriedades térmicas dos vidros sintetizados por análise térmica;
- e) Determinar o caráter vítreo e identificar fases cristalinas das amostras pela DRX;
- f) Estudar a evolução estrutural dos vidros por análise dos dados de espectroscopia FTIR e Raman;
- g) Realizar medidas de espectroscopia na região do UV-Vis e IV para o estudo da janela de transparência das amostras;
- h) Estudar a luminescência do Eu^{3+} para determinar a simetria dos sítios ocupados pelo íon em função da composição do vidro.

5 METODOLOGIA

5.1 Síntese dos vidros

Os vidros obtidos neste trabalho foram todos sintetizados pelo método clássico de fusão e choque térmico ou, *melt-quenching*. A Figura 9 esquematiza as etapas de preparação dos vidros com imagens dos materiais e equipamentos utilizados.

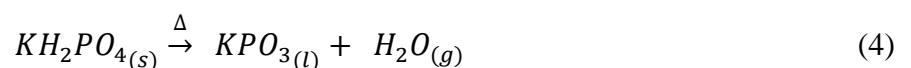
Figura 9 - Esquema de preparação dos vidros.

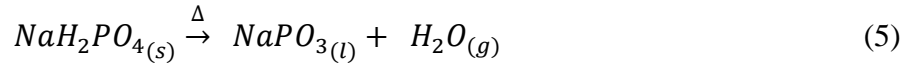


Fonte: Do autor.

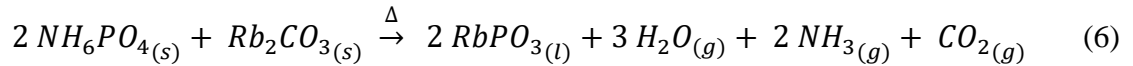
Os reagentes de alta pureza utilizados para síntese dos vidros foram pesados em balança analítica, sendo eles: KH_2PO_4 - fosfato de potássio monobásico (Synth); NaH_2PO_4 - fosfato de sódio monobásico (Nuclear); NH_4PO_4 - fosfato de amônio monobásico (Sigma-Aldrich); Rb_2CO_3 - carbonato de rubídio (Vetec); Ta_2O_5 - óxido de tântalo (Sigma-Aldrich); E Eu_2O_3 óxido de európio (Sigma-Aldrich) para os vidros dopados.

Os reagentes precursores fosfatos e carbonato se decompõem a elevadas temperaturas, com formação de algumas substâncias que evaporam e outras de interesse para as composições vítreas deste trabalho. O fosfato de potássio monobásico e fosfato de sódio monobásico se decompõem, respectivamente, em KPO_3 e NaPO_3 , e H_2O , que evapora - reações apresentadas nas Equações 4 e 5.





O fosfato de amônio monobásico e carbonato de rubídio reagem sob alta temperatura, conforme a Equação 6, originando $RbPO_3$ de interesse e gases de H_2O , NH_3 e CO_2 .



Para obtenção de vidros de 5 g, a massa dos componentes a ser pesada foi determinada a partir de cálculos estequiométricos para cada composição.

Em seguida, os reagentes foram triturados e homogeneizados em almofariz de ágata por 30 min e então transferidos para cadinho de platina e levados ao forno de alta temperatura EDG F1800 para fusão. O tempo de permanência da amostra no forno e a temperatura do mesmo foram dependentes da composição vítrea, variando de 15 a 60 min e de 1200 a 1600°C. Nos tempos maiores de permanência, as amostras permaneceram no forno por 15 min e foram retiradas para verificação de seus estados físicos ou para homogeneizá-las e levadas ao forno novamente por mais 5 ou 10 min até fusão completa e homogênea das mesmas.

O material fundido foi vertido em molde de aço inoxidável à temperatura ambiente e com espessura interna de aproximadamente 3 mm, garantindo taxa de resfriamento suficientemente alta para formação de vidros. No entanto, nessas condições, algumas amostras com maior teor de Ta_2O_5 (40%) apresentaram-se quebradiças e com sinais de cristalização. Sendo assim, para estas amostras utilizou-se um molde com espessura de 2 mm previamente aquecido à 500°C (temperatura abaixo da T_g , como observado em ensaio DSC, máxima de trabalho do aço inox e que permitiu choque térmico suficiente para que não houvesse cristalização).

Considerando a necessidade de algumas análises por peças inteiras e polidas, em posse dos valores de T_g , os vidros formados foram submetidos à recozimento em um forno EDG 3000 por 8 h com temperatura 50°C abaixo da T_g ou, nos casos de elevada T_g a temperatura era de 500°C - a fim de aliviar as tensões internas e deixar as peças menos quebradiças para serem polidas. Os vidros com 90% de fosfato apresentaram-se muito higroscópicos e não foi possível submetê-los à recozimento nesse tempo sem alterar o aspecto dos mesmos, no entanto, o simples resfriamento lento do molde permitiu a obtenção de peça inteira não quebradiça. O polimento foi realizado em uma politriz Fortel modelo PLF com lixas de

granulação 600, 800, 1200 e 2400, e com pasta de diamante, utilizando álcool como solvente - devido à higroscopicidade do fosfato - até que as peças atingissem qualidade desejada.

As peças quebradas durante esse procedimento ou conteúdo de vidro que não fluíram para o molde e vitrificavam no cadinho foram utilizadas para outras análises que não requeriam peças inteiras polidas.

A Tabela 1 apresenta as composições vítreas com seus respectivos códigos, bem como temperaturas de fusão e de recozimento e tempo de permanência no forno.

Tabela 1 - Composições vítreas e suas respectivas características de preparo.

Composição vítrea	Código	Temperatura de fusão (°C)	Tempo no forno (min)	Temperatura recozimento (°C)
90NaPO ₃ -10Ta ₂ O ₅	NaTa10	1600	30	-
90RbPO ₃ -10Ta ₂ O ₅	RbTa10	1600	60	-
90KPO ₃ -10Ta ₂ O ₅	KTa10	1200	15	-
80KPO ₃ -20Ta ₂ O ₅	KTa20	1400	45	500
70KPO ₃ -30Ta ₂ O ₅	KTa30	1500	45	500
60KPO ₃ -40Ta ₂ O ₅	KTa40	1600	25	500
50KPO ₃ -50Ta ₂ O ₅	KTa50	1600	20	-
89,7KPO ₃ -10Ta ₂ O ₅ - 0,3Eu ₂ O ₃	KTa10Eu	1200	15	-
79,7KPO ₃ -20Ta ₂ O ₅ - 0,3Eu ₂ O ₃	KTa20Eu	1500	45	500
69,7KPO ₃ -30Ta ₂ O ₅ - 0,3Eu ₂ O ₃	KTa30Eu	1550	25	500
59,7KPO ₃ -40Ta ₂ O ₅ - 0,3Eu ₂ O ₃	KTa40Eu	1600	25	800

Fonte: Do autor.

5.2 Técnicas de Caracterização

5.2.1 Análise térmica

Análises térmicas por DSC foram realizadas em todas as amostras vítreas - monólitos de aproximadamente 30 mg. O equipamento usado para essas análises foi o STA 449 Jupiter F3, da marca Netzsch - situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL *campus* Poços de Caldas -, com sensor DSC-TG, em uma faixa de temperatura de 200 a 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de gás N₂ de purga 100 mL/min e de proteção 20 mL/min, em cadinho de Pt/Rh tampado.

5.2.2 Difração de Raios X

A técnica DRX foi utilizada para caracterização dos vidros e para identificação das fases cristalizadas, sendo esses triturados em almofariz de ágata até atingirem configuração de pó fino. Para esta análise utilizou-se o difratômetro Rigaku Ultima IV, situado no Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG, *campus* Alfenas, com radiação incidente de Cu_{K α} de $\lambda=1,5418$, varredura contínua, fenda de 10 nm, passo de 0,02° em 2 θ de 10 a 70°, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Para identificação das fases cristalinas utilizou-se o software Search-Match com base de dados ICSD 3.3.1.

5.2.3 Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em peças polidas de vidros KPO₃-Ta₂O₅ pelo espectrômetro Horiba Jobin Yvon, com laser de estado sólido com comprimento de onda de 785 nm e potência de 20 mW, lente objetiva de 50x, em uma faixa de 200 a 1250 cm⁻¹. Essas análises foram feitas no laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da Unifal-MG, *campus* Alfenas.

5.2.4 Espectroscopia UV-Vis-NIR

Espectros de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidos a partir de um espectrômetro Cary 7000 Agilent, na faixa de 200 a 2500 nm, no modo de absorbância, com resolução de 0,5 nm e velocidade de varredura de 150 nm/s,

situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL *campus* Poços de Caldas. Essas análises foram realizadas em peças polidas de vidros dopados e não dopados.

5.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho

Peças polidas dopadas e não dopadas foram analisadas por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) em um espectrômetro Cary 630 FTIR Agilent, no modo de absorção, com número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL *campus* Poços de Caldas, para verificação da transparência das mesmas nesta região do infravermelho.

Afim de determinar os modos vibracionais de sua estrutura, as amostras vítreas não-dopadas em forma de pó foram analisadas por FTIR no modo de Reflexão Total Atenuada (ATR) - devido a facilidade de preparo da amostra e reprodutividade de espectros em relação ao de transmissão - nesse mesmo espectrômetro, com número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} .

5.2.6 Espectroscopia de luminescência

As análises de luminescência dos vidros dopados com Eu^{3+} - em forma de monólitos polidos - foram realizadas na Universidade de Franca em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon. Para os espectros, a fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada contínua de 450 W, os comprimentos de onda de excitação foram 394 e 464 nm - relativos às transições eletrônicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, respectivamente, do íon Eu^{3+} - e o de emissão foi 612 nm - devido à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} - o tempo de integração foi de 0,1 s, passo de 0,02 nm e fendas de 5 e 4 nm. Os tempos de vida foram medidos também nessas condições, com excitação em 394 e emissão em 612 nm.

5.2.7 Elipsometria espectroscópica

Medidas de índice de refração dos vidros dopados e não dopados, em forma de monólitos, foram obtidas pela técnica de elipsometria espectroscópica em um elipsômetro GES 5S SEMILAB localizado no Laboratório Multiusuários de Caracterização de Materiais da Universidade Federal Fluminense. A fonte de luz do elipsômetro consiste em uma lâmpada de Xe com ângulo de incidência da luz polarizada na amostra de 75° , nos comprimentos de onda de 195 a 1000 nm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Vidros do sistema 90MPO₃-10Ta₂O₅, com M= Na, K e Rb

A fim de se determinar a influência do metal alcalino no formador vítreo, realizou-se fusão e resfriamento de amostras com concentrações de Ta₂O₅ constante e variando-se o metal alcalino utilizado como modificador. Assim, foram preparados sistemas binários: 90MPO₃-10Ta₂O₅ com M= Na, K e Rb.

Como a temperatura de fusão e tempo necessários para verter o líquido não eram conhecidas, a amostra NaTa10 foi submetida inicialmente à 1200°C por 15 e depois 30 min, porém não houve fusão completa dos reagentes. A temperatura do forno foi aumentada de 50 em 50°C até que se atingisse 1600°C - o limite de trabalho do forno e do cadinho de platina - e a amostra deixada por 15 min em cada temperatura, mas ainda assim, apesar de certa quantidade de material ter sido fundida e poder ser vertida no molde, uma porção de sólido não fundido ficou retido no fundo do cadinho. Notou-se que a partir de 1350°C evaporava uma grande quantidade de material.

O material evaporado, provavelmente, corresponde ao fosfato, uma vez que a temperatura de ebulição do fosfato puro, P₂O₅, é 605°C (GARDENS, 2007), enquanto que o ponto de ebulição do tântalo é 5458°C (MSPC, online). Assim, com mais tempo no forno e à temperaturas superiores a 1350°C, possivelmente, já não havia quantidade suficiente de fosfato para solubilizar o tântalo.

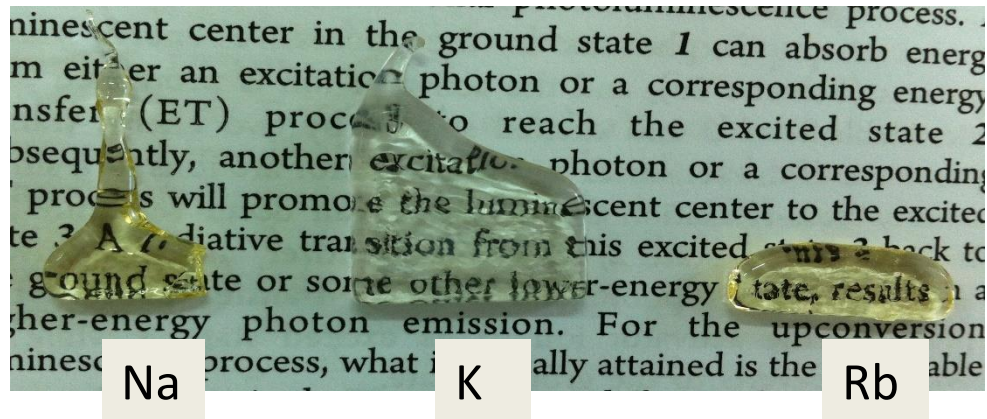
Então, devido à essa evaporação, preparou-se novamente a amostra NaTa10, que foi levada ao forno já a uma temperatura de 1600°C e deixada por tempos de 5 min e homogeneizada antes de verter até que, após seis vezes feito este procedimento, houve solubilização completa da mistura e então obteve-se, aparentemente, o vidro desta composição. O material fundido apresentou baixa viscosidade, o que facilitou o seu manuseio. Para a amostra KTa10 a temperatura de 1200°C, com 15 min de permanência no forno, foi suficiente para fundir todo o material, que apresentou-se pouco viscoso, e permitir que o mesmo fosse vertido em molde e formasse vidro (visualmente) com certa facilidade.

A amostra com rubídio, RbTa10, por sua vez, primeiramente, foi levada ao forno à 1200°C por 15 min e o material não fundiu. Aumentando-se a temperatura do forno em 100°C por vez, sendo que em cada vez a amostra permaneceu em seu interior por cerca de 15 min e foi observada, atingiu-se a temperatura de 1600°C, na qual houve fusão completa do material e o mesmo foi vertido, formando vidro aparentemente. O material fundido contendo rubídio

apresentou-se consideravelmente mais viscoso que os que continha sódio e potássio, fazendo com que a etapa de verter fosse mais trabalhosa que os outros.

Na Figura 10 são apresentados os vidros obtidos com diferentes metais alcalinos dos formadores vítreos fosfatos alcalinos (NaPO_3 , KPO_3 e RbPO_3) 90% molar e 10% de óxido de tântalo. A legenda corresponde ao alcalino, M, do sistema $90\text{MPO}_3\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$.

Figura 10 - Imagem dos vidros $90\text{MPO}_3\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$, com M= Na, K e Rb.



Fonte: Do autor.

Observa-se que os vidros obtidos apresentam boa transparência e que com Na e Rb apresentam coloração amarelada, enquanto que aquele contendo K é incolor. A coloração pode estar relacionada à temperatura em que o vidro foi fundido, visto que o vidro transparente foi à 1200°C , enquanto que os amarelados foram submetidos à 1600°C . Em temperatura elevada pode ser que haja defeitos e centros de cor na rede devido à possível evaporação do fosfato, ou ainda pode ter ocorrido incorporação da platina ou ouro do cadinho nos vidros, deixando assim a peça mais amarela (PIETRO et al., 2015). Uma outra possível causa da coloração amarelada é que o tântalo pode estar presente em estados de oxidação diferentes do +5, como o íon reduzido Ta^{4+} , que pode absorver radiação na região do visível para transição d-d do metal de transição (YU et al., 2017).

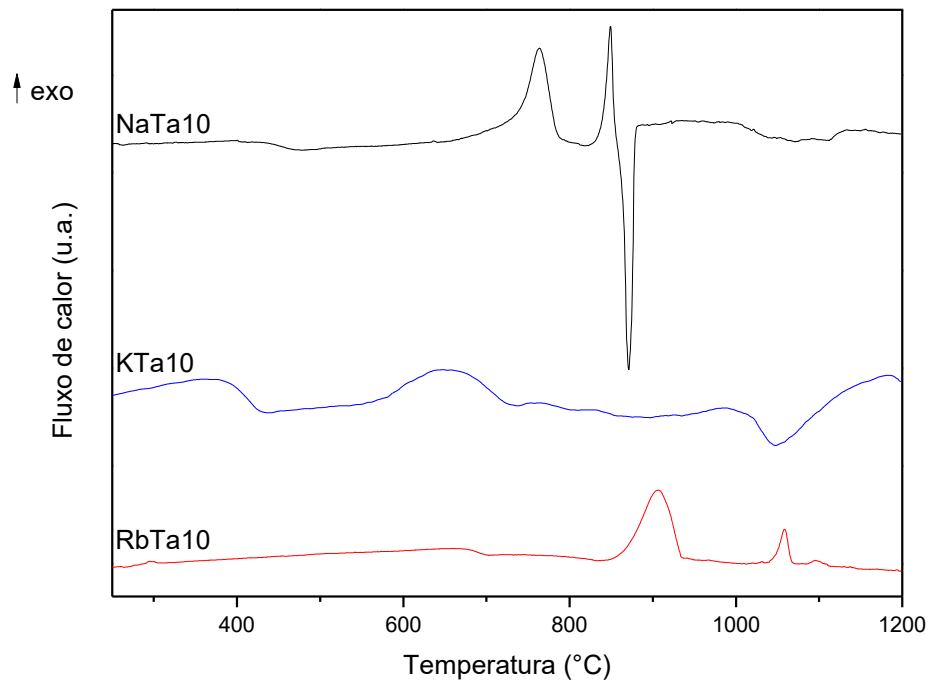
A viscosidade pode estar relacionada com a mobilidade dos íons e, conseqüentemente, com seus raios iônicos. Assim íons menores (Na^+ e K^+) tendem a ter maior mobilidade e o vidro ser menos viscoso que aquele com íons maiores, como Rb^+ .

A temperatura elevada (1600°C) necessária para que todo material contendo Na e Rb fosse homogeneamente fundido deve estar relacionada à baixa solubilidade deste teor de óxido de tântalo nos fosfatos com estes alcalinos. O fosfato de potássio, por sua vez, tem maior capacidade de solubilizar tal teor óxido de tântalo, já que, em temperatura inferior (1200°C), todos os reagentes foram homogeneamente fundidos.

6.1.1 Análise térmica

Ensaios de DSC foram realizados para os vidros $90\text{MPO}_3\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$, com $\text{M} = \text{Na}$, K e Rb e são apresentados na Figura 11.

Figura 11 - DSC dos vidros $90\text{MPO}_3\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$, com $\text{M} = \text{Na}$, K e Rb .



Fonte: Do autor.

A partir das curvas de DSC pôde-se determinar as temperaturas características desses vidros, como T_g , T_x , T_c e temperatura de fusão, T_f . Determinou-se também o parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização, sendo que quanto maior essa diferença, mais estável é o vidro e mais fácil o manuseio durante o processo de verter sem que o vidro cristalize. Tais valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Temperaturas características dos vidros $90\text{MPO}_3\text{-}10\text{Ta}_2\text{O}_5$, com $\text{M} = \text{Na}$, K e Rb .

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{c3} (°C)	T_f (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
NaTa10	436	722	763	840	-	871	286
KTa10	404	565	637	-	-	1039	161
RbTa10	683	831	907	1058	1096	-	148

Fonte: Do autor.

O vidro KTa10 apresenta um pico de cristalização em 637°C e de fusão em 1039°C, e tem menores valores de temperatura de transição vítrea e de estabilidade térmica ($T_g = 404^\circ\text{C}$ e $T_x - T_g = 161^\circ\text{C}$), dentre os outros. Já para o vidro contendo Na observou-se dois picos de cristalização de diferentes fases, em 763 e 840°C, respectivamente, e um pico de fusão de uma destas fases em 871°C, bem como um elevado valor de estabilidade térmica, 286°C, e intermediária T_g (436°C) em relação às outras composições. O vidro contendo Rb, por sua vez, apresentou maior valor de temperatura de transição vítrea, 683°C, bem como três picos de cristalização em diferentes temperaturas (907, 1058 e 1096°C), correspondentes à fases distintas, e estabilidade térmica de 148°C.

Uma vez que as condições em que as amostras foram submetidas para obtenção dos vidros foram diferentes entre si (o vidro com Na foi submetido à 1600°C e o com K à 1200°C, por 30 e 15 min para completa fusão, respectivamente, enquanto que o com Rb ficou cerca de 15 min nas temperaturas entre 1200°C até 1600°C) e que a partir de 1350°C foi observada evaporação de material - possivelmente fosfato - não é viável uma comparação estritamente dos valores.

Devido à essa evaporação, as redes vítreas não são semelhantes, já que, nos vidros submetidos à maiores tempo e temperatura no forno a quantidade evaporada foi maior e, dessa forma esta rede deve conter maior quantidade de tântalo por fosfato que as outras. Como o tântalo tem maior número de coordenação que o fósforo e possivelmente forma clusters TaO_x com $x > 4$, um maior teor de Ta aumenta a conectividade da rede, aumentando assim o valor de T_g (CORDEIRO et al., 2014). O que pode justificar o valor de T_g do vidro contendo Rb ser maior, em seguida o do Na e por fim o do K.

Em relação aos parâmetros de estabilidade térmica, também devido à essas distintas condições de preparo e, principalmente aos distintos precursores, as fases cristalizadas não são iguais, e com isso, as diferenças entre as temperaturas em que estas ocorrem e a temperatura de transição vítrea não podem ser comparadas.

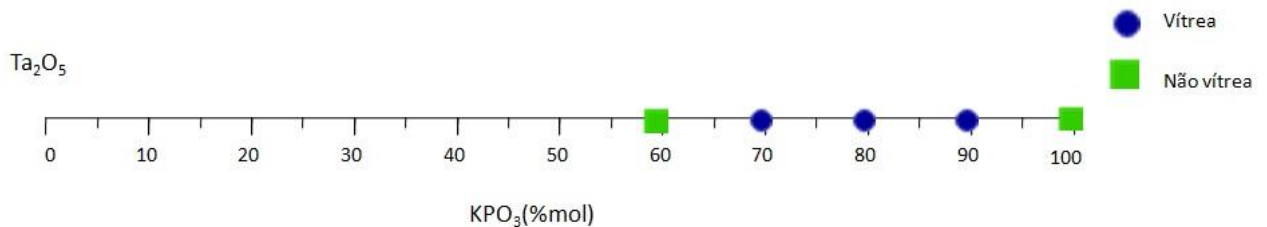
Assim, considerando as condições de preparo e visando a viabilidade de fabricação dos vidros com maior teor de óxido de tântalo possível, o fosfato de potássio foi selecionado como formador para continuidade dos estudos, devido à sua temperatura de trabalho mais acessível.

6.2 Vidros do sistema binário $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$

6.2.1 Domínio vítreo

Como o fosfato de potássio mostrou-se o formador de rede mais viável, realizou-se o estudo do domínio vítreo do sistema $(100-X)\text{KPO}_3\text{-XTa}_2\text{O}_5$, com X variando de 10 a 50%. A classificação da amostra como vidro deu-se a partir da análise visual, da difração de raios X (presença do halo amorfo) e de análises térmica (presença de transição vítrea), que serão apresentadas nos próximos itens deste trabalho. O domínio vítreo é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Domínio vítreo do sistema binário $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



Fonte: Do autor.

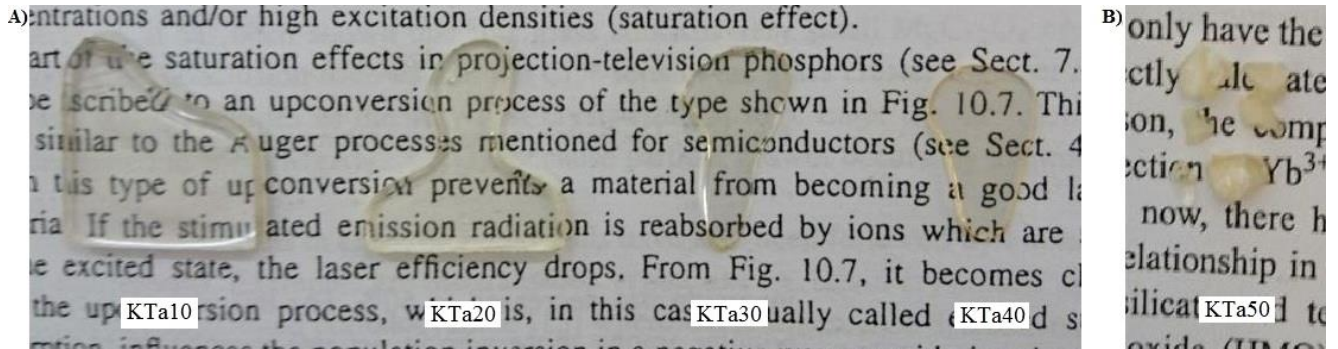
Com apenas 10% de Ta_2O_5 não há formação de vidro. O limite da série foi o vidro com 40% Ta_2O_5 , já que esta composição apresentou limitações para o choque térmico (teve de ser vertida em molde de menor espessura, para que não cristalizasse, e pré-aquecido a 500°C , para que a peça não trincasse) e, a de 50%, após ser fundida, cristalizou instantaneamente.

À medida em que a quantidade de óxido de tântalo foi acrescida, a temperatura de fusão da amostra aumentou, devido à elevada temperatura de fusão deste óxido em relação ao fosfato. KTa_{10} foi fundido a 1200°C , o KTa_{20} a 1400°C , KTa_{30} a 1500°C e KTa_{40} a 1600°C .

Observou-se que durante a síntese dos vidros, suas viscosidades aumentaram com o aumento do teor de Ta_2O_5 , o que indica uma efetiva modificação na rede de fosfato alcalino e inserção de íons Ta nas cadeias covalentes, como proposto por Cordeiro et al. (2014).

A Figura 13 apresenta imagens das amostras e seus respectivos códigos, e permite observar que os vidros (com 10 a 40% molar de Ta_2O_5) são transparentes na região do visível enquanto que a amostra com 50% de Ta_2O_5 é opaca.

Figura 13 - Imagens das amostras do sistema $(100-X)\text{KPO}_3\text{-XTa}_2\text{O}_5$. A) X=10 a 40; B) X=50.

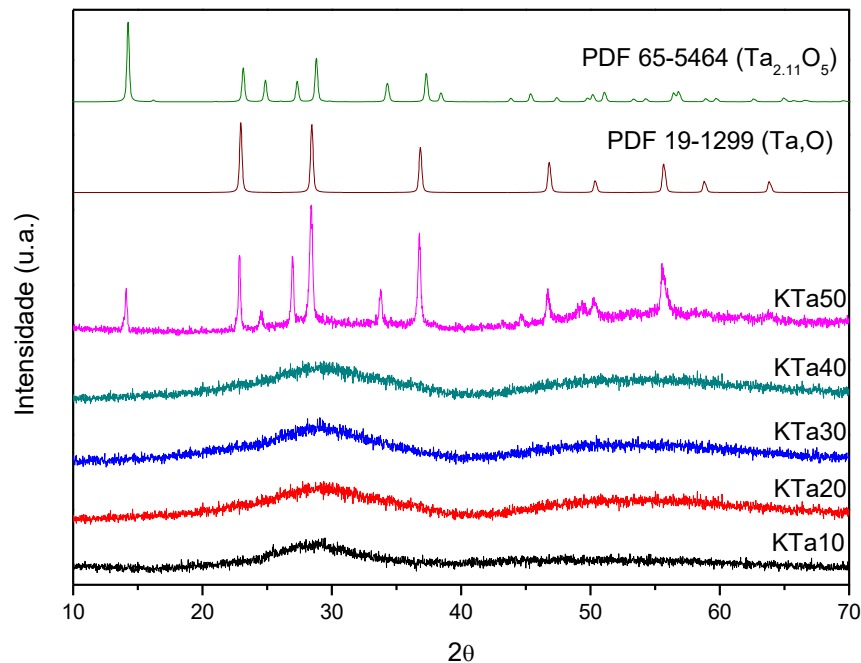


Fonte: Do autor.

6.2.2 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas nas amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ a fim de inferir sobre o caráter vítreo das mesmas. Os difratogramas são apresentados na Figura 14.

Figura 14 - Difratogramas de raios X das amostras do sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ e das fases cristalinas delta óxido de tântalo.



Fonte: Do autor.

Pode-se observar que os difratogramas das amostras com até 40% molar de Ta_2O_5 apresentam halo amorfo, característico de materiais vítreos. Já a amostra com 50% de Ta_2O_5 apresenta picos e um fraco halo amorfo, sendo caracterizado então como uma vitrocerâmica.

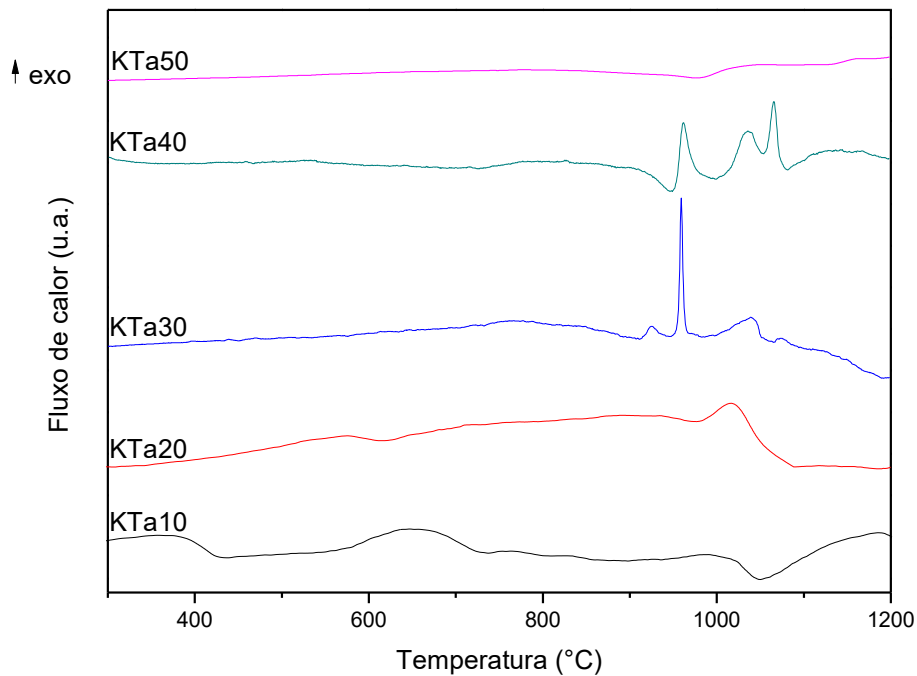
Considerando os picos de difração da amostra KTa50, foram atribuídas duas fases à ela, sendo uma o delta-óxido de tântalo (Ta_2O), PDF 19-1299; e outra o delta-óxido de tântalo ($Ta_{2,11}O_5$), PDF 65-5464, ambas da base de dados ICSD.

A presença de duas fases cristalinas na amostra com 50% de óxido de tântalo indica facilidade de ocorrer precipitação de mais de uma fase com tratamento térmico nesta série de amostras mais concentradas em óxido de tântalo.

6.2.3 Análise térmica

As amostras do sistema $KPO_3-Ta_2O_5$ foram analisadas termicamente por DSC e as curvas obtidas estão presentes na Figura 15.

Figura15 - Curvas DSC dos vidros do sistema $KPO_3-Ta_2O_5$.



Fonte: Do autor.

A partir das curvas, determinou-se as temperaturas características dos vidros, T_g , T_x , T_c e T_f , bem como o parâmetro de estabilidade térmica. Tais valores encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Temperaturas características dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$.

Amostra	T_g	T_x	T_{c1}	T_{c2}	T_{c3}	T_{c4}	T_f	T_x-T_g
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
KTa10	404	565	637	-	-	-	1039	161
KTa20	600	969	1017	-	-	-	-	369
KTa30	847	913	924	958	1035	1076	-	66
KTa40	925	946	962	1040	1065	-	-	21
KTa50	990	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Do autor.

A curva DSC do vidro KTa10 apresenta um pico largo de cristalização em 637°C e um pico de fusão da fase cristalina formada em 1039°C e a do vidro KTa20, um pico de cristalização alargado em 637°C. A presença deste pico alargado pode indicar que há sobreposição de picos de cristalização, e podem corresponder à precipitação de mais de uma fase.

Já a curva DSC dos vidros KTa30 e KTa40 apresentam picos bem definidos referentes à cristalização de fases cristalinas distintas (em 924, 958, 1035 e 1076°C no KTa30 e em 962, 1040, 1065°C no KTa40). As fases cristalinas - formadas devido ao aumento de temperatura - das diferentes composições de KPO_3 e Ta_2O_5 podem ser iguais ou distintas entre si, sendo necessário tratamento térmico adequado e análise de DRX para a identificação de todas as fases cristalizadas.

A amostra KTa50, por sua vez, apresenta transição vítrea, mas não tem picos exotérmicos relativos à cristalização de fases até 1200°C, sugerindo que as fases que cristalizariam até esta temperatura já encontram-se cristalizadas na estrutura de vitrocerâmica da amostra.

É possível perceber que a temperatura de transição vítrea aumenta proporcionalmente ao aumento da concentração de Ta_2O_5 no vidro. O valor da T_g cresce de 404°C para 925°C com o teor de Ta_2O_5 variando de 10 a 40%. Esse aumento na T_g com constante adição de óxidos de metais de transição, como WO_3 e Nb_2O_5 e até mesmo Ta_2O_5 já foi reportado em

estudos de matriz de fosfato (CORDEIRO et al., 2014; MANZANI et al., 2016; POIRIER et al., 2005) e, normalmente, são relacionadas com solubilidade completa do composto óxido no formador vítreo e inserção dos íons metálicos na rede formadora, promovendo um líquido fundido homogêneo e atuando como intermediários de rede. O aumento da T_g pode ser referente à adição de unidades de TaO_x (de acordo com esses estudos, provavelmente TaO_6) na rede fosfato que constituem em sítios com maior número de coordenação, quando comparado ao formador, ocasionando em maior conectividade total da rede e maior viscosidade do líquido formado.

Em relação à estabilidade térmica, observa-se que de 10 para 20% de Ta_2O_5 há um aumento de 161 para 369°C. O fosfato, majoritário no vidro KTa10, tende a cristalizar mais facilmente devido a linearidade das longas cadeias de fosfato, que se movem facilmente por terem baixa conectividade, resultando em baixa viscosidade acima da T_g e fácil cristalização, enquanto que a inserção de maior quantidade de Ta_2O_5 aumenta a conectividade da rede através de ligações cruzadas entre as cadeias fosfatos (o que é consistente com o aumento da T_g) e a viscosidade, dificultando a cristalização (MANZANI et al., 2016).

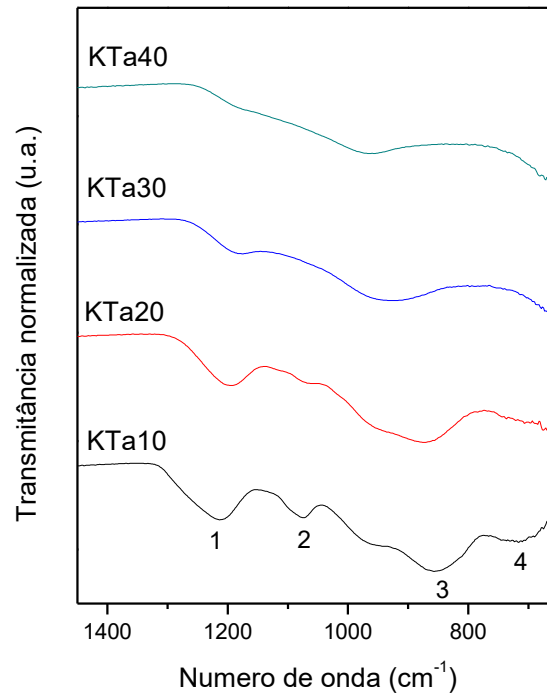
Por outro lado, a estabilidade térmica diminui de 369 para 21°C com o aumento de Ta_2O_5 de 20 para 40% molar. É possível considerar que maiores quantidades de Ta_2O_5 são suficientemente altas para promover a formação de ligações Ta-O-Ta (clusters de TaO_x) na rede vítrea, que podem induzir a precipitação da fase cristalina Ta_2O_5 ou outras fases ricas em óxido de tântalo e, conseqüentemente, diminuem a estabilidade térmica frente à cristalização (MANZANI et al., 2016; PIETRO et al., 2015).

6.2.4 Espectroscopia na região do Infravermelho

As redes vítreas de fosfato são compostas por tetraedros PO_4 , que podem ser dos tipos Q^0 , Q^1 , Q^2 e Q^3 , e apresentam ligações P-O, em que o oxigênio encontra-se ligado em ponte entre dois tetraedros P-O-P, e ligações P-O terminais ($P=O$ ou $P-O^-$, que são equivalentes). As ligações terminais têm energia de vibração dependente do tipo de tetraedro, permitindo assim diferenciá-los a partir das absorções no infravermelho (MANZANI, 2011).

Os espectros na região do infravermelho das análises FTIR no modo ATR, de 1750 a 650 cm^{-1} , das amostras vítreas não dopadas são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Espectros FTIR dos vidros no sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



Fonte: Do autor.

A partir da Figura 16 pode-se observar bandas de absorção devido às vibrações de ligações de fosfato, descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Atribuições das bandas observadas na FTIR com seus respectivos números de onda

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1	1200	Vibração de estiramento assimétrico de ligação P-O de Q^2
2	1080	Vibração de estiramento simétrico de ligação P-O de Q^2
3	850	Vibração de estiramento assimétrico de ligação P-O em ponte
4	700	Vibração de estiramento simétrico de ligação P-O em ponte

Fonte: Do autor.

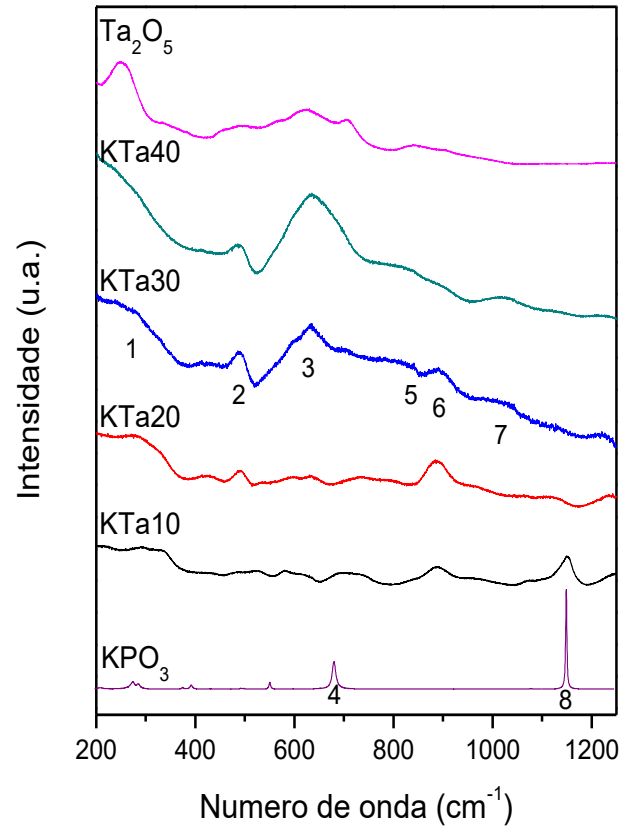
Como observado na Tabela 4, as bandas em aproximadamente 1200 e 1080 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramentos assimétricos e simétricos, respectivamente, das ligações P-O de grupos terminais de tetraedros de metafosfatos, Q^2 . As bandas de absorção em 850 e 720 cm^{-1} , por sua vez, são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico, respectivamente, das ligações P-O em ponte (P-O-P) entre os tetraedros de fosfato (EFIMOV, 1997).

Ainda a partir da Figura 16 é possível acompanhar a evolução estrutural das amostras, já que observa-se claramente nos espectros que as bandas correspondentes ao fosfato diminuem de intensidade à medida em que o teor de Ta_2O_5 aumenta - amostra com 10% molar de Ta_2O_5 apresenta todas as bandas dos tetraedros de fosfato, enquanto que a de 40% não apresenta nenhuma delas bem definida. Segundo Cordeiro et al. (2014), esse fato pode indicar que as unidades clássicas de tetraedros PO_4 de metafosfatos são progressivamente quebradas pela adição de Ta_2O_5 e que há incorporação de Ta dentro das cadeias, resultando em ligações P-O-Ta. A formação de ligações P-O-Ta tende a aumentar a conectividade da rede vítrea e explicar o aumento da temperatura de transição vítrea com aumento do teor de Ta_2O_5 .

6.2.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos vidros do sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$, bem como dos seus precursores cristalinos KPO_3 (FRESCHI et al., 2017) e Ta_2O_5 são apresentados na Figura 17. A investigação sobre a evolução estrutural em função da composição dos vidros é feita pela comparação de bandas com os precursores e a partir de dados obtidos na literatura.

Figura 17- Espectros Raman dos vidros do sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



Fonte: Do autor.

A Tabela 5 apresenta a atribuição dos modos vibracionais aos números de onda das bandas observadas na Figura 17, com base nos trabalhos de Cordeiro et al. (2014); Joseph; Bourson; Fontana (2012); Nelson; Exarhos (1979); Stranford; Condrate; Cornilsen (1981); e Whetherall et al. (2014).

Tabela 5 - Atribuições das bandas observadas no Raman com seus respectivos números de onda

Banda	Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	200-400	Ligações O-Ta-O em octaedros TaO ₆
2	490	Ligações Ta-O de octaedros com vértices compartilhados; ou tetraedro PO ₄
3	640	Ligações Ta-O de octaedros com vértices compartilhados formando reticulado TaO ₆
4	683	Ligações P-O-P de metafosfatos
5	820	Ligações Ta-O de octaedros com arestas compartilhadas
6	895	Vibração de estiramento simétrico de octaedros TaO ₆ ligados a P
7	1020	Ligações P-O de grupos terminais de pirofosfatos
8	1156	Ligações P-O de grupos terminais de metafosfatos

Fonte: Do autor.

A partir dos espectros Raman da Figura 17 é possível observar claramente a evolução estrutural em função da adição de óxido de tântalo, e a incorporação deste, nos vidros. A similaridade dos espectros dos vidros com o de KPO₃ diminui, enquanto que com o Ta₂O₅ aumenta, a medida que cresce o teor de tântalo.

Com o aumento da quantidade de Ta₂O₅ nos vidros é possível notar que as intensidades das bandas características de Ta-O 1, 2, 3 e 5 aumentam e a 6 diminui. A banda 1 corresponde às deformações das ligações O-Ta-O de TaO₆ e pode ser observada suavemente nos vidros e claramente para o Ta₂O₅ cristalino em 250 cm⁻¹, considerando que este apresenta distâncias de ligações homogêneas e o amorfo não. A banda 2, centrada em 490 cm⁻¹ pode ser característica do estiramento de ligações de Ta-O de octaedros com vértices compartilhados, que com 10% de Ta é pouco evidenciada e a partir de 20% torna-se significativa na rede (JOSEPH; BOURSON; FONTANA, 2012). A banda 3, que ocorre por volta de 640 cm⁻¹ é notada para maiores teores de tântalo (30 e 40) e é atribuída ao estiramento de ligações Ta-O de octaedros com vértices compartilhados, formando reticulado de octaedros TaO₆. Por volta de 820 cm⁻¹ observa-se a banda 5 apenas nos espectros das amostras com 30 e 40 de Ta e é relativa ao estiramento de ligações Ta-O de octaedros TaO₆ com arestas compartilhadas. A banda 6, por sua vez, centrada em aproximadamente 890 cm⁻¹, é observada nos vidros com 10, 20 e 30 e pouco evidenciada no de 40% de Ta₂O₅, é considerada característica de

octaedros TaO₆ isolados - octaedros TaO₆ com oxigênio ligado à átomos de P e não de Ta (WETHERALL et al., 2009).

Em relação às bandas referentes ao fosfato, é possível observar que, com o incremento de tântalo nas amostras, as bandas 4 e 8 desaparecem ou diminuem e a 7 surge ou aumenta a intensidade. A banda 4 em 683 cm⁻¹ é característica das ligações P-O-P de metafosfatos e pode ser observada claramente no espectro do KPO₃ e levemente nas amostras com 10 e 20% molar de Ta₂O₅ (NELSON; EXARHOS, 1979). Por volta de 1020 cm⁻¹ observa-se a banda 7 surgindo nos vidros com maiores teores de Ta (30 e 40% molar) e pode ser atribuída à ligações P-O de grupos terminais de pirofosfato (STRANFORD; CONDRATE; CORNILSEN, 1981). Por fim, a banda 8, centrada em 1156 cm⁻¹, correspondente à ligações P-O de grupos terminais de metafosfato é evidenciada no espectro de KTa10 e pouco significativa no de KTa20 (NELSON; EXARHOS, 1979).

Com o aumento de Ta₂O₅ nos vidros, o aumento da intensidade das bandas 1, 2 e 5 indicam um maior teor de ligações Ta-O na rede. Além disso, é interessante notar que com a diminuição da banda 6 os octaedros TaO₆ isolados são reduzidos e o aumento da banda 3 implica que uma rede tri-dimensional de TaO₆ se forma. Este fato é condizente com as identificações das bandas de fosfato 4 e 8 que diminuem, sugerindo uma diminuição da cadeia de Q² (com 2 oxigênios terminais e 2 em ponte, ou seja, unidades de fosfato conectadas à outras duas unidades de fosfato) enquanto a 7 aumenta, indicando aumento de unidades Q¹ (com 3 oxigênios terminais e 1 em ponte, ou seja, unidades de fosfato conectadas à uma unidade de fosfato). A presença de unidades Q¹ sugere que o P é conectado à outras unidades além do fosfato para constituir a rede vítrea, como neste caso, de TaO₆. Assim, é possível inferir que existam unidades de tetraedros de metafosfatos modificados, Q²_{1Ta}, com ligações P-O de dois grupos terminais, uma ligação P-O-P e uma P-O-Ta (CORDEIRO et al., 2014; WETHERALL et al., 2009).

Portanto, a análise dos espectros Raman indica que há inserção de tântalo na rede vítrea e este modifica a rede de fosfatos, dando origem à ligações P-O-Ta, o que condiz com as análises FTIR e com o aumento da T_g e da conectividade da rede, observado nas análises térmicas.

6.2.6 Espectroscopia UV-vis e IV

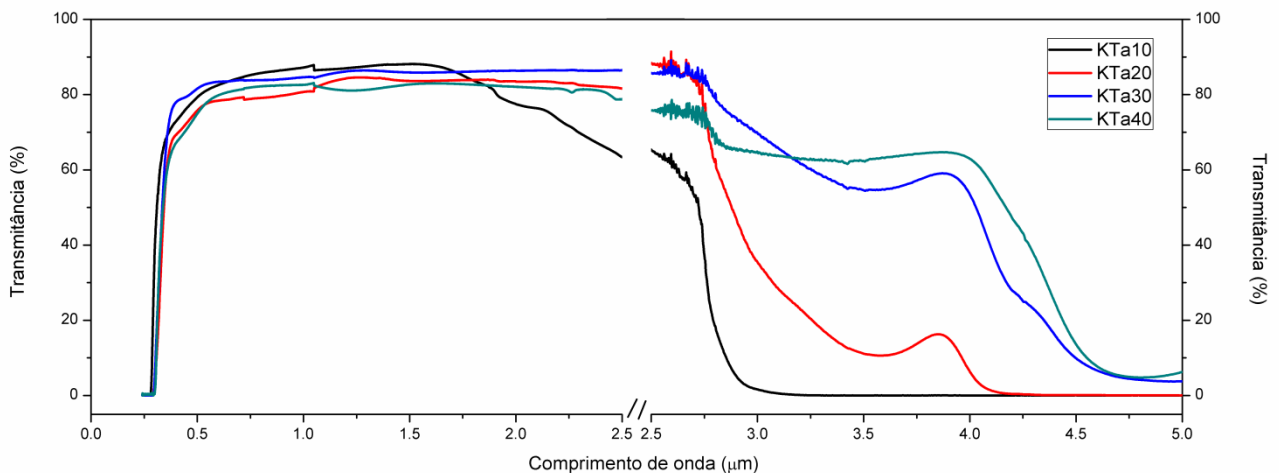
A transparência, ou janela de transparência, de um vidro pode ser determinada por meio da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta, visível, infravermelho próximo

e infravermelho médio. Esta transparência é limitada por duas fronteiras, sendo uma a fronteira multifônon e a outra a fronteira *band gap*, ambas são absorções intrínsecas ao vidro e dependem diretamente da sua composição.

Como já mencionado, a fronteira multifônon nos vidros é correspondente à absorção, na região do IV, pelas vibrações das ligações químicas e seus harmônicos, ou seja, energias múltiplas das energias de vibração fundamental dessas ligações. Já a fronteira *band gap* é caracterizada pela absorção, na região do UV-Vis, pela transição eletrônica dos átomos da banda de valência para a banda de condução do vidro.

A Figura 18 apresenta os espectros de transmitância dos vidros do sistema $KPO_3-Ta_2O_5$, ou a janela de transparência, na região UV-Vis e IV.

Figura 18 - Espectros de transmitância na região UV-Vis e IV dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$.



Fonte: Do autor.

Na região do infravermelho (de 0,78 a 5 μm) observa-se que a fronteira multifônon é deslocada para comprimento de ondas maiores nos vidros com mais tântalo - no vidro KTa10 a fronteira ocorre por volta de 2,9 μm e no KTa40 acima de 4 μm . Esse aumento no comprimento de onda de corte e, conseqüentemente o aumento da região de transparência para vidros com maiores teores de tântalo está de acordo com a Equação 3 do Item 3.1.1, que relaciona o comprimento de onda com a massa, já que o átomo de Ta tem maior massa atômica que o de P.

A limitação da transparência do vidro KTa10 na região do IV pode ser relacionada à saturação de uma banda de absorção intensa em torno de 2,9 μm (3400 cm^{-1}) referente a vibração de ligações P-O-H devido à grupos hidroxilas presente na estrutura do vidro (ABDEL-KADER; HIGAZY; ELKHOLY, 1991).

O grupo OH pode ser responsável pela supressão de luminescência de um íon terra rara muito utilizado em telecomunicações, o érbio, pois a emissão deste íon em 1,5 μm correspondente ao segundo harmônico da vibração da ligação O-H (SNOEKS; KIK; POLMAN, 1996), e não é observado nos vidros com maiores teores de Ta_2O_5 e sintetizados em maiores temperaturas.

Ainda para os vidros com mais de 10% molar de Ta_2O_5 na região do IV, observa-se a diminuição de uma banda em torno de 3,6 μm ($\sim 2770 \text{ cm}^{-1}$) com o aumento de Ta. Essa banda pode ser atribuída à absorção multifônon de ligações fundamentais P-O-P em estruturas de polifosfatos (POIRIER et al., 2005), cuja diminuição evidencia menor porção destas ligações para amostras mais ricas em tântalo.

A janela de transparência dos vidros tem ainda a fronteira de *band gap* aproximadamente em 0,35 μm , correspondente à região do ultravioleta.

Para determinação dos valores de *band gap* é necessário considerar a absorbância (A) a partir da transmitância (T) conforme a Equação 7 e, com a absorbância, determinar o coeficiente de absorção pela lei de Lambert-Beer, Equação 8.

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \alpha cl \quad (8)$$

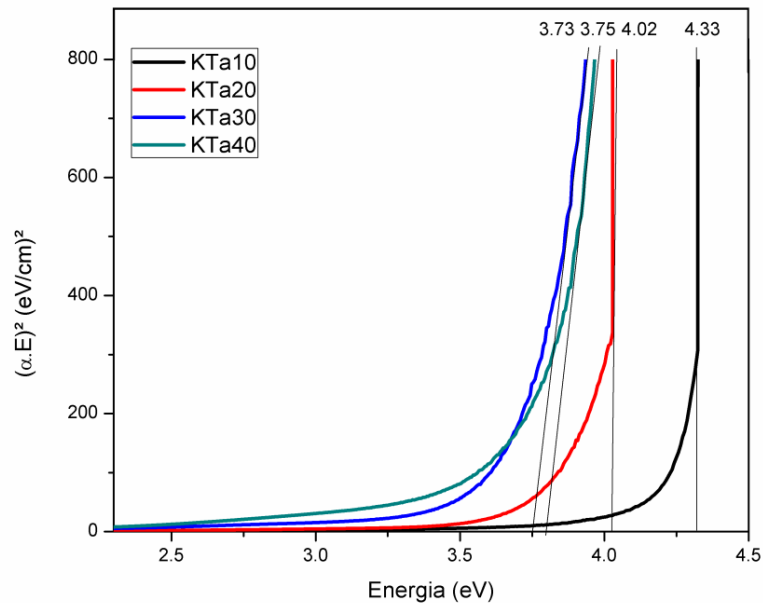
Onde I_0 e I correspondem, às intensidades das radiações incidente e transmitida pela amostra, respectivamente, A é a absorbância, α o coeficiente de absorção, c a concentração, que para sólidos é considerada 1 e l o caminho óptico, ou espessura da amostra.

Os valores de *band gap* das amostras podem ser então calculados pelo método desenvolvido por Tauc (1966), considerando *band gap* direto (Equação 9).

$$\alpha hv = A_0 (hv - E_g)^{0,5} \quad (9)$$

Onde h corresponde à constante de Planck, ν à frequência - definida como o inverso do comprimento de onda -, A_0 à constante de parâmetro de cauda de banda e E_g ao *band gap*. Em um gráfico de $(\alpha hv)^2$ - ou $(\alpha E)^2$ - por energia faz-se uma extrapolação da curva no eixo x e obtém-se então os valores de *band gap* - Figura 19.

Figura 19 - Energias de *band gap* dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



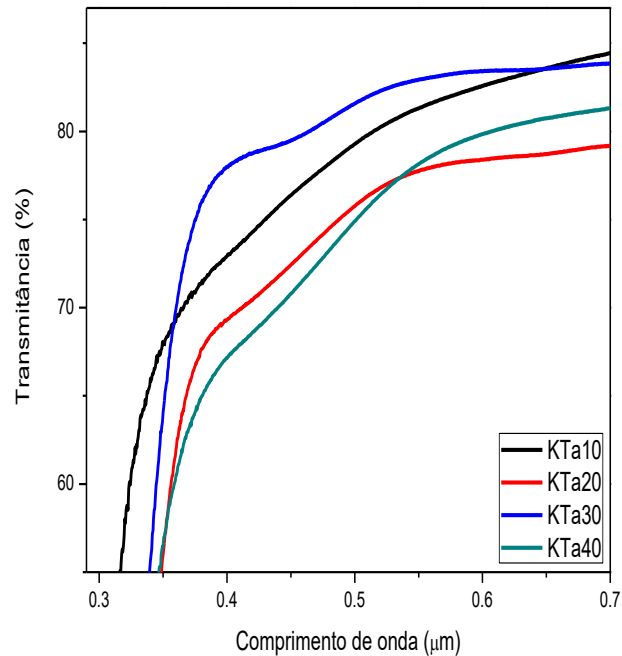
Fonte: Do autor.

Pela Figura 19 percebe-se que para amostras com maior teor de Ta_2O_5 os valores de energia de *band gap* são menores - aproximadamente 3,7 eV para KTa30 e KTa40, 4,0 eV para KTa20 e 4,3 eV para KTa10.

A diminuição no valor do *band gap* com o aumento de Ta_2O_5 pode ser atribuída à inserção de octaedros TaO_6 na rede fosfato, que aumentam a conectividade da rede vítrea. Considerando que as bandas de valência e de condução são formadas por orbitais moleculares preenchidos e vazios, respectivamente, a adição de Ta (átomo mais pesado que P, portanto com mais orbitais atômicos) promove aumento no número de orbitais moleculares na rede, aumentando a polarizabilidade da mesma, diminuição da distância entre as bandas de valência e condução, e consequente diminuição do *band gap* (MARCONDES et al., 2017).

A partir de uma aproximação da Figura 18 na região do visível - mostrada na Figura 20 - é possível observar uma banda de absorção em torno de $0,45 \mu\text{m}$, anterior ao *band gap*, que é evidenciada e aumenta com o aumento do teor de Ta_2O_5 .

Figura 20 - Aproximação dos espectros de transmitância na região do visível dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



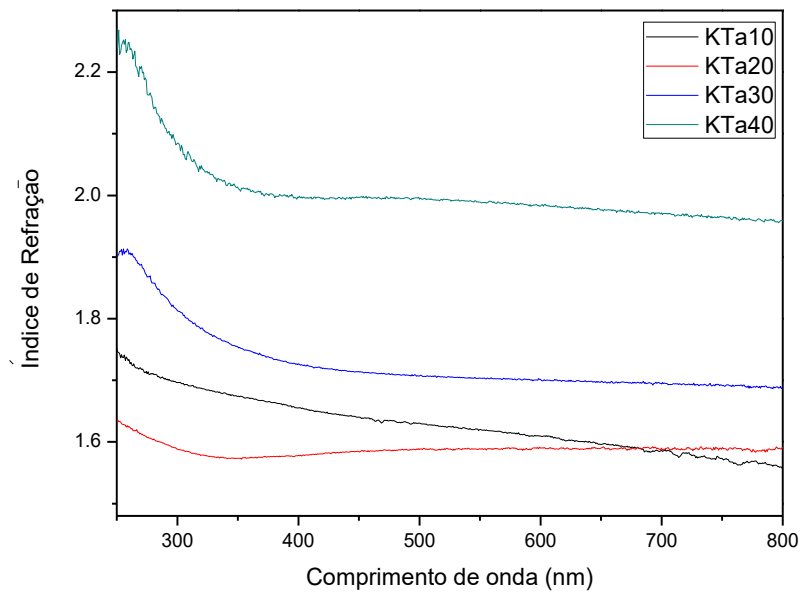
Fonte: Do autor.

Essa banda de absorção por volta de $0,45 \mu\text{m}$ é relacionada com a mudança de coloração dos vidros observada na Figura 13 - enquanto KTa10 é incolor os outros vão se apresentando levemente mais amarelados a medida que a porcentagem de Ta aumenta. A coloração amarelada pode ser devido à maiores temperaturas de fusão e incorporação de partículas de platina ou outro nos vidros ou a presença de íons no estado Ta^{4+} (YU et al., 2017).

6.2.7 Índice de refração

Os valores de índice de refração, n , dos vidros, em função do comprimento de onda - curva de dispersão - obtidos pela técnica de elipsometria espectroscópica são apresentados na Figura 21.

Figura 21 - Curvas de dispersão dos vidros no sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.



Fonte: Do autor.

Observa-se que o índice de refração diminui com o aumento do comprimento de onda e isso deve-se ao fato dele ser inversamente proporcional à velocidade de propagação da onda no meio e, conseqüentemente, inversamente proporcional ao comprimento de onda.

Ainda pela Figura 21, é possível notar que, no geral, o índice de refração aumenta com o aumento do teor de Ta_2O_5 , indicando que há a inserção de Ta na rede vítrea, assim como as análises térmicas, FTIR, Raman e espectroscopias UV-Vis e IV.

Esse aumento era previsto, já que o índice de refração tem relação direta com a polarizabilidade dos átomos, que é maior em átomos maiores e mais pesados (NALIN et al., 2016). De fato, o índice de refração do óxido de tântalo, $n \sim 2,15$ (YOUNG, 1958), é consideravelmente maior que o dos vidros fosfatos em geral, como o $\text{CaO-BaO-P}_2\text{O}_5$, com $n \sim 1,56$ (WAESCHE; BRÜCKNER, 1989).

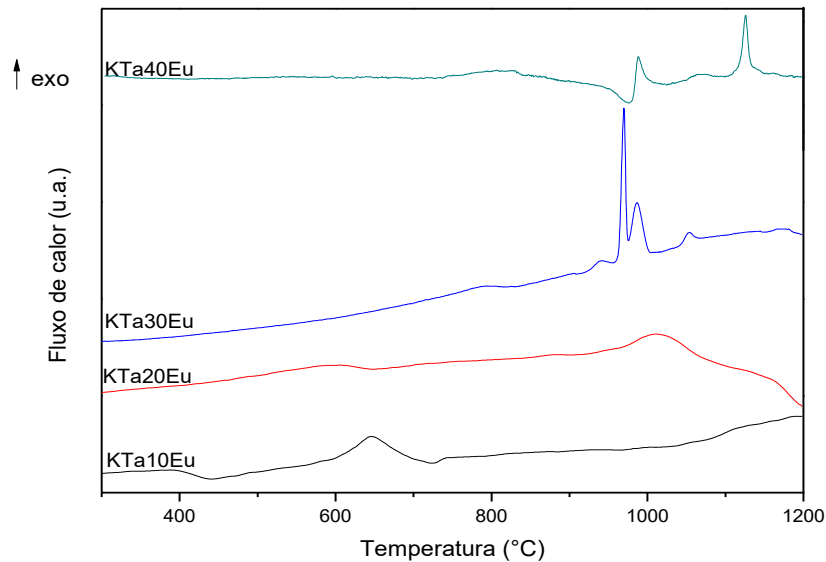
6.3 Vidros do sistema binário $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+}

Os vidros do sistema $(100-X)\text{KPO}_3\text{-XTa}_2\text{O}_5$ foram dopados com 0,3% molar do íon Eu^{3+} para estudo das mudanças estruturais com o aumento do teor de Ta_2O_5 e para obter informações do ambiente químico que o íon terra rara ocupa nos vidros.

6.3.1 Análise térmica

Análises térmicas foram realizadas para os vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com íon Eu^{3+} , e as curvas DSCs podem ser vistas na Figura 22.

Figura 22 - Curvas DSC dos vidros do sistema $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

A partir da Figura 22, é possível notar que os vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com íon Eu^{3+} apresentam comportamento térmico bastante semelhante ao dos não dopados (Figura 15), o que indica que este íon não provoca mudanças estruturais significativas na rede vítrea.

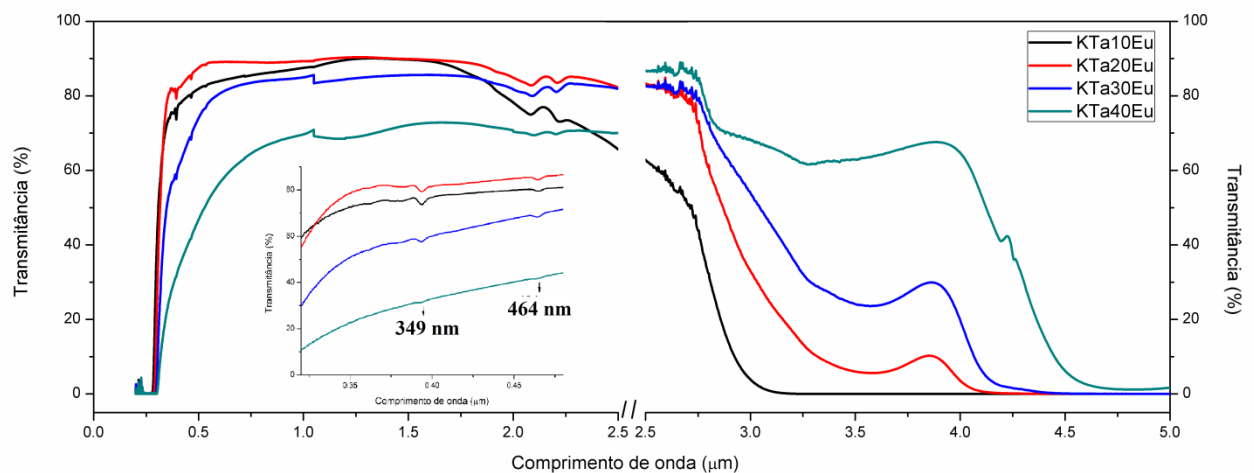
Assim como nos vidros não dopados, as curvas DSCs dos vidros com 10 e 20% molar de Ta_2O_5 apresentam apenas um pico de cristalização alargado e as dos vidros com 30 e 40% apresentam, respectivamente, quatro e três picos definidos, referentes à fases cristalinas distintas em cada um.

Além disso, a T_g aumenta linearmente com o aumento de Ta_2O_5 , indicando também que a inserção de Ta na rede vítrea aumenta a conectividade da mesma, e a estabilidade térmica diminui do vidro de KTa10Eu para o KTa20Eu e aumenta deste para o KTa40Eu.

6.3.2 Espectroscopia UV-vis e IV

Os vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com íon Eu^{3+} apresentam espectros de absorção na região do UV-vis e IV- Figura 23 - com comportamento semelhante ao dos não dopados (Figura 18) em relação ao aumento da quantidade de Ta_2O_5 nos vidros.

Figura 23 - Espectros de transmitância na região UV-vis e IV dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

A análise da região do infravermelho é análoga ao dos vidros não dopados, em que o aumento do teor de Ta aumenta o comprimento de onda de corte da fronteira multifônon - de 2,9 para mais de 4 μm - e diminui a banda em 3,6 μm relativa à ligações P-O-P.

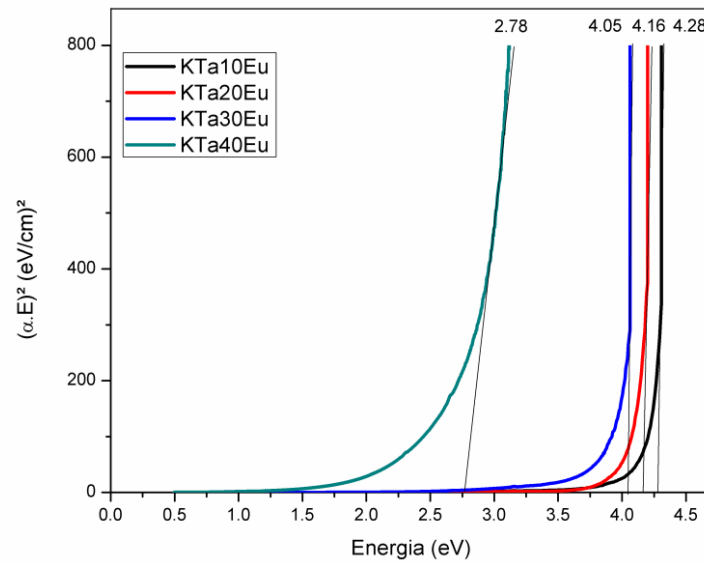
Na região do UV-Vis observa-se, como nos vidros sem Eu^{3+} , o corte da banda de absorção *band gap* em comprimentos de onda maior - consequentemente menores energias de *gap* - para os vidros com maior teor de Ta_2O_5 , sugerindo aumento no número de orbitais moleculares devido à adição de Ta e diminuição da distância entre as bandas do material.

Porém, diferentemente dos vidros não dopados, observa-se também no espectro UV-Vis duas bandas de absorção referentes às transições eletrônicas do íon Eu^{3+} : em 394nm correspondente à transição eletrônica ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e em 464 nm à ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ (BINNEMANS,

2015). Essas bandas indicam a presença dos íons Eu^{3+} na rede vítrea e são de baixa intensidade por estarem presentes em baixas concentrações e por serem uma relaxação à regra de seleção de Laporte (AQUINO, 2013).

Os valores de *band gap* dos vidros dopados com Eu foram obtidos pelo método Tauc direto, analogamente aos vidros não dopados, e são apresentados na Figura 24.

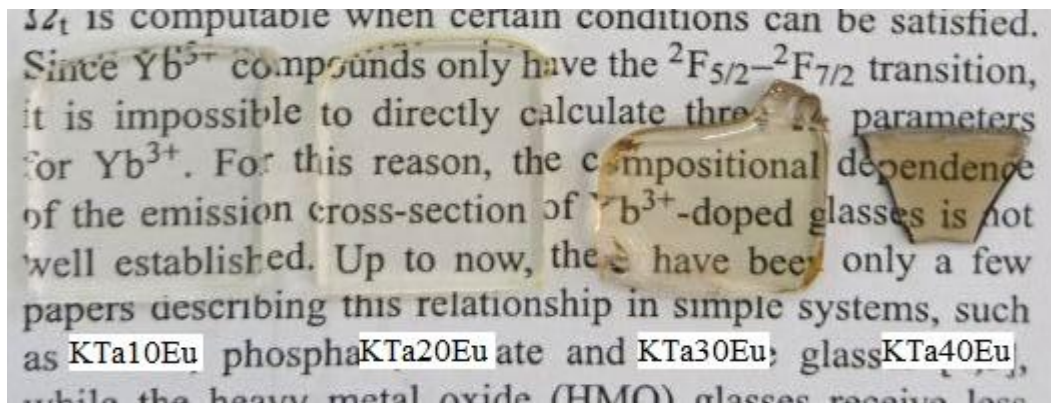
Figura 24 - Energias de *band gap* dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

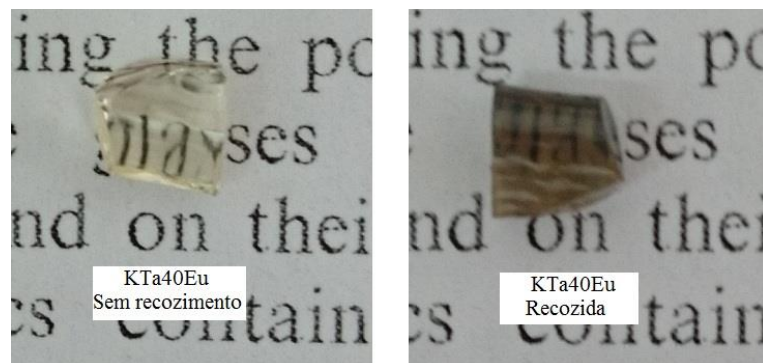
Observa-se que com o aumento da quantidade de Ta o valor do *band gap* diminui - de aproximadamente 4,3 para 2,8 eV -, o que está de acordo com o aspecto visual dos vidros dopados com Eu^{3+} , observados na Figura 25, que adquirem coloração amarelada e até marrom. Essa coloração marrom observada na amostra contendo 40% em mols de Ta ocorre somente na amostra dopada com Eu^{3+} e após recozimento abaixo da T_g . De fato, como pode ser observado na Figura 25, o vidro dopado não recozido é levemente amarelado.

Figura 25 - Imagem dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

Figura 26 - Vidro KTa40Eu antes e após o recozimento.



Fonte: Do autor.

Dois aspectos distintos que ocasionam a coloração das amostras devem ser considerados: o teor de tântalo que influencia o valor de *band gap* e a dopagem com Eu^{3+} em vidros com altas concentrações de tântalo levando, após tratamento térmico, à obtenção de amostra escura. Em relação ao teor de tântalo e, conseqüentemente aumento na temperatura de fusão pode-se considerar que ocorre evaporação de fosfato em temperaturas elevadas (GARDENS, 2007), o que pode ocasionar a formação de defeitos na rede e centros de cor que absorvem no visível, ou ainda que há presença de platina ou ouro nos vidros devido à corrosão do cadinho pelo óxido fundido, como nos vidros teluritos (PIETRO et al., 2015). Também com o aumento do teor de Ta_2O_5 seria possível a presença de concentrações consideráveis de íons de tântalo no estado reduzido (Ta^{4+}), que teriam um elétron para transição d-d e absorveriam radiação na região do visível - estas espécies reduzidas podem

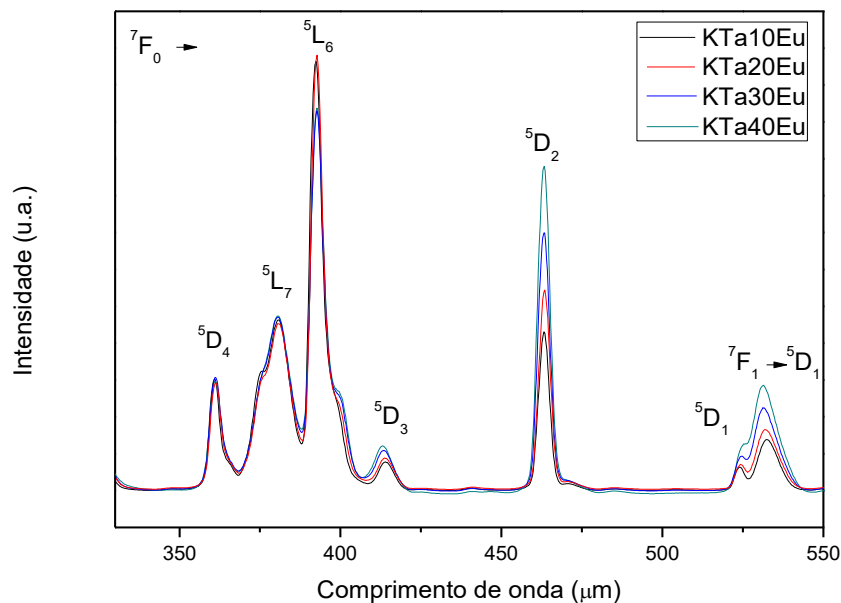
estar presentes nos reagentes de partida ou serem formadas durante a fusão ou recozimento por ação de impurezas redutoras (POIRIER et al., 2005). No que diz respeito a dopagem, a coloração pode ser devido a uma transferência de carga do íon O^{2-} para o Eu^{3+} , que absorve entre 250-300 nm (BARROS et al., 2005).

6.3.3 Espectros de emissão e excitação

Os espectros de luminescência de excitação e emissão foram obtidos para os vidros do sistema $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com 0,3% molar de íon Eu^{3+} , a fim de se avaliar a evolução estrutural destes.

A Figura 27 apresenta o espectro de excitação desses vidros, que varia de $\lambda = 300$ a 550 nm com emissão em 612 nm - referente à transição do nível de energia excitado 5D_2 para outro nível excitado, 7F_2 .

Figura 27 - Espectros de excitação dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+} com emissão em 612 nm.



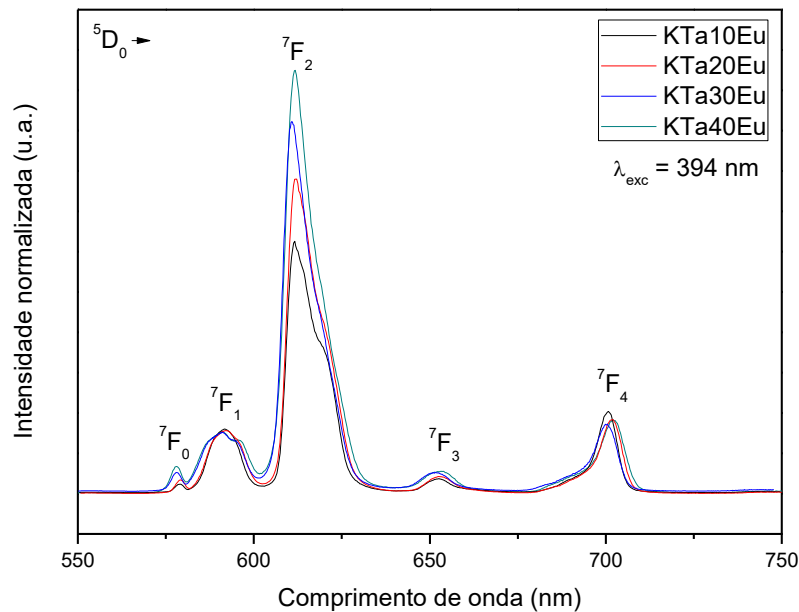
Fonte: Do autor.

Observa-se nos espectros de excitação bandas em diferentes comprimentos de ondas, atribuídos à diferentes transições eletrônicas para emissão em 612 nm, sendo elas: $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ (361 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$ (381 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (394 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_3$ (413 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (464 nm), $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ (524 nm) e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (531 nm) (BINNEMANS, 2015).

O alargamento e mudança de intensidade não-homogêneos, observados nos espectros da Figura 26, indicam que os íons Eu^{3+} ocupam diferentes sítios de simetria com a variação da proporção, em mol, de KPO_3 e Ta_2O_5 (CAIXETA, 2016).

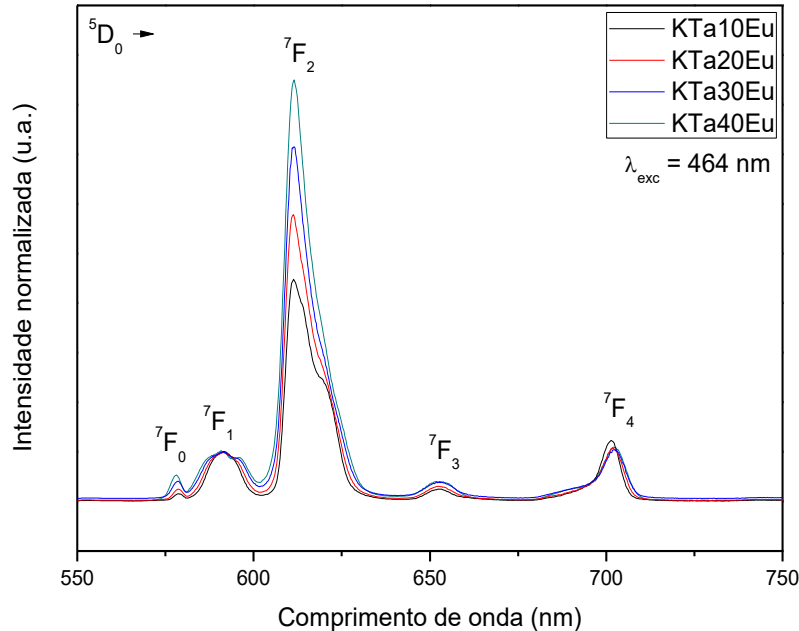
As excitações referentes às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, em 394 e 464 nm, respectivamente, provocam emissões mais intensas na amostra, portanto estes comprimentos de onda foram selecionados para a obtenção dos espectros de emissão. As Figuras 28 e 29 apresentam os espectros nestes comprimentos de onda.

Figura 28 - Espectros de emissão dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} com excitação em 394nm.



Fonte: Do autor.

Figura 29 - Espectros de emissão dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} com excitação em 464nm.



Fonte: Do autor.

Nos espectros de emissão das Figuras 27 e 28 são observadas bandas nos comprimentos de onda de 578, 592, 612, 652 e 701 nm referentes às transições do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_0$, $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$, $^7\text{F}_3$, $^7\text{F}_4$, respectivamente (BINNEMANS, 2015).

Como já mencionado anteriormente, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ é proibida para sítios centro-simétricos, assim a presença da banda relativa à esta transição no espectro indica que o íon Eu^{3+} ocupa sítios não centro-simétricos ou de baixa simetria nestes vidros. O aumento da intensidade dessa banda com o aumento de teor de Ta, sugere diminuição da simetria ao redor do Eu^{3+} .

Além disso, a razão entre as áreas das bandas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, apresentadas na Tabela 6, fornecem informações a respeito da simetria ao redor do íon Eu^{3+} , já que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ é permitida por dipolo magnético e a $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ por dipolo elétrico e é sensível à mudanças no ambiente ao redor do íon. Para a razão entre as bandas, valores menores ou próximos de 1 indicam alta simetria, enquanto valores próximos de 10, baixa simetria (REISFELD; ZIGANSKY; GAFT, 2004).

Tabela 6 - Razão entre as áreas das bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Amostra	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	
	$\lambda_{exc} = 394 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 464 \text{ nm}$
KTa10Eu	4,39	4,89
KTa20Eu	4,99	5,50
KTa30Eu	5,51	6,11
KTa40Eu	5,59	6,45

Fonte: Do autor.

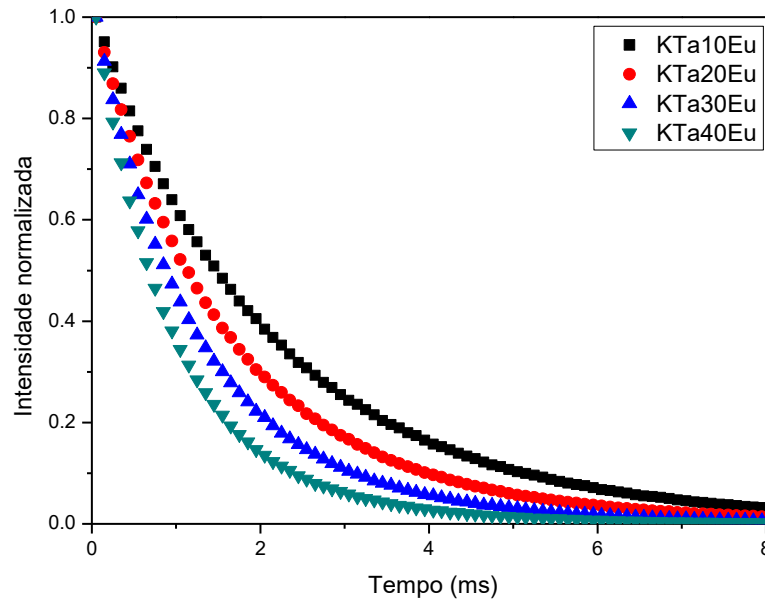
Os valores das razões entre as bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ são, em geral, maiores que 1, apontando baixa simetria, como já observado para vidros por REISFELD; ZIGANSKY; GAFT (2004). Para os dois comprimentos de onda de excitação, os valores das razões das bandas aumentam com o aumento no teor de Ta_2O_5 , indicando que há diminuição de simetria na primeira esfera de coordenação do íon Eu^{3+} , o que evidencia que há variação no ambiente químico ao redor do Eu^{3+} com a incorporação de Ta.

Observa-se ainda pela Tabela 6 que os valores das razões entre as bandas para excitação em 394 nm são menores do que para 464 nm, indicando que em 394 nm são excitados preferencialmente íons Eu^{3+} em sítios de simetria mais alta do que aqueles excitados em 464 nm (CAIXETA, 2016).

6.3.4 Tempo de vida e índice de refração

O decaimento radiativo dos elétrons do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} e o tempo para que isto ocorra (tempo de vida) podem ser detectados após cessada a fonte de excitação. A Figura 30 apresenta as curvas de decaimento de luminescência em função do tempo para os vidros do sistema dopados com európio, com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm.

Figura 30 - Curvas de decaimento radiativo em função do tempo dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

Os tempos de vida podem ser determinados de duas maneiras a partir das curvas de decaimento radiativo. Uma delas é o tempo de vida médio, $\tau_{1/e}$, relativo ao tempo em que a intensidade decai de 1 para $1/e$, ou seja, tempo para que a população de elétrons do estado excitado decaia para 37% da população inicial. A outra maneira é a partir do ajuste da curva de decaimento com uma função exponencial de primeira ordem, como a da Equação 10, possível se os centros emissores (íon európio) estiverem em um mesmo ambiente químico na amostra, ou em ambientes muito próximos de um tipo.

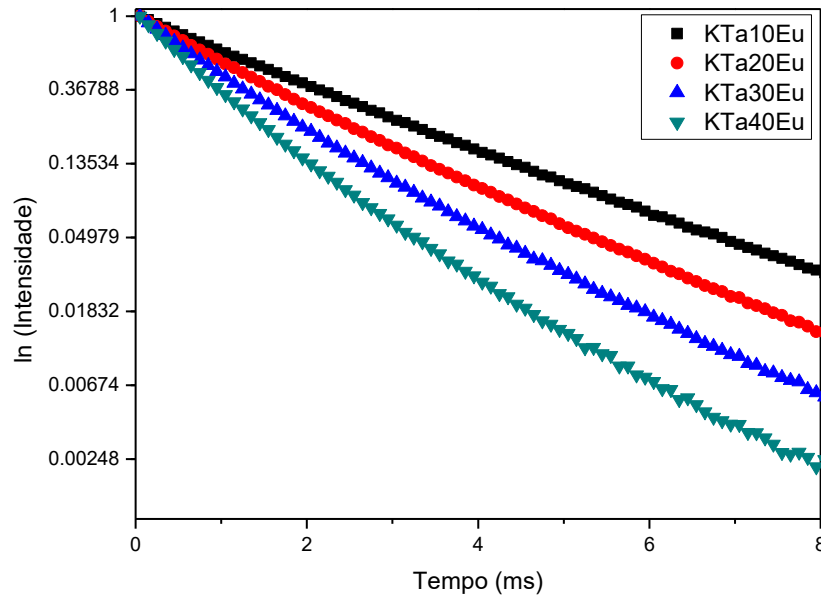
$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (10)$$

Em que I representa a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo 0 e τ o tempo de vida. Aplicando a função logarítmica na Equação 10, tem-se a Equação 11:

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau}t \quad (11)$$

Dessa forma, para a curva de decaimento poder ser ajustada à uma exponencial de primeira ordem, a representação gráfica de $\ln I$ em função do tempo deve apresentar um comportamento linear com inclinação da reta igual a $-1/\tau$. Tal fato é observado na Figura 31.

Figura 31 - Variação do logaritmo neperiano da intensidade em função do tempo para os vidros KPO₃- Ta₂O₅ com Eu³⁺.



Fonte: Do autor.

Os valores de tempo de vida do estado excitado ⁵D₀, obtidos para emissão em 612 nm com excitação em 394 nm, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Tempos de vida dos vidros KPO₃-Ta₂O₅ dopados com Eu³⁺.

Amostra	Tempo de vida médio $\tau_{1/e}$ (ms)	Tempo de vida Exp. de 1 ^a ordem (ms)
KTa10Eu	2,15	2,07
KTa20Eu	1,64	1,60
KTa30Eu	1,25	1,24
KTa40Eu	0,99	0,96

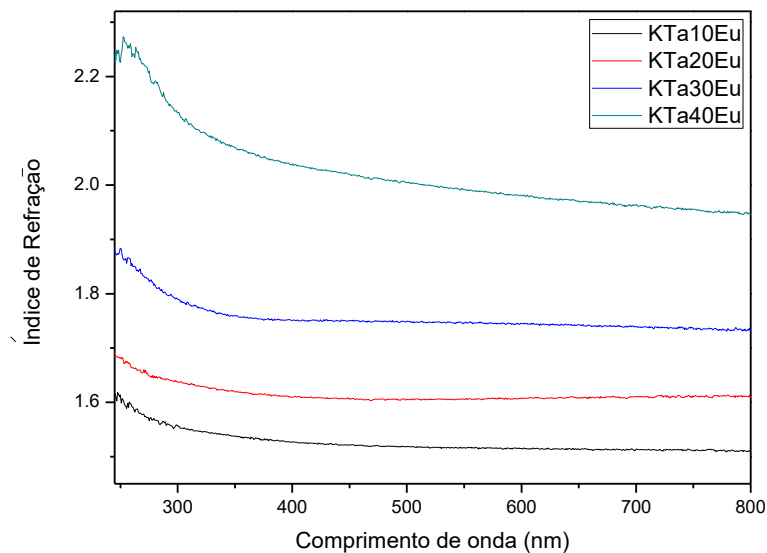
Fonte: Do autor.

A proximidade dos valores dos tempos de vida determinados por duas maneiras diferentes, o comportamento linear das amostras em função do tempo, observado na Figura 30, bem como os valores do coeficiente R² igual a 0,999, permitiram prever que as curvas de decaimento podem ser ajustadas à uma exponencial de primeira ordem, sugerindo que os íons Eu³⁺ ocupam sítios muito próximos de um tipo de simetria na matriz vítrea de cada amostra estudada.

Ainda na Tabela 7 observa-se que para as diferentes amostras, com o aumento no teor de Ta_2O_5 , os valores de tempos de vida decrescem, tanto $\tau_{1/e}$, quanto tempo de vida por ajuste à exponencial de 1ª ordem.

O tempo de decaimento é inversamente proporcional ao índice de refração, ou seja, o tempo de vida diminui com o aumento do índice de refração - conforme Equações 12 e 16 apresentadas a seguir - (ZHU et al., 2012). Os índices de refração dos vidros dopados com Eu^{3+} em função do comprimento de onda foram determinados pela técnica de elipsometria espectroscópica e as curvas de dispersão são apresentadas na Figura 32.

Figura 32 - Curvas de dispersão dos vidros $KPO_3-Ta_2O_5$ dopados com Eu^{3+} .



Fonte: Do autor.

Como pode ser observado na Figura 32, assim como nos vidros não dopados, os valores dos índices de refração aumentam com o aumento do teor de Ta_2O_5 , o que é condizente com a diminuição no tempo de vida, e indica que o ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} torna-se mais rico em Ta.

6.3.5 Eficiência quântica

Devido ao caráter de dipolo magnético da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} , pode-se utilizar o espectro de emissão deste íon para o cálculo dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω), que representam a variação do ambiente químico ao redor do íon. Além disso,

como a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não depende do campo ligante, a probabilidade desta transição pode ser utilizada como referência para o cálculo da probabilidade de outras transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (A_{0J}) e da eficiência quântica de emissão (q).

A probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do Eu^{3+} (A_{01}) pode ser dada pela Equação 12.

$$A_{01v\u00e1cuo} = A_{01}n^3 \quad (12)$$

Em que n corresponde ao índice de refração e $A_{01v\u00e1cuo} = 14,65 \text{ s}^{-1}$.

A intensidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (I_{0J}) depende da probabilidade de transição e da população do estado emissor 5D_0 ($N({}^5D_0)$) e é diretamente proporcional à área das bandas (S_{0J}), conforme a Equação 13.

$$I_{0J} = h c \bar{\nu} A_{0J} N({}^5D_0) \equiv S_{0J} \quad (13)$$

Em que h corresponde à constante de Plank, c à velocidade da luz no vácuo e $\bar{\nu}$ ao baricentro da transição, em cm^{-1} .

A probabilidade total das transições (A_T) a partir no nível 5D_0 para o íon Eu^{3+} pode ser dada pela Equação 14.

$$A_T = \sum_{J=0}^6 A_{0J} = \frac{A_{01} h c \bar{\nu}_{01}}{S_{01}} \times \sum_{J=0}^6 \frac{S_{0J}}{h c \bar{\nu}_{0J}} \quad (14)$$

Como as probabilidades de transição podem ser calculadas a partir da A_{01} , tem-se na Equação 15 uma relação para o cálculo de A_{0J} .

$$\frac{\bar{\nu}_{0J} A_{0J}}{\bar{\nu}_{01} A_{01}} = \frac{S_{0J}}{S_{01}} \quad (15)$$

Para o cálculo da probabilidade total das transições, considera-se as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ com $J = 1, 2$ e 4 . Assim, A_T , que é inversamente proporcional ao tempo de vida radiativo (τ_{rad}), pode ser dado pela Equação 16.

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (16)$$

A eficiência quântica pode então ser calculada pela razão entre o tempo de vida teórico (τ_{rad}) e o tempo de vida experimental (τ_{exp}), que corresponde ao tempo de vida médio ($\tau_{1/e}$) obtido experimentalmente, como na Equação 17.

$$q = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (17)$$

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Eu^{3+} podem ser obtidos pela Equação 18.

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3h}{64\pi^4 e^2 v^3} \frac{9}{n(n^2+2)^2} \frac{1}{|\langle {}^5D_0 \| U^{(\lambda)} \| {}^7F_J \rangle|^2} A_{0J} \quad (18)$$

Em que $\lambda=J=2$ e 4 , e para esses valores de J , o termo da matriz reduzida é $0,0032$ e $0,0023$, respectivamente (CARLOS et al., 2009; PEREIRA, 2016).

Assim, a partir dessas equações, do espectro de emissão com excitação em 394 nm e índice de refração, determinou-se os valores de probabilidade das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1, 2$ e 4), tempos de vida radiativo e eficiência quântica de emissão. Esses valores são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Valores de probabilidades de transição, tempos de vida radiativo e experimental, eficiências quânticas dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} .

Amostra	$A_{01}(\text{s}^{-1})$	$A_{02}(\text{s}^{-1})$	$A_{04}(\text{s}^{-1})$	$\tau_{rad}(\text{ms})$	$\tau_{exp}(\text{ms})$	q (%)
KTa10Eu	53	243	66	2,75	2,15	77
KTa20Eu	63	326	72	2,16	1,64	74
KTa30Eu	80	461	87	1,59	1,25	77
KTa40Eu	116	687	130	1,07	0,99	91

Fonte: Do autor.

A eficiência quântica de emissão do íon Eu^{3+} nos vidros aumentou com o aumento do teor de Ta_2O_5 , no geral. Esse resultado indica que há diminuição da energia de fônons do ambiente químico ao redor do íon terra rara com o aumento de Ta na rede, como observado no espectro na região do IV, que ocasiona um aumento da luminescência deste íon.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt também foram calculados utilizando-se as equações apresentadas e a partir do espectro de emissão do Eu^{3+} com comprimento de onda de excitação de 394 nm e índice de refração, e são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt dos vidros $\text{KPO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ dopados com Eu^{3+} .

Amostra	$\Omega_2(10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_4(10^{-20}\text{cm}^2)$
KTa10Eu	7,80	4,23
KTa20Eu	8,80	3,90
KTa30Eu	9,50	3,61
KTa40Eu	9,13	3,47

Fotne: Do autor.

O parâmetro de intensidade Ω_2 permite informações sobre a covalência da ligação entre o íon terra rara e a rede, e sobre a simetria local (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998). Como nestes vidros há um aumento nos valores de Ω_2 com o aumento do teor de Ta_2O_5 , sugere-se que há maior covalência na ligação entre íon Eu^{3+} e a rede vítrea e menor simetria ao redor do íon. O parâmetro Ω_4 , por sua vez, está relacionado com a densidade de empacotamento dos átomos ao redor do íon terra rara (DANTAS et al., 2011), assim a diminuição dos valores de Ω_4 nos vidros indica diminuição na rigidez do ambiente químico ao redor do Eu^{3+} com o aumento do teor de Ta_2O_5 .

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados vidros no sistema $MPO_3-Ta_2O_5$, com $M = Na, K, Rb$, e o alcalino potássio apresentou menor temperatura de fusão, sendo então escolhido para a continuidade do trabalho.

Dessa forma, foram sintetizados vidros no sistema binário $KPO_3-Ta_2O_5$, obtendo-se vidros com até 40% molar de Ta_2O_5 , e foram obtidos vidros dessa mesma composição, porém dopados com íon Eu^{3+} .

As análises térmicas (DSC) e estruturais (FTIR e Raman) permitiram avaliar a evolução estrutural dos vidros com o aumento do teor de Ta_2O_5 . Verificou-se que há inserção de íons Ta na rede, atuando como intermediário, que a conectividade da rede aumenta devido à presença de unidades de TaO_6 com maiores números de coordenação que o fosfato e que há ligações do tipo P-O-Ta. Em maiores concentrações, há indícios de formação de regiões amorfas ricas em óxido de tântalo, as quais podem atuar como núcleos de cristalização de acordo com a diminuição da estabilidade térmica frente à devitrificação nas amostras mais concentradas.

As análises espectroscópicas na região UV-Vis e IV mostraram que para amostras com maiores teor de Ta_2O_5 a absorção devido a fronteira multifônon ocorre em comprimentos de onda maiores no infravermelho, e o *band gap* diminui, indicando que há um aumento no número de orbitais moleculares do material com inserção de Ta.

O íon Eu^{3+} foi utilizado como sonda estrutural nos vidros e, pelos espectros de luminescência, observou-se que a simetria do sítio ocupado pelo íon diminui com o aumento de Ta_2O_5 , indicando que a incorporação de Ta modifica o ambiente ao redor do Eu^{3+} . O tempo de vida das amostras diminui e o índice de refração do meio aumenta com o aumento de Ta_2O_5 , indicando que o íon Eu^{3+} tende a ocupar regiões mais ricas em Ta. A eficiência quântica de emissão também é maior para vidros mais ricos em Ta.

O aumento da quantidade de Ta inserido na rede vítrea provoca aumento na transparência da região do infravermelho e no índice de refração dos vidros, conferindo à eles potenciais aplicações ópticas.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-KADER, A.; HIGAZY, A. A.; ELKHOLY, M. M. Compositional dependence of infrared absorption spectra studies for $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ and $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Eletronics**, v. 2, p.157-163, 1991.
- ABELSON, P. H. Glass fiber communication. **Science**, v. 220, n.9546, 1983.
- AGGARWAL, I. D.; LU, G. **Fluoride glass fiber optics**. San Diego: Academic Press Limited, 1991.
- AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro. São Paulo, 2000.
- ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, p. 13-24, 2001.
- ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades**. 1994. 140 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 1994.
- ARAÚJO, E. B. Vidro: Uma breve história, técnicas de caracterização e aplicações na tecnologia. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 19, p. 325-329, 1997.
- AQUINO, F. T. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de óxido de nióbio para aplicação em fotônica**. 2013. 208f. Tese (Doutorado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2013.
- BAHAT, D.; CHU, G. P. K. High-temperature glass-ceramics of the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ system and molybdenum metal composites. **Journal of Materials Science**, v.14, p. 2637-2641, 1979.
- BARROS, B. et al. Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} . **Cerâmica**, v. 51, p. 63-69, 2005.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent material**, Berlin: Springer, 1994.
- BOETTI, N. G. et al. Highly doped phosphate glass fibers for compact lasers and amplifiers: a review. **Applied Science**, v. 7, p. 1-18, 2017.
- BUENO, L. A. et al. Structural and spectroscopic study of oxyfluoride glasses and glass-ceramics using europium ion as a structural probe. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, p. 1-7, 2008.

CAIXETA, F. J. **Desenvolvimento de materiais nanoestruturados à base de SiO₂-Nb₂O₅ preparados por uma nova rota sol-gel com aplicações em fotônica**. 2016. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2016.

CARLOS, L. D. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, v. 21, p. 509-534, 2009.

CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 221f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2003.

CHOWDARI, B. V. R.; RADHAKRISHNAN, K. Ionic conductivity studies of the vitreous Li₂O:P₂O₅:Ta₂O₅ System. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 108, p. 323-332, 1989.

COLQUHOUN, R.; TANNER, K. E. Mechanical behaviour of degradable phosphate glass fibers and composites - a review, **Biomedical Materials**, v. 11, p. 1-18, 2016.

CORBELLA, C. et al. Influence of the porosity of RF sputtered Ta₂O₅ thin films on their optical properties for electrochromic applications. **Solid State Ionics**, v. 165, p. 15-22, 2003.

CORDEIRO, L. et al. Thermal and structural properties of tantalum alkali-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 402, p. 44-48, 2014.

CORNING. **How It Works: Vapor Deposition**. Disponível em: <<https://www.corning.com/worldwide/en/innovation/the-glass-age/science-of-glass/how-it-works-vapor-deposition.html>>. Acesso em: 17 abr. 2018.

DANTAS, N. O. et al. Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of SiO₂-B₂O₃-PbO glass doped with Nd₂O₃. **Journal of Luminescence**, v. 131, p. 1029-1036, 2011.

DONALD, I. W. Preparation, properties and chemistry of glass and glass-ceramic to metal seals and coating. **Journal of Material Science**, v. 28, p. 2841-2846, 1993.

DOREMUS, R. H. **Glass Science**, 2 ed., New York: John Wiley & Sons, 1994.

EFIMOV, A. M. IR fundamental spectra and structure of pyrophosphate glasses along the 2ZnO.P₂O₅-2Me₂O.P₂O₅ join (Me being Na and Li). **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, p. 209-226, 1997.

FARHEEN et al. Europium doped TiO₂: an efficient photoanode material for dye sensitized solar cell. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-7, 2017.

FERRARI, J. L. et al. Structural and spectroscopic properties of luminescent Er³⁺-doped SiO₂-Ta₂O₅ nanocomposites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 1230-1237, 2011.

FERRARI, J. L. et al. Color tunability of intense upconversion emission from Er³⁺-Yb³⁺ co-doped SiO₂-Ta₂O₅ glass ceramic planar waveguides. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 9901–9908, 2012.

FUJIWARA, H. **Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications**. England: John Wiley & Sons Ltd, 2007.

GARDENS, O. G. **Trends in Optical Materials Research**. New York: Nova Science Publiisher Inc., 2007.

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopy ellipsometry. **Química Nova**, v. 25, p. 794-800, 2002.

GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth**. Elsevier Science, 1998. v. 25

HAINES, P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. **Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry**, M.E. Brown, 1998. v. 1, chapter 5.

HINRICHS, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INORGANIC STRUCTURAL DATABASE (ICSD). Disponível em: <<http://www.crystallography.net>>. Acesso em: 16 jun. 2018.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria Análise Térmica Diferencial Calorimetria Exploratória Diferencial**. Giz Editorial, 2004.

JOSEPH, C.; BOURSON, P.; FONTANA, M. D. Amorphous to crystalline transformation in Ta₂O₅ studied by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, p. 1146-1150, 2012.

KAUR, G. et al. Review and the state of the art: Sol-gel and melt quenched bioactive glass for tissue engineering. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 104B, p. 1248-1275, 2015.

KEISER, G. **Comunicações por fibras ópticas**. 4 ed. Porto Alegre: McGraw-Hill Education, 2014.

LARRY, L. H.; WEST, J. K. The Sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, p. 33-72, 1990.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5 ed. São Paulo: Blucher, 1999.

LI, W. et al. Watt-level Yb-doped silica glass fiber laser with a core made by sol-gel method. **Chinese Optics Letters**, v. 11, p. 1-3, 2013.

LIN, J.; BROWN, C. W. Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing. **Analytical Chemistry**, v. 16, p. 200-111, 1997.

LIMA, K. O. **Estudos estruturais e espectroscópicos de materiais vitrocerâmicos à base de SiO₂-Ta₂O₅ dopados com Er³⁺ luminescentes nas regiões do visível e infravermelho próximo**. 2012. 149f. Dissertação (Mestrado em Química) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, USP, Ribeirão Preto, 2012.

LOONG, C. K.; OZAWA, M. The role of rare earth dopants in nanophase zirconia catalysts for automotive emission control, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 303, p. 60-65, 2000.

MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 227f. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, 2011.

MANZANI, D. et al. Highly nonlinear Pb₂P₂O₇-Nb₂O₅ glasses for optical fiber production. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 443, p. 82-90, 2016.

MARCONDES, L. M. et al. High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties. **Journal of American Ceramic Society**, v. 101, p. 220-230, 2017.

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

MSPC, **Informações Técnicas**. Tântalo - Ta. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_073.shtml>. Acessoem: 07 dez. 2017.

MUKHERJEE, P.; VARMA, K. Crystallization and Physical Properties of LiTaO₃ in a Reactive Glass Matrix (LiBO₂-Ta₂O₅). **Ferroelectrics**, v. 306, p. 129-143, 2004.

MURUGAN, G. S.; YASUTAKE, O. Structural and physical properties of a novel TeO₂-BaO-SrO-Ta₂O₅ glass system for photonic device applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 364-371, 2005.

NALIN, M. et al. Materiais vítreos e luz: Parte I. **Química Nova**, v. 39, p. 328-339, 2016.

NELSON, B. N.; EXARHOS, G. J. Vibrational spectroscopy of cation site interactions in phosphate glasses. **Journal of Chemical Physics**. v. 71, p. 2739-2747, 1979.

OLIVEIRA, T. R. et al. Near-Infrared Kerr nonlinearity of Pb(PO₃)₂-WO₃ glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 108, p. 103523-1 - 103523-5, 2010.

PAI, Y. H. et al. Preparation and optical properties of Ta₂O₅-x thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, p. 524-527, 2008.

PEREIRA, C. **Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica**. 2016. 172 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2016.

PIETRO, G. M. **Síntese e caracterização de vidros germanatos contendo óxido de tântalo para dispositivos luminescentes**. 2014. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL, Alfenas, 2014.

PIETRO, G. M. et al. Thermal, structural, and crystallization properties of new tantalum alkali-germanate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 2086–2093, 2015.

POIRIER, G. et al. New tungstate fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 293-298, 2005.

POLLNAU, M. Rare-earth-ion-doped waveguide lasers on a silicon chip, **Proceedings of SPIE**, v. 9359, p. 1-8, 2015.

POULAIN, Michel.; POULAIN, Marcel; LUCAS, J. Verres fluores au tetrafluore de zirconium propriétés optiques d'un verre dope au Nd^{3+} . **Materials Research Bulletin**, v. 10, p. 243-246, 1975.

REISFELD, R.; ZIGANSKY, E.; GAFT, M. Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals. **Molecular Physics**, v. 102, p. 1319-1330, 2004.

RUSSO, U. et al. Mössbauer and optical spectroscopy of phosphoniobate and phosphotantalate glasses doped with iron. **Philosophical Magazine**, v. 81, p. 313-320, 2007.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia raman e no infravermelho**. 2 ed. Araraquara: Editora UNESP, 2008.

SCHONBERGER, H. D. H. et al. Characterization and sintering of a porous glass-ceramic in the system $Na_2O-B_2O_3-Ta_2O_5$. **Journal of Materials Science**, v. 26, p. 6542-6546, 1991.

SENE, F. F. **Síntese e Caracterização de vidros niobofosfato de bário e potássio para aplicações como matriz hospedeira de íons de terras-raras**. 2002. 111 f. Tese (Doutorado em Ciências) – IPEN, Autarquia Associada a Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SHIRYAEV, V. S.; CHURBANOV, M. F. Preparation of high-purity chalcogenide glasses. In: **Chalcogenide glasses: Preparation, properties and applications**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. cap. 1, p. 3-32.

SILMEN, F. B. et al. Investigation of the local environment of Eu^{3+} in a silicophosphate glass using site-selective spectroscopy and Molecular Dynamics simulations. **Optical Materials**, v. 64, p. 479-488, 2017.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. Tradução da 9 ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SNOEKS, E.; KIK, P. G.; POLMAN, A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. **Optical Materials**, v. 5, p. 159-167, 1996.

STRANFORD, G. T.; CONDRATE, R. A.; CORNILSEN, B. C. The Raman Spectrum of α -Zinc Pyrophosphate. **Journal of Molecular Structure**. v. 73, p. 231-234, 1981.

STANWORTH, J. E. Oxide Glass Formation from the Melt. **Journal of The American Ceramic Society**. v. 54, p. 61-63, 1971.

STEPHENSON, N. C., ROTH, R. S. Structural systematics in the binary system Ta₂O₅-WO₃.V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. **Acta Crystallographica**. v. B27, p. 1037- 1044, Jun, 1971.

SUN, B. K-H. Fundamental Condition of Glass Formation. **Journal of The American Ceramic Society**. v. 30, p. 277-281, 1947.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**. New York: Springer Science+Business Media, 1998.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica status solidi b**, v. 15, p. 627-637, 1966.

TKÁČ, V. et al. The rare-earth based single-ion magnet CsNd(MoO₄)₂, **Acta Physica Polonica A**, v. 126, p. 1-2, 2014.

WACHS, I. E. et al. Molecular structure and reactivity of the Group V metal oxides. **Catalysis Today**, v. 78, p. 13-24, 2003.

WAESCHE, R.; BRÜCKNER, R. Tg, UV-Transparency and mixed oxide effect of ultrapure ternary alkaline earth-metaphosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 107, p. 309-315, 1989.

WETHERALL, K. M. et al. The atomic structure of niobium and tantalum containing borophosphate glasses. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 1- 11, 2009.

WOLSKA, E. et al. Rare earth activated ZnO nanoparticles as biomarkers, **Optical Materials**, v. 36, p. 1655-1659, 2014.

YOUNG, L. The determination of the thickness, dielectric constant, and other properties of anodic oxide films on tantalum from the interference colours. **Proceedings of the Royal Society of London A**. v. 244, p. 41-53, 1958.

YU, X. et al. Ta-O-C chemical bond enhancing charge separation between Ta⁴⁺ doped Ta₂O₅ quantum dots and cotton-like g-C₃N₄. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 205, p. 271-280, 2017.

ZANOTTO, E. D. Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 A.C. a 2000 D.C. **Engenharia de Materiais**, v.1, 1989.

ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 490-495, 2017.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the Vitreous State**. Cambridge University: Cambridge, 1991.

ZHOU, Y. et al. Application of europium(III) chelates-bonded silica nanoparticle in time-resolved immunofluorometric detection assay for human thyroid stimulating hormone. **Analytica Chimica Acta**, v. 722, p. 95-99, 2012.

ZHU, Y. et al. Highly modified spontaneous emissions in $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ inverse opal and refractive index sensing application. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 1-4, 2012.