

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

LUÍS FELIPE NASCIMENTO GUEDES

**INFLUÊNCIA DOS ÍONS ALCALINOS NOS COMPORTAMENTOS TÉRMICO E
ÓPTICO DE VIDROS GERMANATOS DE NIÓBIO**

ALFENAS/MG

2019

LUÍS FELIPE NASCIMENTO GUEDES

INFLUÊNCIA DOS ÍONS ALCALINOS NOS COMPORTAMENTOS TÉRMICO E
ÓPTICO DE VIDROS GERMANATOS DE NIÓBIO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica, pelo programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Coorientadora: Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi

ALFENAS/MG

2019

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

G924i Guedes, Luís Felipe Nascimento.
Influência dos íons alcalinos nos comportamentos térmico e óptico
de vidros germanatos de nióbio / Luís Felipe Nascimento Guedes. --
Alfenas/MG, 2019.
72 f. –

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de
Alfenas, Alfenas, 2019.
Bibliografia.

1. Vidro. 2. Nióbio. 3. Germânio. 4. Luminescência. 5. Metais
alcalinos. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD – 546

Ficha Catalográfica elaborada por Thais Aparecida de Lima
Bibliotecária-Documentalista CRB6/3032

LUIS FELIPE NASCIMENTO GUEDES

**“INFLUÊNCIA DOS ÍONS ALCALINOS NAS PROPRIEDADES
TÉRMICAS E NOS MECANISMOS DE CRISTALIZAÇÃO DE
VIDROS GERMANATOS DE NIÓBIO”**

A Banca examinadora,
abaixo assinada, aprova a
Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para a obtenção do título de
Mestre em Química pela
Universidade Federal de
Alfenas. Área de
concentração: Química-
Inorgânica

Aprovado em: 28/06/19

Prof. Dr. Gael Yves Poirier

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Profa. Dra. Camila Pereira

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: _____

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein Gunnewiek

Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: _____

“Sometimes science is more art than science, Morty. Lot of people don’t get that.”

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por permitir que este trabalho fosse concluído.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Gael Yves Poirier pela oportunidade de trabalhar neste projeto, o apoio fornecido e todo o conhecimento transmitido.

Agradeço à minha co-orientadora Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi pelo apoio durante este trabalho.

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

Aos membros do grupo de pesquisa de vidros e vitrocerâmicas Cristiano Ramos, Gislene Batista, Laís Rodrigues, Natã Pereira, Renato Evangelista, Sérgio Maéstri, Prof^ª. Dr^ª. Fábica Castro Cassanjes. Gostaria de agradecer em especial à Bianca Paula de Sousa e Lia Mara Marcondes, pela paciência, disposição, medidas realizadas e ensinamentos transmitidos, sou muito grato a vocês todos.

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 Cintia Almeida Simosono do Laboratório de Cristalografia da Unifal-MG, campus Alfenas, pelas análises de DRX realizadas.

Agradeço a Caroline Moraes pelas medidas realizadas na UNESP.

Sou imensamente grato à Professora Rogéria Rocha Gonçalves, do Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nano Estruturados, da USP-Ribeirão Preto pelas medidas de luminescência e índice de refração, e aos discentes Fernanda Hediger Borges e Mateus Grecco Manfré, meu eterno obrigado por todo o auxílio nas medidas.

Aos membros da banca de qualificação Profa. Dra. Camila Pereira e Prof. Dr. Rodolfo, obrigado pelas dicas e correções.

Aos técnicos e funcionários da Unifal por todo suporte oferecido, em especial à Marcela Souza, que sempre esteve disposta a ajudar em todos os momentos importantes desta caminhada em que foi necessária, muito obrigado. Gostaria de agradecer também à bibliotecária Thaís Aparecida por toda a ajuda fornecida no processo de finalização deste trabalho.

Aos amigos que fiz durante estes anos longe da família, Gabriel da Costa Jerônimo, Lucas Ferrarezi, Fernanda Neves e Gabriel Pontara, obrigado pelo companheirismo. Gostaria de agradecer especialmente à Mariane Silva por toda a ajuda no trabalho e pela força durante todo o mestrado.

Aos amigos que me ajudaram de alguma forma nos momentos mais difíceis ao longo desta caminhada: Benito Cozzolino, Jonas Alves, Luísa Pureza, Ana Laura Mulkson, Jessica Melo, Tarcísio Maronni, Hugo Zordan, Lucas Maron, Leonardo Zanata e Elivelton Alves, sou imensamente grato.

À minha família, Ivanilde, Marco Aurélio e Urssula, que apesar da distância, me apoiou em todas as escolhas e foi meu pilar todo o tempo.

À minha namorada, Jeannie Marinho, por toda a paciência, amor, companheirismo e apoio durante estes anos difíceis.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Foram preparados e caracterizados novos vidros de composição ternária $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$, na qual $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, onde o óxido de germânio atua como formador vítreo, o óxido de nióbio atua como intermediário e o óxido de metal alcalino atua como modificador de rede. Modificadores são adicionados à mistura devido ao alto ponto de fusão do óxido de nióbio ($T_f = 1512^\circ\text{C}$) e do óxido de germânio ($T_f = 1115^\circ\text{C}$) para a síntese de fusão e resfriamento, para diminuir temperaturas de fusão e viscosidade. As misturas iniciais foram fundidas em cadinho de platina em forno de alta temperatura e resfriados por choque térmico. Foram aplicados tratamentos térmicos nos vidros preparados para estudar as fases precipitadas em cada amostra. Estudos estruturais foram realizados por espectroscopia Raman, análise térmica exploratória (DSC) e difração de raios X (DRX). As caracterizações ópticas foram realizadas por espectroscopia na região do ultra-violeta, visível e infravermelho próximo e espectroscopia FTIR. Foram realizados estudos das propriedades luminescentes de vidros da matriz original dopados com 0,3% molar de Óxido de Európio utilizado como sonda estrutural, além da verificação da influência dos modificadores nas emissões, tempo de vida e eficiência quântica.

Palavras-chave: Vidros. Vitrocerâmicas. Germanato. Nióbio. Alcalinos.

ABSTRACT

New glasses of ternary composition $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$ were prepared and characterized in which $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, where germanium oxide acts as a vitreous former, niobium oxide acts as an intermediate and metal oxide alkaline acts as a network modifier. Modifiers are added due to the high melting point of the niobium oxide ($T_f = 1512^\circ\text{C}$) and germanium oxide ($T_f = 1115^\circ\text{C}$) to decrease the melting point and viscosity. The initial blends were melted in platinum crucible in a high temperature furnace and quenched. Thermal treatments were applied to the glasses prepared for a study on precipitated phases in each sample. Structural studies were analyzed by Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The optical characterizations were performed by spectroscopy in the ultraviolet, visible and near infrared region and FTIR spectroscopy. Studies were carried out on the luminescent properties of glasses of the original matrix doped with 0.3 mol% of Europium Oxide used as a structural probe, as well to analyze the influence of the modifiers on the emissions, lifetime and quantum efficiency.

Keywords: Glass. Glass-ceramics. Germanate. Niobium. Alkali.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vitrais na igreja La Saint-Chapelle, na França.	13
Figura 2 - Processo de formação vítrea	16
Figura 3 - Comparações entre a) Estrutura de um cristal e de um vidro, segundo Zachariasen; b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um vidro de sílica.	17
Figura 4 - Representação dos diferentes tipos de componentes de um sistema vítreo.	18
Figura 5 - Mecanismo de formação de uma vitrocerâmicas a partir do vidro.	21
Figura 6 - Mudança do número de coordenação do Germânio em função da adição de cátion modificador.	22
Figura 7 - Representação da estrutura ortorrômbica do Nb_2O_5	23
Figura 8 - Etapas do processo de luminescência dos átomos de um material: (a) excitação, (b) decaimento não radiativo, (c) decaimento radiativo.	25
Figura 9 - Desdobramentos causados pelas perturbações no Hamiltoniano de campo central, \hat{H}_0	28
Figura 10 - Representação parcial dos níveis de energia e transições eletrônicas do Eu^{3+}	29
Figura 11 - DSC para os vidros $75GeO_2.15Nb_2O_5.10M_2O$; $M = Li, Na, K, Rb, Cs$	41
Figura 12 - DSC para os vidros $75GeO_2.15Nb_2O_5.10M_2O$; $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ e suas respectivas vitrocerâmicas.....	44
Figura 13 - Espalhamento Raman dos vidros $75GeO_2.15Nb_2O_5.10M_2O$; $M = Li, Na, K, Rb, Cs$	46
Figura 14 - Espalhamento Raman das vitrocerâmicas obtidas.	47
Figura 15 - Espalhamento Raman dos vidros dopados com íons Eu^{3+} obtidos.	50
Figura 16 - Análise de DRX dos vidros obtidos.	51
Figura 17 - DRX das vitrocerâmicas obtidas e fases cristalinas atribuídas.	52
Figura 18 - Janela de transparência para as amostras de vidros obtidas.....	56
Figura 19 - Determinação da Energia de banda (band gap) dos vidros.	57
Figura 20 - Espectros de excitação do sistema $74,7GeO_2.15Nb_2O_5.10M_2O.0,3Eu_2O_3$, com $M =$ Li, Na, K, Rb e Cs com emissão em 612 nm.....	59
Figura 21 - Espectros de emissão do sistema $74,7GeO_2.15Nb_2O_5.10M_2O.0,3Eu_2O_3$, com $M =$ Li, Na, K, Rb e Cs com excitação em 393 nm.....	60
Figura 22 - Espectros de emissão do sistema $74,7GeO_2.15Nb_2O_5.10M_2O.0,3Eu_2O_3$, com $M =$ Li, Na, K, Rb e Cs com excitação em 464 nm.....	61
Figura 23 - Curvas de decaimento radiativo em função do tempo do sistema	

	$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com M = Li, Na, K, Rb e Cs.	63
Figura 24 -	Curvas de decaimento radiativo em função do tempo do sistema	
	$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com M = Li, Na, K, Rb e Cs.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados para a fabricação das amostras.	32
Tabela 2 - Composições molares (%) e código das amostras preparadas.	36
Tabela 3 - Informações referentes aos vidros de composição $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$	38
Tabela 4 - Informações referentes aos vidros de composição $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.$ $0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$	40
Tabela 5 - Temperaturas referentes aos eventos observados nos termogramas para as amostras $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$; M = Li, Na, K, Rb, Cs.....	42
Tabela 6 - Informações sobre os tratamentos térmicos realizados e amostras obtidas.....	43
Tabela 7 - Atribuição das bandas observadas no espectro Raman.	47
Tabela 8 - Valores dos índices de refração obtidos para as amostras vítreas a 1538 nm.....	54
Tabela 9 - Valores de índices de refração obtidos para as amostras vítreas dopadas com íons Eu^{3+} a 632,8 nm.	54
Tabela 10 - Valores obtidos de energia para o band gap.....	57
Tabela 11 - Razão entre as áreas das bandas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	62
Tabela 12 - Tempos de vida dos vidros dopados obtidos com excitação em 393 nm e emissão fixada em 612 nm.	65
Tabela 13 - Valores de probabilidades de transição, tempos de vida radiativo e experimental, eficiências quânticas dos vidros dopados com Eu^{3+} obtidos.....	66
Tabela 14 - Valores de probabilidades de transição, tempos de vida radiativo e experimental, eficiências quânticas dos vidros dopados com Eu^{3+} obtidos.....	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 VIDROS	15
2.2 VITROCERÂMICAS	19
2.3 VIDROS GERMANATOS	21
2.4 ÓXIDO DE NIÓBIO.....	23
2.5 LUMINESCÊNCIA.....	24
2.6 TERRAS-RARAS	25
2.6.1 Íons Eu^{3+}	28
3 OBJETIVOS	31
3.1 OBJETIVO GERAL	31
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
4 METODOLOGIA	32
4.1 SÍNTESE DOS VIDROS	32
4.2 ANÁLISE TÉRMICA	33
4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	33
4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	33
4.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL-NIR.....	34
4.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	34
4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	34
4.8 ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	35
4.9 FOTOLUMINESCÊNCIA	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 VIDROS OBTIDOS	36
5.1.1 Sistema $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$, com M = Li, Na, K, Rb e Cs.	37
5.1.2 Sistema $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com M = Li, Na, K, Rb e Cs.	39
5.2 ANÁLISE TÉRMICA	40
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN	45
5.3.1 Sistema $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$, com M = Li, Na, K, Rb e Cs.	45

5.3.2 Sistema $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb e Cs}$.	49
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	51
5.5 ÍNDICES DE REFRAÇÃO	54
5.6 JANELA DE TRANSPARÊNCIA	55
5.6.1 Energia de banda (E_g)	56
5.7 FOTOLUMINESCÊNCIA	58
5.7.1 Tempo de vida	62
5.7.2 Eficiência quântica e parâmetros de Judd-Ofelt	65
6 CONCLUSÕES	69
REFERÊNCIAS	70

1 INTRODUÇÃO

Dentre os materiais mais antigos feitos pelo homem encontra-se o vidro, que desde os primórdios da civilização esteve presente na confecção de ferramentas de corte, estendendo-se para objetos decorativos e ornamentos, como mostrado na figura 1 e posteriormente sendo produzido em escala industrial e sendo aplicado na ciência e tecnologia (ALVES et al., 2001).

Figura 1 - Vitrais na igreja La Saint-Chapelle, na França



Fonte: comshalom.org (2019).

Devido às suas propriedades ópticas, os vidros são materiais de grande interesse tecnológico. Suas aplicações possuem potencial na fotônica, guias de onda e fibras ópticas, amplificadores ópticos, lasers, dentre outros (ALVES et al., 2001; NALIN et al., 2016).

A inserção de óxidos de metais pesados em vidros resulta em maior transparência na região do infravermelho, aumentando a aplicabilidade dos vidros na área de termometria, além de aumentar o índice de refração do material, aumentando potencialmente sua aplicação na fabricação de lasers, filtros ópticos e na preparação de vidros fotossensíveis (NALIN, et. al., 2016).

Elementos terras-raras são inseridos para a observação de fenômenos de luminescência em vidros, dentre eles, o Európio apresenta transições eletrônicas específicas, que permitem a visualização do ambiente químico ao redor dos íons inseridos no vidro. Vidros dopados com európio permitem então, a utilização deste íon como sonda estrutural.

A matriz vítrea proposta no presente trabalho consiste na composição ternária $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O}$, onde $\text{M}=\text{Li, Na, K, Rb, Cs}$, onde serão estudados os efeitos dos óxidos de metais alcalinos adicionados à mistura, verificando suas características térmicas, estruturais e ópticas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VIDROS

Os vidros, ou materiais vítreos, podem ser considerados um dos materiais mais antigos feitos pelo homem, com extrema flexibilidade de produção e aplicação, pois dependendo da necessidade, o material vítreo pode ser manipulado e aplicado de acordo com o uso desejado (ALVES et al., 2001).

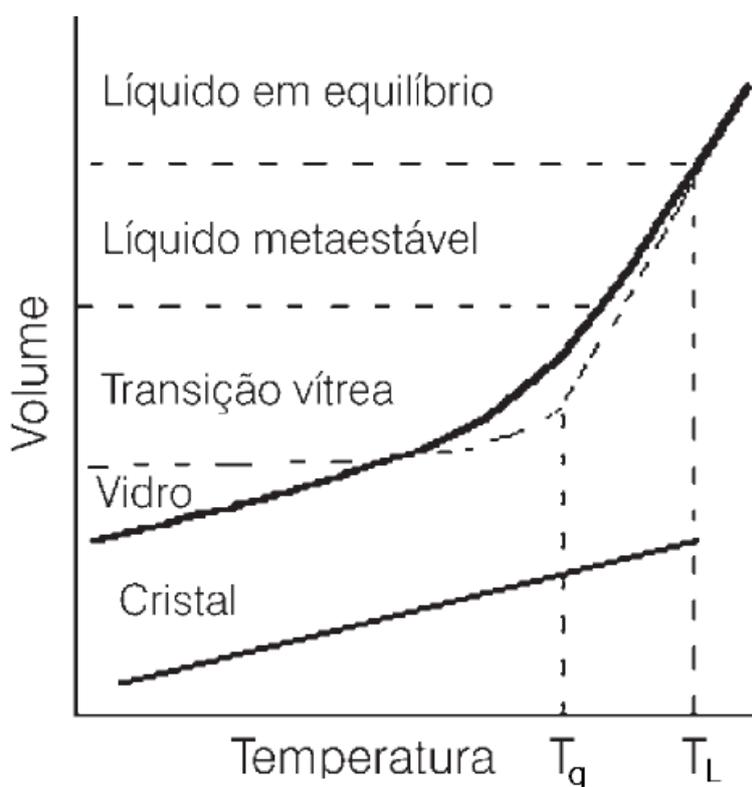
Inicialmente a os vidros eram utilizados principalmente como utensílios para decoração, vasos e joias (ALVES et al., 2001). Porém, nos últimos 30 anos houve um aumento no interesse na aplicação desses materiais em outras áreas, como por exemplo na área de telecomunicações, onde os materiais vítreos são utilizados como fibras óticas (AKERMAN, 2000).

Atualmente:

“Vidro é um sólido, amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico ou orgânico, formando por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea, é um vidro” (ALVES et al., 2001, p. 1).

Esta transição vítrea citada acima confere ao vidro formado algumas mudanças em suas propriedades, como por exemplo, no seu volume e na sua capacidade calorífica. A transição vítrea é apresentada nos gráficos com a sigla T_g . Neste ponto mostra-se que a viscosidade do líquido equivale à rigidez de um sólido, tendo um valor aproximado de 10^{12} Pascal.s, e assim sabe-se que abaixo desta temperatura o comportamento do material apresenta uma desordem, caracterizando um estado vítreo.

Figura 2 - Processo de formação vítrea



Fonte: ALVES (2001)

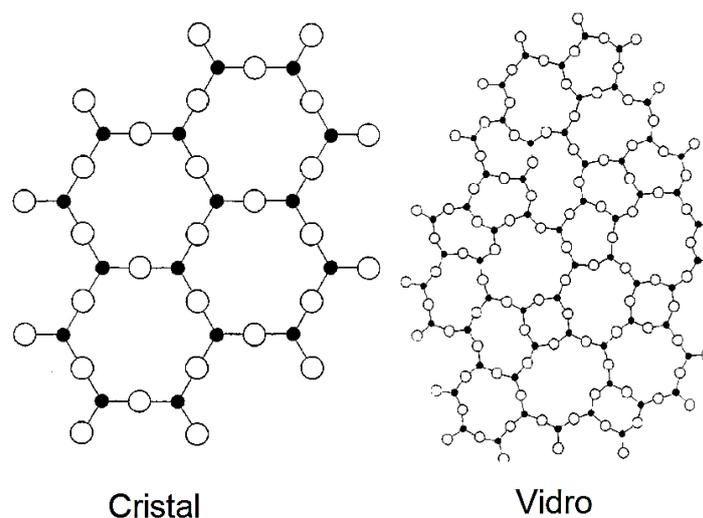
De acordo com a Figura 2, um líquido resfriado pode seguir dois caminhos distintos de acordo com a velocidade do resfriamento. Em um resfriamento lento, ao atingir o ponto de fusão T_L , o líquido se solidifica e passa para a fase sólida com a rede cristalina apropriada da composição e com uma redução considerável no volume. Porém, se o resfriamento é rápido o suficiente, o líquido não se solidifica, e continua a se comportar como um líquido mesmo abaixo de T_L , um líquido super-resfriado. Em uma dada temperatura, a inclinação da curva mostra que há uma variação mais sutil do volume em função da temperatura, indicando assim que mesmo se resfriado o suficiente, o material jamais atingirá um volume igual ou menor em relação ao cristal numa dada temperatura. A temperatura onde ocorre essa inclinação é a temperatura de transição vítrea, T_g . A partir deste ponto o material se comporta como um sólido amorfo, um vidro. De fato, é possível que qualquer material possua a capacidade de formar um vidro, desde que seja submetido à uma taxa de resfriamento adequada para o material, ainda que algumas sejam impraticáveis (ZANOTTO; COUTINHO, 2004).

Acredita-se então que qualquer substância possa formar vidro. Porém, para explicar por que algumas substâncias têm maior facilidade em se apresentarem no estado vítreo do que outras, foram desenvolvidas algumas teorias, dentre elas estão as regras de Zachariassen pela sua Teoria da Rede Aleatória. Estas são (AKERMAN, 2000; ZACHARIASEN, 1932):

- 1) Um átomo de oxigênio não pode se ligar a mais do que dois cátions; se houver mais do que dois cátions ligados, não é possível variar a angulação entre as ligações e promover a rede não ordenada;
- 2) Os cátions devem estar rodeados por três ou quatro átomos de oxigênio;
- 3) Os poliedros formados pelo cátion central rodeado por oxigênios devem compartilhar somente seus vértices, e nunca uma aresta ou face;
- 4) A rede somente pode ser tridimensional se pelo menos três vértices de cada poliedro forem compartilhados com outro poliedro.

Segundo Zachariassen, os vidros possuem estrutura desordenada, o que foi confirmado através de estudos com microscopia eletrônica de alta resolução de sílica sobre filmes de grafeno, como mostrado na figura 3.

Figura 3 - Comparações entre: a) Estrutura de um cristal e de um vidro, segundo Zachariassen; b) Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um vidro de sílica



(b)

Os formadores são substâncias que apresentam propriedades de vitrificação, em que mesmo quando puras possuem a capacidade de formar um sólido não cristalino. É o caso de óxidos de elementos metaloides, como SiO_2 , P_2O_5 , GeO_2 e B_2O_3 , devido à sua capacidade de formar redes tridimensionais covalentes.

Modificadores de rede são elementos que possuem alto caráter iônico, e atuam causando uma descontinuidade na rede covalente. Estes são óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e elementos terras raras.

Intermediários são cátions que, quando puros, não possuem a capacidade de formar vidros e não são iônicos o suficiente para promover a descontinuidade na rede covalente. Porém, quando inseridos na rede covalente, podem aumentar a capacidade de formação vítrea e a dissolução de modificadores, este grupo é composto geralmente por óxidos de metais de transição. Além disso, alguns aditivos podem ser utilizados para conferir coloração específica e agentes de refino que permitem otimizar a homogeneidade do líquido e eliminar impurezas (ALVES et al., 2001).

Nesse trabalho, o GeO_2 é utilizado como formador vítreo, o M_2O (com $\text{M} = \text{Li}, \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$) como modificador de rede e agente fundente (contribui para a diminuição do ponto de fusão da mistura) e o Nb_2O_5 como intermediário de rede.

O método mais comumente utilizado para vidros óxidos é o de fusão-resfriamento. A maior dificuldade ao preparar um vidro por este método é manter a homogeneidade do líquido formado na fusão da mistura, ou seja, é necessária uma taxa de resfriamento adequada para que não ocorra a possibilidade de rearranjo dos átomos da mistura, o que resultaria na formação de uma fase cristalina.

2.2 VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas são definidas como materiais inorgânicos não-metálicos preparados por cristalização controlada por diferentes processos. Eles contêm no mínimo um tipo de fase cristalina e uma fase residual vítrea, onde a fração de fase cristalina no material pode variar de ppm até quase 100% da composição (DEUBENEER et. al., 2018).

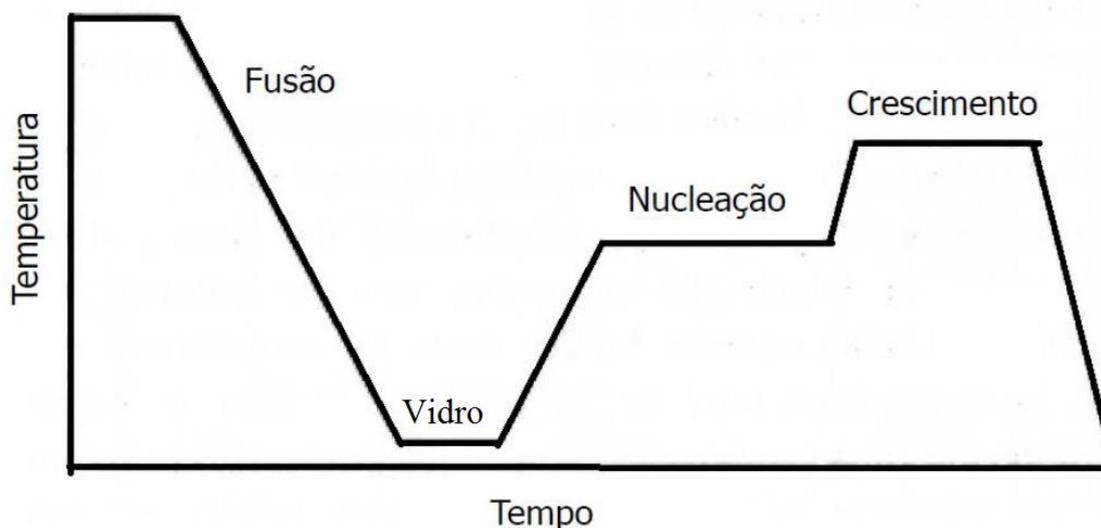
As vitrocerâmicas muitas vezes apresentam características muito diferentes e superiores aos vidros de origem, como uma maior resistência mecânica, baixa condutividade elétrica, estabilidade, durabilidade química, resistência à abrasão e ainda apresenta propriedades óticas que estão diretamente ligadas ao tamanho dos cristalitos formados e da dopagem. Essas

características fazem com que as vitrocerâmicas sejam muito úteis para aplicações onde seja necessário um baixo coeficiente de expansão térmica, como fogões de mesa, ou *cooktop*, e lentes de telescópios, e também em materiais para fotônica, pois muitas apresentam propriedades de óptica não-linear e luminescência. Outras aplicações incluem portas anti-fogo, em odontologia e na medicina (ALVES et al., 2001; EL-BATAL; AZOOZ, 2003).

A metodologia mais empregada na produção de vitrocerâmicas é a devitrificação controlada de um vidro, feita através de tratamentos térmicos, de um ou múltiplos patamares, aplicados a ele (ALVES, 2001).

O resfriamento rápido do líquido formado em altas temperaturas leva à formação do vidro. Em seguida, o vidro é geralmente submetido a um processo de tratamento térmico de dois patamares, permitindo a nucleação de cristais que consiste na formação de centros energéticos com ordem local à nível atômico, seguido do processo de crescimento de cristais em maior temperatura, que consiste na formação e aumento de tamanho de cristalitos a partir dos núcleos formados. Alguns processos de formação de vitrocerâmicas são realizados com um único patamar permitindo nucleação e crescimento. A definição do processo depende da natureza da matriz vítrea, visto que todo vidro apresenta uma curva de velocidade de formação de núcleos com um máximo em uma determinada temperatura assim como uma curva de velocidade de crescimento de cristais com novo máximo em temperatura geralmente maior. Em algumas matrizes vítreas, as duas curvas não apresentam sobreposição, significando que não há nenhuma faixa de temperatura em que os núcleos podem ser formados e crescer. Entretanto, para as matrizes apresentando grande sobreposição entre essas duas curvas, é possível aplicar uma única temperatura para os processos de nucleação e crescimento. A figura 5 representa de maneira simplificada o processo da formação de um vidro seguido da formação de uma vitrocerâmica. (ZIEMATH, 1990).

Figura 5 - Mecanismo de formação de uma vitrocerâmicas a partir do vidro



Fonte: ZIEMATH (1990).

2.3 VIDROS GERMANATOS

Vidros que utilizam o óxido de germânio como formador vítreo tem estrutura semelhante aos vidros de sílica, com unidades tetraédricas de germânio oxigênio, porém pelo maior raio do germânio em relação ao silício, o ângulo de ligação O-Ge-O é menor que o ângulo de formação entre O-Si-O (SHELBY, 2005).

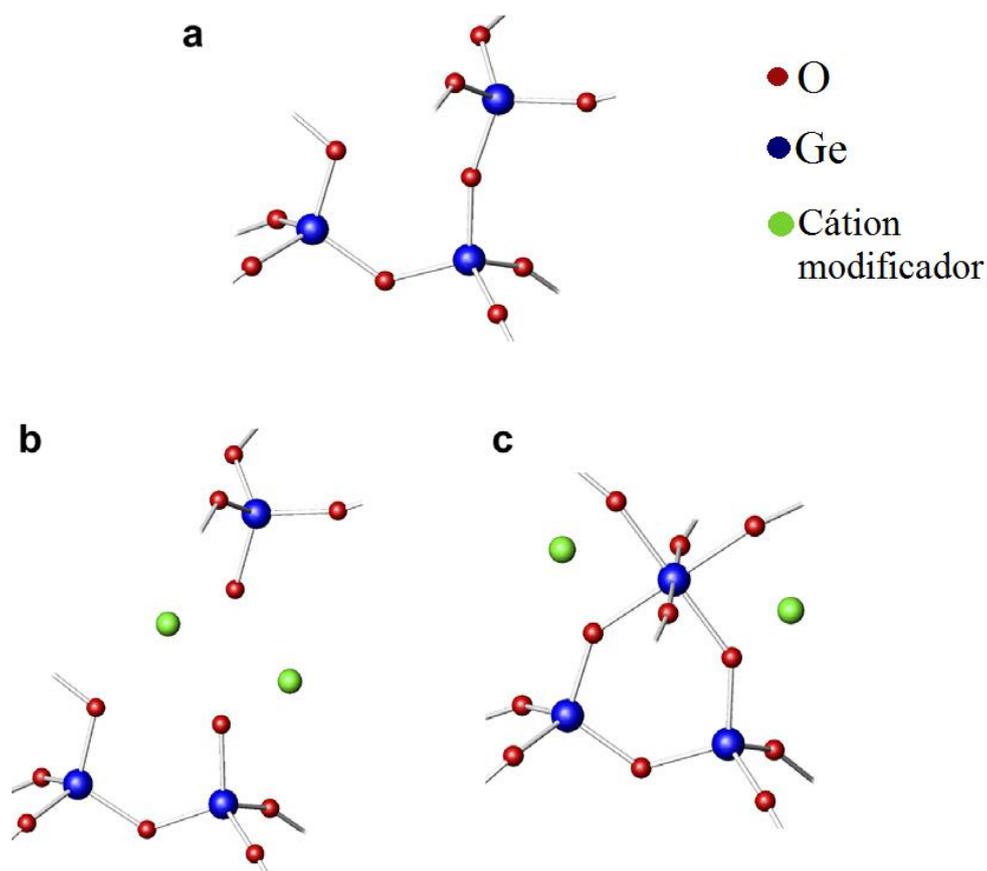
O formador vítreo GeO_2 vem sendo estudado com mais frequência devido algumas propriedades mais vantajosas em relação aos vidros de sílica. Dentre elas destacam-se aplicações em óptica como aplicações em fotônica como maior transparência na região do ultravioleta e infravermelho (DUMBAUGH et al., 1981; LIPPINCOT et al., 1958) e baixa energia de fônons (BECKER et. al., 1999).

A estrutura desses vidros foi estudada com a intenção de determinar o que ocorre com a rede covalente após a adição de modificadores. Estudos indicam que ocorrem uma descontinuidade nas curvas de densidade do vidro, atribuída à formação de GeO_4 tetraédrico quando os modificadores estão presentes com até 0 – 15% (mol); e GeO_6 octaédrico quando os modificadores são maiores que 15% (mol) da composição. Essa modificação estrutural foi chamada de “anomalia do germanato” (EVSTROPIEV et al., 1963; MURTHY et al., 1964) e é

responsável por alterar algumas das propriedades físicas do vidro, como densidade e índice de refração, com um máximo em uma concentração intermediária existente para cada metal (HENDERSON et al., 2010).

A figura 6 representa a mudança do número de coordenação do Germânio a medida que são adicionados óxidos de modificadores de rede. Inicialmente a matriz vítrea é apenas composta por unidades GeO_4 (Figura 6a), com a adição de cátions modificadores ocorre a ruptura das ligações Ge-O-Ge nas unidades tetraédricas de germanato, com a inserção de novos átomos de oxigênio à rede (Figura 6b). Com a adição contínua de modificadores de rede, há a mudança na coordenação do germânio (Figura 6c), onde observa-se átomos de germânio com coordenação 4 (tetraédrico) e 6 (octaédrico).

Figura 6 – Mudança do número de coordenação do Germânio em função da adição de cátion modificador



Fonte: Adaptado de HANNON (2007).

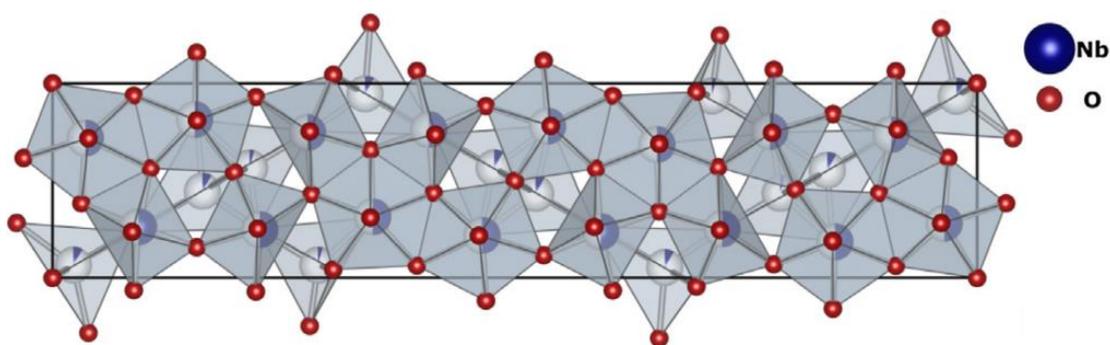
Vidros germanatos possuem valores de viscosidade entre os vidros de sílica e boratos, e com a adição de modificadores na mistura, ocorre uma considerável diminuição nesses valores. As composições contendo em média 17% (mol) M_2O (M = metal alcalino) variam a viscosidade na ordem: $Na > K > Rb > Cs$ (SHELBY, 2005).

2.4 ÓXIDO DE NIÓBIO

O óxido de nióbio, Nb_2O_5 possui algumas propriedades interessantes, como alto índice de refração, alta constante dielétrica e pode apresentar polimorfismo, e dependendo do método de preparo e da temperatura de tratamento térmico, diferentes fases cristalinas de Nb_2O_5 podem ser obtidas (NOWAK et al., 1999).

No geral o óxido de nióbio possui duas fases cristalinas principais: a fase T, ortorrômbica ou fase γ que se cristaliza à $500^\circ C$, representada na figura 7, e a fase H, monoclinica ou fase α que se cristaliza à $1100^\circ C$ (NOWAK; ZIOLEK, 1999).

Figura 7 - Representação da estrutura ortorrômbica do Nb_2O_5



Fonte: NICO (2016).

A introdução do Nb_2O_5 em materiais vítreos dopados com terras-raras para aplicações fotônicas resulta em mudanças nas características da matriz vítrea, como o aumento da solubilidade de íons terras-raras, o que afeta diretamente as propriedades ópticas do material. Outras características de vidros contendo nióbio é a maior transparência na região do visível e

infravermelho próximo, devido a diminuição de bandas referentes à grupos OH^- provenientes de moléculas de água presentes na rede (SENE et al., 2004).

Dentre as aplicações de Nb_2O_5 , pode-se citar a catálise, eletrocromismo e materiais biocompatíveis além das aplicações fotônicas (NOWAK et al., 1999).

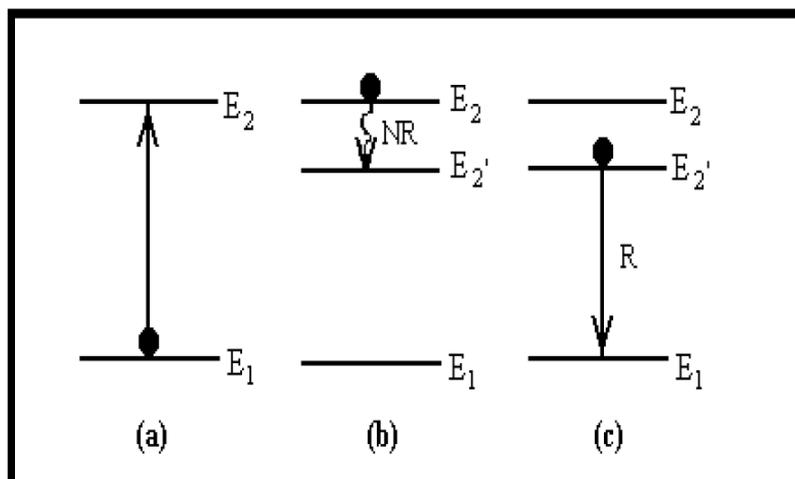
2.5 LUMINESCÊNCIA

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

- Através da radiação térmica, ocasionada pelo aquecimento de um sólido, também conhecida como radiação do corpo negro;
- Pelo fenômeno de luminescência, que é um tipo de radiação não térmica provocada por excitação eletrônica, característica de materiais luminescentes (ISOLANI et al., 2005).

Geralmente a radiação emitida está compreendida na região do visível. Porém a emissão pode ocorrer na região do ultravioleta e no infravermelho, dependendo da fonte de emissão e energia de excitação utilizada (CASSANJES, 2003). Na figura 8 estão representadas as etapas do mecanismo de luminescência, onde primeiramente a radiação é absorvida pelo íon ativador (A), que tem seus elétrons excitados, partindo de um nível fundamental (E1) para um nível excitado (E2). Os elétrons, ao voltar ao seu estado fundamental (E1), os elétrons perdem energia através da emissão de radiação. Porém, no processo de decaimento, podem ocorrer também emissões não radiativas (NR) antes do decaimento radiativo (R), o que diminui a eficiência do processo radiativo, o processo não radiativo envolve produção de energia térmica por meio de vibrações moleculares (CASSANJES, 2003; SILVERSMITH, 2006).

Figura 8 - Etapas do processo de luminescência dos átomos de um material:
 (a) excitação, (b) decaimento não radiativo, (c) decaimento radiativo.



Fonte: CASSANJES (2003).

Quando se tem uma matriz hospedeira e é adicionado um íon ativador, espera-se que aconteça o processo de emissão. Este íon ativador pode absorver radiação de excitação e seus elétrons podem ser promovidos para níveis de energia superiores, e no processo de relaxação podem emitir radiação eletromagnética de comprimento de onda igual, superior ou inferior à energia absorvida. O comportamento óptico desses materiais pode fornecer informações sobre as interações entre a matriz e os ativadores (dopantes), e também interações que de transferência de energia entre impurezas e dopantes (SILVERSMITH, 2006).

2.6 TERRAS-RARAS

Os “terras-raras” são os elementos da tabela periódica compreendidos na série dos lantanídeos, Ítrio (Y) e Escândio (Sc) (DU; KOKOU, 2011). A expressão “terra-rara” está relacionada à incidência desses elementos na natureza, como óxidos de aparência terrosa, além de serem considerados raros no passado. Hoje sabe-se que estes elementos são bastante abundantes na natureza, porém possuem difícil extração (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Os lantanídeos possuem configuração geral $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$ onde n pode variar de 0 a 14. Devido a blindagem reduzida dos elétrons 4f, os elétrons mais externos 5s e 5p sentem mais fortemente os efeitos eletrostáticos provenientes do núcleo, fazendo com que estes elétrons sejam mais fortemente atraídos pelo núcleo, causando uma diminuição do raio atômico e iônico

ao longo da série dos lantanídeos. Esse fenômeno é conhecido como contração lantanídica que é responsável pela similaridade química entre os lantanídeos (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Os íons de Lantanídeos, Ln^{3+} , possuem configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n 5d^0 6s^0$, onde os orbitais 4f são blindados pelos orbitais mais externos, razão pela qual esses íons sofrem pouca influência do campo cristalino dos ligantes, o que gera espectros menos alargados, similares a átomos livres. Mesmo assim, o campo ligante apresenta uma influência no desdobramento de níveis eletrônicos dos lantanídeos (ISOLANI; MARTINS, 2005).

As propriedades de emissão das terras-raras têm como origem as transições f-f da camada 4f. Porém, essas transições são proibidas pelas regras de seleção de Laporte, que estabelece que não ocorre transição entre estados de mesma paridade. No entanto, essa regra se aplica ao íon fase gasosa, e em um ambiente com outros íons, é relaxada se o íon estiver na presença de um campo ligante e com simetria sem centro de inversão; sendo isto uma das causas responsáveis pelos espectros com bandas finas e pouco intensas (quando comparadas com transições d-d), característicos das terras-raras, assim como as cores pálidas observadas nos compostos formados pelas mesmas. Algumas das aplicações, inclusive, devem-se às emissões quase monocromáticas que algumas matrizes hospedeiras proporcionam (DU; KOKOU, 2011).

Esses níveis eletrônicos dos elementos terras-raras são descritos na forma de termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$, onde L é o número quântico de momento angular total da camada 4f, J é o número quântico de momento angular total (S+L), e S é número quântico de *spin* total; e a compreensão e descrição desses níveis são fundamentais para os estudos de suas propriedades luminescentes. Os níveis têm suas energias descritas através do operador hamiltoniano de campo central, \hat{H}_0 , que considera um campo uniforme onde cada elétron sofre influência do núcleo atômico independentemente (SILVA, 2012). \hat{H}_0 pode ser expresso como

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (1)$$

Entretanto, \hat{H}_0 não está totalmente correto, pois outros fatores influenciam a energia do íon em questão. O primeiro fator é a repulsão elétron-elétron, que quebra a degenerescência dos níveis f em $2S+1$ termos L. O acoplamento *spin*-órbita desdobra os níveis de energia em J níveis $^{2S+1}L_J$. Assim, a energia total do íon é expressa pela soma dos hamiltonianos das contribuições individuais citadas na Equação 2 a seguir (MALTA; CARLOS, 2003):

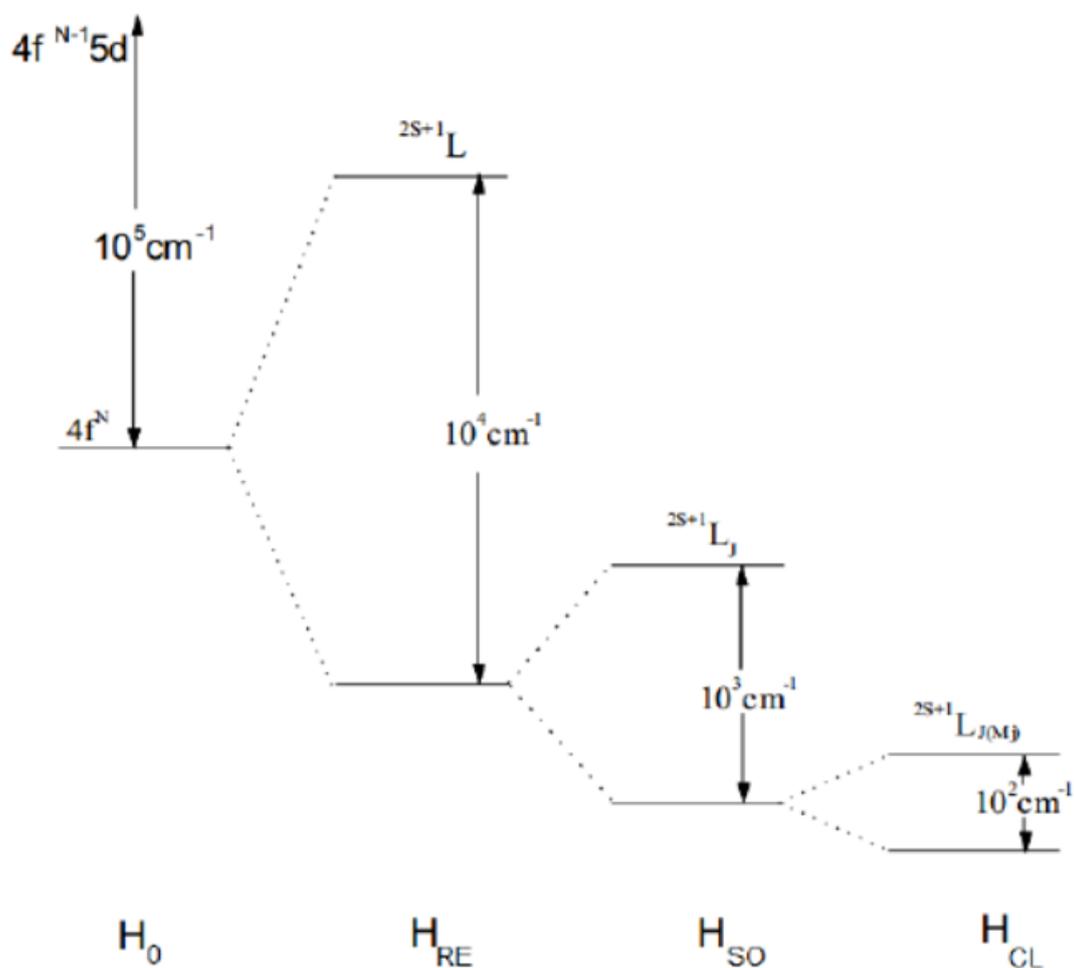
$$\hat{H}_{IL} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{RE} + \hat{H}_{SO} \quad (2)$$

Onde H_{ion} é o Hamiltoniano do íon livre, H_{RE} o Hamiltoniano de repulsão eletrônica, e H_{SO} representa o Hamiltoniano do acoplamento spin-orbita. Quando inserido em um ambiente químico, os efeitos do campo ligante também causando desdobramento dos níveis de energia em $^{2S+1}L_{2J+1}$ níveis Stark. Assim, o Hamiltoniano fica representado como a soma dos Hamiltonianos de íon livre e de campo ligante, como demonstrado na equação 3 a seguir [27,28]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{IL} + \hat{H}_{CL} \quad (3)$$

A figura 9 representa os desdobramentos possíveis conforme descrito acima, com a indicação das magnitudes das energias dos mesmos.

Figura 9 - Desdobramentos causados pelas perturbações no Hamiltoniano de campo central, \hat{H}_0



Fonte: MALTA (2003).

Dentre as aplicações dos terras-raras destacam-se suas utilizações na catálise, vidros, materiais magnéticos e materiais luminescentes (ISOLANI; MARTINS, 2005).

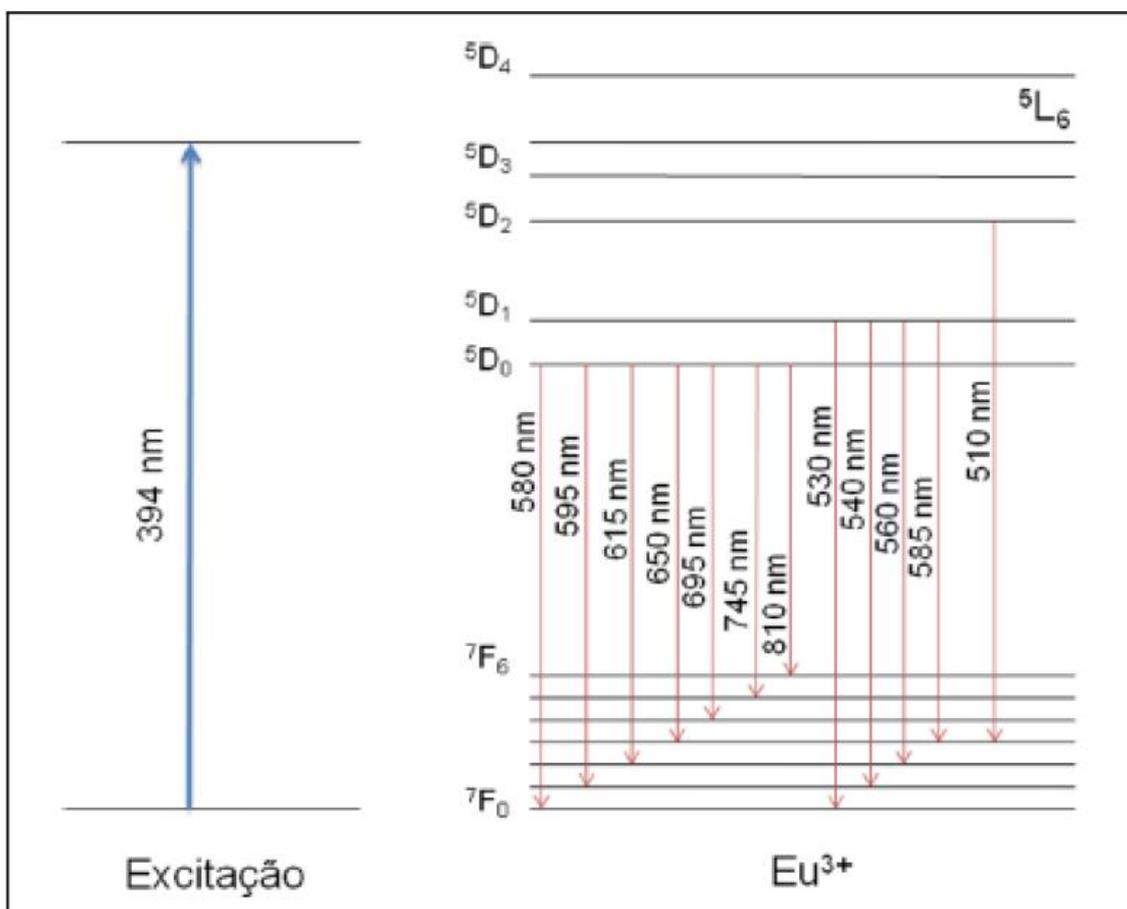
2.6.1 Íons Eu^{3+}

Íons Eu^{3+} exibem luminescência na região do visível quando estimulados por radiação na região do UV. Essa luminescência é bastante estudada como sonda estrutural por causa da especificidade dos seus níveis de energia. Conforme descrito anteriormente, a quebra de degenerescência pela ocupação dos íons lantanídeos em um campo ligante segue a relação $2J+1$

níveis Stark. No entanto, o nível 5D_0 do íon európio não é desdobrado pelo campo cristalino resultando em apenas um centro emissor ($2x0+1=1$), diferentemente dos outros lantanídeos que sofrem quebra de degenerescência em múltiplos níveis.

Outras características importantes são obtidas pelas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A primeira é permitida por dipolo magnético enquanto a segunda é permitida por dipolo elétrico e é muito sensível a mudanças estruturais na vizinhança do íon Eu^{3+} . A Figura 10 representa os níveis de energia do íon Eu^{3+} mais estudados (BINNEMANS, 2015; REISFELD et al., 2004).

Figura 10 - Representação parcial dos níveis de energia e transições eletrônicas do Eu^{3+}



Fonte: SILVA (2012).

As bandas de emissão principais observadas nos espectros dos compostos desse íon ocorrem partindo-se do estado excitado 5D_0 para os de menor energia $^7F_{0-6}$. Outras transições

também podem ocorrer a partir de 5D_1 , 2, 3 e 4. Compostos do íon Eu^{3+} se caracterizam por emissão na cor vermelha (SILVA, 2012).

A razão entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite inferir sobre a simetria ao redor do Eu^{3+} , cujos valores próximos de 1 e de 10 são relacionados à sítios com alta e baixa simetria, respectivamente (REISFELD et.al., 2004). A transição eletrônica ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ 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).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de vidros germanatos contendo nióbio, utilizando diversos óxidos alcalinos como modificadores e o estudo da influência do alcalino modificador utilizado nos comportamentos térmico, óptico e nas fases cristalinas precipitadas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são:

- a) Preparar vidros através da técnica fusão-resfriamento no sistema de composição nominal $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{M}_2\text{O}$, onde $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$;
- b) Caracterizar o comportamento térmico do material vítreo obtido através da técnica Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).
- c) Caracterizar as variações estruturais em função da composição por Espalhamento Raman.
- d) Aplicar tratamentos térmicos específicos para a obtenção de vitrocerâmicas.
- e) Caracterizar as vitrocerâmicas obtidas por difração de raios X para determinação de fases cristalinas precipitadas.
- f) Preparar vidros dopados com íons Európio (Eu^{3+}) através da técnica fusão-resfriamento no sistema de composição nominal $74,7\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{M}_2\text{O}\text{-}0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$ onde $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$;
- g) Estudar as propriedades luminescentes dos vidros e vitrocerâmicas dopadas através de espectros de emissão e excitação na região UV-Visível-NIR do íon Eu^{3+} utilizado como sonda estrutural.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS VIDROS

Para a preparação dos vidros foram utilizados reagentes de partida de alta pureza segundo descrito na tabela 1. Os reagentes foram pesados para a obtenção de 20g de amostra, e triturados em almofariz de ágata por 30 minutos, a mistura então foi colocada em um cadinho de platina e introduzida em forno de alta temperatura para que fosse dado início ao processo de fusão.

Tabela 1 - Reagentes utilizados para a fabricação das amostras

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Dióxido de Germânio	GeO ₂	ACROS	99,999%
Pentóxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Merck	>99%
Carbonato de Lítio	Li ₂ CO ₃	VETEC	>99%
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	Nuclear	>99%
Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃	VETEC	>99%
Óxido de Rubídio	Rb ₂ O	VETEC	>99%
Óxido de Césio	Cs ₂ O	VETEC	>99%
Óxido de Európio (III)	Eu ₂ O ₃	Aldrich	99,9%

Fonte: Autor.

As misturas foram fundidas em forno de alta temperatura EDG F1800. As fusões foram realizadas à 1500°C, no tempo de 20 minutos. Após o tempo de fusão, o líquido fundido foi vertido em um molde de aço inoxidável em temperatura ambiente para a formação do vidro. Em caso de cristalização do material vítreo, o mesmo era novamente fundido e vertido em molde resfriado. Em caso de uma amostra quebradiça, o vidro era refundido e vertido em molde aquecido à 500°C.

Todos os vidros obtidos foram submetidos a recozimento à 500°C por 12h e foram resfriados lentamente no interior do próprio forno até temperatura ambiente. Este processo foi realizado pois verificou-se que as amostras apresentavam maior resistência mecânica, necessária para o processo de lixamento, realizado em todas as amostras com lixas d'água com granulometrias 400, 800, 1200 e 2400.

4.2 ANÁLISE TÉRMICA

As caracterizações por DSC foram realizadas em um calorímetro Netzsch STA 449 F3 Jupiter localizado na Unifal-MG, campus Poços de Caldas. As amostras foram analisadas na forma de monólitos de aproximadamente 30 mg. As medidas foram realizadas entre as temperaturas de 200°C e 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em cadinho de Pt/Rh tampado, sob atmosfera de N₂, e com um cadinho de Pt/Rh tampado vazio utilizado como referência.

4.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Foram realizados em monólitos de cada amostra vítrea obtida um tratamento térmico na temperatura característica T_{c1} de cada amostra até a obtenção de vitrocerâmicas opacas, com resfriamento lento até a temperatura ambiente.

4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Para as análises, as amostras foram utilizadas inteiras, na forma de monólitos e polidas. As medidas de absorção foram feitas na região de 2500 a 4000 nm, no Espectrofotômetro Cary 630 FTIR localizado na Unifal-MG, campus Poços de Caldas.

4.5 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL-NIR

Para as análises, as amostras foram utilizadas na forma de monólito e submetidas à medida após polimento em lixas d'água de diferentes granulometrias e posteriormente polidas em pasta de diamante até que fosse obtida boa qualidade óptica. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 7000 Agilent, localizado na Unifal-MG, campus Poços de Caldas. A faixa de comprimento de onda analisada encontra-se entre 200-2500 nm com velocidade de varredura de $0,5 \text{ nm.s}^{-1}$.

4.6 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em peças polidas de vidros e vitrocerâmicas no espectrômetro Horiba JobinYvon, localizado no laboratório de Novos Materiais e Dispositivos da Unifal-MG, campus Alfenas. As medidas foram realizadas com laser de estado sólido com comprimento de onda de 785 nm e potência de 20mW, lente objetiva de 50x, em uma faixa de 200 a 1250 cm^{-1} .

4.7 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As medidas de difração de raios X das amostras em pó foram obtidas usando um difratômetro Panalytical Empyrean, localizado na Universidade de São Paulo, campus Lorena. As medidas contínuas foram realizadas com voltagem de 40kV, corrente de 30mA e passo de $0,02^\circ$ em 2θ de 10° a 70°

4.8 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Para a medição do índice de refração dos vidros foi utilizado um equipamento Metricon, modelo 2010, com polarização no componente elétrico e magnético, LASER com comprimento de onda de 1538nm para os vidros não dopados e 632,8 nm para os vidros dopados. A medida foi realizada pela técnica M-Line.

4.9 FOTOLUMINESCÊNCIA

O fenômeno da luminescência está descrito mais detalhadamente no item 2.5. Para as amostras dopadas utilizou-se um fluorímetro Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX 550, localizado na Universidade de São Paulo, campus Ribeirão Preto. As análises foram feitas com lâmpada contínua de 450 W, nos comprimentos de onda de excitação 394 e 464 nm e de emissão 612 nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VIDROS OBTIDOS

Vidros germanatos de nióbio com óxido de potássio já foram estudados em trabalhos anteriores (MARCONDES et al., 2017), porém o estudo da influência do óxido do metal alcalino utilizado na formação vítrea é de grande importância. Assim, foram obtidos vidros contendo concentrações fixas de GeO_2 e Nb_2O_5 e variando o metal alcalino, e posteriormente as composições iniciais foram dopadas com Eu_2O_3 , como descrito na tabela 2.

Tabela 2 - Composições molares (%) e código das amostras preparadas.

Código da amostra	Composição molar nominal (%)							
	GeO_2	Nb_2O_5	Li_2O^*	Na_2O^*	K_2O^*	Rb_2O	Cs_2O	Eu_2O_3
Li	75	15	10	-	-	-	-	-
Na	75	15	-	10	-	-	-	-
K	75	15	-	-	10	-	-	-
Rb	75	15	-	-	-	10	-	-
Cs	75	15	-	-	-	-	10	-
LiEu	74,7	15	10	-	-	-	-	0,3
NaEu	74,7	15	-	10	-	-	-	0,3
KEu	74,7	15	-	-	10	-	-	0,3
RbEu	74,7	15	-	-	-	10	-	0,3
CsEu	74,7	15	-	-	-	-	10	0,3

(*) Os cálculos em mol% foram feitos para M_2O e depois convertidos para M_2CO_3 (com $\text{M}=\text{Li}$, Na e K) na etapa de pesagem de reagentes.

Fonte: Autor.

5.1.1 Sistema $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$, com $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb e Cs}$.

Afim de verificar a influência do metal alcalino presente no modificador sobre a matriz vítrea formada, foram preparados, através do método de fusão e resfriamento, amostras de composição ternária contendo GeO_2 , Nb_2O_5 e variando-se o óxido de metal alcalino, de acordo com os valores descritos na tabela 2, totalizando 5 amostras de peso inicial 5g.

A temperatura de fusão utilizada para todas amostras foi de $1500\text{ }^\circ\text{C}$, pelo tempo total de fusão de 20 minutos para cada amostra. Foi possível verificar as diferenças entre as amostras logo em seu processo de fabricação, observando a viscosidade do líquido formado e a taxa de resfriamento necessária para a formação do vidro, de acordo com o alcalino empregado.

A amostra contendo lítio apresentou maiores dificuldades para formar amostras homogêneas, pois quando completamente fundida apresentou facilidade de cristalização, dificultando o processo de vertimento dela no molde de aço inoxidável. O vidro formado apresentou diversos pontos de cristalização após a formação do vidro, verificando-se que as taxas de resfriamento nas diferentes regiões do vidro eram diferentes. Devido aos pontos de cristalização, o líquido aparentou possuir uma maior viscosidade. Para que ocorresse vitrificação de todo o conteúdo do cadinho, a amostra foi refundida no forno e vertida novamente no molde com algumas modificações: sua espessura foi diminuída, para evitar diferenças entre as taxas de resfriamento no interior do vidro e em sua superfície, e sua temperatura foi diminuída através de banho de gelo, para aumentar a taxa de resfriamento e garantir a vitrificação em toda a peça. Foi obtido um vidro de coloração marrom.

A amostra contendo sódio apresentou menor viscosidade, facilitando o processo de formação da peça, quando vertido no molde. Ela também não apresentou nenhum ponto de cristalização e nem se mostrou quebradiço. A peça obtida obteve coloração levemente marrom.

A amostra contendo potássio apresentou viscosidade intermediária entre os vidros de sódio e lítio, porém não apresentou problemas de cristalização. O líquido foi vertido em molde à temperatura ambiente e o vidro obtido apresentou coloração amarela.

A amostra contendo rubídio na matriz, apresentou viscosidade similar ao vidro contendo lítio, o que dificultou o processo de verter o líquido no molde, como observado para o vidro de lítio também. Apesar dessa dificuldade, não foram observados pontos de cristalização no vidro. A peça formada em molde a temperatura ambiente se mostrou quebradiça, devido a tensão nas

ligações formadas com o resfriamento rápido. A amostra foi então refundida, vertida novamente em molde de aço inoxidável aquecido à temperatura de 500 °C e foi diretamente colocada em recozimento por 5 horas e resfriada lentamente até a temperatura ambiente. Utilizando este método foi possível evitar que a amostra ficasse quebradiça e mesmo com a taxa de resfriamento mais lenta, foi obtida uma peça sem pontos de cristalização e de coloração laranja.

A amostra contendo cério apresentou viscosidade similar ao vidro contendo sódio preparado anteriormente, não apresentou problemas de cristalização e nem se mostrou quebradiço após ser vertido em molde à temperatura ambiente. A peça formada apresentou coloração intermediária entre laranja e marrom.

Todos os vidros obtidos foram recozidos à temperatura de 500 °C por 5 horas e resfriados lentamente até a temperatura ambiente, para que as tensões mecânicas oriundas do choque térmico no interior dos vidros fossem minimizadas. Este processo faz com que os vidros não quebrem quando submetidos a esforços mecânicos no processo de lixamento.

A preparação de vidros com variação na composição apenas no óxido de metal alcalino mostrou que a natureza dele influencia diretamente na formação vítrea da mistura, visto que houve diferenças de viscosidade e na cristalização entre as misturas tratadas nas mesmas condições. Então é possível afirmar que todos os sistemas abordados possuem a capacidade de formar vidros homogêneos, desde que a taxa de resfriamento seja adequada. O aspecto final de cada amostra e suas características observadas encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 - Informações referentes aos vidros de composição $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$

(continua)

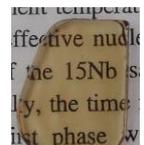
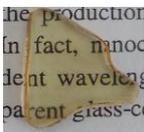
Composição nominal (%mol)	Código da amostra	Espessura (mm)	Cor observada	Imagem
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}$	Li	1,71	Marrom	
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$	Na	2,35	Levemente marrom	

Tabela 4 - Informações referentes aos vidros de composição $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$

(conclusão)

Composição nominal (%mol)	Código da amostra	Espessura (mm)	Cor observada	Imagem
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$	K	2,76	Amarelo	
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Rb}_2\text{O}$	Rb	2,46	Laranja	
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Cs}_2\text{O}$	Cs	2,02	Marrom/Laranja	

5.1.2 Sistema $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com M = Li, Na, K, Rb e Cs

A dopagem com o Eu^{3+} dos vidros do sistema apresentado anteriormente teve como finalidade estudar as mudanças estruturais causadas pelos diferentes alcalinos empregados e para obter informações do ambiente químico que o íon terra rara ocupa nos vidros. Foram obtidas 5 amostras com porcentagens molares de acordo com a tabela 2, totalizando 10g para cada amostra.

Não foram observadas mudanças nas viscosidades visualmente para nenhuma das amostras dopadas em relação as matrizes originais. Nenhuma das amostras apresentou pontos de cristalização, porém a amostra contendo rubídio mostrou-se quebradiça novamente, onde foi necessário o aquecimento do molde a $500\text{ }^\circ\text{C}$ para verter o líquido fundido, que foi levado para recozimento por 5 horas diretamente.

Todas as amostras foram recozidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas, analogamente às amostras não dopadas apresentadas anteriormente. O aspecto final de cada amostra e suas características observadas encontram-se na tabela 4.

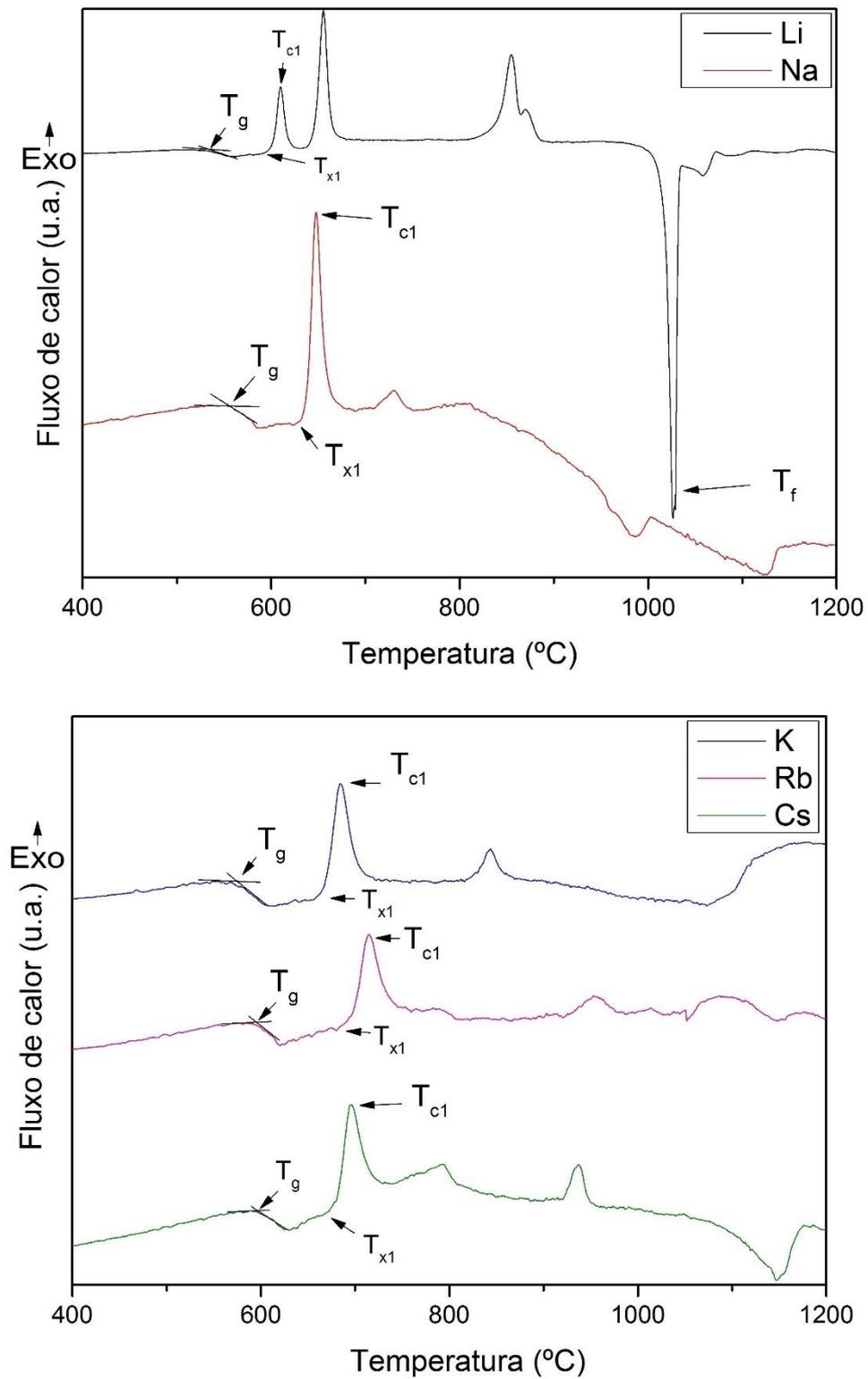
Tabela 5 - Informações referentes aos vidros de composição $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$.

Composição nominal (%mol)	Código da amostra	Imagem
$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$	LiEu	
$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$	NaEu	
$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$	KEu	
$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Rb}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$	RbEu	
$74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Cs}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$	CsEu	

Fonte: Autor.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

As curvas DSC dos vidros obtidos foram analisadas a fim de se obter as temperaturas características dos vidros (T_g , T_x e T_c) e determinar suas estabilidades térmicas ($T_x - T_g$). Os eventos a serem observados são a temperatura de transição vítrea (T_g), que consiste na mudança da linha base do fluxo de calor, e eventos endotérmicos e exotérmicos que podem indicar cristalização da amostra (T_c) e fusão do material (T_f). As curvas de DSC encontram-se na figura 11 e os dados estão relacionados na tabela 5.

Figura 11 - DSC para os vidros $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 

Fonte: Autor.

As análises de DSC possibilitaram uma boa visualização dos eventos esperados para as amostras, tais como a temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_c). As temperaturas características e valores de estabilidade térmica de cada amostra encontram-se na tabela 5.

Tabela 6 - Temperaturas referentes aos eventos observados nos termogramas para as amostras $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$; M = Li, Na, K, Rb, Cs

Amostra	T_g (°C)	T_{x1} (°C)	T_{c1} (°C)	T_{x2} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{x3} (°C)	T_{c3} (°C)	$T_x - T_g$ (°C)
Li	534	594	610	640	655	827	855	60
Na	555	626	647	710	730	-	-	71
K	574	658	684	823	843	-	-	84
Rb	595	682	715	-	-	-	-	87
Cs	596	672	695	775	792	920	936	76

Fonte: Autor.

A primeira observação que pode ser feita sobre as análises de DSC é a variação das temperaturas de transição vítrea (T_g), que é observado como variação da linha base. Com a variação dos alcalinos empregados no vidro foi observado um aumento nos valores de T_g juntamente com o raio do alcalino, o que sugere um aumento da conectividade da rede devido a pequenas mudanças estruturais na rede vítrea. Para as amostras Rb e Cs não foi observado aumento na T_g .

Este aumento na conectividade pode estar relacionado com o fator de empacotamento para os diferentes alcalinos empregados, o que foi observado em trabalhos anteriores (GIRI et al., 2004).

A estabilidade térmica dos vidros obtidos também possui uma tendência de aumento juntamente com o raio do alcalino empregado, exceto para a amostra Cs. Esta tendência foi observada no processo de preparo dos vidros, quando observada a facilidade de cristalização do vidro contendo óxido de lítio como modificador. Esta facilidade é devido a alta mobilidade do íon lítio, que apesar da alta viscosidade apresentada pelo líquido fundido, consegue se movimentar e formar núcleos de cristalização com os demais componentes do vidro.

Conforme foi mencionado no item 4.3, as amostras obtidas foram tratadas termicamente por tempos e temperaturas individuais, até a obtenção de vitrocerâmicas opacas, a tabela 6 contém as informações de temperatura e tempos de tratamento utilizados, tal como a identificação das amostras obtidas.

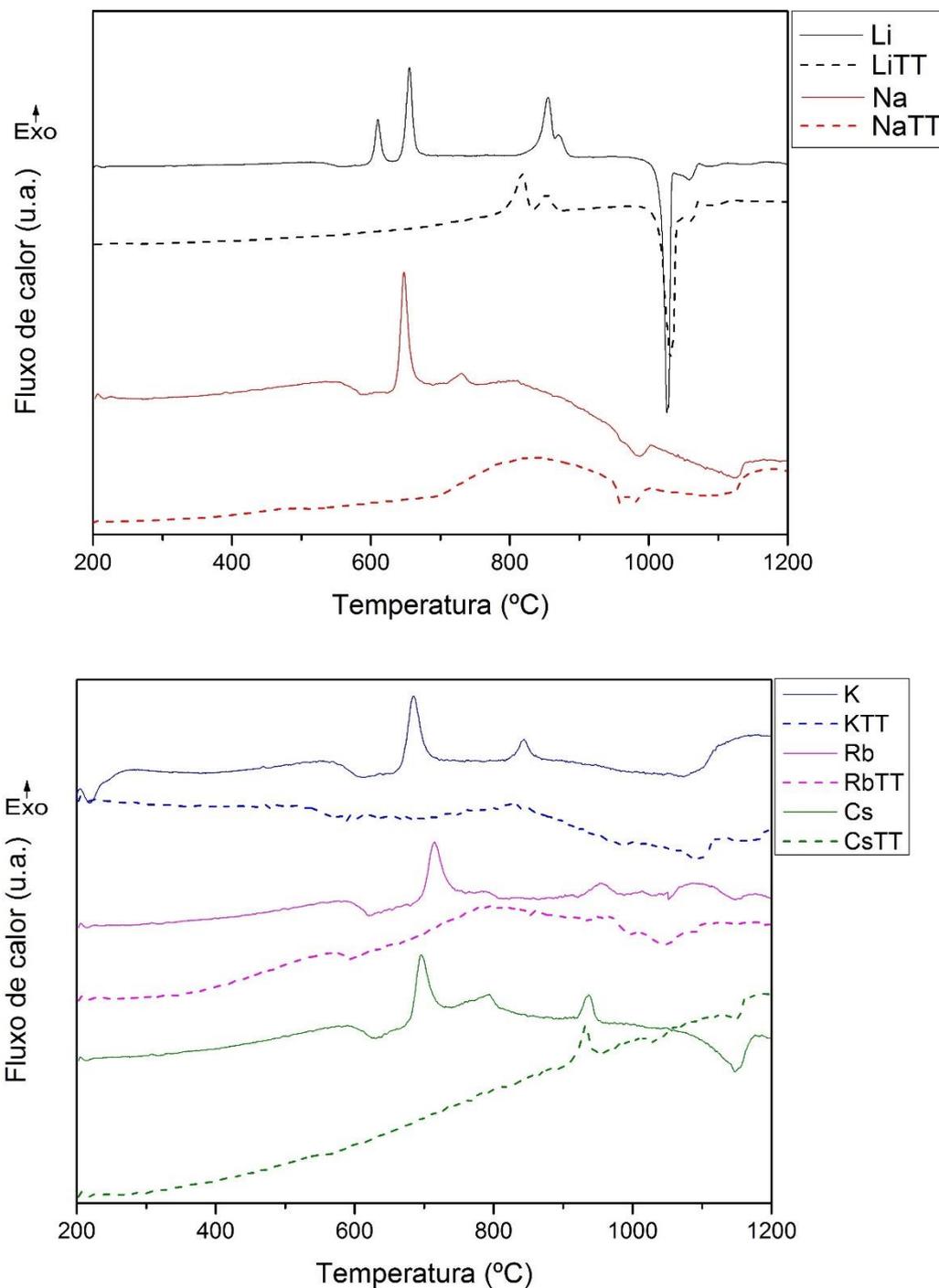
Tabela 7 - Informações sobre os tratamentos térmicos realizados e amostras obtidas

Composição molar nominal (%)	Código da amostra	Temperatura de tratamento (°C)	Tempo de tratamento (h)
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Li}_2\text{O}$	LiTT	610	5
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Na}_2\text{O}$	NaTT	647	24
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{K}_2\text{O}$	KTT	710	5
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Rb}_2\text{O}$	RbTT	714	96
$75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{Cs}_2\text{O}$	CsTT	690	96

Fonte: Autor.

Foram realizadas novas análises de DSC para as vitrocerâmicas obtidas após tratamento térmico. O objetivo desta análise foi verificar o desaparecimento de eventos exotérmicos, o que indica que ocorreu a cristalização de uma ou mais fases do vidro. As curvas de DSC encontram-se na figura 12.

Figura 12 - DSC para os vidros $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ e suas respectivas vitrocerâmicas



Fonte: Autor.

A partir da análise de DSC é possível observar o desaparecimento de eventos exotérmicos, possivelmente de cristalização, para todas as amostras quando comparadas aos

vidros originais. Verificou-se também que apesar do tratamento térmico em cada amostra vítrea ter sido realizado na temperatura de cristalização T_{c1} , os vidros apresentaram cristalização de mais de uma fase, o que pode estar relacionado com o tempo em que as amostras vítreas foram submetidas ao tratamento térmico.

Para todas as amostras obtidas foi verificado pelo menos o desaparecimento de um evento exotérmico, o que sugere a precipitação de uma ou mais fases cristalinas nas vitrocerâmicas obtidas.

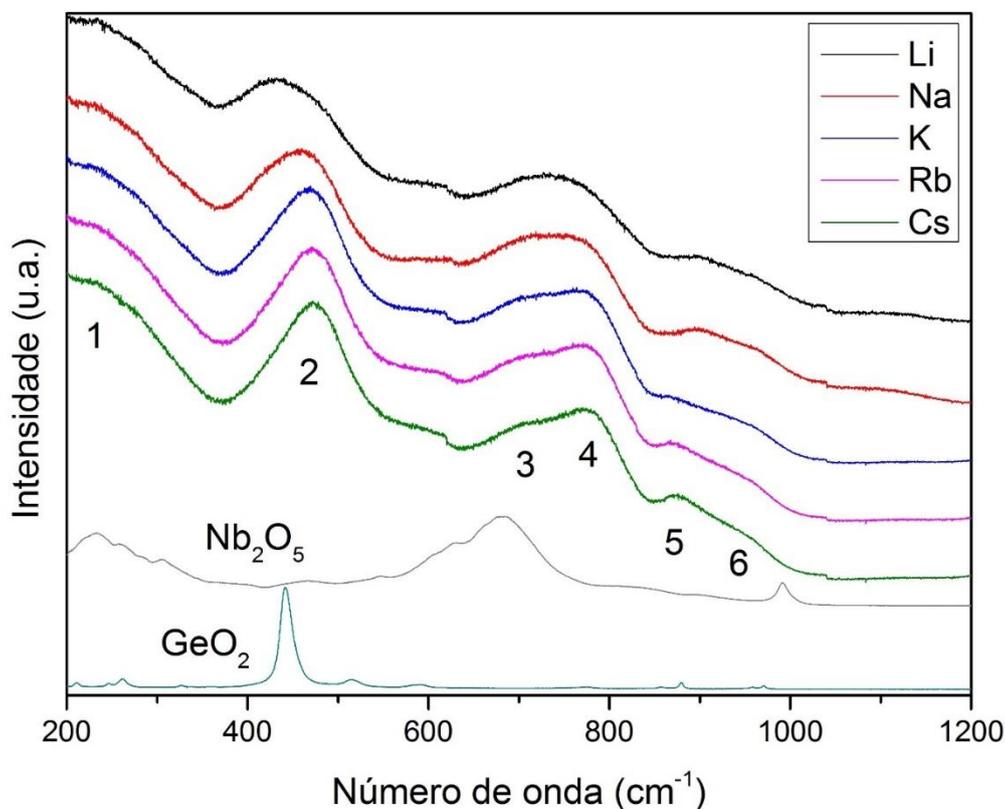
As vitrocerâmicas obtidas foram analisadas pela técnica de DRX para identificação das fases cristalinas precipitadas durante tratamento térmico.

5.3 ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN

5.3.1 Sistema $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$, com $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb e Cs}$

As medidas de espalhamento Raman para as amostras de vidro estão representadas na figura 13, juntamente com as medidas realizadas nos precursores utilizados no preparo dos vidros, GeO_2 e Nb_2O_5 , para fins de comparação.

Figura 13 - Espalhamento Raman dos vidros $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$; M = Li, Na, K, Rb, Cs



Fonte: Autor.

Ao longo da série de vidros obtidos observa-se que os espectros são muito similares, apresentando o mesmo padrão para todas amostras, o que sugere que a mudança do alcalino não causou nenhuma mudança drástica na rede vítrea, o que é esperado visto que modificadores não participam da rede covalente do vidro.

A banda 1 em 200 cm^{-1} é referente à deformação da ligação Nb-O-Nb, indicando que o nióbio participa da rede vítrea como intermediário (SANTOS et al., 2007).

A banda 2 refere-se ao estiramento da ligação Ge-O-Ge entre anéis de tetraedros de GeO_4 com menos de 6 membros, que está relacionado diretamente com a concentração do alcalino inserido no vidro devido à quebra da conectividade da rede promovida pelos modificadores (HENDERSON; FLEET, 1991). Observa-se que ocorre um alargamento das bandas para alcalinos menores devido às diferentes vibrações nas ligações, o que pode estar relacionado as diferentes frações de empacotamento para os vidros (GIRI et al., 2004).

A banda 3 pode ser referente à presença de Clusters de NbO_6 . A banda 4 está relacionada com o estiramento da ligação Nb-O-Ge, o que reforça que o nióbio participa da matriz como

formador NbO₆ (SANTOS et al., 2007). O aumento na definição dessas bandas em função do aumento do raio do alcalino utilizado pode indicar que os alcalinos maiores promovem maior solubilidade de nióbio na rede vítrea. A maior quantidade de Nióbio inserido na rede pode então promover maior conectividade na rede vítrea, o que resulta no aumento da T_g conforme observado na seção 5.2

A banda 5 é referente ao estiramento simétrico da ligação Ge-O e por fim a banda 6 pode ser referente às vibrações de octaedros de NbO₆ contendo ligações Nb-O⁻, com oxigênios terminais, ou seja, que não interligam com outros átomos de nióbio ou Germânio (TAKAHASHI et al., 2009), onde novamente observa-se uma maior definição para as amostras contendo maiores alcalinos, indicando novamente que há uma maior participação do Nióbio na rede vítrea nestas amostras em relação às contendo alcalinos menores. A tabela 7 contém dados sobre todas as bandas observadas nos espectros Raman.

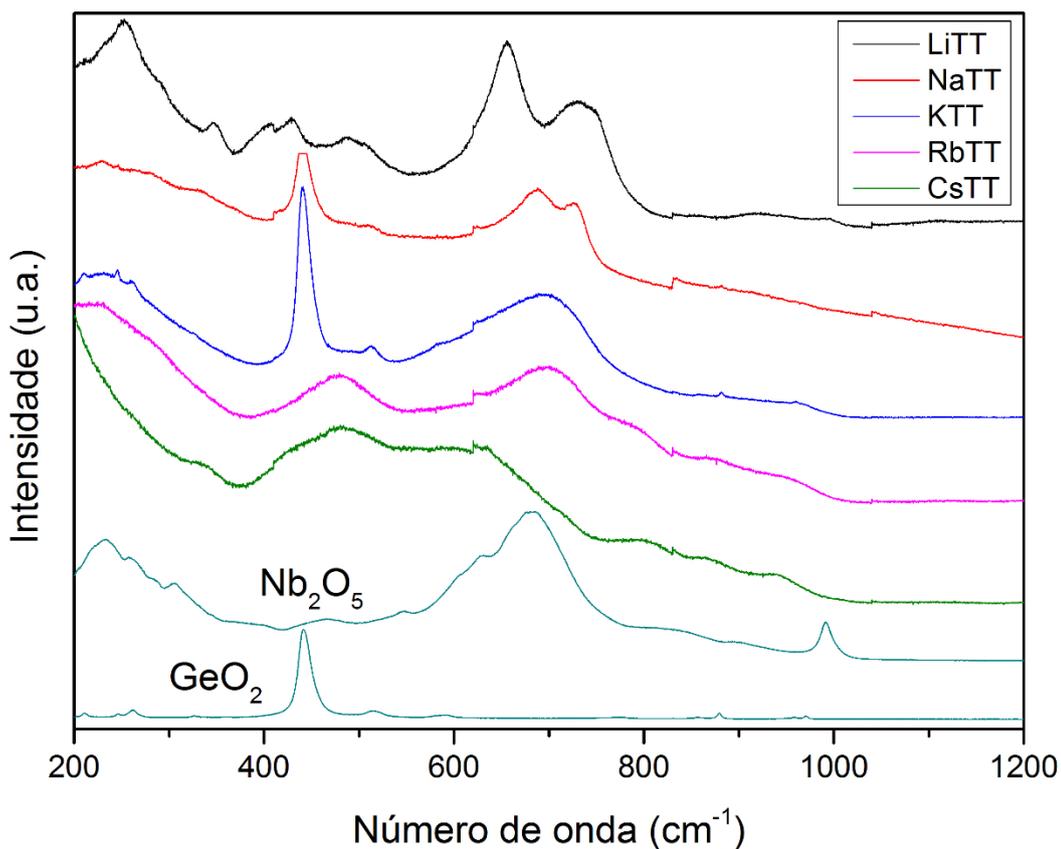
Tabela 8 - Atribuição das bandas observadas no espectro Raman

Banda	Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
1	200	Deformação da ligação Nb-O-Nb.
2	480	Estiramento simétrico Ge-O-Ge.
3	600	Clusters de NbO ₆ .
4	700	Estiramento da ligação Nb-O-Ge.
5	870	Estiramento simétrico Ge-O.
6	990	Octaedros de NbO ₆ .

Fonte: Adaptado de SANTOS et al. (2007); GIRI et al. (2004); HENDERSON; FLEET (1991); TAKAHASHI et al. (2009).

As medidas de espalhamento Raman também foram realizadas nas vitrocerâmicas obtidas no item 4.3 e os espectros encontram-se na figura 14.

Figura 14 - Espalhamento Raman das vitrocerâmicas obtidas.



Fonte: Autor

A partir dos espectros obtidos foi possível observar que as bandas observadas para as amostras vítreas foram mantidas, porém com intensidade e largura de bandas diferentes. Para as amostras NaTT e KTT, foram observadas bandas similares, podendo indicar similaridade entre as fases cristalinas precipitadas em ambas amostras. Observou-se esta similaridade também com a amostra RbTT, apesar de possuir bandas mais alargadas. As amostras LiTT e CsTT apresentaram comportamentos mais distintos das demais amostras.

Para a amostra LiTT verificou-se uma maior definição da banda 1 referente à ligação Nb-O-Nb, o que pode indicar a presença de nióbio na fase cristalina formada. Também foi observada uma diminuição da banda 2 referente à ligação Ge-O-Ge e um aumento de intensidade e definição para as bandas 3 e 4, referentes à presença de NbO₆ e à ligação Nb-O-Ge, respectivamente, o que pode indicar que as possíveis fases presentes na vitrocerâmicas contêm nióbio e germânio combinados.

Para a amostra CsTT pode-se observar um aumento na banda 1 referente à ligação Nb-O-Nb, em relação ao vidro original, o que pode indicar precipitação de fase

cristalina contendo nióbio. Também se observou o desaparecimento das bandas 3 e 4 referentes à presença de NbO_6 e à ligação Nb-O-Ge, respectivamente.

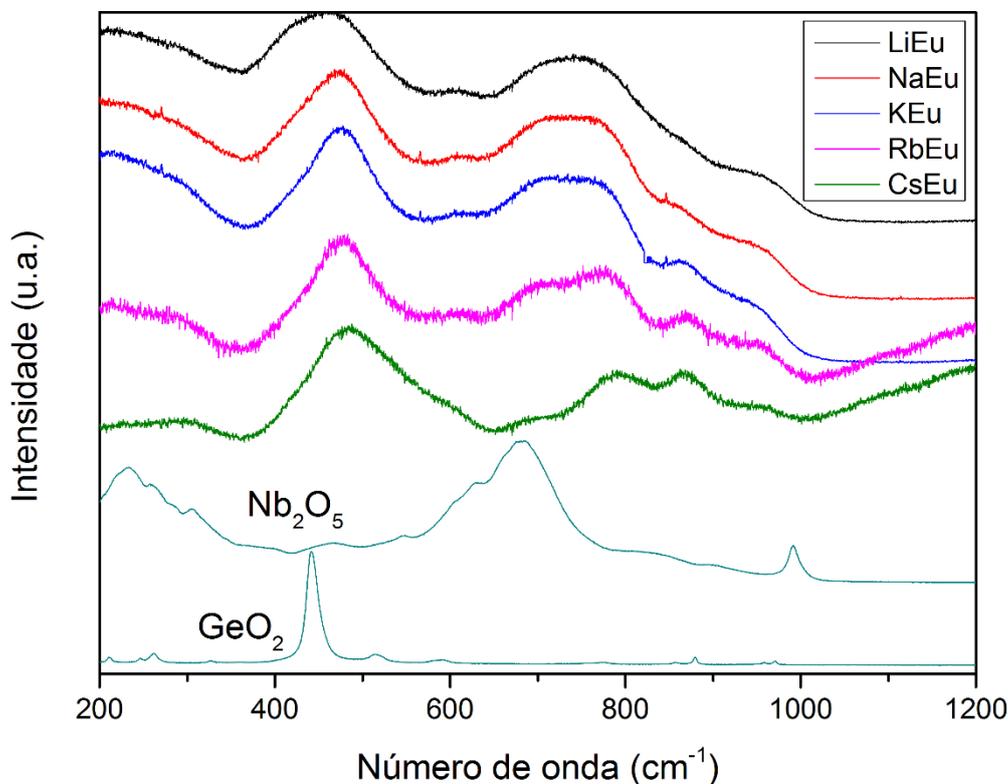
É importante destacar para esta análise que a área analisada pela espectroscopia Raman é de no mínimo $1 \mu\text{m}$ e, dependendo do tamanho dos cristais obtidos, é possível que a análise não seja somente da parte cristalina da vitrocerâmica, mas da parte vítrea da amostra também. Para as amostras RbTT e CsTT, que, apesar do maior tempo em tratamento térmico, não apresentaram aumento de definição das bandas como as outras amostras, não é possível afirmar se a área analisada é da parte cristalina da vitrocerâmica obtida ou de uma fase amorfa remanescente.

As possíveis fases precipitadas nas vitrocerâmicas foram estudadas e encontram-se no item 5.4, através da análise de DRX.

5.3.2 Sistema $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs

As medidas de espalhamento Raman também foram realizadas para os vidros dopados obtidos no item 4.1 e os espectros encontram-se na figura 15.

Figura 15 - Espalhamento Raman dos vidros dopados com íons Eu^{3+} obtidos



Fonte: Autor.

A partir dos espectros obtidos para as amostras dopadas, verifica-se que houveram algumas mudanças na largura e intensidade das bandas observadas em relação aos vidros originais.

Para todas amostras dopadas obtidas, foi observada uma diminuição na banda 1 referente à ligação Nb-O-Nb. Este efeito pode ser causado devido à introdução do európio na matriz, aumentando a proporção de modificadores em relação à formadores e intermediários, o que pode ocasionar em maior perda de conectividade da rede em relação aos vidros originais.

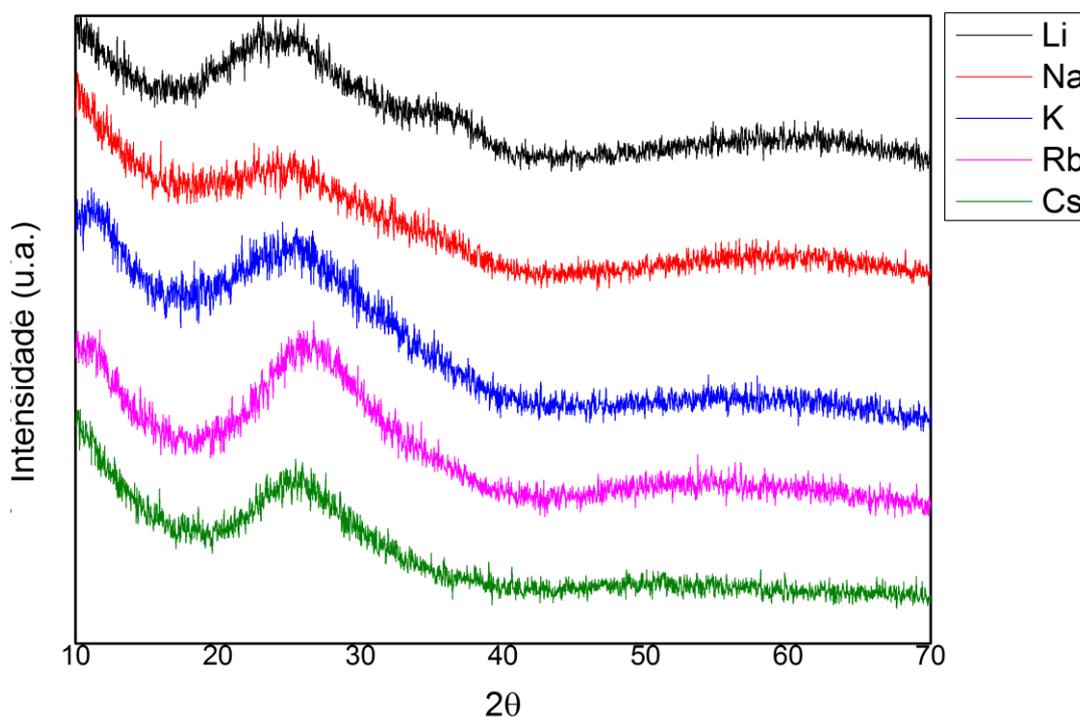
Para as amostras LiEu, NaEu, KEu e RbEu não foram observadas maiores mudanças quando comparados aos espectros de seus respectivos vidros não dopados.

Para a amostra CsEu observou-se o desaparecimento da banda 3 referente a presença de clusters de NbO_6 , o que pode indicar a proporção de Nióbio na rede covalente.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A técnica de difração de raios X é utilizada para verificar a formação vítrea, complementando a observação da T_g feita na análise térmica, analisando-se se o material possui fase cristalina ou não. A análise de DRX dos vidros obtidos encontra-se na figura 16.

Figura 16 - Análise de DRX dos vidros obtidos

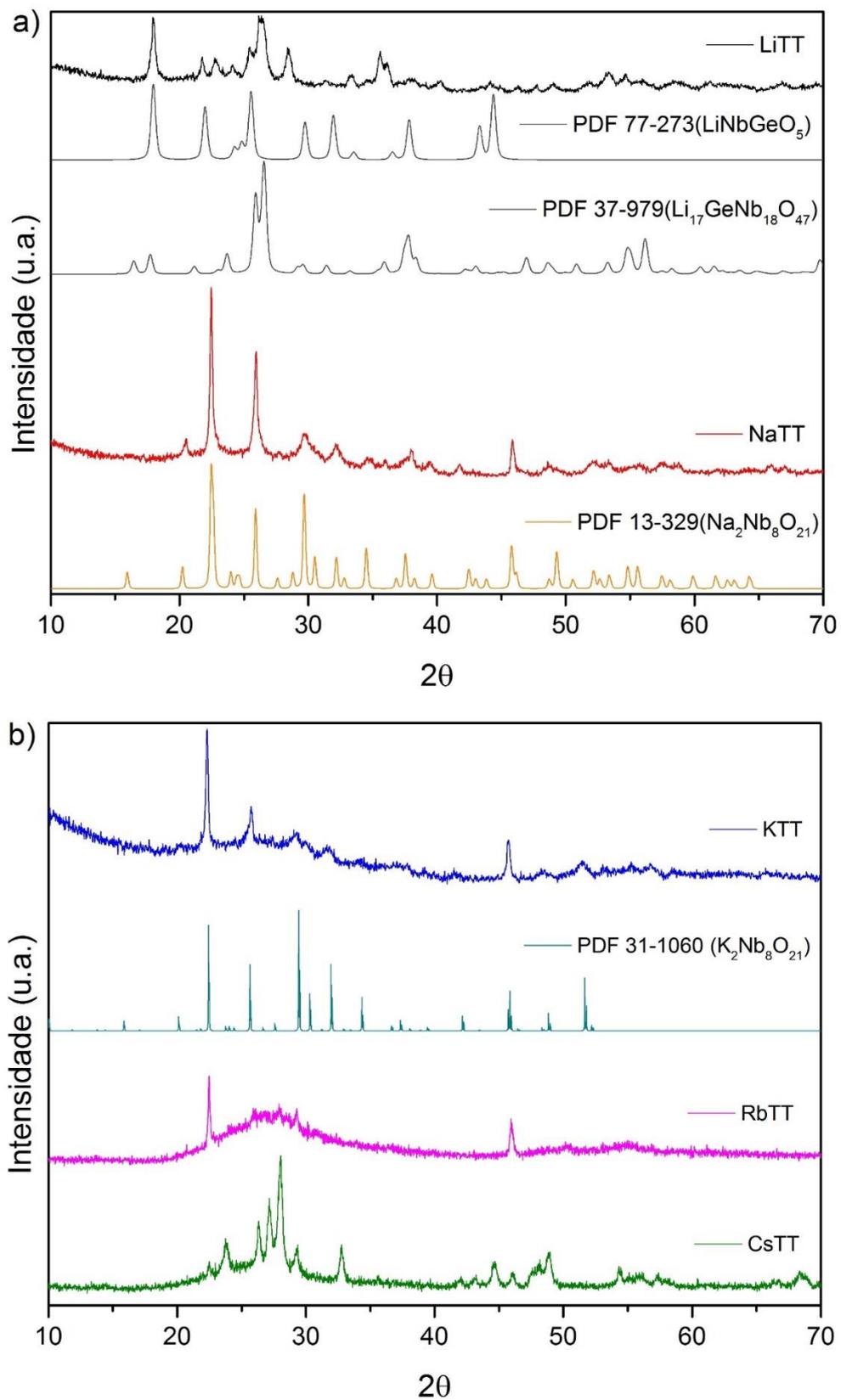


Fonte: Autor.

Observou-se pelos difratogramas que as amostras apresentaram o halo característico de materiais amorfos, o que confirma que os materiais obtidos são de fato vidros.

Após os tratamentos térmicos detalhados na seção 5.2, as vitrocerâmicas obtidas foram analisadas para a determinação das fases cristalinas precipitadas em cada amostra. Os difratogramas encontram-se na figura 17.

Figura 17 - DRX das vitrocerâmicas obtidas e fases cristalinas atribuídas.



Fonte: Autor.

Quando comparadas às amostras vítreas apresentadas na figura 16, as vitrocerâmicas obtidas apresentaram alterações significativas, com picos definidos que possibilitaram a análise das possíveis fases precipitadas em cada amostra.

Na figura 17(a) observou-se que para a amostra LiTT foram identificadas 2 fases cristalinas, LiGeNbO_5 e $\text{Li}_{17}\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$, de acordo com os resultados de DSC apresentados na seção 5.2, onde foi previsto a precipitação de mais de uma fase cristalina. As análises de espalhamento Raman também auxiliaram na atribuição das fases, visto que as fases atribuídas para a vitrocerâmica possui todos os elementos precursores do material, onde, na seção 5.3 foi observado um aumento na definição nas bandas referentes às ligações Nb-O-Ge e Nb-O-Nb indicando que estes átomos poderiam estar presentes na fase cristalina.

Para a amostra NaTT foi atribuída a fase cristalina $\text{Na}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ que possui estrutura cristalina perovskita de tipo bronze de tungstênio. Essa fase é interessante para aplicações em óptica uma vez que é rica em óxido de tântalo e não possui germânio, indicando a possibilidade de obtenção de vitrocerâmicas transparentes.

Na figura 17(b) observou-se que para a amostra KTT foi atribuída a fase $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$, similar à fase encontrada para a amostra NaTT. Fases cristalinas de fórmula $\text{M}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ são de grande interesse na óptica devido à baixa energia de fônons, e características não centro-simétricas, o que pode indicar propriedades ópticas não lineares (Geração de Segundo Harmônico) (DUSSAUZE et al., 2006). Em trabalhos anteriores (MARCONDES et al., 2017), vitrocerâmicas transparentes foram obtidas com uma fase cristalina similar $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$.

Para a amostra RbTT não foram atribuídas fases para os picos observados na base de dados utilizada, porém observa-se que os picos apresentados correspondem as fases de fórmula $\text{M}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ encontrada para as amostras de sódio e potássio, sugerindo a existência de uma fase similar contendo rubídio de tipo $\text{Rb}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$. Essa fase não é reportada em bases de dados, mas sua caracterização e identificação será investigada pelo nosso grupo de pesquisa.

Para a amostra CsTT não foram encontradas atribuições na base de dados utilizada e não foi encontrado na literatura uma fase correspondente ao difratograma obtido.

5.5 ÍNDICES DE REFRAÇÃO

Os índices de refração obtidos pela técnica de M-Line, conforme descrito na seção 4.8, encontram-se na tabela 8.

Tabela 9 - Valores dos índices de refração obtidos para as amostras vítreas a 1538 nm.

Amostra	Índice de refração
Li	1,7984
Na	1,7820
K	1,7584
Rb	1,7504
Cs	1,7469

Fonte: Autor.

Para as amostras dopadas, foram obtidos os índices de refração à 632,8 nm encontram-se na tabela 9.

Tabela 10 - Valores de índices de refração obtidos para as amostras vítreas dopadas com íons Eu^{3+} a 632,8 nm.

Amostra	Índice de refração
LiEu	1,8318
NaEu	1,8141
KEu	1,8061
RbEu	1,7831
CsEu	1,7128

Fonte: Autor.

Observa-se que tanto para todas as amostras dopadas e não dopadas ocorre uma diminuição no índice de refração com o aumento do raio do alcalino, apresentando um comportamento contrário ao esperado, devido ao aumento da polarizabilidade dos alcalinos juntamente com seus respectivos raios. Mudanças na densidade dos vidros obtidos podem estar relacionadas os valores encontrados.

5.6 JANELA DE TRANSPARÊNCIA

A determinação da janela de transparência de um material é feita através dos valores da absorção na região do UV-Vis-NIR e MIR. A união destes dados fornece a região do espectro eletromagnético onde o vidro é transparente ou opaco. Como cada amostra possui uma espessura única, conforme foi apresentado na tabela 3, seus valores de absorção de energia também variam. Para tornar possível a comparação entre os resultados obtidos para as diferentes amostras os espectros foram racionalizados, para isto foi considerado o coeficiente de absorção (absortividade), dado pela Lei de Beer-Lambert (equação 4) (HARRIS, 2012).

$$A = \alpha bc \rightarrow \alpha = \frac{A}{bc} \quad (4)$$

Onde:

A = absorbância da amostra;

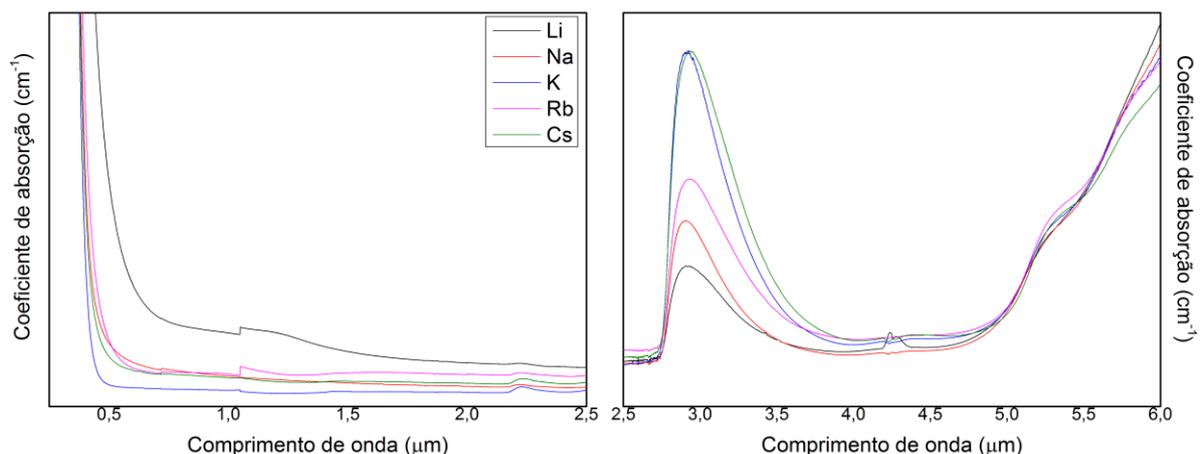
α = coeficiente de absorção (cm^{-1});

b = caminho ótico (cm);

c = concentração (para sólidos, c = 1)

Para as amostras utilizadas, o caminho ótico é a espessura do vidro, e a absorbância é diretamente medida no espectro. Foram determinados os espectros de absorção para os vidros Li, Na, K, Rb e Cs. Os espectros obtidos para os vidros estão representados na figura 18.

Figura 18 - Janela de transparência para as amostras de vidros obtidas.



Fonte: Autor

A partir da janela de transparência verifica-se que as amostras exibem alta transparência na faixa de comprimento de onda 0,5 μm a 5,5 μm , com forte absorção em 3 μm . Esta absorção observada está relacionada à absorção da ligação O-H (HARRIS, 2012), esta ligação pode indicar a presença de moléculas de água no interior da matriz ou ligações O-H em oxigênios terminais gerados pela quebra da conectividade da rede vítrea.

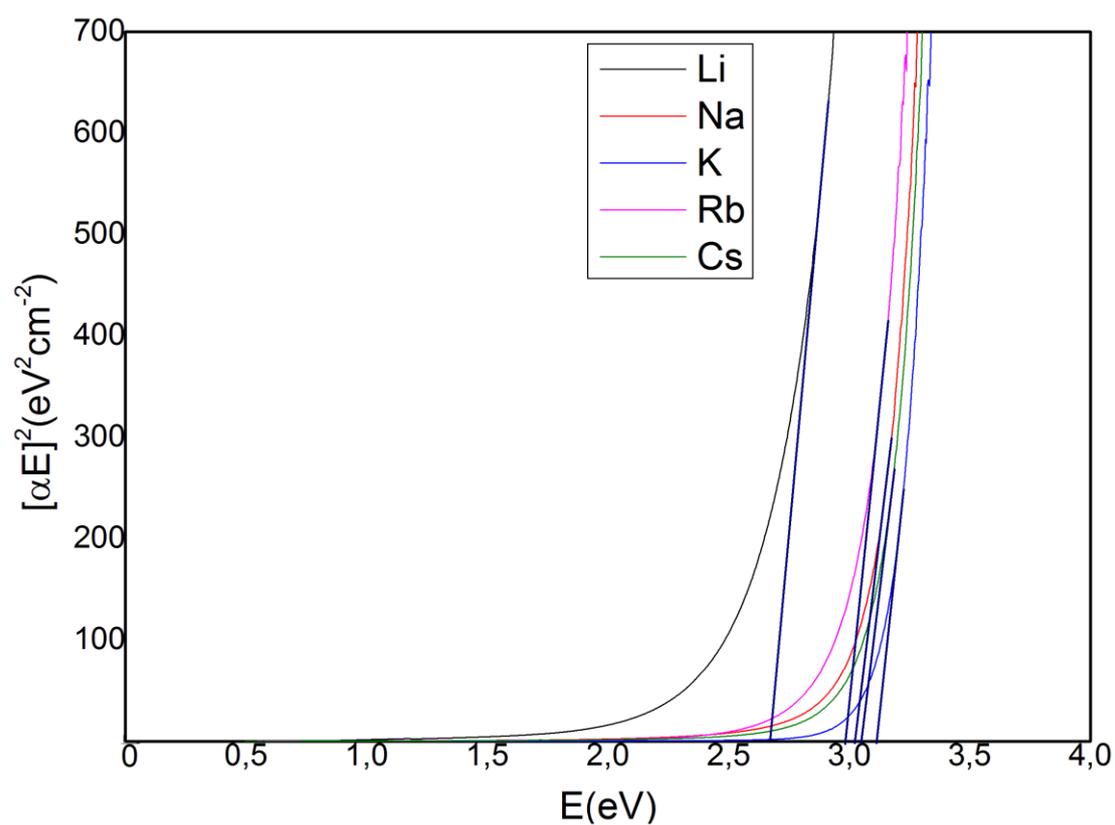
Observou-se uma maior absorção para a amostra de lítio em relação às demais, valor esperado devido à coloração escurecida da amostra final, como mostrado na tabela 3. Também foi observada uma pequena banda de absorção na faixa de comprimento de onda de 4,3 μm , esta absorção está relacionada à ligação C=O (HARRIS, 2012) de impurezas presentes na superfície das amostras quando a medida foi realizada, portanto, não relacionada com a matriz obtida.

5.6.1 Energia de banda (E_g)

Em um material, a sobreposição dos orbitais moleculares de seus constituintes, assim como sua ocupação por elétrons, é descrita pela Teoria de Bandas (SHRIVER; ATKINS, 2008). Os elétrons permanecem na banda de valência, e, quando excitados através da absorção de energia, passam para a banda de condução. A diferença de energia entre essas duas bandas é o *band gap* (E_g). Esse valor pode ser determinado diretamente através dos dados obtidos em um espectro de absorção pelo método de Tauc (TAUC et al., 1966), pelo quadrado do produto do

coeficiente de absorção e da energia (do comprimento de onda), em função da energia. A partir desse método foi obtida a curva para a determinação da energia de banda dos vidros obtidos, representado na figura 19.

Figura 19 - Determinação da Energia de banda (band gap) dos vidros.



Fonte: Autor.

Os valores de E_g correspondem à interseção de uma tangente traçada na região onde a absorção aumenta com a abscissa; e estão listados na tabela 10.

Tabela 11 - Valores obtidos de energia para o band gap.

Amostra	E_g (eV)
Li	2,67
Na	3,02
K	3,11
Rb	2,98
Cs	3,05

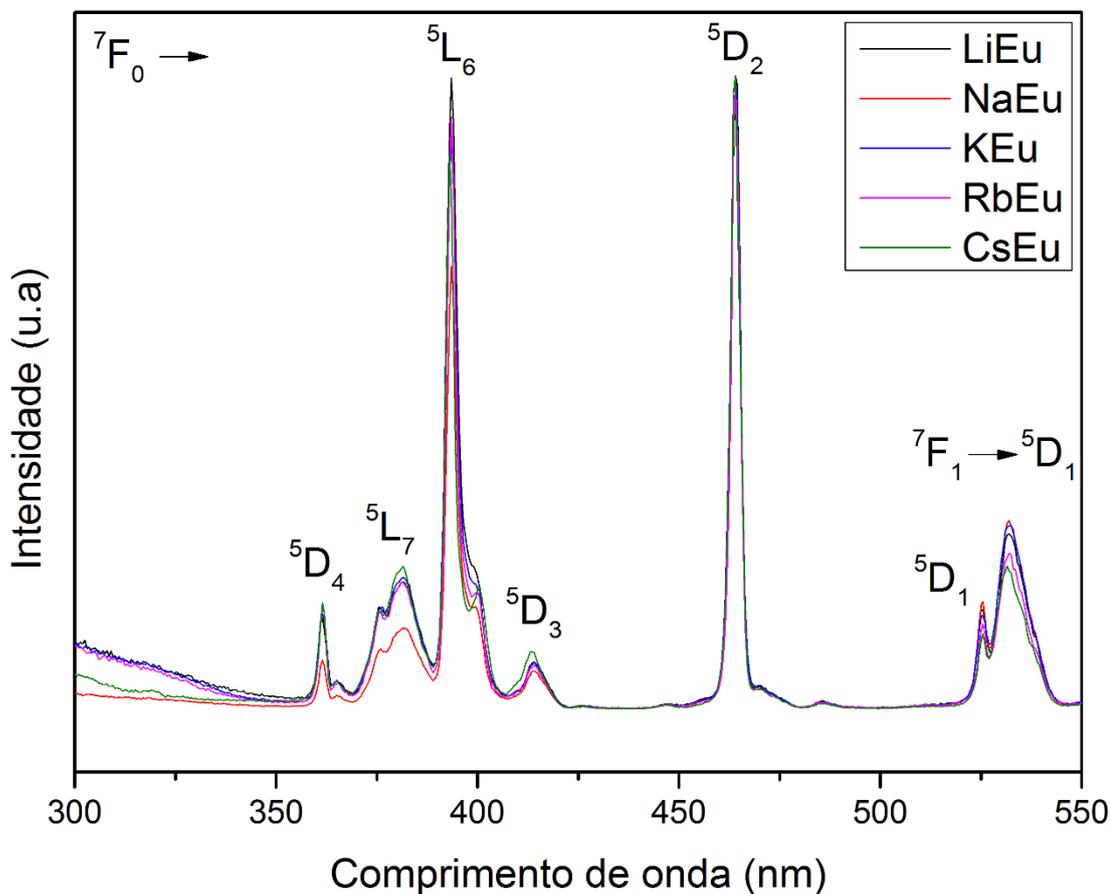
Fonte: Autor.

Estes valores de energia de banda obtidos são bem próximos entre si com exceção do vidro contendo lítio que apresenta um valor de band gap (E_g) inferior aos outros vidros.

5.7 FOTOLUMINESCÊNCIA

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos para os vidros do sistema $74,7\text{GeO}_2$ - $15\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $10\text{M}_2\text{O}$ - $0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs , conforme descrito na seção 4.9. A figura 19 apresenta o espectro de excitação dos vidros, na faixa de comprimento de onda de 300 a 550 nm, com emissão em 612 nm, referente à transição do nível de energia excitado $^5\text{D}_2$ para o nível excitado $^7\text{F}_2$ do íon Európio.

Figura 20 - Espectros de excitação do sistema $74,7\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{M}_2\text{O} \cdot 0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs com emissão em 612 nm



Fonte: Autor.

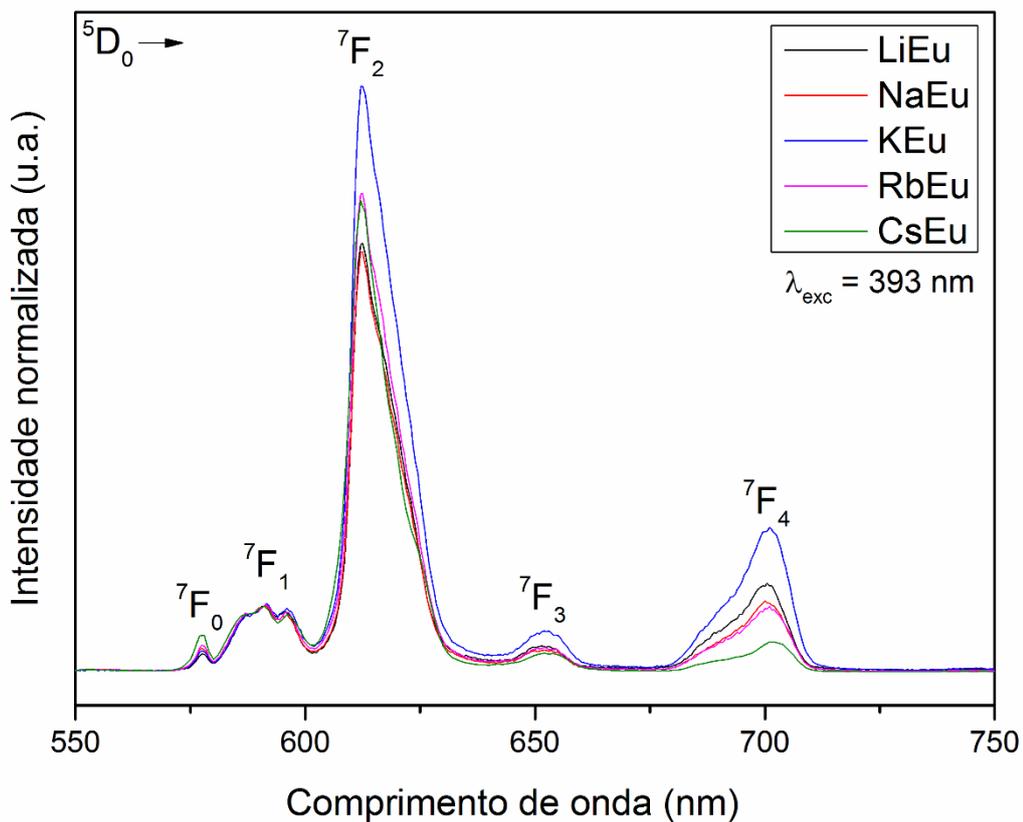
Observa-se no espectro de excitação bandas em diferentes comprimentos de ondas, que são atribuídas à diferentes transições eletrônicas para emissão em 612 nm. As transições observadas são: ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ (361 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ (381 nm), ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (393 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).

Ao longo da série de vidros obtidos com diferentes alcalinos não foram observadas diferenças significativas entre as bandas observadas, indicando que os diferentes modificadores não causam mudanças drásticas na rede onde o íon Eu^{3+} está inserido. Porém, pode ser observada uma mudança na intensidade relativa das bandas ao longo da série, que pode indicar que o íon Eu^{3+} ocupa sítios de diferentes simetrias para cada amostra.

As bandas de excitação referentes às transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$, em 393 e 464 nm, respectivamente, provocam emissões mais intensas nas amostras analisadas, portanto estes

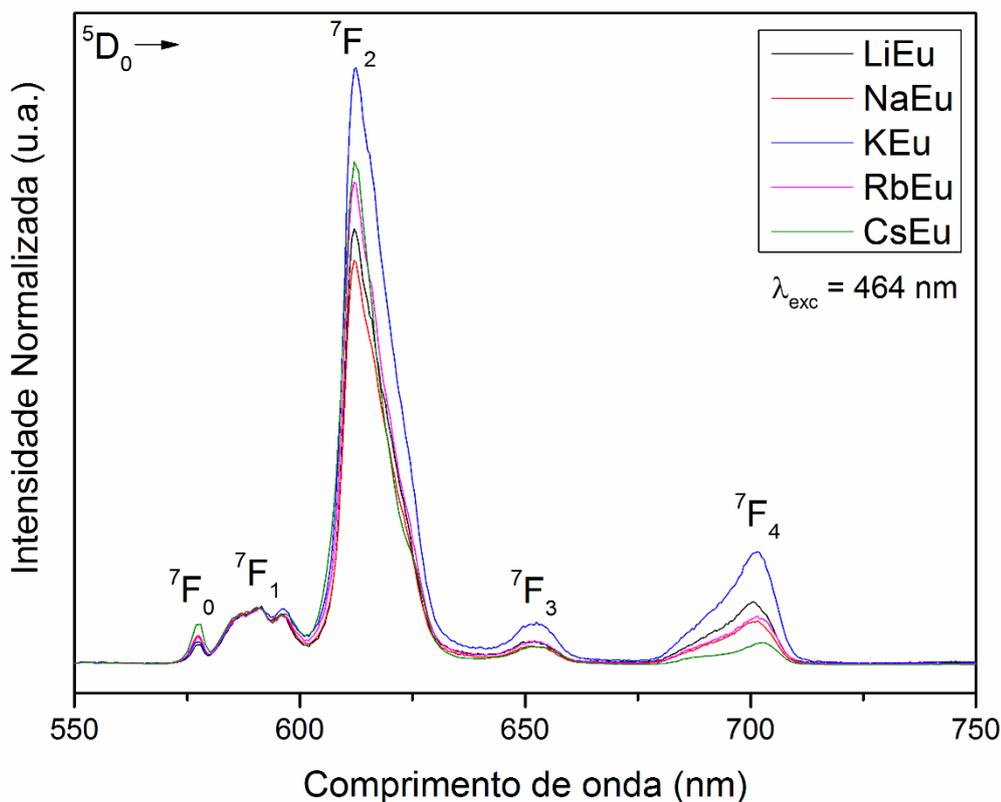
comprimentos de onda foram selecionados para a obtenção dos espectros de emissão. As figuras 21 e 22 apresentam os espectros nestes comprimentos de onda.

Figura 21 - Espectros de emissão do sistema $74,7\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{M}_2\text{O} \cdot 0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $M = \text{Li, Na, K, Rb e Cs}$ com excitação em 393 nm



Fonte: Autor.

Figura 22 - Espectros de emissão do sistema $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $M = \text{Li, Na, K, Rb e Cs}$ com excitação em 464 nm.



Fonte: Autor.

Nos espectros de emissão das Figuras 20 e 21 são observadas bandas de emissão nos comprimentos de onda de 578, 592, 612, 652 e 701 nm referentes às transições do nível 5D_0 para os níveis 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 , respectivamente (BINNEMANS, 2015).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida para sítios que possuem centro de inversão (centro-simétricos), portanto a banda relativa à esta transição indica que o íon Eu^{3+} ocupa sítios não centro-simétricos com simetrias C_{nv} , C_n ou C_s (BINNEMANS, 2015). Além disso, pode-se observar que o vidro contendo césio oferece ao íon Eu^{3+} sítios ainda mais distorcidos em relação ao centro de inversão.

Conforme mencionado na seção 2.6.1, a razão entre as áreas das bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, fornecem informações a respeito da simetria ao redor do íon Eu^{3+} , já que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é permitida por dipolo magnético e a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ por dipolo elétrico e, sendo sensível às mudanças no ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} . Para a razão entre as bandas,

valores menores ou próximos de 1 indicam alta simetria, enquanto valores próximos de 10 indicam baixa simetria (REISFELD, et. al., 2004). Os valores das razões entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ encontram-se na tabela 11.

Tabela 12 - Razão entre as áreas das bandas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

Amostra	$\frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$	
	$\lambda_{exc} = 393 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 464 \text{ nm}$
LiEu	6,69	8,31
NaEu	6,68	7,72
KEu	8,82	10
RbEu	7,4	8,80
CsEu	7,61	9,14

Fonte: Autor.

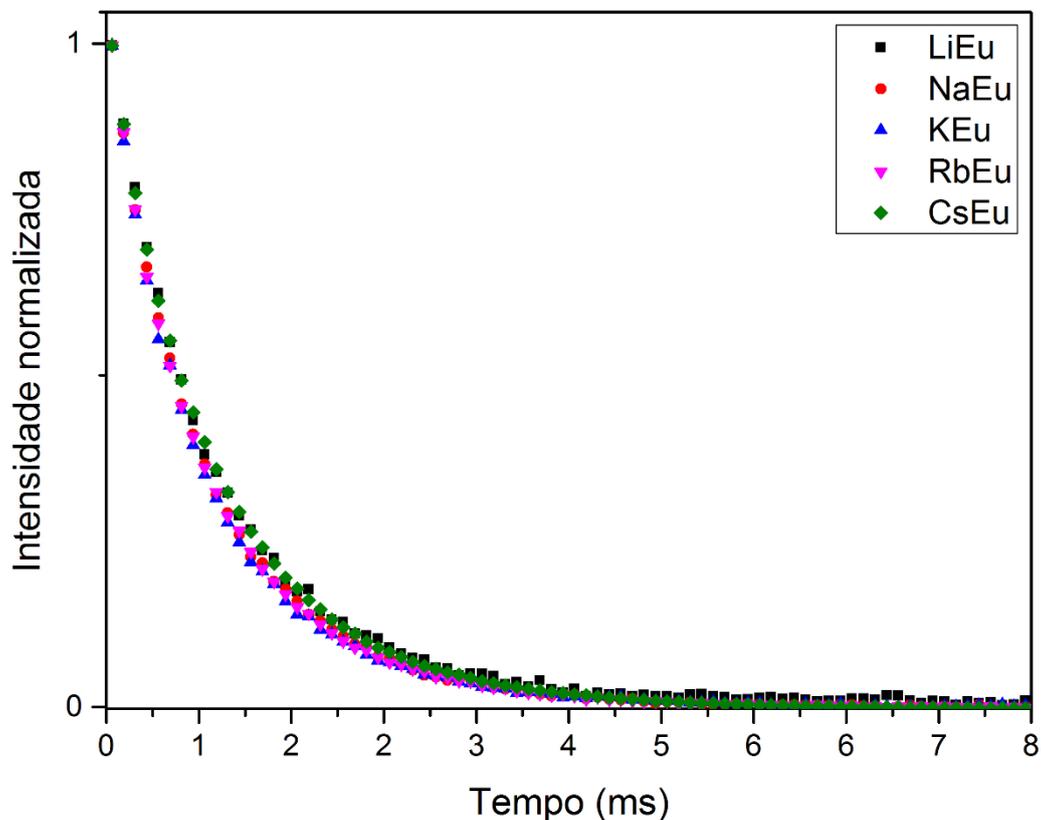
Os valores das razões entre as bandas de transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ são considerados elevados, indicando que os íons Eu^{3+} encontram-se em sítios de baixa simetria, já observado em outros trabalhos (REISFELD et al., 2004).

Também é possível observar que todas as razões entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ possuem valores menores para excitação em 394 nm 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).

5.7.1 Tempo de vida

O decaimento radiativo dos elétrons do nível emissor 5D_0 continua a ocorrer por um período de tempo após cessada a fonte de excitação, este é chamado de tempo de vida e pode ser detectado. A figura 23 apresenta as curvas de decaimento de luminescência em função do tempo para os vidros do sistema dopados com íons európio, com excitação em 394 nm e emissão em 612 nm.

Figura 23 - Curvas de decaimento radiativo em função do tempo do sistema $74,7\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}.0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs .



Fonte: 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. Outra forma é a partir do ajuste da curva de decaimento com uma função exponencial de primeira ordem.

De maneira geral, quando um nível de energia excitado relaxa radiativamente para outro nível de menor energia, a intensidade de emissão, após a excitação ser cessada, diminui até não haver mais emissão. Se todos os centros emissores estiverem em um único sítio, a variação de intensidade de emissão em função do tempo segue uma relação exponencial do tipo:

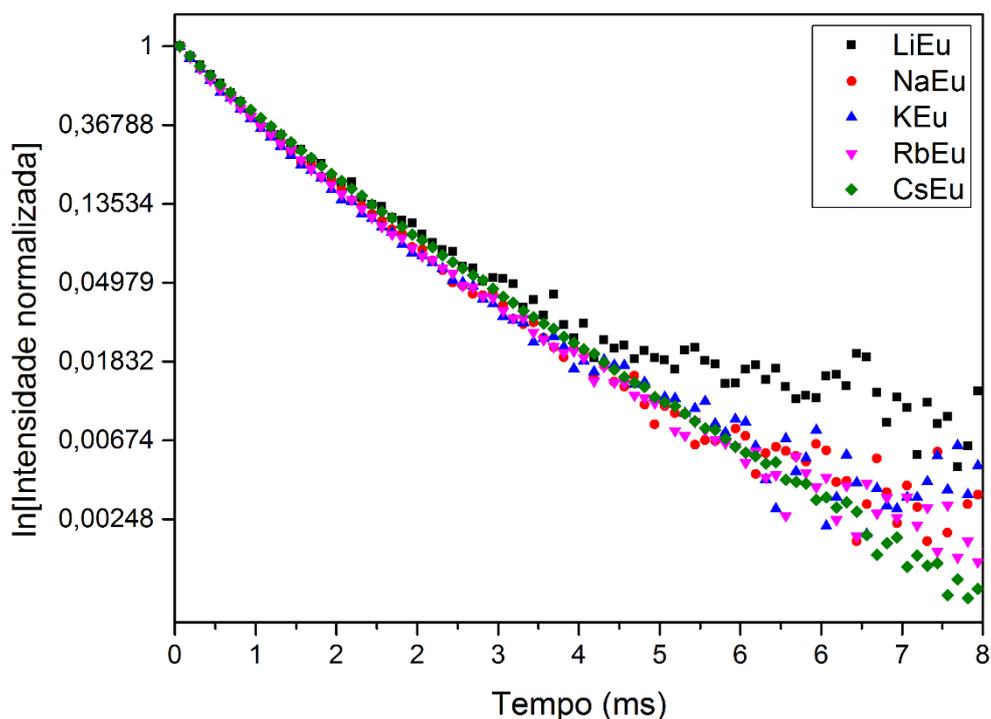
$$I = I_0 \cdot e^{-\frac{1}{\tau}t} \quad (5)$$

Onde I representa a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 e τ o tempo de vida médio que representa o tempo necessário para a população de um estado excitado decair de $1/e$ da população original. Nesse sentido, aplicando a função logarítmica à equação 5, tem-se

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} t \quad (6)$$

Portanto, a representação gráfica do $\ln I$ em função do tempo deve apresentar um comportamento linear com inclinação da reta sendo igual a $-1/\tau$. A Figura 24 apresenta a evolução de $\ln I$ em função do tempo para todas as amostras dopadas.

Figura 24 - Curvas de decaimento radiativo em função do tempo do sistema $74,7\text{GeO}_2 \cdot 15\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 10\text{M}_2\text{O} \cdot 0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs .



Fonte: Autor.

Observa-se na figura 24 que o comportamento das curvas geradas não apresenta comportamento linear, indicando que as curvas não seguem uma exponencial de primeira

ordem, indicando que os íons Eu^{3+} ocupam sítios de diferentes simetrias, o que é esperado de amostras vítreas.

O ajuste das curvas foi feito com uma exponencial de segunda ordem, resultando em dois valores de tempo e vida, τ_1 e τ_2 . Os valores de tempo de vida médio ($\tau_{1/e}$) obtidos na curva, τ_1 e τ_2 obtidos através do ajuste e o desvio no ajuste encontram-se na tabela 12.

Tabela 13 - Tempos de vida dos vidros dopados obtidos com excitação em 393 nm e emissão fixada em 612 nm.

Amostra	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	R^2
LiEu	0,91	0,54/1,21	0,99933
NaEu	0,84	0,40/1,05	0,99983
KEu	0,80	0,38/1,04	0,99969
RbEu	0,83	0,35/1,02	0,99989
CsEu	0,91	0,42/1,10	0,99998

Fonte: Autor.

5.7.2 Eficiência quântica e parâmetros de Judd-Ofelt

Como a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do íon Eu^{3+} ocorre apenas por um mecanismo de dipolo magnético, é possível 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 ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ não depende do campo ligante, a probabilidade desta transição pode ser utilizada como referência para o cálculo da probabilidade de outras transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (A_{0J}) e da eficiência quântica de emissão (η).

A probabilidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ do Eu^{3+} (A_{01}) pode ser dada pela equação 7:

$$A_{01} = 3,1 \cdot 10^{-12} \bar{\nu}^3 n^3 \quad (7)$$

Onde $3,1 \times 10^{-12}$ é uma constante relacionada ao íon Eu^{3+} , n corresponde ao índice de

refração e $\bar{\nu}$ ao baricentro da transição, em cm^{-1} .

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 8.

$$A_T = A_{01} + A_{02} + A_{04} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (8)$$

A eficiência quântica η pode então ser calculada pela razão entre o tempo de vida teórico (τ_{rad}) e o tempo de vida experimental ($\tau_{1/e}$), que corresponde ao tempo de vida médio ($\tau_{1/e}$) obtido experimentalmente, como na Equação 9.

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (9)$$

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt para o íon Eu^{3+} podem ser obtidos pela Equação 10.

$$\Omega_\lambda = \frac{1}{2,33 \cdot 10^{-8} \bar{\nu}^3} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} A_{0J} \quad (10)$$

Em que $\lambda=J=2$ e 4 (PEREIRA, 2016). Os valores encontrados encontram-se na tabela 13.

Tabela 14 - Valores de probabilidades de transição, tempos de vida radiativo e experimental, eficiências quânticas dos vidros dopados com Eu^{3+} obtidos

Amostra	$A_{01} (\text{s}^{-1})$	$A_{02} (\text{s}^{-1})$	$A_{04} (\text{s}^{-1})$	$\tau_{\text{rad}} (\text{ms})$	$\tau_{\text{exp}} (\text{ms})$	$\eta (\%)$
LiEu	91,37	609,52	107,70	1,23	0,91	73,58
NaEu	88,75	522,39	104,61	1,39	0,84	60,12
KEu	87,58	770,069	103,23	1,04	0,80	76,87
RbEu	84,28	616,31	99,34	1,25	0,83	66,39
CsEu	74,69	498,93	88,052	1,51	0,91	60,21

Fonte: Autor.

Apesar dos valores de tempo de vida e eficiência quântica não seguirem uma tendência

clara, como observado para os valores de índice de refração, observa-se que ocorre uma tendência entre os alcalinos Li-Na-K e uma nova que segue K-Rb-Cs, onde a amostra contendo potássio apresentou a maior assimetria, menor tempo de vida e maior rendimento. Estes resultados podem ser originados de um maior índice de refração local onde os íons Eu^{3+} estão inseridos.

Como apresentado na seção 5.3 o aumento do raio do alcalino aumenta a concentração de Nb na rede, que por sua vez auxilia em uma maior solubilidade de íons terras-raras, logo, as amostras possuem íons Eu^{3+} inseridos em ambientes com diferentes concentrações de Nb. Para a amostra contendo potássio, ponto médio de raio e massa entre os 5 alcalinos utilizados, sugere-se que o ambiente em que os íons Eu^{3+} estão inseridos é rico em Nióbio e pode possuir um índice de refração local maior e menor tempo de vida radiativo.

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 em 632,8 nm, apresentados na Tabela 14.

Tabela 15 - Valores de probabilidades de transição, tempos de vida radiativo e experimental, eficiências quânticas dos vidros dopados com Eu^{3+} obtidos.

Amostra	$\Omega_2 (10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20}\text{cm}^2)$
LiEu	10,75	3,79616
NaEu	9,53	3,81452
KEu	14,27	3,82269
RbEu	11,94	3,84567
CsEu	11,09	3,91073

Fonte: Autor.

O parâmetro de intensidade Ω_2 fornece informações sobre a covalência da ligação entre o íon terra rara e a rede em que ele está inserido (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998). 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).

Como observado para os valores de eficiência quântica, a amostra contendo potássio é indicada como possuir maior covalência nas ligações no íon terra rara e a rede em que ele está inserido, o que indica que a região em que os íons Eu^{3+} estão inseridos é mais rica em Nb do que os demais vidros, devido ao Nb^{5+} ser mais propício a interações covalentes com o európio devido ao seu maior raio em comparação com o Ge^{4+} , de acordo com a teoria ácido-base moles e duros.

Outro indicador de que a conectividade da rede aumenta ao longo da série dos alcalinos é o parâmetro Ω_4 , que aumenta seu valor com o raio do alcalino utilizado, que mais uma vez está de acordo com os resultados da espectroscopia Raman.

6 CONCLUSÕES

Amostras de vidro foram preparadas no sistema ternário $75\text{GeO}_2.15\text{Nb}_2\text{O}_5.10\text{M}_2\text{O}$ onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs . A análise DSC mostrou que o aumento no tamanho e massa molar do modificador alcalino resulta em um aumento na conectividade da rede e densidade do vidro. Além disso, a estabilidade térmica das amostras foi influenciada pelo modificador alcalino, pois a amostra de Li apresentou a menor estabilidade térmica entre os vidros e, devido aos seus problemas de cristalização, foi a mais difícil de sintetizar. Vitrocerâmicas foram preparadas por tratamento térmico. Os espectros Raman foram úteis para entender a maior conectividade na rede com o aumento do raio do alcalino devido à maior conectividade promovida pelos átomos de nióbio participantes da rede covalente. As análises de DRX possibilitaram a identificação das fases cristalinas para a maioria das amostras de vitrocerâmicas, e algumas similaridades entre as fases NaTT, KTT e RbTT foram observadas, e serão estudadas mais a fundo em trabalhos futuros. A janela de transmissão das amostras pode ser identificada entre $0,4 \mu\text{m}$ e $5,5 \mu\text{m}$. Amostras de vidro para o sistema do sistema $74,7\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{M}_2\text{O}-0,3\text{Eu}_2\text{O}_3$, onde $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ e Cs também foram preparados. A análise dos espectros de emissão mostrou que o íon Eu^{3+} ocupa sítios com simetria de C_{nv} , C_n ou C_s . A razão de intensidade das transições de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ / $({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ mostrou que todas as amostras possuem um ambiente local altamente assimétrico em torno dos íons Eu^{3+} para todas as amostras e estes resultados juntamente com os valores de tempo de vida e eficiência quântica mostraram que os alcalinos dividem-se em dois grupos com tendências inversas, com o potássio como intermediário entre os dois grupos.

REFERÊNCIAS

- AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: CETEV - Centro técnico de Elaboração do Vidro, 2000.
- ALVES, L.O. et al. Vidros. **Cadernos temáticos de Química Nova na Escola**, v. 1, p. 13-24, 2001.
- ALVES, L.O. **Modernas aplicações de vidros**. Laboratório de Química do Estado Sólido – UNICAMP. Disponível em: <http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/pontos_vista/pontos_vista_divulgacao>. Acesso em: 15 abr. 2017.
- BECKER, P.C. et al. **Erbium-doped fiber amplifiers fundamentals and technology**. San Diego: Academic Press, 1999.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- BROW, R.K.; KOVACIC, L.; LOEHMAN, R.E. Spectroscopic studies on the structures of phosphate sealing glasses. **MRS Bulletin**, v. 23, p. 63-67, 1998.
- CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 187 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara, SP, 2003.
- 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) - 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.
- COMSHALOM. **Igreja Vitrais La Saint-Chapelle, Paris, França**. 2019. Disponível em: <<https://www.comshalom.org/conheca-cinco-igrejas-com-vitrais-incriveis/igreja-vitrais-la-sainte-chapelle-paris-franca/>>. Acesso em: 20 mar. 2019.
- 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.
- DEUBENEER, J. et. al. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3-10, 2018.
- DU, J., KOKOU, L. Europium environment and clustering in europium doped silica and sodium. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, p. 2235–2240, 2011.
- DUMBAUGH W.H. Infrared transmitting germanate glasses. **SPIE Emerging Optical Materials**, v. 297, p. 80-85, 1982.
- DUSSAUZE, M. et al. Correlation of large SHG responses with structural characterization in

borophosphate niobium glasses. **Optical materials**, v. 28. p. 1417-1422, 2006.

EL-BATAL, H.A.; AZOOZ, M.A. Characterization of some bioglass-ceramics. **Mat. Chem. Phys**, v. 3, p. 599-609, 2003.

EVSTROPIEV, K. S.; IVANOV, A. O. **Advances in glass technology**. New York: Plenum Press, 1963.

GIRI, S. et al. A general study of packing in oxide glass systems containing alkali. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, p. 87–92, 2004.

GÖRLLER-WALRAND, C.; BINNEMANS, K. **Handbook on the physics and chemistry of rare earths: volume 25**. Amsterdam: Elsevier Science, 1998.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. São Paulo: LTC, 2012.

HENDERSON, G.S.; SOLTAY, L.G.; WANG, H.M., Q speciation in alkali germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2480–2485, 2010.

HENDERSON, G. S.; FLEET, M. E. The structure of glasses along the Na₂O-GeO₂ join. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 134, p. 259-269, 1991.

HUANG, P.Y. et al. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. **Nano Lett.**, v. 12, p. 1081-1086, 2012.

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

LIPPINCOT, E. R. et al. Infrared studies on polymorphs of silicon di oxide and germanium dioxide. **J Res Natl Bur Stand**, v. 61, p. 61-70, 1958.

MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, p. 889-895, 2003.

MARCONDES, L. M. et al. High niobium oxide content in germanate glasses: thermal, structural, and optical properties. **J Am Ceram Soc**, p. 1–11, 2017.

MURTHY, M.K.; IP, J. Some physical properties of alkali germanate glasses, **Nature**, v. 201, p. 285-286, 1964.

NICO, C. et al. Niobium oxides and niobates physical properties: review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, 2016.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, p. 3603-3624, 1999.

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, MG, 2016.

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.

SANTOS, L. F. et al. Vibrational spectroscopy study of niobium germanosilicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solid**, v. 353, p. 1875-1881, 2007.

- SENE, F. F. et al. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 63-71, 2004.
- SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. New York: The Royal Society of Chemistry, 2005.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2008.
- SILVA, H. R. M. **Complexos luminescentes de európio trivalente imobilizados em vermiculitas modificadas com 1-Metil-Imidazol**. 2012. 154 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB, 2012.
- SILVERSMITH, A.J. et al. $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ emission in terbium-doped sol-gel glasses. **Journal of Luminescence**, v. 121 p.14–20, 2006.
- SOUSA FILHO, P.C.; SERRA, O.A. Rare earths in Brazil: Historical Aspects, production, and perspectives. **Quim. Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.
- TAUC, J. et al. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica status solidi**, v. 15, p. 627-637, 1966.
- WEYL, W.A. **Coloured glasses**. 50. ed. Sheffield: Society of Glass Technology, 1999.
- ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 54, p. 3841-3851, 1932.
- 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.; COUTINHO, F.A.B. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table? **J. Non-crys. Sol.**, v. 7, p. 285–288, 2004.
- ZIEMATH, E.C. **Caracterização de vídeos e vitrocerâmicas com composição $2Na_2O.CaO_3.3SiO_2$** . 1990. 355 f. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, USP, São Carlos, 1990.