

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**VALENTINA GACHA MENDOZA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS FOTO-TERMO-REFRATIVOS  
NO SISTEMA  $\text{GeO}_2 - \text{LaF}_3$**

**Poços de Caldas/MG**

**2021**

VALENTINA GACHA MENDOZA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS FOTO-TERMO-REFRATIVOS  
NO SISTEMA  $\text{GeO}_2 - \text{LaF}_3$

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas.

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

Orientador: Prof. Dr. Gael Yves Poirier

Poços de Caldas/MG

2021

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

Mendoza, Valentina Gacha.

M539p Preparação e caracterização de vidros foto-termo-refrativos no sistema  $\text{GeO}_2 - \text{LaF}_3$  / Valentina Gacha Mendoza. – Poços de Caldas/MG, 2021.

114 f. –

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.

Bibliografia.

1. Vidro. 2. Prata. 3. Luminescência. I. Poirier, Gaël Yves. II. Título.

CDD – 620.11

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS FOTO-TERMO-REFRATIVOS NO SISTEMA GeO2  
– LaF3

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 27 de outubro de 2021.

Prof. Dr. Gael Yves Poirier  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Danilo Manzani  
Instituição: Universidade de São Paulo



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2021, às 16:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danilo Manzani, Usuário Externo**, em 27/10/2021, às 16:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 27/10/2021, às 16:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0612441** e o código CRC **8510F041**.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pelo amor, carinho e força que me transmitem sempre. É por vocês que acredito que não tem impossíveis na vida. Obrigada por me fazer sonhar tão alto.

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Gaël Yves Poirier, por me encaminhar no apaixonante mundo da fotônica. Sou muito grata pela oportunidade, pela confiança, pelo conhecimento e pelas discussões científicas. Aprendi muito nos últimos quase três anos.

Aos professores do mestrado: Sylma, Carol, Neide, Marcelo, Fabia, Tânia e todos os que de alguma forma aportaram na minha formação: muito obrigada! Foi através de vocês que apaixonei pelos materiais e, ainda mais, pela carreira acadêmica.

Aos funcionários e técnicos da UNIFAL, em especial ao Cristiano, por me auxiliar com paciência uma e mil vezes. Muito obrigada!

À Lia Marcondes por acreditar em mim, pela sua colaboração e ajuda com tudo que eu precisei. Sou grata pela oportunidade de aprender de você. Por ser um referente incrível e pela amizade, muito obrigada!

Às minhas irmãs Catalina e Alejandra, que ainda estando longe sempre estão torcendo por mim. Sem vocês a vida não seria a mesma. 1/3 sempre precisará dos seus 2/3. Gracias!

Às minhas irmãs do coração: Laura, Beatriz e Maisa. Obrigada por me brindar dois anos de experiências maravilhosas, por me ensinar o jeito mineiro, por me apoiar e por me brindar sempre o melhor de vocês. Poços é meu lar graças a vocês.

Aos amigos que fiz durante este belo caminho: Aninha, Gislene, Grazi, Dudu, Rodrigo, Liz e Monique. Obrigada pela ajuda, por cada uma das vivências, pelo jeito descontraído de ser e por me permitir conhecer a melhor cara que o Brasil tem!

Ao Julián pelo amor incondicional e sua constante dedicação. Obrigada pelas viagens, com você entendi que não existem distâncias suficientemente grandes.

À Organização dos Estados Americanos (OEA) pela bolsa concedida, pela oportunidade e pela contínua gestão de melhorar a educação na América Latina. Acredito que só através da educação podemos mudar nossa sociedade.

Ao Prof. Dr. Danilo Manzani pelas medidas de espectroscopia Raman na USP de São Carlos.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL – MG) pelos recursos oferecidos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Não é a posse da verdade, mas o sucesso que vem após a pesquisa, onde a busca é enriquecida por ela.

(PLANCK, 1932)

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados vidros fluorogermanatos de lantânio pelo método de fusão – resfriamento. Primeiramente, foi determinado o domínio vítreo do sistema  $(100 - X - Y)\text{GeO}_2 - \text{XLaF}_3 - \text{YK}_2\text{O}$  com X igual a 10, 20, 25, 30 e 40% molar, e Y igual a 10, 15 e 20% molar. Análises térmicas e estruturais foram realizadas através de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e difratometria de raios X (DRX). No sistema com 10% de  $\text{K}_2\text{O}$ , foram obtidas amostras vítreas com até 40% de  $\text{LaF}_3$  com precipitação da fase cristalina  $\text{LaF}_3$  após tratamento térmico, enquanto no sistema com 20% de  $\text{K}_2\text{O}$  foram obtidas amostras vítreas com até 30% de  $\text{LaF}_3$  e precipitação preferencial da fase  $\text{KLaF}_4$  após tratamento térmico. O efeito da incorporação de  $\text{LaF}_3$  na evolução estrutural foi investigado, sendo que de 0 a 20% este age como intermediário de rede, enquanto em maiores concentrações, comporta-se como modificador, diminuindo a conectividade da rede. O sistema com 15% de  $\text{K}_2\text{O}$  foi caracterizado e as amostras representativas foram dopadas com íons de prata ( $\text{Ag}^+$ ). Foi observado a alta tendência dos íons de prata em reduzir e formar nanopartículas metálicas durante a síntese das amostras. Nesse sentido, os parâmetros experimentais, natureza dos precursores e adaptação das composições foram investigados com intuito de obter amostras incolores para avaliação das propriedades fotossensíveis. As amostras obtidas foram irradiadas com lâmpada UV e tratados termicamente para avaliar a capacidade de controle do efeito fotossensível. Os processos redox e precipitação de nanopartículas de prata metálica foram acompanhados por absorção UV-Visível. A espectroscopia de fotoluminescência foi utilizada para identificar as espécies de prata presentes prévio e posterior à irradiação UV e TT. Na amostra original a presença de átomos  $\text{Ag}^0$  e clusters  $\text{Ag}^2$  e  $\text{Ag}^4$  predomina, enquanto na amostra exposta a luz UV por 12h e tratamento térmico evidencia-se a formação de clusters moleculares carregados e a aglomeração de íons na forma  $\text{Ag}^{+2}$ . Finalmente, ensaios preliminares de irradiação com laser pulsado sub-nanossegundos (900 fs) operando em 532 nm sugerem a possibilidade de micro estruturação superficial com modificação local controlada espacialmente. Esse trabalho apresenta o primeiro fenômeno de fotossensibilidade em vidros germanatos contendo  $\text{LaF}_3$ , útil no desenvolvimento de vidros foto-termo-refrativos ou fotossensíveis com aplicações no infravermelho próximo.

Palavras-chave: oxifluoretos; fotossensibilidade; prata; luminescência.

## ABSTRACT

In this work, lanthanum fluorogermanate glasses were synthesized by the melt-quenching method. First, the vitreous domain of the system was determined  $(100 - X - Y)\text{GeO}_2 - X\text{LaF}_3 - Y\text{K}_2\text{O}$  with X equal to 10, 20, 25, 30, and 40% molar, and Y equal to 10, 15, and 20% molar. Thermal and structural analyses were performed using differential scanning calorimetry (DSC) and X-Ray diffractometry (XRD). In the system with 10%  $\text{K}_2\text{O}$ , vitreous samples with up to 40% of  $\text{LaF}_3$  were obtained with precipitation of the crystalline phase  $\text{LaF}_3$  after heat treatment, while in the system with 20% of  $\text{K}_2\text{O}$ , vitreous samples with up to 30% of  $\text{LaF}_3$  and preferential precipitation of the  $\text{KLaF}_4$  phase after heat treatment were found. The effect of  $\text{LaF}_3$  incorporation on structural evolution was investigated, and from 0 to 20% it acts as a network intermediary, while in higher concentrations, it behaves as a modifier, decreasing network connectivity. The system with 15%  $\text{K}_2\text{O}$  was characterized, and representative samples were doped with silver ions ( $\text{Ag}^+$ ). The high tendency of silver ions to reduce and form metallic nanoparticles during sample synthesis was observed. In this sense, the experimental parameters, nature of the precursors, and adaptation of the compositions were investigated to obtain colorless samples for the evaluation of photosensitive properties. The samples obtained were irradiated with a UV lamp and heat-treated to assess the ability to control the photosensitive effect. Redox processes and precipitation of metallic silver nanoparticles were followed by UV – Visible absorption. Photoluminescence spectroscopy was used to identify the silver species present before and after UV and TT irradiation. The evolution of the emission bands as the excitation length increases confirms the existence of several species of silver within the glass. In the original sample, the presence of neutral  $\text{Ag}^0$  atoms and  $\text{Ag}^2$  and  $\text{Ag}^4$  clusters predominates, while in the sample exposed to UV light for 12 hours and heat treatment, the formation of charged molecular clusters and the agglomeration of ions in the form  $\text{Ag}^{+2}$  is evident. Finally, preliminary tests of sub-nanosecond pulsed laser irradiation (900 fs) operating at 532 nm suggest the possibility of surface micro structuring with spatially controlled local modification. This work presents the first photosensitivity phenomenon in germanate glasses containing  $\text{LaF}_3$ , useful in the development of photo-thermo-refractive or photosensitive glasses with near-infrared applications.

Keywords: oxyfluorides; photosensitivity; silver; luminescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento do volume em função da temperatura mostrando os diferentes estados. Líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal.....	18
Figura 2 – Representação bidimensional para um vidro e uma rede cristalina de sílica (SiO <sub>2</sub> ).....	19
Figura 3 – Representação bidimensional da cadeia de um vidro silicato com adição de diferentes metais alcalinos .....	20
Figura 4 – Representação gráfica dos primeiros vidro-foto-termo-refrativos.....	27
Figura 5 – Mecanismo de formação dos vidros-foto-termo-refrativos .....	28
Figura 6 – Aplicações das redes de Bragg.....	30
Figura 7 – Espectro de absorção para um vidro PTR tradicional .....	39
Figura 8 – Espécies de prata envolvidas no processo de formação de nanopartículas de prata em vidros PTR .....	40
Figura 9 – Espectro de excitação para vidro fluorofosfato. Deconvolução para o espectro de excitação de: 1. Vidro com 2% de AgNO <sub>3</sub> . 2. Vidro com 10% de AgNO <sub>3</sub> .....	42
Figura 10 – Representação gráfica do funcionamento da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) .....	46
Figura 11 – Curva típica de DSC para uma amostra vítrea. Esta curva de DSC corresponde ao vidro de composição 60GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 10K <sub>2</sub> O obtido no presente trabalho .....	47
Figura 12 – Representação gráfica da interferência de ondas com interferência construtiva e destrutiva .....	49
Figura 13 – Representação esquemática estrutural e os respectivos difratogramas	50
Figura 14 – Esquema representativo da metodologia de elaboração dos vidros foto-termo-refrativos .....	56
Figura 15 – Esquema de preparação das amostras vítreas .....	57
Figura 16. Esquema de gravação a laser na superfície da amostra vítrea .....	60
Figura 17. DRX para a composição 30La com diferentes precursores de prata .....	62
Figura 18 – DRX do fluoreto de lantânio sintetizado e ficha cristalográfica de LaF <sub>3</sub> .	65
Figura 19 – Amostras no sistema ternário (100 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – yK <sub>2</sub> O, com x = 10, 20, 25, 30, 40% molar e y = 10% molar .....	66
Figura 20 – Domínio vítreo no sistema ternário (90 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O .....	67

Figura 21 – Curvas DSC para as amostras em monólito do sistema ternário (90 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O com x = 10, 20, 25, 30 e 40% molar .....	68
Figura 22 – Curvas DSC para as amostras em pó do sistema ternário (90 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O com x = 20, 25, 30 e 40% molar .....	69
Figura 23 – Curvas DSC sistema ternário (90 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O com x = 20, 25, 30 e 40% molar. Amostras avaliadas em monólito e pó.....	71
Figura 24 – Curvas DSC para a amostra 50GeO <sub>2</sub> – 40LaF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O, avaliada em monólito e pó. Identificação dos picos de cristalização .....	72
Figura 25 – Relação temperatura de transição (T <sub>g</sub> ) e temperatura de início de cristalização (T <sub>x1</sub> ) em função do teor de LaF <sub>3</sub> .....	73
Figura 26 – DRX para as amostras no sistema ternário (90 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O com x = 20, 25, 30 e 40% molar, com diferentes tratamentos térmicos segundo os diferentes picos de cristalização obtidos.....	74
Figura 27 – Amostras sintetizadas no sistema ternário (80 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 20K <sub>2</sub> O com x = 10, 20, 30 e 40% molar.....	79
Figura 28 – Domínio vítreo para o sistema ternário (80 – x)GeO <sub>2</sub> – xLaF <sub>3</sub> – 20K <sub>2</sub> O.	79
Figura 29 – Curva DSC para amostra no sistema ternário 50GeO <sub>2</sub> – 30LaF <sub>3</sub> – 20K <sub>2</sub> O. Análise feito em pó e monólito .....	81
Figura 30 – Difractograma para o sistema com 20% de K <sub>2</sub> O.....	83
Figura 31 – Metodologia 2 para síntese de vidro dopado com prata.....	87
Figura 32 – Evolução do aspecto visual da amostra com 20% de K <sub>2</sub> O e 0.25% de Ag <sup>+</sup> .....	88
Figura 33 – Amostra com LaF <sub>3</sub> no sistema 20K <sub>2</sub> O depois de 1 e 4 dias .....	89
Figura 34 – Curvas DSC para amostra 30La20K com diferentes dopagens de prata (0.5 e 0.25% molar de Ag <sup>+</sup> ) .....	89
Figura 35 – Etapas de síntese pelo método dois no sistema vítreo GeO <sub>2</sub> – K <sub>2</sub> O – LaF <sub>3</sub> – Ag <sup>+</sup> .....	91
Figura 36 – Mudanças na cor conforme aumenta o tempo de fusão na peça intermediária do método 2 (óxidos + prata).....	92
Figura 37 – Amostra 15% de K <sub>2</sub> O e suas diferentes colorações conforme a taxa de resfriamento usada.....	93
Figura 38 – Amostra 30La7.5K0.25Ag .....	95
Figura 39 – Mudanças de cor na amostra 30La7.5K0.25Ag conforme o tempo de irradiação UV.....	96

Figura 40 – Espectro de absorção conforme o aumento de tempo de exposição UV .....	97
Figura 41 – Espectro de absorção para a amostra 30La7.5K0.25Ag.....	97
Figura 42 – Espectros de emissão e excitação prévio à irradiação UV e TT .....	99
Figura 43 – Espectros de emissão e excitação posterior a irradiação UV e TT .....	101
Figura 44 – Espectros de emissão e excitação para a amostra 30La15K0.25Ag ...	103
Figura 45 – Transições eletrônicas das diferentes espécies de prata formadas.....	104
Figura 46 – Microscopia da amostra vítrea 30La7.5K0.25Ag após irradiação laser	105
Figura 47 – Espectro vibracional de espalhamento Raman para a amostra 30La7.5K0.25Ag.....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições prévias de oxifluoretos com $\text{LaF}_3$ na literatura.....	33
Tabela 2 – Bandas de absorção das diferentes espécies de prata .....	43
Tabela 3 – Composições estudadas, condições de operação e nomenclatura.....	59
Tabela 4 – Condições de operação para amostras sintetizadas e dopadas no terceiro sistema.....	59
Tabela 5 – Dopagem de prata com diferentes precursores. Composição $(60 - x)\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O} - x\text{Ag}$ .....	61
Tabela 6 – Temperaturas características dos vidros no sistema $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 10, 20, 25, 30$ e 40% molar. Medidas avaliadas em monólito.....	69
Tabela 7 – Temperaturas características dos vidros no sistema $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 20, 25, 30$ e 40% molar. Medidas avaliadas em pó....	70
Tabela 8 – Adição de Prata com $\text{AgNO}_3$ como precursor na composição $60\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$ . Adição de 1, 0.5, 0.25 e 0.1% molar de íons prata.....	76
Tabela 9 – Temperaturas características para as amostras no sistema ternário $50\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ . Avaliadas em pó e monólito.....	82
Tabela 10 – Adição de Prata com $\text{AgNO}_3$ como precursor na composição $50\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ . Adição de 1, 0.5 e 0.1% molar de íons prata.....	84
Tabela 11 – Temperaturas características para as quatro etapas de síntese do vidro no sistema ternário 15K .....	92
Tabela 12 – Resultados das alternativas usadas para limitar a redução de prata ....	94
Tabela 13 – Atribuição das bandas luminescentes das diferentes espécies de prata .....	101

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C .	Antes de Cristo
UNIFAL	Universidade Federal de Alfenas
DRX	Difração de Raios X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
PTR	Vidros foto-termo-refrativos
NCM	Nano clusters moleculares
NP	Nanopartícula
Ag	Prata
Tg	Temperatura de transição vítrea
Tc	Temperatura de cristalização
Tx	Temperatura de início de cristalização
TT	Tratamento térmico
UV	Ultravioleta
VIS	Visível
IR	Infravermelho

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
2.1	VIDROS – CONCEITOS .....	17
2.1.1	Histórico .....	21
2.1.2	Vidros Óxidos .....	22
2.1.3	Vidros Oxifluoretos .....	23
2.2	VIDROS FOTO-TERMO-REFRATIVOS (PTR) .....	26
2.2.1	Mecanismo de formação dos vidros PTR.....	27
2.2.2	Principais aplicações.....	30
2.3	COMPOSIÇÕES ESTUDADAS NO SISTEMA $\text{GeO}_2$ – $\text{LaF}_3$ .....	32
2.4	NANOPARTÍCULAS DE PRATA.....	36
2.4.1	Aspectos gerais.....	36
2.4.2	Estrutura e propriedades luminescentes .....	42
2.5	MICROFABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS A LASER (DLW).....	44
<b>3</b>	<b>TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO – FUNDAMENTOS TEORICOS ...</b>	<b>45</b>
3.1	ANÁLISE TÉRMICA .....	45
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	48
3.3	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS .....	51
3.3.1	Espectroscopia na região do UV – Visível.....	51
3.3.2	Espectroscopia de fotoluminescência .....	52
3.3.3	Microscopia Raman.....	54
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>55</b>
4.1	SÍNTESE .....	55
4.1.1	Fluoreto de lantânio.....	55
4.1.2	Vidros .....	56
4.1.3	Dopagem com Prata.....	60
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	63
4.2.1	Análise térmica (DSC).....	63
4.2.2	Difração de raios X (DRX) .....	63
4.2.3	Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV – VIS).....	63
4.2.4	Espectroscopia de fotoluminescência .....	64

<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>65</b>
5.1	SÍNTESE DE FLUORETO DE LANTÂNIO .....	65
5.2	VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO (90 – X)GEO <sub>2</sub> – XLAF <sub>3</sub> – 10K <sub>2</sub> O COM X = 10, 20, 25, 30 E 40% MOLAR.....	66
5.2.1	Domínio vítreo .....	66
5.2.2	Análise térmica .....	67
5.2.3	Difração de raios X.....	74
5.2.4	Dopagem com prata .....	75
5.3	VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO (80 – X)GEO <sub>2</sub> – XLAF <sub>3</sub> – 20K <sub>2</sub> O COM X = 10, 20, 30 E 40% MOLAR.....	79
5.3.1	Domínio vítreo .....	79
5.3.2	Análise térmica .....	80
5.3.3	Difração de raios X.....	83
5.3.4	Dopagem com prata .....	84
5.4	VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO 55GEO <sub>2</sub> – 30LAF <sub>3</sub> – 15K <sub>2</sub> O.....	90
5.5	IRRADIAÇÃO UV E TRATAMENTO TÉRMICO.....	96
5.6	IRRADIAÇÃO LASER NANOSEGUNDO .....	104
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>107</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os vidros são materiais fundamentais nas nossas vidas. Seu uso no mundo atual é constante, suas aplicações vão desde as taças onde serve-se vinho, passando pelas janelas da maioria de aviões, até as fibras ópticas onde transporta-se a maioria da informação consumida globalmente. Os vidros fazem parte fundamental do cotidiano humano e, portanto, o desenvolvimento e estudo destes, a partir do ponto de vista físico e químico, torna-se fundamental no avanço tecnológico. Tão grande é sua relevância que é possível falar que a humanidade encontra-se, atualmente, na era do vidro [1]. Devido a sua versatilidade é possível aproveitar suas propriedades a fim de solucionar os principais desafios do mundo atual: dispositivos de saúde eficazes, energia mais limpa e sustentável, e comunicação, cada dia, mais eficiente.

Os vidros são materiais versáteis, apresentam propriedades ópticas interessantes e são úteis no desenvolvimento de diferentes dispositivos fotônicos. A fotônica é a ciência que estuda a interação da luz com a matéria e suas possíveis aplicações tecnológicas e, no caso dos vidros, especialmente, estas interações são a base da sua aplicabilidade. De fato, é pelas propriedades ópticas que os vidros apresentam que hoje em dia é possível enviar informação em forma de sinais ópticos e não elétricos, pois através dos vidros a luz consegue viajar distâncias colossais em quantidades que anos atrás nem era possível pensar. As aplicações ópticas de um vidro estão delimitadas pela janela de transparência que este apresenta. O limite desta pode ser definido dependendo da região observada; por exemplo, o corte na região do UV explica-se pelas transições eletrônicas, enquanto na região do infravermelho é governado pelas vibrações fundamentais dos compostos que compõem o vidro.

Os vidros foto-termo-refrativos PTR são vidros fotossensíveis nos quais o índice de refração pode ser modificado, localmente, através de irradiação UV e posterior tratamento térmico. Esta mudança permite que eles sejam úteis como filtros espectrais dentro de diversos elementos óptico holográficos. Embora existam diferentes composições de vidros PTR, o agente formador geralmente é a sílica, a qual limita a janela de transparência do vidro, chegando no máximo até os 4  $\mu\text{m}$  [2]. Até o momento o estudo de vidros PTR limita-se a vidros silicatos com a adição de três diferentes tipos de halogênios: flúor, bromo e cloro. A janela de transparência destes vai desde os 350 até os 2700 nm [3], aproximadamente.

Diante disto, torna-se interessante o estudo de vidros PTR diferentes aos já tradicionalmente produzidos, pois a substituição da sílica por outro formador pode estender a janela de transparência do vidro, e por conseguinte aumentar sua faixa de aplicações. Vidros germanatos vem sendo estudados nos últimos anos pois são uma excelente alternativa ao tradicional uso da sílica. Os vidros germanatos são materiais promissores para aplicação óptica, pois além da ampla janela de transparência que apresentam (5 – 6  $\mu\text{m}$ ), alcançando o infravermelho médio (MIR), possuem uma baixa energia de fônons ( $800\text{ cm}^{-1}$ ) em comparação com a sílica ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ), o favorece os decaimentos radiativos.

A presente dissertação teve como intuito a síntese e caracterização de uma nova composição vítrea, não reportada na literatura previamente, e com potenciais propriedades fotossensíveis. O sistema ternário proposto contém óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ) como agente formador, óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) como agente modificador, e fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ), atuando como agente intermediário. Ao longo do projeto são estudadas e analisadas as diferentes propriedades térmicas, estruturais e ópticas que o sistema apresenta, assim como as mudanças destas em função da composição e adição de prata. O objetivo geral consiste na obtenção e caracterização desta nova composição, a investigação das suas propriedades fotossensíveis e a avaliação da sua aplicabilidade como vidro foto-termo-refrativo, material onde é possível induzir mudanças no índice de refração através de radiação eletromagnética e posterior tratamento térmico.

O trabalho inicia apresentando uma breve revisão teórica sobre os vidros, suas propriedades e um curto histórico destes. Em seguida, é apresentada uma revisão bibliográfica detalhada dos vidros foto-termo-refrativos, seu mecanismo de formação, principais componentes, propriedades e aplicações. Os fundamentos teóricos das técnicas de caracterização usadas e a metodologia seguida também são descritos. Por fim, são apresentados os resultados obtidos, a comparação entre as diferentes composições estudadas, suas propriedades ópticas, discussão e análise destas, assim como as conclusões finais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 VIDROS CONCEITOS

O vidro, segundo Zanotto [4], é um estado da matéria fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino e capaz de exibir o fenômeno de transição vítrea. Pode parecer sólido em uma curta escala de tempo, mas suas estruturas são semelhantes às de um líquido; porém seu destino, no infinito, é cristalizar. São compostos por materiais inorgânicos além de diferentes metais e podem ser preparados por diferentes métodos [2]. São muito interessantes pelo fenômeno de transição vítrea que apresentam, esta pode ser definida como a faixa de temperatura na qual o líquido passa ao estado vítreo, também conhecido como um estado viscoelástico ou super-resfriado, com características mais similares às de um líquido, sem ser propriamente um.

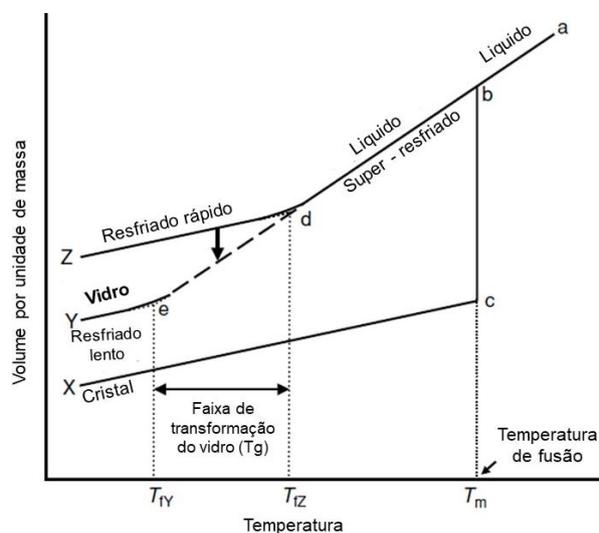
Os vidros possuem diferentes propriedades. Alguns caracterizam-se por ter um baixo coeficiente de expansão térmica e uma excelente resistência ao choque térmico, enquanto outros suportam exposição a químicos e exibem uma alta resistividade elétrica. Adicionalmente, são materiais que podem ser transparentes, conforme à região do espectro analisada. Todas estas são características que podem ser ajustadas conforme a composição química e estrutura do vidro muda, porém é preciso entender primeiro o que são, estruturalmente, os vidros. Para isto é importante definir a transição vítrea que estes apresentam, pois é este fenômeno o que lhes outorga o caráter vítreo. Este pode ser explicado a partir do diagrama apresentado na figura 1, na qual é descrito o processo básico de elaboração de um vidro pelo método de fusão – resfriamento. O líquido, termodinamicamente estável, torna-se um líquido super-resfriado após seu passo pela temperatura de fusão ( $T_m$ ). Neste ponto o material perde a estabilidade termodinâmica e tem vários caminhos por percorrer. O caminho vítreo, de interesse deste trabalho é representado pela trajetória ABDEY e ABDZ da figura 1 [5].

O processo de cristalização, descrito pela trajetória dos pontos ABCX, representa o caminho mais favorecido termodinamicamente, já que resulta em um cristal, equivalente a um arranjo ordenado de átomos, pois o sistema teve o tempo e

as condições necessárias para se organizar periodicamente. Por outro lado, o estado vítreo é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, pois devido ao rápido resfriamento, os átomos não conseguiram se ordenar, e como resultado a rede formada carece de periodicidade ao longo alcance. Conforme o líquido é resfriado sua viscosidade aumenta, pois este se resiste a fluir mais livremente, até se tornar uma estrutura não cristalina, melhor conhecida como vidro. Então, o estado vítreo pode ser entendido como o de um sólido desorganizado, que exibe as características de um líquido, pois não conseguiu obter periodicidade atômica [6].

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), identificada como  $T_1$  na figura 1 pode variar conforme a taxa de resfriamento usada. A  $T_g$  refere-se mais a uma faixa, compreendida entre  $T_{1y}$  e  $T_{1z}$  da figura 1. Taxas de resfriamento muito altas deslocam a  $T_g$  para temperaturas maiores ( $T_{1z}$ ), enquanto taxas baixas significam  $T_g$  menores ( $T_{1y}$ ). Adicionalmente, a taxa de resfriamento usada na elaboração do vidro também define seu volume. Taxas maiores correspondem a um processo no qual o material não teve o tempo suficiente para se organizar, portanto, o espaço ocupado é maior, semelhante ao líquido. Ao contrário, taxas de resfriamento menores levam à formação vítrea, porém a estrutura consegue ter um menor volume pois o tempo para se organizar foi maior. Na  $T_g$  muitas das propriedades do material podem apresentar mudanças, a capacidade calorífica e o coeficiente de expansão térmica são exemplos destas [5].

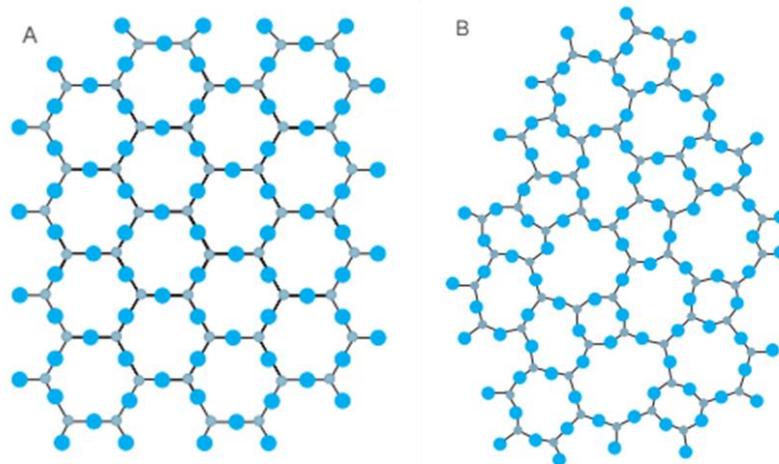
Figura 1 – Comportamento do volume em função da temperatura mostrando os diferentes estados. Líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal



Fonte: Adaptado de Gabott (2008, p. 412).

A figura 2 apresenta a estrutura de um vidro óxido e um cristal. Esta representação foi proposta por Zachariasen em 1932 [7] e refere-se a vidros óxidos tetraédricos. A imagem A corresponde à estrutura organizada de um sólido cristalino, um arranjo ordenado tanto ao curto como ao longo alcance. A imagem B, ao contrário, representa uma rede amorfa, tradicional de estruturas vítreas, pois os átomos, mesmo tendo ordem ao curto alcance, não possuem ordem ao longo alcance, fato que não permite observar uma estrutura periódica definida. É essa a principal característica, a nível estrutural, que define o estado vítreo. Contudo, cabe ressaltar que nem sempre um material amorfo é um vidro, pois para ser vidro é preciso apresentar o fenômeno de transição vítrea, característica que certos sólidos não cristalinos não possuem. Estes, então, são considerados estruturas amorfas não vítreas [4].

Figura 2 – Representação bidimensional para um vidro e uma rede cristalina de sílica ( $\text{SiO}_2$ )



Fonte: Alves, *et al.* (2001, p.16)

Legenda: a) Arranjo Cristalino.  
b) Rede vítrea.

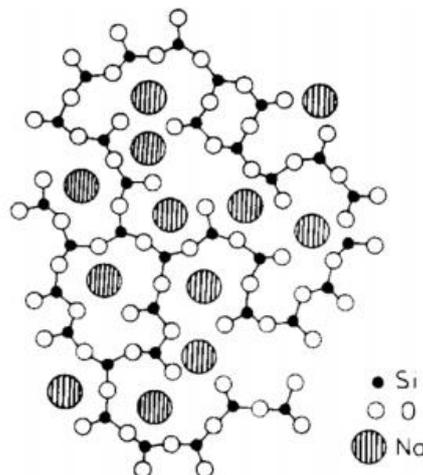
Nesse contexto, a formação de um vidro depende de diferentes fatores. De fato, qualquer elemento ou composto poderia, em teoria, formar vidro, já que se for resfriado com uma taxa suficientemente alta é possível evitar sua cristalização. No entanto, conforme ao enunciado por Zachariasen em 1932 [7], existem três classes de compostos chaves na formação vítrea, cada um com uma função específica. A primeira classe corresponde aos formadores, são geralmente óxidos, entre os quais

se encontram:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$  [8]. Estes são responsáveis pela formação da rede tridimensional, pois são capazes de gerar ligações covalentes com o oxigênio, tradicionalmente tetraédricas, fundamentais no esqueleto da matriz vítrea.

A segunda classe corresponde aos modificadores. Estes têm como objetivo quebrar a conectividade da rede, e assim alterar as propriedades originais do vidro. Óxidos alcalinos ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ) e alcalino-terrosos são os compostos mais utilizados na ciência vidreira. Estes se ligam de forma iônica à rede, quebrando as ligações covalentes entre o formador e o oxigênio, o que como resultado gera oxigênios não-ligantes, também conhecidos como NBO, do inglês *non-bridging oxygen*. Logo, os modificadores são compostos capazes de diminuir o número de ligações covalentes na matriz, o que gera uma diminuição tanto no ponto de fusão como na viscosidade do sistema [9].

A terceira e última classe de compostos corresponde aos intermediários. Recebem seu nome pois dentro da matriz vítrea podem se comportar tanto formadores como modificadores, dependendo principalmente da composição do sistema. São compostos que por si só não formam vidros, porém quando inseridos na matriz podem conferir melhorias em algumas das propriedades do vidro. A figura 3 apresenta um resumo representativo bidimensional da rede de um vidro silicato. Na figura é possível observar mudanças na rede quando são inseridos diferentes modificadores.

Figura 3 – Representação bidimensional da cadeia de um vidro silicato com adição de diferentes metais alcalinos



### 2.1.1 Histórico

Os vidros são materiais conhecidos há muito tempo, são dos primeiros materiais registrados historicamente e portanto é impossível falar deles sem mencionar a própria história da civilização [6]. Para começar deve se partir dos vidros naturais, aqueles que não contam, diretamente, com a intervenção humana na sua elaboração. Estes são formados pelo resfriamento do magma, ou do derretimento da areia devido ao calor da lava, conhecidos como obsidianas. Outro exemplo corresponde às fulguritas e téctitas, que são os impactos de raios sobre a areia e os fragmentos de meteoritos que incidem na atmosfera da terra, correspondentemente. Todas estas funcionaram como ferramentas de corte e marcaram o início da idade de pedra [6].

O começo da fabricação do vidro é incerto, porém encontra-se na história de diversas civilizações. Os egípcios o consideraram um material precioso, fizeram dele o principal adorno para suas edificações e o usaram na construção dos mortuários dos antigos Faraós. Simultaneamente na Mesopotâmia e Síria foram desenvolvidas diferentes técnicas de fabricação. Assim, por volta do 300 a.C, foi descoberto o sopro; técnica que hoje, 2000 anos depois, é ainda usada [10]. Através do sopro foi possível obter vidros com uma maior funcionalidade. Frascos e recipientes em geral foram elaborados através desta técnica, onde uma pequena quantidade do vidro é soprado até obter uma bolha no interior e dar o formato desejado.

Posteriormente na Europa, especificamente na Itália, Angelo Barouvier inventou o “cristallo” em 1450; um vidro sem cor e completamente transparente. Este marcou uma revolução na história do vidro, pois outorgou a possibilidade de usá-lo em uma forma diferente à decoração, e conseqüentemente abriu seu leque de aplicações. Na Alemanha e na França, começaram a ser desenvolvidas diferentes técnicas para a obtenção de peças de vidro planas, cobertas com uma camada fina de chumbo, uteis como espelhos. Assim, com a chegada do renascimento, o desenvolvimento do vidro foi aprimorado, o crescimento intelectual permitiu um melhor entendimento, químico e físico, dos vidros. Desde 1800, com a revolução industrial, foi possível o uso de matérias primas sintéticas, vidros com propriedades ajustadas e controladas foram gerados. Tanto o entendimento como a produção do vidro cresceu,

vertiginosamente, conforme a ciência ia sendo desenvolvida e entendida pelos pesquisadores do século XX.

Hoje em dia, os vidros continuam sendo parte fundamental das nossas vidas. Seu estudo e entendimento não tem parado nos últimos anos, de fato, são mais e mais as composições estudadas com diferentes fins. Podem se encontrar diferentes tipos de composições, a escolha desta dependerá da funcionalidade final para a qual o vidro foi inicialmente pensado. A seguir são expostas diferentes famílias vítreas, suas aplicações e principais propriedades.

### 2.1.2 Vidros Óxidos

Os vidros óxidos são os vidros mais conhecidos, pois os silicatos, feitos à base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), os compõem. Dentro deste grupo são encontrados os vidros de uso doméstico, recipientes, copos e todo o material vítreo de laboratório em geral. Uma das composições mais conhecidas e usadas atualmente corresponde aos vidros sodo – cálcicos, do inglês “*soda – lime glass*”. Sua composição é basicamente, sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como formador, carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) como modificador, a fim de abaixar o ponto de fusão, e óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) para aumentar sua estabilidade química. A família dos vidros óxidos é muito ampla e está em contínuo desenvolvimento, porém os formadores mais comuns correspondem aos boratos, silicatos e fosfatos.

Na família de vidros óxidos existem duas classes principais. Vidros à base de sílica e vidros à base de óxidos de metais pesados (VOMP), como Sb, W, Pb, Ga, Ge, Te, entre outros [2]. Os primeiros são os mais conhecidos, devido a suas aplicações comerciais, seu baixo custo e facilidade de produção. Fibras ópticas, redes de Bragg e dispositivos de telecomunicações são normalmente feitos à base destes. Entretanto, a segunda classe, os VOMP, são materiais promissores no campo da fotônica por causa dos seus altos índices de refração e sua ampla janela de transparência, a qual pode alcançar até a região do infravermelho próximo [2]. São vidros que possuem elevada massa atômica e baixas energias de ligação metal-oxigênio, o que na faixa

do infravermelho é equivalente a uma alta transparência, pois sua frequência de vibração é notavelmente baixa, chegando a transmitir até comprimentos de 10mm.

Os vidros óxidos possuem eficiência quântica limitada devido à alta energia de fônons que apresentam. Isto os deixa em desvantagem quando o objetivo for emissão de luz e amplificação de sinais ópticos, pois a alta energia de fônons dificulta os processos luminescentes dentro da matriz, favorecendo assim os processos de relaxação não radiativa. Adicionalmente, a grande maioria são feitos à base de sílica, que pelo alto ponto de fusão e alta energia de fônons, pode dificultar sua síntese e limitar a transparência no infravermelho. Contudo hoje em dia a substituição da sílica por outros compostos é largamente estudada. Por exemplo, o uso de óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ) demonstrou maior utilidade para aplicações ópticas, em comparação com a tradicional  $\text{SiO}_2$ .

O óxido de germânio é conhecido por ser um bom formador vítreo, possui um baixo ponto de fusão, baixa energia de fônons e alto índice de refração [11]. Cabe ressaltar, especialmente, sua baixa energia de fônons ( $800 \text{ cm}^{-1}$ ), já que em comparação com a sílica ( $1150 \text{ cm}^{-1}$ ), permite melhorar consideravelmente os processos radiativos quando as amostras são dopadas com íons terras raras. Nos últimos anos nosso grupo de pesquisa vem estudando e caracterizando diferentes matrizes de vidros óxidos a base de germânio. Ramos [12], Marcondes [13] [14] e Guedes [15] analisaram vidros germanatos contendo tântalo e nióbio. O uso do germânio lhes permitiu obter tanto vidros como vitrocerâmicas estáveis, com características interessantes, devido à precipitação de fases úteis na emissão de luz através de dopagem com terras raras como Érbio e Itérbio.

### **2.1.3 Vidros Oxifluoretos**

Os vidros fluoretos foram descobertos em 1975 pelos irmãos Poulain [16], e nos últimos anos vem atraindo a atenção de vários pesquisadores, pois apresentam características úteis no desenvolvimento de dispositivos fotônicos. Possuem uma baixa energia de fônons, o que favorece os processos radiativos quando dopados com

terras raras e têm uma alta transparência no infravermelho, fato que os torna bons candidatos para serem usados no desenvolvimento de dispositivos ópticos. A primeira composição estável de um vidro fluoreto refere-se ao ZBLAN, pelo acrônimo:  $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 - AlF_3 - NaF$ . O ZBLAN é um vidro fluoreto contendo metais pesados como o zircônio e lantânio, o que amplia a janela de transparência e lhe permite ser usado em sensores que trabalhem na região do infravermelho médio, depois dos 2  $\mu m$ . Os vidros fluoretos têm uma baixa viscosidade, equivalente a baixos valores de  $T_g$ , pois a rede formada possui uma baixa estabilidade térmica frente à cristalização. Por outro lado, devido a sua predominância iônica, apresentam baixa resistência mecânica e química, além de se ser relativamente difíceis de elaborar, pois ao conter metais pesados como cádmio e chumbo, representam um risco ambiental.

Nesse contexto surgiram os vidros oxifluoretos, pois nasceram como uma alternativa viável à elaboração dos vidros fluoretos puros. Os oxifluoretos combinam dois tipos de vidros previamente analisados: os óxidos e os fluoretos. A inserção de fluoretos dentro dos vidros óxidos pode aumentar a taxa de cristalização da matriz, porém quando são usados óxidos específicos o efeito pode ser o contrário [17]. A adição de fosfatos, ou mesmo germanatos, pode ajudar na estabilização da matriz e, portanto, gerar vidros estáveis que conservam as propriedades ópticas dos fluoretos dentro de uma matriz mais estável, tanto térmica como mecanicamente, o que é significativamente vantajoso no desenvolvimento de dispositivos ópticos.

A estrutura dos oxifluoretos muda consideravelmente em relação aos vidros óxidos puros, pois são vidros nos quais é possível precipitar cristais de fluoreto, úteis como hospedeiros de íons terras raras. Estes cristais, de tamanho nanométrico, fornecem um ambiente único aos íons terras raras, pois devido à baixa energia de fônons da matriz e a semelhança de raio entre o terra rara e o nano cristal precipitado é possível otimizar processos radiativos.

Resumindo, a elaboração de vidros oxifluoretos oferece benefícios consideráveis em comparação com seus precursores. A princípio, apresentam facilidade de preparação por fusão-resfriamento e alta resistência química e mecânica, características adquiridas pela inserção de óxidos na composição. Por sua vez, a adição dos fluoretos oferece menores energias vibracionais, resultando assim em menores taxas de decaimento não-radiativo de íons luminescentes e maiores eficiências quânticas.

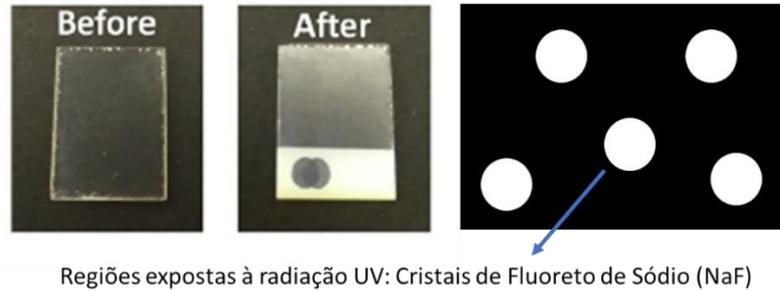
Fato este, torna-se interessante o estudo e caracterização de vidros germanatos contendo fluoreto de lantânio devido à maior janela de transparência dos germanatos no infravermelho médio em comparação com os silicatos ou fosfatos, assim como a capacidade de incorporação de íons terras raras opticamente ativos em cristais de  $\text{LaF}_3$ , devido à semelhança de raio e carga com o lantânio. Além disso, eventuais propriedades fotossensíveis tornam estes materiais promissores para aplicações no infravermelho médio.

## 2.2 VIDROS FOTO-TERMO-REFRATIVOS (PTR)

Os vidros foto-termo-refrativos (PTR) são aqueles que apresentam mudanças no índice de refração após exposição à radiação eletromagnética, e, posterior tratamento térmico. Foram descobertos em 1949 por Stookey [18], quem os chamou de vidros fotossensíveis. Os descreveu como um novo meio fotográfico, já que podiam se gravar e armazenar diferentes imagens a preto e branco, na superfície do material. Os primeiros vidros PTR foram desenvolvidos pela *Corning* e faziam referência a composições de silicatos dopados com Cério, Prata e Flúor. Neles foi possível a precipitação de cristais de Fluoreto de Sódio (NaF) nas áreas expostas à radiação UV, produzindo uma coloração branca, enquanto as regiões não expostas adquiriam uma coloração preta devido à precipitação de prata metálica, como se mostra na figura 4. Apesar da grandeza do descobrimento, não foi encontrada nenhuma aplicação prática e só em 1978 [19] o mesmo Stookey conseguiu, com diferentes dosagens de UV, precipitar partículas de prata na superfície dos cristais de NaF, gerando assim diferentes cores, além do preto e branco. O fenômeno foi explicado pela absorção seletiva da luz das partículas de prata presentes no material, e permitiu a gravação de imagens em todas as cores.

Mesmo com os avanços apresentados por Stookey foi só em 1990 com Glebov, na Rússia, que as mudanças no índice de refração foram descobertas e uteis para uma aplicação concreta: a gravação do primeiro holograma em vidro, fazendo uso do fenômeno da foto termo refração [20]. O simultâneo desenvolvimento de *lasers* UV de alta qualidade, no ano 1960, contribuiu no aumento das aplicações de vidros PTR, onde foi possível gravar, com maior precisão, redes de difração de Bragg com uma eficiência considerável. Desde então o desenvolvimento, caracterização e estudo dos vidros PTR não tem parado, encontrando assim diferentes aplicações em quatro grandes campos: gravação de redes de Bragg para armazenamento de dados [20], construção de *lasers* e amplificadores ópticos [3], criação de elementos luminescentes [21] e como base para estruturas de guias de onda. Sua importância reside no fato de serem vidros que combinam mudanças permanentes no índice de refração, baixas perdas ópticas e alta estabilidade.

Figura 4 – Representação gráfica dos primeiros vidro-foto-termo-refrativos



Regiões expostas à radiação UV: Cristais de Fluoreto de Sódio (NaF)

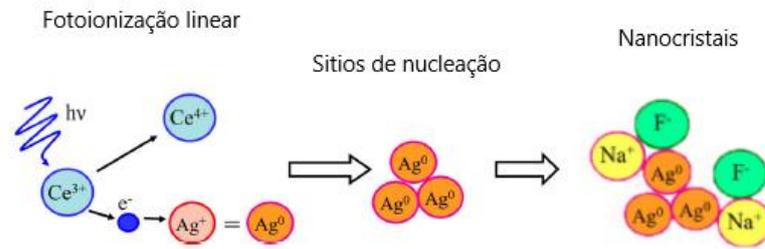
Fonte: Adaptado de Ivanov *et al.* (2019, p. 11946).

Os componentes de um vidro PTR tradicional são a sílica, como agente formador, óxido de alumínio, de zinco e/ou de sódio como agentes modificadores, além de flúor ou bromo como intermediários. Adicionalmente aos vidros é adicionado cério ou estanho, no papel de foto sensibilizador e prata como agente nucleante. Entretanto existem variações à regra e nos últimos anos vem se estudando diferentes composições, adicionando outros compostos como trióxido de boro ( $B_2O_3$ ) como modificador e elementos intermediários como ou  $CaF_2$  e  $BaF_2$ , a fim de precipitar, dentro da matriz vítrea, fases cristalinas destes [22]. O mecanismo de formação varia de composição para composição, já que depende dos elementos envolvidos e a concentração destes, porém, é possível descrever, em termos gerais, o que ocorre dentro de um vidro PTR e a origem da mudança no índice de refração. A seguir são descritos os processos básicos das transformações estruturais e ópticas em vidros PTR.

### 2.2.1 Mecanismo de formação dos vidros PTR

O mecanismo de formação de um vidro PTR pode ser descrito em três etapas como se mostra na figura 5. A primeira etapa corresponde à fotoionização linear, seguida da formação de centros de nucleação e posterior crescimento dos nano cristais através de tratamento térmico. Em cada uma destas etapas ocorrem fenômenos diferentes, como será detalhado a seguir.

Figura 5 – Mecanismo de formação dos vidros-foto-termo-refrativos



Fonte: Adaptado de Lumeau (2017, p. 351).

Na primeira etapa, também conhecida como fotoionização, a peça vítrea interage com a luz. Cabe ressaltar que esta interação pode ser tanto linear como não linear, dependendo significativamente, da fonte de radiação usada e a intensidade desta. O PTR tradicional é irradiado com luz UV, já que ao conter cério conta com uma banda de absorção em torno dos 305 – 315 nm, região onde a energia da luz UV é suficiente para foto ionizar a região irradiada. Deste modo, o cério perde um elétron, posterior responsável pela redução da prata. O processo é normalmente feito com lâmpadas UV, porém *lasers* com radiações de menor energia podem ser usados, sempre que sua intensidade seja maior e processos de absorção não lineares possam ser garantidos [23]. Nesta etapa gera-se uma mudança no índice de refração de aproximadamente  $10^{-6}$ . As equações 1 e 2 apresentam este processo.



A segunda etapa consiste na criação de centros de nucleação através de tratamento térmico. Os centros de nucleação são átomos de  $Ag^{0}$  onde, após do correto tratamento térmico, crescerão nano cristais ao final do processo. Neste ponto é possível a formação de diferentes espécies de prata, pois nem sempre são formados só átomos individuais. As equações 3 e 4 representam o que pode acontecer durante esta fase.



Onde X corresponde ao número de íons, enquanto Y é o número de átomos presentes. Na formação dos centros de nucleação podem ser encontradas ambas as

espécies, pois o processo não é exclusivo e, portanto, são *nanoclusters* moleculares de prata ( $Ag_m^{x+}$  – equação 3), de diferentes tamanhos, os responsáveis da formação dos nano cristais finais.

Nesta segunda etapa o tratamento térmico da peça deve ser feito em uma temperatura menor à temperatura de transição vítrea, visto que minimizará tanto a mobilidade atômica como a aglomeração de átomos de prata, conseguindo assim evitar a formação de NP metálicas [24]. O tempo de nucleação e a temperatura dependerá primordialmente de cada composição, dado que a interação da prata com o sistema varia em função da composição de cada matriz vítrea. No entanto, o tempo do tratamento térmico destinado à nucleação é um dos parâmetros fundamentais neste passo, pois deste dependerá a quantidade de espécies formadas dentro da matriz, e conseqüentemente a mudança no índice de refração do vidro [25].

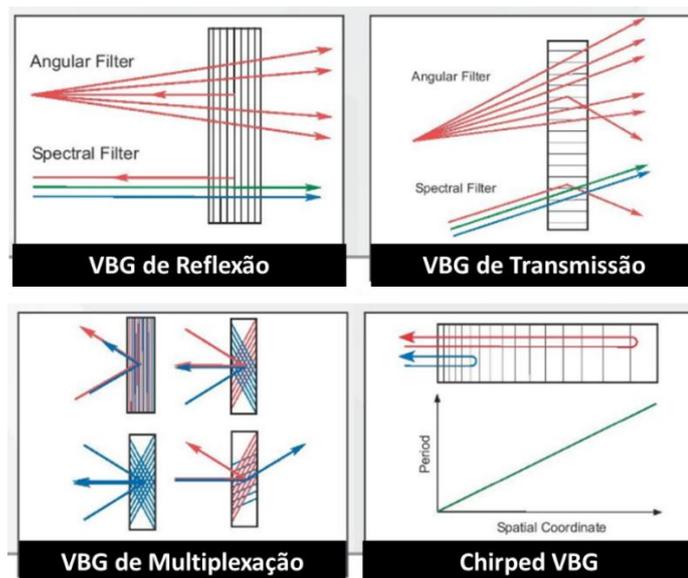
A terceira e última etapa consiste no crescimento dos nano cristais ao redor dos núcleos previamente formados. São estes cristais, tradicionalmente de fluoreto de sódio (NaF), os que fornecem o caráter termo refrativo ao vidro. ‘Foto’ devido à sensibilização por luz UV , ‘termo’ pois a formação dos nano cristais fluoretos é induzida através de tratamento térmico e ‘refrativo’ já que a região irradiada possui um índice de refração menor que o índice da matriz. Na realidade, em um sistema tradicional com sílica, a matriz tem como índice 1.49, enquanto o índice de refração do fluoreto (NaF) corresponde a 1.32 [26]. Neste ponto estima-se que a mudança é da ordem de  $10^{-3}$  em comparação à matriz original. A temperatura nesta etapa deve ser maior do que a temperatura de transição vítrea, pois deste modo se garante a formação dos cristais pela migração das espécies previamente formadas. Contudo, a taxa de crescimento dos cristais de cada sistema deve ser estudada a fim de determinar as temperaturas, máximas e mínimas, adequadas no tratamento. O tempo também é um dos fatores chaves nesta etapa. Este deve ser revisado com detalhe, pois diferentes estudos mostram que valores muito altos podem favorecer à formação de estruturas dendríticas e, como consequência afetar a difração do vidro PTR [27].

Neste ponto já foram explicadas, de forma geral, as principais características dos vidros foto termo refrativos, porém referem-se sempre aos sistemas tradicionais, onde a sílica é o principal componente e formador vítreo. Entretanto, existem alternativas composicionais ao sistema clássico de um PTR, apresentadas na seção 2.3.

## 2.2.2 Principais aplicações

Os vidros foto-termo-refrativos são usados como elementos ópticos holográficos, também conhecidos como HOE, do inglês *"Holographical Optical Elements"*. Suas aplicações encontram-se principalmente na fabricação de quatro tipos de elementos ópticos: Redes de Bragg de transmissão, redes de Bragg de reflexão, redes de Bragg de multiplexação e redes tipo *Chirped*. Estes elementos são a base de dispositivos com aplicações na óptica, fotônica e plasmônica. A figura 6 apresenta a interação da luz com cada uma das possíveis configurações para uma rede de Bragg e os diferentes fenômenos físicos que cada uma desta apresenta.

Figura 6 – Aplicações das redes de Bragg



Fonte: Adaptado de *Optigrate*.

As redes de Bragg são redes de difração onde existe uma modulação periódica do índice de refração, através do volume de um material foto sensível. A modulação pode estar orientada para transmitir ou refletir o raio incidente. Somente uma parte ou fração da luz incidente é afetada ou difratada. Para selecionar que comprimento será difratado, o ângulo do filtro é ajustado para cumprir a condição de Bragg (equação 5):

$$\lambda_B = 2n_0 \Lambda \cos(\theta + \varphi) \quad (5)$$

Onde  $\lambda_B$  corresponde ao comprimento de onda difratado. Para redes de transmissão  $\varphi = \frac{\pi}{2}$ , enquanto para redes de reflexão  $\varphi = 0$ . Adicionalmente, se o feixe não cumpre a condição de Bragg então passa através do filtro sem alteração.

Redes de Bragg são úteis como filtros espectrais porque podem extrair uma pequena largura de comprimentos de onda de uma entrada policromática, o ângulo  $\theta$  determina quais comprimentos de onda são difratados.

Os vidros PTR são usados na gravação de diversos HOE pela seletividade angular que apresentam e têm diferentes aplicações na faixa do UV e NIR devido a sua baixa absorção e alta estabilidade térmica. As redes de Bragg gravadas em vidros PTR são capazes de difratar a luz com 100% de eficiência, além de ser insensíveis à polarização, combinam características de trabalho únicas: alta seletividade espectral, alta eficiência de difração, alta resistência mecânica e óptica, e também alta durabilidade térmica e química.

Na prática, redes de Bragg de transmissão gravadas em vidros PTR são usadas na seleção do modo transversal e bloqueio de fase em lasers multimodais. Redes de Bragg de reflexão são usadas para filtros de entalhe para espectroscopia Raman. Outros exemplos de elementos ópticos holográficos referem-se aos filtros de banda super restritos para lasers do estado sólido e diodos de laser. Se faz uso da rede de Bragg a fim de estabilizar o comprimento de onda dos lasers, especialmente os de diodo, que mesmo contando com uma alta conversão de energia e baixo custo, possuem um amplo espectro de emissão, com uma alta falta de estabilidade espectral, causada pelas mudanças de temperatura durante a operação. O vidro PTR pode solucionar o problema, pois possui uma alta seletividade espectral e consegue limitar o espectro de saída do laser, de uns poucos nanômetros para 1 nm. Adicionalmente, é possível fornecer determinado espectro de saída conforme a geometria usada. Uma simples rotação permite obter um comprimento de onda diferente de saída.

No contexto das telecomunicações atuais as redes de Bragg podem ser usadas para a multiplexação por divisão de comprimento de onda, do inglês "*Wavelength Division Multiplexing (WDM)*". Neste processo diferentes comprimentos de onda são combinados e transmitidos juntos, para posteriormente ser separados de novo. A multiplexação serve para transmitir dados em diferentes canais com comprimentos de onda levemente diferentes.

### 2.3 COMPOSIÇÕES ESTUDADAS NO SISTEMA $\text{GeO}_2$ – $\text{LaF}_3$

Em 1998, Dejneka [28], na *Corning*, reportou o primeiro vidro alumino silicato contendo fluoreto de lantânio. Isto, como uma alternativa ao tradicional fluoreto de chumbo ( $\text{PbF}_2$ ), pois os cristais de fluoreto de lantânio apresentam diferentes vantagens em comparação com cristais de  $\text{PbF}_2$ . Em primeiro lugar, as terras raras e outros dopantes possuem uma maior solubilidade na matriz com  $\text{LaF}_3$ , devido à semelhança existente entre as terras raras e o íon  $\text{La}^{3+}$ . Adicionalmente, o fluoreto de lantânio possui uma baixa energia de fônon ( $350 \text{ cm}^{-1}$ ) o que favorece os processos de decaimento radiativos. As vitrocerâmicas obtidas por Dejneka precipitaram cristais de  $\text{LaF}_3$  hexagonal com um tamanho médio de 15nm. Isto abriu o leque de possibilidades para os vidros contendo  $\text{LaF}_3$ , pois os resultados se apresentaram promissores em um primeiro momento.

O Lantânio (La) é o primeiro elemento do grupo conhecido como lantanídeos, aos que correspondem os elementos localizados no sexto período da tabela periódica. O lantânio tem como número atômico 57, e na forma de  $\text{LaF}_3$  é um dos compostos iônicos mais usados para dopagem com terras raras devido à alta similaridade estrutural que possui respeito a estas. Seu índice de refração corresponde a 1.60 e suas aplicações estão relacionadas com o desenvolvimento de dispositivos fotônicos, mais especificamente, no campo das telecomunicações [29]. Destaca-se como revestimento de lâmpadas de fosforo e é usado, principalmente, na fabricação de vidros fluoretos ZBLAN, pois sua transmitância na região do infravermelho é alta. Diferentes vidros oxifluoretos contendo fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) tem sido avaliados nos últimos anos. A tabela 1 apresenta um breve resumo das pesquisas levantadas desde o ano 2006.

Tabela 1 – Composições prévias de oxifluoretos com LaF<sub>3</sub> na literatura

Composição reportada na literatura	Fase cristalina	Tx (°C)	Ano e Referência
50SiO <sub>2</sub> – 20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 10Na <sub>2</sub> O – <b>20LaF<sub>3</sub></b>	LaF <sub>3</sub>	675	2006 - [30]
50SiO <sub>2</sub> – 15Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – <b>32LaF<sub>3</sub></b> – 3CeF <sub>3</sub>	LaF <sub>3</sub>	755	2008 – [31]
50GeO <sub>2</sub> – 15B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15ZnO – <b>20LaF<sub>3</sub></b>	LaF <sub>3</sub>	751	2009 - [32][33]
55SiO <sub>2</sub> – 20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15Na <sub>2</sub> O – <b>10LaF<sub>3</sub></b>	LaF <sub>3</sub>	680	2011 - [34]
50GeO <sub>2</sub> – 20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15LiF – <b>15LaF<sub>3</sub></b>	LaF <sub>3</sub>	667	2013 - [35][36]
45SiO <sub>2</sub> – 25Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15Na <sub>2</sub> O – <b>15LaF<sub>3</sub></b>	LaF <sub>3</sub>	700	2015 - [37][38]
50GeO <sub>2</sub> – 22Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 15LiF – <b>13LaF<sub>3</sub></b>	LaF <sub>3</sub>	650	2015 - [39]
71GeO <sub>2</sub> – 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 4La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 20PbLaF <sub>2</sub>	La F <sub>3</sub>	690	2019 - [40]

Fonte: Da autora.

Destaca-se a pesquisa de Luo [31], onde estudou o sistema baseado em sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dopado com terras raras como Cério (Ce<sup>+3</sup>) e Disprósio (Dy<sup>+3</sup>). Com uma composição de 32% de LaF<sub>3</sub> foi possível obter cristais de fluoreto que otimizam o decaimento radiativo quando a matriz é excitada com luz UV (320 nm). Desta forma, conseguiu-se melhorar a resposta luminescente, através da transferência de energia do Cério ao Disprósio, fato que permitiu o uso do sistema como diodo emissor de luz branca (*WLED*), do inglês *white light-emitting diode*. Simultaneamente, Bae [37] conseguiu precipitar a mesma fase cristalina que Luo (LaF<sub>3</sub>), porém com um conteúdo menor na matriz inicial (15% molar). Através de tratamento térmico a 700 °C por 5 horas foi possível a obtenção de *nanoclusters* de fluoreto com um tamanho médio de 10nm.

Finalmente, Hun Lee [38] modificou a matriz base de Luo com o intuito de melhorar, ainda mais, sua eficiência quântica. Hun partiu da mudança do agente modificador para óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O) e diminuiu a 25% o teor de LaF<sub>3</sub>. Com estes ajustes, obteve-se uma maior intensidade nas emissões radiativas, quando terras raras como Európio (Eu<sup>+3</sup>) e Érbio (Er<sup>+3</sup>) são adicionadas à matriz. Estes e outros trabalhos, apresentados também na tabela 1, permitiram que a inserção e/ou precipitação de cristais nanometricos de LaF<sub>3</sub> vira-se o foco de novas pesquisas, sempre com o intuito de aproveitar as propriedades destes.

Como foi visto até agora, a maioria da literatura foca em vidros óxidos baseados em sílica, porém a substituição desta pelo germânio, como agente formador, apresenta várias vantagens. Permite aumentar a janela de transparência do vidro até o infravermelho médio (5  $\mu\text{m}$ ), diminuir o ponto de fusão do sistema (de 1710 °C da sílica a 1115 °C do  $\text{GeO}_2$ ), e conseqüentemente consegue facilitar sua elaboração. Adicionalmente, o uso do germânio diminui a energia de fônon da matriz vítrea, o que por sua vez otimiza as propriedades luminescentes do sistema. Portanto torna-se interessante o estudo de nanocristais de  $\text{LaF}_3$  em matrizes de vidros germanatos, pois as características e propriedades inicialmente obtidas, poderiam a priori, ser melhoradas.

Zhang [39] [41] estudou o sistema  $\text{GeO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LaF}_3$ . No seu trabalho conseguiu incorporar um máximo de 13% de fluoreto, obtendo cristais de  $\text{LaF}_3$  com um tamanho médio de 7 a 17 nm. A dopagem com Hólmio ( $\text{Ho}^{+3}$ ) permitiu obter emissões na faixa de 1300 a 1440 nm ao ser excitado em 450 e 650 nm, correspondentemente. Por outro lado, Lakshminarayana [33] [32] estudou uma matriz de germanato diferente, contendo  $\text{LaF}_3$ , porém com óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) como agente formador. No seu trabalho conseguiu obter emissões no IR, graças ao processo de corte quântico, do inglês “*quantum cutting*” – QC. Neste processo a radiação de maior energia, como a luz visível obtida do espectro solar, é transformada em radiação de menor energia, localizada na faixa do infravermelho próximo. Células solares podem aproveitar este fenômeno.

Segundo as pesquisas levantadas aqui o tamanho aproximado dos cristalitos precipitados pode variar entre 7 e 20 nm, aproximadamente. De fato, foi encontrado que o tratamento térmico aplicado é fundamental no crescimento dos nanocristais. Jin [30] encontrou que conforme o tempo de tratamento térmico aumenta, o tamanho do cristal pode variar entre 0 para nenhum tratamento, e 19 nm para 4 horas de tratamento acima da  $T_g$ . Tanto tempo como temperatura são fatores determinantes na fração da matriz a ser cristalizada, sendo possível cristalizar em torno de 47% do material vítreo, para tratamentos térmicos de 48h ou mais.

Conforme as informações apresentadas, já existem na literatura algumas pesquisas do sistema  $\text{GeO}_2 - \text{LaF}_3$ , incluindo diferentes compostos como modificadores ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), porém a adição de  $\text{K}_2\text{O}$  no sistema não tem sido reportada até agora. A adição deste modificador é interessante, pois a partir dele é possível diminuir

a viscosidade e o ponto de fusão da composição inicial. O trabalho de Guedes [15] estudou o efeito da inserção de diferentes metais alcalinos (lítio, sódio, potássio, rubídio e cério) como modificadores em vidros germanatos. Vidros contendo potássio apresentaram uma maior estabilidade térmica além de ser úteis no controle da nucleação e crescimento de uma única fase, característica que garante a transparência da peça obtida. Isto sugere que a adição de  $K_2O$  no sistema  $GeO_2 - LaF_3$  pode resultar em uma matriz termicamente estável.

Cabe ressaltar que a maioria de sistemas ( $GeO_2 - LaF_3$ ) encontrados na literatura têm como objetivo a emissão de luz, através da adição de diferentes terras raras. Contudo, o sistema  $GeO_2 - K_2O - LaF_3$  nunca foi estudado na elaboração de vidros PTR. Portanto torna-se interessante visar o potencial deste sistema, pois além de novo, pode apresentar propriedades interessantes e úteis no desenvolvimento de dispositivos fotônicos que façam uso das redes de Bragg.

## 2.4 NANOPARTÍCULAS DE PRATA

### 2.4.1 Aspectos gerais

Como foi descrito no começo da revisão bibliográfica, os vidros PTR possuem íons de prata na sua composição, pois estes, ao ser reduzidos, atuam como centros de nucleação para que os nanocristais de fluoreto possam ser formados. A adição de prata é um passo fundamental na síntese dos vidros PTR já que, dependendo da concentração inserida, podem ser formadas espécies adicionais aos átomos de prata. A seguir é apresentada uma breve revisão das propriedades da prata, suas vantagens, e os usos que estas podem ter segundo sua forma: íons, átomos, moléculas, *clusters* ou nanopartículas.

A inserção de metais nobres, como prata, cobre e ouro, em matrizes vítreas apresenta características interessantes devido à variação que sofre a matéria, desde o estado atômico até a formação de espécies de tamanho nanométrico. A prata, como *bulk*, é um bom condutor de eletricidade, porém logo que seu tamanho diminui, começa a apresentar propriedades diferentes. Quando a dimensão das partículas é diminuída até 1 nm ou menos, de nível atômico, suas bandas de energia começam a ser descontínuas, e portanto apresentam o comportamento de níveis de energia discretos, conforme seu tamanho diminui [42]. Por conseguinte, os *nanoclusters* com um tamanho menor que 2nm deixam de apresentar fenômenos plasmônicos, para ter um comportamento mais similar ao de uma molécula.

Este comportamento tem recebido muita atenção nos últimos 20 anos, já que é útil no referente à elaboração de dispositivos fotônicos e nano eletrônica. Os vidros são materiais excelentes para a estabilização da prata em forma de *nanoclusters*, pois providenciam uma matriz capaz de garantir a precipitação e/ou formação de diversas espécies, reduzindo a mobilidade dos átomos, o que garante a não aglomeração e impossibilita a formação de partículas com um maior tamanho.

Os metais nobres em matrizes vítreas podem apresentar o fenômeno de ressonância de plasmons de superfície (*SPR*), do inglês *surface plasmon resonance*. Este se explica pelo efeito do confinamento quântico que sofrem os metais em forma

de nano cristais, e, pode ser entendido como oscilações coletivas de elétrons na superfície das nanopartículas. É um fenômeno amplamente usado na elaboração de sensores e amplificadores ópticos e está diretamente ligado à formação de NP metálicas. No caso particular da prata, a banda encontra-se ao redor dos 415 nm.

Já por outra parte, os *nanoclusters* podem interagir com a luz, via transições eletrônicas, o que resulta na absorção da luz e emissão desta. De acordo com a revisão bibliográfica feita, as espécies de prata que podem estar presentes dentro de uma matriz vítrea, poderão ser:

- Íons:  $\text{Ag}^+$
- Átomos:  $\text{Ag}^0$
- Nanoclusters moleculares neutros (NCM)  $\text{Ag}_n$  ou carregados  $\text{Ag}_n^{m+}$
- Nanopartículas (NP) metálicas.

O tipo de espécie formada dependerá, principalmente, do conteúdo de prata inserido, da composição da matriz na qual foi feita a inserção e dos tratamentos térmicos aos quais o material foi submetido. O processo geral da inserção da prata nos vidros consiste em duas etapas. A primeira corresponde à adição de prata dentro da matriz vítrea, seja por fusão/resfriamento, adicionando um precursor ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ) na mistura dos pós iniciais, ou pela imersão do vidro em um banho rico em sais de prata, para que os íons  $\text{Ag}^+$  possam ser substituídos por íons  $\text{Na}^+$ , através de uma reação de troca iônica. O segundo passo do processo é a redução dos íons  $\text{Ag}^+$  para a formação dos NCM, NP ou átomos neutros. Esta ativação pode ser feita através de radiação eletromagnética com *laser* de alta intensidade [43], radiação Síncrotron ou tratamento térmico [44].

Os NCM de prata apresentam uma banda de absorção característica em torno dos 300 a 500nm, e são capazes de emitir uma banda alargada, localizada de 400 a 750 nm. No entanto esta banda de emissão tem em conta a contribuição de diferentes espécies e não é exclusiva de só uma. Em outras palavras, é uma banda alargada pois cada espécie formada, sejam átomos, NC ou NP, contribui em maior ou menor medida em partes específicas do espectro obtido.

Tanto os íons isolados como os NCM apresentam absorção no UV e emissão no visível, razão pela qual suas propriedades luminescentes são ajustáveis através de diferentes técnicas, como irradiação com luz UV ou gravação direta com *laser* de

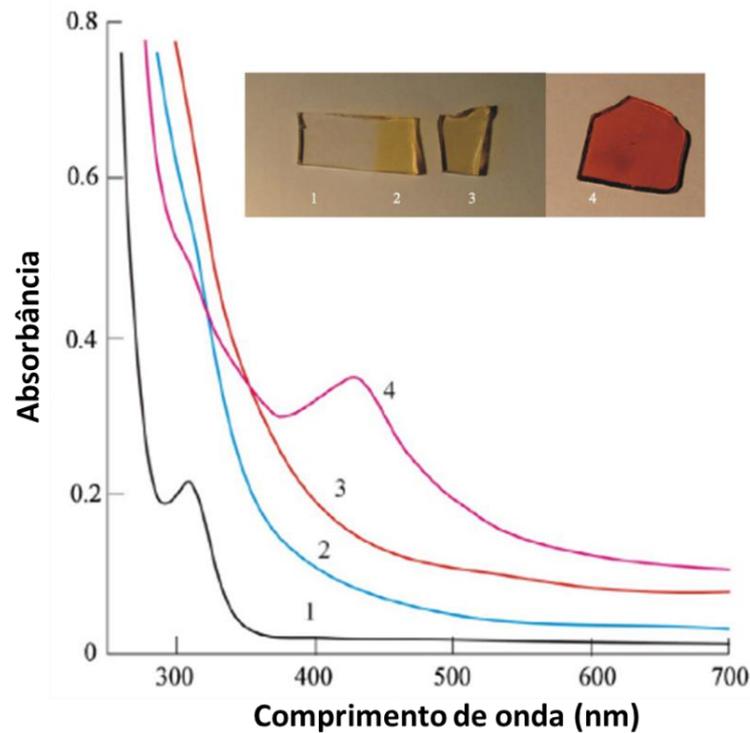
alta intensidade em regime de nano e femtosegundo. Cada espécie formada oferece vantagens diferentes, por exemplo, os *clusters* moleculares neutros funcionam como centros luminescentes, capazes de gravar informação a escala nanométrica, fato que os torna uma alternativa interessante no armazenamento de dados atuais [45].

Nesse contexto, como o intuito do presente trabalho é o estudo e caracterização de um vidro oxifluoreto torna-se importante fazer uma revisão detalhada dos fenômenos presentes quando é adicionada prata neste tipo de matrizes. Kolobkova [46] analisou o espectro de emissão de vidros oxifluoretos contendo prata por excitação entre 360 e 480 nm. Ele encontrou que conforme aumenta o comprimento de onda de excitação (>400 nm) começam a aparecer mais de uma banda no espectro de emissão. Este fenômeno está relacionado, novamente, com a presença de diferentes espécies de prata, mais exatamente, com átomos neutros e *clusters* moleculares neutros  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  e  $Ag_4$ , o que confirma a redução da prata inicialmente adicionada em forma de íons  $Ag^+$ .

Tikhomirov, *et al.* [47] [48] estudaram a inserção de prata em vidros oxifluoretos com sílica como formador. Na matriz foram adicionados três diferentes tipos de fluoretos: de cádmio ( $CdF_2$ ), de chumbo ( $PbF_2$ ) e de zinco ( $ZnF_2$ ). Os NCM formados deram como resultado emissões na faixa do visível (400 – 750 nm) quando são excitados entre 300 e 500 nm. Adicionalmente, quando decaem, estes NCM transferem parte da sua energia para íons de Itérbio ( $Yb^{+3}$ ), o que resulta na emissão na faixa do IR próximo (900 – 1100 nm). Portanto é possível afirmar que a formação dos NCM também é uma alternativa viável para o aumento da eficiência quântica das emissões por terras raras, pois cria um novo mecanismo de transferência de energia.

O espectro de absorção para vidros PTR nem sempre é igual, pois nos PTR a prata sofre diferentes processos. A figura 7, adaptada do trabalho de Dubrovin, *et al.* [44], apresenta o espectro de absorção de um PTR tradicional. No gráfico a curva 1 corresponde ao vidro tradicional sem nenhum tratamento, 2 ao vidro após radiação UV, 3 ao vidro após radiação UV e tratamento térmico por três horas abaixo da  $T_g$  (350°C), e 4 ao vidro após radiação UV e tratamento térmico por quatro horas acima da  $T_g$  (500°C).

Figura 7 – Espectro de absorção para um vidro PTR tradicional

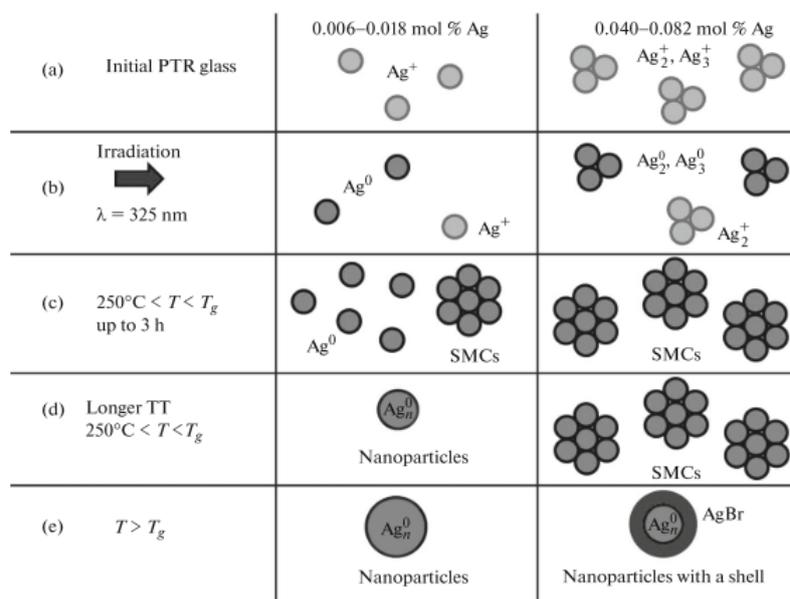


Fonte: Adaptado de Dubrovin *et al.* (2014, p. 754) [49].

A banda de absorção, em aproximadamente 420 nm, na amostra 4, é atribuído ao fenômeno de ressonância de plasmon, o qual pode se apresentar em nanopartículas metálicas, razão pela qual a cor da peça também muda, ficando avermelhada, fenômeno também constatado no trabalho de Fares [50]. O incremento na intensidade observado do espectro 2 ao 3 está relacionado com a transformação dos *clusters* carregados ( $Ag_n^{m+}$ ) em *clusters* neutros  $Ag_n$ , com uma maior concentração de prata, resultando na formação de espécies como  $Ag_2$ ,  $Ag_3$  e  $Ag_4$ . A cor amarela é característica da presença de NCM (amostras 2 e 3) e sua intensidade aumenta conforme o tamanho dos NCM formados aumenta. Além disso, se demonstrou que o tratamento térmico acima da  $T_g$  (curva 4) promove a aglomeração e formação de nanopartículas que não possuem propriedades luminescentes interessantes, pois seu comportamento se assemelha mais ao das partículas metálicas, tipo *bulk*. A cor da peça que sofreu este tratamento térmico também muda consideravelmente a um avermelhado intenso, pois as espécies formadas dentro da matriz já correspondem, completamente, a NP metálicas e não apresentam luminescência na região do visível.

Dubrovin, *et al.* também estudaram a luminescência dos NCM de prata em vidros PTR tradicionais contendo cério e estanho. A contribuição destes últimos é desprezível. Espécies como  $Ag_2$ ,  $Ag_3$ ,  $Ag_4$  foram identificadas segundo os espectros de luminescência estudados, de fato, cada uma das bandas de emissão pode ser atribuída à formação de cada espécie. Simultaneamente, a realização de tratamento térmico abaixo da  $T_g$  resulta no incremento da intensidade da luminescência que cada espécie apresenta, já que ao aumentar a redução dos íons  $Ag^+$ , aumenta a difusão dos átomos  $Ag^0$  resultantes, portanto o número de *clusters* neutros na matriz vítrea aumenta também. A cor marrom ou amarelo que a peça ganha é devido ao aumento de tamanho dos NCM, pois existe uma maior aglomeração de átomos neutros na matriz. A figura 8 exemplifica as mudanças que ocorrem em vidros PTR conforme o teor de prata adicionado e a temperatura do TT aumentam.

Figura 8 – Espécies de prata involucradas no processo de formação de nanopartículas de prata em vidros PTR



Fonte: Adaptado de Dubrovin (2017, p. 595) [24].

A formação de cada uma das espécies de prata, sejam íon, NP ou NCM, pode ser verificada por meio da espectroscopia UV-Visível, já que as bandas de absorção presentes podem ser atribuídas a centros luminescentes ou pelo contrário, à ressonância de plasmons de superfície (*SPR*). No caso da prata, a banda *SPR* encontra-se em 450nm, aproximadamente. O tratamento térmico realizado nas peças

é um dos passos mais importantes no processo, pois determina o tamanho do cluster e conseqüentemente suas propriedades luminescentes. Dependendo da aplicação desejada o tratamento deverá ser feito em uma temperatura maior ou menor à  $T_g$ , pois valores maiores permitirão a migração dos átomos de prata dentro da matriz, portanto a formação de nanopartículas metálicas.

Ronghua [51], constatando os resultados de Dubrovin, encontrou que para baixas concentrações de dopante a espécie dominante costuma ser os íons isolados de  $Ag^+$ , no entanto, conforme a concentração de prata incrementa na matriz alguns íons são reduzidos à forma  $Ag^0$ , e conseqüentemente a aglomeração destas últimas duas espécies gera uma grande quantidade de *nanoclusters* moleculares (NCM). Acorde ao incremento de prata na matriz começam a ser formadas nanopartículas de prata metálica, e o fenômeno de ressonância de plasmon torna-se dominante.

De acordo com o descrito anteriormente, os vidros PTR se caracterizam pela mudança no índice de refração e isto é devido à formação de nanocristais de fluoreto, assistidos com prata como agente nucleante. Porém a adição de prata nem sempre resulta em mudanças no índice de refração, algumas vezes as espécies formadas são mais úteis pelas propriedades luminescentes que apresentam, perdendo assim o caráter de vidro PTR. Devido a isto, diferentes pesquisas vêm desenvolvendo diferentes técnicas para a obtenção e formação de NCM. Bourhis [52] estudou centros luminescentes em vidros fosfatos, após radiação UV de alta intensidade, usando *laser* em regime nanossegundo. Do mesmo modo, Castro [53] usou como fonte um *laser* em regime femto segundo ao igual que Marquestaut [43] e Ivanov [54]. Os resultados apontam que o uso de fontes com alta intensidade favorece às propriedades não lineares dos vidros e permite a gravação de estruturas tridimensionais, pois a interação do feixe com a peça vítrea pode alcançar qualquer ponto no volume do material.

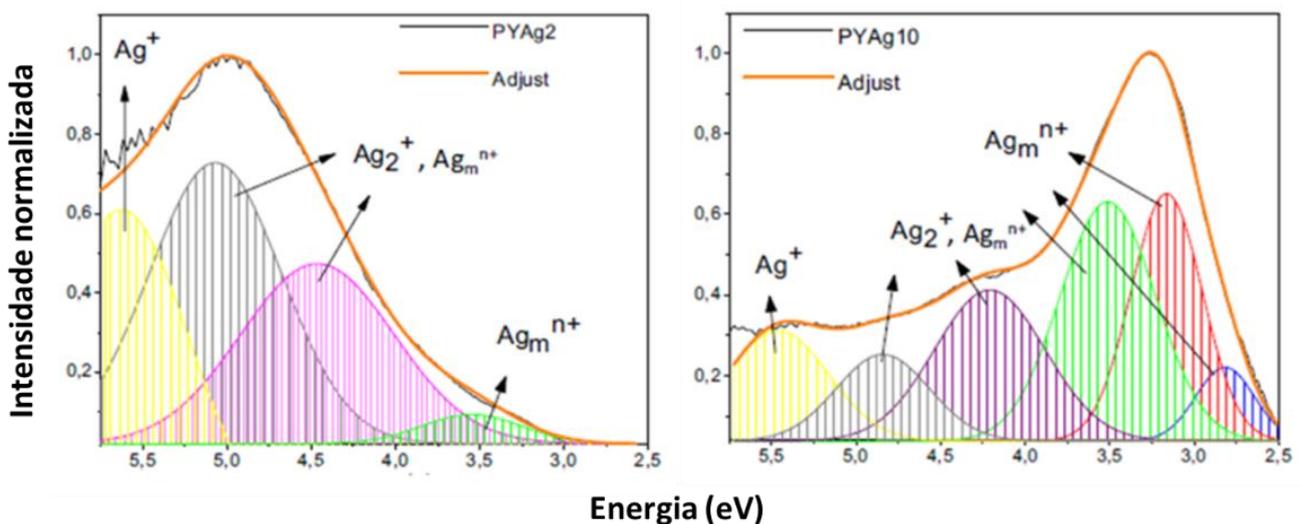
Nalin, *et al.* [55] reportaram a influência que tem o precursor de prata no crescimento de nanopartículas metálicas em vidros óxidos de metais pesados. Os resultados mostraram que o precursor usado, junto ao tratamento térmico realizado pode favorecer ou não o processo de cristalização dentro da matriz vítrea. Dentro dos precursores usados para a correta cristalização de prata e sua posterior difusão na matriz encontram-se  $AgCl$  e  $AgNO_3$ , levando à cristalização e formação de nanopartículas com um tamanho médio de 3nm. Entretanto, precursores como  $AgO$ ,

$\text{Ag}_2\text{O}$  não favorecem a formação de vitrocerâmicas, já que a difusão dos átomos de  $\text{Ag}^0$  é pobre e, portanto, não se favorece a nucleação e posterior crescimento das nanopartículas.

#### 2.4.2 Estrutura e propriedades luminescentes

Os vidros podem estabilizar diferentes espécies de prata. Isto depende, principalmente, da quantidade de prata introduzida na matriz e dos tratamentos térmicos aos quais for exposto o material. A figura 9 apresenta o espectro de excitação obtido por Castro, *et al.* [56] em um vidro fluorofosfato. No gráfico é realizada uma deconvolução do espectro luminescente gerado. A deconvolução consiste em decompor o espectro/curva, inicialmente obtido, em diferentes bandas gaussianas, apreciáveis nas diferentes cores da figura 9. Através deste processo se obteve que a banda larga, de cor laranja, é realmente a soma das contribuições de diversas espécies. De fato, Castro demonstrou que a banda de excitação obtida é o resultado da superposição de várias bandas elementares.

Figura 9 – Espectro de excitação para vidro fluorofosfato. Deconvolução para o espectro de excitação de: 1. Vidro com 2% de  $\text{AgNO}_3$ . 2. Vidro com 10% de  $\text{AgNO}_3$



Fonte: Adaptado de Castro *et al.* (2019) [56].

Com a deconvolução do espectro é possível afirmar que o número de espécies presentes ( $Ag^+$ ,  $Ag_2$ ,  $Ag - NCM$ ) é um indicativo da difusão da prata dentro da matriz vítrea. Muitas espécies significam uma baixa dispersão da prata, fato que está relacionado diretamente com a estabilização desta dentro do vidro. Castro mostrou também como a formação das diferentes espécies de prata pode ser modificada de acordo com a concentração inserida na matriz. Na tabela 2 é possível identificar as principais espécies formadas, suas bandas características e a relação que estas têm com o teor de prata inserido. Na figura 9 são apresentados dois espectros: o primeiro com uma adição de 2% de  $AgNO_3$ , e o segundo com 10%. A banda laranja muda sua posição conforme o conteúdo de prata aumenta, pois, as espécies que contribuem na formação desta banda, também mudam à medida que a concentração da prata aumenta. No caso de 2% a banda centra-se em torno dos 250 nm, enquanto para concentrações maiores (10%) sofre um deslocamento até os 400 nm.

As bandas de luminescência de nanoclusters de prata podem ir desde os 400 até os 1000nm, além de poder ser excitadas, eficientemente, com luz UV – Visível, desde os 325 até os 425 nm [57].

Tabela 2 – Bandas de absorção das diferentes espécies de prata

<b>Espécie</b>	<b>Bandas de absorção</b>	<b>Bandas de emissão</b>	<b>Comportamento</b>
Íons $Ag^+$	230 nm 5.5 eV	400 nm	Diminui conforme o teor de prata aumenta
$(Ag^+)_2$	250 até 370 nm	500 nm	Aumenta conforme o teor de prata aumenta
NCM $Ag_m^{n+}$	5.2 a 4 eV		
NCM $Ag_m^{n+}$	400 até 420 nm 2.75 eV	650 nm	Aumenta conforme o teor de prata aumenta

Fonte: Da autora.

## 2.5 MICROFABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS A LASER (DLW)

A Microfabricação de estruturas a laser, também conhecido como DLW, do inglês *Direct Laser Writing*, é uma técnica baseada no uso de pulsos de laser ultracurtos, que interagem com a matéria através de processos não lineares devido à alta quantidade de energia que o laser é capaz de depositar em uma curta escala de tempo. Essa interação gera como resultado desde estruturas nanométricas até micrométricas na superfície do material assim como também no volume de materiais transparentes ao comprimento de onda utilizado na irradiação [58]. A microfabricação é um processo de absorção multifotons, pois os átomos do material irradiado devem absorber energia, em forma de fótons, com energia suficiente para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução.

A grande vantagem do mecanismo utilizado na microfabricação é que o fenômeno de absorção ocorre apenas ao redor do ponto focal enquanto o resto do material não é afetado pelo feixe laser, permitindo um controle espacial 3D do volume modificado em escala micrométrica e, portanto, a possibilidade de gravação de estruturas fotônicas no volume do material. No entanto, as microestruturas obtidas não dependem apenas dos processos de absorção de energia, os parâmetros experimentais de irradiação laser utilizados como tempo do pulso, velocidade de varredura, comprimento de onda e energia do pulso, junto com as propriedades do material influenciam fortemente no resultado final.

### 3 TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO – FUNDAMENTOS TEORICOS

#### 3.1 ANÁLISE TÉRMICA

De acordo com a Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (*ICTAC*), análise térmica pode ser definida como: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura” [59].

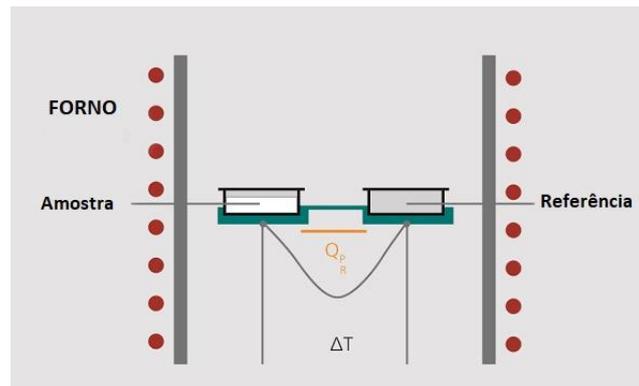
Dentro da análise térmica as técnicas mais conhecidas são três: termogravimetria (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico – mecânico (DMA). Dentre essas técnicas a calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma das mais usadas para avaliação e caracterização de vidros, já que, por meio desta, é possível observar os principais eventos termodinâmicos que sofre o material. Uma análise DSC mede a mudança de energia que ocorre quando uma amostra é aquecida, resfriada ou mantida isotermicamente junto à temperatura na qual as mudanças ocorrem [5]. Uma das vantagens desta análise é a facilidade com que as amostras podem ser analisadas, já que não precisam de uma preparação minuciosa e as medidas são feitas fácil e rapidamente.

Seu princípio de funcionamento está baseado na diferença medida entre dois fluxos de calor. O fluxo fornecido à amostra avaliada e o da referência do equipamento. A figura 8 apresenta a configuração de um equipamento tradicional. Neste esquema a referência corresponde a uma cadinho vazio, este não possui eventos significativos e portanto comporta-se sempre igual. Agora bem, quando a amostra avaliada apresenta eventos termodinâmicos o fluxo de calor varia e isto gera mudanças na linha base, que por sua vez são equivalentes a eventos tantos exotérmicos como endotérmicos, segundo sua inflexão. As curvas obtidas e seus picos então representam as transições que tem lugar quando a amostra é aquecida ou resfriada, conforme ao passo de temperatura programado.

No caso específico dos vidros é uma técnica muito útil, já que permite a caracterização e análise térmica das peças. Uma curva DSC é capaz de fornecer informação sobre a estabilidade térmica da peça e suas temperaturas características.

Estas temperaturas permitem otimizar a síntese vítrea. Por exemplo, é através dos dados obtidos no DSC que é possível escolher a temperatura de recozimento de vidro ou a temperatura para realizar tratamento térmico, a fim de obter peças vitrocerâmicas.

Figura 10 – Representação gráfica do funcionamento da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)



Fonte: Adaptado de NETZSCH [60]

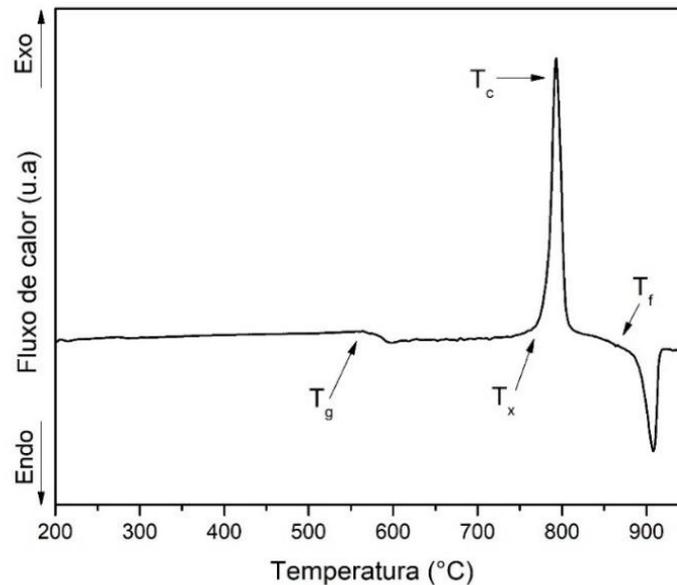
Na figura 11 podem ser observados cada um dos eventos termodinâmicos presentes em uma curva DSC para um vidro. Os parâmetros que podem ser obtidos para amostras vítreas são:

- a. Temperatura de transição ( $T_g$ )
- b. Temperatura de início de cristalização ( $T_x$ )
- c. Temperatura de cristalização ( $T_c$ )
- d. Temperatura de fusão ( $T_f$ )

O primeiro fenômeno observável na curva é a transição vítrea, onde a temperatura corresponde à  $T_g$ . Neste ponto o vidro torna-se um líquido super-resfriado, razão pela qual a linha base apresenta uma mudança significativa, visualmente identificável em uma leve inclinação, equivalente a um evento endotérmico. Este ponto é chave pois descreve a natureza dos vidros e faz referência à mudança no calor específico entre dois estados: o líquido e o vítreo. Em outras palavras, a variação deve-se à mudança de energia requerida para subir um grau de temperatura em cada estado. O vidro precisa de mais energia em comparação com o

líquido, portanto o fluxo de calor fornecido é maior. Acima da  $T_g$  a peça começa a apresentar o comportamento de líquido super-resfriado e o calor necessário, para subir um grau de temperatura deste, é conseqüentemente menor.

Figura 11 – Curva típica de DSC para uma amostra vítrea. Esta curva de DSC corresponde ao vidro de composição  $60\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  obtido no presente trabalho



Fonte: Da autora.

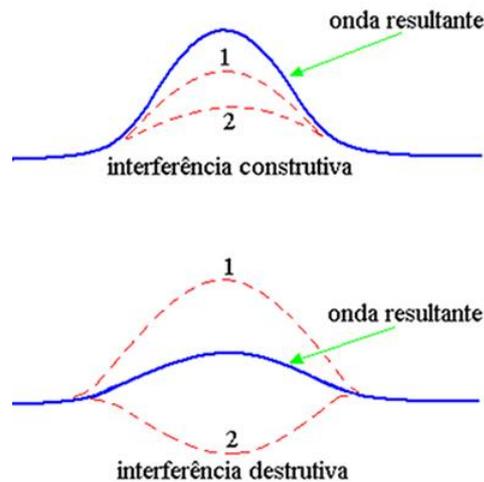
Com o aumento gradual da temperatura é possível observar um ou mais eventos exotérmicos. Estes correspondem à precipitação de diferentes fases cristalinas a partir do vidro. Este processo tem começo na  $T_x$  e o ponto máximo corresponde à  $T_c$ , onde a cristalização é máxima e o pico exotérmico começa a decrescer. A última mudança na linha base é um evento endotérmico e faz referência à fusão de cada uma das fases precipitadas. Com a curva obtida também é possível estabelecer a estabilidade térmica das peças sintetizadas, esta equivale a diferença  $T_x - T_g$ , e quanto maior é o valor, mais estável é o vidro frente à cristalização.

### 3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A difração de raios X, também conhecida como DRX, é uma técnica muito poderosa já que permite identificar a ou as fases cristalinas presentes no material. Um difratograma representa uma “impressão digital” de cada amostra, já que cada substância difrata a luz com um padrão diferente, relacionado com sua estrutura cristalina. Deste modo, o difratograma obtido revela por sua vez informações estruturais e a composição química própria da fase identificada.

A técnica está baseada na lei de Bragg, explicada posteriormente. Para falar desta técnica deve se introduzir a radiação eletromagnética de raios X, descoberta em 1895 por Roentgen. Esta possui um comprimento de onda equivalente à distância entre os planos atômicos de uma molécula, e está entre os 0.01 e 10 nm, com uma energia correspondente a 100 eV até 100 keV ( $3 \times 10^{16}$  Hz a  $3 \times 10^{19}$  Hz) [61]. Em 1912 W.H Bragg e seu filho W.L. Bragg, observaram como os raios X eram difratados por diferentes cristais, criando assim um espectro de emissão diferente para cada uma das substâncias avaliadas [61]. Os Bragg evidenciaram que para os cristais, dos quais já tinham uma noção da estrutura, era possível coletar um espectro com picos claros e intensos em determinados ângulos, enquanto para outros materiais o espectro consistia basicamente em um halo difuso sem tendência alguma. O fenômeno por trás corresponde à difração de ondas. Após a onda, neste caso de raios X, encontrar um obstáculo causa um padrão de interferência, o que por sua vez pode se apresentar de duas formas: interferência destrutiva ou construtiva, como apresentado na figura 12. Esta última aumenta a intensidade da onda e quando registrada gera um pico, com uma intensidade significativa, que pode ser identificado no espectro coletado.

Figura 12 – Representação gráfica da interferência de ondas com interferência construtiva e destrutiva



Fonte: Adaptado de [62] Brasil – escola.

Em 1913 Laue descreveu os cristais como arranjos periódicos, organizados em planos, distanciados com a mesma magnitude dos raios X. O espectro de difração constatado pelos Bragg é uma evidencia direta da estrutura periódica e organizada dos cristais, pois só compostos que possuem uma estrutura organizada e periódica são capazes de gerar um espectro com picos definidos. No caso dos vidros a difração de raios X é uma poderosa técnica que permite entender o caráter amorfo, próprio de peças vítreas. A imagem B da figura 13 apresenta o espectro tradicional de um vidro. Neste não existem picos de difração definidos pois um vidro, conforme sua definição [4] é uma estrutura desorganizada, sem ordem a longo alcance e portanto incapaz de difratar ondas que gerem uma interferência construtiva. A difração de raios X também permite obter dados sobre a distância interatômica e o número de átomos vizinhos sobre cada tipo de átomo [63], assim como as fases precipitadas nas vitrocerâmicas e o tamanho dos cristais associados a esta.

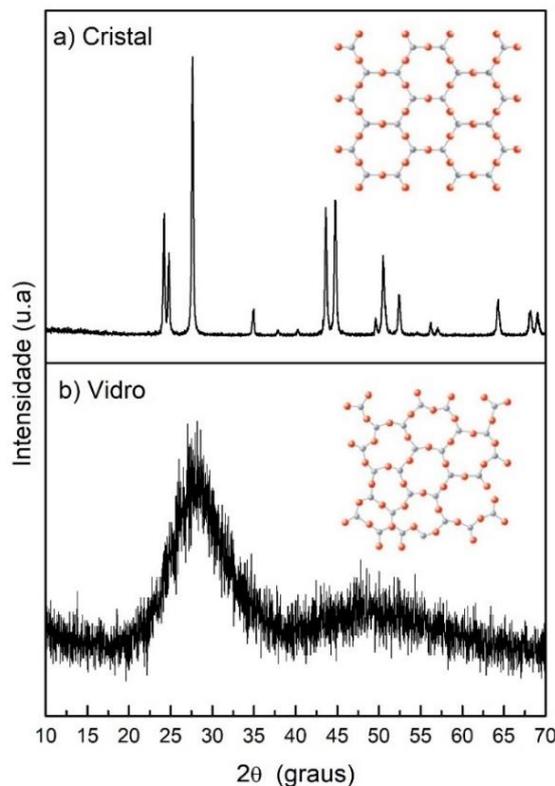
O que ocorre dentro do equipamento é basicamente a irradiação da amostra com um feixe monocromático e colimado enquanto é realizada a varredura de diferentes ângulos, expressados como  $2\theta$ , eixo x na figura 13. O feixe de luz incidente é refletido por cada um dos planos atômicos existentes, e como resposta é possível obter um feixe difratado sempre que as reflexões produzam interferências construtivas. O funcionamento está baseado na lei de Bragg, descrita como:

$$\lambda = 2d \cdot \text{Sen}\theta \quad (5)$$

Onde  $\theta$  corresponde ao ângulo de radiação incidente,  $d$  à distância entre os planos atômicos de um cristal e  $\lambda$  ao comprimento de onda da radiação incidente.

Na prática, existem várias maneiras de realizar a avaliação. Para os vidros, usualmente, as amostras devem ser moídas pois são avaliadas em forma de pó, e posteriormente colocadas em pastilhas de KBr. São avaliados diferentes ângulos, com um passo determinado pelo usuário, e o espectro obtido corresponde aos ângulos nos quais a difração dos raios X gera ondas construtivas. Para a identificação dos compostos avaliados e/ou as fases deste é preciso o uso de softwares que contenham bases de dados com a informação cristalográfica de diversos elementos e compostos. A ICSD do inglês “*Inorganic Crystal Structure Data Base*” contém a maior base de dados para estruturas cristalinas inorgânicas.

Figura 13 – Representação esquemática estrutural e os respectivos difratogramas



Fonte: Da Autora.

- Legenda: a) Cristal de LaF<sub>3</sub>.  
b) Vidro contendo LaF<sub>3</sub> em sua composição.

### 3.3 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

A interação luz – matéria gera diferentes processos, a luz pode ser espalhada, refletida, refratada e/ou absorvida por um material. A absorção é um dos fenômenos mais úteis na caracterização óptica de vidros e vitrocerâmicas. Através das diferentes técnicas espectroscópicas, baseadas no fenômeno da absorção, pode se fornecer a janela de transparência, propriedade essencial nos vidros. Com esta é possível estabelecer a faixa de aplicações fotônicas próprias de cada composição vítrea.

A janela de transparência está limitada, na região de maior energia, pelas transições eletrônicas que a substância apresenta, enquanto para energias menores, chegando à região do infravermelho, se deve às vibrações fundamentais do material, causadas pelo tipo de ligação química e seus correspondentes harmônicos. Existem diferentes técnicas, capazes de analisar cada um destes casos, e assim fornecer informação óptica de cada uma das espécies avaliadas. As técnicas espectroscópicas são classificadas de acordo com a região do espectro eletromagnético envolvido na medida. Assim, a espectroscopia UV-Visível abrange a faixa do ultravioleta, compreendida entre 100 e 400 nm, junto com a região do visível, de 400 a 800 nm. O fundamento teórico desta será explicado na seguinte seção.

#### 3.3.1 Espectroscopia na região do UV – Visível

A absorção na região UV-Visível explica-se pelas transições eletrônicas. As moléculas podem absorver fótons com a energia suficiente para promover os elétrons do estado fundamental, de menor energia, até o estado excitado, de maior energia. A energia da radiação eletromagnética absorvida corresponde, exatamente, à diferença de energia entre o estado excitado e o estado fundamental. O resultado do processo de absorção funciona como uma “impressão digital” de cada substância, pois o *gap* de energia varia de composto em composto e só poderá ser vencido quando a fonte de excitação tiver a energia específica, comumente encontrada na região do UV-Visível.

A intensidade do feixe de luz irradiante diminui após seu passo pela amostra, o que significa que uma parte deste foi absorvido. A relação entre o feixe incidente e o feixe final chama-se transmitância (equação 6), e refere-se à parcela de energia que não sofreu nenhum fenômeno óptico, em outras palavras, a parte do feixe que não foi absorvida, refletida ou espalhada. O complemento da transmitância é a absorbância e pode ser descrita segundo a lei de Lambert Beer [64]. Esta enuncia que a absorbância é igual ao logaritmo da razão entre a intensidade inicial e a transmitida, como se mostra nas equações 7 e 8.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

$$A = -\log T \quad (7)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (8)$$

Onde  $\varepsilon$  corresponde ao coeficiente de absortividade molar ( $M^{-1}cm^{-1}$ ),  $l$  o comprimento atravessado pelo feixe, é dizer, o caminho óptico, e  $C$  à concentração molar da espécie absorvedora.

Embora a transmitância seja um termo muito mais intuitivo usa-se, tradicionalmente, a absorbância, já que esta está relacionada de forma logarítmica com a transmitância e varia linearmente com a concentração (equação 7 e 8). Também é conhecida como densidade óptica. O equipamento utilizado para a análise consta de três partes. Uma ou mais lâmpadas, como fonte de radiação, monocromadores, fendas ou filtros que têm como objetivo selecionar o comprimento de onda com que a amostra será irradiada, e um detector capaz de medir a intensidade da luz transmitida para compará-la com a intensidade da luz incidente.

### 3.3.2 Espectroscopia de fotoluminescência

A fotoluminescência é a capacidade que diferentes elementos possuem para emitir radiação, após ser submetidos a uma fonte de excitação eletromagnética. A espectroscopia de fotoluminescência refere-se ao registro e análise das emissões

radiativas causadas pelas diferentes transições eletrônicas que um elemento ou composto pode apresentar.

A radiação é causada pelo retorno dos elétrons ao estado fundamental, lugar onde se encontravam previamente à excitação eletromagnética. Este processo de retorno pode ser de dois tipos: radiativo ou não radiativo. O tipo de radiação dependerá da energia de vibração da rede, também conhecida como energia de fônon, e a energia correspondente à diferença entre os níveis de energia (excitado e fundamental). Quando a primeira for maior a radiação será não radiativa, enquanto processos radiativos serão favorecidos por baixas energias de fônon. No processo não radiativo a energia liberada é dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina, gerando fônons, enquanto no processo radiativo os elétrons voltam ao estado fundamental liberando fótons, os quais são identificáveis através das técnicas espectroscópicas.

A espectroscopia de fotoluminescência permite a obtenção de dois espectros, o de emissão e o de excitação. No primeiro a amostra é excitada em um comprimento de onda fixo, para assim avaliar e registrar a intensidade das emissões geradas no intervalo do espectro eletromagnético selecionado; por exemplo, para uma excitação constante de 300nm avaliam-se os picos de emissão obtidos de 450 a 700nm. Nesse contexto, o espectro de excitação refere-se ao processo contrário. Avalia-se a intensidade de uma emissão selecionada em função dos diferentes comprimentos de onda que podem gerá-la; é dizer, para uma emissão de 650 nm estuda-se a faixa de 200 a 500 nm. Ambos espectros podem fornecer informações fundamentais como transições eletrônicas, níveis de energia, tempo de vida útil e influência de dopantes na estrutura vítrea [65].

Esta técnica é muito útil para entender os mecanismos de transferência de energia e as espécies envolvidas nestes, assim como para analisar as mudanças estruturais que pode sofrer a matriz vítrea após tratamento térmico. A análise é feita através de um equipamento conhecido como espectrofluorímetro, este é constituído por uma fonte de radiação policromática, dois monocromadores, um para o espectro de excitação e outro para o de emissão, e um detector, capaz de medir a intensidade das emissões obtidas experimentalmente.

### 3.3.3 Microscopia Raman

A espectroscopia molecular vibracional, também conhecida como espectroscopia de espalhamento Raman refere-se a uma técnica espectroscópica capaz de identificar, através da diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada, como os átomos estão ligados e portanto dar informação sobre a geometria molecular e sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente.

A técnica baseia-se no espalhamento da luz, quando um feixe, de energia conhecida, interage com o material e este é capaz de dispersar uma pequena parte do feixe com o que foi irradiado. Essa porção de luz espalhada experimenta mudanças na frequência em relação à frequência da radiação incidente e são estas mudanças que revelam características fundamentais do material, independentemente da frequência da luz com que a amostra foi incidida. A espectroscopia Raman é muito útil, pois as amostras analisadas não precisam de uma preparação prévia e/ou especial, portanto a análise não modifica nem altera a amostra estudada.

Para realizar a medição pode ser utilizado um microscópio óptico convencional, no qual a objetiva tanto serve para focalizar o feixe incidente na amostra quanto para coletar a radiação que é espalhada por ela. Na Microscopia Raman é possível o estudo de áreas de até 1  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m) de diâmetro e torna-se interessante que a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e é essa frequência de vibração que é única para cada molécula estudada.

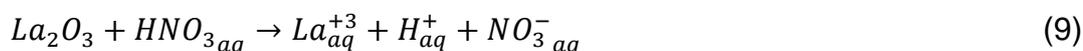
## 4 METODOLOGIA

### 4.1 SÍNTESE

Para efeitos do presente trabalho, foi sintetizado no laboratório fluoreto de lantânio, partindo dos reagentes já existentes. A seguir é descrito o processo realizado.

#### 4.1.1 Fluoreto de lantânio

As reações 9, 10, 11, 12 e 13 descrevem o processo realizado. Todas as amostras vítreas obtidas foram sintetizadas com o fluoreto de lantânio obtido a traves desta síntese.



Os reagentes de partida contam com uma pureza de 99%. A solução de ácido nítrico tem uma concentração de 5M. A reação foi realizada em capela de exaustão a uma temperatura de aproximadamente 80°C. Inicialmente, o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi dissolvido no ácido, posteriormente foi adicionado hidróxido de sódio 1M a fim de reajustar o pH da solução para um pH neutro. Quando a solução salina (NaF) foi adicionada observa-se um precipitado de cor branca, correspondente ao fluoreto de lantânio sintetizado. Este foi passado em papel de filtro, para posterior tratamento no forno, a 100°C por aproximadamente 4 horas. Após este período obteve-se um pó branco, sem odor.

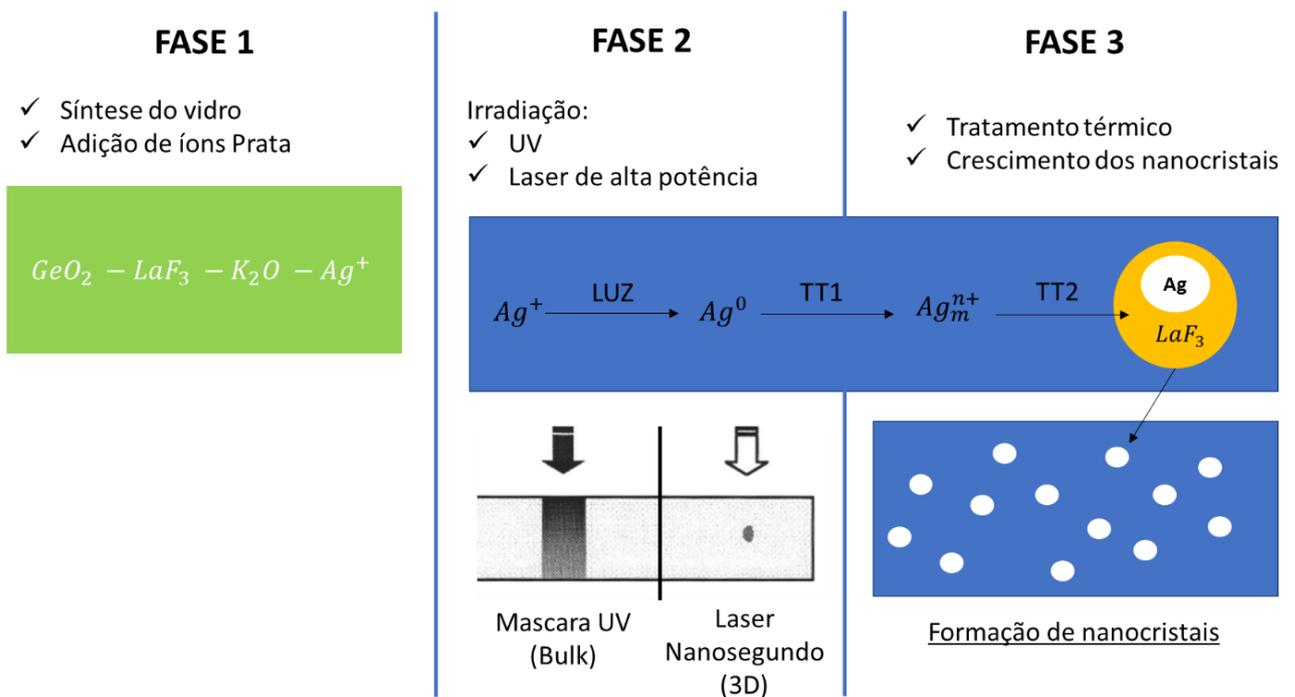
Este foi armazenado, rotulado e utilizado como fluoreto de lantânio em todas as composições vítreas a seguir.

A fim de comprovar a pureza do composto obtido foi realizada difração de raios X, conforme resultados apresentados na seção correspondente.

#### 4.1.2 Vidros

A metodologia de obtenção dos vidros foi dividida em três fases. A primeira consistiu na síntese dos vidros. O objetivo desta fase foi obter peças incolores, com o maior teor de  $\text{LaF}_3$  e dopadas com prata, sem alterar sua transparência original. As fases dois e três tiveram como objetivo o crescimento das nanopartículas através da irradiação UV (absorção linear) ou laser pulsado em regime nano-segundo (absorção não-linear) e posterior tratamento térmico. A seguir será detalhada cada uma destas fases, seguindo o processo descrito na figura 14.

Figura 14 – Esquema representativo da metodologia de elaboração dos vidros foto-termo-refrativos



Fonte: Da autora. Imagem adicionada é adaptada de Poirier (2006).

## I. Fase 1

A primeira fase do projeto correspondeu à síntese das peças vítreas a serem estudadas. Os vidros foram obtidos pelo método clássico de fusão e resfriamento, do inglês: “*melt quenching*”. A figura 15 representa o processo de preparação com o equipamento e materiais utilizados.

Figura 15 – Esquema de preparação das amostras vítreas



Fonte: Da autora.

Os reagentes de partida correspondem a óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ), fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) e carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Cabe ressaltar aqui que nas temperaturas de fusão usadas (acima de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) o carbonato decompõe e o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) é liberado na atmosfera, resultando assim em  $\text{K}_2\text{O}$ . Este último reage violentamente com a água [66], razão pela qual foi substituído por  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como reagente precursor. Os reagentes foram pesados segundo à proporção estequiométrica estabelecida para cada composição e, posteriormente, macerados

em um almofariz de ágata por 30 minutos consecutivos. Isto, feito com o intuito de homogeneizar os pós e deixá-los prontos para a fusão. Após moagem os reagentes foram transferidos para um cadinho de platina e levados para fusão em lotes de aproximadamente 5 a 10g.

A fusão foi realizada por 30 minutos consecutivos, a 1400°C no forno elétrico de alta temperatura para as composições com 10% de K<sub>2</sub>O e a 1180°C no forno EDG F1800 para as composições com 20% de K<sub>2</sub>O. Após passados 30 minutos o cadinho foi retirado do forno e esfriado na água a fim de acelerar a taxa de resfriamento e garantir a obtenção das peças vítreas. Finalmente a peça foi retirada cuidadosamente do cadinho.

Inicialmente foram estudados dois sistemas, a diferença entre estes foi o teor de dióxido de potássio na composição e a temperatura de fusão. O primeiro sistema tem 10% de K<sub>2</sub>O e foi fundido a 1400 °C, enquanto o segundo possui 20% de K<sub>2</sub>O e sua temperatura de fusão corresponde a 1180 °C. Em cada um dos sistemas foi variada a quantidade de fluoreto de lantânio, partindo desde 10% até 40%, a fim de estudar o domínio vítreo em função do teor de LaF<sub>3</sub>. Dos dois sistemas estudados as composições contendo 30% de LaF<sub>3</sub> foram escolhidas para realizar a dopagem com prata. As tabelas 3 e 4 descrevem a nomenclatura nominal usada para cada uma das amostras sintetizadas, assim como a temperatura o tempo usados na síntese.

Após a obtenção das primeiras amostras vítreas dopadas no segundo sistema foi possível observar a evaporação de algum composto em função do incremento no tempo de fusão. Foi assim que decidiu-se avaliar um novo método de síntese visando a diminuição do composto evaporado. Este novo método é denominado como M2 e consistiu na fusão dos óxidos (GeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) por um período contínuo entre 18 e 20 horas, para depois, adicionar o LaF<sub>3</sub> e levar a fusão por 30 minutos adicionais. A explicação detalhada e os fundamentos da introdução deste método serão melhor explicados na seção 6.3.4. A tabela 4 descreve as amostras sintetizadas em um terceiro sistema, com 15% de K<sub>2</sub>O e as condições de operação usadas.

Tabela 3 – Composições estudadas, condições de operação e nomenclatura

Composição nominal	Nomenclatura	Sistema	Fusão	
			Tempo (min)	Temperatura (°C)
80GeO <sub>2</sub> - 10LaF <sub>3</sub> - 10K <sub>2</sub> O	10La	1	30	1400
70GeO <sub>2</sub> - 20LaF <sub>3</sub> - 10K <sub>2</sub> O	20La		30	1400
65GeO <sub>2</sub> - 25LaF <sub>3</sub> - 10K <sub>2</sub> O	25La		30	1400
60GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 10K <sub>2</sub> O	30La		30	1400
50GeO <sub>2</sub> - 40LaF <sub>3</sub> - 10K <sub>2</sub> O	40La		30	1400
70GeO <sub>2</sub> - 10LaF <sub>3</sub> - 20K <sub>2</sub> O	10La20K	2	30	1180
60GeO <sub>2</sub> - 20LaF <sub>3</sub> - 20K <sub>2</sub> O	20La20K		30	1180
50GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 20K <sub>2</sub> O	30La20K		30	1180
40GeO <sub>2</sub> - 40LaF <sub>3</sub> - 20K <sub>2</sub> O	40La20K		30	1180

Fonte: Da autora.

### Amostras no sistema 3

Tabela 4 – Condições de operação para amostras sintetizadas e dopadas no terceiro sistema

Composição	Nomenclatura	Fusão	
		Tempo (min)	Temp. (°C)
54.75GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 15K <sub>2</sub> O	30La15K	6h (só os óxidos) + 30 min (com LaF <sub>3</sub> )	1180
54.75GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 15K <sub>2</sub> O - 0.25Ag <sup>+</sup>	30La15K0.25Ag	6h (só os óxidos) + 30 min (com LaF <sub>3</sub> )	1180
54.5GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 15K <sub>2</sub> O - 0.5Ag <sup>+</sup>	30La15K0.5Ag	6h (só os óxidos) + 30 min (com LaF <sub>3</sub> )	1180
54.75GeO <sub>2</sub> - 30LaF <sub>3</sub> - 7.5K <sub>2</sub> O - 7.5Na <sub>2</sub> O - 0.25Ag <sup>+</sup>	30La7.5K0.25Ag	20h (só os óxidos) + 30 min (com LaF <sub>3</sub> )	1300

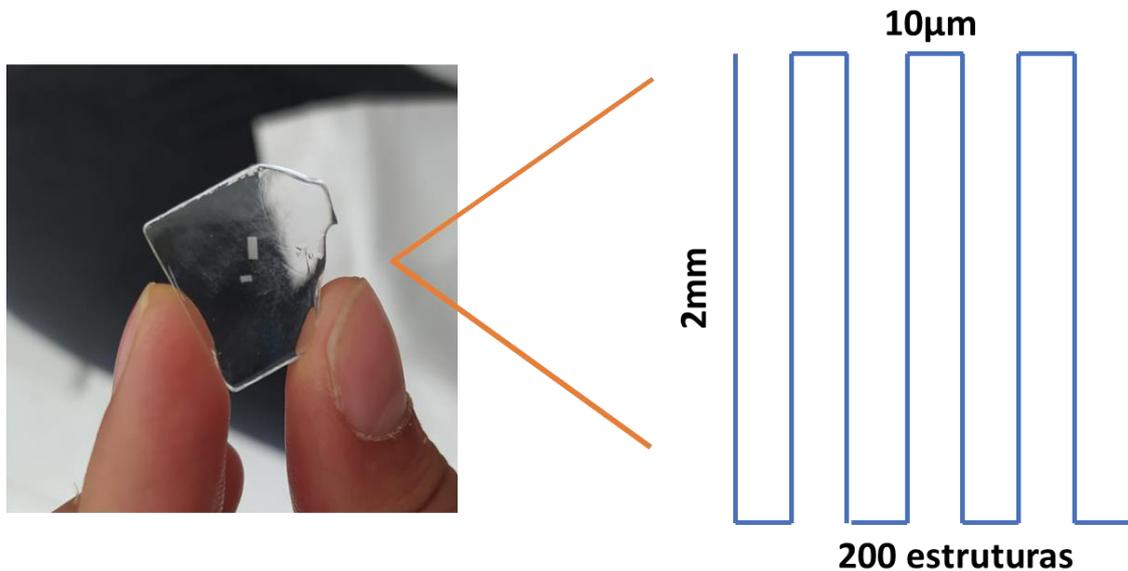
Fonte: Da autora.

## II. Fase II e III

Para a irradiação com luz UV foram testadas duas técnicas. A primeira correspondeu à exposição contínua a lâmpada UV. A lâmpada usada foi modelo Philips TUV, 15W, com uma emissão máxima em 254 nm. As mudanças na peça foram avaliadas por espectroscopia UV – Visível durante 2, 4, 6, 8 e 12 horas. A segunda técnica de irradiação correspondeu ao uso de um laser pulsado de sub-

nanossegundos (4W, 900 ps, 1-2000 Hz, 1064/532 nm), situado no laboratório de espectroscopia óptica e fotônica da UNIFAL *campus* Poços de Caldas. Através da irradiação com laser, de 532 nm, foi possível gravar estruturas na superfície do vidro. A potência usada foi de 4μW. A figura 16 representa o esquema de gravação realizado.

Figura 16. Esquema de gravação a laser na superfície da amostra vítrea



Fonte: Da autora.

Para o tratamento térmico foram realizados testes por 2 e 4 horas usando a temperatura de transição vítrea encontrada nas curvas DSC de cada uma das amostras.

#### 4.1.3 Dopagem com Prata

A adição de Prata foi realizada através de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como agente precursor. Nalin [55] analisou a influência dos precursores de prata no crescimento de nanopartículas em vidros óxidos, e encontrou que vidros dopados com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) e cloreto de prata ( $\text{AgCl}$ ) favorecem a precipitação de fases cristalinas, junto ao correspondente tratamento térmico, acima da  $T_g$ . Portanto, no presente trabalho

foi realizada a dopagem com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) como precursor dos íons de prata. A equação 14 representa a rota de decomposição do nitrato.



A concentração de prata presente na matriz é descrita em termos de íons e não na porcentagem molar do precursor. É dizer, 1% de  $\text{AgNO}_3$  equivale a 1% de íons de prata.

Contudo, foi feito um estudo preliminar, dentro do primeiro sistema, a fim de observar se outros precursores podiam aumentar a solubilidade da prata dentro de uma matriz a base de germânio. A tabela 5 compara graficamente os resultados obtidos com  $\text{AgNO}_3$  e  $\text{AgCl}$  como precursores.

Tabela 5 – Dopagem de prata com diferentes precursores. Composição (60 – x) $\text{GeO}_2$  – 30 $\text{LaF}_3$  – 10 $\text{K}_2\text{O}$  – x $\text{Ag}$

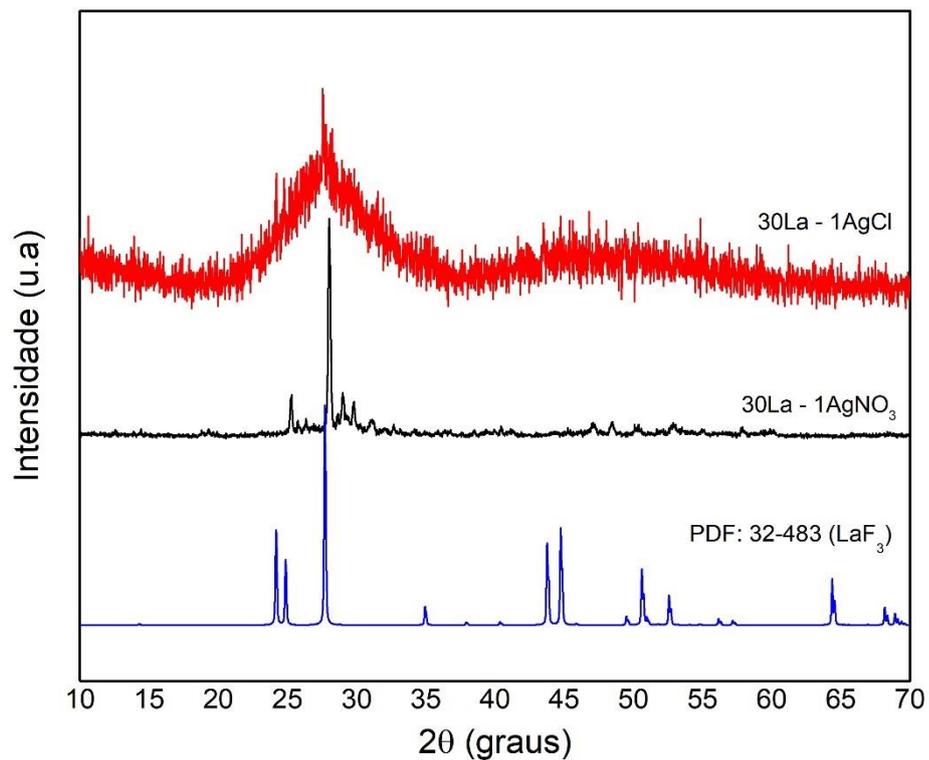
Composição	Nomenclatura	Precursor	Fotografia
59 $\text{GeO}_2$ – 30 $\text{LaF}_3$ – 10 $\text{K}_2\text{O}$ – 1 $\text{AgNO}_3$	30La1 <b>AgNO<sub>3</sub></b>	AgNO <sub>3</sub>	
59 $\text{GeO}_2$ – 30 $\text{LaF}_3$ – 10 $\text{K}_2\text{O}$ – 1 $\text{AgCl}$	30La1 <b>AgCl</b>	AgCl	

Fonte: Da autora

A figura 17 apresenta os difratogramas obtidos para cada uma das amostras sintetizadas. Em azul, são apresentados os picos de difração característicos do fluoreto de lantânio (PDF: 32-483), em relação a este são comparados os difratogramas restantes. A amostra 30La1AgCl apresenta o halo amorfo, característico de peças vítreas. A amostra 30La1Ag, a diferença da amostra com 30La1AgCl,

começa a apresentar picos de difração significativos, no entanto, estes não correspondem aos encontrados no padrão de  $\text{LaF}_3$ . A fase precipitada neste caso é desconhecida.

Figura 17. DRX para a composição 30La com diferentes precursores de prata



Fonte: Da autora.

Decidiu-se usar nitrato de prata como agente precursor, pois com a adição de 1% molar é possível induzir a precipitação de uma fase cristalina, que mesmo diferente de  $\text{LaF}_3$ , apresenta-se interessante. Com o cloreto, ao contrário, o DRX não apresenta picos de difração consideráveis, razão pela qual para a mesma quantidade de dopante (1%), o nitrato torna-se uma melhor opção auxiliando na precipitação de uma fase cristalina.

## **4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **4.2.1 Análise térmica (DSC)**

Para a caracterização térmica de cada uma das amostras foi utilizado o equipamento DSC/TG da marca NIETZCH, modelo STA 449F3 Júpiter, situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL – *Campus* Poços de Caldas. As medições foram feitas tanto em peça, monolitos de aproximadamente 30mg, como em pó, sem superar os 60 mg. Todas as amostras foram colocadas em cadinhos de Pt/Rh tampados, em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de N<sub>2</sub> de 100mL/min e proteção de 20mL/min. A taxa de aquecimento usada foi de 10°C de 200 a 1200°C.

### **4.2.2 Difração de raios X (DRX)**

Para a caracterização estrutural das amostras foi feita o análise por DRX. As amostras foram trituradas em almofariz de ágata até convertê-las em pó com uma granulometria homogênea. Foi usado o Difratômetro Rigaku Ultima IV, com radiação de CuK $\alpha$  de 1.5418 Å. Utilizou-se varredura contínua, com fenda de 10 mm e passo de 0,02° em 2 $\theta$  de 10 a 70°, com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL – *Campus* Alfenas. O software Search-Match foi utilizado para a identificação das fases cristalinas pela comparação com os difratogramas armazenados no banco de dados ICSD 3.3.1.

### **4.2.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta e Visível (UV – VIS)**

Os espectros de absorção serão obtidos no espectrômetro Agilent Technologies Cary 7000, na faixa de 200 a 2500 nm, no modo de absorbância, com resolução de 0,5

nm e velocidade de varredura de 150 nm/s. Este está situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL *campus* Poços de Caldas.

#### **4.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência**

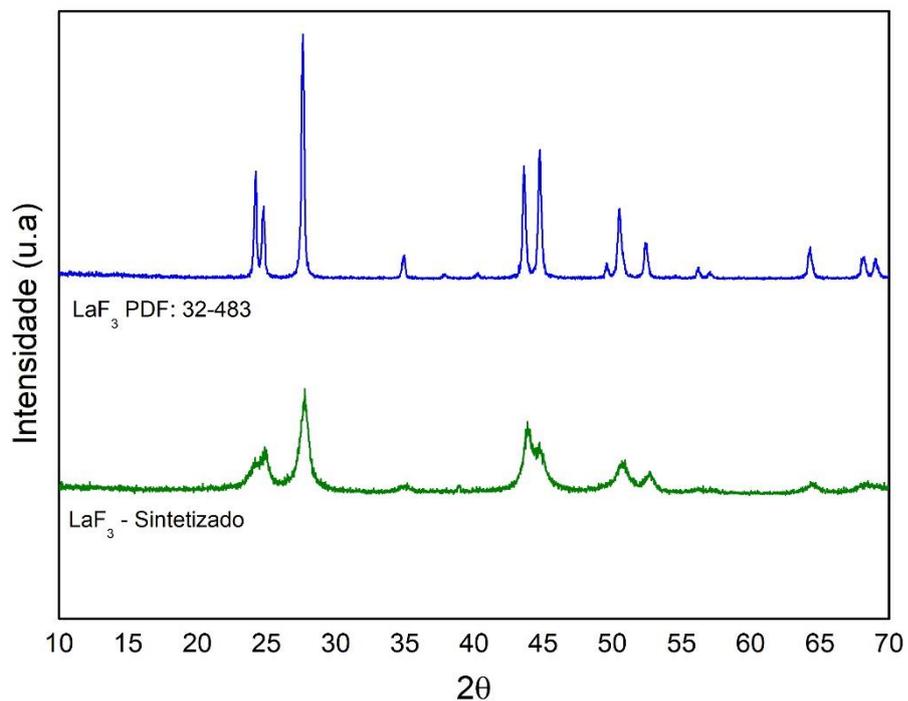
A fim de identificar e caracterizar cada uma das espécies de prata presentes nas amostras foram realizados espectros de emissão e excitação no espectro do laboratório de materiais fotônicos do instituto de Química da UNESP de Araraquara. O equipo usado corresponde a um Fluorolog Horiba Jobin Yvon 3-222 (FL3-222). Os espectros de excitação e emissão foram obtidos pela excitação utilizando uma lâmpada de Xe contínua 450W. O tempo de integração foi de 0.1 segundos.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 SÍNTESE DE FLUORETO DE LANTÂNIO

A figura 18 apresenta a difração de raios X obtida para o fluoreto de lantânio sintetizada no laboratório. É possível observar que a maioria de picos de difração podem ser atribuídos a  $\text{LaF}_3$ , conforme a ficha cristalográfica (PDF: 32 – 483) mostra. Isto confirma que o composto obtido corresponde a  $\text{LaF}_3$  e, que a síntese realizada funcionou corretamente.

Figura 18 – DRX do fluoreto de lantânio sintetizado e ficha cristalográfica de  $\text{LaF}_3$



Fonte: Da autora

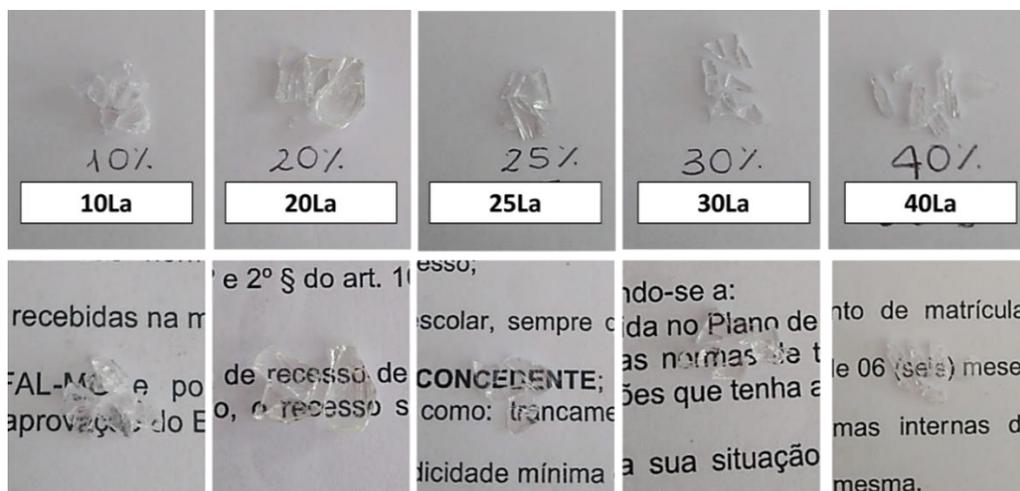
## 5.2 VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO $(90 - X)\text{GeO}_2 - \text{XLaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$ COM X = 10, 20, 25, 30 E 40% MOLAR

### 5.2.1 Domínio vítreo

Na figura 19 são apresentadas as amostras obtidas no sistema  $(90 - x)\text{GeO}_2 - \text{xLaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com x igual a 10, 20, 25, 30 e 40% molar. A partir da análise visual observou-se que das cinco composições estudadas obteve-se amostras vítreas nos cinco casos, após confirmado através de análise DRX e DSC. Deste modo, foram geradas amostras homogêneas, visualmente transparentes (na região do visível), e com uma espessura aproximada de 2mm. Destaca-se que não foi possível obter peças sólidas com um tamanho maior, pois quando a peça é retirada do cadinho deve ser desenformada e devido a sua baixa espessura esta quebra. No entanto, peças com tamanho menor são úteis para estudar e analisar mais a fundo cada composição.

A transparência das amostras continuou constante mesmo com o incremento de  $\text{LaF}_3$ . Além disso, não existe uma diferença visualmente notável entre as peças com 10 e 40% de  $\text{LaF}_3$ , porém nota-se uma menor resistência mecânica nas peças com alto conteúdo de fluoreto, fato que pode estar relacionado com a menor quantidade de germanato, agente formador do sistema.

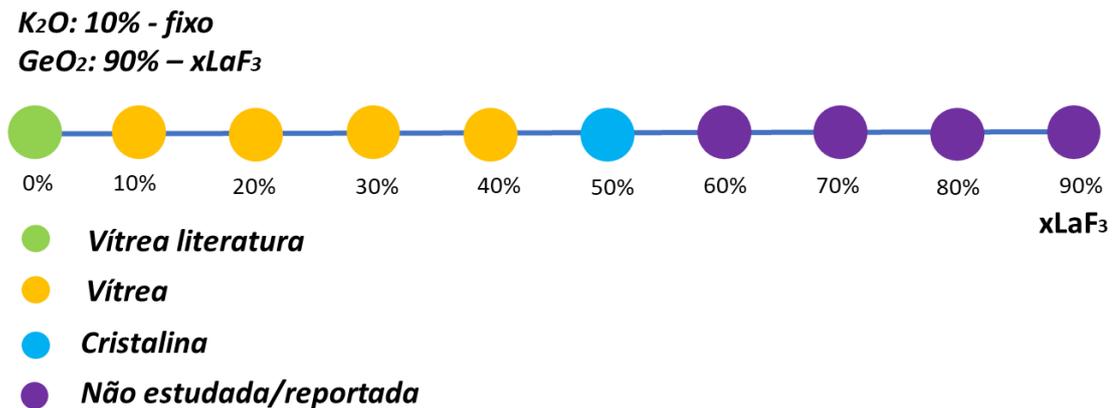
Figura 19 – Amostras no sistema ternário  $(100 - x)\text{GeO}_2 - \text{xLaF}_3 - \text{yK}_2\text{O}$ , com x = 10, 20, 25, 30, 40% molar e y = 10% molar



Fonte: Da autora.

A figura 20 apresenta o domínio vítreo do sistema ternário. Vale ressaltar que neste caso a composição de  $K_2O$  foi fixa, já que o intuito principal consistiu em avaliar o comportamento do sistema em função do teor de fluoreto de lantânio adicionado.

Figura 20 – Domínio vítreo no sistema ternário  $(90 - x)GeO_2 - xLaF_3 - 10K_2O$



Fonte: Da autora.

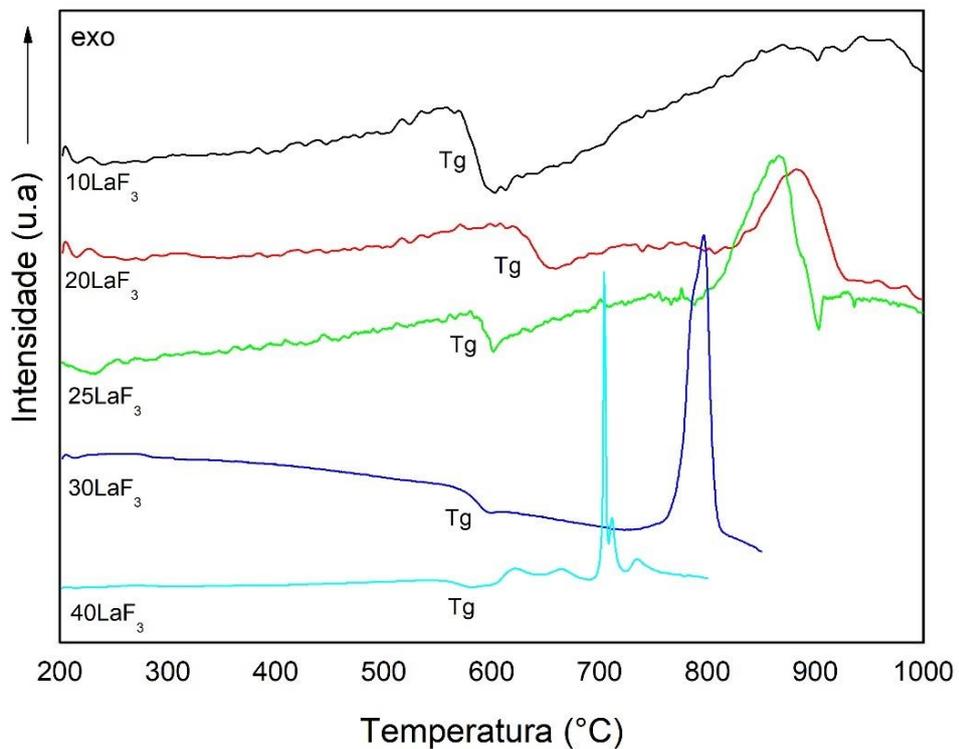
Os dados para a composição com 0% de  $LaF_3$  foram extraídos de trabalhos prévios do nosso grupo de pesquisa. A discente Gabriele Martinatti estudou, por primeira vez no grupo, vidros germanatos contendo tântalo ( $Ta_2O_5$ ), com  $K_2O$  como modificador. Os resultados obtidos assim como as temperaturas características para a composição  $90GeO_2 - 10K_2O$  estão reportados em [67]. Composições com um teor maior a 50% de  $LaF_3$  não foram realizadas, nem são encontradas na literatura, porém se presumem cristalinas.

### 5.2.2 Análise térmica

As figuras 21 e 22 apresentam as curvas de análise térmica DSC obtidas para as peças sintetizadas no sistema ternário  $(90 - x)GeO_2 - xLaF_3 - 10K_2O$ , com  $x$  igual a 10, 20, 25, 30 e 40% molar. A análise foi realizada em duas formas: monólito (figura 21) e pó (figura 22). O objetivo de realizar o teste em duas formas consistiu em avaliar o mecanismo de cristalização preferencial do sistema.

Vale a pena ressaltar que no caso das amostras com 30 e 40% de  $\text{LaF}_3$  as medidas realizadas foram paradas antes destas alcançarem os  $900^\circ\text{C}$ , pois foi observada uma queda abrupta de massa, de aproximadamente 10%, com relação à massa inicial. A medida foi parada pois devido à natureza da composição estudada, a evaporação do fluoreto pode danificar o equipamento, razão pela qual optou-se por terminar a análise perto dos  $900^\circ\text{C}$ .

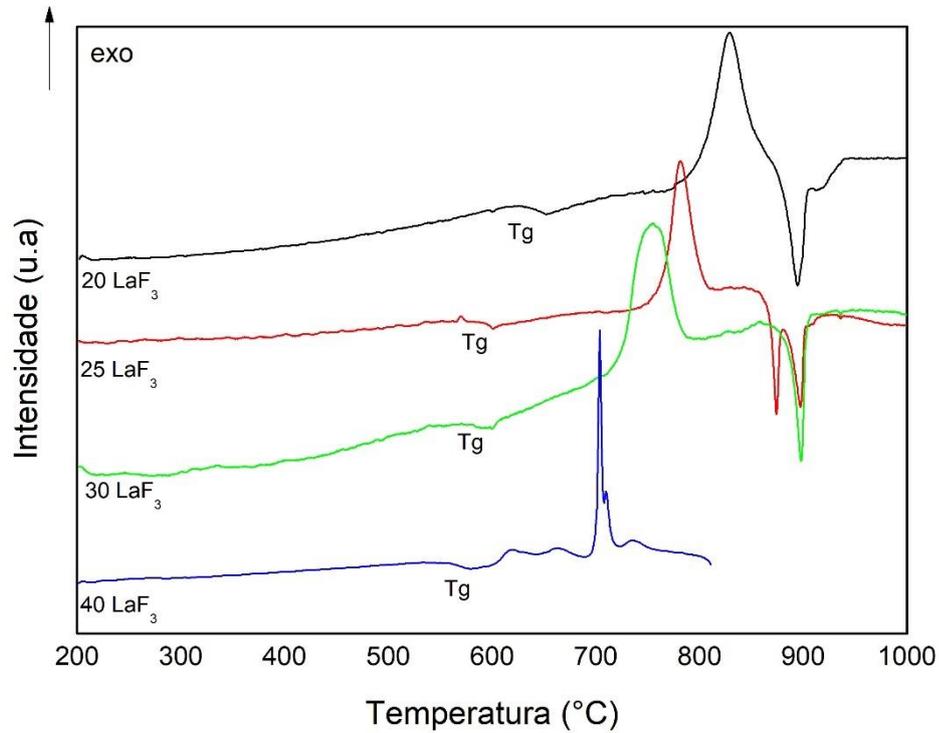
Figura 21 – Curvas DSC para as amostras em monólito do sistema ternário  $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 10, 20, 25, 30$  e  $40\%$  molar



Fonte: Da autora.

Adicionalmente, as tabelas 6 e 7 apresentam as temperaturas características para cada uma das composições estudadas, assim como sua estabilidade térmica frente à cristalização. Os dados para as amostras em monólito se encontram na tabela 6 e para as amostras em pó na tabela 7.

Figura 22 – Curvas DSC para as amostras em pó do sistema ternário  $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 20, 25, 30$  e  $40\%$  molar



Fonte: Da autora.

Tabela 6 – Temperaturas características dos vidros no sistema  $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 0, 10, 20, 25, 30$  e  $40\%$  molar. Medidas avaliadas em monólito.

Teor de $\text{LaF}_3$ (%)	(°C)							
	Tg	Tx <sub>1</sub>	Tc <sub>1</sub>	Tx <sub>2</sub>	Tc <sub>2</sub>	Tx <sub>3</sub>	Tc <sub>3</sub>	Tx <sub>1</sub> - Tg
0 [67]	532	710	789	-	-	-	-	178
10	570	-	-	-	-	-	-	-
20	628	820	880	-	-	-	-	192
25	586	788	867	-	-	-	-	202
30	575	740	796	-	-	-	-	165
40	554	602	618	652	666	693	704	48

Fonte: Da autora.

Tabela 7 – Temperaturas características dos vidros no sistema  $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 20, 25, 30$  e  $40\%$  molar. Medidas avaliadas em pó

Teor de $\text{LaF}_3$ (%)	(°C)							
	Tg	Tx <sub>1</sub>	Tc <sub>1</sub>	Tx <sub>2</sub>	Tc <sub>2</sub>	Tx <sub>3</sub>	Tc <sub>3</sub>	Tx <sub>1</sub> – Tg
20	630	781	828	-	-	-	-	151
25	592	752	782	-	-	-	-	160
30	583	715	752	-	-	-	-	132
40	565	603	620	651	664	693	704	38

Fonte: Da autora.

Nas curvas obtidas é possível observar uma mudança na linha base, referente à temperatura de transição vítrea, característica própria de materiais vítreos. A curva DSC da amostra 10La apresenta-se constante e mesmo em altas temperaturas não exibe nenhum pico de cristalização. Ao contrário, as curvas DSC das amostras 20La, 25La e 30La apresentam um único pico de cristalização, o qual é deslocado para temperaturas menores conforme o teor de  $\text{LaF}_3$  aumenta. A estabilidade térmica frente à cristalização destas peças diminui de  $192^\circ\text{C}$  para  $165^\circ\text{C}$  com o aumento de  $\text{LaF}_3$  no sistema.

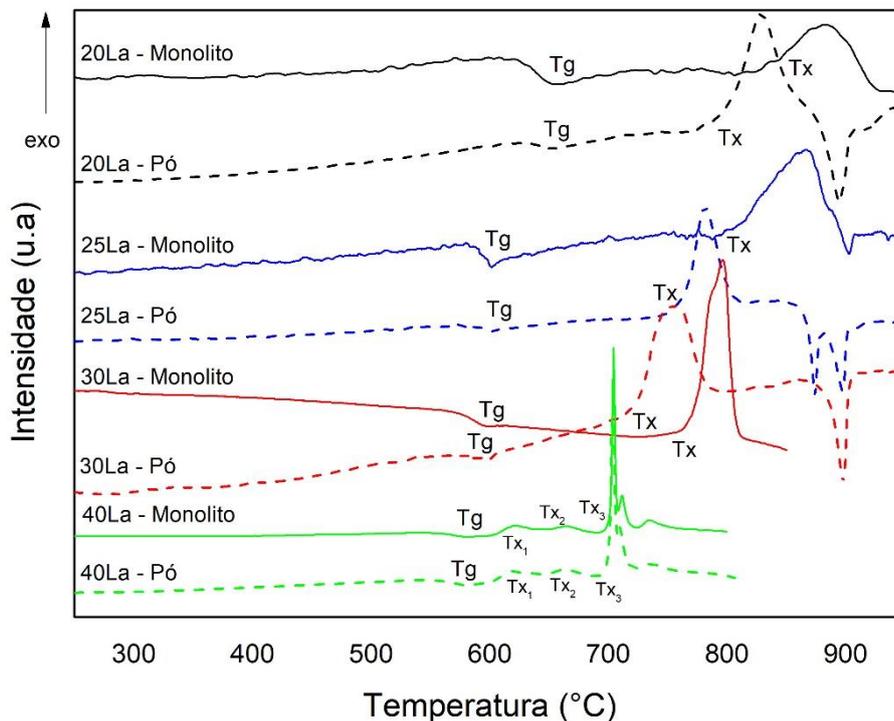
Em contraste, a curva DSC da amostra 40La apresenta três picos exotérmicos, provavelmente equivalentes à precipitação de três fases cristalinas diferentes, em  $603, 651$  e  $693^\circ\text{C}$ . A estabilidade térmica frente à cristalização desta peça é baixa,  $48^\circ\text{C}$  para o monólito e  $38^\circ\text{C}$  para o pó, indicando assim o limite do domínio vítreo, adicionalmente, representa a proporção máxima de  $\text{LaF}_3$  que pode ser incorporada no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O}$  usando o método de fusão – resfriamento. Por outro lado, o comportamento similar entre as medidas em pó e monólito, para a amostra 40La, indicam que a cristalização das fases cristalinas referentes a cada evento não é influenciada pela área superficial, sugerindo mecanismos de nucleação induzidos pelo volume, comportamento essencial para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes.

Essa menor estabilidade térmica corresponde a uma maior tendência do vidro a cristalizar (se reorganizar) e sugere uma menor conectividade da rede vítrea, levando a uma menor viscosidade e maior mobilidade atômica.

Destaca-se a diferença existente entre as curvas DSC dos monólitos e as curvas DSC dos pós, graficamente identificável na figura 23. Nos monólitos avaliados (20La, 25La, 30La e 40La), os picos de cristalização obtidos não se apresentam

intensos, de fato, só até alcançar 30% de  $\text{LaF}_3$  é possível observar um pico definido, o que sugere uma possível precipitação, nucleada pela superfície, de uma fase cristalina contendo flúor. Em contrapartida, as curvas de DSC para os pós apresentam, de 20 a 30, um pico único, pronunciado e deslocado para temperaturas menores quando comparado com o obtido no monólito. Adicionalmente, ressaltam-se eventos de fusão mais intensos nas amostras na forma de pó, comportamento que sugere que essas amostras promovem precipitação de fases nucleadas pela superfície, as quais são formadas em menor proporção nas amostras com menor área superficial (monólito).

Figura 23 – Curvas DSC sistema ternário  $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 20, 25, 30$  e  $40\%$  molar. Amostras avaliadas em monólito e pó

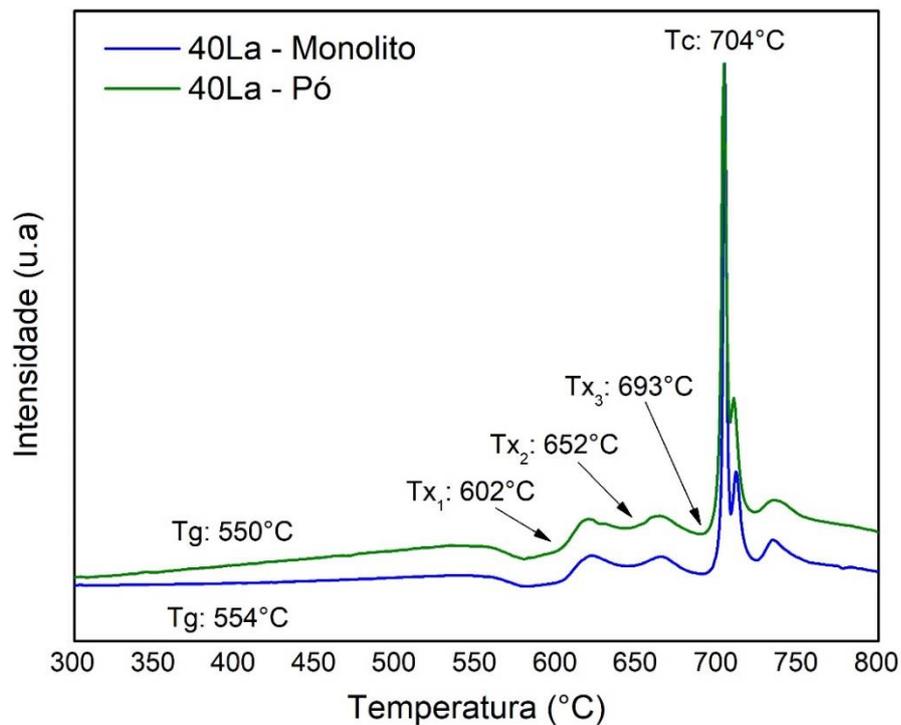


Fonte: Da autora.

A figura 24 apresenta com maior detalhe a curva DSC tanto para o monólito como para o pó da amostra 40La. Em ambas as curvas são observados três diferentes eventos exotérmicos, em 613, 671 e 704 °C. Isto sugere que na amostra 40La é

possível realizar cristalização seletiva em função das condições de tratamento térmico. Diante disso, foi realizado tratamento térmico na temperatura de início de cristalização de cada um dos picos, é dizer, 603 ( $T_{x1}$ ), 651 ( $T_{x2}$ ) e 693°C ( $T_{x3}$ ), por aproximadamente duas horas, a fim de cristalizar cada uma das possíveis fases, e assim, por meio do correspondente análise DRX, identificar o obtido em cada uma destas.

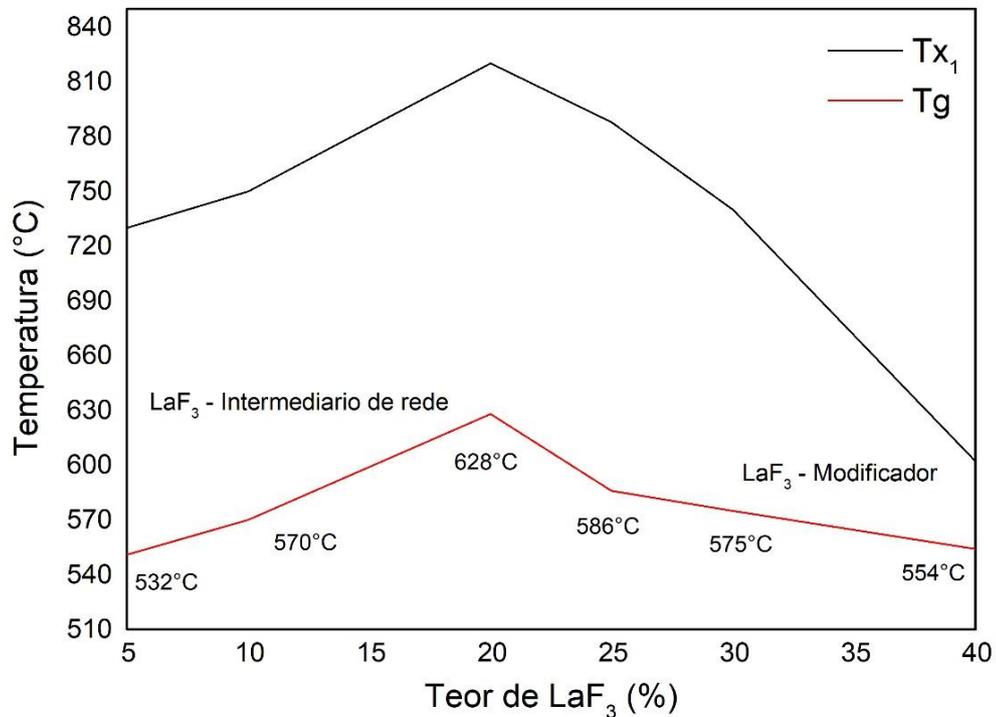
Figura 24 – Curvas DSC para a amostra  $50\text{GeO}_2 - 40\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$ , avaliada em monólito e pó. Identificação dos picos de cristalização



Fonte: Da autora.

A evolução da temperatura de transição vítrea com a incorporação progressiva de  $\text{LaF}_3$  no sistema  $(90 - x)\text{GeO}_2 - 10\text{K}_2\text{O} - x\text{LaF}_3$  é apresentada na figura 25.

Figura 25 – Relação temperatura de transição ( $T_g$ ) e temperatura de início de cristalização ( $T_{x_1}$ ) em função do teor de  $\text{LaF}_3$



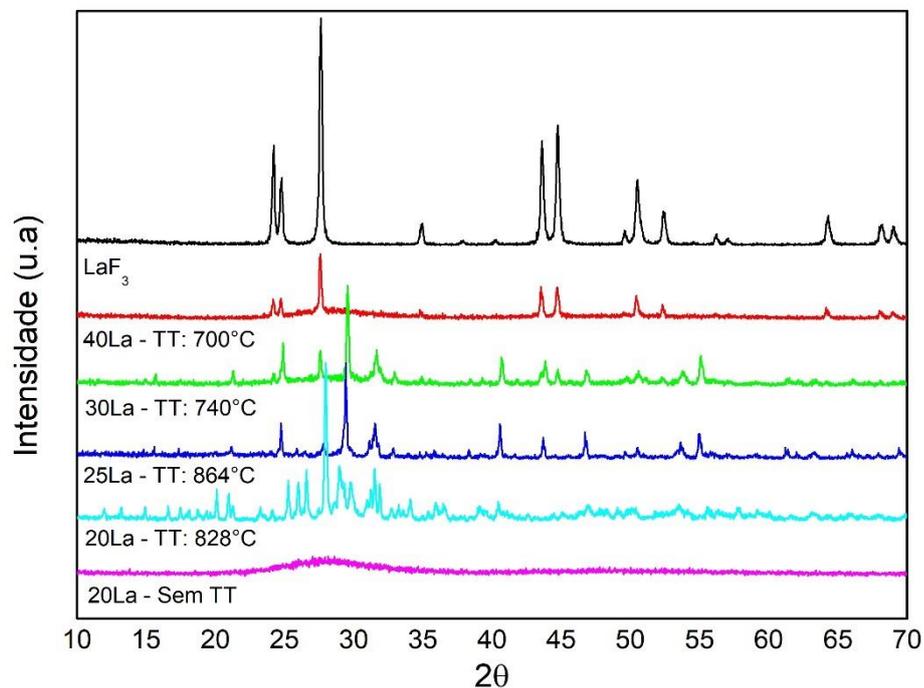
Fonte: Da autora.

Observa-se uma dependência não linear com um aumento de  $T_g$  entre 0% e 20% de  $\text{LaF}_3$  (532°C para 628°C) e subsequente diminuição entre 20% e 40% de  $\text{LaF}_3$  (628°C para 554°C). Este comportamento sugere que o  $\text{LaF}_3$  atua como intermediário de rede em baixas concentrações e de alguma maneira favorece ligações cruzadas e maior conectividade da rede vítrea, enquanto em altas concentrações se comporta como modificador devido à formação de maior número de ligações terminais Ge-F com conseqüente menor conectividade. Observa-se um comportamento similar do parâmetro de estabilidade térmica ( $T_{x_1}-T_g$ ) em função do teor de  $\text{LaF}_3$ .

### 5.2.3 Difração de raios X

A seguir, na figura 26, são apresentados os diferentes difratogramas de raios X para os vidros no sistema  $(90-x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x$  igual a 20, 25, 30 e 40% molar. As amostras 20La, 25La, 30La e 40La foram tratadas termicamente, por duas horas, na temperatura de início de cristalização. No caso da amostra 20La são apresentados dois difratogramas: a peça sem nenhum tratamento térmico e tratada na  $T_{x1}$ , correspondente a  $828^\circ\text{C}$ . Para as composições de 25, 30 e 40% o tratamento térmico foi realizado em  $864$ ,  $740$  e  $700^\circ\text{C}$ , respectivamente. Em preto são apresentados os picos de difração para o padrão de  $\text{LaF}_3$  cristalino (PDF: 32-483).

Figura 26 – DRX para as amostras no sistema ternário  $(90 - x)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 20, 25, 30$  e  $40\%$  molar, com diferentes tratamentos térmicos segundo os diferentes picos de cristalização obtidos



Fonte: Da autora

A amostra 20La apresenta o característico halo de peças amorfas, confirmando assim o caráter vítreo das amostras sintetizadas, prévio ao tratamento térmico. Pois bem, essa mesma peça, após ser submetida a tratamento térmico ( $828^\circ\text{C}$ ) começa a

apresentar diferentes picos de difração, característica própria da possível precipitação de uma fase cristalina não identificada. Já nas amostras 25La e 30La existe semelhança nos picos de difração obtidos, porém estes não coincidem com o padrão de  $\text{LaF}_3$ , e portanto, é possível dizer que estas duas amostras contém a mesma fase cristalina, contudo, esta ainda não é identificada.

Finalmente, no difratograma da amostra 40La é possível evidenciar os picos de difração presentes no padrão de fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ , PDF: 32-483). Isto sugere a precipitação de cristais de  $\text{LaF}_3$ , porém como foi observado na curva DSC da figura 24, existem três possíveis fases cristalinas e os cristais de  $\text{LaF}_3$  poderiam corresponder a só uma destas três fases, podendo ser o  $\text{LaF}_3$  a fase precipitada em maior quantidade. O tratamento térmico foi realizado em  $700^\circ\text{C}$ , correspondente à terceira Tx, o que pode ter favorecido o crescimento de outras fases, com temperaturas de cristalização menores, provavelmente superpostas na curva DSC da figura 24. Resulta interessante também analisar o tempo do tratamento térmico, atualmente feito em duas horas, para observar se este tem influência na precipitação de outras fases e/ou espécies.

#### **5.2.4 Dopagem com prata**

A tabela 8 apresenta cada uma das composições dopadas dentro do primeiro sistema (10% de  $\text{K}_2\text{O}$ ). Adicionalmente, são apresentadas as fotografias das amostras obtidas junto com as condições de operação para a síntese de cada uma destas. A composição escolhida para realizar a dopagem foi a 30La, pois apresenta boa estabilidade térmica frente à cristalização ( $165^\circ\text{C}$ ) e um único pico de cristalização ( $T_{x1}$ :  $740^\circ\text{C}$ ). A adição de prata foi realizada através do nitrato de prata como precursor e as quantidades adicionadas corresponderam a: 1, 0.5, 0.25 e 0.1 % molar de íons prata. O processo de síntese correspondeu ao mesmo usado nos vidros sem dopagem: homogeneização dos reagentes por 30 minutos, fusão por 30 minutos e resfriamento do cadinho na água.

Tabela 8 – Adição de Prata com  $\text{AgNO}_3$  como precursor na composição  $60\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 10\text{K}_2\text{O}$ . Adição de 1, 0.5, 0.25 e 0.1% molar de íons prata

Composição	Nomenclatura	Tempo de fusão (min)	Temperatura de fusão (°C)	Fotografia
59 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 10 $\text{K}_2\text{O}$ <u>1<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La <b>1Ag</b>	30	1400	
59 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 10 $\text{K}_2\text{O}$ <u>1<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La <b>1Ag2T</b>	30 + 30 após nova moagem	1400	
49.5 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 10 $\text{K}_2\text{O}$ <u>0.5<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La <b>0.5Ag</b>	30	1400	
49.75 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 10 $\text{K}_2\text{O}$ <u>0.25<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La <b>0.25Ag</b>	30	1400	
49.9 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 10 $\text{K}_2\text{O}$ <u>0.1<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La <b>0.1Ag</b>	30	1400	

Fonte: Da autora.

A amostra 30La1Ag foi a primeira em ser sintetizada, obteve-se uma peça vítrea, porém com uma alta falta de homogeneidade. Nesta observa-se um tom marrom esverdeado, além da formação de diferentes regiões superficiais com um tom mais amarelado. Este comportamento sugere uma baixa dispersão da prata dentro da matriz, pois são geradas regiões onde existe uma alta aglomeração, fato que dificulta a homogeneidade da peça. A dissolução da prata dentro da matriz vítrea depende de

vários fatores, um dos mais importantes refere-se à natureza da matriz. Vidros germanatos têm uma baixa solubilidade de prata, enquanto outro tipo de matrizes como fosfatos e silicatos, podem incorporá-la melhor [68].

A cor marrom amarelada observada nas peças 30La1Ag, 30La0.5Ag e 30La0.25Ag é característica da precipitação de partículas metálicas de tamanho nanométrico. De fato, Dubrovin [69] demonstrou a relação existente entre a cor da peça e as espécies de prata geradas para vidros silicatos PTR. A cor amarela é indicativo da presença de NCM neutros, podendo ser dímeros  $Ag_2$  ou clusters de tamanho maior, como:  $Ag_3, Ag_4$ . Conforme a peça é submetida a tratamento térmico, a cor muda, resultando em um marrom avermelhado, equivalente à formação de NP metálicas, comportamento confirmado através da espectroscopia UV-VIS onde os vidros apresentam uma banda de absorção em torno aos 415 nm, correspondente ao fenômeno de SPR que NP metálicas possuem.

A amostra 30La0.25Ag continua apresentando o tom marrom, porém em uma intensidade menor, o que sugere que a aglomeração da prata, em forma de NP, diminui. Além disso, a peça começa a ter pontos brancos, o que refere-se à cristalização de alguma fase cristalina, ainda desconhecida. Já na amostra 30La0.1Ag a peça perde completamente o tom marrom e torna-se branca, indicativo da cristalização. Este último comportamento não é o desejado, pois o intuito da adição da prata é ajudar na nucleação, para que através da radiação e posterior tratamento térmico, os nanocristais possam crescer controladamente, nos espaços designados para isto. Uma peça branca, como a obtida, é uma peça na qual todo o volume cristalizou e portanto não é mais útil na formação de um vidro PTR.

Na amostra 30La1Ag2T o tempo de fusão foi aumentado para 60 minutos. A amostra 30La1Ag foi retirada, resfriada e moída em almofariz de ágata por 30 minutos adicionais, visando promover a dispersão da prata e a correta mistura de todos os reagentes. O pó resultante foi levado para fusão por mais 30 minutos, completando no total 60 minutos. A peça foi resfriada na água e o resultado corresponde à fotografia da amostra 30La1Ag2T. Nesta peça ocorrem dois processos diferentes: vitrificação e cristalização. O primeiro ocorre na parte mais baixa do cadinho, onde observa-se a formação vítrea. O resultado corresponde a uma peça de tom amarelo amarronzado, não opaca e com uma intensidade de cor menor quando comparada com a amostra 30La1Ag, o que visualmente pode ser classificado como vítreo. Por outro lado, na parte de cima do cadinho é possível observar a precipitação de uma fase cristalina,

ainda desconhecida. Isto, devido a que a superfície experimenta uma taxa de resfriamento menor quando comparada com a experimentada no fundo do cadinho, fato que é coerente pois a composição encontra-se no limite da formação vítrea, além de ter prata, que atua como agente nucleante e portanto permite acelerar o processo de cristalização. Logo, dobrar o tempo para 60 minutos ajuda na dispersão da prata dentro da matriz, minimizando a aglomeração e evitando assim a formação de NP metálicas.

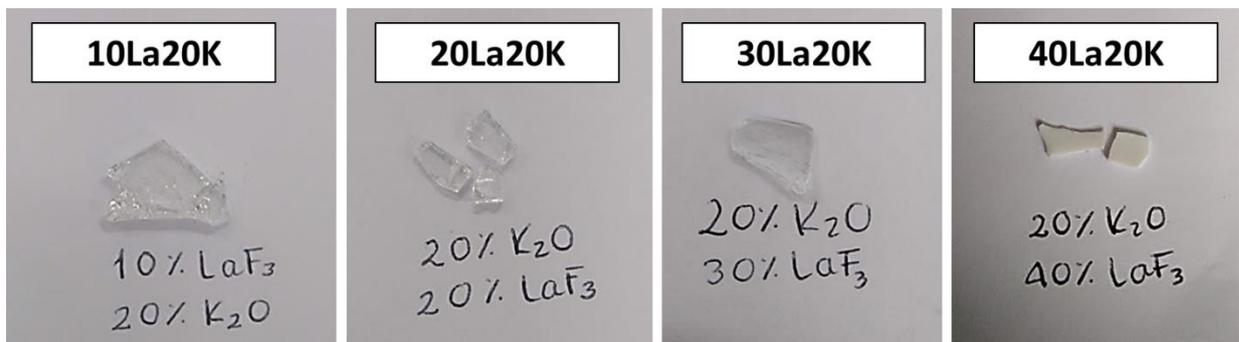
Em resumo, a amostra 30La1Ag não se apresenta estável frente à cristalização, pois além de possuir uma alta quantidade de NP metálicas de prata, apresenta precipitação de uma fase cristalina desconhecida quando o tempo de fusão é aumentado. Nas amostras 30La0.5Ag e 30La0.25Ag a cristalização na superfície é menor, porém a aglomeração de prata em forma de NP continua sendo muito alta, razão principal da cor das peças. Vale a pena ressaltar então, que conteúdos maiores a 0.1% de íons prata são muito altos para ser solubilizados pela matriz em apenas 30 minutos de fusão, e, conteúdos menores a 0.1% são solubilizados, porém levam à precipitação de uma fase cristalina, ainda desconhecida.

### 5.3 VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO (80 – X)GeO<sub>2</sub> – xLaF<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O COM X = 10, 20, 30 E 40% MOLAR

#### 5.3.1 Domínio vítreo

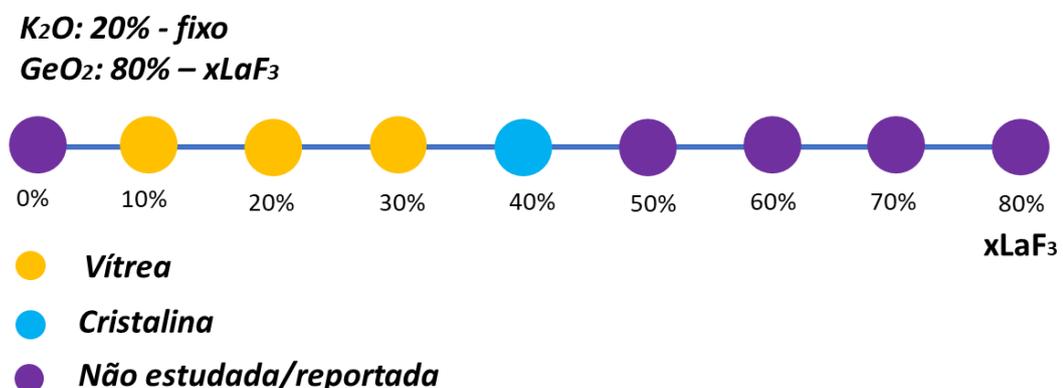
A figura 27 apresenta as peças sintetizadas no sistema ternário (80 – x)GeO<sub>2</sub> – xLaF<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O com x igual a 10, 20, 25, 30 e 40% molar. Foram obtidas peças vítreas, visualmente transparentes, homogêneas e com uma espessura aproximada de 2mm. A figura 26 apresenta o domínio vítreo com a composição de K<sub>2</sub>O fixa em 20%.

Figura 27 – Amostras sintetizadas no sistema ternário (80 – x)GeO<sub>2</sub> – xLaF<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O com x = 10, 20, 30 e 40% molar



Fonte: Da autora.

Figura 28 – Domínio vítreo para o sistema ternário (80 – x)GeO<sub>2</sub> – xLaF<sub>3</sub> – 20K<sub>2</sub>O



Fonte: Da autora.

Na figura 25 observa-se as amostras sintetizadas com 20% de  $K_2O$ , ao contrário do primeiro sistema estudado (com 10% de  $K_2O$ ), este apresenta formação de peças vítreas só até 30% de  $LaF_3$ . O domínio vítreo engloba as composições de 10% até 30% de  $LaF_3$ , conteúdos maiores cristalizam e geram peças brancas, como se observa na última foto da figura 25. As peças obtidas neste sistema também são visualmente transparentes, na região do visível, e possuem uma espessura de aproximadamente 2mm com uma viscosidade não muito alta. As peças deste sistema também foram resfriadas diretamente no cadinho e desenformadas após resfriamento. A peça com 40% de  $LaF_3$  cristalizou assim que foi retirada do forno, mesmo com resfriamento na água, apresentou sinais de cristalização como centro branco, desde o momento em que foi terminado o processo de fusão.

A resistência mecânica das peças não apresenta variação com o aumento de fluoreto na matriz. Assim, tanto a amostra 10La20K como a 30La20K de quebraram após serem desenformadas do cadinho. Contudo, a avaliação da resistência mecânica sai do escopo do projeto e não foi avaliada. Destaca-se que a quantidade fundida foi igual em todos os casos: 5g, razão pela qual todas as peças possuem a mesma espessura, 1.5 – 2mm aproximadamente. Entretanto, as peças obtidas no sistema com 20% de  $K_2O$  parecem ser mais resistentes às trincas quando comparadas com o sistema de 10% de  $K_2O$ . De fato, se comparar as figuras 19 e 27 é possível observar peças maiores no segundo caso, pois estas não quebraram em tantos pedaços como as primeiras, o que sugere que o  $K_2O$  pode ajudar na resistência mecânica do sistema.

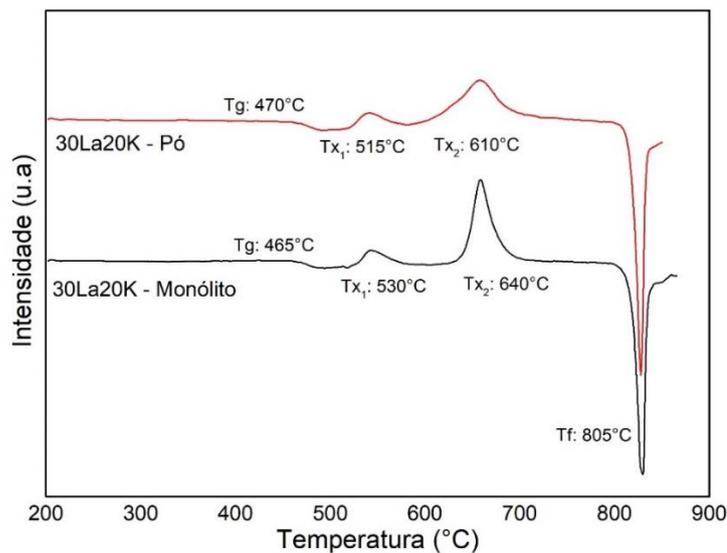
### 5.3.2 Análise térmica

A figura 29 apresenta as curvas DSC obtidas para a composição de  $50GeO_2 - 30LaF_3 - 20K_2O$ . A avaliação foi realizada em duas formas: monólito e pó. Nas curvas obtidas, tanto em monólito como em pó observa-se claramente a temperatura de transição, ao redor dos 465 °C, sinal de vitrificação, e dois picos de cristalização; o primeiro em 518 °C e o segundo em 634 °C para o monólito, e em 515 e 610 °C para o pó, informação apresentada na tabela 9.

Chama a atenção o evento endotérmico apresentado ao redor dos 805°C, pois está presente tanto no monólito como no pó, contrário ao comportamento do sistema 1 (figura 21). Este último sugere que a inserção de um agente modificador, em maior proporção (20%), pode alterar a rede vítrea do sistema, permitindo assim a precipitação de uma fase que apresenta seu ponto de fusão no intervalo de temperaturas avaliado.

Uma das características interessantes que apresentam as curvas DSC deste sistema são os picos de cristalização. Tanto na análise feita no monólito como no pó é possível evidenciar dois eventos exotérmicos, o que na teoria corresponde à cristalização de duas fases cristalinas diferentes. É interessante pois no primeiro sistema analisado só se evidencia a cristalização de uma única fase em todos os casos, com exceção da composição de 40% de  $\text{LaF}_3$ , que possui três picos diferentes. Deste modo, o comportamento descrito confirma que o incremento de  $\text{K}_2\text{O}$  na matriz altera a rede, e, portanto são geradas outro tipo de ligações atômicas, que como resultado geram a precipitação de fases cristalinas diferentes, evidenciáveis na análise térmica.

Figura 29 – Curva DSC para amostra no sistema ternário  $50\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ . Análise feito em pó e monólito



Fonte: Da autora.

Tabela 9 – Temperaturas características para as amostras no sistema ternário  $50\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ . Avaliadas em pó e monólito

<b>Amostra</b>	<b>T<sub>g</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>x1</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>x2</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>c1</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>c2</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>f</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>x1</sub> - T<sub>g</sub></b>
30La20K - Monólito	465	530	640	544	658	806	65
30La20K - Pó	470	515	610	542	660	806	45

Fonte: Da autora.

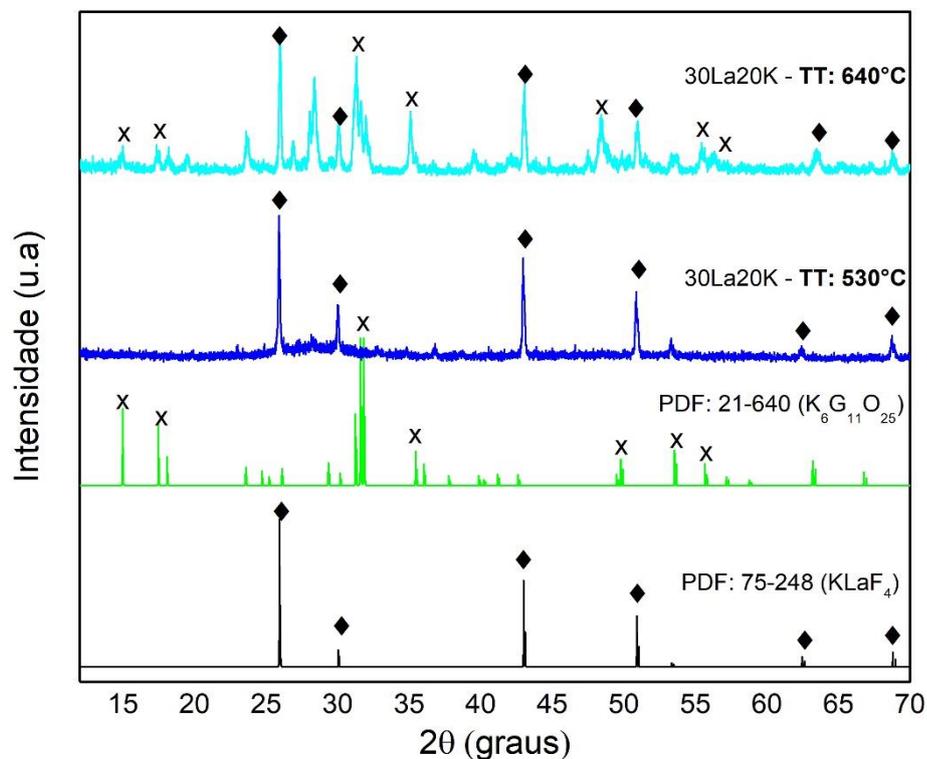
Por outro lado, analisando as diferenças existentes entre os dois sistemas avaliados (10 e 20% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) observa-se um ponto chave que difere em cada um dos casos: o mecanismo de cristalização preferencial. Para o sistema 1 (com 10% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) as amostras 10La, 20La, 25La e 30La apresentam seus eventos exotérmicos deslocados para temperaturas menores quando avaliados em pó, correspondente a amostras com uma área superficial maior, em comparação com os monólitos. Portanto, é possível afirmar que a cristalização nestes quatro casos (10, 20, 25 e 30) é nucleada pela superfície. A amostra com 40% de  $\text{LaF}_3$  se apresenta diferente, pois não existem diferenças significativas entre as temperaturas características ( $T_{x1}$  e  $T_{x2}$ ) do pó e do monólito, logo a amostra 40La possui uma cristalização nucleada pelo volume. Já no sistema 2 (com 20% de  $\text{K}_2\text{O}$ ) a amostra 30La20K apresenta cristalização preferencial pelo volume.

Cabe ressaltar também que no sistema com 10% de  $\text{K}_2\text{O}$  e a mesma quantidade de fluoreto (30%) a temperatura de transição vítrea corresponde a  $582\text{ }^\circ\text{C}$  enquanto no sistema com 20% de  $\text{K}_2\text{O}$  é de  $465\text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente 120 graus de diferença, o que confirma o efeito modificador do dióxido de potássio na rede vítrea. Já Farahinia [70] demonstrou, através da análise térmica (DSC), o efeito do incremento de  $\text{K}_2\text{O}$  em vidros oxifluoretos. Diminuição na temperatura de cristalização conforme o teor do modificador aumenta é um dos fenômenos constatados pelo pesquisador. De fato, a função do  $\text{K}_2\text{O}$  na estrutura é verificada por meio de espectroscopia de transformada de Fourier (FITR) e análise Raman, através destas análises é demonstrado que o óxido de potássio encurta as cadeias de ligações presentes na matriz, gerando uma maior quantidade de oxigênios não ligantes.

### 5.3.3 Difração de raios X

A figura a seguir apresenta o difratograma obtido para a amostra 30La20K tratada por duas horas nos picos de cristalização encontrados através da análise DSC, o primeiro em 530°C e o segundo em 640°C.

Figura 30 – Difratograma para o sistema com 20% de K<sub>2</sub>O



Fonte: Da autora.

Através da figura 30 é possível observar a atribuição dos picos de difração para cada uma das amostras avaliadas. A fase cristalina encontrada na amostra tratada em 530°C corresponde a KLaF<sub>4</sub> (PDF: 75-248), enquanto para a amostra tratada em 640°C foi possível identificar mais de uma fase cristalina. Os picos encontrados para este tratamento correspondem às fases cristalinas de KLaF<sub>4</sub> e K<sub>6</sub>G<sub>11</sub>O<sub>25</sub> (PDF: 21-640). Desta forma, quando a amostra é tratada no segundo pico de cristalização (640°C) também é precipitada a fase cristalina correspondente ao primeiro pico de

cristalização (540°C) e, portanto, o difratograma obtido contém os picos de difração correspondentes às duas fases. Vale a pena ressaltar que nenhum dos tratamentos leva à formação do  $\text{LaF}_3$ , como inicialmente aconteceu com a amostra com 40La do sistema 1, fato que sugere que a inserção de 10% adicional de  $\text{K}_2\text{O}$  é capaz de modificar a estrutura da rede vítrea original.

### 5.3.4 Dopagem com prata

A tabela 10 apresenta cada uma das composições dopadas dentro do segundo sistema (20% de  $\text{K}_2\text{O}$ ). Adicionalmente, são apresentadas as fotografias das amostras obtidas junto com as condições de operação para a síntese de cada uma destas. A composição escolhida para realizar a dopagem foi a 30La20K, pois dentro do segundo sistema é a composição com o maior teor de  $\text{LaF}_3$ .

Tabela 10 – Adição de Prata com  $\text{AgNO}_3$  como precursor na composição  $50\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ . Adição de 1, 0.5 e 0.1% molar de íons prata

(continua)

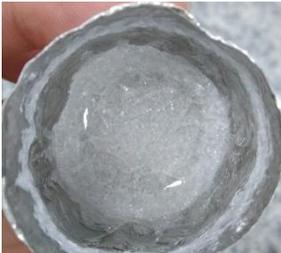
Composição	Nomenclatura	Tempo de fusão (min)	Temperatura de fusão (°C)	Fotografia
49GeO <sub>2</sub> – 30LaF <sub>3</sub> – 20K <sub>2</sub> O – <u>1AgNO<sub>3</sub></u>	30La20K <b>1Ag</b>	30	1180	
49.5GeO <sub>2</sub> – 30LaF <sub>3</sub> – 20K <sub>2</sub> O – <u>0.5AgNO<sub>3</sub></u>	30La20K <b>0.5Ag</b>	30	1180	

Tabela 10 – Adição de Prata com  $\text{AgNO}_3$  como precursor na composição  $50\text{GeO}_2 - 30\text{LaF}_3 - 20\text{K}_2\text{O}$ . Adição de 1, 0.5 e 0.1% molar de íons prata

(conclusão)

Composição	Nomenclatura	Tempo de fusão (min)	Temperatura de fusão (°C)	Fotografia
49.9 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 20 $\text{K}_2\text{O}$ <u>0.1<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La20K <b>0.1Ag</b>	30	1180	
49 $\text{GeO}_2$ 30 $\text{LaF}_3$ 20 $\text{K}_2\text{O}$ <u>1<math>\text{AgNO}_3</math></u>	30La20K <b>1Ag5T</b>	30 + 120 após nova moagem	1180	

Fonte: Da autora

As fotografias apresentadas na tabela 10 são visualmente diferentes em relação às amostras dopadas no sistema 1 (tabela 8). Logo, é possível afirmar que o sistema 2, é capaz de solubilizar e incorporar a prata evitando a formação de agregados maiores de prata metálica, pois nenhuma das peças apresenta a cor marrom dominante no sistema anterior. A amostra 30La20K1Ag apresenta uma cor amarela intensa, porém não está presente em todo o volume devido à falta de homogeneidade. A mudança na cor, de transparente para amarelo amarronzado, é induzida pela formação de NP de prata metálica dentro da matriz [24]. A intensidade da cor amarela aumenta conforme o tamanho dos NC formados aumenta. De fato, é possível afirmar que no sistema dois não são geradas NP metálicas e sim NCM neutros de diferentes tamanhos. Um tom amarelo mais intenso corresponde a clusters de maior tamanho, enquanto peças sem coloração indicam a presença de íons ( $\text{Ag}^+$ ) e átomos de prata únicos ( $\text{Ag}^0$ ), já reduzidos.

A amostra 30La20K0.5Ag não apresenta nenhuma coloração, ao contrário, é transparente (no visível) e completamente vítrea. Esta apresenta-se promissória, pois

solubilizou corretamente a prata, evitando a aglomeração dos átomos e formação de NP. Adicionalmente, a peça não apresenta visualmente sinais de cristalização, razão pela qual é uma composição útil para o processo de síntese do vidro PTR, pois incorporou a prata em forma de íons, não aglomerados, que podem ser reduzidos através de radiação UV. Por último, a amostra 30La20K0.1Ag apresenta, novamente, a cor amarela característica de NCM. No entanto, não é uma peça homogênea, o que de novo, equivale a uma baixa dispersão dos íons de prata.

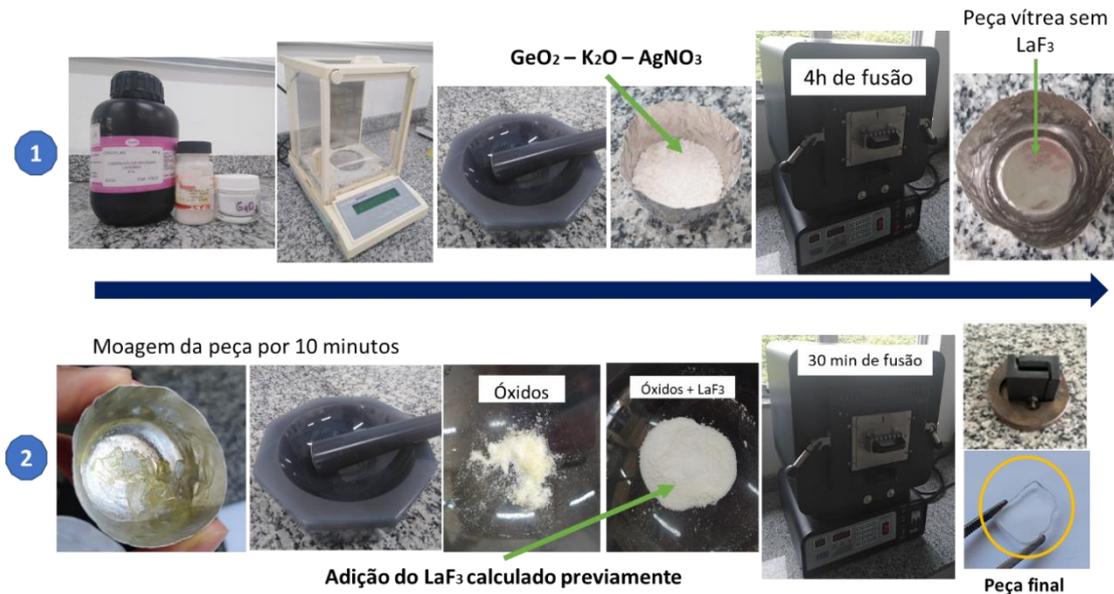
Em resumo, o sistema 2 apresenta diferentes vantagens para realizar a dopagem com prata. Primeiro, sua temperatura de fusão é menor, fato que facilita sua elaboração. Segundo, a adição de prata inicial não produz NP metálicas, o que favorece o processo de síntese de um PTR e, finalmente, é um sistema que oferece opções promissoras como a composição 30La20K0.5Ag, pois nesta peça não existe formação de NP metálicas, nem precipitação de fases cristalinas no volume.

Outro fator avaliado neste sistema foi o tempo de fusão. A amostra 30La20K1Ag foi submetida a duas horas de fusão adicionais após uma nova moagem de 30 minutos. Durante duas horas a amostra foi fundida a 1180°C, sendo retirada do forno cada 30 minutos para garantir sua homogeneização, e assim observar seu comportamento. Após a primeira hora de fusão, foi evidenciada uma evaporação saindo do cadinho, que conforme ao aumento do tempo tornou-se mais notória. O resultado final corresponde à fotografia da amostra 30La20K1Ag5T. A peça obtida é cristalina, completamente branca e com uma baixa resistência mecânica, pois quebrou assim que foi resfriada. É possível observar uma crosta branca nas paredes do cadinho, fato que sugere evaporação de algum composto de fluoreto presente no sistema.

Devido aos resultados obtidos, decidiu-se continuar estudando a dopagem no sistema 2 (20% de K<sub>2</sub>O), pois a solubilidade da prata, a priori, melhorou em comparação com o sistema 1. No entanto o método usado teve que ser analisado de novo. Desta forma, foi introduzido um novo método de síntese que diminuísse a perda de fluoreto por evaporação quando o tempo de fusão era aumentado. Este novo método consistiu na fusão dos óxidos, junto com a prata por um tempo maior, para depois resfriar a mistura fundida, moer e só após deste processo adicionar o LaF<sub>3</sub> e fundir por 30 minutos adicionais. O tempo de fusão dos óxidos junto com a prata foi avaliado desde 1 hora até 4 horas, quando visualmente obteve-se uma peça incolor sem a observação de aspecto amarelo na peça. Assim, garantiu-se a homogeneidade

e dispersão da prata dentro da matriz vítrea, porém evitando a perda significativa de fluoreto. A figura 31 representa o método proposto.

Figura 31 – Metodologia 2 para síntese de vidro dopado com prata



Fonte: Da autora.

No entanto, observou-se que a peça intermediária (óxidos + prata) não era estável quimicamente, pois com o passar dos dias começou a apresentar uma coloração amarela – marrom, como é apresentado na figura 32. Adicionalmente, foi visto que a taxa de resfriamento usada tinha influência na redução da prata, pois se a peça era transferida ao molde a taxa de resfriamento era menor e por conseguinte permitia-se a redução dos íons de prata e, portanto, a aglomeração dos átomos formados. Em comparação, no cadinho, onde a taxa de resfriamento era maior a amostra continuava incolor, sinal da prata ainda em forma iônica.

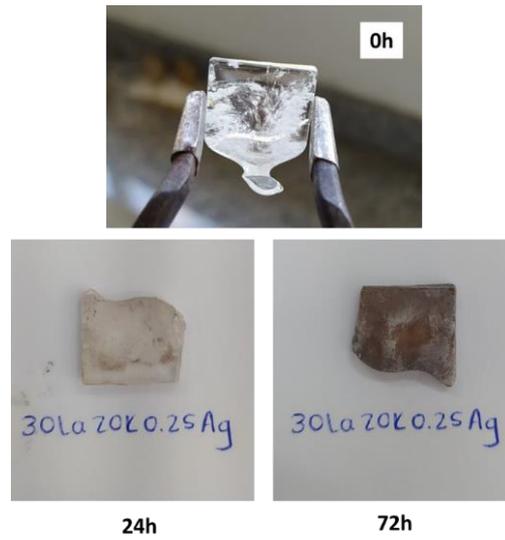
Figura 32 – Evolução do aspecto visual da amostra com 20% de  $K_2O$  e 0.25% de  $Ag^+$



Fonte: Da autora.

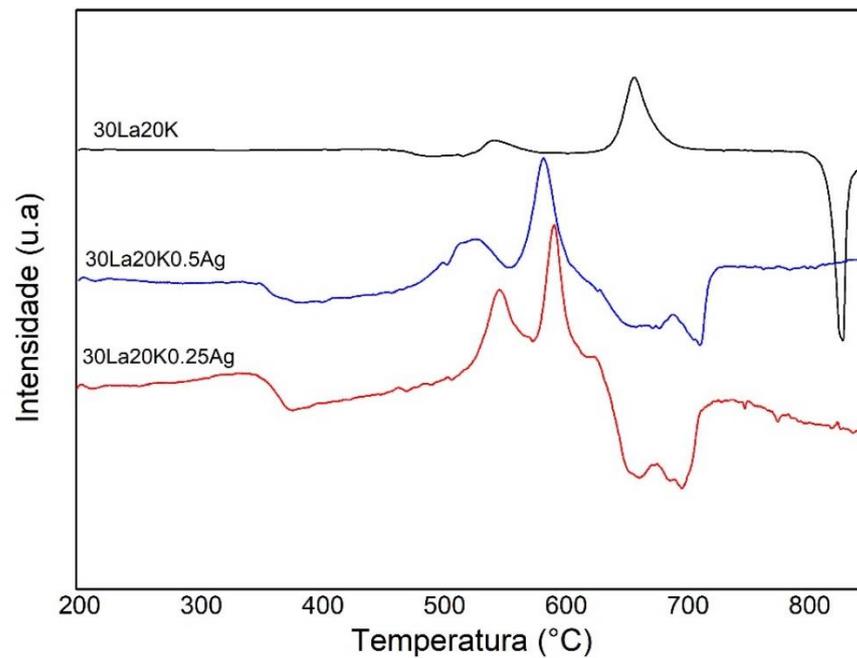
Na figura 32 é possível observar as mudanças visuais das amostras conforme o aumento do tempo. De fato, as amostras após 96h apresentaram aspecto escuro e tendência de formar um pó. Já depois de 96h tanto a amostra obtida no cadinho como no molde são da mesma cor e apresentam o mesmo fenômeno de extrema fragilidade mecânica. Estes resultados sugerem que o alto teor de modificador (20% de  $K_2O$ ) pode ter conferido o caráter higroscópico à amostra, deixando-a menos estável quimicamente, o que a sua vez permitiu o ganho de água e a redução e aglomeração da prata, principal razão da cor marrom obtida. Entretanto foi adicionado o fluoreto a fim de observar se este último ajudava na estabilidade química da amostra. A figura 33 apresenta a amostra final, com o  $LaF_3$  incluso, depois de 0, 24 e 72h. Nas amostras obtidas (24 e 72h depois) observa-se uma aparência heterogênea e uma cor marrom característica. Isto, junto com as curvas DSC obtidas para a amostra com 0.25 e 0.5 % molar de íons de prata, apresentadas na figura 34, sugerem que 20% é uma quantidade suficientemente alta para modificar drasticamente a matriz germanato, o que induz baixa estabilidade química da amostra e processos de redução e aglomeração de prata em temperatura ambiente.

Figura 33 – Amostra com  $\text{LaF}_3$  no sistema  $20\text{K}_2\text{O}$  depois de 1 e 4 dias



Fonte: Da autora.

Figura 34 – Curvas DSC para amostra 30La20K com diferentes dopagens de prata (0.5 e 0.25% molar de  $\text{Ag}^+$ )



Fonte: Da autora.

Dados os resultados, decidiu-se trabalhar um novo sistema com 15% de  $K_2O$ , permitindo síntese em temperaturas inferiores a  $1200^\circ C$ , e com intuito de permitir a obtenção de amostra vítrea com estabilidade química adequada

#### 5.4 VIDROS NO SISTEMA TERNÁRIO $55GEO_2 - 30LAF_3 - 15K_2O$

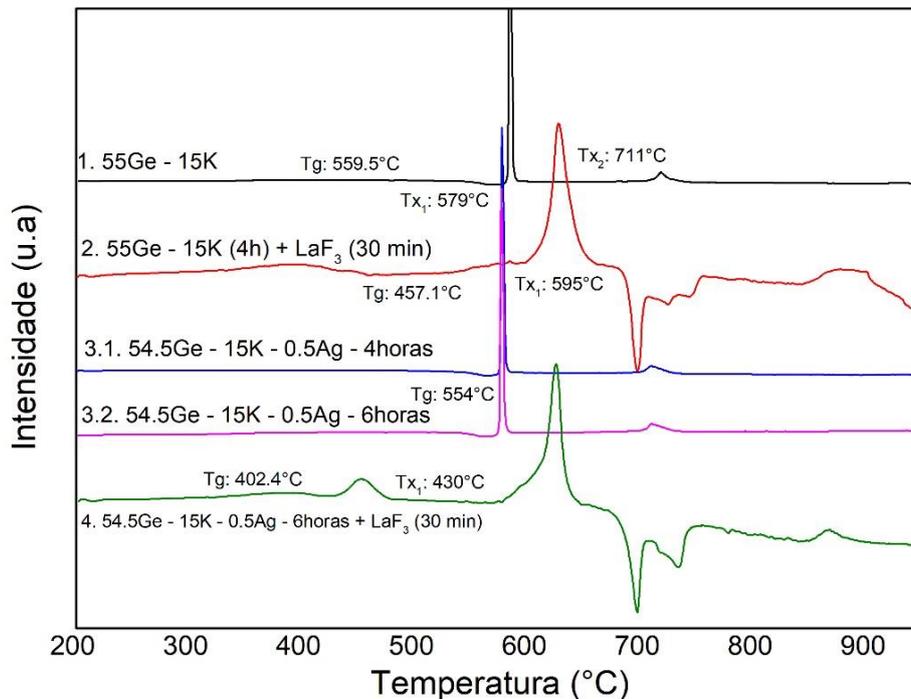
Este sistema foi escolhido para realizar a dopagem com prata, logo o teor de  $LaF_3$  foi fixado em 30% e portanto não foi estudado o domínio vítreo conforme o aumento de  $LaF_3$  no sistema. Adicionalmente, a fim de entender o efeito que o tempo e a adição de cada composto tem na composição final, usando o método 2, foi realizada a análise térmica de cada uma peças obtidas no processo. A figura 35 apresenta as curvas DSC obtidas e a tabela 11 apresenta as temperaturas características para cada uma das amostras vítreas obtidas nas quatro partes do processo de síntese. As amostras analisadas corresponderam a:

1. Amostra vítrea com os óxidos precursores (sem dopagem). Fusão por 4 horas contínuas em  $1180^\circ C$ .
2. Amostra vítrea com  $LaF_3$  e sem dopagem (30La15K). Fusão dos óxidos precursores por 4 horas contínuas, mais 30 minutos adicionais, a  $1180^\circ C$ , com a adição do fluoreto.
3. Amostra vítrea com os óxidos precursores e a adição de prata (0.5% de  $Ag^+$ ).
  - 3.1. 4 horas de fusão ( $1180^\circ C$ ).
  - 3.2. 6 horas de fusão ( $1180^\circ C$ ).
4. Amostra vítrea com  $LaF_3$  e dopado com prata (30La15K0.5Ag). 4 horas contínuas de fusão a  $1180^\circ C$  mais 30 minutos adicionais, a  $1180^\circ C$ , com a adição do fluoreto.

Através da figura 35 é possível evidenciar o caráter nucleante que a prata outorga à matriz. A amostra 4 apresenta dois picos de cristalização, o primeiro em  $430^\circ C$  e o segundo em  $560^\circ C$ , enquanto a amostra 2 que não possui prata, só apresenta um único pico de cristalização, localizado em  $595^\circ C$ . Portanto, sugere-se que a prata pode induzir ou favorecer a precipitação de uma fase cristalina que na amostra 2 não é obtida em proporções relevantes, além de deslocar o segundo pico ( $T_{x2}$ ) a uma

temperatura 30° menor. Simultaneamente, nas amostras sem LaF<sub>3</sub> (amostras 1 e 3) também é possível observar o deslocamento do único pico de cristalização quando a prata é adicionada. As curvas 3.1 e 3.2 é possível exibem que o aumento no tempo de fusão não tem influência nos picos de cristalização da amostra, no entanto, é possível evidenciar que conforme o tempo de fusão aumenta a homogeneização da prata na matriz melhora, fenômeno evidenciado através da coloração da peça final, identificável na figura 36. Com 4 horas de fusão evidencia-se uma coloração amarela, que como foi descrito anteriormente, refere-se à formação de nanoclusters moleculares de átomos que já foram reduzidos. Já com 6 horas de fusão a coloração amarela perde sua intensidade e começa a desaparecer. Estudos encontrados na literatura, como o de Guérineau *et al.* [71] sugerem que o tempo de fusão deve ser de 15 horas ou mais, pois em matrizes a base de germânio um tempo de fusão maior permite a dispersão homogênea da prata, o que viabiliza a obtenção de uma amostra incolor, onde a prata conserva-se na sua forma iônica.

Figura 35 – Etapas de síntese pelo método dois no sistema vítreo GeO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>O – LaF<sub>3</sub> – Ag<sup>+</sup>



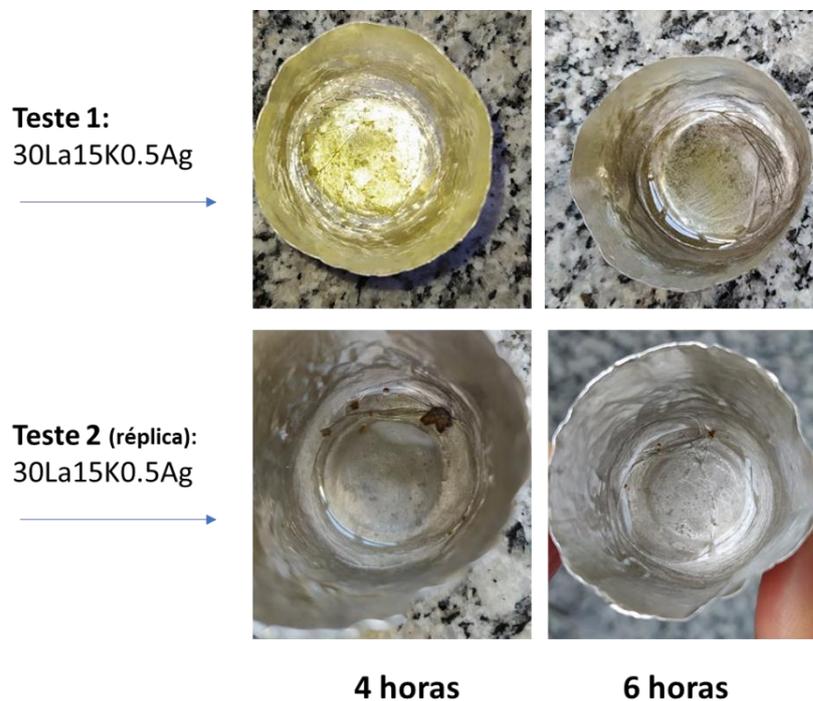
Fonte: Da autora.

Tabela 11 – Temperaturas características para as quatro etapas de síntese do vidro no sistema ternário 15K

Amostra	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x1</sub> (°C)	T <sub>c1</sub> (°C)	T <sub>x2</sub> (°C)	T <sub>c2</sub> (°C)	T <sub>f1</sub> (°C)
55Ge - 15K	559	579	583	711	718	-
55Ge - 15K - 30La	457	595	627	-	-	683
55Ge - 15K - 0.5Ag	554	570	576	702	708	-
55Ge - 15K - 0.5Ag - 30La	402	430	450	574	623	-

Fonte: Da autora.

Figura 36 – Mudanças na cor conforme aumenta o tempo de fusão na peça intermediária do método 2 (óxidos + prata)



Fonte: Da autora.

A fusão por 20 horas permitiu a obtenção de uma peça intermediária completamente incolor, fator que, a priori, conserva a prata de forma iônica. Contudo, a posterior adição de  $\text{LaF}_3$  levou uma vez mais à coloração amarela, fenômeno que varia conforme a taxa de resfriamento usada como se observa na figura 37. A cor amarela é um indicativo da redução descontrolada da prata, fenômeno indesejável na síntese de um vidro foto-termo-refrativo. Desta forma, com o intuito de limitar a redução da prata dentro do vidro foram analisadas diferentes alternativas ao modificador original ( $\text{K}_2\text{O}$ ). A primeira alternativa avaliada correspondeu à mistura de dois óxidos alcalinos, também conhecida pelas suas siglas em inglês MAE, o que

significa “Mixed Alkali Effect” [72]. A introdução de um novo óxido alcalino, complementando já o originalmente usado, permite modificar propriedades do vidro original como o ponto de fusão e a viscosidade da mistura, sendo possível controlar a difusão iônica das espécies inseridas na matriz. O novo sistema contou então com a mistura de dois óxidos: de potássio e de sódio, 7.5% de cada um, totalizando 15%, 54.5% de óxido de germânio, 0.5% de prata e 30% de fluoreto de lantânio.

Figura 37 – Amostra 15% de  $K_2O$  e suas diferentes colorações conforme a taxa de resfriamento usada



Fonte: Da autora.

Com a mistura de alcalinos foi alcançada maior estabilidade na peça, porém regiões amareladas continuavam presentes na amostra e portanto, decidiu-se estudar a adição de compostos oxidantes, capazes de limitar a redução da prata mantendo uma adequada razão redox entre as espécies presentes. Para isto foram usados diferentes precursores, introduzidos como agentes modificadores. A tabela 12 apresenta os testes realizados e as fotografias das amostras obtidas.

O antimônio, primeiro teste realizado, é usado na indústria vidreira junto com a adição de nitrato [73] para manter um equilíbrio redox e aumentar a homogeneização do vidro. O processo ocorre em duas etapas. A baixa temperatura, o nitrato decompõe-se e o antimônio oxida-se para  $Sb_2O_5$ . Na fusão, o  $Sb_2O_5$  se reduz para  $Sb_2O_3$  e libera  $O_2$  gasoso. Este processo apresenta várias vantagens, pois com a redução do  $Sb^{5+}$  para  $Sb^{3+}$  permite-se a oxidação da prata. Além disso, a liberação de bolhas de  $O_2$  pode ajudar na homogeneização do líquido e ainda oxidar espécies reduzidas.

De outro lado, Guérineau et, al [71] estudaram a substituição do óxido de potássio por óxido bário em um vidro galo – germanato. Os resultados mostram que a introdução do bário ajuda na estabilização dos íons de prata adicionados pois afeta diretamente na mobilidade iônica da matriz vítrea, o que poderia ajudar em manter a prata em seu estado oxidado. Já o óxido de chumbo foi testado por ser um modificador em vidros germanatos e manter propriedades ópticas desejadas. O estudo de Rada et, al [74]. registrou a adição de até 30% de prata no sistema binário germânio – chumbo sem formação de nanopartículas metálicas de prata, pois o alto teor de prata permite a reestruturação da rede vítrea aumentando o número de oxigênios não ligantes

Tabela 12 – Resultados das alternativas usadas para limitar a redução de prata

Composição	Elemento adicionado	Temperatura de fusão (°C)	Tempo de fusão (horas)	Resultado
53.5GeO <sub>2</sub> 7.5K <sub>2</sub> O 7.5Na <sub>2</sub> O <b>1Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> 30LaF <sub>3</sub> 0.5AgNO <sub>3</sub>	Antimônio	Decomposição a 700°C no nitrato (NaNO <sub>3</sub> ) precursor, por 4 horas e 12 h em fusão a 1100°	4 horas (700°C) + 12 horas (1100°C) + 1 hora (1300°C)	Sem adição de LaF <sub>3</sub> : 
54.5GeO <sub>2</sub> 7.5K <sub>2</sub> O <b>7.5BaO</b> 30LaF <sub>3</sub> 0.5AgNO <sub>3</sub>	Bário	1300°C	18 horas (só os óxidos) + 30 min (com LaF <sub>3</sub> )	
54.5GeO <sub>2</sub> 7.5K <sub>2</sub> O <b>7.5PbO</b> 30LaF <sub>3</sub> 0.5AgNO <sub>3</sub>	Chumbo	1300°C	18 horas (só os óxidos) + 30 min (com LaF <sub>3</sub> )	

Fonte: Da autora.

No entanto, como é possível observar através das fotografias da tabela 12, nenhuma das alternativas usadas ajudou na oxidação da prata, pelo contrário, o uso do antimônio e chumbo tornou a peça de uma cor marrom ainda mais forte, sinal da formação de nanopartículas metálicas. Por sua parte, o Bário permitiu a obtenção de uma peça mais promissória, pois a cor apresentada sugere que não existe formação de nanopartículas, como nos dois casos anteriores. Mesmo assim, a amostra apresenta-se heterogênea e com regiões onde a prata atômica já foi aglomerada (regiões amarelas).

Já o último teste realizado abordou o uso de sulfatos como precursores dos modificadores adicionados. Os sulfatos na sua decomposição são capazes de liberar oxigênio gasoso ao ambiente e este a sua vez, como no caso do antimônio com nitrato, pode ajudar na oxidação de espécies reduzidas. No sistema avaliado foram adicionados 7.5% de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e 7.5% de sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ). Adicionalmente a temperatura de fusão foi aumentada para  $1300^{\circ}C$  e o teor de prata diminuído para 0.25%. Com a alteração destes últimos parâmetros e o uso do método 2 de síntese foi possível a obtenção de uma amostra completamente incolor, que a priori, contém a prata de forma iônica pois visivelmente (figura 38) não apresenta sinais da aglomeração desta (cor amarela).

Figura 38 – Amostra 30La7.5K0.25Ag

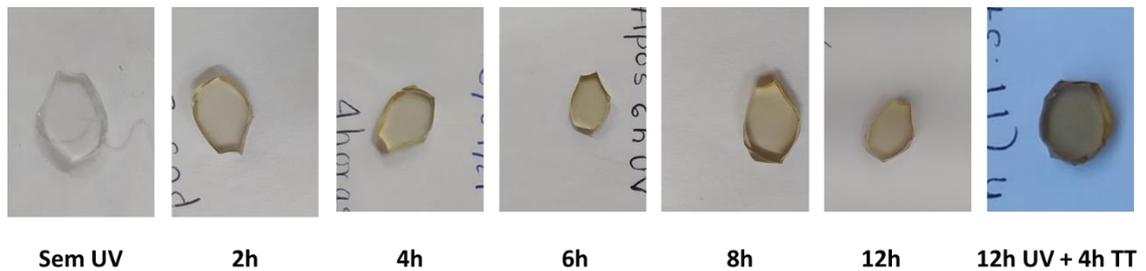


Fonte: Da autora.

## 5.5 IRRADIAÇÃO UV E TRATAMENTO TÉRMICO

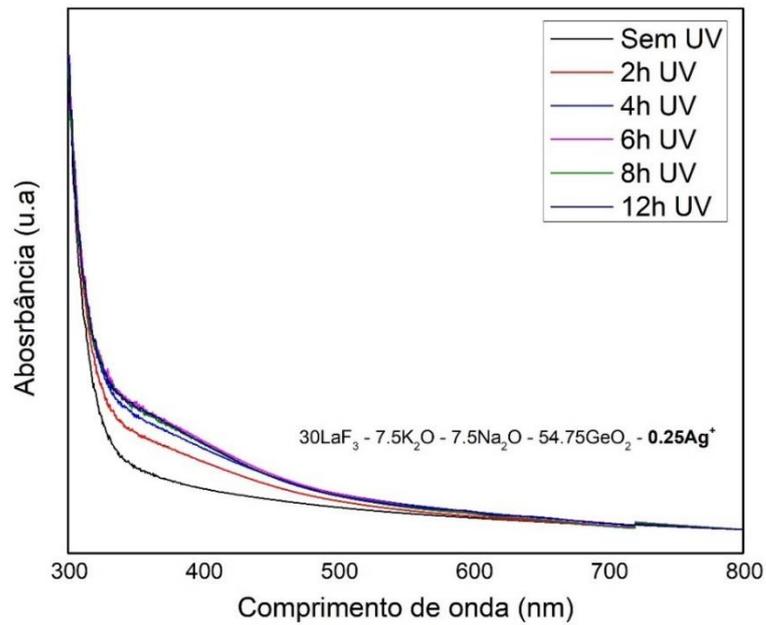
Como foi detalhado na metodologia, para a irradiação com luz UV foram avaliadas duas alternativas. A primeira correspondeu à exposição contínua a uma lâmpada UV que tem seu máximo de emissão em torno de 254 nm. Já o segundo correspondeu ao uso de um laser pulsado no regime de nano segundo operando em 532nm. Os resultados deste último encontram-se na seção 6.6. Com a lâmpada foram avaliados diferentes tempos de exposição, acompanhando as mudanças na amostra através de espectroscopia UV-Visível. A figura 39 apresenta cada um dos tempos avaliados e as mudanças de cor exibidas pela amostra. Já as figuras 40 e 41 apresentam os espectros de absorção da amostra 30La7.5K0.25Ag conforme o tempo de exposição, e após do tratamento térmico realizado.

Figura 39 – Mudanças de cor na amostra 30La7.5K0.25Ag conforme o tempo de irradiação UV



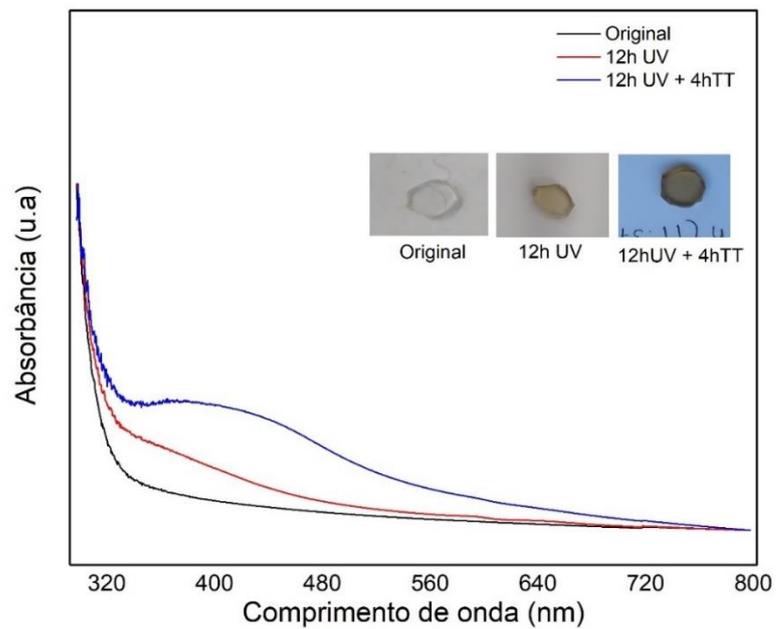
Fonte: Da autora.

Figura 40 – Espectro de absorção conforme o aumento de tempo de exposição UV



Fonte: Da autora.

Figura 41 – Espectro de absorção para a amostra 30La7.5K0.25Ag



Fonte: Da autora.

A figura 39 confirma o caráter fotossensível da amostra obtida. Após de duas horas de exposição UV a cor da peça muda, demonstrando visivelmente uma alteração nas suas propriedades iniciais. Esta mudança pode se associar à formação de novas espécies de prata, como aglomerados de prata em forma atômica e clusters moleculares carregados, formados pelo agrupamento dos íons e os átomos neutros já aglomerados. São estas espécies as responsáveis por nuclear a fase cristalina de interesse no vidro PTR, precipitada através de tratamento térmico. Logo, a mudança na cor da amostra é um indicativo da redução e aglomeração dos íons inicialmente inseridos. Conforme o tempo de exposição aumenta a amostra torna-se mais opaca e o tom marrom ganha maior intensidade, como se observa na amostra com 12h de UV e 4h de TT. Esta cor, uma vez mais, é um indicativo da presença de clusters moleculares, esta vez com um tamanho maior ( $Ag_2$ ,  $Ag_3$ ,  $Ag_4$ ) ou em uma quantidade maior.

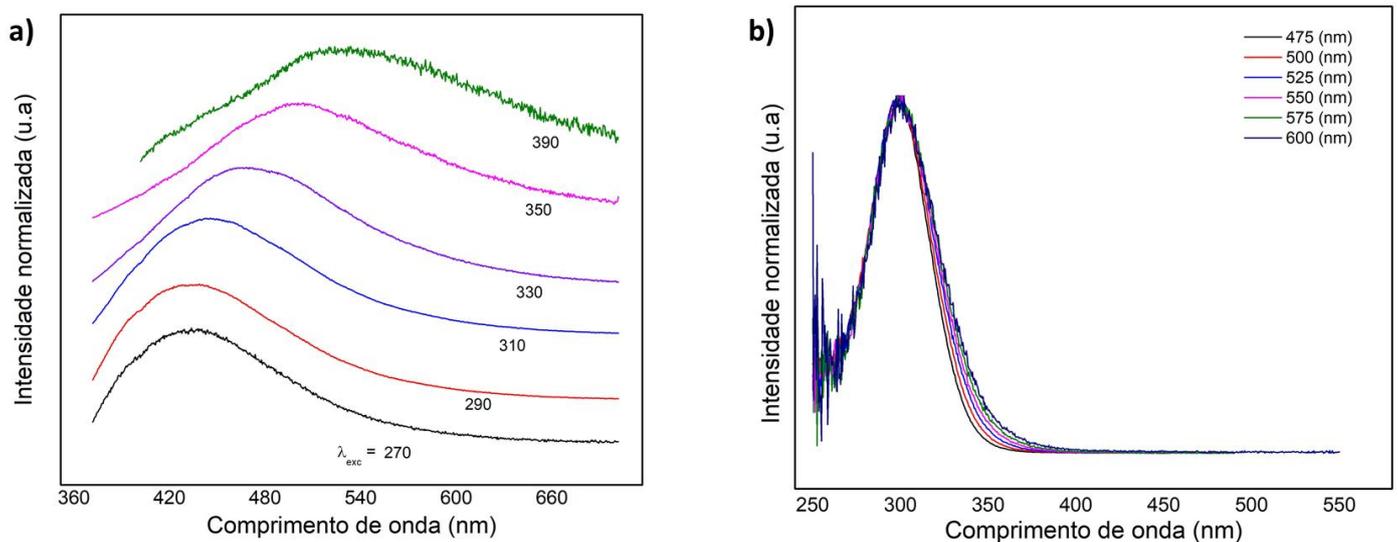
Na figura 40 observa-se que após quatro horas de irradiação a banda de absorção encontrada não aumenta sua intensidade, mantendo-se constante desde 4 até 12 horas de exposição UV. A banda de absorção é alargada mas pode se centrar em torno de 320 – 350 nm. O alargamento deve-se a sobreposição das bandas de absorção de diferentes espécies, pois nem toda a prata presente no vidro existia na sua forma iônica, provavelmente parte da prata já tenha sido reduzida no processo de síntese e através da exposição UV aumentou a quantidade dos átomos ( $Ag^0$ ), e clusters moleculares presentes na amostra.

A radiação UV resulta em um aumento na absorção, desde 320 até 480 nm, em contraste o tratamento térmico aumenta a mesma banda, porém com maior intensidade em comprimento de onda menores, entre 380 e 420 nm, como se observa na figura 41. O tratamento térmico na Tg aumenta a mobilidade atômica da amostra, o que pode explicar a formação de clusters com um tamanho maior, pois a aglomeração dos átomos já reduzidos se facilita quando a amostra é tratada termicamente. O espectro obtido sugere que não foram formadas nanopartículas metálicas, pois não é visível a banda de absorção em 420 nm, associada ao fenômeno de plasmon de ressonância. No entanto, a banda identificada é a contribuição da absorção das diferentes espécies presentes no vidro, razão pela qual torna-se fundamental entender quais espécies estão presentes em cada etapa e como é sua contribuição à absorvância. A seguir são apresentados os perfis luminescentes das amostras prévio e posterior à exposição UV e TT.

## Identificação das espécies de Prata

Como foi mencionado na revisão bibliográfica é possível identificar as espécies de prata pela luminescência que estas podem apresentar. Íons, átomos e clusters moleculares, já sejam neutros ou carregados, podem apresentar luminescência no visível. Já nanopartículas metálicas não possuem luminescência e sim uma banda associada ao fenômeno de ressonância de plasmon, localizada em torno de 425 nm. A seguir são apresentados os perfis luminescentes encontrados para a amostra 30La7.5K0.25Ag prévio à irradiação UV e após irradiação UV por 12h e tratamento térmico na T<sub>g</sub> por 4h. A figura 42 exibe o espectro de excitação e emissão normalizado para a amostra 30La7.5K0.25Ag prévio à irradiação UV e TT na T<sub>g</sub>.

Figura 42 – Espectros de emissão e excitação prévio à irradiação UV e TT



Fonte: Da autora.

- Legenda:
- a) Espectro de emissão.
  - b) Espectro de excitação da amostra 30La7.5K0.25Ag prévio à irradiação UV e TT.

O espectro de emissão (figura 42, a) exibe uma larga banda de emissão, que abrange a faixa do visível, desde 360 até 700 nm quando o comprimento de onda de excitação muda desde 270 até 390 nm. Já no espectro de excitação (figura 42, b) é possível observar uma única banda, centrada em 325 nm aproximadamente. No espectro de emissão evidencia-se o deslocamento das bandas de emissão para maiores comprimentos de onda quando o comprimento de excitação aumenta, fenômeno relacionado com a presença de diferentes tipos de centros/espécies luminescentes [44] [53]. Tikhomirov *et al.* explicaram este comportamento devido à variedade de NCM com diferentes tamanhos e geometrias [75][76], constatado através de análises TEM.

As atribuições das bandas encontradas foram identificadas conforme a informação apresentada e descrita nas referências da tabela 13. Quando o comprimento de excitação corresponde a 270 nm é possível observar uma banda de emissão centrada entre 380 - 420 nm, esta pode ser atribuída à presença de íons  $Ag^+$  e a luminescência que estes apresentam deve-se à transição  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$  [51]. Quando o  $\lambda_{exc}$  é maior a 350 nm as bandas de emissão começam a ser deslocadas para a parte vermelha do espectro, com um perfil mais alargado, centrado ao redor dos 500 – 540 nm. Nesta banda a maior contribuição deve-se à presença de átomos  $Ag^0$  enquanto as contribuições em comprimentos de onda maiores (550 – 650 nm) podem ser atribuídas à presença de  $[Ag_2]^{2+}$ , e  $[Ag_3]^{2+}$  [44]. Isto sugere que parte da prata adicionada já foi reduzida para  $Ag^0$  mesmo sem que a amostra vítrea tenha sido irradiada ou tratada termicamente.  $\lambda_{exc}$  maiores a 390nm resultam em um sinal fraco, razão pela qual não são apresentados. Isto indica que espécies que poderiam ter emissão quando excitadas nesses comprimentos (410, 430, 450nm) são inexistentes na amostra sem irradiação UV.

Por outra parte, o espectro de excitação apresenta uma única banda, localizada em torno dos 325 nm. Esta pode ser assignada à presença de clusters moleculares carregados e gerada, principalmente, pela aglomeração de íons  $Ag^+$  e a redução de uma porção destes íons para sua forma atômica ( $Ag^0$ ). Esses clusters moleculares podem ser descritos então como a soma de [56]:

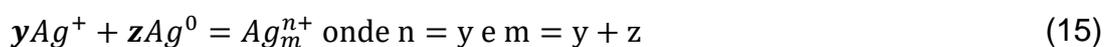


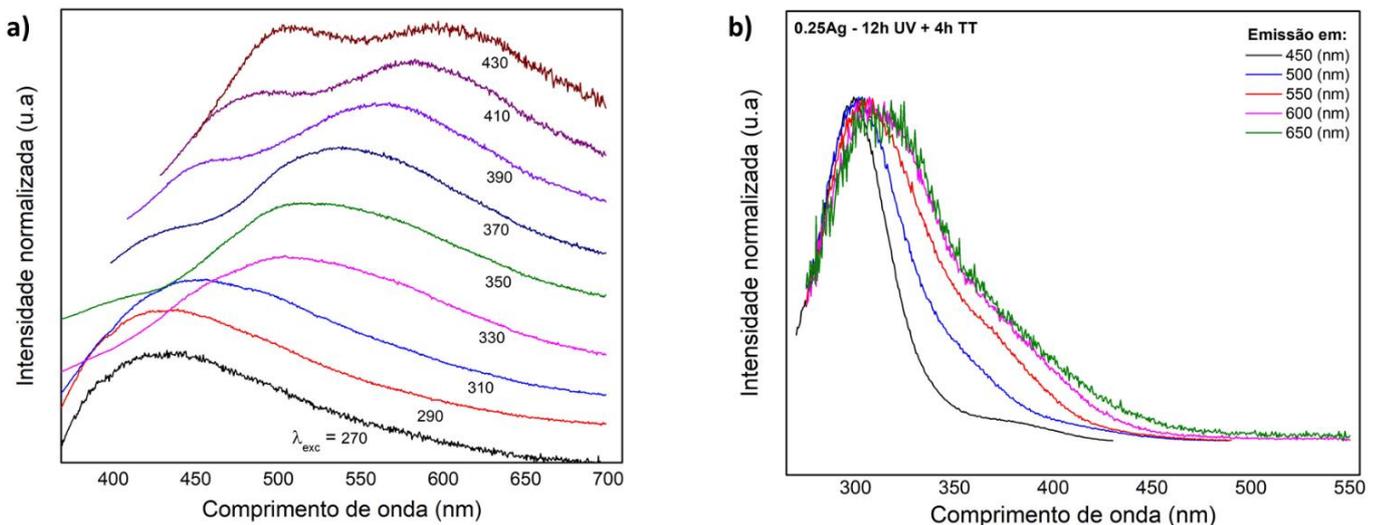
Tabela 13 – Atribuição das bandas luminescentes das diferentes espécies de prata

Absorção (nm)	Emissão (nm)	Atribuição - Espécie
		Íons $Ag^+$
230 - 270	360 - 600	Pares $Ag^+ - Ag^+$ contribuem na emissão de comprimentos de onda maiores.
280	480	Os pares $[Ag_2]^{2+}$
320 - 330	450 - 700	Menores comprimentos de onda: $Ag^+$
310 - 320		Maiores comprimentos de onda: $Ag^0$
340 - 360	630	$Ag^{2+}$
325	500 - 650	NCM $Ag_m^{x+}$ e NCM neutros.
340 - 350	500	Menores comprimentos de onda: $Ag^0$
		Maiores comprimentos de onda: $Ag^{+2}$

Fonte: Da autora.

Já a figura 43 apresenta a) o espectro de emissão e b) espectro de excitação para a amostra 30La7.5K0.25Ag após irradiação UV, por 12 horas contínuas e tratamento térmico de 4h na temperatura de transição vítrea: 350°C.

Figura 43 – Espectros de emissão e excitação posterior a irradiação UV e TT



Fonte: Da autora.

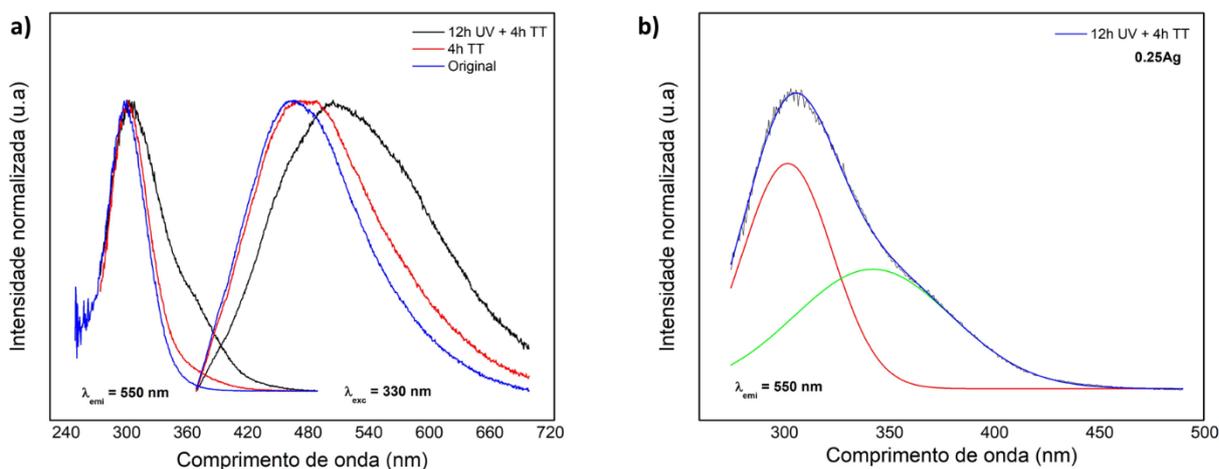
- Legenda:
- a) Espectro de emissão.
  - b) Espectro de excitação da amostra 30La7.5K0.25Ag após irradiação UV por 12 h e TT por 4h.

O espectro de emissão (figura 43, a) exibe uma ampla banda de luminescência, que compreende a faixa do visível, desde 380 até 700 nm quando o comprimento de onda de excitação muda desde 270 até 430 nm. As bandas de luminescência também sofrem um deslocamento conforme o comprimento de excitação usado aumenta, o que confirma, como no espectro da amostra sem nenhum tratamento, a presença de diferentes espécies de prata, especialmente NCM de diferentes tamanhos e cargas. Neste caso, a diferença do espectro de emissão da amostra sem irradiação e TT (figura 40, a), o espectro apresenta mais de uma banda de luminescência quando o comprimento de excitação é maior a 330 nm. É possível identificar duas bandas, a primeira em 400-475 nm, aumenta sua intensidade conforme o  $\lambda_{exc}$  aumenta, alcançando seu máximo quando a excitação corresponde a 310 nm, e a segunda banda, localizada em 550 – 600 nm. Íons  $Ag^+$  e NCM  $Ag_m^{x+}$  são as espécies atribuídas, correspondentemente.

Quando a amostra é excitada de 330 a 370 nm é possível ver uma evolução nas bandas luminescentes obtidas. A banda centrada em 400 nm refere-se a íons de prata isolados ( $Ag^+$ ), enquanto a luminescência em 450 – 500 nm pode se atribuir a átomos de prata  $Ag^0$  e aglomerados (NCM) neutros destes átomos como  $Ag_2$  e  $Ag_4$ . Já as bandas obtidas quando a excitação é de 390 a 440 nm correspondem aos mesmos clusters  $Ag_2$  e  $Ag_4$  com luminescência centrada em 450 – 500 nm, e quando centrada em 550 – 650 atribuem-se à NCM de  $Ag_3$  [44].

Por outro lado, o espectro de excitação (figura 43, b) varia conforme a emissão fixada, para 450 nm a excitação correspondente é de 325 nm, equivalente à amostra sem nenhum tratamento (figura 42, b). Agora bem, conforme a emissão fixada aumenta a banda de excitação é deslocada para direita, começando a aparecer uma segunda banda em torno de 350 – 370 nm para emissões em torno de 550 e 600 nm. Na figura 44-b é possível observar a deconvulsão do espectro de excitação para a emissão de 550 nm. A curva é decomposta em curvas gaussianas, a primeira em 325, atribui-se a NCM, na sua maioria neutros, tipo  $Ag_2$  e  $Ag_4$ , e a segunda, localizada em 350 nm, atribui-se aos dímeros  $Ag^{+2}$  e cluster carregados como  $[Ag_2]^{2+}$  e  $[Ag_3]^{2+}$ .

Figura 44 – Espectros de emissão e excitação para a amostra 30La15K0.25Ag



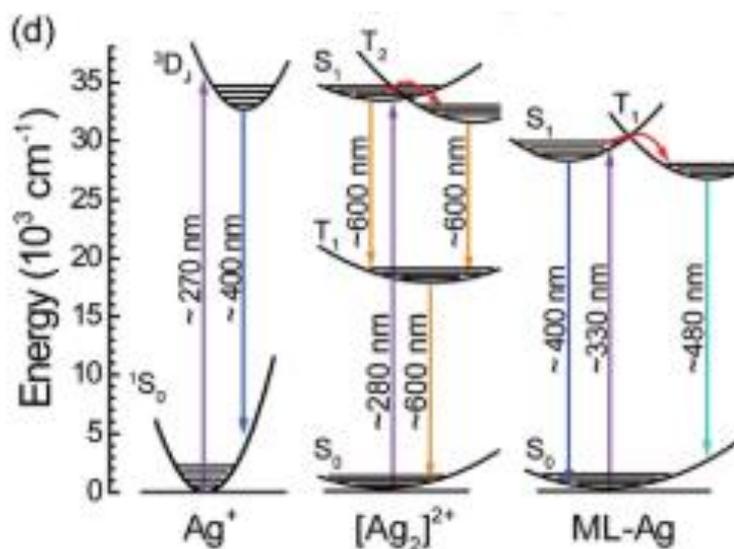
Fonte: Da autora.

- Legenda:
- a) Espectro de emissão ( $\lambda_{exc}$ : 330 nm) e excitação ( $\lambda_{emi}$ : 550 nm) para a amostra 30La15K0.25Ag, sem e com irradiação e tratamento térmico
  - b) Deconvulção do espectro de excitação ( $\lambda_{emi}$ : 550 nm) para a amostra irradiada e com TT.

A figura 44,a apresenta as mudanças no espectro de excitação a 330 nm e no espectro de emissão a 550nm para as amostras sem nenhum tratamento, após UV e após UV e tratamento térmico na Tg. Evidencia-se uma deslocalização das bandas conforme é realizada a exposição à luz UV e TT. Isto sugere uma evolução das espécies inseridas no vidro, mudando sua forma inicial devido à mobilidade atômica que a irradiação e o TT concederam. Os dois tratamentos realizados permitiram tanto a redução da prata para sua forma atômica como a aglomeração destes átomos formando, em maior ou menor tamanho, clusters moleculares com bandas luminescentes como as descritas anteriormente. No entanto, os resultados obtidos sugerem que na peça tratada continua existindo a presença de íons, na sua forma  $Ag^{+2}$ .

Ronghua et al. [51] propuseram as transições que permitem a luminescência nas diferentes espécies encontradas. A figura 45 as representa, onde  $S_0$  corresponde ao estado fundamental e  $S_1$  ao primeiro estado excitado. Segundo esta pode ser explicada a luminescência observada. Os íons de prata apresentam emissão devido à transição  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s^1$ , a qual possui o menor tempo de vida. Agora, a luminescência dos clusters pode ser tratada de forma molecular, onde o estado fundamental  $S_0$ , o primeiro estado excitado  $S_1$  e o primeiro estado tripleto  $T_1$  estão associados com a absorção e emissões observadas. A emissão  $S_1 - S_0$  é permitida por paridade com um tempo de vida curto, enquanto a emissão  $T_1 - S_0$  e o processo de cruzamento intersistema por paridade assistida por fônons, já por fim a transição  $S_1 - T_1$ , são paridade proibida.

Figura 45 – Transições eletrônicas das diferentes espécies de prata formadas

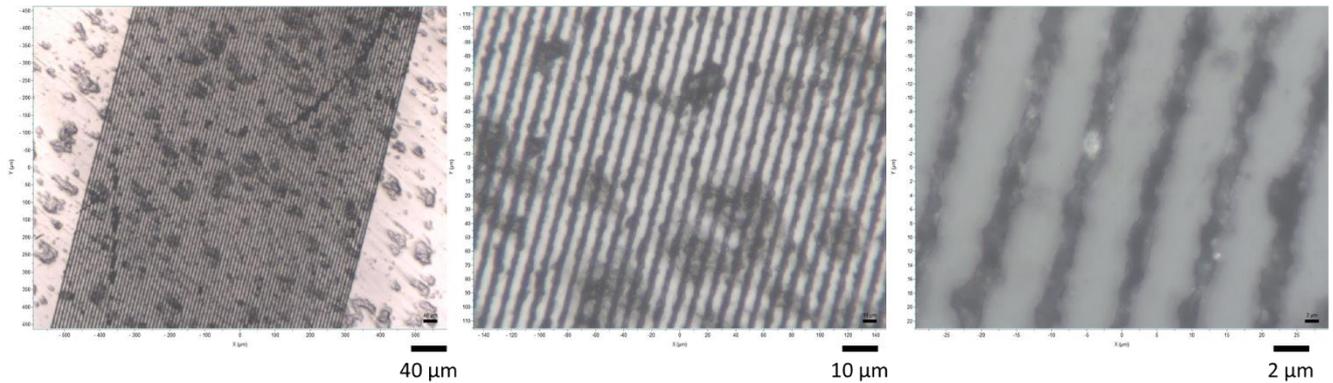


Fonte: Adaptado de Ronghua (2017) [51].

## 5.6 IRRADIAÇÃO LASER NANOSEGUNDO

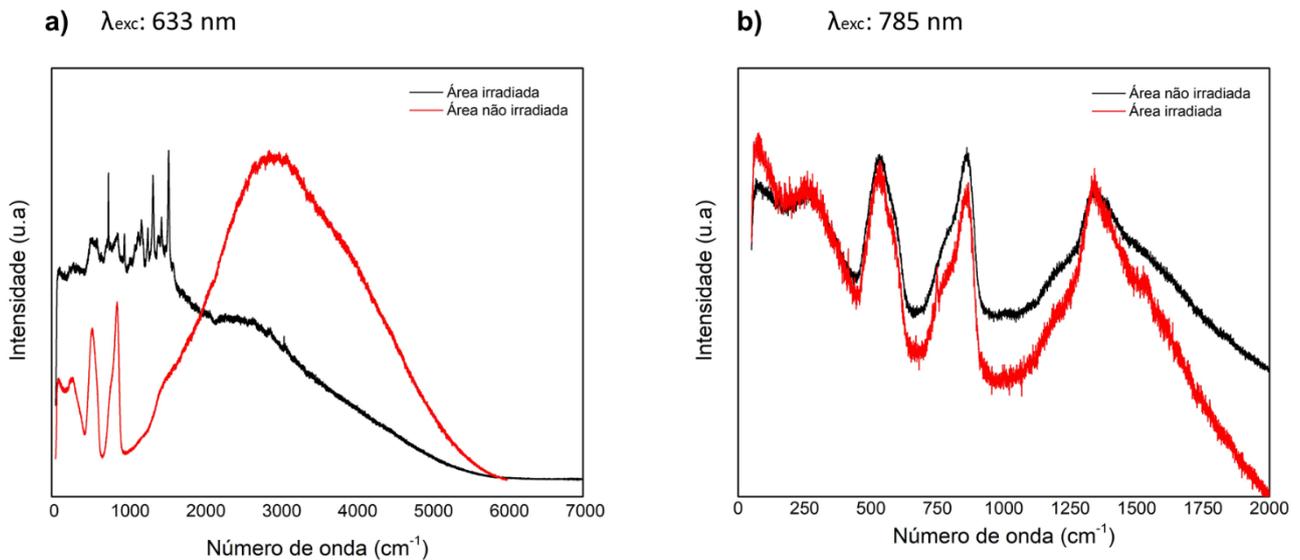
A seguir são apresentados os resultados da irradiação com laser pulsado. A figura 46 apresenta a microscopia da amostra vítrea após microfabricação a laser, onde é possível observar as estruturas gravadas na superfície do vidro. Já a figura 47 corresponde ao espectro vibracional de espalhamento Raman da amostra, tanto na região irradiada como a não irradiada.

Figura 46 – Microscopia da amostra vítrea 30La7.5K0.25Ag após irradiação laser



Fonte: Da autora.

Figura 47 – Espectro vibracional de espalhamento Raman para a amostra 30La7.5K0.25Ag



Fonte: Da autora.

A figura 46 confirma a micro – estruturação realizada na amostra vítrea final (30La7.5K0.25Ag). Na escala macro é possível evidenciar mudanças na cor da peça, estas remetem mais a cores brancas do que tons amarelos, como observado anteriormente. A gravação sempre foi realizada na superfície da amostra, por tanto, é possível evidenciar as mudanças na cor só na parte irradiada e não pela outra cara da amostra. Os espectros de espalhamento Raman da figura 47 sugerem que existem

diferenças estruturais entre a região irradiada e a não irradiada, pois as bandas encontradas, em especial para o espectro colhido quando o comprimento de excitação é de 633nm, diferem na posição e quantidade. Ressalta-se a banda alargada, que começa em  $2000\text{ cm}^{-1}$  e vai até  $4000\text{ cm}^{-1}$ , exclusiva da região não irradiada e que pode estar relacionada com a luminescência que as diferentes espécies de prata apresentam, prévio à irradiação laser, conforme foi estudado na seção anterior.

Adicionalmente o espectro obtido, com irradiação em 633nm, apresenta várias bandas, a maioria finas, o que sugere a precipitação de uma fase cristalina, até agora desconhecida. De fato, no espectro da região irradiada observa-se o aumento de bandas em relação ao espectro obtido para a região não irradiada, fato que poderia estar relacionado com a precipitação de cristais nanométricos, exclusivamente na região irradiada. Contrário do pensamento inicial, os resultados sugerem que através da micro estruturação à laser foi possível não só reduzir a prata e sim a precipitação de cristais nanométricos, pois o laser nano segundo permite ambos os fenômenos, dada a alta dose de energia depositada. O tempo do pulso é curto, porém não o suficiente para que a energia não seja dissipada em forma de calor, possível responsável da precipitação dos cristais, criando uma região vitrocerâmica.

## 6 CONCLUSÕES

Foram obtidas peças vítreas no sistema  $(90 - x - y)\text{GeO}_2 - x\text{LaF}_3 - y\text{K}_2\text{O}$  com  $x = 10, 20, 25, 30$  e  $40$ , e  $y = 10, 15$  e  $20$  em % molar, sendo um sistema novo na literatura, com um conteúdo de fluoreto de lantânio consideravelmente alto. Foram caracterizadas suas propriedades térmicas através de análise térmica diferencial e com isto obteve-se as temperaturas características das peças vítreas sintetizadas, além da mudança destas em função do teor de: a. fluoreto de lantânio como agente intermediário e b. dióxido de potássio como agente modificador.

Foi possível estudar o domínio vítreo de cada sistema, estabelecendo assim os limites para cada uma das composições estudadas. No sistema com 10% de  $\text{K}_2\text{O}$  se encontrou que conteúdos maiores a 40% de  $\text{LaF}_3$  levam à cristalização, enquanto no sistema com 20% de  $\text{K}_2\text{O}$  a obtenção de peças vítreas é possível até um 30% de  $\text{LaF}_3$ . As amostras sintetizadas formam peças homogêneas, transparentes na faixa do visível e com uma estabilidade térmica frente à cristalização em torno de  $150^\circ\text{C}$ .

Através da análise térmica (DSC) foi possível evidenciar os diferentes eventos exotérmicos presentes nas amostras conforme o teor de  $\text{LaF}_3$  aumenta. A difração de raios X permitiu identificar as fases cristalinas precipitadas em cada um dos sistemas avaliados. Na amostra 40La ocorre precipitação preferencial de fluoreto de lantânio  $\text{LaF}_3$ , enquanto a amostra 30La20K apresenta precipitação de fluoreto de lantânio e potássio  $\text{KLaF}_4$ .

Os resultados apontam que aumentar o teor de agente modificador ( $\text{K}_2\text{O}$ ) resulta em mudanças significativas na rede vítrea, pois o aumento deste para 20% resulta na diminuição da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em aproximadamente  $120^\circ\text{C}$ . Adicionalmente, 20% de  $\text{K}_2\text{O}$  confere uma alta higroscopicidade e baixa estabilidade química das amostras, levando a processos de transformação da matriz e íons dopante de prata, mesmo em temperatura ambiente. O sistema com 15% de  $\text{K}_2\text{O}$  apresentou resultados promissores, com temperaturas de processamento baixas, mas conservando estabilidade química adequada.

Foi possível encontrar um método de síntese que permitisse a inserção de 0.25% molar de íons de prata na matriz vítrea. A fusão, por 20h contínuas, dos óxidos junto com precursor de prata prévio à adição do fluoreto torna-se fundamental na homogeneização da amostra. A cor é um parâmetro fundamental na estimativa da

redução e aglomeração da prata. Tempos de fusão maiores a 30 minutos promovem a evaporação do  $\text{LaF}_3$  e mudam a composição em questão. No trabalho foram determinadas as condições de síntese que permitem manter a prata na sua forma iônica e/ou na sua forma atômica sem aglomerações consideráveis.

A exposição contínua a luz UV permite a migração das espécies inseridas no vidro e a formação de novas espécies como clusters moleculares, neutros ou carregados. Estas espécies de prata foram identificadas através da caracterização das bandas de emissão correspondentes. Foi demonstrada a influência que a exposição UV junto com o TT tem sobre a localização dessas bandas de emissão.

Portanto, obteve-se uma nova composição vítrea, candidata na elaboração de um vidro PTR e com o maior teor de  $\text{LaF}_3$  reportado até agora (40%) em vidros germanatos. O trabalho apresentou o primeiro fenômeno de fotossensibilidade em vidros germanatos contendo  $\text{LaF}_3$ , útil no desenvolvimento de vidros PTR com aplicações no infravermelho próximo.

## REFERÊNCIAS

- [1] MORSE, D. L; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **Int. J. Appl. Glas. Sci**, v. 7, p. 409–412, 2016.
- [2] NALIN, M. *et al.* Glassy materials and light. **Quimica Nova**, v. 39, p. 328–339, 2016.
- [3] GLEBOV, L. *et al.* Photo-Thermo-Refractive glass – Properties and Applications. **Advances in Optical Materials**. p. 1–3, 2011.
- [4] ZANOTTO, E. D; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 471, p. 490–495, 2017.
- [5] GABOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**, no. 1. Blackwell Publishing editorial office, 2008.
- [6] ALVES, O. L. A arte de fazer vidro. **Cad. Temat. química Nov. na Esc**, p. 13–24, 2001.
- [7] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **J. Am. Chem. Soc**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.
- [8] BATISTA, G. **Incoporação de nanopartículas de niobato de lantânio em vidro telurito para obtenção de vitrocerâmica funcional**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, 2018.
- [9] HU, J. Lecture 2: **Classes of Amorphous Materials**. Massachusetts Institute of Technology, 2015.
- [10] AKERMAN, M. Natureza, estrutura e propriedades do vidro. **Rev. Concreto Construções**, v. 51, n. 53, p. 397–408, 2009.
- [11] WALSH, B. M; BARNES, N. P; REICHLER, D. J; JIANG, S. Optical properties of Tm<sup>3+</sup> ions in alkali germanate glass. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 352, p. 5344–5352, 2006.
- [12] DA CUNHA, C. R; *et al.* Alkali metal tantalum germanate glasses and glass-ceramics formation. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 499, p. 401–407, 2018.
- [13] MARCONDES, L. M. *et al.* High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 101, p. 220–230, 2018.
- [14] MARCONDES, L. M. *et al.* Thermal and spectroscopic properties studies of Er<sup>3+</sup>-doped and Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped niobium germanate glasses for optical applications. **J. Luminescence**, v. 205, n. 5, p. 487–494, 2019.
- [15] GUEDES, L.F. *et al.* Effect of alkaline modifiers on the structural , optical and crystallization properties of niobium germanate glasses and glass-ceramics. **Opt. Mater. (Amst)**, v. 105, n 4, p. 109866, 2020.
- [16] NAZABAL, V. *et al.* Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications. **J.**

- Fluor. Chem**, v. 134, p. 15–20, 2012.
- [17] POLISHCHUK, S.A; IGNAT'EVA, L. N. *et al.* Oxyfluoride glasses (A review). **Glas. Phys. Chem**, v. 37, n. 1, p. 1–20, 2011.
- [18] STOOKEY, S. D. Photosensitive Glass. **Ind. Eng. Chem**, v. 41, n. 4, p. 856–861, 1949.
- [19] STOOKEY, S. D. *et al.* Full-color photosensitive glass. **J. Appl. Phys**, v. 49, n. 10, p. 5114–5123, 1978.
- [20] EFIMOV, O. M; GLEBOV, L. B. *et al.* High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass. **Appl. Opt**, v. 38, n. 4, p. 619–627, 1999.
- [21] ZMOJDA, J. *et al.* Active glasses as the luminescent sources of radiation for sensor applications. **Bull. Polish Acad. Sci. Tech**, v. 62, n. 2, p. 393–397, 2014.
- [22] DYAMANT, I. *et al.* Crystal nucleation and growth kinetics of NaF in photo-thermo-refractive glass. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 378, p. 115–120, 2013.
- [23] SIIMAN, L. A; LUMEAU, J; GLEBOV, L. A. Nonlinear photosensitivity of photo-thermo-refractive glass by high intensity laser irradiation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4070–4074, 2008.
- [24] ORESHKINA, K. V; DUBROVIN, V. D. *et al.* The Effect of Silver on the Optical , Spectral-Luminescent, and Crystallization Properties of Bromide Photo-Thermo-Refractive Glasses. **Condensed-Matter Spectroscopy**, v. 123, n. 4, p. 590–596, 2017.
- [25] LUMEAU, J. *et al.* Evolution of absorption spectra in the process of nucleation in photo-thermo-refractive glass. **Adv. Mater. Res**, v. 39–40, p. 395–398, 2008.
- [26] IVANOV, S; DUBROVIN, V. *et al.* Origin of refractive index change in photo-thermo-refractive glass. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 521, n. 5, p. 119496, 2019.
- [27] LUMEAU, J. *et al.* A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive (PTR) glass. **Int. Mater. Rev**, v. 62, n. 6, p. 348–366, 2017.
- [28] DEJNEKA, M.J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics. **J. Alloys Compd**, v. 239, n. 1, p. 149–155, 1996.
- [29] CHEMBOOK. **Chemical Book**. Lanthanum Fluoride: 13709-38-1." Disponivel em:  
[https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB1305988.htm](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1305988.htm)  
. Acesso em: 31 Ag. 2020. Base de dados.
- [30] WANG, J. *et al.* Preparation and luminescence of Er<sup>3+</sup> doped oxyfluoride glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals. **J. Rare Earths**, v. 24, n. 1, p. 67–71, 2006.
- [31] LUO, Q. *et al.* Luminescence behavior of Ce<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup> codoped oxyfluoride

- glasses and glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals. **J. Appl. Phys**, v. 105, n. 4, 2009.
- [32] LAKSHMINARAYANA, G. *et al.* Photoluminescence of Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup> and Dy<sup>3+</sup>: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiF-GdF<sub>3</sub> glass ceramics and Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>: GeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-LaF<sub>3</sub> glasses," **Phys. B Condens. Matter**, v. 404, n. 8–11, p. 1169–1180, 2009.
- [33] LAKSHMINARAYANA, G. *et al.* Near-infrared quantum cutting in RE<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (RE = Pr, Tb, and Tm): GeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-LaF<sub>3</sub> glasses via downconversion. **J. Alloys Compd**, v. 481, n. 1–2, p. 582–589, 2009.
- [34] DE PABLOS-MARTÍN, A. *et al.* Crystallization kinetics of LaF<sub>3</sub> nanocrystals in an oxyfluoride glass. **J. Am. Ceram. Soc**, v. 94, n. 8, p. 2420–2428, 2011.
- [35] ZHANG, J. P. *et al.* Enhanced 2.0 μm emission and lowered upconversion emission in fluorogermanate glass-ceramic containing LaF<sub>3</sub>: Ho<sup>3+</sup>/ Yb<sup>3+</sup> by codoping Ce<sup>3+</sup> ions," **J. Am. Ceram. Soc**, v. 96, n. 12, p. 3836–3841, 2013.
- [36] CAI, M. *et al.* Highly efficient mid-infrared 2 μm emission in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-codoped germanate glass. **Opt. Mater. Express**, v. 5, n. 6, p. 1431, 2015.
- [37] BAE, S. R. *et al.* Rare earth doped silicate-oxyfluoride glass ceramics incorporating LaF<sub>3</sub> nano-crystals for UV-LED color conversion. **Opt. Mater. (Amst)**, v. 35, n. 11, p. 2034–2038, 2013.
- [38] LEE, S. H. *et al.* Eu<sup>2+</sup>/Eu<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride glass ceramics with LaF<sub>3</sub> for white LED color conversion. **Opt. Mater. (Amst)**, v. 41, p. 71–74, 2015.
- [39] ZHANG, W. J. *et al.* Spectroscopic and structural characterization of transparent fluorogermanate glass ceramics with LaF<sub>3</sub>:Tm<sup>3+</sup> nanocrystals for optical amplifications. **J. Alloys Compd**, v. 634, p. 122–129, 2015.
- [40] XIA, Y. *et al.* A significant enhancement of middle infrared fluorescence and upconversion of Er<sup>3+</sup>-doped transparent germanate glasses containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals. **Phys. B Condens. Matter**, v. 554, n. 10, p. 137–143, 2019.
- [41] ZHANG, W. J. *et al.* Enhanced NIR emission from nanocrystalline LaF<sub>3</sub>:Ho<sup>3+</sup> germanate glass ceramics for E-band optical amplification. **J. Alloys Compd**, v. 541, p. 323–327, 2012.
- [42] DIEZ, I. *et al.* Fluorescent silver nanoclusters. **Nanoscale**, v. 3, n. 5, p. 1963–1970, 2011.
- [43] MARQUESTAUT, N. *et al.* Three-Dimensional Silver Nanoparticle Formation Using Femtosecond Laser Irradiation in Phosphate Glasses: Analogy with Photography," **Adv. Funct. Mater**, v. 24, n. 37, p. 5824–5832, 2014.
- [44] DUBROVIN, V. D. *et al.* Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses. **Opt. Mater. (Amst)**, v. 36, n. 4, p. 753–759, 2014.
- [45] CHEN, X. *et al.* Evolutionary Metal Oxide Clusters for Novel Applications: Toward High-Density Data Storage in Nonvolatile Memories. **Adv. Mater**, v. 30, n. 3, p. 1–9, 2018.

- [46] KOLOBKOVA, E. V. *et al.* Luminescence of molecular silver clusters in oxyfluoride glasses. **Opt. Spectrosc.** v. 114, n. 2, p. 236–239, 2013.
- [47] TIKHOMIROV, V. K. *et al.* Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters. **Opt. Express**, v. 18, n. 21, p. 22032, 2010.
- [48] TIKHOMIROV, V. K. *et al.* Luminescence of oxyfluoride glasses co-doped with Ag nanoclusters and Yb<sup>3+</sup> ions. **RSC Advances**, p. 1496–1501, 2012.
- [49] DUBROVIN, V. D. *et al.* Luminescence of silver molecular clusters in photo-thermo-refractive glasses. **Opt. Mater. (Amst)**, v. 36, n. 4, p. 753–759, 2014.
- [50] FARES, H. *et al.* White light and multicolor emission tuning in Ag nanocluster doped fluorophosphate glasses. **RSC Advances**, p. 44356–44365, 2017.
- [51] RONGHUA, M. A. *et al.* Stabilization of ultra-small [Ag<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> and [Ag:M]<sup>n+</sup> nanoclusters through negatively charged tetrahedrons in oxyfluoride glass networks: To largely enhance the luminescence quantum yields. **Phys. Chem**, v. 19, n. 34, p. 22638–22645, 2017.
- [52] BOURHIS, K. *et al.* Formation and thermo-assisted stabilization of luminescent silver clusters in photosensitive glasses. **Mater. Res. Bull.**, v. 48, n. 4, p. 1637–1644, 2013.
- [53] DE CASTRO, T. *et al.* Femtosecond laser micro-patterning of optical properties and functionalities in novel photosensitive silver-containing fluorophosphate glasses. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 517, n. 5, p. 51–56, 2019.
- [54] KLYUKIN, D. A. *et al.* Formation of Luminescence Centers and Nonlinear Optical Effects in Silver-Containing Glasses under Femtosecond Laser Pulses. **Optics and Spectroscopy**, v. 119, n. 3, p. 456–459, 2015.
- [55] BREGADIOLLI, B. A. *et al.* Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 755 - 761, 2012.
- [56] CASTRO, T. *et al.* Photoluminescence of Ag<sup>+</sup> and Ag<sup>m+</sup> in co-doped Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> fluorophosphate glasses: tuning visible emission and energy transfer to Pr<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> ions through excitation in different silver species. **J. Mater. Sci. Mater. Electron**, v. 30, n. 18, p. 16878–16885, 2019.
- [57] GUO, Z. *et al.* Luminescence properties and tunable emission of Ag NCs in oxyfluoride glass through RE<sub>3</sub> (RE = Y, La and Gd) doping. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 101, n. 2, p. 732–738, 2018.
- [58] DAVIS, K. M. *et al.* Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. **Optics letters**, v. 21, n. 21, p. 1729–1731, 1996.
- [59] LEVER, P. *et al.* ICTAC nomenclature of thermal analysis. **Pure Appl. Chem**, v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014.
- [60] Differential Scanning Calorimetry (DSC). Differential Thermal Analysis (DTA). **NETZSCH Analyzing & Testing**. Disponível em: <https://www.netzsch-thermal->

- analysis.com/en/products-solutions/differential-scanning-calorimetry/. Acesso em: 28 ago, 2020.
- [61] CULLITY, B.D; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 1. ed. Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 514 p.
- [62] SILVA, D. C. M. Interferência de ondas. Como ocorre a interferência de ondas. **Brasil Escola**. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/interferencia-ondas.htm>. Acesso em: 28 agos, 2020.
- [63] WARREN, B. E. An X-ray diffraction study of the structure of glass. **Chemical Reviews**, v. 26, n. 2, p. 237–255, 1940.
- [64] MARTINHO, J. M. G. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível. **Bol. da Soc. Port. Química**, v. 52, n. 3, p. 44–46, 1994.
- [65] ADAMS, F; BARBANTE, C. Spectroscopic Imaging. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 69, p. 339 - 384, 2015.
- [66] DE SOUZA MAIA, A. *et al.* Decomposição térmica do bicarbonato de sódio - Do processo solvay ao diagrama tipo ellingham. **Quim. Nova**, v. 26, n. 4, p. 595–601, 2003.
- [67] DE PIETRO, G. M. *et al.* Thermal, Structural, and Crystallization Properties of New Tantalum Alkali-Germanate Glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 98, n. 7, p. 2086–2093, 2015.
- [68] FARES, H. *et al.* Tuning multicolor emission in AgNCs / Tm<sup>3+</sup> / Mn<sup>2+</sup> - doped fluorophosphate glasses. **J. Non. Cryst. Solids**, v. 535, n. 12, p. 119968, 2020.
- [69] IGNATIEV, A. I. *et al.* Formation of luminescent centers in photo-thermo-refractive silicate glasses under the action of UV laser nanosecond pulses. **Optical Materials Express**, v. 5, n. 7, p. 2658–2665, 2015.
- [70] FARAHINIA, L. *et al.* Optical characterization of oxyfluoride glasses containing different amounts of K<sub>2</sub>O additive. **Mater. Res. Bull.**, v. 70, p. 461–467, 2015.
- [71] GUÉRINEAU, T. *et al.* The influence of potassium substitution for barium on the structure and property of silver-doped germano-gallate glasses. **J. Non. Cryst. Solids**, n. 566, p. 120998, 2021.
- [72] LODESANI, F. *et al.* Structural origins of the Mixed Alkali Effect in Alkali Aluminosilicate Glasses: Molecular Dynamics Study and its Assessment. **Nat. - Sci. Reports**, v. 10, p. 2906, 2020.
- [73] CHOPINET, M. H. *et al.* L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre. **Comptes Rendus Chim**, v. 5, n. 12, p. 939–949, 2002.
- [74] RADA, S. *et al.* Heterogeneities in the silver oxide-lead-germanate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770. p. 395–404, 2019.
- [75] FARES, H. *et al.* Highly luminescent silver nanocluster-doped fluorophosphate

- glasses for microfabrication of 3D waveguides. **RSC Adv**, p. 55935–55944, 2017.
- [76] TIKHOMIROV, V. K. *et al.* Luminescence of oxyfluoride glasses co-doped with Ag nanoclusters and Yb 3+ ions. **RSC Adv**, v. 2, n. 4, p. 1496–1501, 2012.