

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**ANA FLÁVIA TEÓFILO DA SILVA**

**Desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos com  
propriedades luminescentes**

**Poços de Caldas/MG**

**2024**

**ANA FLÁVIA TEÓFILO DA SILVA**

**Desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos com  
propriedades luminescentes**

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: Vidros, vitrocerâmicas e nanomateriais cerâmicos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabia Castro Cassanjes

**Poços de Caldas/MG**

**2024**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Silva, Ana Flávia Teófilo da.

Desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos com propriedades luminescentes / Ana Flávia Teófilo da Silva. - Poços de Caldas, MG, 2024.

133 f. : il. -

Orientador(a): Fabia Castro Cassanjes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2024.

Bibliografia.

1. Materiais vítreos. 2. Cristalização. 3. Luminescência. I. Cassanjes, Fabia Castro, orient. II. Título.

ANA FLÁVIA TEÓFILO DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS OXIFLUORETOS COM PROPRIEDADES LUMINESCENTES

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 02 de fevereiro de 2024.

Profa. Dra. Fábيا Castro Cassanjes  
Presidente da Banca Examinadora  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva  
Instituição: Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Douglas Faza Franco  
Instituição: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho



Documento assinado eletronicamente por **Fábيا Castro Cassanjes, Professor do Magistério Superior**, em 06/02/2024, às 20:47, 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 **1177007** e o código CRC **0B704D04**.

Dedico este trabalho a todos que estiveram comigo  
nessa fase difícil, me mantendo firme e acreditando no  
meu potencial.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me dado força nos momentos mais difíceis, quando pensei em desistir.

À minha mãe, Rose, e minha irmã, Vanessa, por me encorajarem e me motivarem todos os dias e por acreditarem em mim até mais do que eu mesma.

Ao meu pai Ax pelo incentivo e que mesmo de longe se fez presente.

A todos os meus amigos por me ajudarem a passar por esse processo com mais leveza.

À minha amiga Raíssa pelas horas de estudos compartilhadas que se tornaram mais leves e divertidas, além de todo o incentivo e aprendizado que me proporciona sempre.

À minha parceira de casa Mariana pela parceria e suporte nos momentos mais difíceis.

À minha amiga Maju que tem sido meu amparo desde a graduação por todo o incentivo e por todos os conselhos.

À Julia por me trazer calma e clareza quando precisei e por sempre me ouvir com atenção e interesse.

Aos meus amigos de trabalho da PUC Minas por torcerem por mim e por me dar todo o suporte necessário para realização desta pesquisa.

Aos meus colegas do programa Rodrigo, Gislene, Raphael, Yago, Rone e Tayane pelo conhecimento transmitido e pelo apoio que me foi dado.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fábica Castro Cassanjes, por me apresentar esse mundo novo das vitrocerâmicas.

Ao meu professor, Dr. Gael Yves Poirier, por todo ensinamento e apoio dado durante a pesquisa.

Aos funcionários da UNIFAL, especialmente, ao Cristiano, pela disposição em sempre nos ajudar da melhor forma possível.

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL – MG) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) 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

## RESUMO

Foram estudados os sistemas vítreos  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ ,  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ ,  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$  e  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ , com o objetivo de obter vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos com propriedades luminescentes. O fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) utilizado foi sintetizado em laboratório. A partir do DRX (difratometria de raios-X) do  $\text{LaF}_3$  sintetizado, foi comprovada a eficiência da rota de síntese utilizada para sua obtenção a partir da reação das soluções de  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissolvido no ácido nítrico e do NaF em água. Após a síntese dos vidros pelo método fusão-resfriamento nas condições estabelecidas, as amostras foram analisadas termicamente por DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Análise Térmica Diferencial), tratadas na  $T_{x1}$  (primeira temperatura de início de cristalização) para obtenção de uma vitrocerâmica e posteriormente a fase cristalina foi identificada. Foi possível observar, a partir do DRX, a formação de cristais de  $\text{KLaF}_4$  na amostra vítrea de composição  $55\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-30LaF}_3$  e de  $\text{NaLaF}_4$  na amostra vítrea  $55\text{GeO}_2\text{-15NaF-40LaF}_3$ . Por apresentar maior facilidade de síntese, a amostra  $55\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-30LaF}_3$  foi escolhida para incorporação dos íons terras raras. Também foi sintetizada uma amostra de composição  $55\text{GeO}_2\text{-15Na}_2\text{O-30LaF}_3$  para avaliar a influência da alteração do óxido de metal alcalino na rede vítrea. Os vidros dessas composições foram dopados com európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e co-dopados com érbio e itérbio ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) mantendo-se transparentes, se demonstrando assim bons hospedeiros desses elementos. Posteriormente essas amostras obtidas foram tratadas termicamente para a obtenção das vitrocerâmicas. A partir do tratamento térmico foi possível a obtenção de vitrocerâmicas luminescentes transparentes com as fases  $\text{KLaF}_4$  nas amostras com potássio e  $\text{NaLaF}_4$  nas amostras com sódio. Pelo estudo da espectroscopia de luminescência observou-se redução da simetria ao redor do íon európio nas vitrocerâmicas dopadas, devido ao aumento da intensidade da emissão da banda em 594nm. Notou-se também um aumento na intensidade de emissão referente a transição em 539nm nas vitrocerâmicas do vidro precursor  $15\text{K}30\text{LaErYb}$ . Observou-se no espectro de conversão ascendente de energia da amostra co-dopada no sistema com  $\text{K}_2\text{O}$ , desdobramentos dos níveis Stark nas vitrocerâmicas sugerindo que o íon  $\text{Er}^{3+}$  está em um ambiente cristalino. Além disso, observou-se também o aumento da banda de emissão no verde em relação à vermelha nas vitrocerâmicas, indicando também menor energia de fônon associada a presença de cristais na matriz vítrea. O tempo de vida das vitrocerâmicas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  reduziu em relação as amostras vítreas e acredita-se que isso pode estar relacionado à maior razão de assimetria dessas amostras. A amostra  $15\text{K}30\text{LaErYbTT4h40}$  apresentou elevado tempo de vida, compatível com o encontrado na literatura. Por fim, foi possível obter vidros e vitrocerâmicas luminescentes e transparentes com alta porcentagem molar de  $\text{LaF}_3$ , atingindo os principais objetivos do trabalho.

Palavras-chave: materiais vítreos; cristalização; luminescência.

## ABSTRACT

The glass systems  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ ,  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ ,  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$  and  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  were studied, with the aim of obtaining oxyfluoride glasses and glass-ceramics with luminescent properties. The lanthanum fluoride ( $\text{LaF}_3$ ) used was synthesized in the laboratory. From the XRD (X-ray diffraction) of the synthesized  $\text{LaF}_3$ , the efficiency of the synthesis route used to obtain it from the reaction of solutions of  $\text{La}_2\text{O}_3$  dissolved in nitric acid and NaF in water was proven. After the synthesis of glasses using the melting-cooling method under established conditions, the samples were thermally analyzed by DSC (Differential Scanning Calorimetry or Differential Thermal Analysis), treated at  $T_{x1}$  (first temperature at which crystallization begins) to obtain a glass-ceramic and subsequently crystalline phase was identified. It was possible to observe, from XRD, the formation of  $\text{KLaF}_4$  crystals in the glass sample with composition  $55\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-30LaF}_3$  and of  $\text{NaLaF}_4$  in the glass sample  $55\text{GeO}_2\text{-15NaF-40LaF}_3$ . As it is easier to synthesize, the sample  $55\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-30LaF}_3$  was chosen for incorporation of rare earth ions. A sample with composition  $55\text{GeO}_2\text{-15Na}_2\text{O-30LaF}_3$  was also synthesized to evaluate the influence of the change in alkali metal oxide in the glass network. The glasses of these compositions were doped with europium ( $\text{Eu}^{3+}$ ) and co-doped with erbium and ytterbium ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ), remaining transparent, thus demonstrating good hosts for these elements. Subsequently, these obtained samples were heat treated to obtain glass-ceramics. From the heat treatment it was possible to obtain transparent luminescent glass-ceramics with the phases  $\text{KLaF}_4$  in samples with potassium and  $\text{NaLaF}_4$  in samples with sodium. By studying luminescence spectroscopy, a reduction in symmetry around the europium ion in doped glass-ceramics was observed, due to the increase in the emission intensity of the band at 594nm. An increase in the emission intensity related to the transition at 539nm in the glass ceramics of the  $15\text{K}30\text{LaErYb}$  precursor glass was also noted. It was observed in the energy upconversion spectrum of the sample co-doped in the system with  $\text{K}_2\text{O}$ , splittings of the Stark levels in the glass ceramics suggesting that the  $\text{Er}^{3+}$  ion is in a crystalline environment. Furthermore, an increase in the emission band in green compared to red in glass-ceramics was also observed, also indicating lower phonon energy associated with the presence of crystals in the glass matrix. The lifetime of glass-ceramics doped with  $\text{Eu}^{3+}$  was reduced in relation to glass samples and it is believed that this may be related to the higher asymmetry ratio of these samples. The  $15\text{K}30\text{LaErYbTT4h40}$  sample presented a long lifetime, compatible with that found in the literature. Finally, it was possible to obtain luminescent and transparent glasses and vitroc ceramics with a high molar percentage of  $\text{LaF}_3$ , achieving the main objectives of the work.

Keywords: vitreous materials; crystallization; luminescence.



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Gráfico esquemático de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. As temperaturas  $T_f$  e  $T_g$  são ponto de fusão e temperatura de transição vítrea, respectivamente.....22
- Figura 2 - Esquemas bidimensionais da estrutura de (a) dióxido de silício cristalino e (b) dióxido de silício não cristalino.....23
- Figura 3 - Rompimento da ligação Si-O-Si pelo modificador  $\text{Na}_2\text{O}$ ; a) estrutura  $\text{SiO}_2$  e b)  $\text{SiO}_2$  após a ação do modificador e formação de um par de oxigênio não ligante.....25
- Figura 4 - Exemplo da janela de transparência para os vidros silicatos, germanatos, teluritos, fluoretos e calcogenetos. ....27
- Figura 5 - Regiões de transparência da região do UV-visível até o infravermelho dos vidros silicatos, óxidos de metais pesados e fluoretos e exemplo de aplicações. ....29
- Figura 6 - Micrografia TEM da amostra tratada termicamente promovendo o crescimento de pequenos cristais de  $\text{LaF}_3$  no vidro. ....31
- Figura 7 - Variação da Taxa de Nucleação (N) e Taxa de Crescimento (C) em função da temperatura. ....36
- Figura 8 - Mecanismos de processos luminescentes possíveis para um íon: a) excitação; b) decaimento não radiativo e c) decaimento radiativo. ....38
- Figura 9 - Representação do processo luminescente do sensibilizador (S) e sua relação com o ativador (A) na matriz hospedeira. ....38
- Figura 10 - Diagrama dos níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes. ...40
- Figura 11 - Pico de intensidade de luminescência para um conjunto de íons: (a) numa rede cristalina (largura de linha homogênea) e (b) numa rede vítrea (largura de linha não homogênea devido a soma dos diferentes sítios. ....41
- Figura 12 - Representação gráfica do funcionamento da célula de medição de DSC de fluxo de calor. ....44
- Figura 13 - Exemplo de uma curva de DSC característica de materiais vítreos.....44
- Figura 14 - Exemplo de um padrão de DRX para um a) cristal e b) vidro e as suas representações de organização atômica.....47

Figura 15 - Condição geométrica dada por Bragg para difração nos planos da rede cristalina. ....	48
Figura 16 - Esquema simplificado do funcionamento do espectrofotômetro de UV-Visível. ....	51
Figura 17 - Esquema simplificado do funcionamento de um espectrofluorímetro. ....	53
Figura 18 - Fluxograma das etapas seguido para a realização do trabalho. ....	55
Figura 19 - Etapas da síntese do LaF <sub>3</sub> : (a) dissolução do La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no ácido nítrico, (b) adição da solução de NaF, (c) filtração e (d) após a secagem em estufa. ....	57
Figura 20 - Difratomogramas de raio-X da a) ficha cristalográfica do LaF <sub>3</sub> , b) do LaF <sub>3</sub> sintetizado no laboratório com neutralização da solução ácida e c) do LaF <sub>3</sub> sintetizado no laboratório sem a neutralização. ....	58
Figura 21 - Fluxograma com fotos das diferentes etapas de preparação das amostras vítreas. ....	62
Figura 22 - Amostra vítrea 20K30La a) no dia da síntese e b) uma semana depois. ....	63
Figura 23 - Amostra vítrea 15K30La a) no dia da síntese e b) dois meses depois. ....	63
Figura 24 - Vidro 15K35La a) logo após ser retirado do forno e b) após tirar do cadinho. ....	64
Figura 25 - Amostra 15K35La com o dobro de massa e recozida a) ainda no cadinho e b) depois de desmoldada. ....	65
Figura 26 - Amostra 15K35La após aproximadamente um mês da síntese. ....	65
Figura 27 - Amostra vítrea 15K40La. ....	66
Figura 28 - Resultado de DSC das amostras no sistema GeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> . ....	67
Figura 29 - 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> . ....	68
Figura 30 - Amostra 15K40La fundida a 1200°C (15K40La1200) a) ainda no cadinho e b) depois de desmoldada. ....	70
Figura 31 - Resultado de DSC da amostra 15K40La fundida a 1200°C (15K40La1200). ....	71
Figura 32 - Amostras no cadinho, desmoldadas e suas respectivas condições de fusão. ....	73
Figura 33 - Resultado do DSC das amostras 15K35La em diferentes tempos de fusão. ....	74

Figura 34 - Resultado do DSC das amostras 15K35La e 15K40La realizado a 5°C/min. .....	76
Figura 35 - Amostra com menor tempo de fusão e após ser fundida novamente. ....	78
Figura 36 - Amostra vítrea 10K5Na40La.....	80
Figura 37 - Amostra vítrea 5K10Na40La.....	81
Figura 38 - Amostra vítrea 15Na40La. ....	81
Figura 39 - Comparativo entre os cadinhos usados para sintetizar a amostra 15Na40La sem e com tampa e suas respectivas amostras.....	82
Figura 40 - Resultado do DSC da amostra 10K5Na40La em pó e em monólito. ....	83
Figura 41 - Análise de DSC das amostras 15Na40LaTampa e 15Na40LaTampaTT (tratada termicamente). ....	85
Figura 42 - Resultado da análise de DRX do vidro e da vitrocerâmica obtidos em comparação ao difratograma do NaLaF <sub>4</sub> .....	86
Figura 43 - Amostra 15Na40LaTampa a) antes e b) depois do tratamento térmico de cristalização.....	86
Figura 44 - Amostra 15K30LaTampa. ....	88
Figura 45 - Amostra 15K35LaTampa. ....	88
Figura 46 - Amostra 15K40LaTampa. ....	89
Figura 47 - Resultado da análise de DSC das amostras com tampa (linha contínua) em comparação às amostras sem tampa (linha tracejada). ....	90
Figura 48 - Amostra 15K30LaTampa após o tratamento térmico de cristalização. ...	91
Figura 49 - Resultado da análise de DRX do vidro e da vitrocerâmica obtidos em comparação ao difratograma do KLaF <sub>4</sub> .....	92
Figura 50 - Amostra 15Na30LaTampa.....	93
Figura 51 - Resultado da análise de DSC para a amostra 15Na30LaTampa.....	94
Figura 52 - Amostras dopadas e co-dopadas com íons terras-raras.....	96
Figura 53 - Resultado da análise de DSC para as amostras 15K30La dopada e co- dopada em comparação com a amostra não dopada. ....	97
Figura 54 - Resultado da análise de DSC para as amostras 15Na30La dopada e co- dopada em comparação com a amostra não dopada. ....	98
Figura 55 - Amostras do sistema vítreo GeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> dopadas e tratadas termicamente.....	100

Figura 56 - Difractogramas de raios X para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ dopadas e co-dopadas com os íons $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sem tratamento térmico e após tratamento térmico. ....	101
Figura 57 - Amostras do sistema vítreo $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ dopadas e tratadas termicamente.....	102
Figura 58 - Difractogramas de raios X para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ dopadas e co-dopadas com os íons $\text{Eu}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sem tratamento térmico e após tratamento térmico. ....	103
Figura 59 - Espectros de excitação para emissão fixa em 594 e 612nm normalizados pela transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ para as amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento.....	104
Figura 60 - Espectros de emissão para excitação fixa em 394nm e em 464nm normalizados pela transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para as amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento. ....	105
Figura 61 - Representação da estrutura cristalina do $\text{KLaF}_4$ cúbica. ....	106
Figura 62 - Espectros de excitação para emissão fixa em 594 e 612nm normalizados pela transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ para as amostras 15Na30LaEu e 15Na30LaEuTT. ....	108
Figura 63 - Espectros de emissão para excitação fixa em 394nm e em 464nm normalizados pela transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para as amostras 15Na30LaEu e 15Na30LaEuTT. ....	109
Figura 64 - Representação da estrutura cristalina do $\text{NaLaF}_4$ .....	109
Figura 65 - Espectros de excitação para emissão fixa em 1550nm normalizados pela transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$ para as amostras 15K30LaErYb com diferentes tempos de tratamento térmico.....	111
Figura 66 - Espectros de emissão normalizados pela transição ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ para excitação fixa em 376nm para as amostras 15K30LaErYb com diferentes tempos de tratamento térmico.....	112
Figura 67 - Espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas normalizados pela intensidade máxima (1537nm).....	112
Figura 68 - Diagrama de nível de energia dos íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ junto com as principais transições de emissão e mecanismos de conversão ascendente da população rotulados como (1), (2) e (3). ....	113

Figura 69 – Espectros de conversão ascendente de energia com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas do sistema com potássio normalizadas de acordo com a emissão de maior intensidade (a) sobrepostos e (b) separados.....	114
Figura 70 - Espectros de conversão ascendente de energia com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas do sistema com potássio normalizadas de acordo com a emissão de menor intensidade. ....	115
Figura 71 – Diagrama de nível de energia dos íons $\text{Er}^{3+}$ e $\text{Yb}^{3+}$ com os mecanismos de conversão ascendente de energia para emissão no vermelho e no verde. ....	115
Figura 72 - Espectros de excitação para emissão fixa em 548nm normalizados pela transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ para as amostras 15Na30LaErYb e 15Na30LaErYbTT.....	116
Figura 73 - Espectros de emissão normalizados pela transição $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ para excitação fixa em 380nm para as amostras 15Na30LaErYb e 15Na30LaErYbTT.....	117
Figura 74 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{\text{exc}}$ 394nm e $\lambda_{\text{em}}$ 612nm das amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico e a linearização das curvas. ....	118
Figura 75 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{\text{exc}}$ 394nm e $\lambda_{\text{em}}$ 612nm das amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico e a linearização das curvas. ....	118
Figura 76 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{\text{exc}}$ 519nm e $\lambda_{\text{em}}$ 1536nm da amostra 15K30LaErYbTT4h40 e linearização da curva. ....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais sistemas de formação de vidros fluoretos, composições vítreas e suas propriedades físico-químicas. ....	28
Tabela 2 - Propriedades físicas, informações obtidas e unidade das principais técnicas de análise térmica. ....	42
Tabela 3 - Resultado da análise de perda de massa do $\text{LaF}_3$ . ....	57
Tabela 4 - Precursores utilizados para síntese dos vidros no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ , o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles. ....	60
Tabela 5 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão das amostras vítreas no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ . ....	61
Tabela 6 - Temperaturas características dos vidros no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ em monólito e em pó. ....	69
Tabela 7 - Comparativo entre as temperaturas características das amostras 15K40La fundida a $1180^\circ\text{C}$ e $1200^\circ\text{C}$ . ....	71
Tabela 8 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão para as amostras da composição $50\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-35LaF}_3$ sintetizadas em diferentes condições. ....	72
Tabela 9 - Temperaturas características das amostras 15K35La em diferentes tempos de fusão. ....	74
Tabela 10 - Temperaturas características das amostras 15K35La e 15K40La obtidas a partir do DSC realizado a $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . ....	76
Tabela 11 - Precursores utilizados para síntese do vidro no sistema $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ e o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles. ....	77
Tabela 12 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condição de fusão da amostra no sistema $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ . ....	77
Tabela 13 - Precursores utilizados para síntese do vidro no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$ e o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles. ....	79
Tabela 14 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão da amostra no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$ . ....	80

Tabela 15 - Temperaturas características dos vidros no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$ em comparação com as temperaturas obtidas para a amostra 15K40La1200.....	84
Tabela 16 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão da amostra no sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ com tampa. ....	87
Tabela 17 - Temperaturas características das amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ com e sem tampa.....	91
Tabela 18 - Precursores utilizados para síntese do vidro no sistema $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ e o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles.....	93
Tabela 19 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão da amostra no sistema $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ com tampa. ....	93
Tabela 20 - Temperaturas características da amostra 15Na30LaTampa. ....	94
Tabela 21 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão das amostras dopadas.....	95
Tabela 22 - Temperaturas características das amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ dopadas e co-dopadas em comparação com a amostra não dopada....	97
Tabela 23 - Temperaturas características das amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ dopadas e co-dopadas em comparação com a amostra não dopada....	98
Tabela 24 - Nomenclatura, temperaturas e tempos utilizados na fabricação das vitrocerâmicas. ....	99
Tabela 27 - Razão de intensidade das transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ das amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico, excitadas em 394 e 464nm. ....	105
Tabela 28 – Comprimentos de onda de emissão e suas respectivas transições. ...	107
Tabela 29 - Razão de intensidade das transições eletrônicas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ das amostras 15Na30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico, excitadas em 394nm. ....	110
Tabela 30 – Tempos de vida das amostras analisadas. ....	119

## SUMÁRIO

<b>1.</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1.	OBJETIVO GERAL .....	20
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3.</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>21</b>
3.1.	VIDROS .....	21
<b>3.1.1.</b>	<b>Vidros óxidos</b> .....	<b>26</b>
<b>3.1.2.</b>	<b>Vidros oxifluoretos</b> .....	<b>27</b>
3.2.	MATERIAIS VÍTREOS NO SISTEMA $\text{GeO}_2 - \text{LaF}_3$ .....	30
3.3.	VITROCERÂMICAS .....	34
3.4.	LUMINESCÊNCIA E ÍONS TERRAS-RARAS .....	37
<b>4.</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>42</b>
4.1.	ANÁLISE TÉRMICA .....	42
<b>4.1.1.</b>	<b>Caracterização por DSC das amostras</b> .....	<b>45</b>
4.2.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	46
<b>4.2.1.</b>	<b>Caracterização por difração de raios-X (DRX) das amostras</b> .....	<b>49</b>
4.3.	TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS .....	49
<b>4.3.1.</b>	<b>Espectroscopia no UV-visível</b> .....	<b>50</b>
<b>4.3.2.</b>	<b>Fotoluminescência</b> .....	<b>52</b>
<b>5.</b>	<b>ETAPAS DO TRABALHO</b> .....	<b>55</b>
<b>6.</b>	<b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO <math>\text{LaF}_3</math></b> .....	<b>56</b>
6.1.	ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DO $\text{LaF}_3$ .....	58
<b>7.</b>	<b>SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS</b> .....	<b>60</b>
7.1.	SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ .....	60
<b>7.1.1.</b>	<b>Composição <math>50\text{GeO}_2\text{-}20\text{K}_2\text{O-}30\text{LaF}_3</math></b> .....	<b>62</b>
<b>7.1.2.</b>	<b>Composição <math>55\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}30\text{LaF}_3</math></b> .....	<b>63</b>
<b>7.1.3.</b>	<b>Composição <math>50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}35\text{LaF}_3</math></b> .....	<b>64</b>



7.1.4. Composição 45GeO <sub>2</sub> -15K <sub>2</sub> O-40LaF <sub>3</sub> .....	65
7.1.5. Análise térmica (DSC) .....	66
7.1.6. Influência da condição de fusão nos vidros .....	72
7.1.7. Amostras 15K35La e 15K40La (DSC a 5°C/min).....	75
7.2. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA GeO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NaF.....	76
7.2.1. Composição 40GeO <sub>2</sub> -10La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50NaF.....	77
7.3. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA GeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-NaF-LaF <sub>3</sub> .....	78
7.3.1. Composição 45GeO <sub>2</sub> -10K <sub>2</sub> O-5NaF-40LaF <sub>3</sub> .....	80
7.3.2. Composição 45GeO <sub>2</sub> -5K <sub>2</sub> O-10NaF-40LaF <sub>3</sub> .....	80
7.3.3. Composição 45GeO <sub>2</sub> -15NaF-40LaF <sub>3</sub> .....	81
7.3.4. Composição 45GeO <sub>2</sub> -15NaF-40LaF <sub>3</sub> com tampa.....	81
7.3.5. Análise térmica (DSC) .....	82
7.3.6. Tratamento térmico para cristalização das amostras vítreas.....	84
7.4. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA GeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> COM TAMPA .....	87
7.4.1. Composição 55GeO <sub>2</sub> -15K <sub>2</sub> O-30LaF <sub>3</sub> com tampa.....	87
7.4.2. Composição 50GeO <sub>2</sub> -15K <sub>2</sub> O-35LaF <sub>3</sub> com tampa.....	88
7.4.3. Composição 45GeO <sub>2</sub> -15K <sub>2</sub> O-40LaF <sub>3</sub> com tampa.....	88
7.4.4. Análise térmica (DSC) .....	89
7.4.5. Tratamento térmico para cristalização das amostras vítreas.....	91
7.5. SÍNTESE DO VIDRO NO SISTEMA GeO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> COM TAMPA.....	92
7.5.1. Composição 55GeO <sub>2</sub> -15Na <sub>2</sub> O-30LaF <sub>3</sub> com tampa.....	93
7.5.2. Análise térmica (DSC) .....	94
8. DOPAGEM COM ÍONS TERRAS-RARAS.....	95
8.1. ANÁLISE TÉRMICA (DSC).....	96
9. OBTENÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS GeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> E GeO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> DOPADAS COM ÍONS TERRAS-RARAS.....	99
9.1. VITROCERÂMICAS DOPADAS COM ÍONS TERRAS-RARAS DO SISTEMA GeO <sub>2</sub> -K <sub>2</sub> O-LaF <sub>3</sub> .....	100

<b>9.1.1. Análise de DRX das vitrocerâmicas do sistema GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-LaF<sub>3</sub>.....</b>	<b>100</b>
<b>9.2. VITROCERÂMICAS DOPADAS COM ÍONS TERRAS-RARAS DO SISTEMA GeO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-LaF<sub>3</sub> .....</b>	<b>101</b>
<b>9.2.2. Espectroscopia de fotoluminescência.....</b>	<b>103</b>
<b>10. CONCLUSÃO.....</b>	<b>121</b>
<b>11. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>124</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>125</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O vidro é um material que tem sido tão essencial para o desenvolvimento da civilização moderna, que um argumento recente propõe que estamos vivendo a Idade do Vidro (Morse; Evenson, 2016). De acordo com Zanotto e Mauro (2017) o vidro pode ser definido como um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea.

O fenômeno de transição vítrea pode ser considerado a propriedade mais importante dos vidros e é definido como a passagem do estado sólido para um estado termodinamicamente instável, conhecido como estado super-resfriado, que é a temperatura na qual o vidro começa a amolecer sob aquecimento (Varshneya; Mauro, 1994). Suas aplicações vão desde peças para decoração até a fabricação de dispositivos para a indústria de ponta. Outra propriedade do vidro que o torna muito atraente em relação a outros materiais é seu baixo coeficiente de expansão térmica, o que faz o material ser resistente ao choque térmico (Callister; Rethwisch, 2012). Além disso, devido a sua transparência óptica, resistência termomecânica e capacidade de ser moldado em uma gama quase ilimitada de estruturas geométricas, o vidro possui alta aplicabilidade em dispositivos fotônicos (Zhao *et al.*, 2016).

A fotônica é a ciência que permite gerar, detectar, transmitir, modular e amplificar a luz, e a partir dessas interações é possível obter um amplo espectro de aplicações (Nalin *et al.*, 2016). Um exemplo clássico são as fibras ópticas responsáveis por transmitir informações em alta velocidade e longa distância a partir de sinais ópticos (Lu *et al.*, 2019).

Um tipo de vidro que possui aplicações bem interessantes nesta área é o vidro com propriedades luminescentes, utilizados em dispositivos como amplificadores ópticos e lasers. Os elementos terras-raras quando incorporados em pequenas quantidades na rede vítrea são responsáveis por conferir a propriedade luminescente ao material (Khan; Khan, 2018).

Os vidros oxifluoretos são interessantes para essa aplicação por fornecerem um ambiente exclusivo para íons terras raras, além de permitir a solubilização de uma grande concentração de dopagem, promovendo o surgimento de novas propriedades ópticas (Polishchuk *et al.*, 2011). A obtenção de vitrocerâmicas a partir desse vidro também é atrativo para aplicações luminescentes, pois é possível precipitar

nanocristais de fluoreto que atuam como ótimos hospedeiros dos íons terras-raras, tornando o processo de emissão mais eficiente (Feng *et al.*, 2018).

Os vidros germanatos e fluoretos, em comparação aos vidros silicatos, apresentam transparência em maior região do espectro, podendo chegar até 6  $\mu\text{m}$  no caso dos germanatos e 9  $\mu\text{m}$  nos fluoretos (Khalid; Usman; Arshad, 2023). Por isso, no presente trabalho será apresentada uma composição pouco reportada na literatura, encontrada somente no trabalho desenvolvido por Mendoza (2021), e com potenciais propriedades para esse tipo de aplicação. Foram estudados sistemas contendo o Óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ ) e Fluoreto de Lantânio ( $\text{LaF}_3$ ), além de outros compostos como Óxido de Potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), Fluoreto de Sódio ( $\text{NaF}$ ) e Óxido de Sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Obter um vidro oxifluoreto com uma alta concentração de  $\text{LaF}_3$  para que seja possível a cristalização de uma fase fluoreto. Posteriormente dopar o vidro obtido com íons terras-raras, realizar o tratamento térmico para obtenção das vitrocerâmicas e caracterizar suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas a fim de avaliar sua aplicabilidade como vitrocerâmica luminescente.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Obter uma metodologia para obtenção de amostras vítreas homogêneas nos sistemas estudados, que sejam estáveis quimicamente e frente à cristalização e que ao mesmo tempo apresentem boa qualidade óptica;
- b) Analisar termicamente as amostras vítreas e realizar o tratamento térmico para crescimento de cristais e obtenção das vitrocerâmicas;
- c) Avaliar as fases cristalinas precipitadas a partir do processo de cristalização por tratamento térmico a fim de obter uma fase fluoreto;
- d) Identificar as amostras vítreas mais promissoras a partir da análise térmica e estrutural e dopá-las com  $\text{Eu}^{3+}$  e co-dopá-las com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ ;
- e) Realizar o tratamento térmico das amostras vítreas dopadas e co-dopadas para obtenção de vitrocerâmicas com propriedades luminescentes visando a precipitação da fase fluoreto;
- f) Caracterizar as amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas e co-dopadas em relação as suas propriedades estruturais e ópticas de luminescência.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. VIDROS

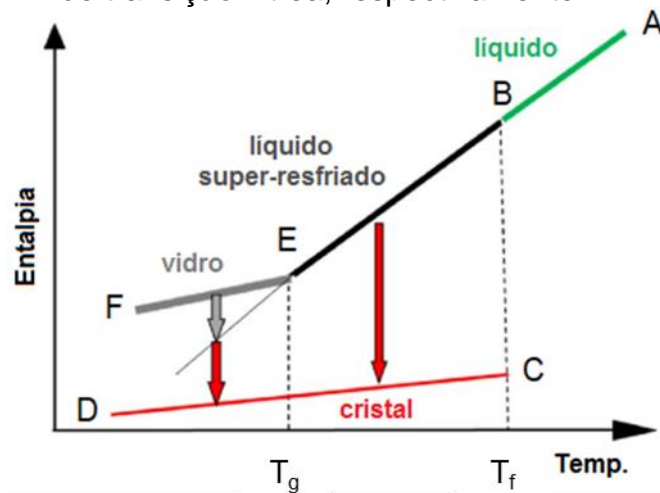
Sabe-se que os vidros naturais (obsidiana e âmbar) existem muito antes da vida na Terra, mas os vidros óxidos sintéticos foram descobertos há mais de 5000 anos e continuam muito presentes até hoje, seja em aplicações domésticas ou de alta tecnologia (Mauro; Zanotto, 2014). Apesar da palavra “vidro” estar associada a produtos inorgânicos fundidos que foram resfriados a uma condição rígida sem cristalizar, foram descobertos no século passado vidros orgânicos e metálicos, assim como novas composições de vidro inorgânico, como calcogeneto, fluoreto, brometo, oxifluoreto, oxinitreto e outros (Zanotto; Mauro, 2017).

As propriedades que os vidros apresentam dependem principalmente da sua composição química. Sendo assim, essas propriedades podem ser ajustadas de acordo com a aplicação desejada. Alguns vidros, por exemplo, possuem baixo coeficiente de expansão térmica e são resistentes ao choque térmico, ideais para serem utilizados em utensílios e aparelhos domésticos, como fornos e fogões. Outra propriedade característica desse material é a transparência, seja ela na luz visível ou em outra região do espectro eletromagnético, possibilitando as principais aplicações do vidro atualmente.

Para manipular essas propriedades é necessário entender como o material vítreo é formado e sua estrutura. A transição vítrea é a propriedade que permite a moldagem dos vidros em diversos formatos e temperaturas (Nalin *et al.*, 2016) e para entender esse fenômeno e outras propriedades é interessante utilizar o gráfico de entalpia versus temperatura, apresentado na Figura 1, que varia do ponto de fusão até o zero absoluto.

O gráfico da Figura 1 demonstra a trajetória necessária para a formação do vidro pelo método fusão-resfriamento. Os líquidos termodinamicamente estáveis, no estado de equilíbrio, só existem acima da temperatura de fusão ( $T_f$ ), e torna-se um líquido super-resfriado após passar por essa temperatura. O líquido super-resfriado é um estado de equilíbrio metaestável, ou seja, é capaz de perder sua estabilidade a partir de pequenas perturbações. Nesse caso, uma barreira termodinâmica deve ser superada para que ocorra a nucleação dos cristais e cristalização após um tempo (Zanotto; Mauro, 2017).

Figura 1 - Gráfico esquemático de entalpia versus temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. As temperaturas  $T_f$  e  $T_g$  são ponto de fusão e temperatura de transição vítrea, respectivamente



Fonte: Adaptado de Zanotto e Mauro (2017, p. 2)

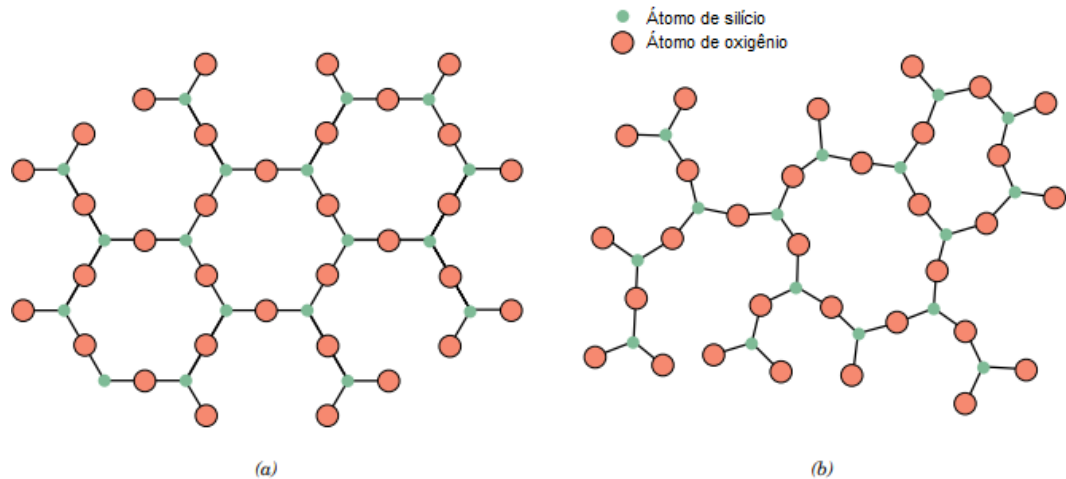
A próxima etapa é decisiva para a formação da rede vítrea, pois o material pode seguir dois caminhos dependendo da taxa de resfriamento na qual foi submetido. O processo de cristalização representa o caminho mais estável termodinamicamente, pois o sistema teve tempo suficiente e condições necessárias para se organizar periodicamente, pois foi resfriado a uma taxa baixa (Gabott, 2008), reduzindo significativamente o seu volume específico ( $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ ).

No caso dos vidros, devido ao rápido resfriamento, o material se torna cada vez mais viscoso, até que a mobilidade dos átomos seja impedida, assim como a sua organização. Dessa forma, os átomos se fixam espacialmente de forma aleatória e desordenada, estruturalmente como um líquido (líquido super-resfriado) e passa para o estado vítreo a partir da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), apresentando ordem a curto alcance e desordem a longo alcance ( $A \rightarrow B \rightarrow E \rightarrow F$ ). O vidro então, pode ser definido como um sólido desorganizado, que exibe as características estruturais de um líquido, pois carece de periodicidade atômica (Alves, 2001).

Uma representação bidimensional de um arranjo cristalino periódico e de uma rede vítrea para o mesmo composto ( $\text{SiO}_2$ ) está apresentada na Figura 2. É possível observar na Figura 2a um arranjo ordenado de curto e longo alcance, caracterizando um material cristalino. No caso da Figura 2b a ordem é observada quando direcionamos a atenção para um átomo, ou seja, ordem a curto alcance, e quando o

olhar é ampliado para toda a estrutura percebesse a desordem a longo alcance, caracterizando uma rede vítrea (Alves, 2001).

Figura 2 - Esquemas bidimensionais da estrutura de (a) dióxido de silício cristalino e (b) dióxido de silício não cristalino



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2012, p. 79).

Apesar da estrutura representada pela Figura 2b ser característica de um vidro, é importante ressaltar que nem todo material com essa estrutura é denominado vidro. Para um material ser caracterizado como vidro é necessário apresentar o fenômeno de transição vítrea.

Teoricamente, é possível vitrificar qualquer tipo de material a partir do resfriamento rápido da sua fase líquida, porém, em alguns materiais, a taxa de resfriamento deve ser muito alta para que haja a formação do vidro, inviabilizando esse processo. Além da taxa de resfriamento, outro fator determinante é a espessura crítica do material, ou seja, a menor espessura possível para obtenção do vidro em determinada taxa. Juntas, essas variáveis são critérios que indicam a facilidade ou não da formação vítrea. Quanto menor a taxa de resfriamento e maior a espessura crítica, mais facilmente o vidro se formará (Varshneya; Mauro, 1994).

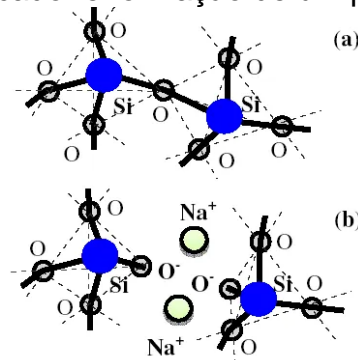
Portanto, para a formação de um vidro são necessários alguns requisitos que categorizam o precursor como um bom formador vítreo. Considerando que os vidros óxidos são os de maior relevância comercial, serão utilizados como base para apresentação destes elementos. De acordo com Zachariasen (1932) o primeiro requisito para que haja a formação do vidro, é que todos os átomos de oxigênio devem estar ligados a no máximo dois cátions da rede, pois isso permite variação nos ângulos das ligações cátion-oxigênio e assim uma rede não-cristalina. Assim como o átomo



de oxigênio não deve estar ligado a mais que dois cátions, os cátions da rede também não podem se ligar a mais que quatro átomos de oxigênio e os poliedros formados a partir dessa ligação devem ser ligados pelos vértices e não pelas arestas ou faces. Por fim, deve existir o carácter tridimensional da rede, ou seja, pelo menos três dos vértices do poliedro de oxigênio devem ser compartilhados com outros poliedros. Para vidros óxidos de fórmula  $A_2O_3$  essas regras são atendidas quando os oxigênios formam triângulos ao redor do átomo A. No caso de vidros com a fórmula  $AO_2$  e  $A_2O_5$ , os oxigênios devem formar um tetraedro e nos óxidos  $AO_3$  e  $A_2O_7$ , octaedros.

Zachariasen (1932) classificou os compostos presentes no vidro em três categorias. A primeira delas corresponde aos formadores de rede, que, como o nome já diz, são óxidos capazes de formar a rede tridimensional, necessária para a obtenção do vidro, a partir das ligações tradicionalmente tetraédricas, como por exemplo o  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ . Estudos apontam que os melhores formadores de rede possuem eletronegatividade entre 1,7 e 2,1 na escala de Paulling (Yadav; Singh, 2015). A outra categoria refere-se aos modificadores de rede e sua função é modificar a estrutura vítrea a partir da sua interação com o agente formador, o que gera o surgimento de oxigênios não ligantes, rompendo a continuidade da rede. Na Figura 3 é possível observar a ação do modificador  $Na_2O$  que quando inserido na rede, seus cátions ( $Na^+$ ), em geral, ocupam as vacâncias que se formam na estrutura e se distribuem ao acaso. Essa alteração na rede reduz a quantidade de ligações covalentes e proporciona novas propriedades ao vidro em relação às originais, como diminuição do ponto de fusão e viscosidade. Óxidos alcalinos ( $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $Rb_2O$ ) e alcalino-terrosos ( $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ) são os compostos mais utilizados para essa função (Shamshad *et al.*, 2017). Finalmente, a terceira classe são os agentes intermediários, que dependendo da composição do sistema podem atuar dentro da rede como formador ou modificador. Porém, sozinhos não são capazes de formar a estrutura vítrea e são inseridos na rede com o objetivo de obter determinadas propriedades.

Figura 3 - Rompimento da ligação Si-O-Si pelo modificador Na<sub>2</sub>O; a) estrutura SiO<sub>2</sub> e b) SiO<sub>2</sub> após a ação do modificador e formação de um par de oxigênio não ligante



Fonte: Martins (2009, p. 33).

Os vidros são produzidos principalmente pelo método fusão-resfriamento sendo o primeiro método utilizado no preparo de vidros. Esse método consiste em pesar precisamente as matérias-primas de acordo com a composição desejada, homogeneizar e fundir na temperatura ideal. Após a fusão completa do material, o fundido é levado a uma temperatura bem abaixo da sua temperatura transição vítrea, impossibilitando a organização dos átomos na rede. Para remoção das tensões residuais internas devido ao gradiente de temperatura promovido pelo rápido resfriamento, os vidros são recozidos em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea, favorecendo sua resistência mecânica. A desvantagem desse método é a necessidade de utilizar temperaturas extremamente altas na produção de vidros com materiais refratários, como SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por exemplo, além de ser muito suscetível à contaminação por impurezas do cadinho e do forno (Yadav; Singh, 2015).

Outro método, o sol-gel, tem sido amplamente utilizado por ser uma técnica relativamente fácil, sem necessidade de fusão e têmpera. Resumidamente, ele consiste em uma solução coloidal (sol) com as matérias-primas desejadas dissolvidas, que é convertida em uma substância gelatinosa (gel) a partir da evaporação dos solventes utilizados na primeira etapa. Posteriormente, o material formado passa por processos de envelhecimento, secagem e calcinação, até a obtenção do vidro final (Dehghanghadikolaei *et al.*, 2018).

### 3.1.1. Vidros óxidos

Os vidros óxidos possuem excelentes propriedades que são úteis em diversas aplicações, por isso são muito utilizados e têm atraído cada vez mais atenção de pesquisadores devido a sua versatilidade. São encontrados, por exemplo, em unidades fotovoltaicas (HUSAIN *et al.*, 2018), na produção de fibras ópticas (Jha *et al.*, 2012), turbinas de energia eólica como fibra de reforço (Mishnaevsky *et al.*, 2017) e em dispositivos eletrônicos como dielétricos para supercapacitores (Khajonrit *et al.*, 2018).

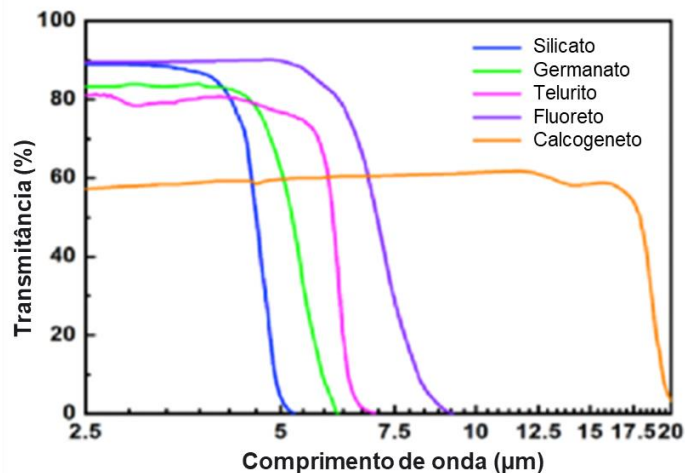
Embora os vidros óxidos à base de sílica (silicatos) sejam os mais conhecidos atualmente, outros vidros muito comuns como boratos e fosfatos também compõem essa família. As propriedades mais atraentes desses materiais é a facilidade de moldagem, microestrutura homogênea, transparência e alta estabilidade química e, portanto, têm sido amplamente utilizados desde aplicações mais simples até tecnologias mais avançadas, como na fotônica para produção de fibras ópticas e dispositivos de telecomunicações (Komatsu, 2015).

A utilização dos vidros na fotônica é limitada de acordo com sua janela de transparência, que pode ser definida como a região do espectro entre o ultravioleta e visível ( $0,19\mu\text{m}$  a  $0,7\mu\text{m}$ ) até o infravermelho ( $0,7\mu\text{m}$  a  $27\mu\text{m}$ ) que o material transmite a radiação incidida. A transparência na região de maior energia (UV-visível) é determinada pelas transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Quando a onda eletromagnética que incide no vidro é capaz de fornecer energia suficiente para promover uma transição eletrônica, a energia será absorvida e o material deixa de apresentar transparência naquela região. No caso da região de menor energia (infravermelho), a absorção de luz é definida pelos modos vibracionais presentes no material, ou seja, se as ligações atômicas vibram na mesma frequência que a onda eletromagnética incidida, ela será absorvida e o material também não apresentará transparência naquela região.

Os vidros silicatos, apesar da sua versatilidade e baixo custo de produção, possuem uma curta janela de transparência, em média de  $4\mu\text{m}$ , limitando suas aplicações. Isso se dá devido à alta energia de fônon que possuem, ou seja, alta frequência vibracional. Assim os fótons de maior energia, e, portanto, menor comprimento de onda, são absorvidos primeiro, prejudicando a transparência no infravermelho (Nalin *et al.*, 2016).

Os vidros à base de óxidos de metais pesados (VOMP) surgiram como uma alternativa para atender aplicações que necessitam de uma maior janela de transparência. Por possuir na sua composição metais pesados como Sb, Te, W, Ga e Ge, possuem elevada massa atômica e por isso baixa energia vibracional das ligações metal-oxigênio, permitindo que comprimentos de onda de até 10 $\mu$ m sejam transmitidos. Além disso, essa classe de vidros apresenta elevado índice de refração (maior que 2), tornando-se muito atraente na fotônica (Nalin *et al.*, 2016; Varshneya; Mauro, 1994). A Figura 4 apresenta a janela de transparência de alguns tipos de vidro de acordo com seu formador.

Figura 4 - Exemplo da janela de transparência para os vidros silicatos, germanatos, teluritos, fluoretos e calcogenetos



Fonte: Adaptado de Khalid, Usman e Arshad (2023).

### 3.1.2. Vidros oxifluoretos

Os vidros à base de flúor foram descobertos pela cientista A. V. Novoselova enquanto estudava fluoretos de berílio, quando notou que os tetraedros formados por esse composto serviam como um formador vítreo em meados do século XX (Novoselova, 1959 apud Brekhovskikh *et al.*, 2015). Apesar de apresentar maior ordenamento e propriedades ópticas únicas, como valores mínimos de índices de refração, a grande toxicidade do berílio limitava a sua utilização de maneira comercial.

A partir dessa descoberta inicial foi desenvolvido em 1947 uma nova composição que apresentava o fluoreto de alumínio como formador vítreo (Sun, 1947), porém foi há 50 anos, em 1974, que os irmãos Poulain descobriram toda uma família

de novos vidros, atualmente conhecidos como vidros fluoretos de metais pesados (Poulain; Poulain; Lucas, 1975). A dopagem deste tipo de vidro com elementos terras raras adequados, permitiu novas aplicações tecnológicas como a fabricação de fibras ópticas, lasers, amplificadores ópticos, revolucionando a indústria vidreira (Nalin *et al.*, 2016).

Os vidros fluoretos sintetizados até então podem ser divididos de acordo com o tipo de agente formador e os principais exemplos estão apresentados na Tabela 1 juntamente com as temperaturas características de transição vítrea ( $T_g$ ), cristalização ( $T_c$ ) e fusão ( $T_f$ ).

Tabela 1 - Principais sistemas de formação de vidros fluoretos, composições vítreas e suas propriedades físico-químicas

Sistema de formação do vidro	Composição Característica	Propriedades térmicas (°C)			
		$T_g$	$T_c$	$T_g - T_c$	$T_f$
<b>Sistema Fluorozirconato</b>					
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub> -NaF (ZBLAN)	53ZrF <sub>4</sub> · 20BaF <sub>2</sub> · 4LaF <sub>3</sub> · 3AlF <sub>3</sub> · 20NaF	258	363	105	455
ZrF <sub>4</sub> -BaF <sub>2</sub> -LaF <sub>3</sub> -AlF <sub>3</sub> (ZBLA)	57ZrF <sub>4</sub> · 34BaF <sub>2</sub> · 5LaF <sub>3</sub> · 4AlF <sub>3</sub>	307	392	85	
<b>Sistema Fluoroaluminato</b>					
AlF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub>	30.2AlF <sub>3</sub> · 10.6BaF <sub>2</sub> · 20.2CaF <sub>2</sub> · 8.3YF <sub>3</sub> · 3.5MgF <sub>2</sub> · 3.8NaF · 13.2SrF <sub>2</sub> · 10.2ZrF <sub>4</sub>	388	482	94	673
<b>Sistema Fluorindato</b>					
InF <sub>3</sub> -BaF <sub>2</sub> -YF <sub>3</sub>	50InF <sub>3</sub> · 10BaF <sub>2</sub> · 40YF <sub>3</sub>	333	416	83	
BaF <sub>2</sub> -InF <sub>3</sub> -GaF <sub>3</sub> (BIG)	40GaF <sub>3</sub> · 20InF <sub>3</sub> · 40BaF <sub>2</sub>	364	438	74	

Fonte: Adaptado de Brekhovskikh *et al.* (2015).

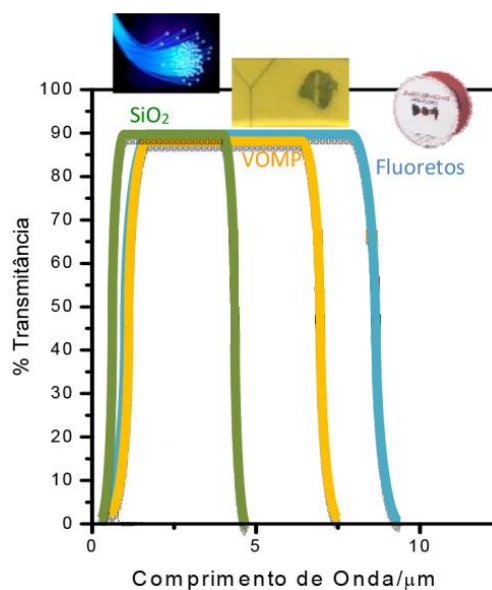
Pode-se observar nos dados da Tabela 1 que esse tipo de vidro apresenta baixa temperatura de transição vítrea (aproximadamente 300°C) quando comparado aos vidros silicatos-fosfatos (aproximadamente 500°C) e a sua rede vítrea possui baixa estabilidade térmica em relação a cristalização, dada pela diferença entre a temperatura de início de cristalização e a de transição vítrea (Brekhovskikh *et al.*, 2015). Por isso, nota-se que a maioria das composições apresenta pelo menos quatro compostos químicos, necessários para alcançar a estabilidade. Essa característica, além de evitar a cristalização indesejada, permite que algumas propriedades físicas

do material sejam facilmente ajustadas, como coeficiente de expansão térmica, índice de refração e temperatura de transição vítrea (Nalin *et al.*, 2016).

Dentre todas as variedades de sistemas para formação de vidros fluoretos, o sistema ZBLAN ganha destaque. O ZBLAN apresenta em sua composição metais pesados como o zircônio e como a presença desses tipos de metais expande a janela de transparência nos vidros óxidos, da mesma forma ocorre com os vidros fluoretos (Poulain *et al.*, 1992). Por isso, esse tipo de vidro apresenta alta transparência no infravermelho, podendo se estender até 9 $\mu$ m. Outros sistemas fluoretos, como por exemplo o BIG, podem apresentar transparência até 12 $\mu$ m. A Figura 5 apresenta um comparativo entre a média das janelas de transparência de cada família vítrea citadas até então, sendo a dos vidros fluoretos a mais ampla.

Apesar da ampla janela de transparência interessante para aplicações ópticas, algumas desvantagens dificultam a produção e utilização dos vidros fluoretos. São vidros com baixa resistência mecânica, alta sensibilidade ao choque térmico e, como citado anteriormente, baixa estabilidade química (Danewalia *et al.*, 2017), motivos que incentivaram a descoberta dos vidros oxifluoretos. Este tipo de vidro, busca combinar as boas propriedades ópticas dos vidros fluoretos com a estabilidade mecânica, química e térmica dos vidros óxidos (Shamshad *et al.*, 2017).

Figura 5 - Regiões de transparência da região do UV-visível até o infravermelho dos vidros silicatos, óxidos de metais pesados e fluoretos e exemplo de aplicações



Fonte: Adaptado de NALIN *et al.* (2016, p. 329).

Na maioria dos casos notava-se que a combinação de fluoretos e óxidos na produção de vidros aumentava a taxa de cristalização do material. Esse comportamento foi observado quando o oxigênio estava presente como vestígio nas matérias primas iniciais ou no ambiente na forma de  $O_2$  ou  $H_2O$  (Aggarwal, 2013). Estudos realizados mais à frente demonstraram que a adição de óxidos específicos em vidros fluoretos foi eficiente na estabilização do estado vítreo. Alguns óxidos que apresentam efeito estabilizador são os de P, Te, Mo, W, Nb, Ta, Ti, B, Si e Ge, e o oxigênio que substituirá o flúor na rede vítrea atuará como modificador de rede, afetando a conectividade do vidro (El-Mallawany *et al.*, 1995; Polishchuk *et al.*, 2011).

Os sistemas mistos de óxido e flúor controlados possuem propriedades interessantes como baixa energia de fônon, proveniente dos vidros fluoretos e propriedades físicas, térmicas, mecânicas e químicas advindas da rede de óxidos atraentes para dispositivos optoeletrônicos, por exemplo (Danewalia *et al.*, 2017; Nazabal *et al.*, 2012b).

Outra vantagem é que os vidros oxifluoretos fornecem um ambiente exclusivo para elementos terras raras, promovendo o surgimento de novas propriedades ópticas ou melhorando as propriedades já existentes, dependendo do objetivo (Polishchuk *et al.*, 2011). Esses vidros suportam uma grande concentração de dopagem de íons terras raras com distribuição uniforme. Além disso, é possível precipitar nanocristais de fluoreto que atuam como hospedeiros promissores desses íons, que favorecem processos de luminescência de conversão e reduzem o relaxamento não radiativo, devido à baixa energia de fônon do vidro combinada com a semelhança entre o raio do íon ao do nanocristal precipitado (Feng *et al.*, 2018).

Além de todas as vantagens citadas, é importante ressaltar a facilidade de processamento dos vidros oxifluoretos por métodos convencionais simples e de baixo custo, como fusão-resfriamento, que permitem que sejam facilmente desenvolvidos em diferentes tamanhos e formas (Nazabal *et al.*, 2012a).

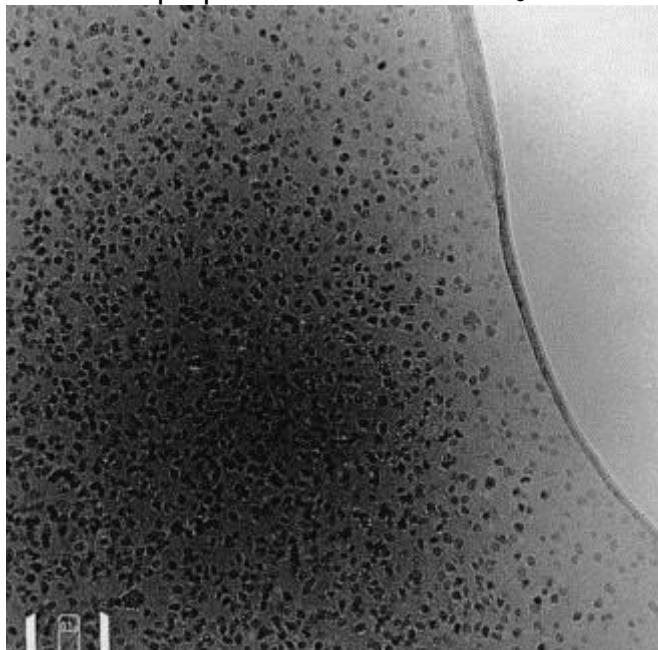
### 3.2. MATERIAIS VÍTREOS NO SISTEMA $GeO_2 - LaF_3$

Após algumas tentativas sem sucesso de incorporação de fluoreto em vidros devido à instabilidade vítrea apresentada, uma vitrocerâmica transparente promissora foi relatada por Dejneka (1998). O material apresentado pelo autor consiste em um vidro aluminossilicato contendo fluoreto de lantânio ( $LaF_3$ ) cristalino, um hospedeiro

de baixa energia de fônons ( $350 \text{ cm}^{-1}$ ) em comparação ao ZBLAN ( $580 \text{ cm}^{-1}$ ), favorecendo os processos de decaimento radiativo. Além disso, o material também apresentou maior solubilidade de terras raras comparada a outros materiais, devido à semelhança entre os raios desses íons e o lantânio, que é um elemento que também se enquadra nessa categoria (Brekhovskikh *et al.*, 2015).

Após a produção do vidro e posterior tratamento térmico, o autor relata o crescimento de pequenos cristais hexagonais de  $\text{LaF}_3$ , com o tamanho médio de 15nm, como demonstrado na Figura 6. Por conta do tamanho nanométrico dos cristais, a transparência óptica foi mantida e a união dessas vantagens com a estabilidade térmica do vidro aluminossilicato, tornou esse vidro atraente para aplicações e estudos futuros (Dejneka, 1998).

Figura 6 - Micrografia TEM da amostra tratada termicamente promovendo o crescimento de pequenos cristais de  $\text{LaF}_3$  no vidro



Fonte: Dejneka (1998, p. 151).

O lantânio (La) é um elemento pertencente ao grupo dos lantanídeos, possui ponto de fusão a  $920^\circ\text{C}$  e normalmente, em sua forma metálica, não possui aplicação comercial. No entanto, suas ligas têm variedade de uso, sendo aplicadas em baterias ou em recipientes de armazenamento de gases. Como óxido, é utilizado para a fabricação de vidros ópticos especiais, devido às propriedades ópticas interessantes



que o composto promove ao material, porém possui ponto de fusão muito elevado ( $2.315^{\circ}\text{C}$ ) (Saetova *et al.*, 2022).

Na forma de  $\text{LaF}_3$ , também possui propriedades ópticas muito atraentes, por ser um ótimo hospedeiro de íons terras raras, como já dito anteriormente. O fluoreto de lantânio possui alto ponto de fusão ( $1493^{\circ}\text{C}$ ), baixo índice de refração e suas principais aplicações envolvem o desenvolvimento de fibra óptica, lasers e lâmpadas fluorescentes (Chembook, 2022; Miao *et al.*, 2022).

Diferentes estudos utilizaram o fluoreto de lantânio no desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas com o objetivo de obter um material para aplicações ópticas. No trabalho de Wei *et al.* (2013), por exemplo, foi desenvolvida uma vitrocerâmica oxifluoreto, co-dopada com  $\text{Tb}^{3+}$ - $\text{Yb}^{3+}$  contendo nanocristais de  $\text{LaF}_3$ . Como resultado, observou-se um material com alta transparência e maior intensidade de conversão ascendente de fótons (*up conversion*) em relação ao vidro precursor, comportamento que pode ser atribuído à incorporação de íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  em nanocristais  $\text{LaF}_3$  com baixa energia de fônon. Este resultado também demonstra experimentalmente o fluoreto de lantânio atuando como bom hospedeiro de íons terras raras.

Já Zhang *et al.* (2015) utilizou óxido de germânio, como formador, na sua composição, na proporção  $50\text{GeO}_2 - 22\text{Al}_2\text{O}_3 - 15\text{LiF} - 13\text{LaF}_3$ , dopado com  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , para amplificação óptica. A utilização do óxido de germânio na matriz vítrea, é uma alternativa à sílica por apresentar algumas vantagens como maior janela de transparência (até  $6\ \mu\text{m}$ ) e redução da energia de fônon da matriz vítrea, pelo germânio ser considerado um metal pesado (Khalid; Usman; Arshad, 2023). Além disso, possui menor ponto de fusão, viscosidade e alto índice de refração (Nascimento Guedes *et al.*, 2020; Xia *et al.*, 2019). Após tratamento térmico para desvitrificação controlada do material, foi obtida uma vitrocerâmica transparente com nanocristais de  $\text{LaF}_3$  entre 5 e 15 nm e a dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  permitiu emissão na faixa de 600–850 nm sob excitação de 468 e 688 nm.

Seguindo a mesma linha de Zhang *et al.* (2015), Zhao *et al.* (2019) desenvolveu vidros germanatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  com composição nominal de  $58\text{GeO}_2 - 8\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{Na}_2\text{O} - 10\text{LiF} - (14-x)\text{LaF}_3 - x\text{EuF}_3$  para cintiladores de detecção de raios-X. O cintilador é basicamente um detector de radiação que funciona a partir da emissão de fótons proporcional a energia da radiação incidida. São aplicados principalmente em física de alta energia, detecção de radiação nuclear, imagens médicas e outros

campos de detecção de raios-X. Como resultado, foi obtida uma vitrocerâmica transparente com cristais de  $\text{LaF}_3$  hexagonais precipitados na matriz vítrea após tratamento térmico. Os espectros de emissão comprovaram a incorporação do  $\text{Eu}^{3+}$  nos nanocristais e a intensidade de emissão aumentou após a cristalização controlada. Esses e outros resultados obtidos demonstraram que esse material cintilante é promissor para detecção de raios-X.

Com o objetivo de aumentar a eficiência de células solares baseadas em silício, Ding *et al.* (2020) desenvolveu vitrocerâmicas no sistema  $\text{GeO}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{LaF}_3$  dopadas com  $\text{PrF}_3$  e  $\text{YbF}_3$ , para utilização como conversor espectral de energia nas células. Nesse sentido, pelo fato de os vidros silicatos possuírem sua maior banda de absorção apenas em parte do espectro solar, os comprimentos de onda de maior energia emitidos pelo sol deixam de ser utilizados de maneira eficiente. Com um conversor espectral de energia proposto pelo autor, os fótons que não podem ser absorvidos são convertidos a partir dos processos de *up conversion* (UC) e *down conversion* (DC), para posterior absorção pela célula fotovoltaica. Para obtenção das vitrocerâmicas, foi incorporado 65% de  $\text{GeO}_2$  e 10% de  $\text{LaF}_3$ , compostos também escolhidos por apresentarem as vantagens de energia de fônon relativamente menor, maior durabilidade química, resistência mecânica e facilidade deste fluoreto em hospedar os dopantes.

A incorporação do  $\text{LaF}_3$  nos trabalhos citados anteriormente foi realizada diretamente na composição inicial, porém Xia *et al.* (2019) propôs uma nova metodologia. Os autores utilizaram na composição o óxido de lantânio e uma fonte de fluoreto, no caso, o fluoreto de chumbo. Após todo o processo de produção do vidro pelo método convencional de fusão-resfriamento e posterior recozimento, o vidro foi submetido ao tratamento térmico de cristalização e nessa etapa houve a formação dos nanocristais de  $\text{LaF}_3$ . Não foi encontrado na literatura estudos que utilizassem outro tipo de fluoreto ao invés do fluoreto de chumbo na composição inicial. Essa metodologia pode ser interessante visto que o fluoreto de lantânio é um material de alto custo.

Exceto no trabalho de Zhang *et al.* (2015), todos os outros autores relataram a influência do tempo e da temperatura de tratamento térmico na cristalização do material. Foi notado que as vitrocerâmicas que receberam o tratamento em temperaturas maiores apresentaram DRX com picos mais intensos, indicando maior cristalinidade do material. O mesmo comportamento é visto quando o tempo de

tratamento também é maior. Isso quer dizer que o aumento da temperatura e do tempo no processo de desvitrificação corresponde a um crescimento gradual dos nanocristais. O tamanho do nanocristal de  $\text{LaF}_3$  em todos os trabalhos citados variou de 5nm (ZHANG *et al.*, 2015) a 100nm (Xia *et al.*, 2019).

Outro resultado interessante foi observado no trabalho de Ding *et al.* (2020), que demonstrou que o aumento da temperatura e o aumento do tempo no tratamento de desvitrificação geram resultados semelhantes. Foi demonstrado por ele que a amostra que permaneceu durante 10h a  $700^\circ\text{C}$  apresentou o difratograma de raios-X equivalente a amostra que permaneceu durante 1h a  $730^\circ\text{C}$ .

Alguns estudos fizeram o uso de metais alcalinos na composição vítrea com o objetivo principal de reduzir a temperatura de fusão e aumentar a temperatura de transição vítrea (Kumar *et al.*, 2022; Marcondes *et al.*, 2019). Nascimento Guedes *et al.* (2020), desenvolveram um estudo para verificar a influência de diferentes metais alcalinos como modificadores na rede vítrea em vidros germanatos. O sódio, potássio e rubídio, apresentaram resultados mais interessantes para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes, pois garantiram a nucleação de apenas uma fase cristalina, garantindo a alta transmitância. Ademais, também foi observado maior estabilidade térmica, quantificada a partir da diferença entre as temperaturas de início de cristalização e vítrea, nos vidros com potássio e rubídio.

Kumar *et al.* (2022), acrescentou ainda, que o óxido de potássio, quando incorporado na rede vítrea, remove as bolhas de ar do material, aumenta a estabilidade da rede e a resistência à umidade e reduz o coeficiente de expansão térmica. Por todas as vantagens citadas, acredita-se que a adição do  $\text{K}_2\text{O}$  no sistema apresentado ( $\text{GeO}_2 - \text{LaF}_3$ ) pode trazer resultados positivos.

### 3.3. VITROCERÂMICAS

As vitrocerâmicas podem ser definidas como materiais inorgânicos formados a partir da cristalização controlada e parcial do vidro (Beall; Duke, 1983). Esse termo foi introduzido por Stanley D. Stookey na década de 50, quando acidentalmente cristalizou uma amostra vítrea fotossensível de maneira descontrolada ao realizar um tratamento térmico (Stookey, 1958). Ao observar esse processo e a alteração de algumas propriedades, Stookey estudou para controlar a formação das fases cristalinas contidas em um vidro residual, surgindo assim sua primeira patente. Dessa

forma, como a própria nomenclatura sugere, os materiais vitrocerâmicos são formados simultaneamente por uma fase amorfa e pelo menos uma fase cristalina formada a partir do crescimento de pequenos cristais (Deubener *et al.*, 2018).

Apesar de não ser o único, o processo de cristalização mais convencional para obtenção desse tipo de material, consiste em submeter a amostra vítrea a tratamentos térmicos controlados na temperatura correspondente à formação da fase cristalina desejada (Matos, 2012). Esse processo pode ser dividido em três etapas. A primeira consiste na obtenção do vidro, como por exemplo pelo método fusão-resfriamento, podendo conter um ou mais agentes de nucleação. Posteriormente, ele pode ser moldado a quente de acordo com a necessidade da aplicação final, sendo essa a segunda etapa. Por fim, já com a peça moldada, ela deve ser submetida ao tratamento térmico com tempo e temperatura controlados, determinado com base na microestrutura cristalina desejada (Deubener *et al.*, 2018).

Partindo do vidro, o processo de cristalização ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento. A nucleação consiste na formação de pequenos núcleos no material que posteriormente darão origem aos cristais na etapa de crescimento a partir do tratamento térmico. A depender da origem dos pontos de nucleação, esse processo pode ser caracterizado como superficial ou volumétrico (Acácio, 2006).

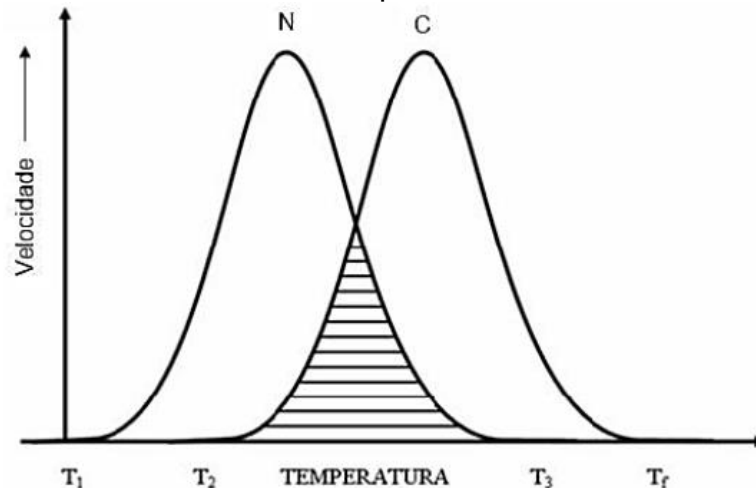
Na nucleação superficial, sempre heterogênea, os núcleos são formados na superfície com direção ao volume do material, devido a presença de trincas e defeitos que atuam como sítios preferenciais para a formação dos embriões. Na volumétrica a nucleação ocorre no volume do vidro e, quando homogênea, com a mesma probabilidade em qualquer zona do material. Na nucleação volumétrica heterogênea, a formação dos núcleos ocorre preferencialmente em locais com partículas de impureza ou defeitos, porém ainda no volume do material vítreo (Fokin *et al.*, 2006). A maior facilidade de obtenção de vitrocerâmicas pelo processo de nucleação heterogênea é justificada por essa diferença, pois a maioria dos materiais apresenta algum tipo de defeito ou impureza.

Para assegurar uma boa preparação da vitrocerâmica, Strnad (1986) afirma que deve existir um número suficientemente grande de núcleos na matriz a partir dos quais possa crescer a fase cristalina desejada. A quantidade de núcleos produzidos em volume num determinado tempo é chamada de Taxa de Nucleação (N) e a taxa com que esses núcleos crescem no material de Taxa de Crescimento (C). Apesar de possuírem taxas diferentes, essas etapas podem ocorrer simultaneamente, levando a

obtenção da vitrocerâmica em apenas um passo. Isso vai depender da dimensão dessas taxas e da faixa de temperatura na qual elas ocorrem, determinando a possibilidade de obtenção de uma vitrocerâmica por esse método, além do tamanho e quantidade dos cristais (Matos, 2012).

Com base na Figura 7 e partindo da  $T_f$ , que é a temperatura de fusão do vidro, quando resfriado rapidamente até a  $T_2$  é provável que ocorra o crescimento dos grãos. Porém, a formação dos núcleos ocorre entre  $T_1$  e  $T_3$ , condição necessária para que os cristais cresçam. Sendo assim, na região de sobreposição das duas curvas ( $T_2$  a  $T_3$ ) ocorre a nucleação e crescimento e é a região crítica para que ocorra a cristalização. Se essa região for pequena, é provável que não ocorra cristalização e o sistema permanecerá vítreo. Por outro lado, se essa região for razoavelmente grande, assim como as taxas  $N$  e  $C$ , é esperado que haja cristalização completa do material. Se a Taxa  $N$  for pequena e a  $C$  grande, ocorrerá a formação de poucos cristais de tamanho considerável. E finalmente, no melhor cenário, se a Taxa  $N$  for grande e a  $C$  pequena, haverá a formação de muitos núcleos, que crescerão pouco, obtendo assim pequenos cristais na matriz vítrea (Acácio, 2006).

Figura 7 - Variação da Taxa de Nucleação ( $N$ ) e Taxa de Crescimento ( $C$ ) em função da temperatura



Fonte: Acácio (2006, p. 25).

No método de obtenção da vitrocerâmica em duas etapas, a cristalização pode ser totalmente controlada se a diferença entre  $T_3$  e  $T_2$  for muito pequena ou negativa, assim as curvas da Taxa de Nucleação e de Crescimento estarão separadas e a zona sobreposta será muito pequena ou não existirá. Assim, é possível realizar um primeiro

tratamento térmico em um patamar de temperatura entre  $T_1$  e  $T_2$  para formação dos núcleos e posteriormente outro tratamento térmico em uma temperatura entre  $T_3$  e  $T_f$  para crescimento e formação dos cristais conforme tamanho desejado (Matos, 2012).

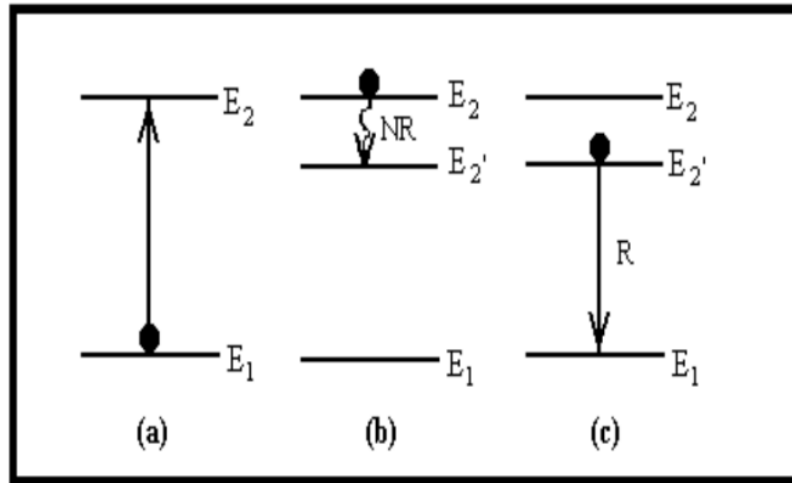
A presença de cristais na matriz vítrea proporciona novas propriedades que são interessantes para diversas aplicações, como em dispositivos de fibra óptica, lasers, materiais dentários e bioativos (Alekseeva *et al.*, 2010). As vitrocerâmicas tendem a apresentar maior resistência mecânica, maior dureza, evitando o aparecimento de defeitos durante seu uso, e maior resistência ao choque térmico, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica. Essas características permitem a obtenção de um material mais durável e versátil em relação ao vidro, sendo possível até em alguns casos manter a sua transparência (Dabnun, 2004; Lo, 2015).

### 3.4. LUMINESCÊNCIA E ÍONS TERRAS-RARAS

O fenômeno de luminescência consiste na emissão de radiação eletromagnética pelo material quando submetido a uma fonte de energia, podendo ser térmica (termoluminescência), mecânica (triboluminescência), química (quimioluminescência), elétrica (eletroluminescência), por ultrassom (sonoluminescência) ou por radiação eletromagnética (fotoluminescência). A radiação emitida é normalmente na região do visível, porém é possível emissão em outras regiões do espectro como no ultravioleta e no infravermelho.

Nesse fenômeno, a energia incidida no material é absorvida por um íon, denominado íon ativador (estranho à matriz), e essa energia absorvida faz com que ele passe do nível fundamental ( $E_1$ ) a um nível excitado ( $E_2$ ). O decaimento do íon novamente para o estado fundamental faz com que a energia seja dissipada em forma de luz. Esse processo de emissão por luminescência é denominado decaimento radiativo (R). Em alguns casos, antes de retornar ao estado fundamental, o íon decai para um nível intermediário ( $E_2'$ ), dissipando a energia em forma de calor, sendo um decaimento não radiativo (NR), o que prejudica a eficiência de emissão. A Figura 8 apresenta um esquema simplificado do processo descrito.

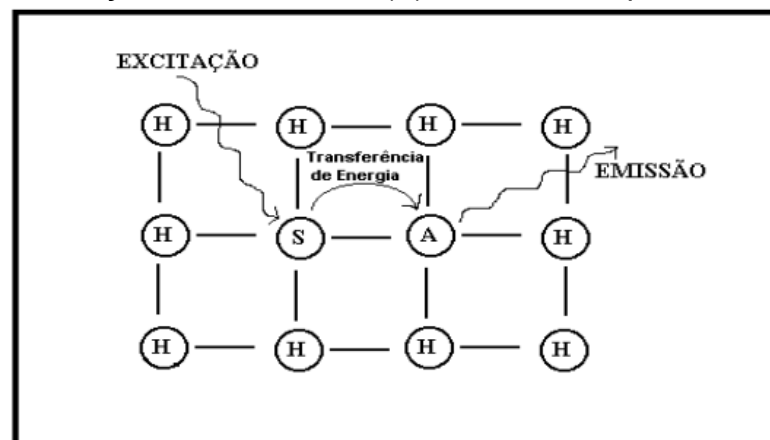
Figura 8 - Mecanismos de processos luminescentes possíveis para um íon: a) excitação; b) decaimento não radiativo e c) decaimento radiativo



Fonte: Cassanjes (2003, p. 26).

Além do mecanismo citado, o processo de luminescência pode ocorrer também a partir da absorção da energia de excitação por um íon S, denominado sensibilizador, que transfere a energia para o íon ativador (A), que então luminesce, como representado na Figura 9 (Cassanjes, 2003). Para que essa transferência de energia ocorra é necessário que as distâncias entre os estados fundamental e excitado de ambos sejam iguais ou muito próximas e que haja interação entre elas (Cunha, 2018).

Figura 9 - Representação do processo luminescente do sensibilizador (S) e sua relação com o ativador (A) na matriz hospedeira.



Fonte: Cassanjes (2003, p. 26).

A eficiência da luminescência, ou seja, a intensidade da luz emitida, está diretamente relacionada à concentração dos íons ativadores na matriz hospedeira. Isso porque, se a distância entre centros luminescentes for suficientemente curta, pode ocorrer transferência de energia (TE) entre eles. Se a energia, nesse processo de migração, passa por um sítio onde ela possa ser dissipada, a eficiência da emissão é reduzida. Esse fenômeno é denominado de supressão por concentração e pode ser evitado utilizando baixas concentrações de íons ativadores, sem exceder a concentração crítica (Cassanjes, 2003; Cunha, 2018).

Os elementos terras-raras (TR) são amplamente utilizados como dopantes em vidros e vitrocerâmicas devido às propriedades luminescentes que eles fornecem ao material quando incorporado em pequenas quantidades na matriz hospedeira. Esses elementos fazem parte do grupo III da Tabela Periódica, referindo aos que possuem números atômicos de 57 a 71, do lantânio ao lutécio, além do escândio ( $Z = 21$ ) e do ítrio ( $Z = 39$ ).

Normalmente, o estado de oxidação dos íons terras-raras é três (3+) e nesses casos apresentam a configuração eletrônica do xenônio,  $[\text{Xe}]4f^n$ , com a camada 4f parcialmente preenchida, variando de 0 a 14 o número de elétrons f ao passar do lantânio ao lutécio. Pelo fato dos orbitais 4f serem internos, são blindados pelos elétrons dos orbitais mais externos, 5s e 5p, e por isso são pouco afetados pelo campo cristalino dos ligantes, o que resulta em transições com bandas estreitas (Blasse; Grabmaier, 1994a). Essa característica que torna esses elementos tão interessantes para aplicações ópticas, pois esses permanecem praticamente constantes quando incorporados em uma matriz hospedeira.

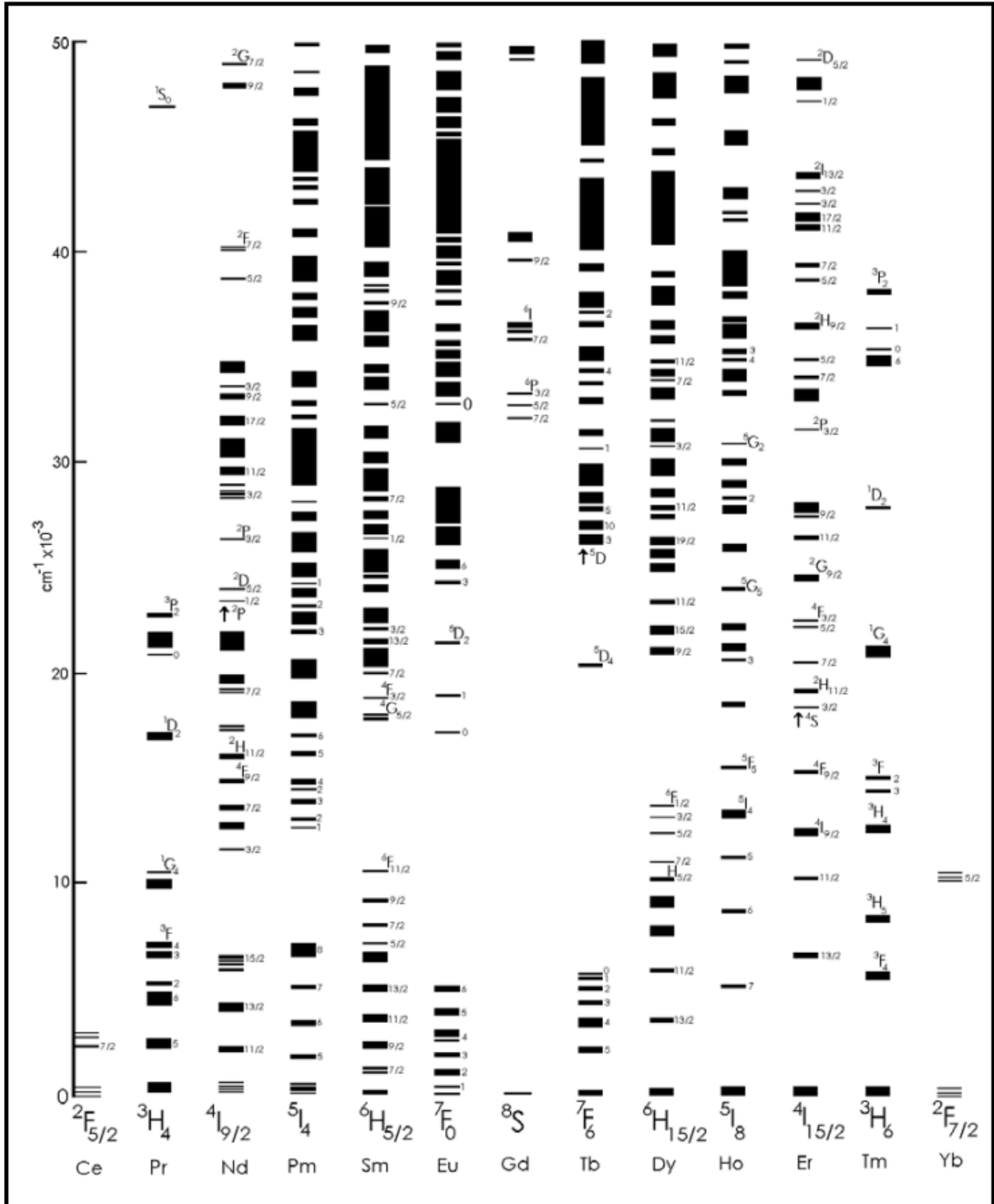
O fenômeno de luminescência nesses íons se dá pelo fato da camada 4f não estar completamente preenchida. Assim, existem níveis de energia não preenchidos que podem ser ocupados pelos elétrons excitados, que ao decaírem, luminescem. Por isso, para que os íons terras-raras (3+) apresentem esse fenômeno, é necessário que haja elétrons na camada 4f e que ela não esteja completamente preenchida. O lantânio é um exemplo de um terra-rara que não apresenta luminescência, pelo fato de não possuir elétrons f no seu estado fundamental (Burtan *et al.*, 2011).

Em termos espectroscópicos, os níveis de energia são descritos pelos símbolos  $^{2S+1}L_J$ , no qual L representa o número quântico de momento angular total da camada 4f (S, P, D, F, G), S momento spin total e J momento angular total ( $J = L + S$ ). As interações elétron-núcleo, elétron-elétron e spin-órbita descrevem os níveis de



energia de um íon TR. A interação elétron-elétron quebra a degenerescência dos microestados em termos  $2^{S+1}L$  e o acoplamento spin-órbita desdobra os níveis  $2^{S+1}L$  em  $J$  subníveis. A Figura 10 demonstra os níveis de energia da configuração  $4f^n$  dos íons trivalentes.

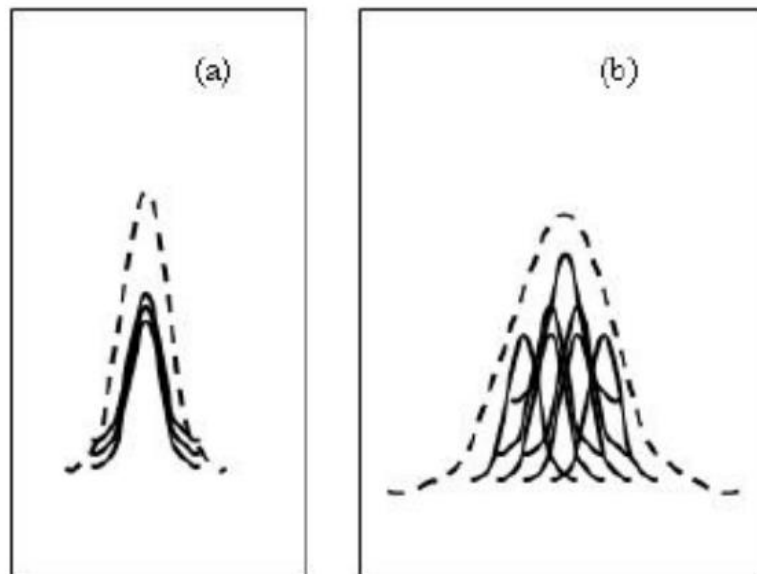
Figura 10 - Diagrama dos níveis de energia para os íons lantanídeos trivalentes



Fonte: Blasse e Grabmaier (1994, p. 26).

Os comportamentos dos íons  $TR^{3+}$  variam ao serem incorporados em vidros e cristais. Em cristais, os espectros costumam exibir uma estrutura mais detalhada e menos difusa em comparação com os vidros. Nos vidros, observa-se um alargamento não uniforme, onde cada íon responde de maneira única à influência do ambiente circundante. Essas respostas individuais, quando somadas, resultam na ampliação da largura da linha e estão representadas na Figura 11.

Figura 11 - Pico de intensidade de luminescência para um conjunto de íons: (a) numa rede cristalina (largura de linha homogênea) e (b) numa rede vítrea (largura de linha não homogênea devido a soma dos diferentes sítios)



Fonte: Amaral (2010).

## 4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1. ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é um termo geral que engloba diversas técnicas de caracterização de materiais, que buscam obter determinadas propriedades físicas e químicas mediante a alteração controlada de temperatura. De acordo com a definição da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC), de 2014, a análise térmica é o estudo da relação entre a propriedade de uma amostra e sua temperatura conforme a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada (Lever *et al.*, 2014).

As técnicas disponíveis variam de acordo com a propriedade física analisada, sendo que as mais utilizadas e as informações obtidas em cada uma estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades físicas, informações obtidas e unidade das principais técnicas de análise térmica.

Propriedades físicas	Tipos de informações obtidas	Técnicas de Medição	Unidades
Caloria	Temperaturas características (vítreas, cristalização, fusão, ebulição), capacidade calorífica, estabilidade térmica, etc.	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	mW(=J/s)
Temperatura	Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea, oxidação, decomposição, etc.	Análise Térmica Diferencial - DTA	$\mu$ V
Massa	Desidratação, Oxidação, Pirólise, Evaporação, Sublimação, etc.	Análise termogravimétrica - TGA	mg
Dimensão	Expansão Térmica, Encolhimento Térmico, Temperatura de Transição Vítrea, Temperatura de Amolecimento, etc.	Análise Termomecânica - TMA	$\mu$ m

Fonte: Adaptado de Shimadzu (2022).

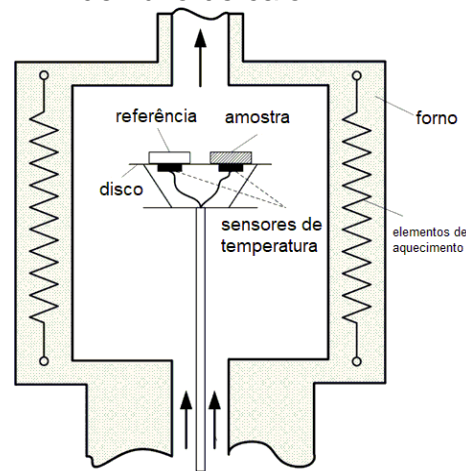
Dentre as análises citadas, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) possuem o mesmo princípio de funcionamento, sendo que a variação física ou química da amostra em relação à temperatura é obtida a partir da diferença de temperatura no DTA e de calor no DSC. Como resultado, a análise DTA é qualitativa e a DSC quantitativa.

Em se tratando de vidros, a análise DSC é a mais utilizada por apresentar alta sensibilidade a pequenas variações de energia, causadas por transições de fase e mudanças estruturais no vidro durante o aquecimento, resfriamento ou isotermas nas temperaturas de transição (Zheng *et al.*, 2019). A partir da identificação das mudanças de energia é possível medir quantitativamente as transições e em quais temperaturas ocorreram. Além disso, a facilidade de preparo das amostras é outra vantagem que torna essa técnica muito atraente (Gabbott, 2008).

Basicamente, essa análise funciona a partir da medida da energia (calor) absorvida ou liberada pela amostra quando ela é submetida a um caminho de temperatura específico. Cada reação química e transição física, possui uma resposta associada, seja ela geração (reação exotérmica) ou consumo (reação endotérmica) de calor. Essas reações geram um fluxo de calor que é detectado pelo equipamento a partir da diferença entre o fluxo gerado em uma amostra de referência (Zheng *et al.*, 2019).

A Figura 12 apresenta esquematicamente o funcionamento de um equipamento de DSC. A amostra é colocada em um cadinho, normalmente de platina, que é posicionado no disco simetricamente ao centro junto com outro cadinho vazio (referência), dentro do forno. A referência não possui eventos significativos, comportando-se sempre igual. Quando o forno é aquecido, o calor flui pelos cadinhos, sendo que, se não houver nenhum evento termodinâmico, o calor que flui para o cadinho de referência será o mesmo. Por outro lado, se ocorrer alguma transição de fase na amostra, um sinal diferencial é gerado, pois o mesmo não ocorreu com a referência, mudando assim a linha de base.

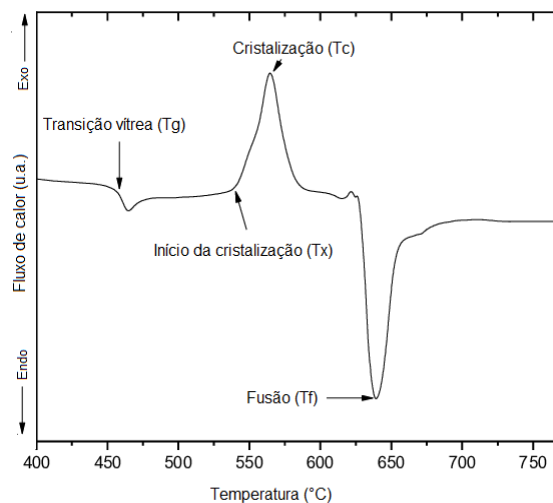
Figura 12 - Representação gráfica do funcionamento da célula de medição de DSC de fluxo de calor



Fonte: Zheng *et al.* (2019, p. 7851).

A partir dos dados fornecidos pelo equipamento é possível plotar uma curva, sendo que cada evento térmico corresponderá a uma mudança na linha de base. Reações endotérmicas são representadas por um vale na curva e reações exotérmicas por um pico, nas temperaturas correspondentes a esses eventos. Os eventos termodinâmicos típicos dos materiais vítreos que podem ser observados na curva de DSC são: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ). Os mesmos estão representados na Figura 13.

Figura 13 - Exemplo de uma curva de DSC característica de materiais vítreos



Fonte: Adaptado de Musgraves, Danto e Richardson (2013, p. 2).

A transição vítrea ( $T_g$ ) é o primeiro fenômeno que surge em uma curva típica de DSC de um vidro. Como já dito anteriormente, essa temperatura é característica deste tipo de material e é atribuída a uma região acima da qual materiais amorfos (não cristalinos) são fluidos e abaixo são imóveis e rígidos, simplesmente “congelados” em um estado não cristalino desordenado, o vidro (Gabbott, 2008). Por representar essa transição entre dois estados, o sólido e o líquido, a  $T_g$  ocorre como um declínio na linha de base, pois necessita de uma energia mínima para passar de um estado para outro. Esse declínio é reflexo da mudança da capacidade calorífica do material que se difere nos estados líquido e sólido.

Após a transição vítrea, observa-se na Figura 13 o surgimento de um evento exotérmico, representado por um pico na linha de base. O ponto máximo deste pico corresponde à temperatura máxima de cristalização ( $T_c$ ) do material e alguns casos podem apresentar mais que uma temperatura, por ser possível a cristalização de mais de uma fase. A temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) é a temperatura na qual se inicia o processo de cristalização, e a partir da diferença entre esta temperatura e a temperatura de transição vítrea ( $T_x - T_g$ ), obtém-se a estabilidade térmica do material em relação a cristalização.

Por fim, o último evento observado, é a temperatura de fusão ( $T_f$ ) e por ser um fenômeno endotérmico, é representado por um vale e corresponde a fusão das fases presentes no material. As temperaturas de processamento do material são baseadas no resultado de DSC obtido. Para a fusão do vidro é utilizada como referência a  $T_f$ , a temperatura de recozimento normalmente é considerada 20°C abaixo da  $T_g$ , a depender da composição, e para provocar a cristalização do vidro, é necessário fazer o tratamento térmico na temperatura referente a fase cristalina desejada.

#### **4.1.1. Caracterização por DSC das amostras**

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 *bulk* (monólitos) de aproximadamente 50mg, quanto em pó, sem superar 60 mg, com o objetivo de identificar o mecanismo preferencial de cristalização do sistema. As amostras foram colocadas em cadinhos de Pt/Rh tampados, em atmosfera de nitrogênio, com um fluxo de gás de  $N_2$  de 100mL/min e proteção de

20mL/min. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min de 200 a 900°C. Nas amostras 15K35La e 15K40La foram realizadas, além do DSC com a taxa de 10°C/min, uma análise com a taxa de aquecimento de 5°C/min, com o objetivo de identificar eventos de cristalização sobrepostos.

A análise térmica de DSC nas amostras sintetizadas possibilita a obtenção das temperaturas características dos vidros e realização do recozimento e do tratamento térmico (TT) de cristalização. O recozimento foi realizado em todas as amostras a 20°C abaixo da temperatura de transição vítrea colocando o vidro no forno em temperatura ambiente e aquecendo gradualmente a uma taxa de 10°C/min, até alcançar a temperatura determinada. As amostras permaneceram durante 4 horas sob tratamento e só foram retiradas depois de resfriadas na mesma taxa (10°C/min) até a temperatura ambiente. Este processo é realizado com o objetivo de aliviar as tensões internas resultantes do resfriamento rápido, tornando o vidro mais resistente mecanicamente e foi realizado em todas as sínteses.

A partir das temperaturas de cristalização obtidas a partir do DSC, foi realizado o tratamento térmico de cristalização nas amostras que apresentaram resultados mais promissores para obtenção de vitrocerâmicas. Nos casos das amostras que apresentaram dois picos, a temperatura escolhida foi referente ao primeiro, com o objetivo de cristalizar apenas uma fase. O tempo de tratamento foi determinado a partir da análise visual da amostra, que ao notar início da perda de transparência, interrompeu-se o tratamento. O objetivo principal desta etapa ainda em andamento é identificar as fases que são precipitadas nos vidros produzidos.

## 4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 por Wilhelm Conrad Roentgen e permitiu avanços em diversas áreas como, por exemplo, na de caracterização de materiais. Eles consistem em uma onda eletromagnética de alta energia (100 eV até 100 keV) com comprimento de onda variando de  $10^{-3}$  nm a 10 nm, equivalente à distância dos planos atômicos na rede cristalina (Epp, 2016).

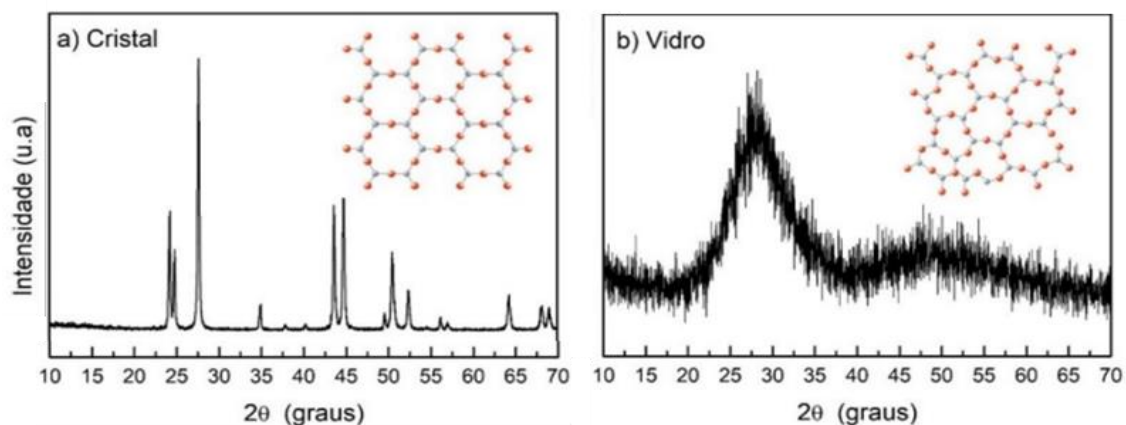
Devido a essa equivalência, as substâncias cristalinas atuam como redes de difração dos raios-X de comprimento de onda semelhantes, sendo uma técnica muito comum para estudo de estruturas cristalinas e espaçamento atômico. Como cada composto possui um conjunto de espaçamentos exclusivos, a partir do difratograma

obtido, é possível identificá-los comparando com difratogramas padrões de referência (Bunaciu; Udriștioiu; Aboul-Enein, 2015).

Esse fenômeno foi documentado pela primeira vez por Friedrich e Knipping (1912) e a sua interpretação geométrica dada no ano seguinte por W.L. Bragg (Bragg, 1913). Seu princípio é baseado na difração da onda eletromagnética a partir da sua interação com o material, que ao incidir sobre ele, é parcialmente espalhada pelos átomos da superfície. A parte do raio-X que não é espalhada, basicamente passa para a próxima camada de átomos, onde novamente tem uma parte espalhada e o restante, segue para a próxima camada e assim sucessivamente. Isso causa um padrão geral de interferência, podendo ser destrutiva ou construtiva. Se os feixes difratados por cada camada estiverem fora de fase, a interferência é destrutiva e nenhum pico é observado no difratograma gerado. Por outro lado, se os feixes difratados estiverem em fase, a intensidade da onda aumenta, pois, a interferência é construtiva, comportamento demonstrado por um pico (Chauhan, 2014).

Dessa forma, o difratograma obtido é um retrato da cristalinidade do material, pois apenas estruturas organizadas e com periodicidade atômica geram interferência construtiva (Figura 14a). No caso de materiais não cristalinos, como os vidros, o espectro não possui picos devido a sua estrutura desorganizada, onde os raios são difratados fora de fase, apresentando interferência destrutiva (Figura 14b).

Figura 14 - Exemplo de um padrão de DRX para um a) cristal e b) vidro e as suas representações de organização atômica



Fonte: Adaptado de Mendoza (2021, p. 50).

Para que haja interferência construtiva a lei de Bragg deve ser atendida. A lei relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética com o ângulo de difração e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina (Epp, 2016). A Figura

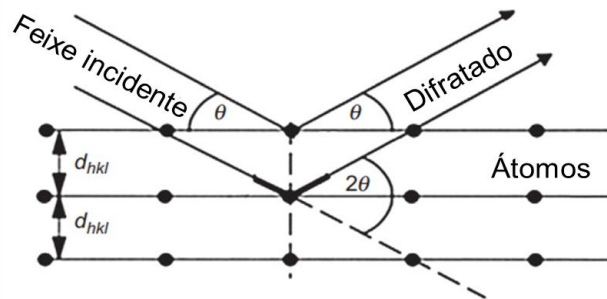


15 fornece os detalhes sobre a condição geométrica para a determinação da lei de Bragg, dada pela Equação 2.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (2)$$

Na qual,  $n$  é a ordem da difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente em nm,  $d_{hkl}$  o espaçamento da rede em nm e  $\theta$  o ângulo do feixe difratado em graus.

Figura 15 - Condição geométrica dada por Bragg para difração nos planos da rede cristalina



Fonte: Adaptado de Spieb *et al.* (2009).

Os difratômetros de raios-X são compostos basicamente por três elementos: um tubo de raios-X, um porta-amostras e um detector de raios-X (James R. Connolly, 2007). Os raios-X gerados pelo tubo são filtrados, para produzir radiação monocromática, colimados e direcionados para a amostra, que para os vidros, são normalmente na forma de pó. Ao atingir as camadas atômicas, se houver interferência construtiva, os raios difratados são detectados. A varredura é realizada em uma faixa de ângulos  $2\theta$ , assim todas as possíveis direções de difração da rede devem ser alcançadas (Bunaciu; Udriștioiu; Aboul-Enein, 2015).

Essa é uma técnica de caracterização não destrutiva e a partir dos dados fornecidos pelo equipamento é plotado um padrão de difração, como na Figura 14. Por comparação com uma base de dados, é possível identificar os compostos presentes na amostra, avaliar a pureza do material e seu caráter cristalino, além de poder calcular o tamanho médio do cristalito e identificar as fases cristalinas, quando existirem.

#### 4.2.1. Caracterização por difração de raios-X (DRX) das amostras

Para caracterizar as amostras em relação a sua estrutura, foi utilizado o DRX, que permite identificar as fases cristalinas presentes no material. Foi realizada a análise no  $\text{LaF}_3$  sintetizado e nas amostras vítreas, que foram trituradas em um almofariz de ágata para obter um pó com uma granulometria homogênea. Foi utilizado o Difratorômetro Rigaku Ultima IV, com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  de 1.5418 Å, com uma varredura contínua, fenda de 10 mm e passo de  $0,02^\circ$  em  $2\theta$  de 10 a  $70^\circ$ , com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL – Campus Santa Clara, Alfenas. Com o auxílio do software High Score Plus é possível identificar as fases cristalinas presentes pela comparação com os difratogramas armazenados no banco de dados ICSD 3.3.1.

Para estimar o tamanho médio dos cristais foi utilizada a equação de Scherrer descrita na Equação 3 considerando a média dos três picos mais intensos presentes no difratograma:

$$t = \frac{0,9L}{\Delta\beta \cos\theta} \quad (3)$$

na qual  $t$  é o diâmetro médio do cristalito,  $L$  é o comprimento de onda da radiação aplicada,  $\Delta\beta$  é a largura à meia altura e  $\theta$  é o ângulo de difração (Patterson, 1939).

#### 4.3. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

A espectroscopia pode ser definida como o estudo da interação da onda eletromagnética (luz) com a matéria. A partir dessa interação, podem ser observados quatro fenômenos principais: absorção, espalhamento, refração e/ou reflexão. Eles podem ocorrer simultaneamente e a proporção em que se apresentam, determina as características ópticas dos materiais. Por exemplo, materiais que absorvem a maior parte da luz incidida, são materiais opacos e quando a maior faixa da luz não é absorvida, espalhada, refratada e/ou refletida, ela é transmitida e o material é transparente (Akash; Rehman, 2020).

Algumas técnicas espectroscópicas são baseadas em identificar a faixa do espectro eletromagnético que o material estudado absorve a radiação incidida e a partir disso determinar suas propriedades e aplicações. No caso dos vidros, são

técnicas muito importantes, pois sua aplicabilidade é baseada na janela de transparência que ele apresenta. Cada técnica existente avaliará o comportamento do material em relação a uma faixa do espectro. A espectroscopia no UV-Visível, por exemplo, é realizada nos comprimentos de onda que abrange a faixa do ultravioleta e visível, que embora o comprimento de onda do UV varie de 100 a 380 nm, a faixa de trabalho da maioria dos espectrofotômetros varia entre 200 e 400 nm e de 400 a 800 nm, respectivamente (Rocha *et al.*, 2018). Já, a espectroscopia no infravermelho engloba comprimentos de onda mais longos do que aqueles associados à luz visível e mais curtos do que aqueles associados às microondas, que são maiores que 1 mm.

Em alguns casos, as amostras estudadas absorvem a onda eletromagnética incidida, utilizam como energia de excitação para o elétron, que quando decai para seu nível fundamental, emite luz em um comprimento de onda específico. A técnica baseada nesse princípio é a espectroscopia de emissão, que consiste em detectar a radiação emitida pelo decaimento eletrônico e a partir dessa informação obter as espécies envolvidas e os mecanismos de transferência de energia, por exemplo. Algumas técnicas são a espectroscopia de emissão atômica e a espectroscopia de fotoluminescência.

Por fim, nem todas as técnicas espectroscópicas são baseadas apenas no fenômeno de absorção da onda eletromagnética. A espectroscopia Raman por exemplo, utiliza como princípio o espalhamento de luz. Nesse caso, a onda eletromagnética incidida é espalhada em comprimentos de onda e ângulos específicos, que são detectados pelo equipamento. A dispersão da luz fornece informações sobre a estrutura molecular, por isso é uma técnica qualitativa útil para a identificação de moléculas e ligações químicas (Akash; Rehman, 2020).

A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterização óptica dos vidros desenvolvidos neste trabalho.

#### **4.3.1. Espectroscopia no UV-visível**

A espectroscopia no UV-Visível é uma técnica baseada na absorção da radiação eletromagnética nos comprimentos de onda ultravioleta ao visível. Basicamente, a amostra absorve a radiação incidida para promover um elétron do seu nível fundamental de menor energia, para um nível excitado de maior energia. Essa transição eletrônica só acontece se a energia fornecida pelo fóton incidido for

correspondente ao *gap* de energia entre os níveis fundamental e excitado. Como cada composto possui um *gap* de energia característico, a absorção será em diferentes faixas do UV ao visível para cada um deles. A quantidade de radiação absorvida pela amostra é obtida a partir da radiação inicial e a final, que passou pelo material sem sofrer nenhum fenômeno óptico (transmitida). A Lei de Lambert Beer (Equação 4, 5 e 6) correlaciona a transmitância com a absorbância. Assim, é possível obter o espectro UV-Visível, com comprimento de onda ou frequência no eixo x versus a intensidade da absorção no eixo y (Akash; Rehman, 2020; Rocha *et al.*, 2018).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

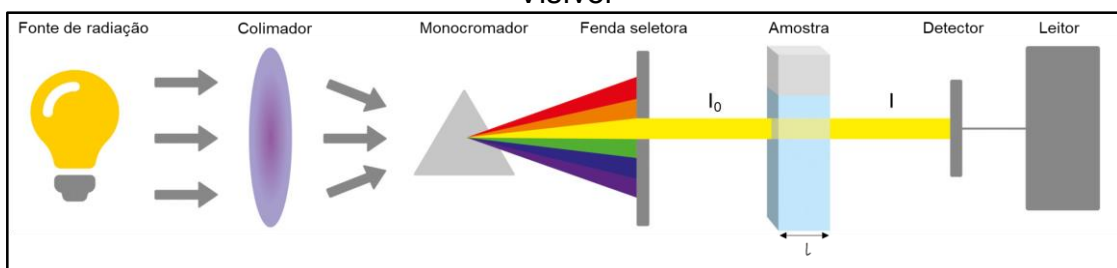
$$A = -\log T \quad (5)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (6)$$

Nas quais  $I_0$  é a intensidade do feixe inicial,  $I$  é a intensidade do feixe transmitido pela amostra,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorvidade molar ( $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $l$  o caminho óptico, demonstrado na Figura 14, e  $C$  a concentração molar da espécie analisada.

Em resumo, o equipamento possui quatro partes principais, sendo elas uma fonte de luz, um monocromador e uma fenda seletora, que atuam como um filtro para direcionar um comprimento de onda por vez, e um detector. A fonte de luz é direcionada através da amostra e o detector do lado oposto registra a luz transmitida (Rocha, 2018). A Figura 16 apresenta um esquema simplificado do funcionamento do equipamento.

Figura 16 - Esquema simplificado do funcionamento do espectrofotômetro de UV-Visível



Fonte: Adaptado de Kasvi (2018).

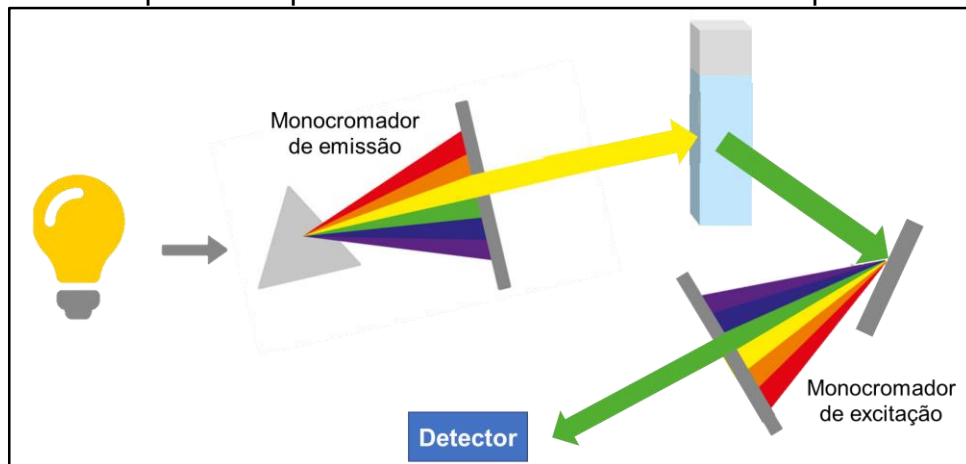
### 4.3.2. Fotoluminescência

A diferença entre a fotoluminescência e as outras técnicas baseadas no princípio de absorção de luz, é que neste caso, após utilizar a energia fornecida para promover o elétron para o nível acima, ao retornar para o nível fundamental o elétron emite radiação em um comprimento de onda específico. Esse processo é chamado de decaimento radiativo. O que ocorre nas outras técnicas é a perda dessa energia na forma de calor a partir da colisão do elétron com átomos ou moléculas vizinhas, ou seja, sofre um decaimento não radiativo. Este processo de emissão de luz a partir do fenômeno de absorção é conhecido como fotoluminescência e o material que apresenta essa propriedade como fotoluminescente (Akash; Rehman, 2020).

Dois fatores determinam se o decaimento será radiativo ou não, são eles: a energia de fônon da rede e o *gap* de energia entre o nível fundamental e o excitado. Quando a energia de fônon for maior que a energia de separação dos níveis, é mais provável que o decaimento seja radiativo. Por isso, baixas energias de vibração da rede favorecem a emissão de fóton pelo elétron ao retornar para o seu nível fundamental.

Nesta técnica, a radiação emitida pelo elétron é medida e a partir deste dado é possível obter dois espectros: o de emissão e o de excitação. Para entender melhor a diferença entre esses dois resultados que podem ser obtidos, é importante falar sobre os componentes básicos do equipamento utilizado, o espectrofluorímetro. O equipamento é basicamente composto por uma fonte luminosa policromática, um detector e dois monocromadores: monocromador de emissão e monocromador de detecção ou excitação. É possível controlar então a radiação incidida para excitar o elétron e a radiação emitida pelo elétron que será detectada. Um esquema simplificado do equipamento está apresentado na Figura 17.

Figura 17 - Esquema simplificado do funcionamento de um espectrofluorímetro



Fonte: Autora (2023).

Na espectroscopia de emissão, um comprimento de onda é selecionado no monocromador de emissão e o monocromador de detecção fará a varredura para coletar os comprimentos de onda emitidos pelo decaimento radiativo. A espectroscopia de excitação, é utilizada para observar uma determinada transição eletrônica, por isso, o monocromador de emissão permitirá a irradiação de vários comprimentos de onda e o monocromador de detecção ficará fixo, para entender qual melhor comprimento de onda para aquela excitação observada (Brand; Johnson, 2011).

Outra análise que pode ser realizada com o equipamento é a de tempo de vida radiativo ( $\tau$ ). O  $\tau$  corresponde ao tempo necessário para um elétron no estado excitado decair ao estado fundamental e pode ser determinado tanto em processos de decaimento radiativos ou não (Cassanjes, 2003). Essa análise é realizada a partir da excitação da amostra com um *laser* pulsado e a redução da intensidade da emissão é acompanhada com o passar do tempo (ms) antes que o sistema seja novamente excitado (Fragoso, 2003).

O resultado obtido nessa análise é uma curva exponencial que pode ser representada pela Equação 7, na qual o  $I$  representa a intensidade no tempo  $t$ ,  $I_0$  a intensidade no tempo  $t_0$  e  $\tau_{exp}$  é o tempo de vida para o decaimento de um elétron da população após o fim da excitação. A partir da linearização da Equação 7, obtém-se o  $-1/\tau$  como inclinação da reta da Equação 8, podendo assim determinar o tempo de vida da amostra analisada (Binnemans, 2015; Pereira, 2016).

$$I = I_0 e^{\frac{-1}{\tau_{\text{exp}}} t_0} \quad (7)$$

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} t_0 \quad (8)$$

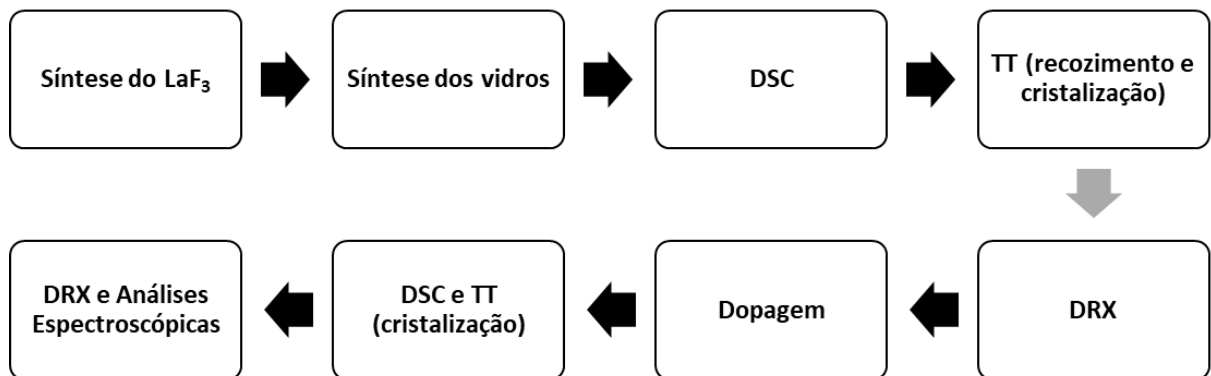
#### 4.3.2.1. Caracterização por espectroscopia de fotoluminescência das amostras

A fim de avaliar as propriedades luminescentes das amostras dopadas foi realizado o ensaio de espectroscopia de excitação e emissão. Foi utilizado o espectrômetro de fotoluminescência do laboratório de materiais fotônicos do instituto de Química da UNESP de Araraquara. O equipamento 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. ETAPAS DO TRABALHO

O trabalho seguiu as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 18 e são detalhadas nos próximos capítulos. A primeira etapa consistiu na síntese do  $\text{LaF}_3$ , um dos precursores dos vidros estudados. Posteriormente, foram sintetizadas amostras vítreas dos sistemas  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ ,  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ ,  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$  e  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ . As amostras obtidas foram analisadas termicamente por DSC e posteriormente tratadas termicamente com base nas temperaturas características obtidas para recozimento e obtenção das vitrocerâmicas. As vitrocerâmicas obtidas foram analisadas por DRX para identificar as fases cristalinas formadas. As amostras vítreas que apresentaram maior facilidade em vitrificar, transparência, homogeneidade e formação de cristais de fluoreto na matriz vítrea a partir do tratamento térmico foram dopadas e co-dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ . Essas amostras foram tratadas termicamente para obtenção das vitrocerâmicas e posteriormente foram analisadas por DRX e por fotoluminescência para avaliar as propriedades estruturais e ópticas.

Figura 18 - Fluxograma das etapas seguido para a realização do trabalho



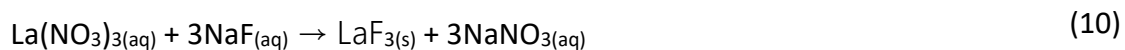
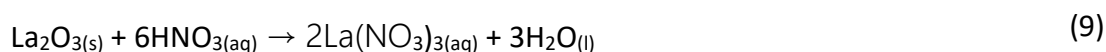
Fonte: Autora (2023).



## 6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LaF<sub>3</sub>

Nas sínteses dos vidros, um dos reagentes precursores utilizados é o LaF<sub>3</sub> e devido ao seu alto custo, optou-se por sintetizá-lo em laboratório. Para a síntese do fluoreto de lantânio foram utilizados como reagentes precursores o óxido de lantânio (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o fluoreto de sódio (NaF). A síntese foi baseada na dissociação desses reagentes em solventes compatíveis e posteriormente reação química das duas soluções com íons La<sup>+</sup> e F<sup>-</sup> para a formação do fluoreto de lantânio.

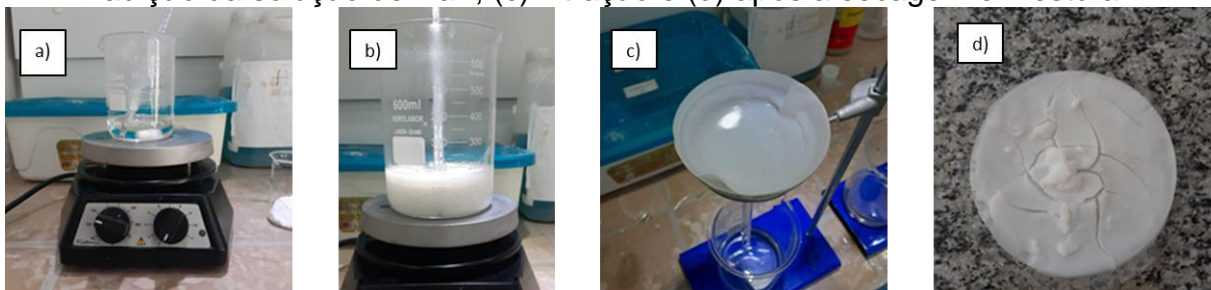
Para solubilizar o óxido de lantânio foi utilizado o ácido nítrico e para o fluoreto de sódio, água destilada. A partir disso, foram testadas duas sínteses. A síntese 1 consistiu no ajuste do pH da solução ácida de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com uma solução alcalina de NaOH, antes de adicionar a solução de NaF, com o objetivo de alcançar um pH entre 3 e 5. Porém muitas vezes, ao ultrapassar o pH desejado a partir da adição da solução de NaOH, observou-se a formação de um precipitado branco que não era desejado, que corresponde provavelmente ao hidróxido de lantânio (La(OH)<sub>3</sub>). Por isso, na síntese 2, a solução de NaF foi adicionada à solução de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sem reajustar o pH e avaliado se, mesmo em meio ácido, era possível a formação do precipitado referente ao fluoreto de lantânio. As duas diferentes sínteses realizadas foram baseadas na metodologia utilizada por Mendoza (2021) e seguiu-se as reações químicas apresentadas a seguir.



As sínteses foram realizadas na capela de exaustão e o processo simplificado pode ser visualizado na Figura 19. Primeiramente, pesou-se uma determinada quantidade de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com 99,9% de pureza, e acrescentou-se a solução de ácido nítrico (5M) sob constante agitação, à temperatura de 80°C, até observar total dissolução (Figura 19a). A quantidade pesada de óxido de lantânio dependeu da estequiometria da reação e da quantidade que desejou se obter de fluoreto de lantânio. Para ajuste do pH, foi adicionada em pequenas quantidades a solução alcalina de NaOH (1M) até atingir o pH desejado. O acompanhamento foi realizado

utilizando fitas medidoras de pH. Baseada na quantidade de  $\text{La}_2\text{O}_3$  utilizada e nas reações apresentadas anteriormente, pesou-se o NaF, com 99,0% de pureza, que foi solubilizado em água destilada. A solução de NaF foi adicionada à solução de  $\text{La}_2\text{O}_3$  formando imediatamente um precipitado, correspondente ao  $\text{LaF}_3$  (Figura 19b). Para separar o precipitado da fase líquida, foi realizada filtração simples (Figura 19c) e a parte filtrada foi colocada na estufa por 24h, a  $100^\circ\text{C}$ . O resultado final foi a obtenção de um sólido branco (Figura 19d) que foi macerado em um almofariz de ágata. A segunda síntese foi realizada da mesma maneira, excluindo a etapa de ajuste de pH.

Figura 19 - Etapas da síntese do  $\text{LaF}_3$ : (a) dissolução do  $\text{La}_2\text{O}_3$  no ácido nítrico, (b) adição da solução de NaF, (c) filtração e (d) após a secagem em estufa



Fonte: Autora (2022).

Após a secagem de 24h a  $100^\circ\text{C}$  na estufa, para verificar a necessidade de outro processo de aquecimento para eliminação de resíduos no fluoreto final, foi realizado um estudo de perda de massa frente ao aumento da temperatura. Primeiramente foi pesado um cadinho vazio e depois o mesmo cadinho com a amostra, que foi colocada no forno a  $200^\circ\text{C}$ , durante 1 hora. Passado este tempo, a amostra foi retirada e pesada novamente descontando o peso do cadinho. Após a pesagem, aumentou-se a temperatura em  $100^\circ\text{C}$  e assim foi feito até que a massa se estabilizasse, indicando a evaporação da umidade residual. A amostra permaneceu durante 1 hora em cada temperatura e a Tabela 3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3 - Resultado da análise de perda de massa do  $\text{LaF}_3$

Massa inicial (g)	Massa final (g)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo (h)	Perda de massa (%)
1,9996	1,9321	200	1	3,38
1,9321	1,9150	400	1	0,88
1,9150	1,8994	600	1	0,81

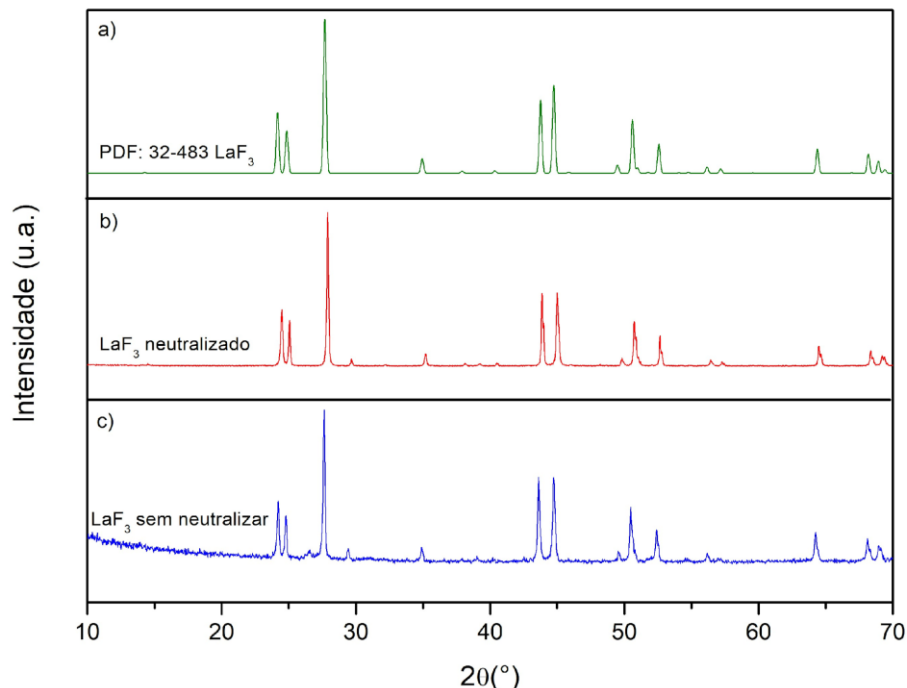
Fonte: Autora (2023).

Observou-se uma perda de massa considerável de 3,38% após o fluoreto permanecer por 1 hora a 200°C. Nas demais temperaturas não houve perda significativa de massa, entendendo assim que a maior parte da umidade é eliminada já no primeiro tratamento (200°C). Dessa forma, determinou-se que o material obtido deve permanecer durante 1h a 500°C, após as 24 horas na estufa a 100°C, para garantir a evaporação da umidade residual.

### 6.1. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DO $\text{LaF}_3$

A fim de comprovar a obtenção do  $\text{LaF}_3$  foi realizada a análise de difração de raios-X e comparado com um padrão referência da literatura. O resultado pode ser observado na Figura 20, juntamente com a ficha cristalográfica do composto (PDF: 32 - 483) e para identificação das fases foi utilizado o Software High Score Plus.

Figura 20 - Difratoformas de raio-X da a) ficha cristalográfica do  $\text{LaF}_3$ , b) do  $\text{LaF}_3$  sintetizado no laboratório com neutralização da solução ácida e c) do  $\text{LaF}_3$  sintetizado no laboratório sem a neutralização



Fonte: Autora (2023).

Observa-se no difratograma de raios-X obtido um pico por volta de  $30^\circ$  em ambos fluoretos sintetizados que não é visualizado no difratograma padrão do  $\text{LaF}_3$ . Essa fase cristalina, de acordo com o Software utilizado, foi identificada como

correspondente ao lantânio. Apesar disso, é possível observar que a maioria dos picos podem ser atribuídos ao  $\text{LaF}_3$ , conforme a ficha cristalográfica (PDF: 32 - 483).

Os difratogramas das duas amostras sintetizadas são basicamente iguais, sendo possível a obtenção do  $\text{LaF}_3$  pelos dois métodos testados. Sendo assim, pôde-se observar que a etapa de neutralização não ocasionou influência no resultado final de obtenção do fluoreto de lantânio, por esta razão optou-se a escolha da rota sem neutralização para utilização na síntese dos vidros.

## 7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

Foram estudados diferentes sistemas vítreos, tendo como agente formador o óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ), como agente intermediário o fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) ou o óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) e variou-se o agente modificador entre o óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e fluoreto de sódio ( $\text{NaF}$ ), com o objetivo de reduzir a temperatura de fusão. Os sistemas estudados foram  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ ,  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ ,  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$  e  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  sendo sintetizados com o cadinho sem e com tampa para evitar a evaporação dos fluoretos.

### 7.1. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$

Foi estudado o sistema vítreo  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  em diferentes composições, com o objetivo de introduzir alta porcentagem molar de  $\text{LaF}_3$  e obter amostras transparentes e homogêneas. Para a preparação dos vidros, foi utilizado o método convencional de fusão-resfriamento.

Na Tabela 4 estão apresentados os precursores utilizados, teor de pureza e massa molar de acordo com o fabricante e a temperatura de fusão ( $T_f$ ) de cada um deles. Foi utilizado  $\text{K}_2\text{CO}_3$  como precursor devido a característica altamente higroscópica do  $\text{K}_2\text{O}$ , que prejudicaria a produção do vidro. O  $\text{K}_2\text{CO}_3$  quando aquecido por volta de  $400^\circ\text{C}$ , sofre decomposição e libera  $\text{CO}_2$  na atmosfera, restando somente o composto desejado ( $\text{K}_2\text{O}$ ), de acordo com a reação visualizada na Equação 11 (Lehman; Gentry; Glumac, 1998).

Tabela 4 - Precursores utilizados para síntese dos vidros no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ , o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles

Precursor	Teor de pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )
Óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ )	99,9	104,59	1115,0 (Lange <i>et al.</i> , 2022)
Carbonato de Potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )	99,9	138,21	899,0 (Lehman; Gentry; Glumac, 1998)
Fluoreto de Lantânio ( $\text{LaF}_3$ )	-	195,89	1493,0 (Zhang <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autora (2023).



Foram estudadas cinco composições vítreas variando a porcentagem molar de cada componente de acordo com as propriedades apresentadas pelos vidros. A Tabela 5 apresenta as composições sintetizadas, suas respectivas nomenclaturas e condições de fusão utilizadas.

Tabela 5 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão das amostras vítreas no sistema GeO<sub>2</sub> -K<sub>2</sub>O -LaF<sub>3</sub>

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
20K30La	50GeO <sub>2</sub> - 20K <sub>2</sub> O - 30LaF <sub>3</sub>	900°C 1h + 1180°C 30 min
15K30La	55GeO <sub>2</sub> - 15K <sub>2</sub> O - 30LaF <sub>3</sub>	900°C 1h + 1180°C 30 min
15K35La	50GeO <sub>2</sub> - 15K <sub>2</sub> O - 35LaF <sub>3</sub>	900°C 1h + 1180°C 30 min
15K40La	45GeO <sub>2</sub> - 15K <sub>2</sub> O - 40LaF <sub>3</sub>	900°C 1h + 1180°C 30 min
15K40La1200	45GeO <sub>2</sub> - 15K <sub>2</sub> O - 40LaF <sub>3</sub>	900°C 1h + 1200°C 30 min

Fonte: Autora (2023).

Para a síntese, os reagentes foram pesados em uma balança analítica de acordo com a composição desejada, para obtenção de vidros com massa final entre 6 e 10g, e homogeneizados em um almofariz de ágata durante 30 minutos. Após homogeneização, a mistura foi colocada em um cadinho de platina e permaneceu no forno conforme as condições citadas na Tabela 5.

A utilização de altas temperaturas de fusão na síntese dos vidros causa perdas reais de fluoreto, por este ser, no geral, um composto muito volátil (Pawlik *et al.*, 2021). Por isso, a primeira hora de fusão foi realizada em uma temperatura menor (900°C), abaixo da temperatura de fusão do LaF<sub>3</sub> com objetivo de decompor o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> em K<sub>2</sub>O e fundir previamente os óxidos. Em seguida, elevou-se a temperatura do forno, agora para a fusão total do GeO<sub>2</sub> e LaF<sub>3</sub>, mantendo inicialmente por somente 30 minutos. Dessa forma, a chance de se obter uma composição final diferente da desejada é menor, já que o material com o fluoreto permaneceu menos tempo na temperatura maior para a sua fusão. Posteriormente, o cadinho foi retirado do forno e resfriado à temperatura ambiente, obtendo as amostras vítreas. As mesmas foram retiradas

cuidadosamente do cadinho e utilizadas para a análise de DSC. A Figura 21 mostra as etapas de preparação das amostras vítreas, os reagentes e equipamentos utilizados. Seguiu-se esse fluxograma para a síntese de todas as amostras desse trabalho.

Figura 21 - Fluxograma com fotos das diferentes etapas de preparação das amostras vítreas



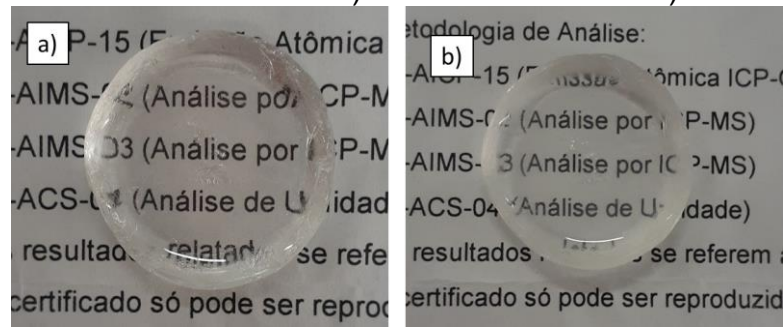
Fonte: Autora (2023).

### 7.1.1. Composição $50\text{GeO}_2\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$

A primeira composição estudada nesse sistema vítreo foi a  $50\text{GeO}_2\text{-}20\text{K}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$  e a mesma apresentou a maior quantidade de óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) em relação as demais amostras sintetizadas desse sistema. Como pode ser observado na Figura 22a, foi possível obter uma amostra vítrea visualmente homogênea e transparente.

Apesar de ter obtido uma amostra transparente, após mantê-la exposta ao ar durante uma semana, percebeu-se que houve mudança no seu aspecto visual, apresentando redução da sua transparência. Acredita-se que essa redução é devido a elevada quantidade de óxido de potássio no vidro, que é um composto altamente higroscópico, portanto pode ter absorvido a umidade do ar. A partir de um comparativo entre as Figura 22a e Figura 22b observa-se a diferença entre a amostra no dia da síntese e uma semana depois.

Figura 22 - Amostra vítrea 20K30La a) no dia da síntese e b) uma semana depois



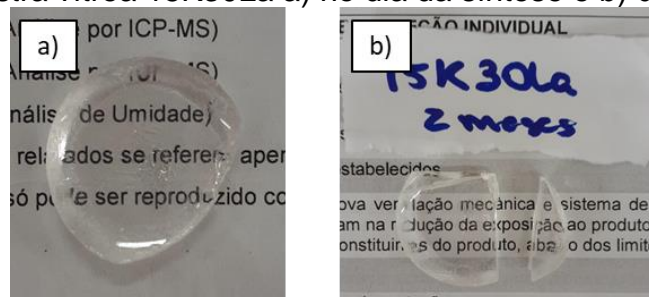
Fonte: Autora (2023)

### 7.1.2. Composição $55\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$

Acredita-se que a composição 20K30La apresentou perda na transparência devido à reação do  $\text{K}_2\text{O}$  com as moléculas de água presentes na atmosfera, por isso as próximas composições vítreas foram feitas com menor porcentagem molar desse composto. A amostra vítrea 15K30La foi sintetizada com 15%mol de  $\text{K}_2\text{O}$  e não foi alterado o a quantidade de  $\text{LaF}_3$ . O vidro obtido está apresentado na Figura 23 e pode-se observar que ele também apresenta transparência no visível e aparência homogênea.

Para verificar se houve perda da transparência com o passar do tempo, a amostra foi monitorada, sendo que uma parte da amostra permaneceu armazenada no dessecador (parte maior visualizada na Figura 23b) e a outra exposta ao ambiente (parte menor visualizada na Figura 23b). Como esperado, a amostra não apresentou mudança no aspecto visual, se mantendo estável com o passar do tempo.

Figura 23 - Amostra vítrea 15K30La a) no dia da síntese e b) dois meses depois



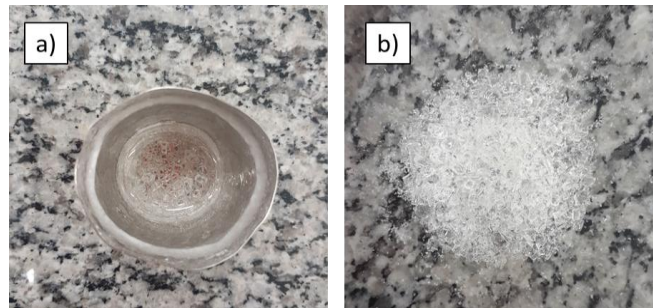
Fonte: Autora (2023)



### 7.1.3. Composição 50GeO<sub>2</sub>-15K<sub>2</sub>O-35LaF<sub>3</sub>

Com o objetivo de obter amostras com a maior quantidade de LaF<sub>3</sub>, foi adicionado mais 5%mol de LaF<sub>3</sub> na próxima composição sintetizada. Como consequência do aumento da quantidade de fluoreto, observou-se a formação de um vidro menos resistente ao choque térmico, apresentando trincas antes mesmo de tirar do cadinho (Figura 24a) e após desmoldar, se fragmentou em pedaços bem pequenos (Figura 24b).

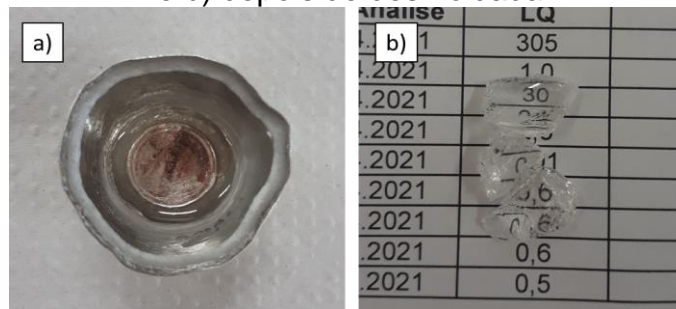
Figura 24 - Vidro 15K35La a) logo após ser retirado do forno e b) após tirar do cadinho



Fonte: Autora (2023).

A menor resistência ao choque térmico associada às tensões internas no material pode estar relacionada à menor quantidade de óxido, componente responsável por promover maior resistência ao choque térmico. Visando aliviar as tensões internas do material e contribuir para obtenção de amostras vítreas maiores para realização das caracterizações, foi feita análise de DSC desta composição para verificar a temperatura de recozimento e uma nova composição, com o dobro de massa, foi sintetizada. O aumento da massa também foi com o objetivo de obter uma amostra de tamanho maior que possibilitasse realização de uma melhor análise visual. Após a fusão e resfriamento, foi realizado o recozimento a 20°C abaixo da T<sub>g</sub> obtida a partir da análise térmica e apresentada na seção correspondente. Como resultado, obteve-se um vidro sem trincas quando vitrificado (Figura 25a), mas que também não suportou o desmolde, quebrando, nesse caso, em partes maiores (Figura 25b).

Figura 25 - Amostra 15K35La com o dobro de massa e recozida a) ainda no cadinho e b) depois de desmoldada



Fonte: Autora (2023).

Com a amostra em partes maiores, a princípio, foi corroborado a obtenção de um vidro transparente e homogêneo, como desejado. Porém, após aproximadamente um mês, o vidro apresentou um aspecto esbranquiçado, como pode ser observado na Figura 26. Essa instabilidade vítrea pode estar associada a maior quantidade de fluoreto na amostra, característica relatada em alguns trabalhos em vidros com grande quantidade de flúor (Danewalia *et al.*, 2017).

Figura 26 - Amostra 15K35La após aproximadamente um mês da síntese



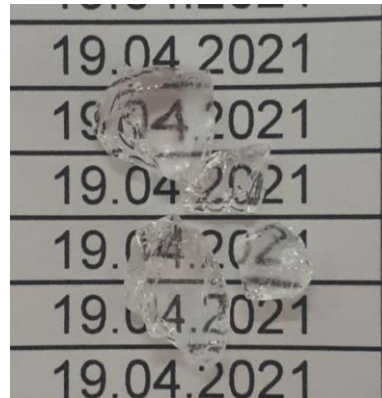
Fonte: Autora (2023).

#### 7.1.4. Composição 45GeO<sub>2</sub>-15K<sub>2</sub>O-40LaF<sub>3</sub>

Inicialmente, as amostras sintetizadas foram utilizadas apenas para análises de DSC, por isso não foi necessário obter uma amostra inteira. Dessa forma, foi sintetizado um vidro de 6g da composição com 40%mol de fluoreto de lantânio. Diferente da composição 15K35La, mesmo produzindo apenas 6g, este vidro não apresentou trincas ao vitrificar e foi possível obter partes maiores ao retirar do cadinho. Este comportamento não era esperado, pois essa composição possui menor quantidade de óxido em relação as anteriores, composto responsável por promover maior resistência ao choque térmico ao vidro. Visualmente, obteve-se uma amostra

homogênea e transparente, como pode ser observado na Figura 27. Como a composição anterior apresentou instabilidade química com o passar do tempo, imaginou-se, que pelo fato da amostra 15K40La ter ainda mais fluoreto na composição, ela também apresentaria mudanças no aspecto visual, porém isso não aconteceu. A amostra permaneceu transparente e não apresentou alterações visíveis até então.

Figura 27 - Amostra vítrea 15K40La

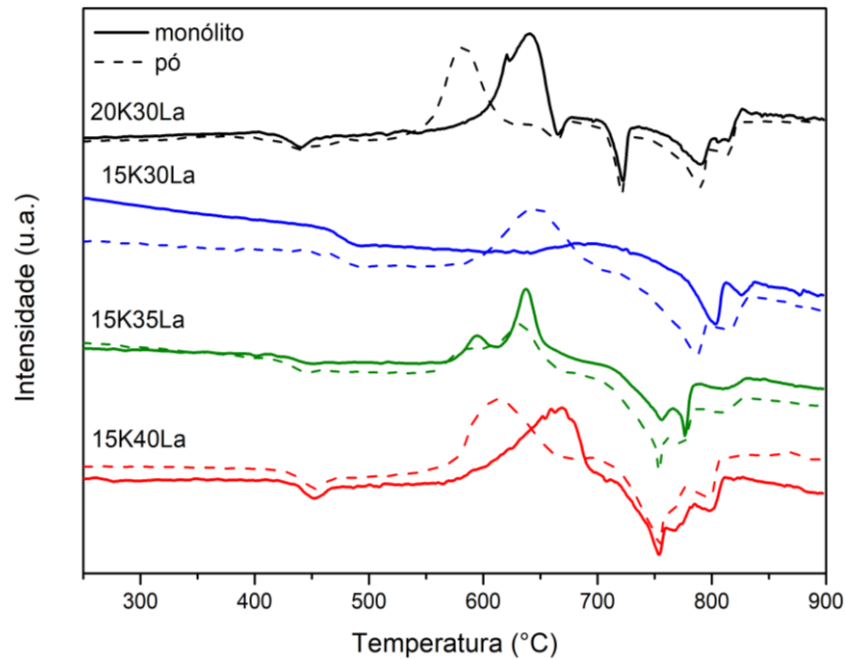


Fonte: Autora (2023).

#### 7.1.5. Análise térmica (DSC)

Após a síntese das amostras vítreas, foi obtida a curva de DSC para cada uma delas. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 28. Na Tabela 6 encontra-se as temperaturas características das amostras vítreas. A partir da obtenção das curvas de DSC buscou-se com essa análise, além de obter as temperaturas características, a estabilidade frente a cristalização e verificar qual das composições apresentou no mínimo dois picos de cristalização. Isso porque, em uma análise de DSC de um vidro, a presença de múltiplos picos de cristalização indica a existência de diferentes fases cristalinas que estão se formando no material e a existência de apenas um pico indica a cristalização das fases presentes em apenas uma faixa de temperatura. Como nesse trabalho deseja-se obter vitrocerâmicas com uma fase cristalina em específico (fluoreto) a presença de mais de uma temperatura de cristalização pode facilitar a obtenção de cristais somente dessa fase. Assim, o tratamento térmico para desvitrificação da amostra pode ser realizado na temperatura de cristalização referente a fase desejada.

Figura 28 - Resultado de DSC das amostras no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$



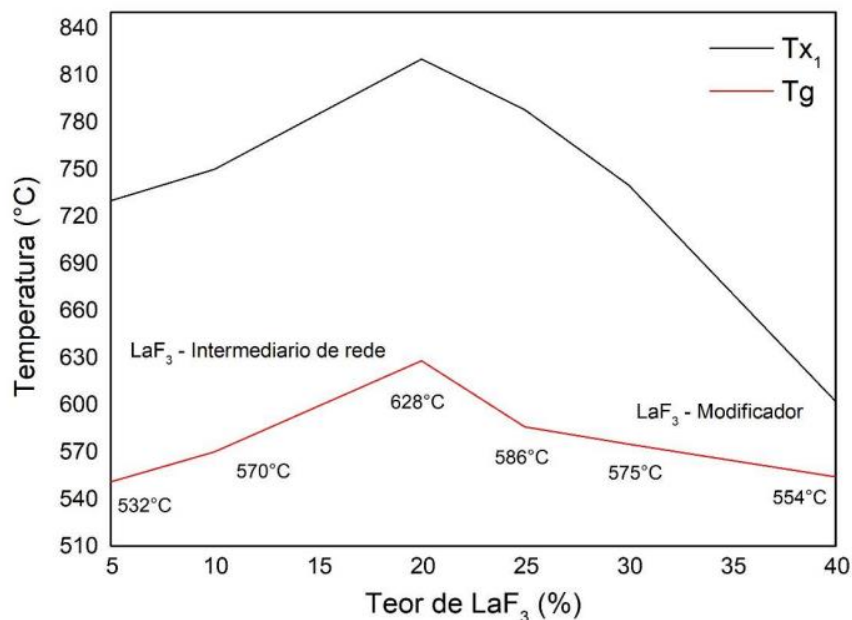
Fonte: Autora (2023).

Em todas as curvas observadas no resultado da análise térmica é possível notar uma mudança na linha de base referente à transição vítrea, evento térmico característico dos materiais vítreos. A partir das temperaturas características, observa-se que a única amostra que apresentou  $T_g$  bem acima das demais amostras, foi a 15K30La, sendo  $466^\circ\text{C}$  para a amostra em monólito. Essa amostra também foi a única que não apresentou nenhum pico de cristalização em monólito. Tendo em vista que a única diferença entre as amostras vítreas 20K30La para a 15K30La, é que a 15K30La apresenta menor porcentagem molar de óxido de potássio, o aumento da  $T_g$  era esperado, pois a adição de  $\text{K}_2\text{O}$  aos vidros tende a diminuir essa temperatura. Isso ocorre, pois, uma maior concentração desse composto leva a formação de uma estrutura vítrea mais relaxada, que é causada pela presença de mais oxigênios terminais, menor conectividade e conseqüentemente uma menor temperatura de transição vítrea é obtida (Peng; Pu; Du, 2019).

Outro fator que pode ser observado foi a falta de um padrão da temperatura de transição vítrea nas amostras em relação ao aumento da quantidade de  $\text{LaF}_3$ . Isso porque, de acordo com um estudo realizado por Mendonza (2021), o fluoreto de lantânio pode atuar aumentando ou reduzindo a  $T_g$  dependendo da sua concentração

no vidro. Pode-se observar na Figura 29, que no sistema estudado pela autora, em menores concentrações, o  $\text{LaF}_3$  atua como agente intermediário, favorecendo de alguma forma ligações cruzadas e consequentemente maior conectividade da rede e maior  $T_g$ . Por outro lado, em concentrações maiores pode atuar como modificador de rede devido a formação de mais ligações terminais Ge-F, reduzindo a conectividade e assim também a  $T_g$ . Esse comportamento se repete com a primeira temperatura de início de cristalização do vidro ( $T_{x1}$ ).

Figura 29 - Relação temperatura de transição ( $T_g$ ) e temperatura de início de cristalização ( $T_{x1}$ ) em função do teor de  $\text{LaF}_3$



Fonte: Mendonza (2021).

O resultado apresentado pela autora indica forte dependência da concentração do fluoreto e do sistema em que está inserido em relação às temperaturas características, sendo difícil identificar um padrão de comportamento em relação a quantidade de  $\text{LaF}_3$ . A Tabela 6 apresenta as temperaturas características obtidas em cada amostra.

Tabela 6 - Temperaturas características dos vidros no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  em monólito e em pó

Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{x1}-T_g$
	(°C)					
20K30La – Monólito	422	550	-	640	-	218
20K30La – Pó	424	522	-	582	-	158
15K30La – Monólito	463	-	-	-	-	-
15K30La – Pó	466	560	-	645	-	179
15K35La – Monólito	429	563	613	593	637	164
15K35La – Pó	422	557	605	583	631	161
15K40La – Monólito	437	560	-	668	-	231
15K40La – Pó	430	537	-	611	-	181

Fonte: Autora (2023).

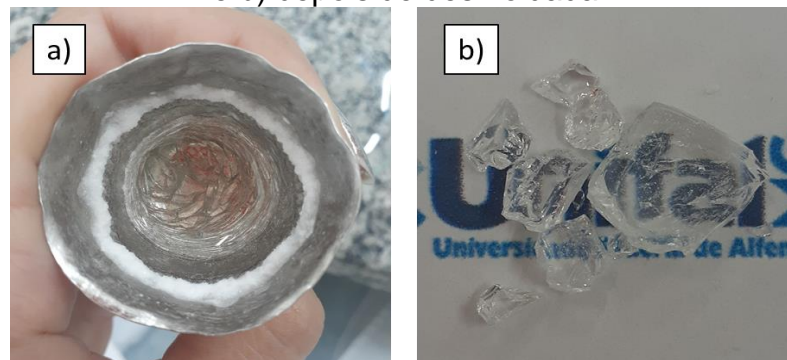
Notou-se na amostra 15K30La uma grande diferença entre a curva monólito e em pó, na qual o pico de cristalização foi observado mais proeminente na amostra em pó, o que sugere que a precipitação da fase cristalina ocorre preferencialmente pela superfície. Essa propriedade prejudica o processo de cristalização por todo o volume, por isso não é desejada nas amostras desse trabalho. Nas demais é observado um deslocamento para a esquerda do pico de cristalização nas amostras em pó, sendo maior na 20K30La, indicando que essa propriedade pode ser advinda da maior concentração de  $\text{K}_2\text{O}$  e menor de  $\text{LaF}_3$ .

Em relação à presença de mais de uma fase cristalina com picos bem espaçados, apenas a amostra 15K35La apresentou claramente esta característica. É observado na curva referente a essa composição dois picos bem definidos com início de cristalização em 593 e 637°C, tanto na amostra em monólito, quanto em pó. Pode-se imaginar que esse comportamento estaria associado a maior quantidade de  $\text{LaF}_3$  presente no vidro, porém, ao observar a composição com 40%mol, não é nítida a presença de duas fases.

Uma explicação que justificaria a presença de apenas uma temperatura de cristalização na amostra com maior quantidade de  $\text{LaF}_3$ , é a suposição de que há grãos suficientemente pequenos de fluoreto ainda cristalino no vidro, que não se fundiram completamente na temperatura utilizada, apesar de não ter notado nenhuma diferença visível na amostra fundida. Imaginando que seriam necessárias temperaturas maiores para processamento da amostra com mais  $\text{LaF}_3$  e que foram

utilizadas as mesmas condições que as outras composições, existe a possibilidade de não ter sido suficiente para a fusão total do material. Isso também explicaria a diferença visível entre as amostras com 35%mol e 40%mol de La, nas quais a segunda se manteve mais estável com o passar do tempo. Para investigar essa possibilidade, foi fundida outra amostra de mesma composição utilizando maior temperatura de fusão (1200°C) e repetiu-se o DSC. A amostra 15K40La, fundida a 1200°C, está apresentada na Figura 30 e é possível observar o aspecto transparente e visivelmente homogêneo.

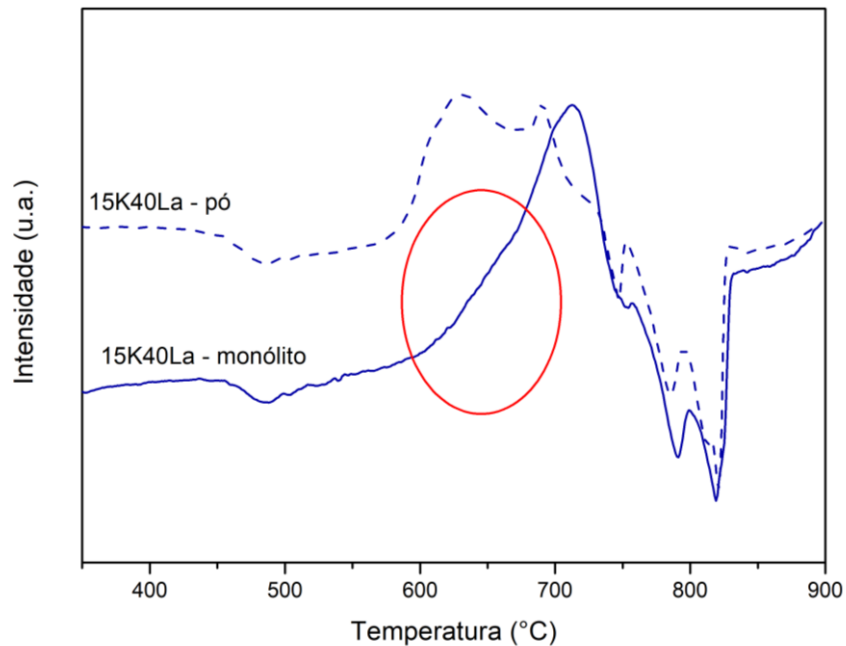
Figura 30 - Amostra 15K40La fundida a 1200°C (15K40La1200) a) ainda no cadinho e b) depois de desmoldada



Fonte: Autora (2023).

O resultado da análise de DSC está na Figura 31 e como pode ser observado, ao aumentar a temperatura de fusão, houve o surgimento de mais um pico tanto no material em pó, quanto no monólito, que se apresenta sobreposto ao outro pico no DSC como um leve relevo na inclinação do pico mais proeminente, circulado na figura. Este comportamento reforça a hipótese anterior, de que o segundo pico não foi identificado na primeira síntese, por fusão incompleta do material e que por isso, provavelmente já existia uma fase cristalina no vidro. Dessa forma, para fusão dos vidros com 40%mol de fluoreto de lantânio, é necessário utilizar a temperatura de 1200°C.

Figura 31 - Resultado de DSC da amostra 15K40La fundida a 1200°C (15K40La1200)



Fonte: Autora (2023).

As temperaturas características dessa amostra estão na Tabela 7 juntamente com as temperaturas características da primeira síntese (15K40La a 1180°C). Comparando com as temperaturas obtidas na amostra 15K40La fundida a 1180°C, percebeu-se que houve um aumento da temperatura de transição vítrea, em torno de 20°C, tanto no pó, quanto no monólito. Outra alteração importante, foi a redução da estabilidade térmica frente a cristalização, principalmente no monólito, que reduziu em mais de 100°C. Resultado esperado desde o princípio para a amostra com 40%mol de LaF<sub>3</sub>, por ser o vidro com maior quantidade de fluoreto.

Tabela 7 - Comparativo entre as temperaturas características das amostras 15K40La fundida a 1180°C e 1200°C

Amostra	T <sub>g</sub>	T <sub>x1</sub>	T <sub>x2</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>	T <sub>x1-Tg</sub>
	(°C)					
15K40La – Monólito	437	560	-	668	-	231
15K40La – Pó	430	537	-	611	-	181
15K40La1200 – Monólito	458	584	672	662	713	126
15K40La1200 – Pó	453	570	666	632	690	117

Fonte: Autora (2023).



### 7.1.6. Influência da condição de fusão nos vidros

As temperaturas características dos vidros são altamente dependentes da sua composição, assim, se houver evaporação em grande quantidade de algum componente, como por exemplo do fluoreto, haverá menor concentração deste mesmo composto na composição vítrea. Nesse caso, a amostra apresentará uma  $T_g$  diferente em relação a um vidro com maior ou menor perda, por exemplo.

Para avaliar a influência de diferentes condições de fusão na evaporação do fluoreto no vidro sintetizado e determinar qual delas é a mais adequada para as sínteses dos vidros, foi realizado um experimento com a composição 15K35La nas condições apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão para as amostras da composição  $50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}35\text{LaF}_3$  sintetizadas em diferentes condições

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
15K35La1h30min	$50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}35\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1180^\circ\text{C}$
15K35La1h1h	$50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}35\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 1h de fusão a $1180^\circ\text{C}$
15K35La6h1h	$50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}35\text{LaF}_3$	6h de fusão apenas óxidos a $1180^\circ\text{C}$ + 1h de fusão com fluoreto a $1180^\circ\text{C}$

Fonte: Autora (2023).

O experimento consistiu em sintetizar um vidro de mesma composição em três condições diferentes, alterando as temperaturas e o tempo que a amostra permaneceu em cada uma delas. Após a síntese, foi realizado a análise térmica de DSC para comparação entre temperaturas características de cada amostra.

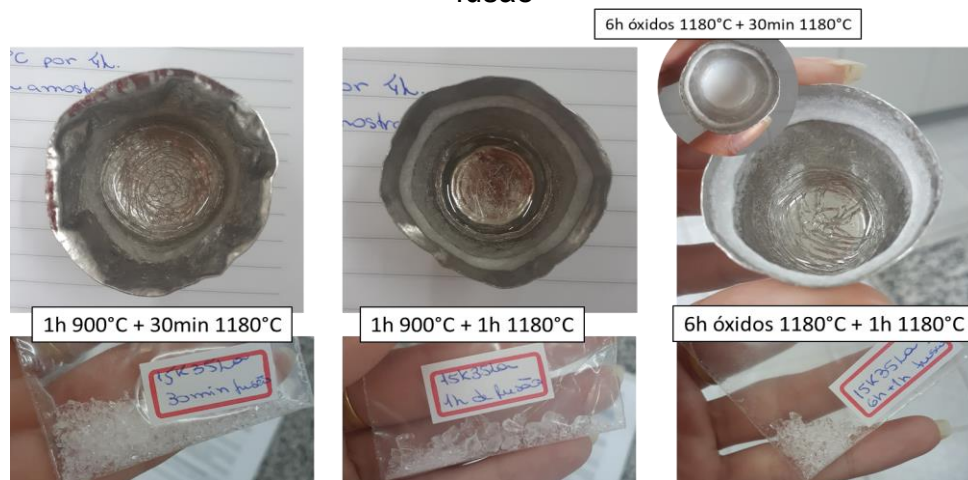
A condição escolhida dependeu da facilidade de processamento, temperatura de transição vítrea e de cristalização. Se a temperatura de transição vítrea se diferenciou significativamente entre as amostras, indica que houve a formação de vidros com composições diferentes, devido a evaporação de algum composto, por exemplo. Ou se alguma amostra apresentar picos de cristalização bem definidos a mais que a outra, pode-se deduzir também que se obteve um vidro diferente e será escolhida, nesse caso, a condição em que a amostra apresentou mais picos.

A produção das amostras 15K35La1h30min e 15K35La1h1h seguiu a metodologia utilizada anteriormente, sendo que a única alteração foi no tempo de

fusão da amostra 15K35La1h1h, que ficou 30 minutos a mais na temperatura de 1180°C. Já na amostra 15K35La6h1h, a metodologia utilizada foi diferente. Primeiramente, foi pesado os óxidos e homogeneizado durante 30 minutos no almofariz de ágata. Os óxidos ficaram no forno durante 6h, a 1180°C. Passadas as 6 horas, foi obtido um vidro que foi moído até chegar no aspecto de pó e novamente homogeneizado com o fluoreto de lantânio por 30 minutos. A mistura retornou ao forno e inicialmente permaneceu durante 30 minutos a 1180°C. Ao retirá-lo observou-se que a mesma não estava totalmente fundida, por isso acrescentou-se mais 30 minutos para sua completa fusão. As amostras estão apresentadas na Figura 32.

Aparentemente, as amostras não apresentaram diferenças visuais, exceto pela composição que permaneceu 6 horas no forno, apenas os óxidos, e posteriormente 30 minutos, já com o fluoreto, que não vitrificou. Observou-se na mesma amostra, antes de solidificar, a presença de pequenos pontos brancos no fluido transparente. Imagina-se que os pontos brancos observados são referentes ao  $\text{LaF}_3$  e que por isso, o  $\text{K}_2\text{O}$  não atua como um bom fundente do fluoreto quando já incorporado ao  $\text{GeO}_2$  nessa quantidade. Após permanecer por mais 30 minutos a 1180°C, a amostra fundiu completamente e apresentou aspecto homogêneo. Assim, caso seja utilizada esta condição, é necessário usar maior tempo de fusão, para que o fluoreto seja incorporado ao vidro.

Figura 32 - Amostras no cadinho, desmoldadas e suas respectivas condições de fusão

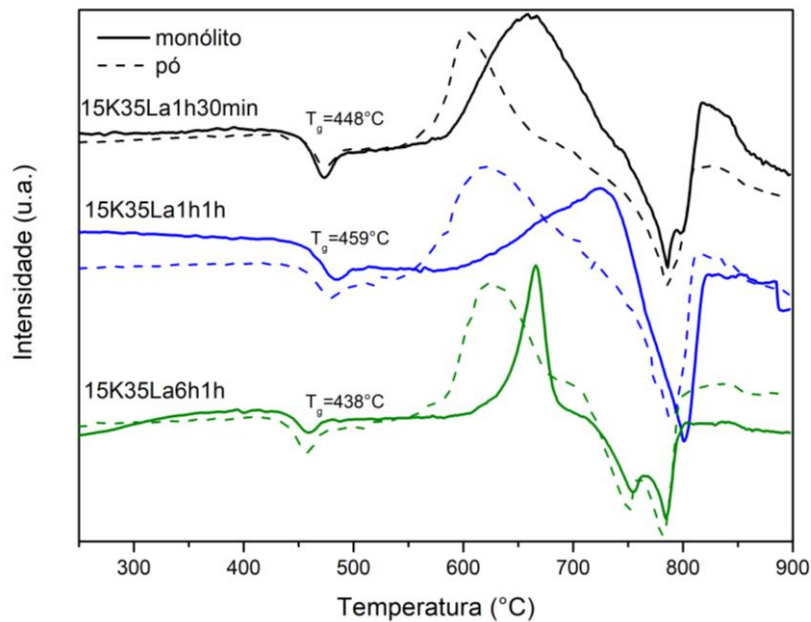


Fonte: Autora (2023).

Após a síntese das amostras nas condições determinadas, foi feita a análise de DSC para verificar alguma alteração estrutural em relação ao tempo e temperatura

de fusão utilizados. O resultado da análise térmica está apresentado na Figura 33 e as temperaturas características na Tabela 9. Não foram notadas diferenças significativas entre as curvas que justificassem a utilização de mais tempo de fusão ou a fusão dos óxidos por maior tempo e posteriormente incorporação do fluoreto e fusão durante menos tempo.

Figura 33 - Resultado do DSC das amostras 15K35La em diferentes tempos de fusão



Fonte: Autora (2023).

Nota-se que as temperaturas de transição vítrea são próximas, levando a crer que não houve diferença na perda de fluoreto entre as condições durante o processo de fusão. Tendo isso em vista, manteve-se a metodologia de fusão utilizada anteriormente de 900°C durante 1 hora e 1180°C durante 30 minutos.

Tabela 9 - Temperaturas características das amostras 15K35La em diferentes tempos de fusão

Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{x1-Tg}$
	(°C)					
15K35La1h30min – Monólito	448	565	-	660	-	117
15K35La1h30min – Pó	448	540	-	604	-	92
15K35La1h1h – Monólito	459	590	-	725	-	131
15K35La1h1h – Pó	455	538	-	619	-	83
15K35La6h1h – Monólito	438	600	-	666	-	162
15K35La6h1h – Pó	441	571	-	625	-	130

Fonte: Autora (2023).

Outro resultado que se pode observar na análise de DSC é que nesse caso, nenhuma curva apresentou duas temperaturas de cristalização, comportamento observado no DSC da primeira síntese da amostra de mesma composição. Apesar da amostra 15K35La ser sintetizada anteriormente nas mesmas condições de fusão da amostra 15K35La1h30min, além desta não apresentar dois picos de cristalização, observa-se também diferença na  $T_g$ , na qual a da primeira é em 429°C e a segunda amostra em 448°C, indicando a obtenção de dois vidros diferentes. Comparando-as, pode-se correlacionar a  $T_g$  mais baixa a uma maior quantidade de fluoreto no vidro, pois a adição do flúor promove a formação de ligações terminais e conseqüentemente menor conectividade da rede vítrea (Barbosa *et al.*, 2021). Da mesma forma, dois picos de cristalização são mais prováveis em vidros com mais fluoreto.

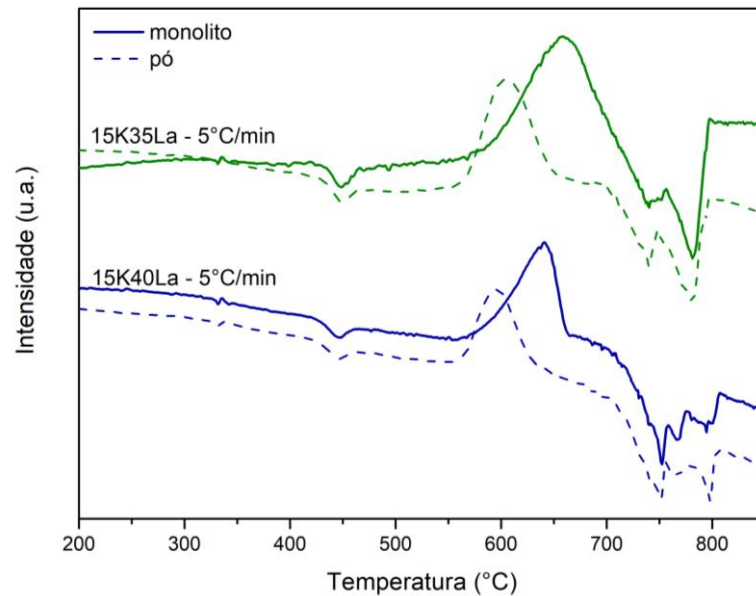
Assim, uma hipótese que justifica essas diferenças é a evaporação do fluoreto na fusão da amostra, pois em composições voláteis, a reprodução é dificultada e não se tem controle da quantidade que será perdida em cada síntese. Visto que isso pode acontecer com as demais composições, será realizada a síntese de uma terceira amostra 15K35La com e sem tampa e avaliada a diferença entre elas em comparação com os vidros já sintetizados. Também deve ser levado em consideração erros associados ao procedimento experimental, fato que também será verificado com uma nova síntese.

#### **7.1.7. Amostras 15K35La e 15K40La (DSC a 5°C/min)**

Todas as amostras sintetizadas no sistema vítreo  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  apresentaram mais de um pico endotérmico, inclusive as amostras que apresentaram apenas uma  $T_c$ . Isso sugere a existência de mais de uma fase com fusão em diferentes temperaturas.

Para verificar a possibilidade de mais de um pico de cristalização que poderia estar sobreposto ao pico identificado, foi realizado um DSC com menor taxa de aquecimento (5°C/min). Assim os eventos serão mais espaçados e será possível visualizá-los com maior clareza. Foi realizado esse experimento com as amostras 15K35La e 15K40La que apresentaram somente um pico de cristalização apesar de possuírem a maior quantidade de  $\text{LaF}_3$ . O resultado do DSC está apresentado na Figura 34.

Figura 34 - Resultado do DSC das amostras 15K35La e 15K40La realizado a 5°C/min



Fonte: Autora (2023).

Como pode ser observado, não foram identificadas grandes mudanças entre os resultados apresentados anteriormente, sugerindo que há somente um pico de cristalização em cada amostra. Pode-se afirmar então que apenas uma fase cristalina é formada no vidro quando submetido a essas condições de aquecimento. A Tabela 10 apresenta as temperaturas características obtidas a partir da análise de DSC.

Tabela 10 - Temperaturas características das amostras 15K35La e 15K40La obtidas a partir do DSC realizado a 5°C/min

Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{x1-Tg}$
	(°C)					
15K35La – Monólito	429	558	-	659	-	129
15K35La – Pó	425	562	-	641	-	137
15K40La – Monólito	426	554	-	605	-	128
15K40La – Pó	425	556	-	595	-	131

Fonte: Autora (2023).

## 7.2. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA $GeO_2-La_2O_3-NaF$

Ao observar o trabalho de Xia et. al (2019), discutido na seção 2.2, que consistiu em sintetizar um vidro tendo na sua composição  $La_2O_3$  e  $PbF_2$  e em precipitar nanocristais de  $LaF_3$  a partir do tratamento térmico na temperatura adequada, foi

sintetizada uma amostra no sistema  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ . Pelo alto custo do fluoreto de lantânio e complexidade da síntese, este sistema parece ser uma alternativa para essas dificuldades enfrentadas. Neste caso, optou-se por utilizar o fluoreto de sódio, pelo sódio ser um metal alcalino, substituindo o potássio do sistema anterior, como fundente. Na Tabela 11 estão apresentados os precursores utilizados, teor de pureza e massa molar de acordo com o fabricante e a temperatura de fusão.

Tabela 11 - Precursores utilizados para síntese do vidro no sistema  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$  e o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles

Precursor	Teor de pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	$T_f$ (°C)
Óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ )	99,9	104,59	1115,0 (Lange <i>et al.</i> , 2022)
Fluoreto de Sódio (NaF)	99,9	41,99	993,0 (Kojima; Whiteway; Masson, 1968)
Óxido de Lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ )	99,9	325,81	2135,0 (Saetova <i>et al.</i> , 2022)

Fonte: Autora (2023).

Seguiu-se a metodologia apresentada na seção 6.1 para a síntese das amostras e a composição estudada está apresentada na Tabela 12, juntamente com a condição de fusão e a nomenclatura.

Tabela 12 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condição de fusão da amostra no sistema  $\text{GeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-NaF}$

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
10La50Na	40 $\text{GeO}_2\text{-10La}_2\text{O}_3\text{-50NaF}$	1h de fusão a 900°C + 1h de fusão a 1180°C

Fonte: Autora (2023).

### 7.2.1. Composição 40 $\text{GeO}_2\text{-10La}_2\text{O}_3\text{-50NaF}$

Com o objetivo de obter  $\text{LaF}_3$  a partir da adição dos precursores  $\text{La}_2\text{O}_3$  e NaF direto na composição inicial do vidro e posterior tratamento térmico, sintetizou-se o vidro 40 $\text{GeO}_2\text{-10La}_2\text{O}_3\text{-50NaF}$ . Inicialmente, a amostra permaneceu no forno por 1h a 900°C e depois por 30min a 1180°C, porém, foi identificada a presença de pequenos

pontos brancos na matriz vítrea, indicando a fusão incompleta do material. Por isso, decidiu-se fundir por mais 30min a 1180°C o que não foi suficiente, obtendo um material totalmente opaco. Esses resultados estão apresentados na Figura 35.

Figura 35 - Amostra com menor tempo de fusão e após ser fundida novamente



Fonte: Autora (2023).

Observou-se também o acúmulo de material na parede do cadinho e uma quantidade relativamente menor em relação à inicial no fundo. Imagina-se que pela adição de uma grande quantidade de NaF, houve evaporação da maior parte, pelo mesmo ser muito volátil. Apesar de ter obtido uma amostra transparente após a primeira fusão, não estava homogênea. Os pontos brancos observados mostram que não houve fusão total dos compostos, o que nos leva a crer que o Na também não atuou como um bom fundente do óxido de lantânio, composto com maior ponto de fusão (2.315°C). Após a segunda fusão, quando se retirou o cadinho do forno, foi notado que o material não estava fluido, indicando a não fusão do material. Isso pode estar relacionado à perda dos compostos em elevadas temperaturas, gerando uma amostra com composição diferente da esperada, com menos NaF. Como o óxido de lantânio tem alto ponto de fusão, a quantidade existente de sódio não foi suficiente para fundi-lo. Por esses motivos, esta amostra não foi promissora para demais estudos nas condições utilizadas.

### 7.3. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$

A fim possibilitar a incorporação de maior quantidade de fluoreto, sem ter que aumentar a temperatura de fusão, foi realizada síntese do vidro com NaF no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$ . Em alguns casos, a produção de vidros com maior quantidade de compostos favorece a sua estabilidade frente à cristalização, além de permitir o

controle das propriedades desejadas promovidas por cada componente. Nesse caso, com a adição do NaF, é esperado um vidro com menor viscosidade, característica dos vidros fluoretos, e com temperatura de fusão relativamente baixa, proveniente da adição do sódio (Brekhovskikh *et al.*, 2015).

Os precursores utilizados e suas propriedades estão apresentadas na Tabela 13 e assim como na síntese dos vidros no sistema GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-LaF<sub>3</sub>, também foi utilizado o K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para obtenção do K<sub>2</sub>O na composição vítrea final.

Tabela 13 - Precursores utilizados para síntese do vidro no sistema GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-NaF-LaF<sub>3</sub> e o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles

Precursor	Teor de pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	T <sub>f</sub> (°C)
Óxido de Germânio (GeO <sub>2</sub> )	99,9	104,59	1115,0 (Lange <i>et al.</i> , 2022)
Fluoreto de Sódio (NaF)	99,9	41,99	993,0 (Kojima; Whiteway; Masson, 1968)
Carbonato de Potássio (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	99,9	138,21	899,0 (Lehman; Gentry; Glumac, 1998)
Fluoreto de Lantânio (LaF <sub>3</sub> )	-	195,89	1493,0 (Zhang <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autora (2023).

A Tabela 14 apresenta a nomenclatura, composição e condição de processamento utilizada. A metodologia de síntese foi a mesma apresentada na seção 6.1. Como nesse sistema a quantidade de fluoreto é consideravelmente maior, foi sintetizada duas amostras sem potássio da composição 15Na40La, sendo uma delas com tampa, a fim de verificar se a evaporação do fluoreto na fusão é aceitável, ou seja, não apresenta diferenças nas temperaturas características obtidas a partir da análise térmica de DSC.



Tabela 14 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão da amostra no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
10K5Na40La	$45\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{NaF}\text{-}40\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$
5K10Na40La	$45\text{GeO}_2\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{NaF}\text{-}40\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$
15Na40La	$45\text{GeO}_2\text{-}15\text{NaF}\text{-}40\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$
15Na40LaTampa	$45\text{GeO}_2\text{-}15\text{NaF}\text{-}40\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 35min de fusão a $1200^\circ\text{C}$

Fonte: Autora (2023).

### 7.3.1. Composição $45\text{GeO}_2\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}5\text{NaF}\text{-}40\text{LaF}_3$

A incorporação de 5%mol de NaF no sistema vítreo estudado, levou a obtenção de uma amostra transparente e homogênea (Figura 36). Observou-se também ao retirar do forno, menor viscosidade em comparação com as outras composições, característica promovida pela adição de mais fluoreto. Pelo fato do sódio (Na) também ser um metal alcalino atuando como fundente, a temperatura utilizada foi suficiente para fusão completa do material. Acredita-se que por apresentar mais componentes, a probabilidade de precipitação de mais de uma fase cristalina no material é maior, o que favorece a obtenção das vitrocerâmicas. A partir do resultado de DSC apresentado na próxima seção será possível corroborar essa hipótese. As ranhuras observadas na amostra são advindas do cadinho.

Figura 36 - Amostra vítrea 10K5Na40La



Fonte: Autora (2023).

### 7.3.2. Composição $45\text{GeO}_2\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{NaF}\text{-}40\text{LaF}_3$

Visto que a incorporação do NaF na composição vítrea foi bem-sucedida, amostras com maior quantidade deste composto foram sintetizadas. Para a síntese

da amostra com 10%mol de NaF não foi necessário alterar as condições de fusão e também foi obtido um vidro transparente e homogêneo, como pode ser observado na Figura 37.

Figura 37 - Amostra vítrea 5K10Na40La



Fonte: Autora (2023).

### 7.3.3. Composição 45GeO<sub>2</sub>-15NaF-40LaF<sub>3</sub>

Como foi possível a obtenção da amostra com 10%mol de NaF, optou-se por sintetizar a composição com 15%mol para verificar a formação vítrea sem o K<sub>2</sub>O nas mesmas condições. Essa amostra terá a maior parte da sua composição formada por fluoretos, sendo favorável para aplicações ópticas devido suas propriedades de ampla janela de transparência e facilidade de precipitação de nanocristais. A amostra obtida também apresentou aspecto transparente e homogêneo e está apresentada na Figura 38.

Figura 38 - Amostra vítrea 15Na40La



Fonte: Autora (2023).

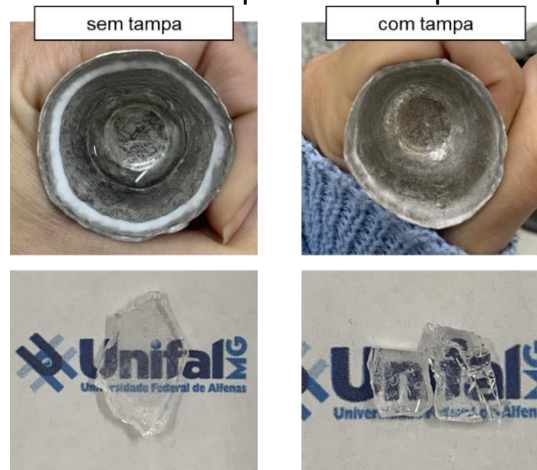
### 7.3.4. Composição 45GeO<sub>2</sub>-15NaF-40LaF<sub>3</sub> com tampa

A fim de verificar a evaporação do fluoreto na amostra com maior quantidade deste composto, foi sintetizado outro vidro 15Na40La desta vez com o cadinho tampado. Na Figura 39 observa-se que no cadinho utilizado para a síntese da amostra sem tampa, houve um acúmulo de material na borda que não foi observado no cadinho tampado. Acredita-se que esse material corresponde ao fluoreto, componente mais

volátil da composição. Dessa forma, a amostra obtida a partir da fusão sem tampar o cadinho é diferente da esperada, pois todo o material residual que permaneceu no recipiente equivale aos compostos que deveriam estar no vidro. Essa hipótese será corroborada pela análise térmica apresentada na próxima seção.

No caso do vidro sintetizado com tampa, houve uma alteração no procedimento de síntese. Após os 30 minutos de fusão a 1200°C a amostra necessitou permanecer por mais 5 minutos no forno sem a tampa para que o choque térmico ao retirar da fusão fosse suficiente para a formação vítrea. Como o resfriamento para vitrificação do material é pela exposição à temperatura ambiente, a tampa impede a troca de calor. Ademais, foi possível obter uma amostra homogênea e transparente desta composição com 15%mol de NaF, também apresentada na Figura 39.

Figura 39 - Comparativo entre os cadinhos usados para sintetizar a amostra 15Na40La sem e com tampa e suas respectivas amostras



Fonte: Autora (2023).

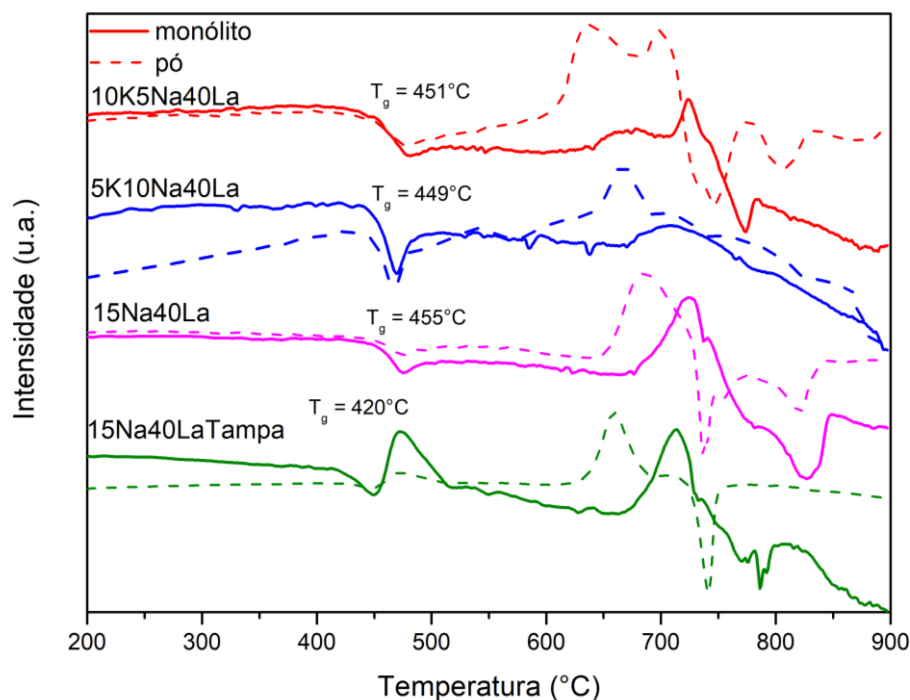
### 7.3.5. Análise térmica (DSC)

Na Figura 40, está apresentado o DSC obtido das amostras no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$  e as temperaturas características estão na Tabela 15. Como esperado, observa-se a presença de duas temperaturas de cristalização na maioria das amostras sintetizadas, resultando em dois picos nas curvas obtidas. Somente na amostra 5K10Na40La – monólito que não foi observado o segundo pico exotérmico referente a cristalização.

As temperaturas de transição vítrea dos vidros sem tampa não se diferenciaram significativamente, inclusive em relação à amostra com mesma porcentagem molar

de  $\text{LaF}_3$  do primeiro sistema estudado (15K40La1200). Observa-se uma redução significativa da  $T_g$  no vidro produzido com tampa (15Na40LaTampa) em relação às demais amostras, podendo ser justificada pela maior quantidade de fluoreto, tanto de lantânio, quanto de sódio, que provavelmente tiveram sua perda reduzida pela utilização da tampa (Brekhovskikh *et al.*, 2015; Szumera; Waćawska, 2012). Além disso, essa amostra apresentou a precipitação de uma fase cristalina logo após a temperatura de transição vítrea não observada nas outras composições, tendo um baixo valor de estabilidade térmica frente à cristalização ( $30^\circ\text{C}$ ). A grande diferença na  $T_g$  e nas temperaturas de cristalização em relação ao vidro de mesma composição produzido sem a tampa indica a obtenção de materiais diferentes. A partir desse resultado, pode-se afirmar que há evaporação de grande quantidade de fluoreto na fusão da amostra, fazendo com que a composição final do vidro seja diferente da esperada.

Figura 40 - Resultado do DSC da amostra 10K5Na40La em pó e em monólito



Fonte: Autora (2023).

O comportamento observado em relação à utilização da tampa justifica alguns resultados inesperados obtidos durante o trabalho, como por exemplo a inexistência de uma correlação entre a quantidade de fluoreto adicionada e as temperaturas características obtidas pelo DSC, além da dificuldade de reprodução de amostras iguais. Dessa forma, mais amostras do sistema estudado anteriormente ( $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-}$

LaF<sub>3</sub>) utilizando a tampa foram feitas e comparadas com as amostras já sintetizadas sem tampa. Os resultados estão apresentados na próxima seção.

Tabela 15 - Temperaturas características dos vidros no sistema GeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-NaF-LaF<sub>3</sub> em comparação com as temperaturas obtidas para a amostra 15K40La1200

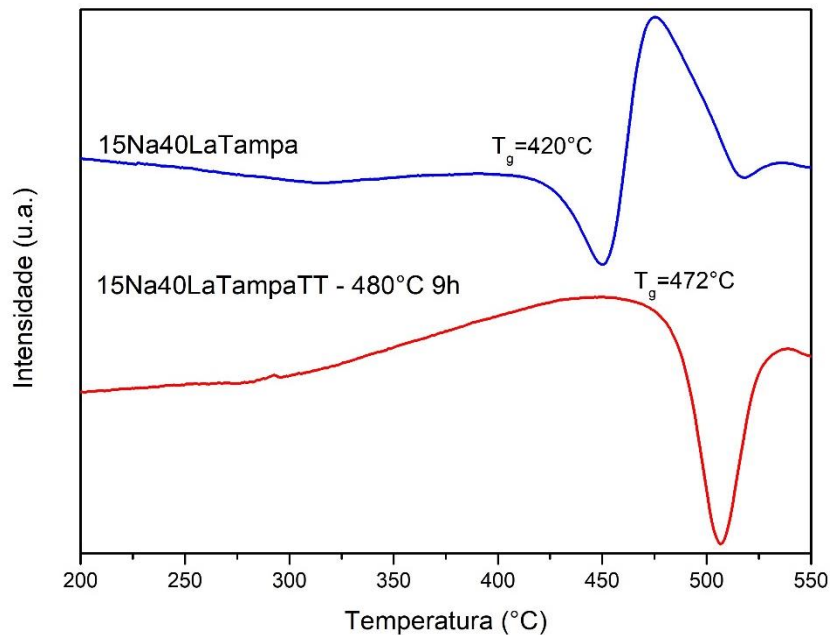
Amostra	T <sub>g</sub>	T <sub>x1</sub>	T <sub>x2</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>	T <sub>x1-Tg</sub>
	(°C)					
15K40La1200 – Monólito	458	584	672	662	713	126
15K40La1200 – Pó	453	570	666	632	690	117
10K5Na40La – Monólito	451	630	701	673	723	179
10K5Na40La – Pó	452	597	673	637	700	145
5K10Na40La – Monólito	449	662	-	707	-	213
5K10Na40La – Pó	450	577	695	667	711	127
15Na40La – Monólito	455	675	737	724	740	220
15Na40La – Pó	451	644	710	684	715	193
15Na40LaTampa – Monólito	420	450	667	480	713	30
15Na40LaTampa – Pó	432	453	626	471	658	21

Fonte: Autora (2023)

### 7.3.6. Tratamento térmico para cristalização das amostras vítreas

Como a amostra 15Na40LaTampa apresentou a presença de dois picos de cristalização bem separados e evidentes, ela se demonstrou promissora para tratamento térmico para a cristalização da primeira fase, que acredita ser correspondente a uma fase fluoreto por aparecer somente na amostra sintetizada com tampa. Para verificar essa possibilidade, a amostra foi tratada na T<sub>c1</sub> (480°C) durante 9h. Após esse tempo realizou-se o DSC, apresentado na Figura 41, para verificar o desaparecimento do pico e encerrar o tratamento térmico.

Figura 41 - Análise de DSC das amostras 15Na40LaTampa e 15Na40LaTampaTT (tratada termicamente)

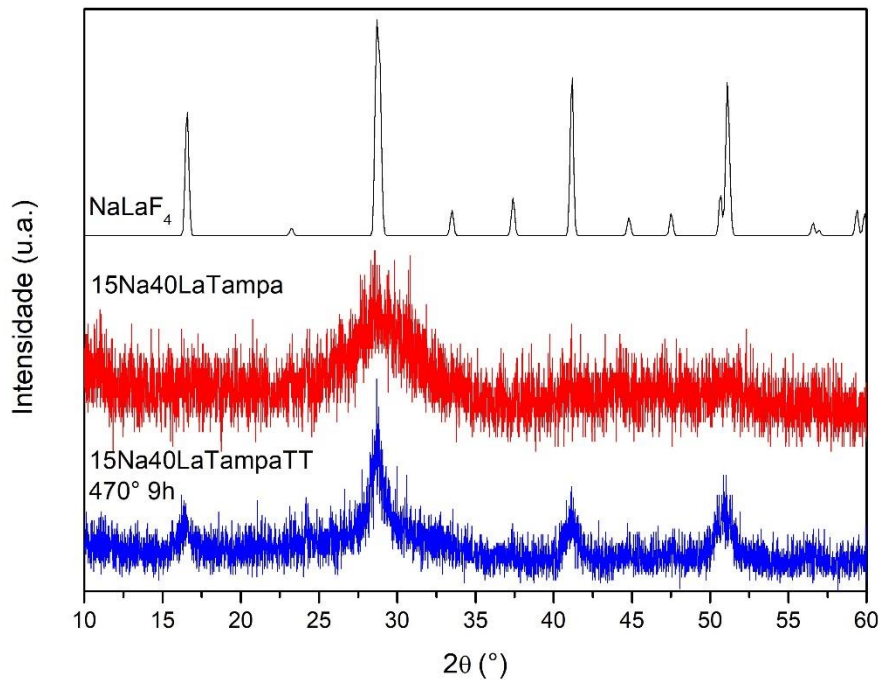


Fonte: Autora (2023).

A partir do resultado de DSC observa-se um deslocamento da  $T_g$  de  $420^\circ\text{C}$  para  $472^\circ\text{C}$  na amostra tratada em relação a amostra sem tratamento. Considerando que nessa concentração o flúor atua como agente modificador reduzindo a  $T_g$ , esse comportamento pode indicar que o  $\text{F}^-$  migrou da fase vítrea para a formação de uma fase cristalina, tornando a rede mais rígida. Além disso, é possível observar o desaparecimento do primeiro pico de cristalização, o que também indica a cristalização da fase correspondente.

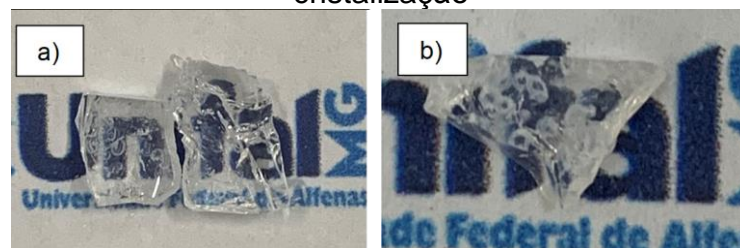
Para verificar a fase formada foi realizado também o DRX, que pode ser visualizado na Figura 42. A partir do resultado obtido foi possível confirmar a cristalização parcial do vidro e obtenção de uma fase cristalina que, comparando à ficha cristalográfica disponibilizada por Zachariasen (1948), corresponde ao  $\text{NaLaF}_4$ , com a maioria dos picos coincidentes. A amostra permaneceu transparente (Figura 43), o que é interessante se tratando de uma vitrocerâmica.

Figura 42 - Resultado da análise de DRX do vidro e da vitrocerâmica obtidos em comparação ao difratograma do  $\text{NaLaF}_4$



Fonte: Autora (2023).

Figura 43 - Amostra 15Na40LaTampa a) antes e b) depois do tratamento térmico de cristalização



Fonte: Autora (2023).

A princípio a amostra 15Na40La atendeu os objetivos iniciais de obter um vidro com uma fase fluoreto interessante para a dopagem com íons terras raras, porém, não foi possível reproduzir essa composição nas condições utilizadas, a fim de obter amostras maiores que possibilitassem a realização das próximas etapas de cristalização e caracterizações ópticas. Acredita-se que a elevada quantidade de fluoreto dificultou a vitrificação do material, havendo a cristalização de todas as outras amostras sintetizadas.

#### 7.4. SÍNTESE DOS VIDROS NO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ COM TAMPA

Tendo em vista a diferença notável que a utilização da tampa fez na síntese da composição 15Na40La, repetiu-se a síntese das amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ , utilizando a tampa no processo de fusão. As amostras sintetizadas estão apresentadas na Tabela 16, assim como a nomenclatura, composição e condições utilizadas.

Tabela 16 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão da amostra no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  com tampa.

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
15K30LaTampa	$55\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa
15K35LaTampa	$50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}35\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa
15K40LaTampa	$50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}40\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa

Fonte: Autora (2023)

A metodologia de síntese utilizada foi basicamente a mesma, com a diferença de utilizar a tampa no segundo patamar de temperatura ( $1200^\circ\text{C}$ ). Como a decomposição do  $\text{K}_2\text{CO}_3$  em  $\text{K}_2\text{O}$  ocorre no primeiro patamar e na primeira temperatura não é esperada evaporação do fluoreto, não é necessário utilizar a tampa nessa etapa.

##### 7.4.1. Composição $55\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$ com tampa

A primeira amostra produzida nesse sistema com tampa (15K30LaTampa) com menor quantidade de fluoreto, não apresentou dificuldade para vitrificar apesar da utilização da tampa. Notou-se também menor acúmulo de material nas bordas do cadinho em relação às composições sintetizadas sem tampa. Foi possível obter uma amostra transparente e aparentemente homogênea, como pode ser observado na Figura 44.



Figura 44 - Amostra 15K30LaTampa



Fonte: Autora (2023).

#### 7.4.2. Composição $50\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}35\text{LaF}_3$ com tampa

Para a síntese da segunda amostra, aumentou-se 5%mol de  $\text{LaF}_3$  tendo em vista que o objetivo é obter uma fase fluoreto no tratamento térmico de cristalização. Nesse caso, notou-se maior dificuldade em formar vidro em comparação à amostra anterior, dificuldade também que não foi encontrada na síntese da amostra de mesma composição sem a tampa. Esse fato pode estar associado a maior quantidade de fluoreto na amostra devido a utilização da tampa, pois esse composto confere ao vidro baixa estabilidade frente a cristalização. Dessa forma, obteve-se um vidro aparentemente homogêneo e transparente, porém um pouco turvo em relação à amostra anterior (Figura 45).

Figura 45 - Amostra 15K35LaTampa



Fonte: Autora (2023).

#### 7.4.3. Composição $45\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}40\text{LaF}_3$ com tampa

A próxima amostra sintetizada com tampa, ainda com o objetivo de incorporar maior quantidade de fluoreto na composição, foi com 40%mol de  $\text{LaF}_3$ . Nesse caso, como imaginado, a amostra apresentou maior dificuldade para vitrificar, sendo necessário realizar o choque térmico em água fria para resfriamento mais rápido. Notou-se a formação vítrea no material na lateral do cadinho, região com maior diferencial de temperatura, e cristalização no centro, formando um material opaco. Na

Figura 46 é possível observar a amostra com algumas regiões mais turvas que outras. Dessa forma, pode-se constatar maior dificuldade de vitrificação à medida que a quantidade de fluoreto aumenta nas amostras sintetizadas com tampa, pois a mesma impede a evaporação deste composto. Esse comportamento não foi observado nas amostras sintetizadas sem tampa.

Figura 46 - Amostra 15K40LaTampa

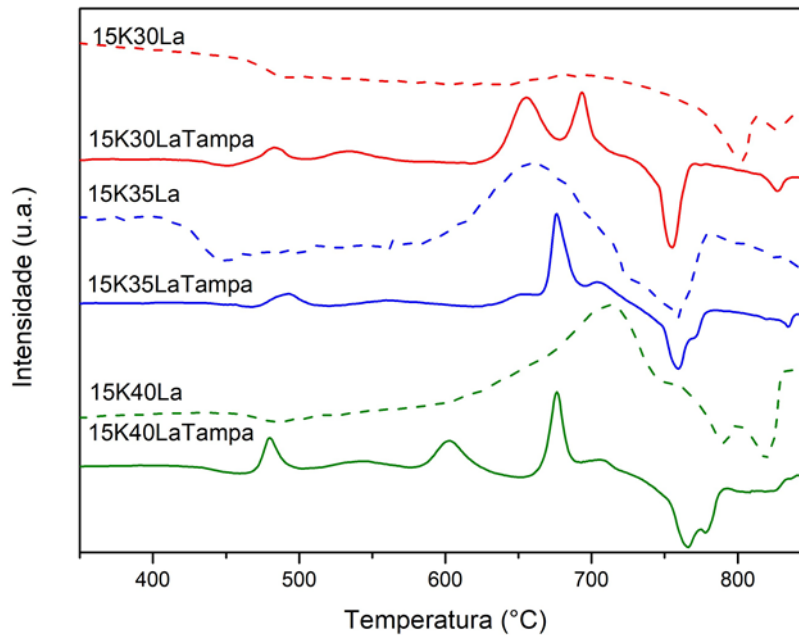


Fonte: Autora (2023).

#### 7.4.4. Análise térmica (DSC)

Para obtenção das temperaturas características foi realizada a análise de DSC das amostras desse sistema com tampa e comparadas com as temperaturas obtidas nas amostras do mesmo sistema sem tampa. O resultado está apresentado na Figura 47 e é possível observar grande diferença entre as amostras com e sem tampa.

Figura 47 - Resultado da análise de DSC das amostras com tampa (linha contínua) em comparação às amostras sem tampa (linha tracejada)



Fonte: Autora (2023).

As temperaturas características estão apresentadas na Tabela 17 e pode-se observar que a amostra 15K30LaTampa é a única que apresentou a temperatura de transição vítrea significativamente mais baixa em relação a amostra sem tampa. Nas demais amostras a diferença não foi considerável. Observou-se também um aumento da  $T_g$  nas amostras 15K35LaTampa e 15K40LaTampa em relação à amostra 15K30LaTampa, sugerindo que nesse sistema, nas composições com 35 e 40%mol o  $\text{LaF}_3$  atua como agente intermediário, favorecendo às ligações cruzadas e conseqüentemente o aumento da conectividade da rede.

Notou-se em todas as amostras tampadas a presença de quatro picos de cristalização bem evidentes e separados, sendo um logo após a  $T_g$ , indicando menor estabilidade térmica frente a cristalização, propriedade característica de vidros fluoretos. A presença de mais temperaturas de cristalização nas curvas com tampa indica a importância da sua utilização para evitar a evaporação do fluoreto no processo de fusão. Além do mais, acredita-se que as fases correspondentes aos novos picos se referem a fases cristalinas contendo fluoreto, por surgirem apenas nas amostras tampadas.

Tabela 17 - Temperaturas características das amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  com e sem tampa

Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{x4}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{c3}$	$T_{c4}$	$T_{x1}-T_g$
	(°C)									
15K30La	463	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15K30LaTampa	423	457	506	616	679	486	534	655	693	34
15K35La	429	563	613			593	637			164
15K35LaTampa	440	468	527	632	664	490	562	655	675	28
15K40La	437	560	-			668	-			231
15K40LaTampa	439	464	520	578	653	480	542	602	676	25

Fonte: Autora (2023).

#### 7.4.5. Tratamento térmico para cristalização das amostras vítreas

A partir do DSC pode-se observar que todas as amostras sintetizadas com tampa apresentaram mais de uma temperatura de cristalização evidente, inclusive a com menor concentração de fluoreto (15K30LaTampa). Por apresentar maior facilidade de processamento e visualmente maior transparência, o vidro 15K30LaTampa foi escolhido para realização do tratamento térmico de cristalização. O tratamento foi realizado na  $T_{c1}$  (486°C), durante 9h, a fim de verificar a fase formada correspondente ao primeiro pico.

Após o tratamento térmico obteve-se uma amostra ainda transparente, apesar de levemente esbranquiçada, como pode ser observada na Figura 48. Para verificar se houve a formação de alguma fase cristalina e identifica-la, foi realizada a análise de DRX e o resultado está apresentado na Figura 49.

Figura 48 - Amostra 15K30LaTampa após o tratamento térmico de cristalização

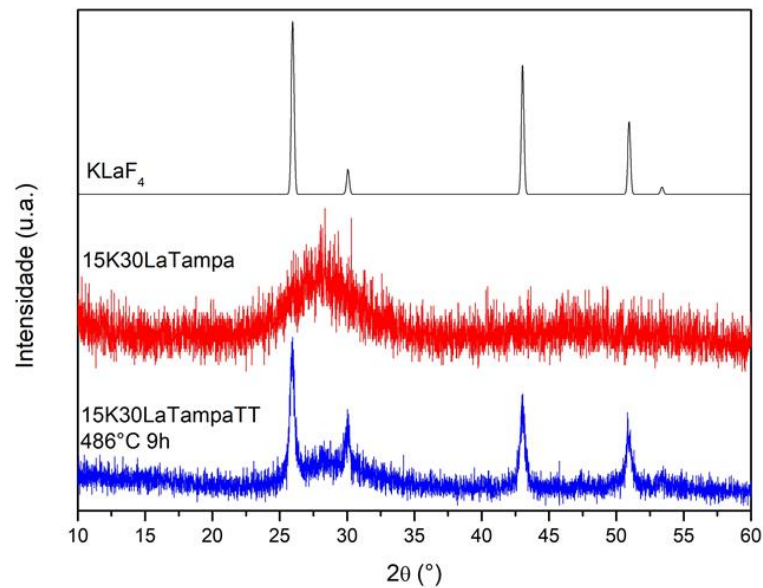


Fonte: Autora (2023).

A partir do difratograma obtido, observa-se a presença de picos em meio ao halo amorfo característico dos vidros, indicando a formação de cristais na matriz. Em comparação com dados da literatura (Zachariasen, 1949), a fase precipitada

corresponde ao  $\text{KLaF}_4$ , pois a maioria dos picos são coincidentes, como pode-se observar na Figura 49 e o tamanho médio do cristalito obtido foi de 26nm. Tendo em vista a facilidade de processamento e a possibilidade de obtenção de uma vitrocerâmica com uma fase fluoreto, essa amostra se demonstrou promissora para ser dopada com íons terras-raras.

Figura 49 - Resultado da análise de DRX do vidro e da vitrocerâmica obtidos em comparação ao difratograma do  $\text{KLaF}_4$



Fonte: Autora (2023).

## 7.5. SÍNTESE DO VIDRO NO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ COM TAMPA

Visto o resultado promissor apresentado pela amostra de composição  $55\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-30LaF}_3$  sintetizada com tampa, foi sintetizada a mesma composição substituindo o  $\text{K}_2\text{O}$  por  $\text{Na}_2\text{O}$ . Ambos são óxidos de metais alcalinos que colaboram para redução da temperatura de transição vítrea e de fusão por atuarem como modificadores de rede. Além disso, Nascimento Guedes *et al.* (2020) realizou um estudo de avaliação do efeito de metais alcalinos nas propriedades ópticas de vidros e vitrocerâmicas de germanato de nióbio e constatou que o vidro contendo Na apresentou alta eficiência quântica de fotoluminescência quando dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo um resultado interessante se replicado no sistema apresentado neste trabalho. A Tabela 18 apresenta os precursores utilizados na síntese e nesse caso foi utilizado

o Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) que também é decomposto em elevadas temperaturas para obtenção do  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Tabela 18 - Precursores utilizados para síntese do vidro no sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  e o teor de pureza, massa molar e temperatura de fusão de cada um deles

Precursor	Teor de pureza (%)	Massa Molar (g/mol)	$T_f$ (°C)
Óxido de Germânio ( $\text{GeO}_2$ )	99,9	104,59	1115,0 (Lange <i>et al.</i> , 2022)
Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	99,9	105,99	851,0 (Licht, 2012)
Fluoreto de Lantânio ( $\text{LaF}_3$ )	-	195,89	1493,0 (Zhang <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Autora (2023).

A Tabela 19 apresenta a composição estudada, nomenclatura adotada e condição de fusão e foi utilizada a mesma metodologia apresentada nas composições anteriores com tampa.

Tabela 19 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão da amostra no sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  com tampa

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
15Na30LaTampa	$55\text{GeO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa

Fonte: Autora (2023).

### 7.5.1. Composição $55\text{GeO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O}\text{-}30\text{LaF}_3$ com tampa

A partir da síntese da amostra 15Na30LaTampa foi possível obter uma amostra transparente, incolor e aparentemente homogênea como pode ser visualizada na Figura 50. Não foram encontradas dificuldades para obtenção da amostra seguindo a condição utilizada, sendo um vidro de fácil processamento devido a facilidade de vitrificação.

Figura 50 - Amostra 15Na30LaTampa



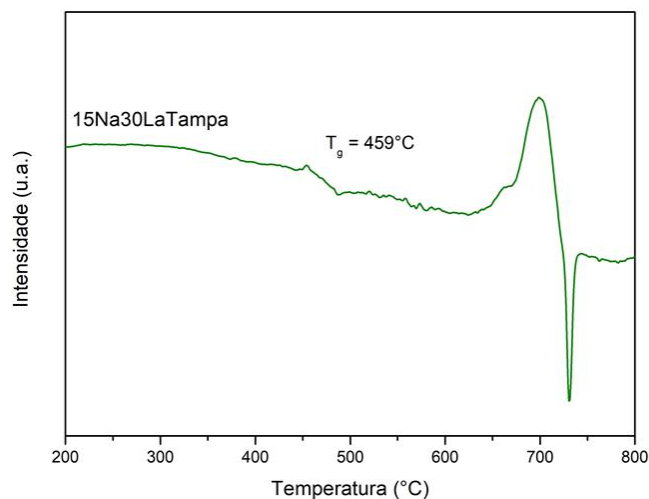
Fonte: Autora (2023)

### 7.5.2. Análise térmica (DSC)

Para identificação das temperaturas características do vidro obtido foi realizada a análise térmica de DSC e o resultado está apresentado na Figura 51. Pode-se observar que a amostra 15Na30LaTampa apresentou maior  $T_g$  em comparação a amostra 15K30LaTampa sugerindo maior conectividade da rede proporcionada pelo sódio. Esse comportamento, nesse sistema, pode estar associado ao maior raio iônico do  $K^+$  (1,33 Å) em comparação ao  $Na^+$  (0,98 Å) aumentando o grau de expansão da rede no vidro com potássio, colaborando para menor  $T_g$ . É importante ressaltar que esse comportamento não é linear, pois a maneira que os íons alcalinos incorporados na rede influencia as temperaturas características também depende do número de coordenação e do sistema em que estão inseridos (Lin *et al.*, 2023).

Ao contrário da amostra 15K30LaTampa, o vidro com sódio apresentou o evento de cristalização em somente uma faixa de temperatura. Apesar disso, essa amostra também foi escolhida para ser dopada com íons terras-raras e assim avaliar sua eficiência como material luminescente, além de suas propriedades estruturais. As temperaturas características obtidas pelo DSC estão apresentadas na Tabela 20.

Figura 51 - Resultado da análise de DSC para a amostra 15Na30LaTampa



Fonte: Autora (2023).

Tabela 20 - Temperaturas características da amostra 15Na30LaTampa

Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{x1}-T_g$
	(°C)					
15Na30LaTampa	459	622	669	664	700	163

Fonte: Autora (2023).

## 8. DOPAGEM COM ÍONS TERRAS-RARAS

Para obter amostras vítreas e posteriormente vitrocerâmicas com propriedades luminescentes, os vidros das composições que apresentaram maior facilidade de processamento e transparência foram novamente sintetizados com inserção dos elementos terras-raras. Os TR apresentam notáveis propriedades de fotoluminescência e por isso são utilizados em pequenas quantidades como dopantes em vidros e vitrocerâmicas, que normalmente atuam como bons hospedeiros desses elementos (Khan; Khan, 2018).

As amostras vítreas das composições  $55\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}30\text{LaF}_3$  e  $55\text{GeO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}30\text{LaF}_3$  foram dopadas com íons európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e co-dopadas com íons érbio e itérbio ( $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ). Para a síntese dessas amostras seguiu-se a mesma metodologia das amostras não dopadas com utilização da tampa. Os reagentes precursores para inserção dos íons terras-raras na rede foram o óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) e óxido de itérbio ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) nas porcentagens molares conforme consta na Tabela 21. Eles foram adicionados juntamente com os demais reagentes e homogeneizados durante 30 min em um almofariz de ágata.

Tabela 21 - Nomenclatura, composição vítrea em %mol e condições de fusão das amostras dopadas

Nomenclatura	Composição (%mol)	Condição de fusão
15K30LaEu	$54.9\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}30\text{LaF}_3\text{-}0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa
15K30LaErYb	$54.5\text{GeO}_2\text{-}15\text{K}_2\text{O-}30\text{LaF}_3\text{-}0.1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{Yb}_2\text{O}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa
15Na30LaEu	$54.9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}30\text{LaF}_3\text{-}0.1\text{Eu}_2\text{O}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa
15Na30LaErYb	$54.5\text{GeO}_2\text{-}15\text{Na}_2\text{O-}30\text{LaF}_3\text{-}0.1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0.4\text{Yb}_2\text{O}_3$	1h de fusão a $900^\circ\text{C}$ + 30min de fusão a $1200^\circ\text{C}$ com tampa

Fonte: Autora (2023).

A Figura 52 mostra o aspecto visual das amostras dopadas e co-dopadas. Pode-se observar que as amostras permaneceram transparentes, sugerindo que foi possível realizar a dopagem sem afetar a capacidade de formação vítrea das



amostras. Dessa forma, pode-se concluir que os vidros dessas composições atuam como bons hospedeiros de íons terras-raras.

Figura 52 - Amostras dopadas e co-dopadas com íons terras-raras



Fonte: Autora (2023).

### 8.1. ANÁLISE TÉRMICA (DSC)

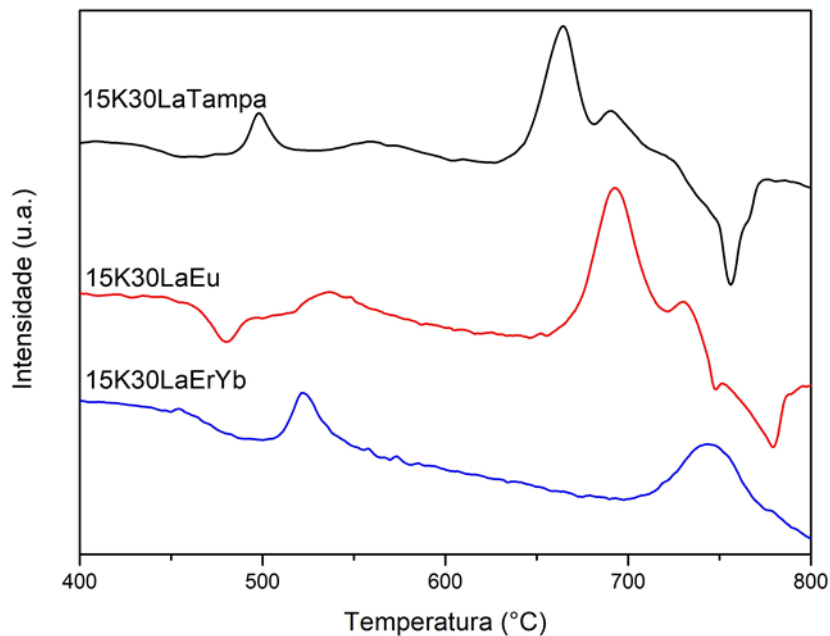
As amostras 15K30LaEu, 15K30LaErYb, 15Na30LaEu e 15Na30LaErYb foram caracterizadas em relação as suas propriedades térmicas para posterior tratamento térmico e obtenção das vitrocêramicas. Monteiro *et al.* (2013) afirma que a introdução de íons de terras-raras em composições vítreas tem o potencial de modificar as temperaturas características e a estabilidade térmica dos vidros frente a cristalização. Adicionalmente, a presença de íons terras-raras, em certas situações, pode promover o surgimento de novas fases cristalinas e favorecer o processo de cristalização de fases específicas.

O resultado das amostras dopadas e co-dopadas no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  pode ser visualizado na Figura 53 e as temperaturas características na Tabela 22. Nesse caso, observou-se aumento da  $T_g$  nas amostras 15K30LaEu e 15K30LaErYb em relação a amostra não dopada. De acordo com Yousef (2013), esse comportamento pode indicar maior conectividade da rede, pois os íons terras-raras podem ocupar locais como óxidos modificadores e estabilizar ligações de oxigênio ligante e não-ligante, ocasionando no aumento da  $T_g$  e da  $T_{x1}$ .

Pode-se observar nas curvas da amostra dopada (15K30LaEu) e co-dopada (15K30LaErYb) o desaparecimento do segundo pico de cristalização em  $534^\circ\text{C}$ , que aparece somente na amostra não dopada (15K30LaTampa), o que pode indicar uma

alteração estrutural na rede vítrea com a presença dos íons TR. Além disso, as curvas da amostra dopada e da co-dopada apresentam um deslocamento da  $T_{c2}$  para temperaturas maiores, sendo superior para a amostra 15K30LaErYb, fato que pode estar associado a maior porcentagem molar de íons terras-raras em comparação à amostra 15K30LaEu. Ao analisar o pico referente a  $T_{c2}$  da amostra 15K30LaEu, observa-se que o seu formato se manteve em relação ao pico observado na  $T_{c3}$  da amostra não dopada 15K30LaTampa.

Figura 53 - Resultado da análise de DSC para as amostras 15K30La dopada e co-dopada em comparação com a amostra não dopada



Fonte: Autora (2023).

Tabela 22 - Temperaturas características das amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  dopadas e co-dopadas em comparação com a amostra não dopada

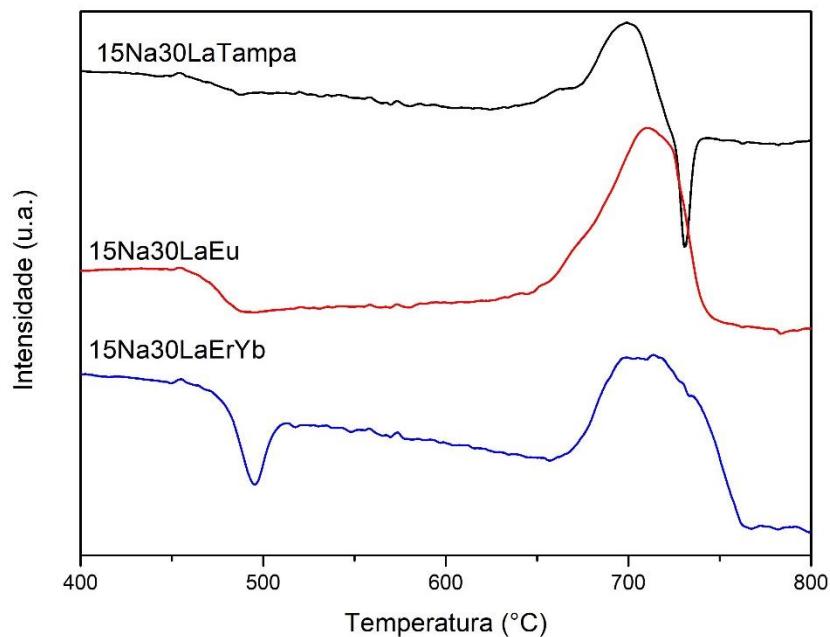
Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{x4}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{c3}$	$T_{c4}$	$T_{x1-Tg}$
	(°C)									
15K30LaTampa	423	457	506	616	679	685	534	655	693	34
15K30LaEu	456	503	651	-	-	536	693	-	-	47
15K30LaErYb	459	497	700	-	-	522	743	-	-	38

Fonte: Autora (2023).

A Figura 54 apresenta o resultado obtido na análise térmica das amostras vítreas sem dopagem, dopadas e co-dopadas do sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  e a Tabela 23 as temperaturas características. Pode-se observar que as temperaturas de

transição vítrea das amostras 15Na30La e 15Na30LaEu não se diferenciaram, porém a  $T_{x1}$  do vidro dopado se deslocou para temperaturas menores, podendo indicar que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  atua como agente nucleante facilitando o processo de cristalização. Apesar disso, a  $T_{c1}$  do vidro 15Na30LaEu se apresentou bem acima da  $T_{c1}$  da amostra não dopada, além de um pico mais alargado. Já a amostra co-dopada (15Na30LaErYb) teve um aumento de  $19^\circ\text{C}$  na sua  $T_g$  em comparação com a amostra não dopada (15Na30La). Nesse caso tanto a  $T_{x1}$  quanto a  $T_{c1}$  também foram deslocadas para temperaturas maiores. Apesar dessas observações e considerando o erro associado a análise, de modo geral, as variações observadas para as amostras dopadas são pequenas para propor grandes mudanças estruturais na matriz vítrea.

Figura 54 - Resultado da análise de DSC para as amostras 15Na30La dopada e co-dopada em comparação com a amostra não dopada



Fonte: Autora (2023).

Tabela 23 - Temperaturas características das amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  dopadas e co-dopadas em comparação com a amostra não dopada

Amostra	$T_g$	$T_{x1}$	$T_{x2}$	$T_{x3}$	$T_{c1}$	$T_{c2}$	$T_{c3}$	$T_{x1}-T_g$
	(C°)							
15Na30LaTampa	459	662	669	-	664	700	-	203
15Na30LaEu	460	625	-	-	710	-	-	165
15Na30LaErYb	478	656	-	-	705	-	-	178

Fonte: Autora (2023).

## 9. OBTENÇÃO DAS VITROCERÂMICAS DOS SISTEMAS $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ E $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$ DOPADAS COM ÍONS TERRAS-RARAS

As vitrocerâmicas luminescentes foram obtidas a partir do tratamento térmico dos vidros sintetizados dos sistemas  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  e  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  dopados com íons terras-raras. As temperaturas obtidas a partir da análise de DSC dos vidros foram consideradas para a realização do tratamento térmico controlado de cristalização e obtenção das vitrocerâmicas. As condições de tempo e temperatura foram determinadas com o objetivo de obter vitrocerâmicas transparentes com cristais nanométricos, por isso optou-se por utilizar a temperatura de início de cristalização ( $T_{x1}$ ) para maior controle do processo. A Tabela 24 mostra as temperaturas e tempos utilizados na preparação das vitrocerâmicas além da nomenclatura abordada.

Tabela 24 - Nomenclatura, temperaturas e tempos utilizados na fabricação das vitrocerâmicas

Nomenclatura	Temperatura (°C)	Tempo
15K30LaEuTT2h30	489	2h30min
15K30LaEuTT4h30	489	4h30min
15K30LaEuTT6h30	489	6h30min
15K30LaErYbTT1h30	503	1h30min
15K30LaErYbTT4h40	503	4h40min
15Na30LaEuTT	605	1h15min
15Na30LaErYbTT	482	5h10min

Fonte: Autora (2023).

Devido a um erro experimental na realização do DSC da amostra 15Na30LaErYb as temperaturas características obtidas numa primeira análise não correspondiam aos valores reais. O erro foi percebido ao repetir o ensaio, porém não a tempo de repetir o tratamento térmico para cristalização com as temperaturas ideais, sendo assim o tratamento foi realizado numa temperatura bem abaixo da  $T_{x1}$ .

### 9.1. VITROCERÂMICAS DOPADAS COM ÍONS TERRAS-RARAS DO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$

As vitrocerâmicas obtidas a partir do tratamento térmico do sistema vítreo com potássio estão apresentadas na Figura 55. A leve perda de transparência observada nas amostras tratadas termicamente indica a formação de cristais na matriz vítrea e essa foi uma característica levada em consideração na determinação do tempo de tratamento.

Figura 55 - Amostras do sistema vítreo  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  dopadas e tratadas termicamente



Fonte: Autora (2023).

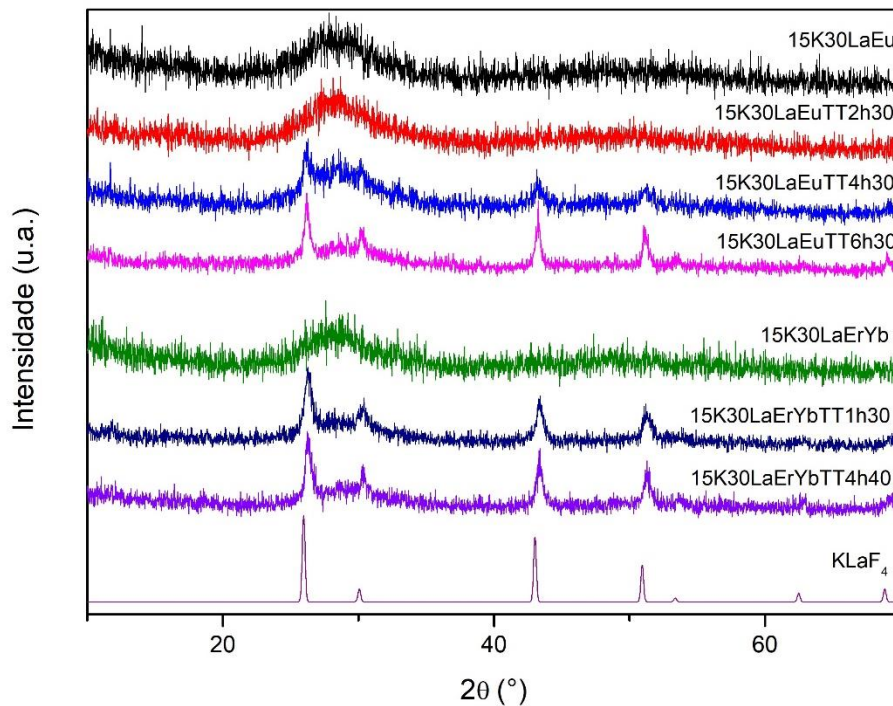
#### 9.1.1. Análise de DRX das vitrocerâmicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$

A Figura 56 mostra o difratograma de raios-X das amostras 15K30LaEu e 15K30LaErYb sem tratamento térmico em comparação com as vitrocerâmicas obtidas a partir delas. Pode-se observar que as amostras vítreas dopadas não apresentaram nenhum pico de cristalização, indicando que a dopagem não induziu a cristalização dos vidros durante a síntese. A amostra 15K30LaEuTT2h30min não apresentou nenhuma fase cristalina apontando que o tempo de tratamento foi insuficiente. Já as amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  tratadas durante 4h30min e 6h30min e as duas co-

dopadas com  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  tratadas apresentaram a formação da fase cúbica  $\text{KLaF}_4$ , mesma fase obtida na vitrocerâmica não dopada.

Nota-se que à medida que o tempo de tratamento térmico aumentou, os picos passaram a ser mais intensos e estreitos. De acordo com a equação de Scherrer, a largura do pico é inversamente proporcional ao tamanho do cristalito, assim as amostras tratadas por menor tempo apresentaram cristais menores em relação às tratadas por mais tempo.

Figura 56 - Difratoogramas de raios X para as amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  dopadas e co-dopadas com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sem tratamento térmico e após tratamento térmico



Fonte: Autora (2024).

## 9.2. VITROCERÂMICAS DOPADAS COM ÍONS TERRAS-RARAS DO SISTEMA $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$

O vidro e as vitrocerâmicas obtidas do sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  estão apresentadas na Figura 57. As amostras tratadas permaneceram transparentes, sendo que a amostra 15Na30LaEuTT apresentou aspecto levemente esbranquiçado, o que pode indicar a formação de cristais na matriz vítrea.

Figura 57 - Amostras do sistema vítreo  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  dopadas e tratadas termicamente



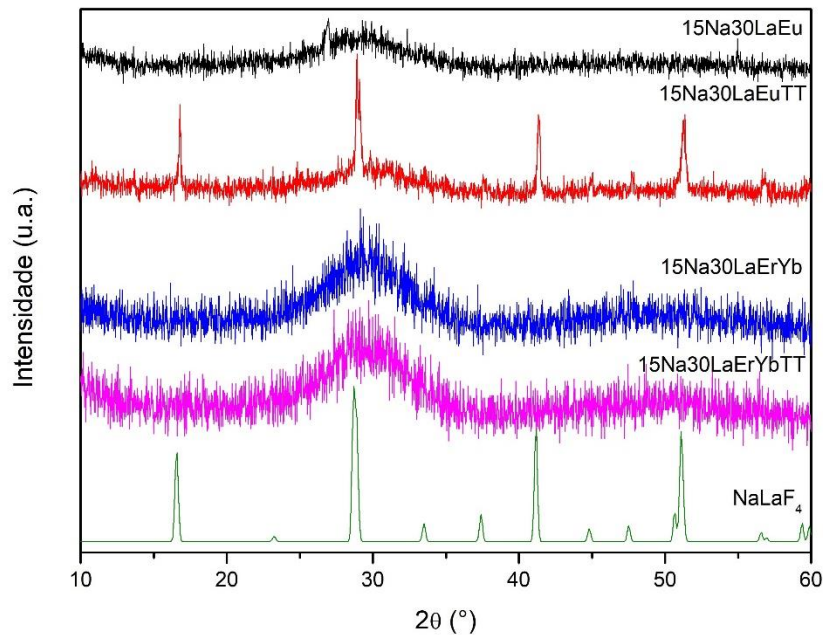
Fonte: Autora (2023).

### 9.2.1. Análise de DRX das vitrocerâmicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$

Os difratogramas obtidos a partir da análise de DRX das amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  estão apresentados na Figura 58. As amostras dopadas e não tratadas termicamente apresentaram o halo amorfo característico dos materiais vítreos, indicando que a dopagem não induziu a cristalização no processo de síntese das amostras, assim como no sistema anterior. A amostra 15Na30LaEuTT apresentou picos que coincidem com a fase cristalina  $\text{NaLaF}_4$ , confirmando a obtenção de uma vitrocerâmica com essa fase. Já a amostra 15Na30LaErYbTT não apresentou nenhum pico, sendo assim a temperatura ou tempo de tratamento térmico utilizado não foi suficiente para cristalização.



Figura 58 - Difratogramas de raios X para as amostras do sistema  $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$  dopadas e co-dopadas com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  sem tratamento térmico e após tratamento térmico



Fonte: Autora (2024).

## 9.2.2. Espectroscopia de fotoluminescência

Além de comumente apresentarem baixa expansão térmica, alta resistência mecânica e alta estabilidade térmica, as vitrocerâmicas podem apresentar propriedades luminescentes diferentes em relação aos vidros precursores (Beall; Duke, 1969). Estudos afirmam ainda que a fase contendo fluoreto de lantânio atua como ótima hospedeira de íons terras-raras (Feng *et al.*, 2018), podendo intensificar a emissão de luz pelo material, tornando interessante para aplicações como células solares e lasers, por exemplo (Beall; Pinckney, 1999).

Para avaliar a propriedade luminescente das amostras dopadas foi realizada a espectroscopia de fotoluminescência com o objetivo principal de avaliar a influência da presença de cristais na matriz vítrea na eficiência de emissão de luz, além de avaliar alterações estruturais nas amostras ao introduzir os elementos terras-raras.

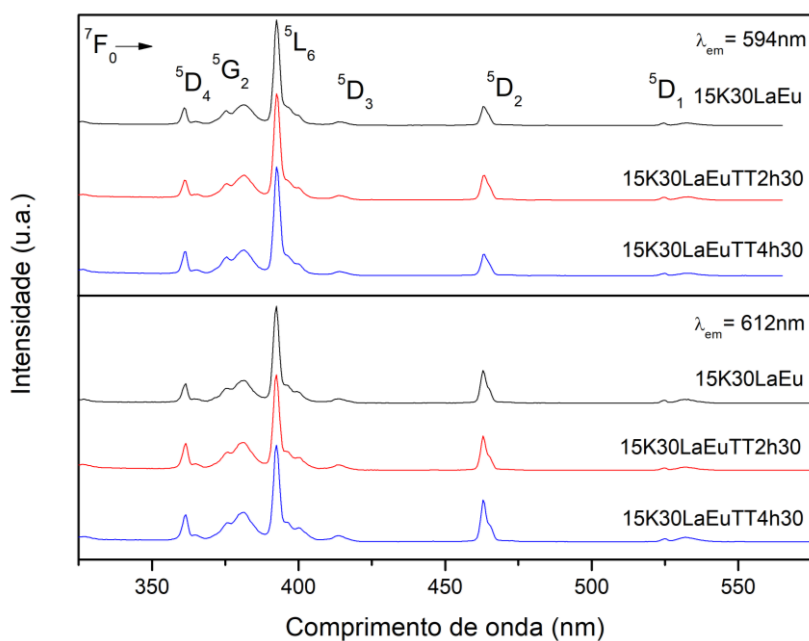
### 9.2.2.1. Amostra 15K30LaEu

Os espectros de excitação com emissão fixada em 594 e 612nm (referente às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ) das amostras 15K30LaEu,



15K30LaEuTT2h30 e 15K30LaTT4h30 são apresentados na Figura 59. As bandas observadas nos espectros de excitação estão localizadas em 361, 381, 392, 414, 463 e 532nm e são referentes à transição do nível fundamental  ${}^7F_0$  para os níveis  ${}^5D_4$ ,  ${}^5G_2$ ,  ${}^5L_6$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$  e  ${}^5D_1$ , respectivamente.

Figura 59 - Espectros de excitação para emissão fixa em 594 e 612nm normalizados pela transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  para as amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento



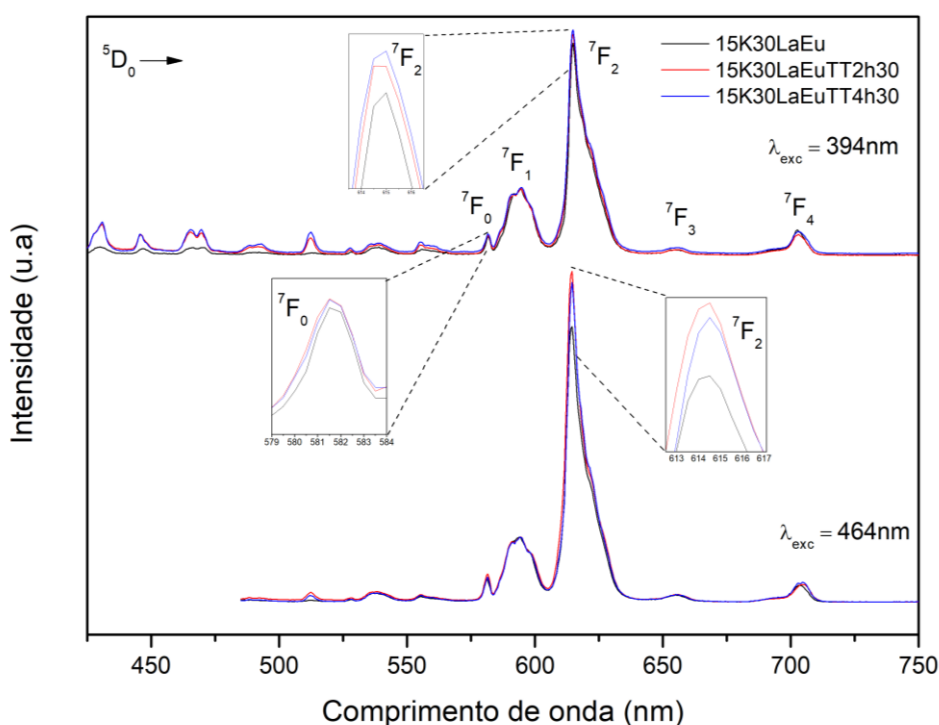
Fonte: Autora (2024).

Os espectros de emissão com excitação fixada em 394 e 464nm normalizados pela transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  estão apresentados na Figura 60. Em ambos os espectros as bandas de emissão aparecem em 581, 594, 614, 655 e 703 nm e se referem as transições  ${}^5D_0$  para os níveis  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_3$ ,  ${}^7F_4$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , respectivamente. A presença da primeira banda referente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  em 581 nm, indica que íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios não centrossimétricos. Em química de coordenação, essa transição é observada somente em complexos de baixa simetria ( $C_n$ ,  $C_{nv}$  e  $C_s$ ) e mesmo assim com baixa intensidade (Binnemans, 2015).

A intensidade da banda referente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  presente em 594 nm, na maioria das vezes independe do ambiente, pois ocorre por dipolo magnético. Por isso ela pode ser utilizada como referência para avaliar as intensidades das demais bandas do espectro, principalmente em relação a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , que é denominada hipersensível (dipolo elétrico). Isso porque a sua intensidade é bastante

influenciada pela simetria ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e pela natureza dos ligantes (Blasse; Grabmaier, 1994b). Devido a essa diferença, a razão entre a intensidade dessas bandas (razão de assimetria) é usada para estimar a simetria dos sítios ocupados pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e pode ser observada na Tabela 25.

Figura 60 - Espectros de emissão para excitação fixa em 394nm e em 464nm normalizados pela transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  para as amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento



Fonte: Autora (2024).

Tabela 25 - Razão de intensidade das transições eletrônicas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  das amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico, excitadas em 394 e 464nm

Amostra	$\lambda_{\text{exc}}$ (nm)	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$
15K30LaEu		3,15
15K30LaEuTT2h30	394	3,28
15K30LaEuTT4h30		3,33
15K30LaEu		4,27
15K30LaEuTT2h30	464	5,13
15K30LaEuTT4h30		4,96

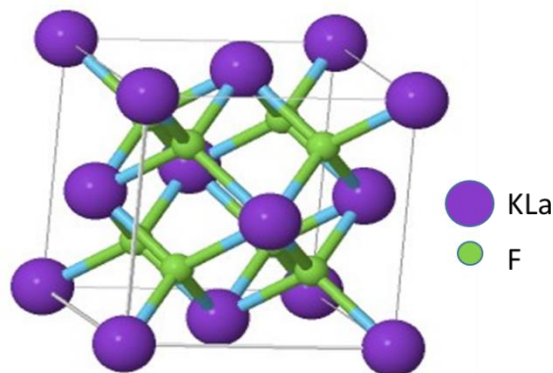
Fonte: Autora (2024).

A intensidade da banda de transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  é muito maior que a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , tendo como resultado uma alta razão entre as duas. Isso sugere que o  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado em um ambiente catiônico distorcido (ou assimétrico) (Zhou *et al.*,

2008). Observa-se que a razão entre as bandas aumentou nas amostras tratadas termicamente. Apesar desse aumento, em outros trabalhos como Zhou *et al.* (2008) e Binnemans (2015), foi observada uma diferença muito maior entre as razões, porém nesses casos foi reportada a redução da razão entre as intensidades à medida que o tempo de tratamento aumentou. Os autores justificaram esse resultado como a preferência do íon európio em ocupar centros de maior simetria, o que não pode ser afirmado no presente trabalho.

Sugere-se que a diferença do comportamento luminescente nesses estudos está relacionada à fase cristalina presente no vidro, apontadas pelos autores como altamente simétricas. O que não é o caso da fase obtida no presente trabalho, correspondente ao  $\text{KLaF}_4$  cúbico, isomorfo da fluorita ( $\text{CaF}_2$ ). A estrutura cristalina se apresenta com um sítio catiônico de alta simetria ocupado aleatoriamente, metade pelos íons  $\text{K}^+$  e metade pelos íons  $\text{La}^{3+}$ , coordenados pelo íon F e pode ser visualizada na Figura 61 (Das *et al.*, 2011). De acordo com Bajaj *et al.* (2020), durante a dopagem, os íons  $\text{La}^{3+}$  são substituídos pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e o comprimento da ligação Eu-F é supostamente menor que da ligação La-F. Como resultado, espera-se que a rede seja levemente distorcida e a simetria reduzida. Nesses trabalhos observados envolvendo dopagem dos cristais  $\text{KLaF}_4$  com o íon európio, notou-se aumento da razão de assimetria com o aumento da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  no cristal, reafirmando a influência da presença desse terra-rara na perda de simetria da rede. De qualquer forma se notou aumento da intensidade da banda  ${}^7\text{F}_2$  nas amostras tratadas proporcional ao tempo de tratamento, associada ao aumento da cristalinidade.

Figura 61 - Representação da estrutura cristalina do  $\text{KLaF}_4$  cúbica



Fonte: Zachariasen (1949).

Outro fato interessante observado no espectro de emissão dessas amostras foi a presença de bandas de emissão nos comprimentos de onda que antecedem a primeira banda identificada referente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . Nota-se que a intensidade de emissão dessas transições aumenta com o aumento do tempo de tratamento térmico. As bandas de emissão nos comprimentos de onda abaixo de 580nm são vistas somente em ambientes com baixa energia de fônon, sugerindo que quando há a cristalização do material é promovido um ambiente com menor energia vibracional, provavelmente rico em fluoretos (Brekhovskikh *et al.*, 2016). A Tabela 26 apresenta as bandas identificadas e suas respectivas transições.

Tabela 26 – Comprimentos de onda de emissão e suas respectivas transições

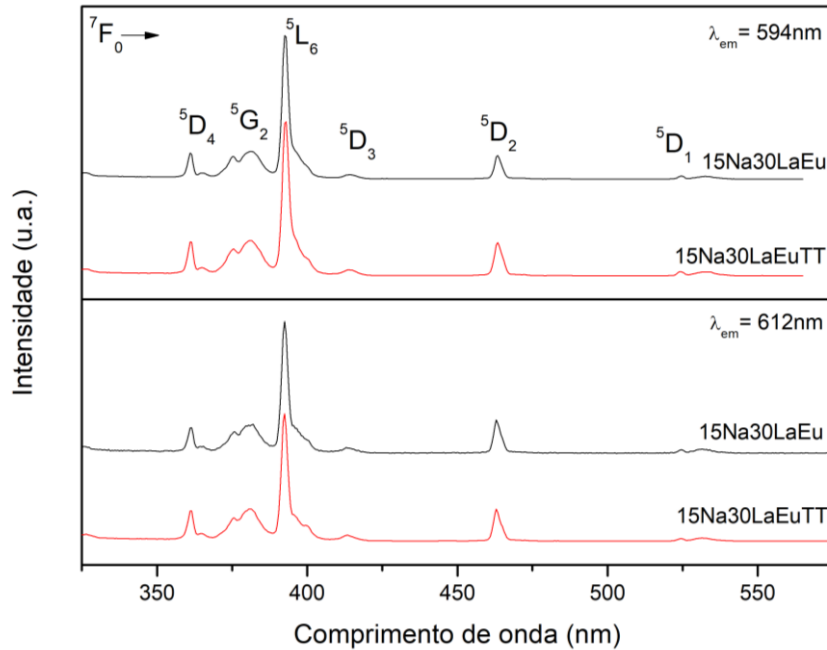
Comprimento de onda (nm)	Transições
430	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_2$
445	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$
468	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$
492	${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_5$
512	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$
537	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_4$
558	${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_5$

Fonte: Autora (2024).

#### 9.2.2.2. Amostra 15Na30LaEu

Assim como as amostras do sistema com potássio, os espectros de excitação com emissão fixada em 594 e 612nm (referente às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) das amostras 15Na30LaEu e 15Na30LaEuTT são apresentados na Figura 62. As bandas observadas nos espectros de excitação estão localizadas em 360, 381, 392, 413, 463 e 530nm e referem-se à transição do nível fundamental  ${}^7F_0$  para os níveis  ${}^5D_4$ ,  ${}^5G_2$ ,  ${}^5L_6$ ,  ${}^5D_3$ ,  ${}^5D_2$  e  ${}^5D_1$ , respectivamente. Por também se tratar de dopagem com íons európio, os espectros obtidos nessa composição se assemelharam aos das amostras com potássio.

Figura 62 - Espectros de excitação para emissão fixa em 594 e 612nm normalizados pela transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  para as amostras 15Na30LaEu e 15Na30LaEuTT

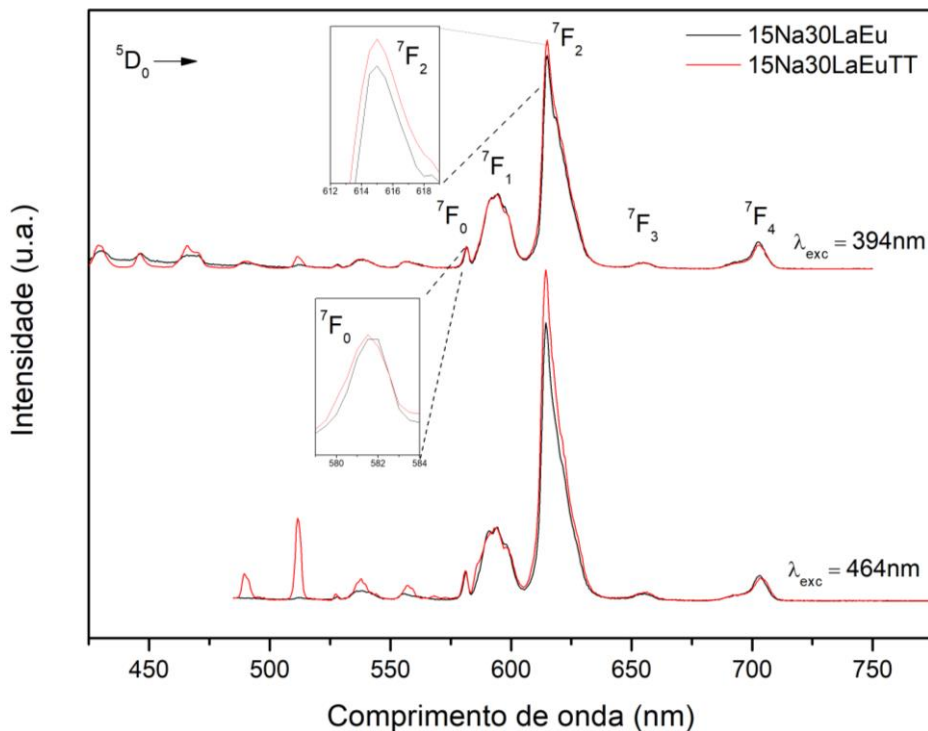


Fonte: Autora (2024).

Os espectros de emissão com excitação fixada em 394 e 464nm normalizados pela transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  está apresentado na Figura 63. As bandas de emissão aparecem em 581, 594, 614, 655 e 702nm e se referem as transições  ${}^5D_0$  para os níveis  ${}^7F_0$ ,  ${}^7F_1$ ,  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_3$ ,  ${}^7F_4$ , respectivamente. Assim como nas amostras do sistema com potássio, a presença da primeira banda referente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  indica que íons  $\text{Eu}^{3+}$  não estão em um local com centro de simetria (Binnemans, 2015).

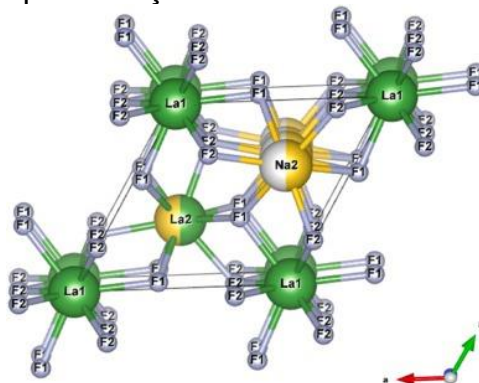
De acordo com os espectros apresentados, a amostra 15Na30LaEuTT também apresentou maior intensidade de emissão da banda  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  para os dois comprimentos de onda de excitação em relação a amostra não tratada. Sugere-se que a presença da fase cristalina  $\text{NaLaF}_4$ , constatada pela análise de DRX, pode ter colaborado para aumento da intensidade de emissão nesse sistema. De acordo com Pathak, Mukherjee e Ali (2022) o íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode substituir no cristal de  $\text{NaLaF}_4$ , representado pela Figura 64, tanto os átomos de sódio, quanto os de lantânio, causando maior distorção da rede. O autor afirma ainda que nenhum dos locais da rede  $\text{NaLaF}_4$  possui simetria de inversão, justificando o aumento da banda referente a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  na vitrocerâmica. Além disso, no mesmo trabalho, verificou-se que a razão de assimetria aumentou com o aumento da concentração dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos cristais, indicando que a estrutura local do íon se torna mais assimétrica.

Figura 63 - Espectros de emissão para excitação fixa em 394nm e em 464nm normalizados pela transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  para as amostras 15Na30LaEu e 15Na30LaEuTT



Fonte: Autora (2024)

Figura 64 - Representação da estrutura cristalina do NaLaF<sub>4</sub>



Fonte: Pathak, Mukherjee e Ali (2022).

A razão entre a intensidade as bandas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  em cada amostra para os dois comprimentos de onda de excitação está apresentada na Tabela 27. Também foi observado um aumento da razão nos dois casos, sendo maior quando excitada no comprimento de onda de 464nm, o que também sugere redução da simetria ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

Tabela 27 - Razão de intensidade das transições eletrônicas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  das amostras 15Na30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico, excitadas em 394nm

Amostra	$\lambda_{exc}$ (nm)	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
15Na30LaEu	394	2,81
15Na30LaEuTT		3,00
15Na30LaEu	464	3,80
15Na30LaEuTT		4,51

Fonte: Autora (2024).

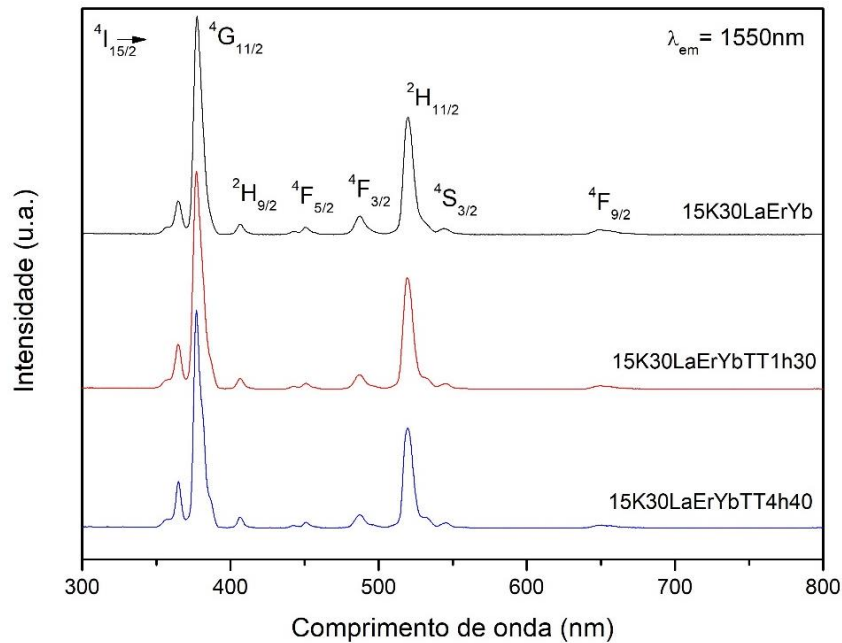
Assim como as amostras do sistema anterior, as amostras 15Na30LaEu e 15Na30LaEuTT também apresentaram bandas de emissão nos comprimentos de onda menores que 575nm. Nesse sistema essas emissões se apresentaram ainda mais intensas, sugerindo menor energia de fônon em relação ao sistema com potássio. As bandas foram as mesmas observadas no espectro de emissão dos vidros e vitrocerâmicas 15K30LaEu e os comprimentos de onda de emissão e as transições atribuídas também podem ser observadas na Tabela 28.

### 9.2.2.3. Amostra 15K30LaErYb

A forma que o fenômeno de luminescência ocorre nos vidros co-dopados com  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  se difere de como ocorre nos vidros dopados com  $Eu^{3+}$ . Isso porque o íon  $Yb^{3+}$  atua na rede como agente sensibilizador e transfere a energia recebida para o íon ativador, o  $Er^{3+}$ . Esse processo pode aumentar a intensidade da emissão dos íons  $Er^{3+}$  na região do infravermelho próximo e visível (conversão ascendente de energia) (Yang *et al.*, 2004).

A Figura 65 apresenta o resultado obtido a partir da espectroscopia de excitação com emissão fixa em 1550nm para as amostras 15K30La co-dopadas e tratadas termicamente. Foram identificadas as bandas em 377, 406, 450, 487, 519, 544 e 649nm referentes às transições do nível fundamental  ${}^4I_{15/2}$  para os níveis  ${}^4G_{11/2}$ ,  ${}^2H_{9/2}$ ,  ${}^4F_{5/2}$ ,  ${}^4F_{3/2}$ ,  ${}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4S_{3/2}$  e  ${}^4F_{9/2}$  respectivamente.

Figura 65 - Espectros de excitação para emissão fixa em 1550nm normalizados pela transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  para as amostras 15K30LaErYb com diferentes tempos de tratamento térmico



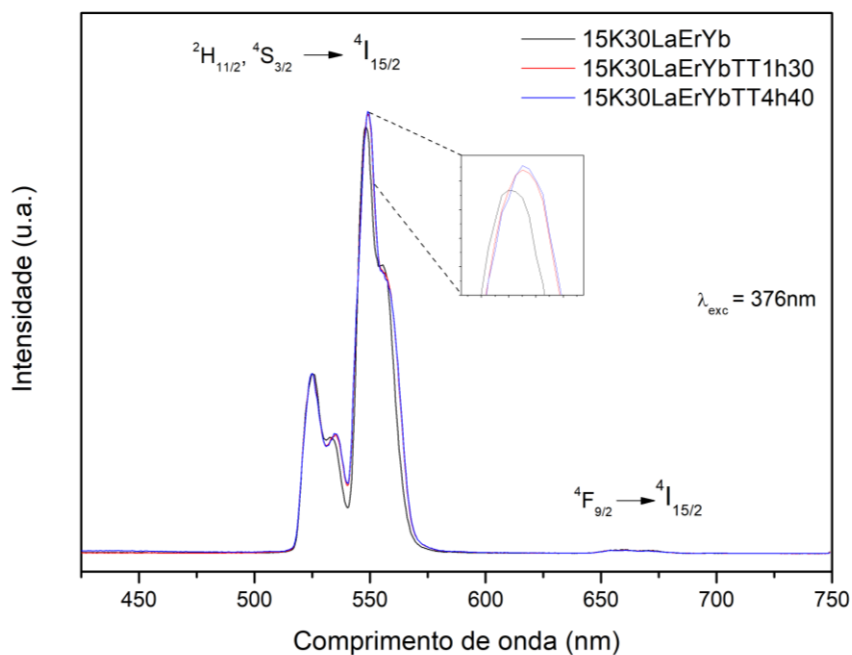
Fonte: Autora (2024).

Na Figura 66 observa-se no espectro de emissão das amostras com potássio co-dopadas um aumento na intensidade de emissão das bandas referente às transições  $^2H_{11/2}$  e  $^4S_{3/2}$  para  $^4I_{15/2}$  à medida que o tempo de tratamento aumenta. Esse resultado pode estar associado a maior eficiência dos processos de conversão de energia devido à incorporação dos íons lantanídeos no cristal (Marcondes, 2019).

A Figura 67 apresenta o espectro de emissão na região do infravermelho próximo com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas normalizado pela intensidade máxima. Os espectros apresentam uma banda alargada referente à transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  por volta de 1537nm dos íons  $Er^{3+}$ . Essa banda corresponde a chamada terceira janela de telecomunicação dividida entre as bandas S (short band, 1460 a 1530nm), banca C (centre band, 1530 a 1565nm) e L (long band, 1565 a 1625), que podem ser visualizadas nos espectros obtidos (Prakash; Babu; Reddy, 2011).

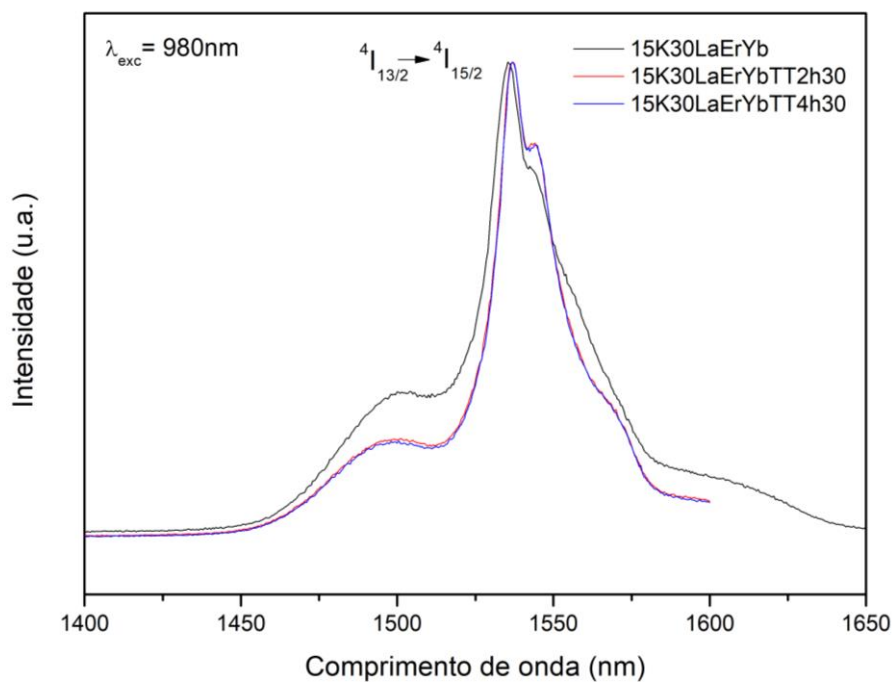


Figura 66 - Espectros de emissão normalizados pela transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  para excitação fixa em 376nm para as amostras 15K30LaErYb com diferentes tempos de tratamento térmico



Fonte: Autora (2024).

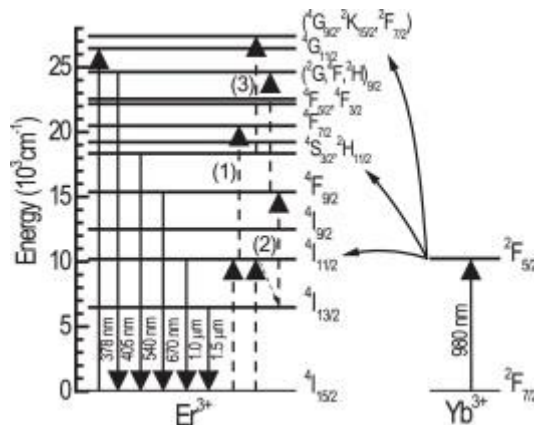
Figura 67 - Espectros de emissão na região do infravermelho próximo com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas normalizados pela intensidade máxima (1537nm)



Fonte: Autora (2024).

Os vidros co-dopados são interessantes pois o processo de transferência de energia dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  para os íons  $\text{Er}^{3+}$  pode aumentar a intensidade de emissão na região do infravermelho próximo e visível (conversão ascendente de energia). Isso ocorre devido a seção de choque dos íons  $\text{Yb}^{3+}$  ( ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ ) ser cerca de 10 vezes maior do que as dos íons  $\text{Er}^{3+}$  ( ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ) em 980nm (De Pablos-Martín *et al.*, 2015). A Figura 68 ilustra os mecanismos possíveis de transferência de energia entre esses íons e de acordo com os espectros obtidos pode-se atribuir as transições ao mecanismo (2).

Figura 68 - Diagrama de nível de energia dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  junto com as principais transições de emissão e mecanismos de conversão ascendente da população rotulados como (1), (2) e (3)



Fonte: De Pablos-Martín *et al.* (2015).

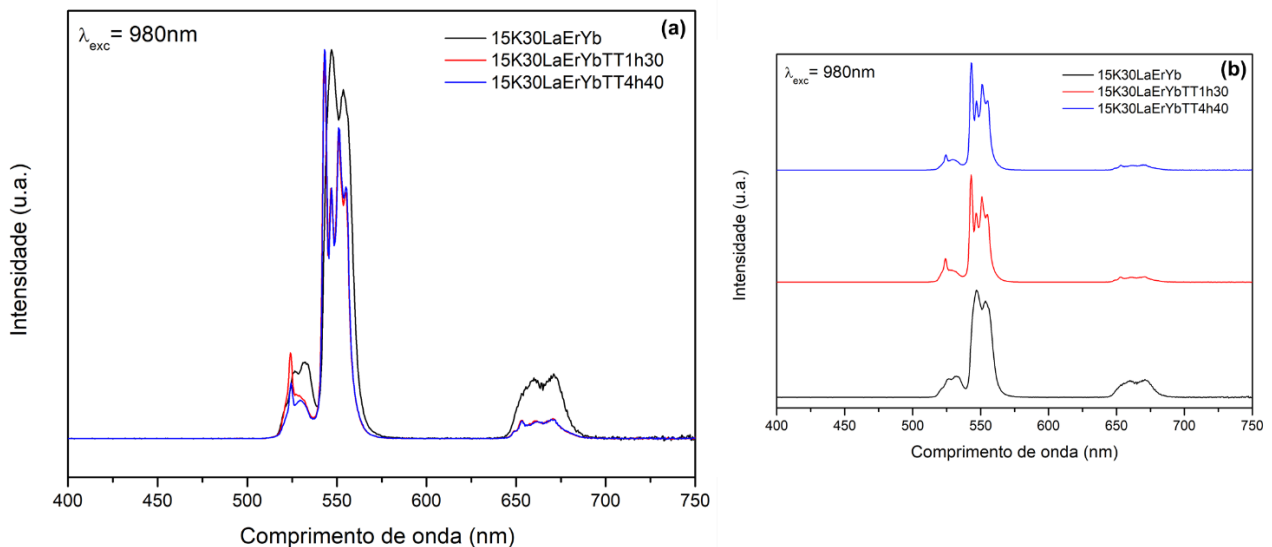
De acordo com o esquema apresentado, quando excitado com um laser de 980nm, o nível  ${}^2\text{F}_{5/2}$  do íon sensibilizador ( $\text{Yb}^{3+}$ ) é populado e a energia é transferida para o nível  ${}^4\text{I}_{11/2}$  do íon ativador ( $\text{Er}^{3+}$ ). Um decaimento não radiativo ocorre para o nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  e quando decai para o nível  ${}^4\text{I}_{15/2}$  emite radiação em torno de  $1,5\mu\text{m}$  (De Pablos-Martín *et al.*, 2015).

Nos espectros obtidos nota-se maior definição das bandas referentes às vitrocerâmicas indicando uma divisão de subníveis Stark da transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ , sugerindo um ambiente mais ordenado ao redor dos íons  $\text{Er}^{3+}$ . Além disso pode-se observar um estreitamento das bandas nas amostras tratadas o que indica uma mudança no ambiente ao redor dos íons  $\text{Er}^{3+}$  do vidro para as vitrocerâmicas (Marcondes, 2019). Por fim, a banda referente ao vidro apresenta maior intensidade de emissão em relação às vitrocerâmicas.

Outro processo possível em vidros co-dopados a partir da transferência de energia do íon sensibilizador  $\text{Yb}^{3+}$  para o íon ativador  $\text{Er}^{3+}$  é o de conversão ascendente de energia, ou em inglês, *up-conversion*. Esse processo descreve a conversão de dois ou mais fótons de baixa energia (por exemplo, fótons emitidos no infravermelho) em um ou mais fótons com energia mais alta (por exemplo, um fóton visível (Yasaka; Kaewkhao, 2015)).

A Figura 69 apresenta o espectro de conversão ascendente de energia com excitação em 980nm normalizado de acordo com a banda de maior intensidade. A partir do resultado obtido, pode-se observar uma alteração no formato da banda de emissão no verde (545nm) nas vitrocerâmicas co-dopadas em relação ao vidro. Essa alteração se refere ao desdobramento dos níveis Stark, que ocorre devido ao efeito do campo cristalino, sugerindo que os íons  $\text{Er}^{3+}$  estão inseridos nos cristais de  $\text{KLaF}_4$ .

Figura 69 – Espectros de conversão ascendente de energia com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas do sistema com potássio normalizadas de acordo com a emissão de maior intensidade (a) sobrepostos e (b) separados

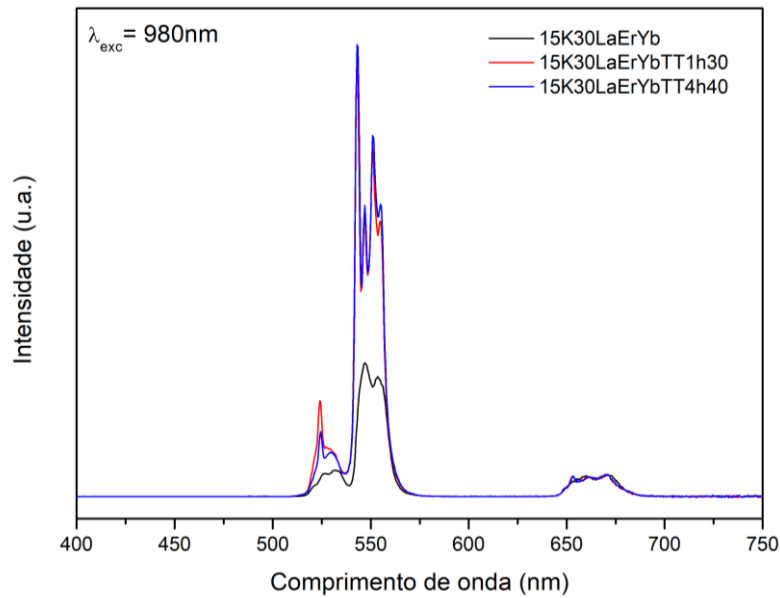


Fonte: Autora (2024).

A Figura 70 apresenta o espectro de *up-conversion*, dessa vez normalizado de acordo com a banda de menor intensidade (emissão no vermelho). A partir dos espectros, pode-se identificar um aumento da intensidade de emissão no verde (545nm) em relação ao vermelho (670nm) nas vitrocerâmicas. Ao observar o diagrama de transições para o íon  $\text{Er}^{3+}$  apresentado na Figura 71, nota-se que para que haja emissão no vermelho a partir do nível  $^4\text{F}_{7/2}$  é necessário um decaimento não

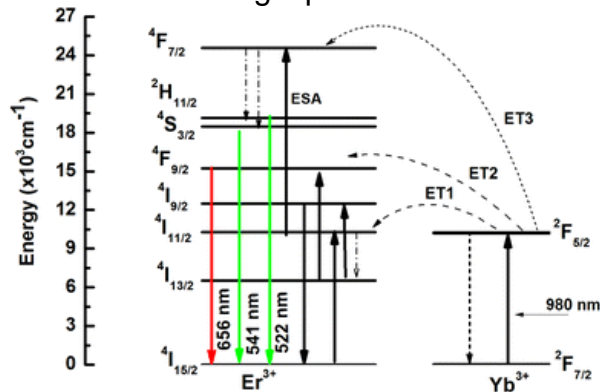
radiativo de maior energia em relação à emissão no verde. Dessa forma, como a intensidade de emissão de cor verde aumentou nas vitrocerâmicas, pode-se sugerir que houve mais decaimento não radiativo de menor energia nesses materiais em relação ao vidro. A menor perda de energia, ou seja, a maior eficiência de emissão, está relacionada a um material com menor energia de fônon. Dessa forma, assim como as vitrocerâmicas dopadas, as co-dopadas também apresentaram menor energia vibracional em relação ao vidro precursor.

Figura 70 - Espectros de conversão ascendente de energia com excitação em 980nm para as amostras co-dopadas do sistema com potássio normalizadas de acordo com a emissão de menor intensidade



Fonte: Autora (2024).

Figura 71 – Diagrama de nível de energia dos íons  $Er^{3+}$  e  $Yb^{3+}$  com os mecanismos de conversão ascendente de energia para emissão no vermelho e no verde

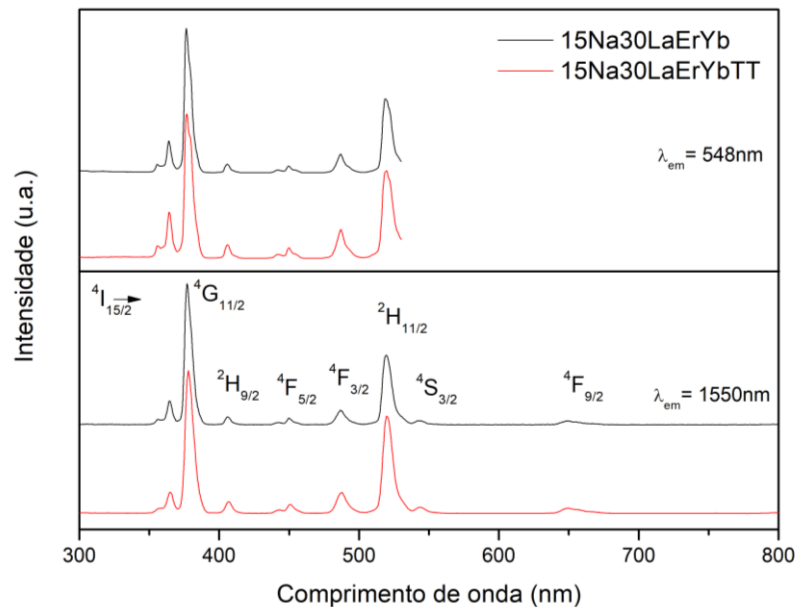


Fonte: Zhou *et al.* (2017).

#### 9.2.2.4. Amostra 15Na30LaErYb

A Figura 72 apresenta os espectros de excitação normalizados em relação a banda mais intensa ( $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ ) para as amostras co-dopadas com  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  com emissão fixa em 548nm. Observa-se as bandas localizadas em 377, 406, 450, 486 e 518nm referentes as transições do nível fundamental  $^4I_{15/2}$  para os níveis  $^4G_{11/2}$ ,  $^2H_{9/2}$ ,  $^4F_{5/2}$ ,  $^4F_{3/2}$  e  $^2H_{11/2}$  do íon  $Er^{3+}$ .

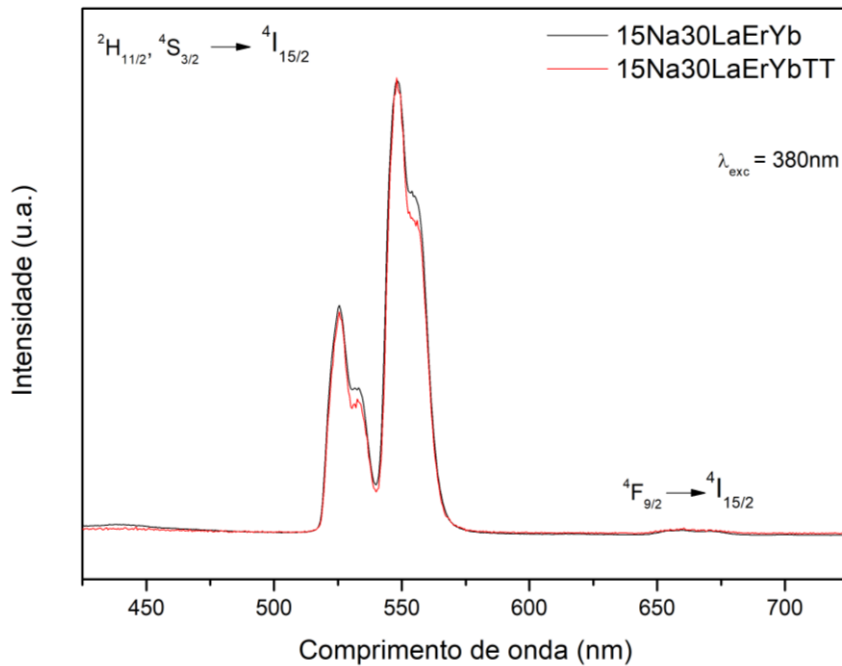
Figura 72 - Espectros de excitação para emissão fixa em 548nm normalizados pela transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  para as amostras 15Na30LaErYb e 15Na30LaErYbTT



Fonte: Autora (2024).

Os espectros de emissão da amostra 15Na30LaErYb tratada e não tratada termicamente normalizados de acordo com a transição mais intensa estão apresentados na Figura 73. As bandas identificadas se referem a emissão no verde em 526nm ( $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e 547nm ( $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ) e vermelho em 662nm ( $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ). Como a amostra 15Na30LaErYbTT não apresentou a formação de nenhuma fase cristalina a partir do resultado de DRX, não foram notadas mudanças significativas entre os espectros.

Figura 73 - Espectros de emissão normalizados pela transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  para excitação fixa em 380nm para as amostras 15Na30LaErYb e 15Na30LaErYbTT

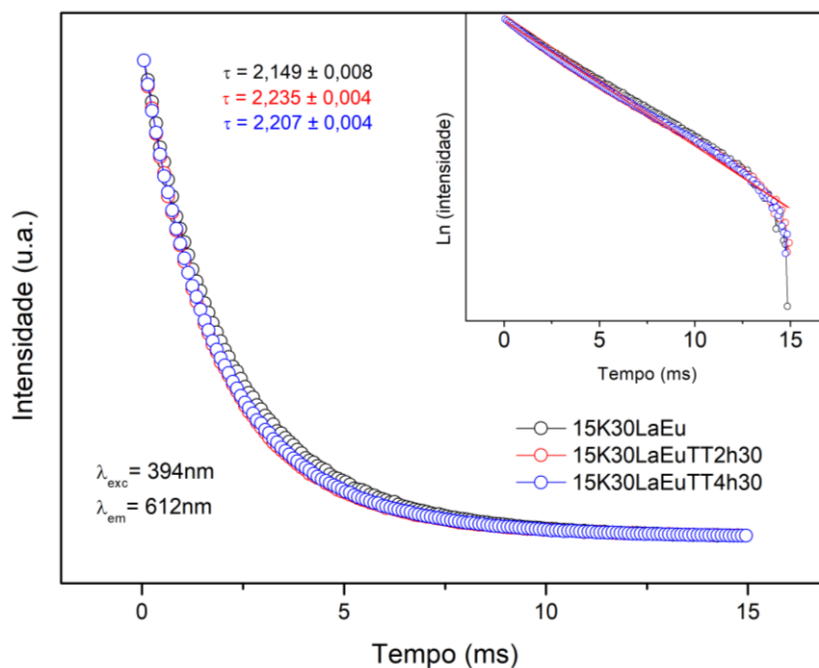


Fonte: Autora (2024).

#### 9.2.2.5. Tempo de vida

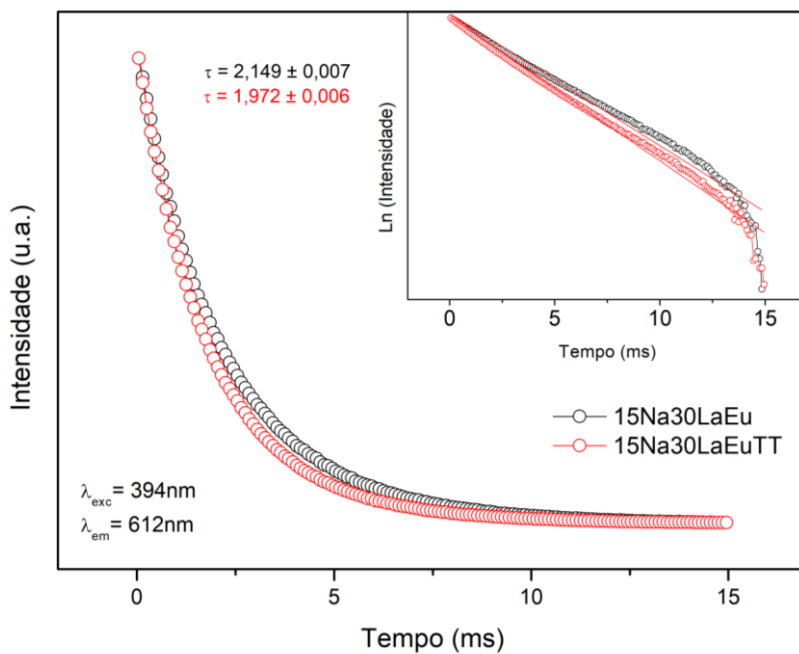
As Figuras 74, 75 e 76 apresentam os resultados obtidos a partir da análise de tempo de vida das amostras 15K30LaEu, 15Na30LaEu e 15K30LaErYb com seus respectivos tratamentos térmicos. Nas amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  foi utilizado comprimento de onda de excitação de 394nm e de emissão de 612nm, referente a transição de maior intensidade. Na amostra co-dopada foi utilizado comprimento de onda de excitação de 519nm e de emissão de 1539nm. A Tabela 28 apresenta os tempos de vida obtidos e os valores de  $R^2$  importante para avaliar a linearidade da curva, sendo que quanto mais próximo de 1 mais a curva se aproximou de uma reta.

Figura 74 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  394nm e  $\lambda_{em}$  612nm das amostras 15K30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico e a linearização das curvas



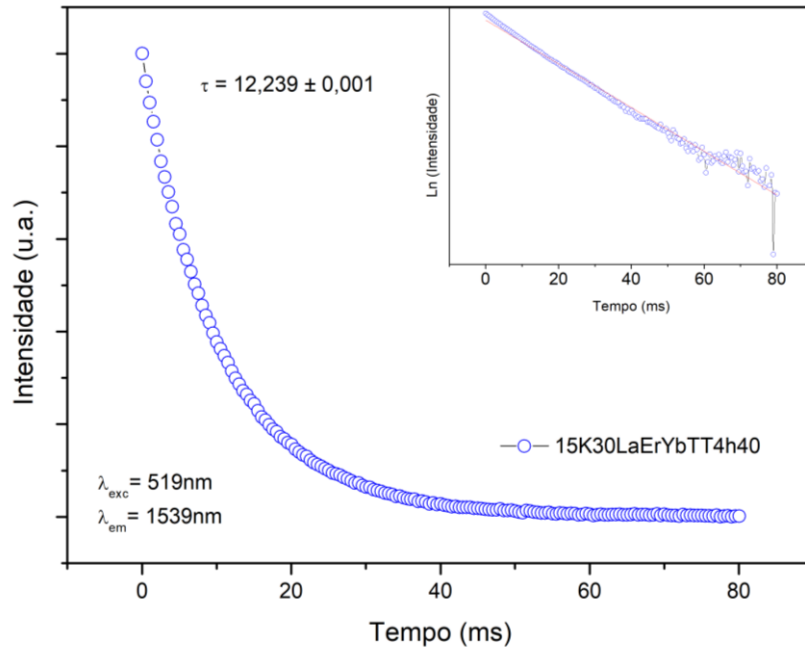
Fonte: Autora (2024).

Figura 75 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  394nm e  $\lambda_{em}$  612nm das amostras 15Na30LaEu com diferentes tempos de tratamento térmico e a linearização das curvas



Fonte: Autora (2024).

Figura 76 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  519nm e  $\lambda_{em}$  1536nm da amostra 15K30LaErYbTT4h40 e linearização da curva



Fonte: Autora (2024).

Tabela 28 – Tempos de vida das amostras analisadas

Excitação 394nm (Emissão 612nm)		
Amostra	$\tau_{exp}$ (ms)	$R^2$
15K30LaEu	$2,149 \pm 0,008$	0,981
15K30LaEuTT2h30	$2,235 \pm 0,004$	0,993
15K30LaEuTT4h30	$2,207 \pm 0,004$	0,993
15Na30LaEu	$2,149 \pm 0,007$	0,983
15Na30LaEuTT	$1,972 \pm 0,006$	0,990
Excitação 519nm (Emissão 1539nm)		
15K30LaErYbTT4h40	$12,239 \pm 0,001$	0,988

Fonte: Autora (2024).

Apesar dos valores estarem próximos para as amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , notou-se uma redução do tempo de vida nas amostras que apresentaram formação de cristais na matriz vítrea (15K30LaEuTT4h30 e 15Na30LaEuTT). Um comportamento semelhante foi reportado no trabalho de Zhang *et al.* (2014), no qual foi notada uma redução nos valores de  $\tau_{exp}$  à medida que a concentração de cristais de  $\text{LaF}_3$  aumentava. Os autores correlacionaram esse comportamento com o aumento da razão de assimetria, também observado no presente trabalho para essas amostras no comprimento de onda de excitação de 394nm. Nesse mesmo estudo, o valor de



tempo de vida encontrado por eles variou de 3,10 nas amostras com maior concentração de  $\text{LaF}_3$  a 3,8ms nas amostras com menor concentração.

Apesar da diferença apresentada entre os tempos de vida das amostras dopadas com európio não ser significativa, a leve redução do valor nas vitrocerâmicas pode indicar que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão localizados em uma estrutura distorcida. Fato que entra em concordância com os resultados apresentados anteriormente, pois as estruturas cristalinas dos  $\text{KLaF}_4$  e  $\text{NaLaF}_4$  são assimétricas e podem apresentar maior distorção quando o európio é introduzido.

Por fim, o tempo de vida das amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  estão dentro do esperado e se aproximam dos valores encontrados na literatura. Como em (Chen *et al.*, 2015) que obtiveram valores de 2,9ms para vidros e 3,3ms para as vitrocerâmicas oxifluoretos.

A vitrocerâmica co-dopada com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  do sistema com potássio em relação às amostras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  apresentou elevado valor de tempo de vida (12,239ms). O valor obtido se aproxima do valor encontrado por Deng e Niu (2019) de 11,64ms para essa mesma transição. De acordo com os autores, um valor elevado de tempo de vida referente a essa transição é interessante pois, o seu nível de energia é um estado metaestável, sendo muito adequado como nível intermediário para conversão ascendente, podendo atingir alta eficiência. Além disso, lasers de comprimento de onda de 1539nm possuem alto mercado e baixo custo, sendo uma aplicação interessante para esse material.

## 10. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foi possível a obtenção de vidros visualmente transparentes, homogêneos e estáveis frente à cristalização no sistema vítreo  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ . Inicialmente, uma grande porcentagem molar de fluoreto de lantânio foi adicionada, chegando até 40%mol.

A partir da análise térmica de DSC obteve-se as temperaturas características de transição vítrea ( $T_g$ ), início de cristalização ( $T_x$ ) e de cristalização ( $T_c$ ). Em alguns dos sistemas vítreos não foi possível fazer uma correlação entre a  $T_g$  e a porcentagem de fluoreto nos vidros.

O vidro de composição  $50\text{GeO}_2\text{-15K}_2\text{O-35LaF}_3$  foi obtido em diferentes condições de síntese, variando o tempo de fusão em cada temperatura. A partir dessa análise, notou-se que não há diferenças significativas entre as temperaturas características das amostras em cada condição obtidas pela análise térmica de DSC. Sendo assim, optou-se por manter a condição de síntese de menor tempo de fusão por ser o método mais simples.

Não foi possível obter uma amostra homogênea e totalmente transparente na síntese do sistema  $\text{GeO}_2\text{-NaF-La}_2\text{O}_3$  devido ao elevado ponto de fusão do óxido de lantânio e à hipótese de que foi evaporada a maior parte do NaF.

Os vidros no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-NaF-LaF}_3$  apresentaram homogeneidade, transparência e menor viscosidade quando fundido, provavelmente devido a maior quantidade de fluoreto. A amostra  $15\text{Na}40\text{LaTampa}$  apresentou menor temperatura de transição vítrea e um pico não observado na amostra de mesma composição fundida sem a tampa, indicando maior quantidade de fluoreto no vidro e conseqüentemente que há uma perda significativa deste composto na fusão, sendo necessária a utilização da tampa nas sínteses dos vidros oxifluoretos.

Sendo assim, repetiu-se a síntese dos vidros no sistema  $\text{GeO}_2\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$  com tampa e observou-se a presença de mais de uma temperatura de cristalização em todas as amostras, inclusive na amostra com menor quantidade de  $\text{LaF}_3$  (30%mol). Foi observada também maior dificuldade em vitrificar à medida que a quantidade de fluoreto aumentou. Por esse motivo, a amostra  $15\text{K}30\text{LaTampa}$  foi escolhida para ser tratada termicamente na  $T_{x1}$  e avaliar a fase precipitada. A partir do DRX identificou-se a formação da fase  $\text{KLaF}_4$  atendendo o objetivo de obter uma fase cristalina fluoreto.

A fim de avaliar o comportamento das amostras no sistema com Na<sub>2</sub>O como óxido de metal alcalino, foi sintetizada a amostra de composição 55GeO<sub>2</sub>-15Na<sub>2</sub>O-30LaF<sub>3</sub>. Foi possível obter uma amostra homogênea e transparente que também foi utilizada na próxima etapa de dopagem.

As amostras 15K30LaTampa e 15Na30La foram dopadas e co-dopadas com Eu<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>. A partir da análise de DSC realizada observou-se no sistema com potássio um aumento da T<sub>g</sub> nas amostras 15K30LaEu e 15K30LaErYb, o desaparecimento de um pico de cristalização e deslocamento dos demais para temperaturas maiores em comparação com a amostra não dopada. No sistema com sódio, apesar de não serem observadas grandes mudanças nas temperaturas características, notou-se uma redução da T<sub>x1</sub> do vidro 15Na30LaEu, aumento da T<sub>g</sub> no vidro 15Na30LaErYb e deslocamento da T<sub>c1</sub> para maiores temperaturas em ambos os vidros com terras-raras. Essas alterações podem indicar uma mudança estrutural na rede vítrea em decorrência da dopagem.

Com base nas temperaturas características obtidas através das curvas DSC das amostras, foram realizados tratamentos térmicos que possibilitaram a obtenção das vitrocerâmicas. A partir do DRX constatou-se a formação das fases KLaF<sub>4</sub> e NaLaF<sub>4</sub>, nos vidros precursores 15K30LaEu e 15Na30LaEu, respectivamente.

Por fim, avaliou-se as propriedades luminescentes dos vidros e vitrocerâmicas dopados dos dois sistemas. Sugere-se, pelo aumento das intensidades das bandas  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  nas vitrocerâmicas dopadas com Eu<sup>3+</sup>, a redução da simetria ao redor do íon associada a cristalinidade, observada também no aumento da razão de assimetria nessas amostras. Além disso, foram observadas bandas de emissão nos comprimentos de onda abaixo de 560nm, indicando que o sistema possui baixa energia de fônon.

As vitrocerâmicas co-dopadas do sistema com potássio apresentaram aumento da intensidade de emissão referente à transição  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  proporcional ao tempo de tratamento térmico, associado a maior eficiência nos processos de conversão de energia devido à incorporação de íons nos cristais. Além disso, observou-se o efeito Stark nas vitrocerâmicas desse sistema a partir da análise de *up-conversion*, também indicando que o íon Er<sup>3+</sup> ocupa um ambiente cristalino. Assim como nas amostras dopadas com Eu<sup>3+</sup>, o resultado da análise de conversão ascendente de energia também sugeriu menor energia de fonôn nas vitrocerâmicas co-dopadas.

O tempo de vida das amostras também foi avaliado e notou-se que as vitrocerâmicas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  apresentaram menores valores, também associado à menor simetria local quando introduzido íons  $\text{Eu}^{3+}$  no cristal. Apesar disso, os valores não se diferenciaram tanto em relação as amostras vítreas. No caso da amostra 15K30LaTT4h40 obteve-se um alto valor de tempo de vida (12,239nm) compatível com o encontrado na literatura.

Por fim, foi possível, nesse trabalho, a obtenção de vitrocerâmicas com a cristalização de uma fase fluoreto que atuaram como boas hospedeiras de íons terras-raras e se demonstraram materiais interessantes para aplicações luminescentes.

## 11. TRABALHOS FUTUROS

Com base no trabalho desenvolvido e nos resultados obtidos, sugere-se para trabalhos futuros:

- Realização das análises de espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta-visível-infravermelho próximo e transmissão no infravermelho para determinar a janela de transparência dos vidros desenvolvidos.
- Dopagem com prata como agente nucleante nas composições vítreas sintetizadas e caracterização em relação às propriedades térmicas, estruturais e ópticas afim de avaliar o desempenho como vidros fotossensíveis.

## REFERÊNCIAS

- ACÁCIO, M. A. **ESTUDO DOS PROCESSOS DE NUCLEAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS BORATOS**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2006.
- AGGARWAL, I. D. **Fluoride glass fiber optics**. Academic Press, 2013.
- AKASH, M. S. H.; REHMAN, K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. In: **Essentials of Pharmaceutical Analysis**. Singapore: Springer Nature Singapore, 2020. p. 29–56.
- ALEKSEEVA, I. *et al.* Optical applications of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 52–54, p. 3042–3058, dez. 2010.
- ALVES, O. L. A arte de fazer vidro. **Cad. Temat. química Nov. na Esc**, p. 13–24, 2001.
- AMARAL, D. F. Uso da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $\text{Yb}^{3+}$ – $\text{Eu}^{3+}$  em nanocristais óxidos. [s.l.] Universidade Federal Fluminense, 2010.
- ARMISTEAD, W. H.; STOOKEY, S. D. **United States Patent**. , 1965.
- BAJAJ, R. *et al.* Strong structural phase sensitive rare-earth photoluminescence color flips in  $\text{KLaF}_4:\text{RE}^{3+}$  ( $\text{RE}^{3+} = \text{Eu}^{3+}, \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ) nanocrystals. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 29, p. 10058–10068, 2020.
- BARBOSA, J. S. *et al.* Transparent Glasses and Glass-Ceramics in the Ternary System  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ . **materials**, v. 14, n. 317, p. 1–15, 2021.
- BEALL, G. H.; DUKE, D. A. **Glass: Science and Technology**. 1. ed. [s.l.] Academic Press, 1983.
- BEALL, G. H.; DUKE, D. A. Transparent glass-ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 4, n. 4, p. 340–352, abr. 1969.
- BEALL, G. H.; PINCKNEY, L. R. Nanophase Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 1, p. 5–16, 22 jan. 1999.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. A General Introduction to Luminescent Materials. In: **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994a. p. 1–9.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994b.

BRAGG, W. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 89, n. 610, p. 248–277, 22 set. 1913.

BRAND, L.; JOHNSON, M. L. **An Introduction to Fluorescence Spectroscopy**. 2011.

BREKHOVSKIKH, M. N. *et al.* Glasses on the basis of heavy metal fluorides. **Inorganic Materials**, v. 51, n. 13, p. 1348–1361, 2015.

BREKHOVSKIKH, M. N. *et al.* Optical properties of europium-activated hafnium fluoride-based glasses. **Inorganic Materials**, v. 52, n. 10, p. 1031–1034, 16 out. 2016.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2 out. 2015.

BURTAN, B. *et al.* Influence of rare earth ions on the emission properties of Tellurite Glass. **Acta Physica Polonica A**, v. 120, n. 4, p. 579–581, 2011.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CASSANJES, F. C. **VIDROS A BASE DE ÓXIDO DE TELÚRIO PARA DISPOSITIVOS FOTÔNICOS**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2003.

CHAUHAN, A. Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 5, n. 6, 2014.

CHEMBOOK. **Lanthanum Fluoride: 13709-38-1**. Disponível em: <[https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty\\_EN\\_CB1305988.html](https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB1305988.html)>. Acesso em: 4 fev. 2023.

CHEN, D. *et al.* Tuning into blue and red: europium single-doped nano-glass-ceramics for potential application in photosynthesis. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 3, n. 13, p. 3141–3149, 2015.

CUNHA, C. R. DA. **Vidros e Vitrocerâmicas Luminescentes de Germanato de Tântalo**. [s.l.] Universidade Federal de Alfenas, 2018.

DABNUN, M. A. **Machinability Studies of Machinable Glass-Ceramic Materials: Macor and Boron Nitride**. [s.l.] Dublin City University, 2004.

DANEWALIA, S. S. *et al.* Effect of mixed oxide/fluoride bonding on the dielectric properties of oxyfluoride glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 24, p. 18986–18993, 2017.

DAS, S. *et al.* Synthesis and optical characterization of strong red light emitting KLaF<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors. **Chemical Physics Letters**, v. 508, n. 1–3, p. 117–120, maio 2011.

DE PABLOS-MARTÍN, A. *et al.* Crystallization and up-conversion luminescence properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-doped NaYF<sub>4</sub>-based nano-glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1831–1840, jun. 2015.

DEHGHANGHADIKOLAEI, A.; ANSARY, J.; GHOREISHI, R. Sol-gel process applications: A mini-review. **Proceedings of the Nature Research Society**, v. 2, n. June, p. 0–11, 2018.

DEJNEKA, M. J. The luminescence and structure of novel transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 239, n. 1, p. 149–155, 1998.

DENG, Y.; NIU, C. Up-conversion Luminescence Properties of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-Doped Oxyfluoride Glass Ceramic. **Journal of Luminescence**, v. 209, p. 39–44, maio 2019.

DEUBENER, J. *et al.* Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3–10, dez. 2018.

DING, D. *et al.* The photoluminescence properties of Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped gallio-germanate glasses and glass ceramics as energy converter. **Journal of Luminescence**, v. 226, n. July, p. 117512, 2020.

EFIMOV, O. M. *et al.* High-efficiency Bragg gratings in photothermorefractive glass. **Applied Optics**, v. 38, n. 4, p. 619–627, 1999.

EL-MALLAWANY, R. *et al.* Some physical properties of new oxyfluoride glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 184, p. 141–146, 1995.

EPP, J. **X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization**. Elsevier Ltd, 2016.

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

FENG, L. *et al.* Optical properties and upconversion in rare earth doped oxyfluoride glasses. **Optik**, v. 169, n. May, p. 118–124, 2018.

FOKIN, V. M. *et al.* Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26–27, p. 2681–2714, ago. 2006.

FRAGOSO, W. D. **Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2003. 102f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.



FRIEDRICH, W.; KNIPPING, P. Abhandlungen der Mathematisch-Physikalischen Klasse der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften. **Sitz.ber. Bayer. Akad.Wiss.**, v. 1912, p. 311–322, 1912.

GABBOTT, P. **Principles and Applications of Thermal Analysis**. 1. ed. New Delhi: Blackwell Publishing Ltd, 2008.

GLEBOV, L. B. *et al.* **Photothermorefractive Glass**. Proceedings of VII All-Union Conference on Radiation Physics and Chemistry of Inorganic Materials. **Anais...**1989.

GLEBOVA, L. *et al.* Photo-Thermo-Refractive glass – Properties and Applications. **Advances in Optical Materials**, p. 16–18, 2011.

HUSAIN, A. A. F. *et al.* A review of transparent solar photovoltaic technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, n. July, p. 779–791, 2018.

IVANOV, S. A.; IGNATIEV, A. I.; NIKONOROV, N. V. Advances in photo-thermorefractive glass composition modifications. **Holography: Advances and Modern Trends IV**, v. 9508, p. 95080E, 2015.

JAMES R. CONNOLLY. **Introduction to X-ray Powder Diffraction X-Ray Analytical Methods Uses of X-Ray Powder Diffraction Introduction to X-ray Powder Diffraction**. Taylor & Francis, 2007.

JHA, A. *et al.* Review on structural, thermal, optical and spectroscopic properties of tellurium oxide based glasses for fibre optic and waveguide applications. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 6, p. 357–382, 2012.

KASVI. **Espectrofotometria: Análise da concentração de soluções**. Disponível em: <<https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/>>. Acesso em: 3 abr. 2023.

KHAJONRIT, J. *et al.* New transparent materials for applications as supercapacitors: Manganese-lithium-borate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 763, p. 199–208, 2018.

KHALID, M.; USMAN, M.; ARSHAD, I. Germanate glass for laser applications in ~ 2.1  $\mu\text{m}$  spectral region: A review. **Heliyon**, v. 9, n. 1, p. e13031, jan. 2023.

KHALID, MAMOONA & USMAN, MUHAMMAD & ARSHAD, Irfan. **Germanate glass for laser applications in ~ 2  $\mu\text{m}$  spectral region: A review**. *Heliyon*. 9., 2023.

KHAN, L. U.; KHAN, Z. U. Rare Earth Luminescence: Electronic Spectroscopy and Applications. In: **Handbook of Materials Characterization**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 345–404.

KOJIMA, H.; WHITEWAY, S. G.; MASSON, C. R. Melting points of inorganic fluorides. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 46, n. 18, p. 2968–2971, 15 set. 1968.

KOMATSU, T. Design and control of crystallization in oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 428, p. 156–175, 2015.

KUMAR, A. *et al.* Spectral characteristics of Tb<sup>3+</sup> doped ZnF<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for epoxy free tricolor w-LEDs and visible green laser applications. **Journal of Luminescence**, v. 244, p. 118676, abr. 2022.

LANGE, A. P. *et al.* Mass transport in binary TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> direct ink write glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 7, p. 4681–4690, 14 jul. 2022.

LEHMAN, R. L.; GENTRY, J. S.; GLUMAC, N. G. Thermal stability of potassium carbonate near its melting point. **Thermochemica Acta**, v. 316, n. 1, p. 1–9, maio 1998.

LEVER, T. *et al.* ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014.

LI, M. *et al.* Spectroscopic properties of Er/Yb co-doped glass ceramics containing nanocrystalline Bi<sub>2</sub>ZnB<sub>2</sub>O<sub>7</sub> for broadband near-infrared emission. **Ceramics International**, v. 45, n. 15, p. 18831–18837, out. 2019.

LICHT, S. Stabilization of STEP electrolyses in lithium-free molten carbonates. v. 2, n. 1, p. 2–5, 2012.

LIN, Y. *et al.* Mixed modifier effect in Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–CaO aluminosilicate glasses: Pairwise and ternary interactions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 106, n. 12, p. 7473–7487, 8 dez. 2023.

LO, N. T. **Second harmonic generation in germanotellurite glass ceramics doped with silver oxide.** [s.l.] Université de Bordeaux; Universidade de Lisboa, 2015.

LU, P. *et al.* Distributed optical fiber sensing : Review and perspective. **Applied Physics Reviews**, v. 6, 2019.

LUMEAU, J.; ZANOTTO, E. D. A review of the photo-thermal mechanism and crystallization of photo-thermo-refractive ( PTR ) glass. **International Materials Reviews**, v. 6608, p. 348–366, 2016.

MARCONDES, L. M. *et al.* Er<sup>3+</sup>-doped niobium alkali germanate glasses and glass-ceramics: NIR and visible luminescence properties. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 521, n. April, p. 119492, 2019.

MARCONDES, L. M. S. **VIDROS E VITROCERÂMICAS CONTENDO ÓXIDO DE NÍOBIO PARA DISPOSITIVOS LUMINESCENTES.** [s.l.] Universidade Federal de Alfenas, 2019.

MARTINS, V. M. **Desenvolvimento e Caracterização Fototérmica de Novos Materiais Vítreos Dopados com Íons Emissores Terras-Raras**. Universidade Federal de Ubelândia, 2009.

MATOS, I. R. M. **Caracterização Estrutural e Espectroscópica de Vitrocerâmicos baseados em vidros Teluretos Dopados com Íons de Érbio**. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2012.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014.

MENDOZA, V. G. **Preparação e caracterização de vidros foto-termo-refrativos no sistema GeO<sub>2</sub> – LaF<sub>3</sub>**. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Alenas, 2021.

MIAO, R. *et al.* Insight into thermodynamic process and dry preparation of lanthanum fluoride. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 147, n. 20, p. 11433–11443, 2022.

MISHNAEVSKY, L. *et al.* Materials for wind turbine blades: An overview. **Materials**, v. 10, n. 11, p. 1–24, 2017.

MONTEIRO, G. *et al.* Local structure around Er<sup>3+</sup> in GeO<sub>2</sub>–TeO<sub>2</sub>–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–K<sub>2</sub>O glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 129–136, out. 2013.

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016.

MUSGRAVES, J. D.; DANTO, S.; RICHARDSON, K. Thermal properties of chalcogenide glasses. **Chalcogenide Glasses**, n. December, p. 82–112, 2013.

NALIN, M. *et al.* MATERIAIS VÍTREOS E LUZ: PARTE 1. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328–339, 2016.

NASCIMENTO GUEDES, L. F. *et al.* Effect of alkaline modifiers on the structural, optical and crystallization properties of niobium germanate glasses and glass-ceramics. **Optical Materials**, v. 105, n. February, p. 109866, 2020.

NAZABAL, V. *et al.* Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 134, p. 18–23, fev. 2012b.

ORESHKINA, K. V. *et al.* The Effect of Silver on the Optical , Spectral-Luminescent , and Crystallization Properties of Bromide Photo-Thermo-Refractive Glasses. **Optics and Spectroscopy**, v. 123, n. 4, p. 590–596, 2017.

PATHAK, N.; MUKHERJEE, S.; ALI, K. Generating pure red and near white light in NaLaF<sub>4</sub> microcrystal by controlling site-selective luminescence of Eu<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> dopant ions. **Optical Materials**, v. 124, p. 112062, fev. 2022.

PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**, v. 56, n. 10, p. 978–982, 15 nov. 1939.

PAWLIK, N. *et al.* Studies of Sol-Gel Evolution and Distribution of Eu<sup>3+</sup> Ions in Glass–Ceramics Containing LaF<sub>3</sub> Nanocrystals Depending on Initial Sols Composition. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 22, n. 3, p. 996, 20 jan. 2021.

PENG, X.; PU, Y.; DU, X. Effect of K<sub>2</sub>O addition on glass structure, complex impedance and energy storage density of NaNbO<sub>3</sub> based glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 785, p. 350–355, maio 2019.

PEREIRA, C. **Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica**. 2016. 195f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

POLISHCHUK, S. A. *et al.* Oxyfluoride Glasses ( A Review ). **Glass Physics and Chemistr**, v. 37, n. 1, p. 1–20, 2011.

POULAIN, M. *et al.* Fluoride Glasses: Synthesis and Properties. **Brazilian Journal of Physics**, v. 22, n. 3, p. 205–217, 1992.

POULAIN, M.; POULAIN, M.; LUCAS, J. Verres fluores au tetrafluorure de zirconium proprietes optiques d'un verre dope au Nd<sup>3+</sup>. **Materials Research Bulletin**, v. 10, n. 4, p. 243–246, 1975.

PRAKASH, G. V.; BABU, S. S.; REDDY, A. A. Optical Amplifiers from Rare-Earth Co-Doped Glass Waveguides. In: **Advances in Optical Amplifiers**. [s.l]. p. 279–300, 2011.

ROCHA, F. S. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy-UV-Vis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 12, p. 2512–2517, dez. 2018.

SAETOVA, N. S. *et al.* Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of vanadium phosphate glasses: Structure-conductivity relation by molecular dynamics with self-assembly. **Solid State Ionics**, v. 375, p. 115850, fev. 2022

SGIBNEV, Y. *et al.* Photostructurable photo-thermo-refractive glass. **Optics Express**, v. 24, n. 5, p. 4563–4572, 2016.

SHAMSHAD, L. *et al.* A comparative study of gadolinium based oxide and oxyfluoride glasses as low energy radiation shielding materials. **Progress in Nuclear Energy**, v. 97, p. 53–59, 2017.

SHAMSHAD, L. *et al.* Effect of alkaline earth oxides on the physical and spectroscopic properties of Dy<sup>3+</sup>-doped Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses for white emitting material application. **Optical Materials**, v. 64, p. 268–275, 2017.

SHIMADZU. **Chapter 1: What is Thermal Analysis?** Disponível em: <[https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/technical-support/analysis-basics/fundament\\_thermal/1/index.html](https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/technical-support/analysis-basics/fundament_thermal/1/index.html)>. Acesso em: 15 mar. 2023.

STOOKEY, S. D. History of the Development of Pyroceram. **Research Management**, v. 1, n. 3, p. 155–163, set. 1958.

WEI, Y. *et al.* Enhanced green upconversion in Tb<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 137, p. 70–72, 2013.

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. **Physica B: Condensed Matter**, v. 554, p. 137–143, 2019.

YANG, Z. *et al.* Thermal analysis and optical properties of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>-codoped oxyfluoride germanate glasses. **Journal of the Optical Society of America B**, v. 21, n. 5, p. 951, 2004.

YASAKA, Patarawagee; KAEWKHAO, Jakrapong. Luminescence from lanthanides-doped glasses and applications: a review. **2015 4Th International Conference On Instrumentation, Communications, Information Technology, And Biomedical Engineering (Icici-Bme)**, Bandung, v. 1, n. 1, p. 4-15, nov. 2015. IEEE. <http://dx.doi.org/10.1109/icici-bme.2015.7401304>.

YOUSEF, E. S. Er<sup>3+</sup> ions doped tellurite glasses with high thermal stability, elasticity, absorption intensity, emission cross section and their optical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, p. 234–240, jun. 2013.

ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. I. New structure types. **Acta Crystallographica**, v. 1, n. 5, p. 265–268, 2 nov. 1948.

ZACHARIASEN, W. H. Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XII. New compounds representing known structure types. **Acta Crystallographica**, v. 2, n. 6, p. 388–390, 2 dez. 1949.

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.

ZHANG, C. *et al.* Influence of LaF<sub>3</sub> on the crystallization and luminescence of Eu<sup>3+</sup>-doped oxyfluoride glass ceramics. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 2737–2740, mar. 2014.

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. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 634, p. 122–129, 2015.

ZHAO, J. *et al.* Eu<sup>3+</sup> doped transparent germanate glass ceramic scintillators containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals for X-ray detection. **Optical Materials Express**, v. 9, n. 2, p. 576, 2019.

ZHOU, H. *et al.* Upconversion improvement in KLaF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanoparticles by doping Al<sup>3+</sup> ions. **Applied Physics A**, 123(10), 645, 2017.

ZHOU, L.-Y. *et al.* A potential red phosphor ZnMoO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> for light-emitting diode application. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 6, p. 1337–1341, jun. 2008.