



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

ANTHYÊ HALERRANDRO MARTINS DA SILVA

Caracterização de vidros fluorofosfatos dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$

CABO DE SANTO AGOSTINHO - PE

2022

ANTHYÊ HALERRANDRO MARTINS DA SILVA

Caracterização de vidros fluorofosfatos dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Mohammad Reza Dousti.

CABO DE SANTO AGOSTINHO - PE

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

S586c

Silva, Anthyê Halerrandro Martins da

Caracterização de vidros fluorofosfatos dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  / Anthyê Halerrandro Martins da Silva. - 2022.  
148 f. : il.

Orientador: Mohammad Reza Dousti.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2022.

1. vidros de fluorofosfato. 2. európio. 3. espectroscopia. 4. coordenadas de cromaticidade. I. Dousti, Mohammad Reza, orient. II. Título

CDD 621

---

ANTHYÊ HALERRANDRO MARTINS DA SILVA  
Caracterização de vidros fluorofosfatos dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Aprovada em: 11 de janeiro de 2022.

Banca Examinadora

Dr. MOHAMMAD REZA DOUSTI, UFRPE  
Orientador

Dr. WAGNER FERREIRA DA SILVA, UFAL  
Examinador externo

Dr. RAMON RAUDEL PENA GARCIA, UFRPE  
Examinador interno

## **DEDICATÓRIA**

A minha esposa e filha.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao prof. Dr. Mohammad Reza Dousti pela dedicação, paciência, atenção e apoio durante todo o processo de orientação deste trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA) da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) pela oportunidade de cursar o programa de mestrado.

Ao Prof. Dr. Weliton Soares Martins pela atenção e paciência dedicada a mim durante a realização dos experimentos no laboratório de matérias da UACSA\UFRPE.

Aos colegas do grupo de pesquisa GO-FUN-MAT, liderado pelo Prof. Dr. Reza, que sempre me incentivaram e orientaram para melhorar meu desempenho para o desenvolvimento deste trabalho.

“Pois as Suas qualidades invisíveis – isto é, seu poder eterno e divindade – são claramente vistas desde a criação do mundo, porque são percebidas por meio das coisas feitas, de modo que eles não têm desculpas.”

Romanos 1:20

## RESUMO

Nesta dissertação, vidros de fluorofosfato das séries 25P75F e 75P25F, tendo as composições  $[80\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x [40\text{BaF}_2 \cdot 40\text{SrF}_2 \cdot (20-y)\text{AlF}_3 \cdot y\text{EuF}_3]_{1-x}$  (com  $x = 0,25$  e  $x = 0,75$ ), dopados com  $y = 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4$  e  $5$  em peso % de  $\text{EuF}_3$  foram estudados visando verificar suas possíveis aplicações tecnológicas. Os vidros fluorofosfatos têm sido objeto de várias investigações espectroscópicas devido ao seu potencial como matriz utilizadas no desenvolvimento de laser. Eles são hospedeiros promissores porque podem combinar as vantagens dos vidros de fluoreto e fosfato, como menor energia de fônon, melhor resistência à umidade, estabilidade física e química, menor índice de refração não linear e maior transparência na faixa espectral do ultravioleta próximo ao infravermelho médio. Aqui, foram feitas caracterizações por difração de raios X, espalhamento Raman, espectroscopia de absorção UV-Vis e espectroscopia da luminescência. Como resultados, obtivemos que a área integrada da banda de absorção referente a transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  não apresentou um aumento com o acréscimo da concentração do íon dopante. A intensidade da luminescência nos vidros 25P75F diminuiu com o aumento da concentração do  $\text{EuF}_3$ , mas atingiu seu máximo na amostra com 4 peso% de  $\text{EuF}_3$ , e então, a intensidade diminuiu para concentrações mais alta do dopante. As energias de *gap* óptico e de Urbach foram determinadas para ambas as séries, e obtivemos que os vidros 25P75F apresentaram um acréscimo nos valores do *gap* indireto e direto com a adição do  $\text{EuF}_3$ , enquanto a energia de Urbach apresentaram uma pequena variação com uma tendência de aumento com adição de  $\text{EuF}_3$ . Para os vidros 75P25F os valores de *gap* óptico indireto aumentaram com adição de  $\text{EuF}_3$ , enquanto os valores de *gap* direto apresentaram oscilação sem uma tendência clara de aumento ou diminuição, e a energia de Urbach diminuiu. A análise da banda lateral de fônon para a amostra 2Eu25P75F foi realizada e os valores encontrados para as energias de fônon foram atribuídas aos modos vibracionais dos grupos pirofosfato ( $\text{Q}^1$ ) e ortofosfato ( $\text{Q}^0$ ). Os parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ) foram obtidos através do espectro de emissão dos vidros 25P75F, e foi encontrado que  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e a razão de intensidade apresentaram maiores valores para o vidro 0,1Eu25P75F entre os vidros aqui estudados. Quando comparados com outros vidros, os 25P75F apresentaram menores valores de  $\Omega_2$ . A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  do vidro 0,1Eu25P75F apresentou alto valor para taxa de ramificação, tornando-se um candidato potencial para o desenvolvimento de laser com emissão no vermelho. Além disso, os vidros 25P75F apresentaram altos valores de eficiência quântica. Assim, com base nos resultados obtidos, os vidros 25P75F se apresentaram como potenciais candidatos para serem utilizados como emissores de luz vermelha para WLEDs e dispositivos de exibição.

Palavras-chave: vidros de fluorofosfato, európio, espectroscopia, coordenadas de cromaticidade.

## ABSTRACT

In this dissertation, fluorophosphate glasses of the 25P75F and 75P25F series, having the compositions  $[80\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x [40\text{BaF}_2 \cdot 40\text{SrF}_2 \cdot (20-y)\text{AlF}_3 \cdot y\text{EuF}_3]_{1-x}$  (with  $x = 0.25$  and  $x = 0.75$ ), doped with  $y = 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4$  and  $5$  wt%  $\text{EuF}_3$  were studied in order to verify their possible technological applications. Fluorophosphate glasses have been the subject of several spectroscopic investigations because of their potential as a matrix used in laser development. They are promising hosts because they can combine the advantages of fluoride and phosphate glasses, such as lower phonon energy, better moisture resistance, physical and chemical stability, lower nonlinear refractive index, and higher transparency in the spectral range from the ultraviolet to the mid-infrared. Here, characterizations by X-ray diffraction, Raman scattering, UV-Vis absorption spectroscopy and luminescence spectroscopy were performed. As results, we obtained that the integrated area of the absorption band referring to the  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  transition did not show an increase with increasing dopant ion concentration. The luminescence intensity in the 25P75F glasses decreased with increasing  $\text{EuF}_3$  concentration, but reached its maximum in the sample with 4 weight%  $\text{EuF}_3$ , and then the intensity decreased for higher dopant concentrations. The optical and Urbach gap energies were determined for both series, and we obtained that the 25P75F glasses showed an increase in the indirect and direct gap values with the addition of  $\text{EuF}_3$ , while the Urbach energy showed a small variation with a tendency to increase with the addition of  $\text{EuF}_3$ . For the 75P25F glasses the indirect optical gap values increased with addition of  $\text{EuF}_3$ , while the direct gap values showed oscillation without a clear trend of increase or decrease, and the Urbach energy decreased. Phonon sideband analysis for the 2Eu25P75F sample was performed and the values found for the phonon energies were assigned to the vibrational modes of the pyrophosphate ( $\text{Q}^1$ ) and orthophosphate ( $\text{Q}^0$ ) groups. The Judd-Ofelt parameters ( $\Omega_2$  and  $\Omega_4$ ) were obtained from the emission spectrum of the 25P75F glasses, and it was found that  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  and the intensity ratio showed higher values for the 0.1Eu25P75F glass among the glasses studied here. When compared to other glasses, the 25P75F showed lower  $\Omega_2$  values. The  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  transition of the 0.1Eu25P75F glass showed high value for branching rate, making it a potential candidate for the development of red-emitting lasers. In addition, the 25P75F glasses showed high values for quantum efficiency. Thus, based on the results obtained, the 25P75F glasses presented themselves as potential candidates to be used as red light emitters for WLEDs and display devices.

Keywords: fluorophosphate glasses, europium, spectroscopy, chromaticity coordinates.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 — Representação estrutural atômica de (A) cristal $A_2O_3$ e (B) vidro $A_2O_3$ .	17
Figura 1.2 — Gráfico de volume versus temperatura para um líquido formador de vidro e outro formador de um sólido cristalino.	18
Figura 1.3 — O efeito do $Na_2O$ na rede do vidro de sílica.	19
Figura 1.4 — Estruturas das moléculas (A) $PO_4$ e (B) $P_4O_{10}$ .	22
Figura 1.5 — Unidades tetraédricas que podem existir em vidros de fosfato.	23
Figura 1.6 — Espectros infravermelho (superior) e Raman (inferior) dos vidros metafosfato: $NaPO_3$ (---), $Mg(PO_3)_2$ (—) e $Al(PO_3)_3$ (- -).	24
Figura 1.7 — A estrutura da cristobalita cúbica $SiO_2$ , o modelo cristalino original para vidros de fluoroberilato $BeF_2$ .	27
Figura 1.8 — A estrutura tridimensional do fluoreto $MF_3$ obtido pelo compartilhamento do vértice do octaedro $MF_6$ .	28
Figura 1.9 — Unidades fluorofosfatos.	34
Figura 1.10 — (A) Camada frontal de deslocamento para baixo (DS) ou conversão descendente (DC); (B) camada de conversão ascendente (UP).	35
Figura 1.11 — Esquema de laser de fibra de revestimento duplo bombeado por revestimento.	38
Figura 2.1 — Óxidos de terras raras.	40
Figura 2.2 — Reservas mundiais de terras raras pelos principais países.	41
Figura 2.3 — Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos de uma configuração $4f$ mostrada na ordem de magnitude de cada uma dessas interações.	46
Figura 2.4 — Diagrama de Dieke dos níveis de energia de alguns íons lantanídeos trivalentes.	47
Figura 2.5 — Mecanismo de luminescência.	53
Figura 2.6 — Diagrama de energia parcial de $Eu^{3+}$ ( $4f^6$ ). As setas para baixo indicam os estados excitados $^5D_0$ e $^5D_1$ a partir dos quais ocorre a luminescência.	56
Figura 3.1 — Padrões de difração de raios X de uma mistura de óxido de Ca e alumina registrados durante o aquecimento da amostra em diferentes temperaturas.	59
Figura 3.2 — Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre ele um elétron de alta energia.	60
Figura 3.3 — Espectro de emissão de raios X do molibdênio. Os dois picos correspondem às transições $k_\alpha$ e $k_\beta$ .	60

Figura 3.4 — Difração de Bragg por planos de cristal.....	62
Figura 3.5 — O campo elétrico oscilante do fóton gera forças oscilantes e opostas nas cargas positiva e negativa do dipolo molecular. ....	64
Figura 3.6 — Modos normais de vibração para uma molécula de água. ....	64
Figura 3.7 — Componentes básicos no espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier. ....	66
Figura 3.8 — Espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes) da luz incidente pelas moléculas. ....	68
Figura 3.9 — Esquema de um interferômetro de Michelson. O deslocamento do espelho móvel é indicado por $\Delta l$ .....	69
Figura 3.10 — Espectro Raman do vidro fluorofosfato. ....	70
Figura 3.11 — Representação esquemática do <i>band gap</i> .....	72
Figura 3.12 — A absorção óptica devido a uma transição direta de um estado de banda de valência para um estado de banda de condução. ....	73
Figura 3.13 — A absorção óptica devido a uma transição indireta de um estado de banda de valência para um estado de banda de condução. ....	74
Figura 3.14 — Espectro de absorção do vidro $75\text{NaPO}_3 - 20\text{CaF}_2 - 5\text{EuF}_3$ à temperatura ambiente (espectro superior) e à temperatura do nitrogênio líquido (espectro inferior). ....	77
Figura 3.15 — O espectro de excitação foi obtido monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ .....	79
Figura 3.16 — Uma forma de diagrama de Jablonski. Onde: $h\nu_A$ , energia de absorção; $h\nu_F$ , energia da fluorescência e $h\nu_P$ , energia da fosforescência.....	82
Figura 3.17 — Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros. ....	84
Figura 4.1 — Difratorômetro Rigaku ULTIMA-IV. ....	94
Figura 4.2 — LabRAM HR Evolution. ....	95
Figura 4.3 — Espectrômetro Horiba Duetta.....	95
Figura 4.4 — Fluorímetro NanoLog UV-VIS-NIR.....	97
Figura 5.1 — Difractogramas de raios X para os vidros (a) 25P75F e (b) 75P25F.....	99
Figura 5.2 — Deslocamento Raman no vidro 25P75F não dopado. ....	100
Figura 5.3 — Deslocamento Raman no vidro 75P25F não dopado. ....	101
Figura 5.4 — Espectro de absorção infravermelho no vidro 75P25F. ....	102
Figura 5.5 — Espectro de absorção dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	104
Figura 5.6 — Dependência da área integrada da transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ nos vidros 25P75F. ...	104
Figura 5.7 — Espectro de absorção dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	105

Figura 5.8 — Dependência da área integrada da transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ nos vidros 75P25F. ...	105
Figura 5.9 — Gráfico Tauc's para o <i>gap</i> indireto dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ...	107
Figura 5.10 — Gráfico Tauc's para o <i>gap</i> direto dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	108
Figura 5.11 — Gráfico de Urbach para os vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	109
Figura 5.12 — Comportamento dos valores de a) <i>gap</i> direto, b) <i>gap</i> indireto e c) da energia de Urbach nos vidros 25P75F. ....	111
Figura 5.13 — Gráfico Tauc's para o <i>gap</i> indireto dos vidros 75P25F dopados com $\text{EuF}_3$ . .	112
Figura 5.14 — Gráfico Tauc's para o <i>gap</i> direto dos vidros 75P25F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	113
Figura 5.15 — Gráfico de Urbach para os vidros 75P25F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	114
Figura 5.16 — Comportamento dos valores de a) <i>gap</i> direto, b) <i>gap</i> indireto e c) da energia de Urbach nos vidros 75P25F. ....	115
Figura 5.17 — Espectros de excitação dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	117
Figura 5.18 — Diagrama de níveis de energia parcial do $\text{Eu}^{3+}$ para excitação. ....	117
Figura 5.19 — As PSB's apresentados no espectro de excitação do vidro 2Eu25F75F. ....	118
Figura 5.20 — Espectro PET e PBS do vidro 2Eu25P75F. ....	118
Figura 5.21 — Espectros de emissão dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	121
Figura 5.22 — Diagrama de níveis de energia parcial do $\text{Eu}^{3+}$ para emissão e as possíveis emissões que são observadas para uma excitação em 392 nm. ....	122
Figura 5.23 — Perfis de decaimento do estado excitado ${}^5D_0$ dos vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	126
Figura 5.24 — Tempo de vida do estado ${}^5D_0$ em função da concentração de $\text{EuF}_3$ . ....	127
Figura 5.25 — Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os vidros 25P75F. ....	128

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 — Óxidos formadores de vidro, intermediários e modificadores.....	19
Tabela 1.2 — Composição e propriedades dos vidros de calcogeneto. ....	20
Tabela 1.3 — Composição química e propriedades de alguns vidros de fluoreto. ....	21
Tabela 1.4 — Energia de fonôn de alguns vidros hospedeiros de terras raras. ....	30
Tabela 2.1 — Alguns exemplos de como as terras raras estão sendo utilizados no mundo em diferentes áreas. ....	42
Tabela 2.2 — Configuração eletrônica de átomos e íons das terras raras. ....	44
Tabela 2.3 — Regras de seleção $S, L, J$ para vários tipos de transição dos íons lantanídeos...	49
Tabela 2.4 — As cores espectrais.....	51
Tabela 2.5 — Número de subníveis de um termo $^{2S+1}L_J$ para as diferentes classes de simetria. ....	57
Tabela 3.1 — Fontes geradoras de raios X.....	61
Tabela 3.2 — Visão geral das transições observadas nos espectros de absorção de compostos de $\text{Eu}^{3+}$ a .....	76
Tabela 3.3 — Visão geral das transições observadas nos espectros de emissão de compostos de $\text{Eu}^{3+}$ .....	85
Tabela 3.4 — Elementos da matriz reduzida ao quadrado referente ao espectro de emissão do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	90
Tabela 4.1 — Amostras e suas espessuras. ....	96
Tabela 4.2 — Concentrações em peso (%), massa (m, g), número de moles (n, mols) e fração molar (X) para os vidros da série 25P75F. ....	97
Tabela 4.3 — Concentrações em peso (%), massa (m, g), número de moles (n, mols) e fração molar (X) para os vidros da série 75P25F. ....	97
Tabela 5.1 — Atribuições das bandas de espalhamento Raman no vidro 25P75F. ....	100
Tabela 5.2 — Atribuições das bandas de espalhamento Raman no vidro 75P25F. ....	101
Tabela 5.3 — Atribuições das bandas de absorção no infravermelho no vidro 75P25F.....	102
Tabela 5.4 — Energias de <i>gap</i> indireto, <i>gap</i> direto e de Urbach nos vidros 25P75F. ....	110
Tabela 5.5 — Energias de <i>gap</i> indireto, <i>gap</i> direto e de Urbach nos vidros 75P25F. ....	115
Tabela 5.6 — Propriedades das PSB do vidro 2Eu25P75F.....	119
Tabela 5.7 — Correlação da energia de fônons das PSB's com as frequências vibracionais. ....	119
Tabela 5.8 — Índice de refração $n$ , parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) e razão de intensidade de ( $R = {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) dos vidros dopados com $\text{EuF}_3$ . ....	124

Tabela 5.9 — Propriedades radiativas para os vidros 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ .....	125
Tabela 5.10 — Comparação das propriedades radiativas dos vidros 25P75F com vidros da literatura dopados com $\text{Eu}^{3+}$ referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . .....	127
Tabela 5.11 — As coordenadas (x, y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931, Temperatura de cor correlacionada (CCT, K) dos vidros fluorofosfatos 25P75F dopados com $\text{EuF}_3$ .....	129

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>VIDROS .....</b>	<b>15</b>
1.1	DEFINIÇÃO .....	15
1.2	CLASSIFICAÇÃO.....	18
<b>1.2.1</b>	<b>Vidros Fosfatos .....</b>	<b>22</b>
<b>1.2.2</b>	<b>Vidros Fluoretos .....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.3</b>	<b>Vidros Fluorofosfatos.....</b>	<b>31</b>
1.3	APLICAÇÕES .....	35
<b>2</b>	<b>AS TERRAS RARAS.....</b>	<b>40</b>
2.1	OS ELEMENTOS TERRAS RARAS .....	40
2.2	OS ÍONS TERRAS RARAS .....	43
2.3	NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS TERRAS RARAS .....	44
2.4	TRANSIÇÕES 4F – 4F .....	48
2.5	TRANSIÇÕES 4F – 5D E TRANSFERÊNCIA DE CARGA (CT).....	50
2.6	CORES E ESPECTRO.....	51
2.7	O EURÓPIO.....	52
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS .....</b>	<b>58</b>
3.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	58
3.2	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	62
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	66
3.4	ABSORÇÃO UV-VIS.....	70
<b>3.4.1</b>	<b>Energia de <i>Gap</i> Óptico .....</b>	<b>70</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectro de Absorção.....</b>	<b>75</b>
3.5	FOTOLUMINESCÊNCIA .....	78
<b>3.5.1</b>	<b>Espectro de Excitação e Banda Lateral de Fônons.....</b>	<b>78</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Espectro de Emissão.....</b>	<b>82</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Os parâmetros de Intensidade de Judd - Ofelt (JO) .....</b>	<b>87</b>
<b>3.5.4</b>	<b>Coordenadas de Cromaticidade CIE 1931.....</b>	<b>92</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>94</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>99</b>
5.1	RESULTADO DO DRX .....	99
5.2	ANÁLISES VIBRACIONAIS (RAMAN E FTIR) .....	99
5.3	ANÁLISE DA ABSORÇÃO NO UV-VIS .....	103

5.4	DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE <i>GAP</i> ÓPTICO E DE URBACH .	105
5.5	ANÁLISES DO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO E DA BANDA LATERAL DE FÔNON .....	116
5.6	ANÁLISE DO ESPECTRO DE EMISSÃO .....	119
5.7	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT E DAS PROPRIEDADES RADIATIVAS .....	123
5.8	DETERMINAÇÃO DAS COORDENADAS CIE 1931 .....	128
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>130</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>133</b>

# 1 VIDROS

## 1.1 DEFINIÇÃO

O vidro é sem dúvida um dos materiais mais importantes em nosso dia a dia, sendo geralmente reciclável e ecológico (CARTER; NORTON, 2007). A palavra vidro é derivada de um termo do latim *glæsum*, usado para se referir a um material brilhante e transparente. Outras palavras frequentemente usadas para se referir a substâncias transparentes são *vitreous*, originadas da palavra latina *vitrum* (transparente ou claro), e *amorphous*, originadas do grego *amorphe* (sem forma ou formato). A quase transparência, brilho e, em particular, sua durabilidade quando exposto aos elementos da natureza, foram provavelmente as propriedades mais significativas do vidro reconhecidas pelas primeiras civilizações (VARSHNEYA; MAURO, 2019a). Ao longo da maior parte da história, o entendimento do vidro foi estritamente empírico, com base na experimentação de tentativa e erro (MAURO; ZANOTTO, 2014).

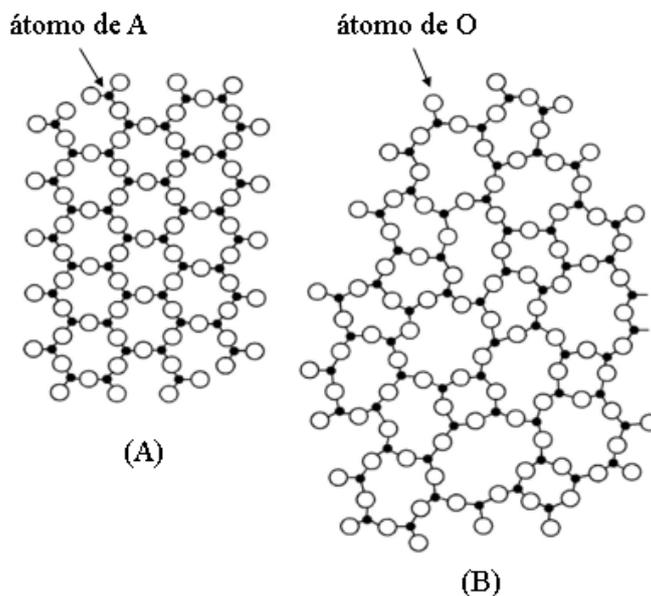
Para definir o vidro é necessário o conhecimento sobre os chamados sólidos não cristalinos. Esses sólidos são caracterizados pela ausência de ordem posicional de longo alcance. Os sólidos não cristalinos produzidos pelo resfriamento após a fusão são geralmente referidos como vidro (GUPTA, 1996). A definição de vidro é baseada no método histórico de formação. Essa é uma maneira muito incomum de definir qualquer material. O resultado é que o vidro é definido de várias maneiras diferentes. Entre elas podemos citar a definição clássica, que se refere ao vidro como um líquido super-resfriado. O problema com esta definição é que, em alguns casos, um vidro específico pode ser preparado de forma que nunca tenha estado no estado líquido (CARTER; NORTON, 2013). Também há uma definição que trata os vidros como materiais não cristalinos que podem ser preparados por diversos tipos de materiais através de diferentes metodologias, mas que possua o fenômeno de transição vítrea (NALIN et al., 2016a).

O vidro pode ser formado através do resfriamento de um material fundido mais rapidamente do que sua velocidade de cristalização (SHRIVER; P. W. ATKINS, 2003). A base estrutural da formação do vidro por resfriamento de um material fundido foi proposta por Zachariasen (ZACHARIASEN, 1932), referindo-se que uma substância formadora de vidro pode formar redes tridimensionais estendidas sem periodicidade com

uma quantidade de energia comparável ao do cristal correspondente, exigindo que os poliedros de coordenação fossem essencialmente os mesmos em ambos os casos (GUPTA, 1996). A exigência de que as estruturas em vidros sejam desordenadas sugere que as estruturas abertas têm maior probabilidade de dar origem a tal desordem, pois os poliedros de coordenação não precisam compartilhar arestas e faces. O compartilhamento de arestas e faces induz uma ordem cristalina. Além disso, Zachariasen argumentou que as energias dos estados vítreo e cristalino dos óxidos formadores de vidro não deveriam ser muito diferentes, uma vez que as propriedades mecânicas são semelhantes nos dois estados. No entanto, se a energia do vidro for muito mais alta, pode induzir a cristalização (RAO, 2002a). Zachariasen acreditava que compartilhar vértices é um requisito primário para alcançar uma estrutura aberta e aleatória. Assim, se um hipotético composto  $A_2O_3$  pudesse cristalizar em duas dimensões, então os arranjos atômicos no cristal e no vidro deveriam se parecer com o mostrado na Figura 1.1. Observe que tanto a forma cristalina quanto a vítrea são compostas de triângulos  $AO_3$  unidos entre si nos vértices, exceto que a forma vítrea apresenta desordem introduzida principalmente por mudanças nos ângulos A-O-A, chamados ângulos de ligação. Assim, ele estabeleceu quatro regras para a formação de vidro em um composto  $A_mO_n$  (VARSHNEYA; MAURO, 2019b):

1. Um átomo de oxigênio está ligado a não mais do que dois átomos de A;
2. A coordenação do oxigênio em torno de A é pequena, digamos 3 ou 4;
3. Os poliedros catiônicos compartilham vértices, não arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices são compartilhados.

Figura 1.1 — Representação estrutural atômica de (A) cristal  $A_2O_3$  e (B) vidro  $A_2O_3$ .

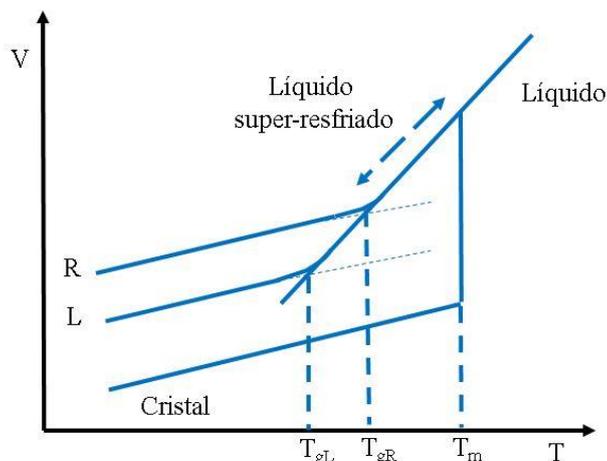


Fonte: Modificado de (VARSHNEYA; MAURO, 2019b).

Uma outra comparação instrutiva entre os materiais vítreos e cristalinos é vista em sua mudança de volume com a temperatura (Figura 1.2). Quando um material fundido cristaliza, ocorre uma mudança abrupta no volume. Ao contrário, um material formador de vidro que é resfriado rapidamente (R) persiste no estado líquido para formar um líquido super-resfriado metaestável. Quando resfriado abaixo da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , o líquido super-resfriado torna-se rígido, e essa alteração é acompanhada por uma inflexão na curva de resfriamento (SHRIVER; P. W. ATKINS, 2003).

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) depende da taxa de resfriamento ( $T_{gL}$  ou  $T_{gR}$ ) e não é fixa como na temperatura de fusão ( $T_m$ ), como observado na Figura 1.2. Assim, em temperaturas abaixo da  $T_g$  a estrutura do vidro não relaxa rapidamente porque é um sólido. O coeficiente de expansão para o estado vítreo é geralmente mais ou menos igual ao do sólido cristalino. Se taxas de resfriamento mais lentas (L) são usadas de forma que o tempo para a estrutura relaxar aumente, o líquido super-resfriado persiste a uma temperatura mais baixa, e o vidro resultante pode ter uma densidade mais alta (CARTER; NORTON, 2013).

Figura 1.2 — Gráfico de volume versus temperatura para um líquido formador de vidro e outro formador de um sólido cristalino.



Fonte: Modificado de (GANAIE; ZULFEQUAR, 2020).

## 1.2 CLASSIFICAÇÃO

Podemos obter a classificação dos vidros baseado na sua composição. Assim, podemos classificá-los como óxidos e não óxidos. Os vidros à base de óxidos podem ser do tipo silicato ( $\text{SiO}_2$ ), borato ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), fosfato ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) e germanato ( $\text{GeO}_2$ ). Já, os vidros não óxidos podem ser do tipo calcogeneto, haleto e metálico, dependendo de seus constituintes.

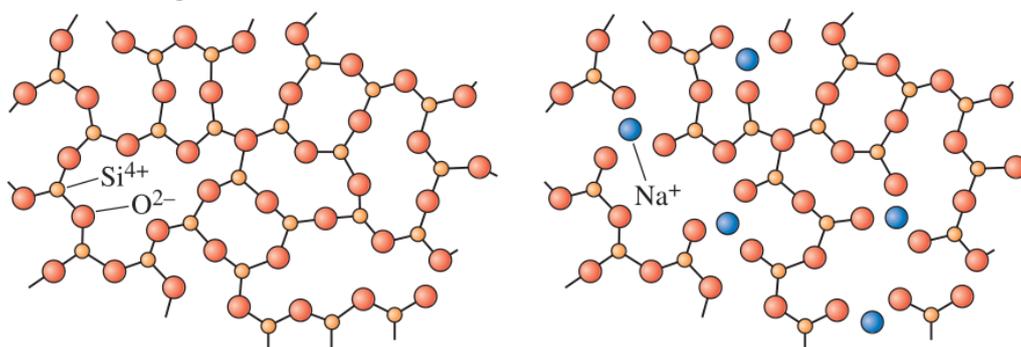
Os vidros óxido são historicamente os mais antigos e industrialmente os mais explorados. Eles são todos vidros de silicato ou alumino-borosilicato contendo uma variedade de óxidos monovalentes e divalentes. Os vidros óxido que não contêm sílica são geralmente de volume limitado em termos de consumo e usados apenas em aplicações especiais (RAO, 2002b). A sílica fundida, formada de  $\text{SiO}_2$  puro, tem um alto ponto de fusão e as mudanças dimensionais durante o aquecimento e resfriamento são pequenas. No entanto, geralmente os vidros de silicato contêm óxidos adicionais (Tabela 1.1). Enquanto os óxidos como a sílica se comportam como formadores de vidro, um óxido intermediário, como óxido de chumbo ou óxido de alumínio, não forma um vidro por si só, mas é incorporado à estrutura de rede dos formadores de vidro. Um terceiro grupo de óxidos, os modificadores, quebram a estrutura da rede e, eventualmente, fazem com que o vidro se desvitrifique ou cristalize (ASKELAND; FULAY.; WRIGHT, 2010).

Tabela 1.1 — Óxidos formadores de vidro, intermediários e modificadores.

Formadores de vidros	Intermediários	Modificadores
$B_2O_3$	$TiO_2$	$Y_2O_3$
$SiO_2$	$ZnO$	$MgO$
$GeO_2$	$PbO_2$	$CaO$
$P_2O_5$	$Al_2O_3$	$PbO$
$V_2O_3$	$BeO$	$Na_2O$

Fonte:(ASKELAND; FULAY.; WRIGHT, 2010).

Os modificadores quebram a rede de sílica se a proporção de oxigênio para silício (O: Si) aumentar significativamente. Quando  $Na_2O$  é adicionado, por exemplo, os íons de sódio entram em buracos na rede em vez de se tornarem parte dela, entretanto, o íon de oxigênio que entra com o  $Na_2O$  torna-se parte da rede (Figura 1.3). Quando isso acontece, não há íons de silício suficientes para se combinar com os íons de oxigênio extras e manter a rede intacta. Eventualmente, uma alta razão O: Si faz com que os tetraedros de sílica remanescentes formem cadeias, anéis ou compostos, e a sílica não se transforma mais em um vidro. Quando a razão O: Si está acima de 2,5, os vidros de sílica são difíceis de formar; acima de uma proporção de três, um vidro se forma apenas quando precauções especiais são tomadas, como o uso de taxas de resfriamento rápidas (ASKELAND; FULAY.; WRIGHT, 2010).

Figura 1.3 — O efeito do  $Na_2O$  na rede do vidro de sílica.

Fonte: (ASKELAND; FULAY.; WRIGHT, 2010).

Os vidros óxidos também podem ser formados a partir de combinação entre óxidos adequados. São exemplos de vidros óxidos:  $NaPO_3$  e  $Zn(PO_3)_2$  (KURKJIAN, 2000),

ZPBT (JHA; JAYASIMHADRI, 2018), BaO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (KALPANA et al., 2015) e 60P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–20PbO–20ZnO (DOUSTI et al., 2013).

Os vidros óxidos não apresentam boa transmissão acima de 4 μm no espectro eletromagnético. Como consequência, vidros de calcogeneto foram descobertos em busca da transmissão na região do infravermelho distante até 25 μm (KARMAKAR, 2017a). Os vidros de calcogeneto são bem conhecidos por sua transparência na faixa óptica do infravermelho e sua capacidade de ser transformado em fibra. A transparência de um vidro à base de calcogênio na região do infravermelho é determinada pela absorção de multifônons e está correlacionada ao peso atômico do calcogênio, energia de ligação e assim por diante (XU et al., 2014a). Os elementos calcogênios (S, Se e Te) podem formar vidros por si só por resfriamento após fusão. Vidros feitos pela combinação de elementos de calcogênio (grupo 16, exceto O) com elementos dos grupos 14 e 15 (geralmente) são denominados calcogenetos. Quando combinados com o grupo de elementos dos halogêneos, os vidros são chamados de calcohaletos (VARSHNEYA; MAURO, 2019c). A região de transparência infravermelha ( $\lambda$ ) para alguns dos vidros de calcogeneto está listada na Tabela 1.2 junto com algumas outras propriedades relevantes, índice de refração ( $n$ ), temperatura de fusão ( $T_f$ ) e expansividade térmica ( $\alpha$ ).

Tabela 1.2 — Composição e propriedades dos vidros de calcogeneto.

Vidros	$n$	$\lambda$ (μm)	$T_f$ (°C)	$\alpha$ ( $\times 10^7 / ^\circ\text{C}$ )
As <sub>20</sub> S <sub>20</sub> Se <sub>60</sub>	2,53	1,0 ~ 13	218	200
As <sub>50</sub> Te <sub>10</sub> S <sub>20</sub> Se <sub>20</sub>	2,51	1,0 ~ 13	195	270
As <sub>8</sub> Se <sub>92</sub>	2,48	1,0 ~ 19	70	340
As <sub>20</sub> Te <sub>70</sub> Ge <sub>10</sub>	3,55	2,0 ~ 20	178	180
Ge <sub>30</sub> P <sub>10</sub> S <sub>60</sub>	2,15	2,0 ~ 8,0	520	150
Ge <sub>40</sub> S <sub>60</sub>	2,30	0,9 ~ 12	420	140
Ge <sub>28</sub> Sb <sub>12</sub> Se <sub>60</sub>	2,62	1,0 ~ 15	326	150
Si <sub>25</sub> As <sub>25</sub> Te <sub>50</sub>	2,93	2,0 ~ 9,0	317	130

Fonte: (RAO, 2002c).

A ligação nas estruturas dos óxidos é conhecida por ser parcialmente iônica e parcialmente covalente. Por outro lado, os vidros haletos e de fluoreto de metal pesado são constituídos por sais iônicos não óxidos. O teor de covalência nesses vidros é muito pequeno (VARSHNEYA; MAURO, 2019c). Por exemplo, o Flúor tem a maior

eletronegatividade, o que torna a ligação altamente iônica nesses tipos de vidros. A ligação Be-F é aproximadamente 80% iônica (RAO, 2002b). Em particular, BeF<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub> são formadores de vidro por um único componente, como a sílica (VARSHNEYA; MAURO, 2019c). Os fluoretos de metais pesados são os principais constituintes desta família de vidros. Exemplos desses vidros são apresentados na Tabela 1.3 junto com suas propriedades térmicas. As propriedades térmicas dos vidros fluoretados são muito importantes para entender sua estabilidade e síntese. Tanto a região do líquido super-resfriado ( $\Delta T_x$ ) e a temperatura de transição vítrea reduzida ( $T_{rg}$ ) representam a capacidade de formação de vidro. Em geral, valores maiores de  $\Delta T_x$  e  $T_{rg}$  geralmente apresentam maior estabilidade do líquido super-resfriado contra a cristalização e possibilitam a formação de vidros de fluoreto de maior dimensão. A taxa de resfriamento crítica ( $R_c$ ) é outro parâmetro importante, e é caracterizada como a taxa de resfriamento mais lenta na qual um vidro é obtido sem cristalização de um fundido de uma determinada composição (KARMAKAR, 2017b).

Tabela 1.3 — Composição química e propriedades de alguns vidros de fluoreto.

Vidros	Composição(mol.%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta T_x$ (°C)	T <sub>rg</sub>	R <sub>c</sub> (Kmin <sup>-1</sup> )
<b>ZBLAN</b>	53ZrF <sub>4</sub> -20BaF <sub>2</sub> -4LaF <sub>3</sub> -3AlF <sub>3</sub> - 20NaF	262	352	455	90	0,5758	1,7
<b>ZBLA</b>	53ZrF <sub>4</sub> -20BaF <sub>2</sub> -4LaF <sub>3</sub> -3AlF <sub>3</sub>	320	392	513	72	0,6238	55
<b>TLB</b>	30ThF <sub>4</sub> -60LiF-10BaF <sub>2</sub>	256	310	560	54	0,4571	
<b>YABC</b>	20YF <sub>3</sub> -40AlF <sub>3</sub> -20BaF <sub>2</sub> -20CaF <sub>2</sub>	430	535	710	105	0,6056	60

T<sub>g</sub>, temperatura de transição vítrea; T<sub>x</sub>, início da temperatura de cristalização; T<sub>m</sub>, temperatura de fusão;  $\Delta T_x = (T_x - T_g)$ , região do líquido super-resfriado e estabilidade do vidro;  $T_{rg} = T_g / T_m$ , transição vítrea reduzida; d, densidade; R<sub>c</sub>, taxa de resfriamento crítico.

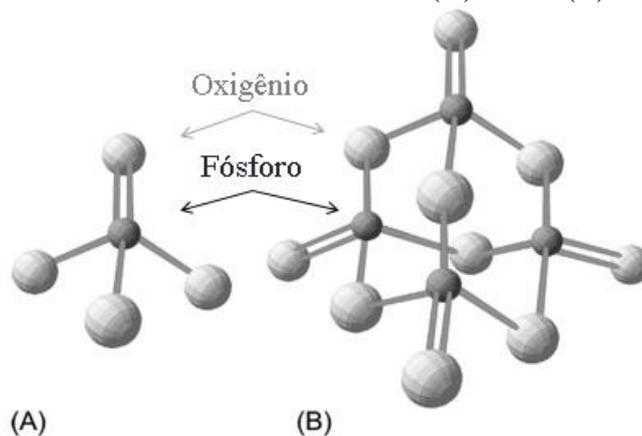
Fonte: (KARMAKAR, 2017b).

A posição de corte de transmissão na região do infravermelho para alguns vidros halogenados pode se descolar de cerca de 7  $\mu\text{m}$  para 30  $\mu\text{m}$  quando se move dos vidros de fluoreto aos vidros de iodeto. No entanto, esses materiais possuem baixa resistência mecânica e tendência a desvitrificar, quando comparados aos vidros óxidos. (LUCAS; ZHANG, 1990).

### 1.2.1 Vidros Fosfatos

O fósforo é um elemento formador de rede. No entanto, apenas o  $P_2O_5$  é conhecido por formar um vidro. Todas as três formas alotrópicas de  $P_2O_5$  (hexagonal, ortorrômbico e tetragonal) podem formar vidros após a fusão e resfriamento. A forma hexagonal lentamente se converte na forma ortorrômbica em torno de  $380^\circ\text{C}$ , que por sua vez é metaestável do ponto de fusão ( $580^\circ\text{C}$ ) até  $70^\circ\text{C}$ , em relação à forma tetragonal. Por causa da conversão lenta para a forma tetragonal, as propriedades do vidro, como a viscosidade e o índice de refração, dependem da forma cristalina original, do tempo de fusão e da taxa de resfriamento. Nos cristais e vidros, a unidade básica da estrutura é o tetraedro  $PO_4$ . Como o fósforo (P) é um íon pentavalente, um oxigênio de cada tetraedro se torna um oxigênio terminal (OT) para satisfazer a neutralidade de carga do tetraedro (Figura 1.4). O número máximo de oxigênios em pontes (OP) que um tetraedro  $PO_4$  pode ter é 3. O comprimento da ligação P-OP é  $\sim 1,58 \text{ \AA}$ , enquanto o comprimento da ligação P-OT é apenas  $\sim 1,43 \text{ \AA}$ , devido à ligação mais estreita. O comprimento da ligação O-O é centrado em  $\sim 2,5 \text{ \AA}$  (VARSHNEYA; MAURO, 2019c).

Figura 1.4 — Estruturas das moléculas (A)  $PO_4$  e (B)  $P_4O_{10}$ .



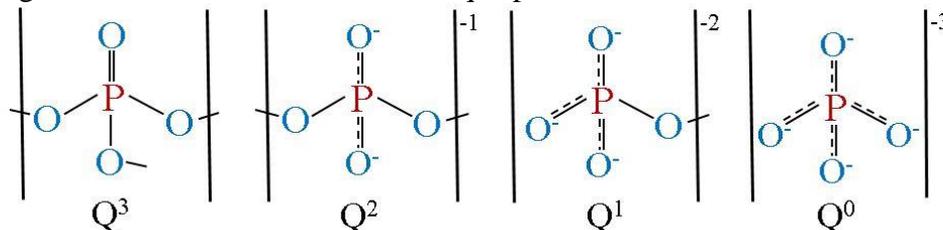
Fonte: Modificado de (VARSHNEYA; MAURO, 2019c).

Por causa do oxigênio em ponte, os vidros contendo  $P_2O_5$  podem formar moléculas de anel isoladas (cíclicas). Acredita-se que o fundido obtido da forma hexagonal contenha inicialmente moléculas isoladas de  $P_4O_{10}$  (Figura 1.4B) que gradualmente se ligam para formar moléculas de tamanho maior (cíclicas), em seguida,

para a cadeia linear e, finalmente, para estruturas de folha em camadas. No  $P_2O_5$ , as conexões são feitas apenas em três vértices (Figura 1.4A), ao contrário do  $SiO_2$ , onde todos os quatro vértices são conectados, portanto, o vidro de  $P_2O_5$  é significativamente menos rígido (ou mais fluido) em comparação com o vidro de  $SiO_2$ . Presumivelmente, como o vidro  $B_2O_3$ , o vidro  $P_2O_5$  na forma de folha consiste em camadas de poliedros de oxigênio com fraca atração de van der Waals entre as camadas (VARSHNEYA; MAURO, 2019c).

Os tetraedros se ligam por meio de oxigênio em ponte covalente para formar vários ânions fosfato. Eles são classificados usando a terminologia  $Q^n$ , onde  $n$  representa o número de oxigênio em ponte por tetraedro (mostrado esquematicamente na Figura 1.5). As redes de vidros de fosfato podem ser classificadas pela razão oxigênio [O]/fósforo [P], que define o número de ligações tetraédricas, por meio de pontes de oxigênio, entre os P-tetraedros vizinhos (BROW, 2000).

Figura 1.5 — Unidades tetraédricas que podem existir em vidros de fosfato.

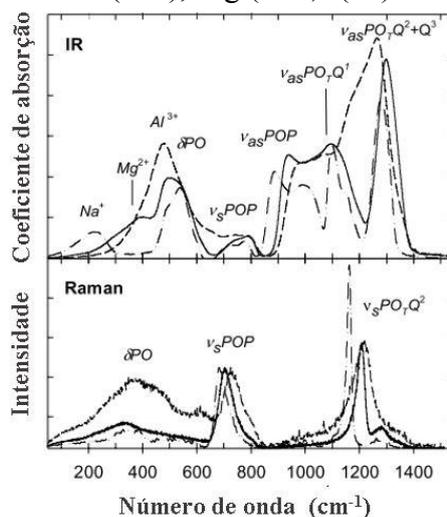


Fonte: Modificado de (BROW, 2000).

Os vidros de fosfato podem ser feitos com uma variedade de estruturas, de uma rede reticulada de tetraedros  $Q^3$  ( $P_2O_5$  vítreo) a cadeias de metafosfato semelhantes a polímeros de tetraedros  $Q^2$  até vidros baseados em pequenos ânions pirofosfato ( $Q^1$ ) e ortofosfato ( $Q^0$ ), dependendo da proporção [O]/[P] definida pela composição do vidro (BROW, 2000).

A estrutura dos vidros metafosfato podem ser atribuídas a uma rede semelhante a polímero de cadeias e/ou anéis  $PO_4$ . Os espectros infravermelhos e Raman de vidros metafosfato de Na, Mg e Al são mostrados na Figura 1.6. Todos os três íons têm uma massa molar semelhante. A influência do aumento da carga e, portanto, da covalência dos cátions e sua influência na rede de fosfato é refletida nos detalhes dos espectros (MÖNCKE et al., 2005).

Figura 1.6 — Espectros infravermelho (superior) e Raman (inferior) dos vidros metafosfato:  $\text{NaPO}_3$  (---),  $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$  (—) e  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (—).



Fonte: (MÖNCKE et al., 2005).

No espectro do vidro  $\text{NaPO}_3$ , as bandas são mais bem resolvidas. Com o aumento da carga e covalência dos íons, um alargamento das bandas é visto, bem como um deslocamento ascendente das vibrações catiônicas do  $\text{Na}^+$  através de  $\text{Mg}^{2+}$  até  $\text{Al}^{3+}$ . As bandas de Al se fundem com as bandas de deformação da rede de fosfato ( $\delta\text{PO}$ ) devido ao acoplamento de Al-O-P. Outras bandas também mostram algum grau de fusão. Isso implica que o  $\text{Al}^{3+}$  atua no vidro  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  mais como formador de vidro do que como modificador. O fortalecimento da ligação M-OT em detrimento da ligação OT-P resulta em um fortalecimento das ligações POP da cadeia interna e, assim, as vibrações POP,  $\nu_s$  (alongamento simétrico) e  $\nu_{as}$  (alongamento assimétrico), mudam nos espectros infravermelho e Raman para energias mais altas (MÖNCKE et al., 2005).

Os cátions têm um grande efeito nas propriedades químicas e físicas, devido a diferentes ligações e estruturas, por exemplo os valores para a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , variam entre 265 °C para  $\text{NaPO}_3$  e 765°C para  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  e os valores para o índice de refração  $n$  variam entre 1,4486 para  $\text{NaPO}_3$  e 1,772 para  $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$ . Também existem grandes diferenças nos coeficientes de expansão térmica, com 24 ppm / K para  $\text{NaPO}_3$  e 6 ppm / K para  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (EHRT, 2015).

Devido à sua fluorescência e propriedades termo-ópticas, os vidros de fosfato são materiais hospedeiros convenientes para lasers de estado sólido de terras raras. Sob condições usuais de fusão (fusão ao ar e usando óxidos de metal e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como

matéria-prima), os vidros de fosfato têm altas concentrações de grupos hidroxila (uma banda de absorção ampla e intensa em torno de  $3000\text{ cm}^{-1}$ ) que extinguem efetivamente a radiação infravermelha da fluorescência. Por esta razão, a desidratação dos vidros de fosfato, isto é, a preparação de vidros de fosfato com baixas concentrações de OH, é necessária para aplicações de fluorescência e para o desenvolvimento de laser (EBENDORFF-HEIDPRIEM; SEEBER; EHRT, 1993).

Nos vidros fosfatados, o teor de OH pode ser minimizado usando o borbulhamento de oxigênio seco através do vidro fundido. No entanto, o borbulhamento de oxigênio causa uma banda de absorção mais ou menos pronunciada a  $220\text{ nm}$  ( $\sim 45454\text{ cm}^{-1}$ ) em algumas amostras de vidros de fosfato, o que é atribuído a espécies de oxigênio que são incorporadas na rede do vidro (EBENDORFF-HEIDPRIEM, 2002).

Entre os vidros óxidos, o vidro fosfatado pode armazenar energia óptica em densidades maiores do que outros hospedeiros, e essa energia pode ser extraída com eficiência. Além disso, esses vidros têm características únicas comprovadas como hospedeiros adequados para dopagem com terras raras devido à sua alta transparência, baixo ponto de fusão, boas propriedades termo-ópticas, baixo índice de refração e baixa dispersão. Eles possuem grande interesse devido às suas aplicações consideráveis na transmissão de dados ópticos, detecção, sensoriamento e tecnologias de laser (LINGANNA; JAYASANKAR, 2012).

A presença de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos vidros fosfatados aumenta não apenas a força mecânica, mas também a dispersão dos íons terras raras, ajudando a limitar o efeito de *quenching* por concentração nas propriedades de fotoluminescência (LINGANNA; JAYASANKAR, 2012), enquanto o componente BaO favorece as propriedades mecânicas que são importantes para a produção de fibra (BABU et al., 2007).

Uma matriz de vidro de boa qualidade é um fator muito importante para o desenvolvimento de dispositivos ópticos eficientes dopados com íons de terras raras. Dentre os íons terras raras, o  $\text{Eu}^{3+}$  ganha destaque com possíveis aplicações em dispositivos a laser, uma vez que apresentam uma faixa de emissão vermelha intensa e estreita devido à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Dentre os possíveis materiais hospedeiros, os vidros de fosfato são adequados para dopagem de íons terras raras devido as suas boas propriedades estruturais, como energia de fônon relativamente baixa quando comparada a outros vidros, boa resistência à umidade, estabilidade química e física, baixo índice de

refração e alta transparência na região espectral do infravermelha próximo, associada a baixo custo de produção (SILVA et al., 2014).

Os vidros de fosfato multicomponentes têm demonstrado nos últimos anos ser um oponente promissor ao vidro de sílica como um material de fibra, especialmente para a realização de dispositivos ativos compactos. A principal razão é que, graças à estrutura da matriz muito aberta e desordenada, eles podem suportar um nível de dopagem muito alto de íons de terras raras. O comprimento do laser de fibra pode ser reduzido substancialmente, minimizando as não linearidades que crescem com o comprimento da fibra (BOETTI et al., 2017).

Em termos de propriedades termo-mecânicas, os vidros de fosfato têm tipicamente baixas temperaturas de transição vítrea (400 – 700 °C), se comparados à sílica (1000 – 1200 °C), e também temperaturas de amolecimento mais baixas (500 – 800 °C em vez de 1500 – 1600 °C). Embora essas características térmicas apresentem algumas vantagens em termos de processamento de vidro para a fabricação da pré-forma de fibra, a desvantagem é que a fibra de fosfato pode sofrer degradação térmica em operação de alta potência. Cuidados especiais e aparelhos de resfriamento subsequentes podem, portanto, ser necessários durante a operação do laser de alta potência (BOETTI et al., 2017).

O desenvolvimento de vidros fosfatados para implantes ortopédicos também tem despertado muito interesse devido às suas propriedades químicas e físicas. Os vidros à base de fosfato provaram ser simples, fáceis de produzir, biodegradáveis e biocompatíveis com algumas células do tecido conjuntivo humano. Além disso, os vidros à base de fosfato parecem ser usados como materiais bioabsorvíveis devido à sua solubilidade. No entanto, a existência de maior solubilidade em solução aquosa resulta na limitação de suas aplicações a longo prazo. Esses vidros degradáveis e absorvíveis pelo corpo humano são úteis como fio de sutura em aplicações de fixação de fraturas ósseas, implantes dentários e transportadores na distribuição de medicamentos (SRINIVASA; KUMAR; JAYASANKAR, 2011).

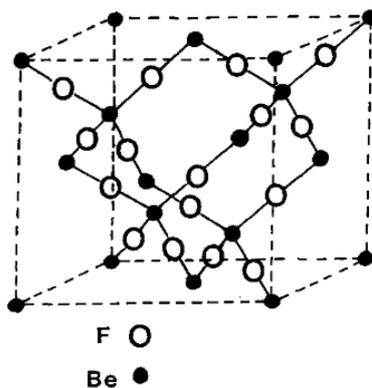
### **1.2.2 Vidros Fluoretos**

Com sua estrutura eletrônica específica  $1s^2, 2s^2, 2p^5$ , o átomo de flúor (F) é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica e conseqüentemente tem uma grande

tendência de atrair um elétron para formar a estrutura estável do Neônio  $s^2p^6$ . Essa saturação da camada eletrônica externa é obtida pela transferência de um elétron ou pelo compartilhamento de elétrons comuns de um átomo eletropositivo (LUCAS, 1989).

No caso de fluoretos metálicos,  $MF_n$ , a natureza da ligação química dependerá essencialmente da carga e do tamanho do metal (M). A família  $MF_2$  representada por  $BeF_2$ ,  $ZnF_2$  e  $BaF_2$  é o grupo mais interessante porque apresenta para a mesma fórmula química um composto iônico puro  $BaF_2$ , em que  $F^-$  é coordenado por 4  $Ba^{2+}$ , e um material altamente covalente  $BeF_2$ , devido ao alto potencial de ionização do berílio e, no qual, o flúor é apenas rodeado por dois átomos de berílio em uma hibridização  $sp$  colinear pura. Esta situação corresponde à formação, por tetraedros de vértice compartilhado, de uma estrutura covalente tridimensional gigante que pertence ao tipo da cristobalita  $SiO_2$  descrito na Figura 1.7 (LUCAS, 1989).

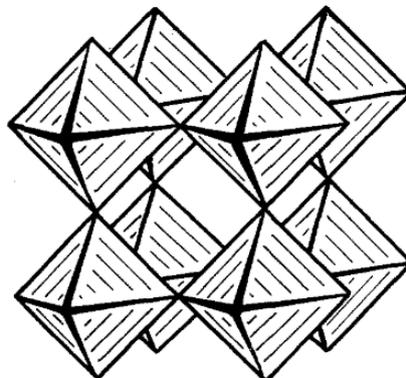
Figura 1.7 — A estrutura da cristobalita cúbica  $SiO_2$ , o modelo cristalino original para vidros de fluoroberilato  $BeF_2$ .



Fonte: (LUCAS, 1989).

A família  $MF_3$ , representada por fluoretos como  $AlF_3$ ,  $FeF_3$  e  $CrF_3$ , tem uma estrutura muito simples em que M é coordenado octaédricamente e F é cercado por apenas dois átomos M. Esta estrutura muito aberta, feita de octaedros compartilhando vértices como indicado na Figura 1.8 pode ser facilmente distorcida inclinando os módulos elementares (LUCAS, 1989).

Figura 1.8 — A estrutura tridimensional do fluoreto  $\text{MF}_3$  obtido pelo compartilhamento do vértice do octaedro  $\text{MF}_6$ .



Fonte: (LUCAS, 1989).

Todos os materiais  $\text{MF}$ ,  $\text{MF}_2$ ,  $\text{MF}_3$ ,  $\text{MF}_4$  descritos são usados para a preparação do vidro; alguns deles desempenham o papel de formadores de vidro, podendo gerar uma estrutura tridimensional, outros como  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{NaF}$ , são mais iônicos, e desempenham o papel de modificadores de rede (LUCAS, 1989).

Os vidros fluoretos são preparados a partir de misturas de fluoretos puros. As temperaturas utilizadas, por exemplo a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  para vidros à base de  $\text{ZrF}_4$ , estão bem acima da temperatura liquidus (TL), para permitir a solução rápida dos componentes mais refratários. Um limite prático na temperatura de fusão são as taxas de volatilização correspondentemente mais altas. Muitos fluoretos têm pressões de vapor substanciais a tais temperaturas, por exemplo  $\text{ZrF}_4$  sublima a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (PARKER, 1989).

Refinar e homogeneizar fundidos de fluoreto é geralmente simples devido à sua alta fluidez, mas o condicionamento logo acima da TL ajuda a remover defeitos causados pela volatilização e reduz a quantidade de calor antes da fabricação (PARKER, 1989).

Os vidros de fluoreto de metal pesado são constituídos por sais iônicos não óxidos. O teor de covalência nesses vidros é muito pequeno. A faixa de formação desses vidros é muito ampla e suas composições são divididas em duas classes: aquelas baseadas em  $\text{ZrF}_4$  ou  $\text{HfF}_4$  como formadores de vidro e aquelas excluindo  $\text{ZrF}_4$  ou  $\text{HfF}_4$ . Na primeira categoria, chamada de fluorozirconatos ou fluorohafnatos, os vidros geralmente têm 50 % - 70 % de  $\text{ZrF}_4$  ou  $\text{HfF}_4$ , embora composições contendo apenas cerca de 30 mols % possam formar vidros. O modificador de rede primário nesses vidros é geralmente  $\text{BaF}_2$  em quantidades de cerca de 30 mols %. Na segunda categoria, os vidros incluem grandes quantidades de  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{ThF}_4$ ,  $\text{AlF}_3$  e  $\text{ZnF}_2$ . Os vidros são frequentemente chamados por

suas siglas: por exemplo, o vidro  $53\text{ZrF}_4 \cdot 20\text{BaF}_2 \cdot 4\text{LaF}_3 \cdot 3\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF}$  é chamado de "ZBLAN" (VARSHNEYA; MAURO, 2019c).

Os vidros de fluoreto de metal pesado possuem importantes aplicações baseadas em suas propriedades ópticas. A primeira aplicação é como hospedeiro para lasers de alta potência e a segunda, como janelas de infravermelho. Ainda outra aplicação tem sido usar esses vidros para fazer fibras para comunicação de fibra óptica. Os vidros de flúor podem dar origem a atenuações extremamente baixas da ordem de  $10^{-3}$  -  $10^{-2}$  dB/km, o que aumenta a esperança da comunicação da fibra óptica sem repetidor. Devido à baixa viscosidade do fundido de fluoreto de metal pesado em comparação com o fundido de óxido, projetar fibras e evitar a formação de fases cristalinas torna-se extremamente difícil (as fases cristalinas atuam como centros de dispersão e aumentam a atenuação). Na prática, tem sido difícil alcançar atenuações inferiores a 1 dB/km (RAO, 2002c).

Na ótica moderna, a necessidade de sistemas ou materiais operando em condições inusitadas e até mesmo extremas, tem despertado o interesse pelo aproveitamento da posição peculiar do elemento flúor na tabela periódica. Por ser o elemento mais eletronegativo espera-se que a fotoquímica envolvendo  $\text{F}_2$  produza uma luz muito energética localizada na região do ultravioleta (UV). Pelas mesmas razões, quando o flúor é combinado com elementos altamente eletropositivos, como cálcio ou magnésio, o resultado é um sal iônico puro com alto valor de energia de *gap* óptico e baixas energias de fônons, tornando-os adequados para transmissão de luz no UV profundo como simples cristal óptico ou na região do infravermelho médio como cerâmica transparente. A associação do pequeno tamanho do ânion F e do caráter iônico puro da ligação química leva a uma fraca polarização dos materiais fluoretados quando são atravessados por um feixe de luz (LUCAS; SMEKTALA; ADAM, 2002).

Os vidros de fluoreto podem conter uma pequena quantidade de oxigênio aniônico que reduz ligeiramente a capacidade de formação do vidro na maioria dos casos, mas acredita-se que gera dispersão independente do comprimento de onda. Impurezas aniônicas, como nitratos, carbonatos e sulfatos podem ser quimicamente ativos e devem ser evitados, uma vez que são uma fonte de oxigênio aniônico no vidro final, mesmo quando uma etapa de fluoretação é realizada. Os ânions cloro têm menos influência na transmissão óptica, exceto no espectro do UV (POULAIN et al., 1992).

A atmosfera de processamento é crítica para obter uma qualidade ideal de vidro. Por exemplo, o fluoreto de hidrogênio HF é comumente contaminado por H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, e a maioria dos gases sob pressão contém vestígios de água. (POULAIN et al., 1992). O OH<sup>-</sup> ou HF dissolvidos no vidro aumentam as perdas da fibra óptica. A absorção fundamental para OH é perto de 2,9 μm, com bandas de combinação mais fracas em 2,24 e 2,42 μm (PARKER, 1989).

A maioria dos vidros de flúor aceita íons de terras raras em grande quantidade. Eles são hospedeiros de interesse primordial para espectroscopia, devido às baixas energias de fônons que induzem altas eficiências quânticas para emissões de terras raras. Assim, uma série de transições, que não podem ser detectadas em vidros dopados com terra-rara à base de sílica, são observados em vidros com flúor (ADAM, 2001).

Uma comparação da energia de fônon de diferentes vidros é fornecida na Tabela 1.4. A baixa energia de fônon suprime a emissão não radiativa como resultado da redução da taxa de emissão de multifônons.

Tabela 1.4 — Energia de fônon de alguns vidros hospedeiros de terras raras.

Vidros	Energia de fônon	Referência
<b>Borato</b>	1000 – 1390 cm <sup>-1</sup>	(RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013);
	1300 – 1500 cm <sup>-1</sup>	(MAHESHVARAN; MARIMUTHU, 2012); (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
<b>Fosfato</b>	1080 – 1180 cm <sup>-1</sup>	(RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013)
	1200 – 1350 cm <sup>-1</sup>	(VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
<b>Silicato</b>	1100 cm <sup>-1</sup>	(REISFELD, 2015)
		(KARMAKAR, 2017b)
<b>Germanato</b>	800 – 975cm <sup>-1</sup>	(RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013); (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
<b>Telurito</b>	600 – 850 cm <sup>-1</sup>	(VIJAYAKUMAR et al., 2014); (RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013); (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
	700 – 800 cm <sup>-1</sup>	(DWIVEDI; JOSHI; RAI, 2015)
<b>Fluoreto</b>	500 – 600 cm <sup>-1</sup>	(RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013); (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013)
	450 – 500 cm <sup>-1</sup>	(KARMAKAR, 2017b)
<b>Calcogeneto</b>	350 cm <sup>-1</sup>	(RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013); (KARMAKAR, 2017b)

Fonte: (O autor).

O processo multifônico é bastante importante para avaliação dos vidros de fluoreto em aplicações. A redução da eficiência quântica da emissão de íons de terras raras em vidros dopados é causada principalmente por uma transição de energia multifônica não radiativa. Todos os processos multifônicos dependem da energia de fônons do vidro, que pode ser facilmente determinada por espectroscopia Raman (TAKAHASHI, 1987).

Um hospedeiro com baixa energia de fônons permite a emissão radiativa de estados excitados com níveis mais baixos e que apresenta uma pequena diferença de energia entre eles. No entanto, para vidros óxidos, ocorreria decaimento não radiativo por fônons. No caso do  $\text{Eu}^{3+}$ , a emissão de luz em hospedeiros óxidos só é observada a partir do nível de energia  $^5\text{D}_0$  aos níveis mais baixos de  $^7\text{F}_J$  produzindo luz vermelha. No entanto, em hospedeiros de flúor, os níveis de  $^5\text{D}_1$ ,  $^5\text{D}_2$  e  $^5\text{D}_3$  não são significativamente extintos pelo hospedeiro, e a fraca fluorescência desses níveis são observada em vários cristais e vidros de fluoreto, embora geralmente uma ordem de magnitude menor que a fluorescência do nível  $^5\text{D}_0$  em temperatura ambiente (DEJNEKA; SNITZER; RIMAN, 1995).

Apesar de sua tendência a cristalizar, os vidros de fluoreto podem ser moldados em fibras ópticas de modo único ou canal de guias de onda. Em ambos os casos, o resultado é um objeto óptico que corresponde a um confinamento de luz em seu núcleo, que leva quando dopado com lantanídeos, a oscilações de laser ou amplificação óptica (LUCAS; SMEKTALA; ADAM, 2002).

### 1.2.3 Vidros Fluorofosfatos

Os vidros de fluorofosfato têm sido objeto de várias investigações espectroscópicas devido ao seu potencial como matriz hospedeira para desenvolvimento de laser. As propriedades características desses vidros são seu baixo índice de refração com alto número de Abbe, baixo índice de refração não linear e alta transmitância nas regiões infravermelha (IR) e ultravioleta (UV). Essas propriedades os tornam úteis em lasers excimer e de alta potência, microlitografia, fibras ópticas de infravermelho e como materiais de transmissão no ultravioleta. A vantagem tecnológica mais importante desses vidros é que podem ser preparados com mais facilidade do que o concorrente de sílica (KARMAKAR; KUNDU; DWIVEDI, 2002).

O desempenho dos dispositivos ópticos fabricados através desses vidros dopados com íons terras raras é limitado pela rápida transferência de energia, probabilidades de transição não radiativa e agrupamento dos íons em concentrações mais altas. Para melhorar seu desempenho, é necessário limitar o agrupamento dos íons terras raras. Nesse sentido, a seleção da composição química e a concentração dos íons desempenham papéis importantes na formação de aglomerados em vidros (VIJAYA et al., 2018).

As propriedades ópticas dos íons terras raras em vidros dependem da composição química do vidro, que determina a estrutura e a natureza das ligações. Os vidros de fluorofosfato são hospedeiros promissores porque esses vidros podem combinar as vantagens dos vidros de fluoreto e fosfato, como menor energia de fônons, melhor resistência à umidade, estabilidade física e química, menor índice de refração não linear e maior transparência na faixa espectral do ultravioleta próximo a infravermelho médio (VIJAYA et al., 2018).

Os parâmetros espectroscópicos, como seção transversal de absorção, seção transversal de emissão e tempos de vida de fluorescência para estados metaestáveis dos íons terras raras, dependem do ambiente local desses íons na matriz do vidro. Para os vidros fluorofosfatos, a estrutura local do íon terra rara pode ser modificada em grande extensão pela variação da relação fósforo/flúor e/ou pela introdução de outros íons especiais (VIJAYA et al., 2018).

Os vidros fluorofosfatos abrangem uma ampla variedade de composição, contendo muitos tipos de componentes adicionais que são introduzidos nos vidros na forma de óxidos e fluoretos binários. Os vidros contendo íons alcalinos ou prateados apresentam mobilidade iônica para aplicações com eletrólitos sólidos. Também servem para melhorar consideravelmente a região de formação do vidro estável, particularmente quando introduzida na forma de misturas de difluoretos. Os aditivos de metais terras raras e fluoreto do grupo 13 ( $\text{ScF}_3$ ,  $\text{YF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{GaF}_3$ ,  $\text{InF}_3$ ) resultam em materiais com maior estabilidade térmica e química. Outros componentes importantes são os óxidos e fluoretos dos metais de transição ( $\text{ZrF}_4$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) e dos elementos do grupo p ( $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{BiF}_3$  ou  $\text{PbF}_2$ ). Alguns desses sistemas são conhecidos por temperaturas de fusão extremamente baixas, que despertam interesse devido à sua capacidade de formar materiais poliméricos híbridos inorgânicos e orgânicos em vidro (MÖNCKE; ECKERT, 2019).

As propriedades dos vidros fluorofosfato sofrem alterações quando em sua composição a relação fosfato/fluoreto é alterada. Propriedades como índice de refração e temperatura de transição vítrea aumentam seus valores com o aumento do teor de fosfato na composição, enquanto a borda de transmissão no ultravioleta a vácuo (VUV) é deslocada para maiores comprimentos de onda e o *gap* óptico diminui seu valor (EHRT, 2015).

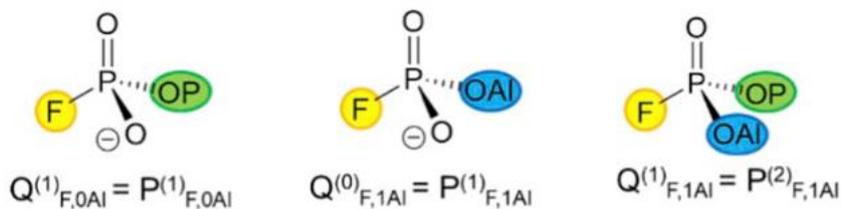
A maioria dos vidros fluorofosfatos contém  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  ou  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  como o componente de fosfato. Esses compostos são mais estáveis à umidade do que outros metafosfatos. Os vidros de fosfato baseados nos metafosfatos alcalinos são higroscópicos, mas a adição de fluoretos aumenta a resistência à água (BINNEMANS et al., 1998).

A dispersão eficiente das espécies luminescentes pode ser realizada em uma variedade de matrizes de vidro, cada uma das quais apresenta vantagens e desvantagens características do ponto de vista da aplicação. Os vidros fluorofosfatos desempenham um importante papel neste sentido. Inúmeras composições dopadas com íons terras raras foram desenvolvidas, caracterizadas em relação às suas propriedades fotofísicas e testadas funcionalmente. O objetivo é projetar uma estrutura dominada por ligações de oxigênio em ponte entre os formadores de rede, resultando em alta estabilidade mecânica, enquanto, ao mesmo tempo, criar um ambiente local de baixa energia de fônon dominado pelo flúor para os íons luminescentes, o que favorece altas eficiências quânticas da fluorescência e valores de tempo de vida longo para os estados excitados (DE OLIVEIRA et al., 2017).

Os formadores de rede (Si, B, P, Al, Ga e In) são responsáveis por criarem uma rede aperiódica de poliedros de coordenação. A partir disso, o vidro é funcionalizado pela incorporação de óxidos metálicos adicionais, como metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, metais de transição e terras raras, que são chamados de modificadores de rede, que criam locais aniônicos cujas cargas negativas compensam as cargas positivas dos cátions metálicos. A Figura 1.9 ilustra um esquema das unidades formadoras de rede inferidas como presentes no vidro  $\text{NaPO}_3\text{-AlF}_3$ . Esse esquema também ilustra as duas terminologias usadas na descrição dos efeitos da mistura dos formadores da rede. Na terminologia  $\text{P}^{(n)}_{\text{mAl}}$ , **n** indica o número de espécies de oxigênio conectadas a outras espécies formadoras da rede, enquanto na terminologia  $\text{Q}^{(n)}_{\text{mAl}}$ , **n** especifica o número de

ligações P-O-P. Nas duas nomenclaturas **m** indica o número de ligações P-O-Al (MÖNCKE; ECKERT, 2019).

Figura 1.9 — Unidades fluorofosfatos.



Fonte: (MÖNCKE; ECKERT, 2019).

O próprio componente flúor também pode servir em um papel duplo. Por um lado, eles podem servir como modificadores de rede, quebrando os antigos vínculos de rede unidos por uma ponte de átomos de oxigênio, ou expandem o ambiente local para números de coordenação mais altos. Por outro lado, as espécies de flúor também podem assumir números de coordenação mais altos (entre 2 e 6), conectando-se a vários átomos de metal ao mesmo tempo. Por exemplo, a estrutura do  $\text{AlF}_3$  cristalino é composta por espécies  $\text{Al}^{(6)}\text{F}_{6/2}$  de seis coordenadas, ligadas por seis íons fluoretos em ponte. Tais espécies de flúor com coordenação superior aumentam a conectividade geral do vidro. Embora possa ser tentador identificá-los como espécies formadoras de rede, é preciso ter em mente que espécies de flúor com coordenação mais altas geralmente não formam ligações covalentes (como óxidos) e que sua ocorrência sempre implica em alguma extensão de agrupamento. Como muitos vidros à base de flúor podem ser bastante complexos em termos de composição, várias espécies de flúor com diferentes números de coordenação e parceiros de ligação são bastante comuns, o que obviamente complica a análise estrutural desses vidros (MÖNCKE; ECKERT, 2019).

As propriedades dos vidros fluorofosfatos podem ser ajustadas pela relação da concentração fósforo/flúor, fornecendo uma ferramenta útil para elaboração de projetos de dispositivos de revestimento com um índice de refração um tanto diferente do núcleo, mas com coeficientes de expansão térmica e temperaturas de transição vítrea semelhantes. Além disso, o ajuste do efeito da estrutura local nas propriedades do íon terra rara é usado no projeto de dispositivos a laser e amplificadores (EBENDORFF-HEIDEPRIEM, 2002).

As fibras de vidro para serem fabricadas requerem otimização das propriedades ópticas e térmicas do núcleo e dos materiais de revestimento. Os cátions, incorporados

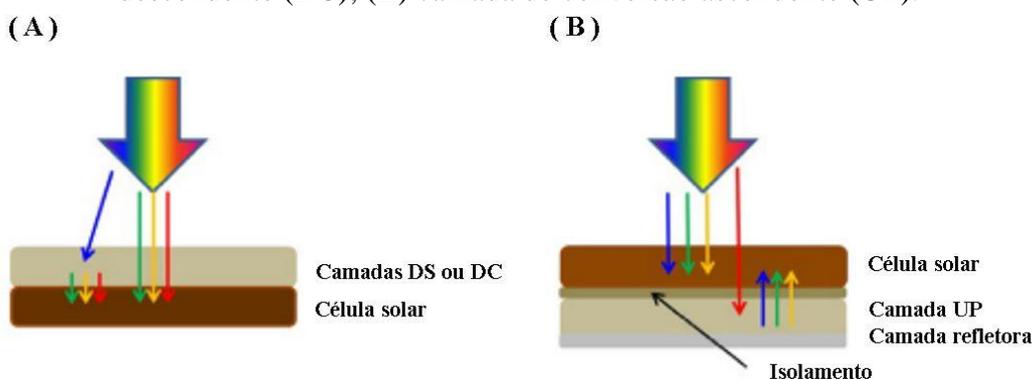
adequadamente nos vidros fluorofosfatos, e as ótimas concentrações dos íons terras raras podem oferecer uma combinação otimizada para os índices de refração e a temperatura de transição vítrea do vidro para tal aplicação (LINGANNA et al., 2020).

### 1.3 APLICAÇÕES

O vidro faz parte do desenvolvimento da civilização humana contemporânea. A sua influência positiva no mundo continua a crescer à medida que novos produtos são desenvolvidos a partir dele para enfrentar os desafios globais em energia, meio ambiente, saúde, tecnologia da informação / comunicação e muito mais (VARSHNEYA; MAURO, 2019d).

Os vidros são materiais bem interessantes quando tratamos de geração de energia elétrica. Esses materiais possuem diversas aplicações que contribuem com essa finalidade. Eles podem ser depositados como camadas sobre ou sob células solares com o objetivo de aumentar a eficiência das células fotovoltaicas (HUANG et al., 2013). Materiais de conversão descendente (*downshifting* (DS)) e *downconversion* (DC)) são geralmente dopados em camadas finas posicionadas sobre a camada de reflexão adicional (Figura 1.10A), enquanto as camadas de conversão ascendente (*upconversion* (UP)) são posicionadas na parte inferior da célula solar e a luz emitida é refletida em direção ao topo da célula por uma camada de reflexão adicional (Figura 1.10B)(BÜNZLI; CHAUVIN, 2014).

Figura 1.10 — (A) Camada frontal de deslocamento para baixo (DS) ou conversão descendente (DC); (B) camada de conversão ascendente (UP).



Fonte: (BÜNZLI; CHAUVIN, 2014).

Com uma grande demanda por energia no mundo, diversos meios de geração de energia surgem como opções para suprir essa necessidade. A geração de energia elétrica através da fissão nuclear surgiu como alternativa às gerações mais convencionais, como hidrelétricas e termelétricas, e as renováveis. Mas essa forma de produção de energia não é limpa, já que após a fissão, elementos radioativos são gerados como resíduos. Esse tipo de resíduo exige escalas de tempo geológicas para se decompor completamente, tornando-se uma preocupação para a proteção de todos os seres vivos.

Uma técnica eficaz para o armazenamento de resíduos nucleares líquidos é imobilizá-los por meio de vitrificação em uma matriz vítrea. Obviamente, o vidro deve ser estável e quimicamente durável por milhares de anos para garantir a segurança de longo prazo do armazenamento de resíduos (VARSHNEYA; MAURO, 2019d).

O desenvolvimento da tecnologia dos vidros também contribui de forma extremamente importante na área da saúde. A introdução de biomateriais no corpo humano é uma das formas mais usuais de se restaurar ou substituir partes ou a totalidade de tecidos não-produtivos, fruto de traumas ou tumores (SILVA JUNIOR; ORÉFICE, 2001). Os vidros bioativos podem ser utilizados em próteses ortopédicas, implantes dentários e até mesmo nas reconstruções cranianas. Os compósitos de vidros bioativos também possibilitam a união do osso e tecido mole, além da reparação de defeito ósseo (KARMAKAR, 2017c).

Os vidros como 13-93 ou 45S5 são conhecidos por serem bioativos, uma característica atrativa é que eles podem facilmente se ligar ao tecido ósseo em massa, ou de forma particular através da formação de hidroxiapatita sem quaisquer efeitos inflamatórios (YIN et al., 2018). A hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) é o constituinte mineral natural encontrado no osso representando de 30 a 70 % da massa dos ossos e dentes (COSTA et al., 2009). A presença de borato nos vidros bioativos facilita a conversão parcial ou total em hidroxiapatita em taxas mais rápidas. Vários pesquisadores que trabalham com vidros bioativos já provaram que o borato tem efeito osteogênico e, portanto, influencia o osso, especialmente o crescimento e manutenção do osso trabecular e alveolar (KRISHNAMACHARYULU et al., 2018).

Outro componente que pode ter relevância para aplicações regenerativas ósseas é o nióbio. Foi relatado que o nióbio tem uma citotoxicidade mais baixa do que outros íons

metálicos e mostrou estimular a mineralização em populações de osteoblastos humanos (MIGUEZ-PACHECO et al., 2018).

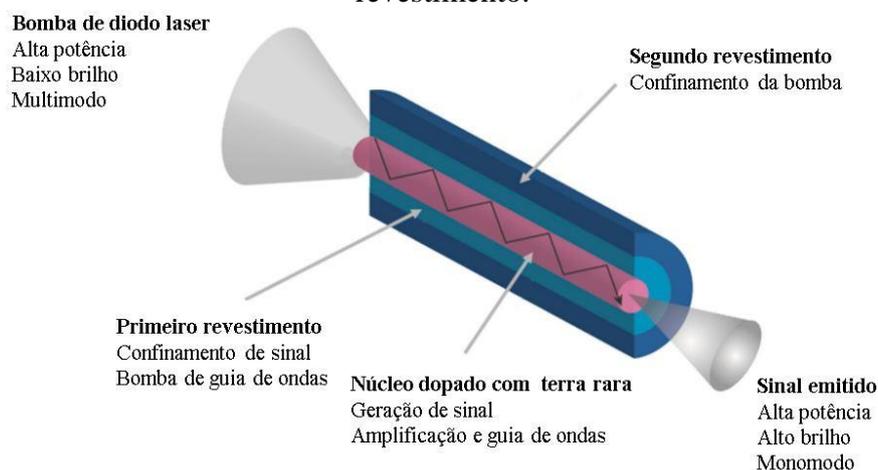
Novas tecnologias baseadas em fontes de luz de estado sólido são altamente desejadas para o mercado de dispositivos de projeção portáteis e até integrados. Um *laser* verde integrado e eficiente é um componente chave para uma fonte de luz de *laser* RGB (azul, verde e vermelho), adequado para substituir as lâmpadas de projeção tradicionais pela tecnologia da projeção digital (GANSER et al., 2010). Por isso, o *laser* é um dispositivo que vem adquirindo muito espaço no cenário tecnológico e industrial. O *laser* (luz por emissão estimulada de radiação) possui um meio ativo que consiste em um sólido dielétrico que opera como um hospedeiro para íons. Operados em temperatura ambiente, estão disponíveis no visível e no infravermelho próximo. As transições estimuladas entre estados eletrônicos dos íons dão origem à geração de radiação *laser*. Além dos vidros, outros materiais de matéria condensada (cristais, polímeros e líquidos) também são adequados como materiais hospedeiros de íons, átomos ou moléculas (RENK, 2017).

Um exemplo de *laser* que utiliza um vidro como matriz hospedeira para um íon dopante é o *laser* de guia de onda ultracompacto com emissão a 2,9  $\mu\text{m}$  que utiliza o vidro ZBLAN como hospedeiro para o íon hólmio. O uso de vidro ZBLAN (ver Tabela 3) combina as propriedades de alta concentração de dopantes (hólmio) e baixa perda de fundo com baixa energia de fônon, o que é essencial para a emissão de *laser* além de 2  $\mu\text{m}$ . Ele tem um limite de 28 mW e produziu até 27 mW de potência de saída com uma eficiência de inclinação interna de aproximadamente 20 % (LANCASTER et al., 2013).

Hoje em dia, lasers e amplificadores de fibra de alta potência são tipicamente implementados usando fibras ópticas dopadas com terra rara e com duplo revestimento que permite uma melhora significativa na escala dos lasers de fibra para níveis de potência mais elevados. As fibras de duplo revestimento consistem em um núcleo dopado com terra rara cercado por um revestimento interno, que por sua vez, é cercado por um revestimento externo (Figura 1.11). A luz da bomba é lançada e confinada no revestimento interno e se sobrepõe espacialmente ao núcleo. A potência da bomba é então absorvida por todo o comprimento da fibra por meio de múltiplas interações com o núcleo, explorando assim a geometria da fibra. O benefício deste projeto reside na possibilidade de usar diodos *laser* multimodo de alta potência com qualidade de feixe

relativamente baixa e obter uma radiação de fibra monomodo com excelente qualidade de feixe (BOETTI et al., 2017).

Figura 1.11 — Esquema de laser de fibra de revestimento duplo bombeado por revestimento.



Fonte: (BOETTI et al., 2017).

Novos materiais têm sido desenvolvidos para suprir a demanda operacional de novos canais de transmissão nas redes de telecomunicações. Essas matérias possuem como característica a possibilidade de transmissão em mais de uma região do espectro eletromagnético (NALIN et al., 2016b). A internet teve como fundamental para seu desenvolvimento a descoberta de fibras ópticas com menores perdas, o que elevou o nível de comunicação no mundo (VARSHNEYA; MAURO, 2019d).

Uma matriz vítrea bastante utilizada em fibras ópticas é a de  $\text{SiO}_2$  dopada com íons lantanídeos. Ela é utilizada para amplificação óptica devido a sua transparência na região 0,2 a  $2,5\mu\text{m}$ , durabilidade química e estabilidade mecânica. Porém, possui alta energia de fônon e baixa solubilidade de íons terra rara (NALIN et al., 2016b). Fazendo uso de suas propriedades, o vidro de sílica tem sido utilizado em aplicações que vão desde redes mundiais de telecomunicações ópticas a fotomáscaras e lentes para microlitografia com luz ultravioleta profunda (LUO et al., 2020).

No entanto, os vidros de calcogeneto vem recebendo atenção crescente por causa de seus altos índices de refração linear e não linear, baixas energias de fônon, capacidade de ser transformado em fibra e faixa de transmissão excepcional que vai do visível ao infravermelho médio, até  $20\mu\text{m}$ . Em especial, os vidros  $\text{As}_2\text{S}_3$  e  $\text{As}_2\text{Se}_3$  apresentam potencial como fibras ópticas de baixa perda em entrega alimentada por *laser*

infravermelho, comutação totalmente óptica, imagem térmica, geração de supercontínuo de banda larga infravermelho médio e lasers e amplificadores de fibra Raman. Em comparação com o  $\text{As}_2\text{S}_3$ , o vidro  $\text{As}_2\text{Se}_3$  apresenta uma faixa de transmissão no infravermelho mais ampla e um índice de refração não linear mais alto, sugerindo uma melhor aplicação em dispositivos de fibra ótica não linear no infravermelho (XU et al., 2017).

Portanto, o vidro está presente em diversas áreas de atuação que contribuem com o nosso desenvolvimento tecnológico e científico. Diferentes tipos de vidros, contendo dopantes terras raras, são utilizados para tal avanço.

## 2 AS TERRAS RARAS

### 2.1 OS ELEMENTOS TERRAS RARAS

O escândio (Sc), o ítrio (Y) e o lantânio (La) são agrupados com os 14 lantanídeos, e denominados coletivamente de terras raras. Os elementos do lantânio ao samário são responsáveis por 98% das terras raras em minério (Figura 2.1). Os elementos do európio ao lutécio são responsáveis pelo restante. No entanto, o promécio não é encontrado na natureza e seus isótopos são todos radioativos com meia-vida curta (LUCAS et al., 2015a).

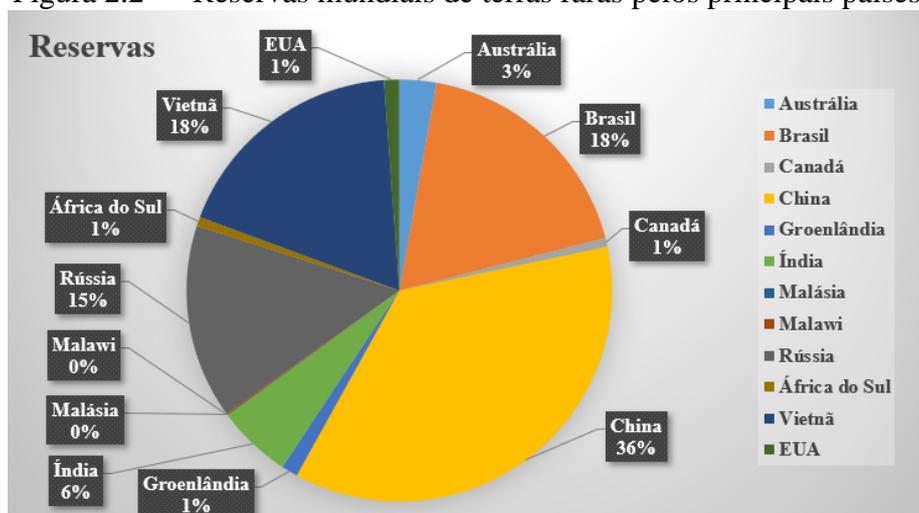
Figura 2.1 — Óxidos de terras raras.



Fonte: Modificado de (LUCAS et al., 2015a).

Atualmente, as reservas mundiais de terras raras pelos principais países, como China, Brasil, Vietnã, Rússia e Índia, são de cerca de 130 milhões de toneladas. Esses recursos provêm principalmente de quatro ambientes geológicos: carbonatitos, sistemas ígneos alcalinos, depósitos de argila de adsorção de íons e depósitos de *placer* contendo monazita-xenótimo. A China, com um terço das reservas mundiais (Figura 2.2), ainda é o líder mundial em exploração e produção de terras raras. Antes da China, os EUA dominavam o mercado global (BALARAM, 2019).

Figura 2.2 — Reservas mundiais de terras raras pelos principais países.



Fonte: (BALARAM, 2019).

As primeiras aplicações industriais utilizando as terras raras foram desenvolvidas no final de século XIX e tratava da iluminação. No início do século XX, o fósforo  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  foi descoberto e ainda hoje é utilizado como emissores de luz vermelha em tubos fluorescentes, diodos emissores de luz (LEDs) e telas de TV. Na verdade, as propriedades espectroscópicas e magnéticas específicas dos íons lantanídeos possibilitam suas aplicações em equipamentos básicos e sofisticados (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

Durante as últimas três décadas, houve uma explosão nas aplicações das terras raras e suas ligas em diversos dispositivos tecnológicos. Devido às suas propriedades físicas, químicas, magnéticas e luminescentes, esses elementos auxiliam na obtenção de modernos aparelhos tecnológicos em diferentes áreas (ver Tabela 2.1) (BALARAM, 2019).

Tabela 2.1 — Alguns exemplos de como as terras raras estão sendo utilizados no mundo em diferentes áreas.

Áreas	Aplicações
Eletrônicos	Telas de televisão, computadores, telefones celulares, chips de silício, monitores, baterias recarregáveis de longa duração, lentes de câmeras, diodos emissores de luz (LEDs), lâmpadas fluorescentes compactas (CFLs), scanners de bagagem, sistemas de propulsão marítima.
Manufatura	Ímãs de alta resistência, ligas metálicas, medidores de estresse, pigmentos cerâmicos, corantes em vidraria, agente oxidante químico, pós de polimento, criação de plásticos, como aditivos para fortalecer outros metais, conversores catalíticos automotivos.
Ciência médica	Máquinas portáteis de raios-X, tubos de raios-X, agentes de contraste de imagens por ressonância magnética (MRI), imagens de medicina nuclear, aplicações de tratamento de câncer e para testes de triagem genética, lasers médicos e odontológicos.
Tecnologia	Lasers, vidro óptico, fibra óptica, masers, dispositivos de detecção de radar, barras de combustível nuclear, lâmpadas de vapor de mercúrio, vidro altamente reflexivo, memória de computador, baterias nucleares, supercondutores de alta temperatura.
Energia renovável	Automóveis híbridos, turbinas eólicas, baterias recarregáveis de última geração, catalisadores de biocombustível.
Outras	O európio está sendo usado como uma forma de identificar notas legítimas para o fornecimento de notas de euro e para dissuadir a falsificação.  Hólmio tem a maior força magnética de qualquer elemento e é usado para criar ímãs extremamente poderosos. Esta aplicação pode reduzir o peso de muitos motores.

Fonte: (BALARAM, 2019).

Os lantanídios são uma família de metais altamente eletropositivo do período 6 que está entre os blocos s e d (SHRIVER; P. W. ATKINS, 2003). Os catorze elementos do bloco f se caracterizam pelo preenchimento gradativo do antepenúltimo nível energético, 4f. O fato dos orbitais f estarem preenchidos ou vazios, influenciam muito pouco as propriedades químicas desses elementos. Contudo, seus espectros eletrônicos e suas propriedades magnéticas são dependentes da configuração eletrônica. As

propriedades de um elemento são extremamente semelhantes aos dos demais, de modo que eles foram considerados como sendo um único elemento até 1907 (LEE, 1999).

## 2.2 OS ÍONS TERRAS RARAS

A singularidade das propriedades das terras raras é uma consequência da blindagem de seus elétrons dos orbitais 4f pelos elétrons 5s e 5p (LUCAS et al., 2015a). Conseqüentemente, os elétrons 4f não participam das ligações. Eles não são removidos para dar origem a íons da primeira energia de ionização, nem participam de modo significativo na energia de estabilização do campo cristalino em complexos (LEE, 1999).

No entanto, a preferência pela perda de um elétron 4f ao invés de um dos elétrons 5s ou 5p mais externos para formação dos cátions das terras raras é consequência de uma maior penetrabilidade dos elétrons s e p em relação aos dos elétrons f. Assim, embora os elétrons 4f sejam de natureza interna, sua baixa penetrabilidade os torna mais disponíveis que os elétrons 5s e 5p para contribuírem para a terceira energia de ionização dos átomos das terras raras. Além disso, os elétrons em orbitais 5s e 5p são mais suscetíveis a efeitos de contração relativística do que os elétrons 4f, o que torna ainda menos provável a remoção de um elétron da configuração fechada [Xe] para a formação do cátion terra rara trivalente (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Os espectros dos íons terras raras em complexos sólidos geralmente mostram bandas de absorção muito mais estreitas e mais distintas do que aquelas para os complexos d. Esses espectros estão associados as transições eletrônicas fracas intraconfiguracionais f – f. O estreitamento das bandas espectrais e sua quase indiferença à natureza dos ligantes coordenados indicam que os orbitais f possuem uma extensão radial menor do que os orbitais preenchidos 5s e 5p (SHRIVER; P. W. ATKINS, 2003).

Os íons lantanídeos trivalentes têm a configuração do estado fundamental eletrônico [Xe] 4f<sup>N</sup> = [Kr] 4d<sup>10</sup> 5s<sup>2</sup> 5p<sup>6</sup> 4f<sup>N</sup> (com N = 0 – 14) que dá origem a propriedades únicas em comparação com todos os outros elementos na tabela periódica. A diferença fundamental é que os orbitais de valência 4f estão mais próximos do núcleo atômico do que os orbitais 5s e 5p preenchidos, essencialmente protegendo os elétrons 4f do ambiente químico circundante (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018). No caso da maioria dos íons divalentes a configuração eletrônica é a mesma (com N = 0 – 5, Ce – Eu; N = 6 – 11, Tb

– Yb) com as exceções de La e Gd ( $[\text{Xe}] 4f^{N-1}5d^1$ ,  $N = 1$  e  $8$ ) bem como Lu ( $[\text{Xe}] 4f^{14}6s^1$ ) (BÜNZLI, 2016).

As configurações eletrônicas do estado fundamental mostradas na Tabela 2.2 definem o número de spins dos elétrons desemparelhados que, por sua vez, definem as propriedades magnéticas, e as possíveis transições eletrônicas que, por sua vez, definem as propriedades ópticas. Portanto, qualquer perturbação nesta configuração eletrônica afetará as propriedades das terras raras (LUCAS et al., 2015b).

Tabela 2.2 — Configuração eletrônica de átomos e íons das terras raras.

Z	Elemento	Símbolo	Camadas Eletrônicas de Energia	
			Átomo	Íons 3+
21	Escândio	Sc	$[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$	
39	Ítrio	Y	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^1$	
57	Lantânio	La	$[\text{Xe}] 6s^2 5d^1 4f^0$	$[\text{Xe}]4f^0$
58	Cério	Ce	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Praseodímio	Pr	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Neodímio	Nd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Promécio	Pm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samário	Sm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Európio	Eu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolínio	Gd	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Térbio	Tb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Disprósio	Dy	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10} 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Hólmio	Ho	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11} 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Érbio	Er	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12} 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Túlio	Tm	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13} 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Ítérbio	Yb	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^0$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutécio	Lu	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Fonte: (LUCAS et al., 2015b).

### 2.3 NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS TERRAS RARAS

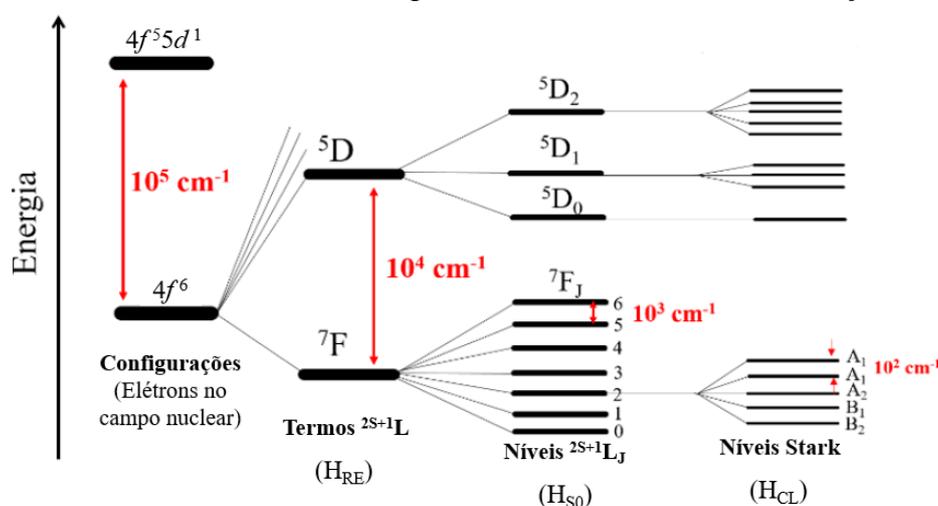
As configurações  $4f^N$  geram uma grande quantidade de níveis eletrônicos caracterizados por termos espectroscópicos representados pela fórmula geral  $^{2S+1}L_J$ , onde  $(2S + 1)$  representa a multiplicidade do termo,  $S$  o número quântico do momento angular de spin total,  $L$  o número quântico do momento angular orbital total e  $J$  o número quântico

do momento angular total  $J = (L + S)$ . O número quântico do momento angular orbital total  $L$  é representado por letras maiúscula (S, P, D, F, G ...) correspondente aos valores (0, 1, 2, 3, 4, ...). A multiplicidade de um termo, ou seja, o número de microestados que ele contém, é dada por  $(2S + 1) \times (2L + 1)$ . Uma configuração eletrônica apresenta vários termos e a soma de suas multiplicidades é igual à degenerescência da configuração. (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

As interações que atuam na remoção da degenerescência dos estados derivados de uma configuração  $4f^N$ , em ordem decrescente de magnitude, são: interação elétron-elétron ou repulsão intereletrônica ( $H_{RE}$ ), acoplamento spin-órbita ( $H_{SO}$ ) e campo ligante ( $H_{CL}$ ), conforme ilustrado na Figura 2.3. A alta repulsão intereletrônica é responsável por uma separação da ordem de  $10.000 \text{ cm}^{-1}$  nos níveis de energia, removendo a degenerescência em  $S$  e  $L$ . Para uma configuração  $4f^6$ , a repulsão intereletrônica leva a formação de 119 termos do tipo  $^{2S+1}L$ . Um dado termo  $^{2S+1}L$  apresenta degenerescência igual a  $(2S + 1) \times (2L + 1)$ . Já o acoplamento spin-orbita é responsável pela remoção da degenerescência em  $J$  e promove uma separação de energia de aproximadamente  $1.000 \text{ cm}^{-1}$ . Sob a influência de um ambiente químico, os termos espectroscópicos são desdobrados ainda mais, gerando os níveis de campo ligante também conhecidos como níveis Stark, os quais são representados por  $^{2S+1}L_{J, MJ}$ , onde  $MJ$  é a projeção do momento angular total ao longo do eixo de quantização (DUTRA, 2017).

No átomo livre, existe uma simetria esférica e cada nível possui degenerescência  $2J + 1$ . Quando o íon é colocado em um meio, a simetria esférica é destruída e cada nível se divide sob a influência do campo de cristal. De fato, a simetria esférica é reduzida à simetria pontual no local do íon. O grau em que a degenerescência  $2J + 1$  é removida dependerá da simetria pontual em torno do íon (WALSH, 2006).

Figura 2.3 —Remoção da degenerescência dos estados eletrônicos de uma configuração  $4f$  mostrada na ordem de magnitude de cada uma dessas interações.



Fonte: Modificado de (DUTRA, 2017).

Além da remoção da degenerescência, o campo de cristal desloca o baricentro dos níveis de energia. A mudança no baricentro do nível  $^{2S+1}L_J$  ocorre devido ao efeito da mistura  $J$  e depende da simetria do campo de cristal. A perturbação que remove a degenerescência do nível  $^{2S+1}L_J$  também causa a mistura de níveis com diferentes  $J$  (SOUZA; COUTO DOS SANTOS, 2012). Esses efeitos são causados pela perturbação da nuvem de elétrons do íon lantanídeo central realizado por todos os elétrons do sistema, exceto aqueles do próprio íon lantanídeo (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1996). Assim, o campo de cristal pode ser definido como qualquer ação que quebra a simetria esférica do íon livre (GARCIA; FAUCHER, 1995).

Os níveis de energia foram identificados pela primeira vez em cristais dopados através dos espectros de absorção e emissão, resultando na publicação dos diagramas de Dieke limitados a energias de cerca de  $40.000 \text{ cm}^{-1}$  (BÜNZLI, 2016). Observando o diagrama de Dieke mostrado na Figura 2.4 é evidente que os níveis de energia dos íons lantanídeos emissivos são frequentemente subdivididos em dois grupos principais (os principais níveis emissivos em vermelho, enquanto os níveis do estado fundamental são representados em azul), consistindo em níveis próximos. As transições intraconfiguracionais  $4f - 4f$  que originam a emissão luminescente de íons lantanídeos geralmente ocorrem do nível mais baixo do multipletto superior (povoado por decaimento em cascata não radiativo dos níveis superiores excitados) para os níveis do multipletto do estado fundamental (ARTIZZU, 2008).



## 2.4 TRANSIÇÕES 4F – 4F

A absorção de luz pela matéria é alcançada por meio de “operadores” relacionados à natureza das ondas eletromagnéticas: o dipolo elétrico de paridade ímpar (ED), o dipolo magnético de paridade par (MD) e os operadores de quadrupolo elétrico (EQ). As transições entre um estado inicial  $\Psi_i$  e um estado final  $\Psi_f$  seguem regras de seleção específicas, que dependem da natureza do operador e dos estados inicial e final, bem como da simetria do ambiente químico do íon metálico (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

As transições envolvendo íons lantanídeos são de três tipos diferentes: transições intraconfiguracionais 4f – 4f estreitas, com rearranjo dos elétrons dentro da subcamada 4f<sup>N</sup>; transições 4f – 5d mais amplas, quando um elétron 4f é movido para um orbital 5d vazio; e transições de transferência de carga (CT), onde um elétron é transferido do íon metálico para o ligante ligado (metal-para-ligante MLCT) ou vice-versa (ligante-para-metal LMCT) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

Van Vleck (VLECK, 1937) afirmou que as transições mais intensas têm caráter de dipolo elétrico, enquanto as transições mais fracas são transições de dipolo magnético. Ele postulou que transições de dipolo elétrico formalmente proibidas são observadas por causa de uma "distorção do movimento eletrônico por campos cristalinos". Ele também estabeleceu que essa “distorção” surge apenas se a simetria do campo do ligante for desprovida de centro de inversão; caso contrário, a mistura orbital não pode ocorrer. Ele também evocou a possibilidade dessas transições terem um caráter quadrupolar e fez uma estimativa grosseira das probabilidades para transições quadrupolar, dipolo magnético e dipolo elétrico. Tão importante quanto, Van Vleck percebeu que as interações entre as vibrações e o movimento do elétron resultam em linhas “vibrônicas” adicionais no espectro e / ou no alargamento de algumas linhas. De certa forma, essa contribuição pode ser comparada à ordem trazida aos elementos conhecidos pela tabela periódica e pavimentou o caminho para os diagramas de nível eletrônico de Dieke, a análise do campo de cristal e a teoria de Judd-Ofelt (BÜNZLI, 2016).

As regras de seleção predizem se uma transição espectral será ou não observada. Embora uma transição possa ser proibida de primeira ordem, ela pode ser permitida (embora muito mais fraca) sob regras de seleção de ordem superior. Conforme o esquema de acoplamento de Russell-Saunders, os termos do multipletto dos íons lantanídeos são

representados pela notação  $^{2S+1}L_J$  (TANNER; DUAN, 2010). As regras de seleção dos números quânticos  $S, L, J$  para transições  $f - d$  e  $f - f$  estão listadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 — Regras de seleção  $S, L, J$  para vários tipos de transição dos íons lantanídeos.

Tipo de transição	Regras de seleção	Ordem aproximada da magnitude da força do oscilador
<b>Dipolo elétrico (ED)</b>	$\Delta S = 0;  \Delta L  \leq 1;  \Delta J  \leq 1; J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ e $L = 0 \leftrightarrow L' = 0$ são proibidas.	$\sim 0,01 - 1$
<b>Dipolo elétrico induzido (parcialmente permitidas)</b>	$\Delta S = 0;  \Delta L  \leq 6$ ; se $L = 0$ ou $L' = 0$ , $ \Delta L  = 2, 4, 6$ ; $ \Delta J  \leq 6$ ; se $J = 0$ ou $J' = 0$ , $ \Delta J  = 2, 4, 6$ . Isso implica que $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ e $L = 0 \leftrightarrow L' = 0$ são proibidas.	$\sim 10^{-4}$ de ED
<b>Dipolo magnético (MD)</b>	$\Delta S = 0; \Delta L = 0;  \Delta J  \leq 1; J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ é proibida.	$\sim 10^{-6}$ de ED
<b>Quadrupolo elétrico (EQ)</b>	$\Delta S = 0;  \Delta L  \leq 2;  \Delta J  \leq 2; J = 0 \leftrightarrow J' = 0, 1$ e $L = 0 \leftrightarrow L' = 0, 1$ são proibidas.	$\sim 10^{-10}$ de ED
<b>Vibrônica</b>	A mesmo que ED induzido	$\sim 10^{-6} - \sim 10^{-10}$ de ED

Fonte: (TANNER; DUAN, 2010b).

As regras de seleção de paridade de Laporte implicam que as transições dipolo elétrico  $4f - 4f$  são proibidas. No entanto, quando o íon lantanídeo sofre a influência de um campo de ligante, as interações não centrossimétricas misturam estados eletrônicos de paridade oposta em funções de onda  $4f$ , o que relaxa um pouco as regras de seleção e as transições tornam-se parcialmente permitidas. Elas são chamadas de transições dipolo elétricas induzidas (ou forçadas). Contribuições para sua intensidade surgem de várias fontes, mas as principais contribuições são da mistura da configuração  $4f^N$  com a configuração de paridade oposta  $4f^{N-1}5d^1$  por meio de parâmetros de campo de cristal de paridade ímpar e com estados de transferência de carga do ligante para metal (LMCT) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

Uma transição dipolo magnética é causada pela interação do íon espectroscópico ativo (isto é, o íon lantanídeo) com o componente do campo magnético da luz através de um dipolo magnético. Se, durante uma transição, a carga for deslocada sobre um caminho curvo, ela possuirá intensidade de transição de dipolo magnética. Em uma região tão pequena quanto a extensão de um íon, a curvatura do deslocamento será apenas

fracamente aparente. A radiação dipolo magnética também pode ser considerada como um deslocamento rotacional de carga. Como o sentido de rotação não é revertido sob inversão por meio de um ponto (ou centro de inversão), uma transição dipolo magnética tem paridade par. Portanto, um operador dipolo magnético possui propriedades de transformação uniformes sob inversão e permite transições entre estados de paridade igual (ou seja, transições intraconfiguracionais) (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998).

A transição quadrupolar elétrica surge de um deslocamento de carga de natureza quadrupolar. Um quadrupolo elétrico consiste em quatro cargas pontuais com carga total zero e momento de dipolo zero. Pode ser retratado como dois dipolos dispostos de forma que seus momentos dipolares se cancelem (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998). As transições quadrupolares também são permitidas por paridade, mas são muito mais fracas do que as transições dipolo magnético, de modo que geralmente não são observadas ou identificadas. Algumas transições de dipolo elétrico induzidas são altamente sensíveis a mudanças mínimas no ambiente dos íons lantanídeos trivalentes e são chamadas de transições hipersensíveis ou às vezes pseudo-quadrupolares porque aparentemente seguem as regras de seleção de transições quadrupolares elétrica (BÜNZLI, 2016).

A transição vibrônica envolve excitação eletrônica e excitação e desexcitação de quanta vibracional. Esse tipo de transição dipolo elétrico que envolve excitação de um quanta vibracional de um sistema metal-ligante é importante para ambientes centrossimétricos dos íons terras raras trivalentes (TANNER; DUAN, 2010).

## 2.5 TRANSIÇÕES 4F – 5D E TRANSFERÊNCIA DE CARGA (CT)

A promoção de um elétron 4f para a subcamada 5d é permitida por paridade. As transições correspondentes são mais amplas e de alta energia comparada as transições f - f e sua energia depende muito do ambiente local do metal, uma vez que os orbitais 5d são externos e interagem diretamente com os orbitais do ligante (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010).

Transições de transferência de carga, tanto LMCT quanto MLCT, são permitidas e também têm altas energias, de modo que apenas o LMCT de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (possivelmente

$\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ) são comumente observados em solventes comuns (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010). As transições LMCT desempenham um papel essencial na sensibilização da luminescência de fósforos inorgânicos contendo lantanídeos. Assim como as transições  $4f - 5d$ , as transições correspondentes são observadas na região ultravioleta (UV) (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013).

## 2.6 CORES E ESPECTRO

As pessoas geralmente associam uma cor a um determinado comprimento de onda da luz visível. Embora um determinado comprimento de onda corresponda a uma cor, não existe uma relação direta entre cor e comprimento de onda. Algumas cores não estão presentes no espectro de luz visível, por exemplo, roxo, marrom e rosa. As cores não são identificadas com um comprimento de onda único, mas por um intervalo de comprimento de onda, ver Tabela 2.4 (BINNEMANS; GÖRLLER-WALRAND, 1995).

Tabela 2.4 — As cores espectrais.

Cor espectral	Cor complementar	Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)
<b>Violeta</b>	Verde - Amarelo	400 - 420	3,10 - 2,95
<b>Violeta - Azul</b>	Amarelo	420 - 460	2,95 - 2,70
<b>Azul</b>	Laranja	460 - 480	2,70 - 2,58
<b>Azul - Verde</b>	Vermelho	480 - 495	2,58 - 2,50
<b>Verde</b>	Roxo	495 - 530	2,50 - 2,34
<b>Verde - Amarelo</b>	Violeta	530 - 570	2,34 - 2,18
<b>Amarelo</b>	Violeta - Azul	570 - 590	2,18 - 2,10
<b>Laranja</b>	Azul	590 - 630	2,10 - 1,97
<b>Vermelho</b>	Azul - Verde	630 - 700	1,97 - 1,77

Fonte: (BINNEMANS; GÖRLLER-WALRAND, 1995).

Um objeto é colorido quando absorve seletivamente algumas partes do espectro visível. A luz transmitida ou refletida contém a cor complementar da cor absorvida. A cor observada é, portanto, a cor complementar da cor absorvida. As cores complementares estão resumidas na Tabela 2.4 (BINNEMANS; GÖRLLER-WALRAND, 1995). No entanto, a faixa de verdes não tem complementares que se situam dentro do espectro. Seus complementares são roxos, ou seja, misturas de luzes extraídas das extremidades vermelha e violeta do espectro (MOLLON, 2003).

A maioria das cores não são monocromática, mas composta de uma mistura de luz de diferentes comprimentos de onda, cada uma com sua própria intensidade. Uma cor observada pode ser descrita por três quantidades: matiz, saturação (ou croma) e valor (de luminosidade). O matiz distingue uma cor espectral de outra. A cor pode ser classificada, por exemplo, como vermelho, amarelo, verde e azul. O matiz pode, portanto, ser considerado como o nome da cor. A saturação descreve em que grau uma cor foi diluída com luz branca. As cores espectrais monocromáticas têm a saturação mais alta, enquanto uma cor insaturada também contém contribuições de muitos outros comprimentos de onda. A luz branca é completamente insaturada porque contém todos os comprimentos de onda sem um dominante. Pode ser considerado composto pela mistura de quantidades iguais de luz vermelha, verde e azul. Um exemplo de cor insaturada é a cor rosa, pois se trata de uma mistura de vermelho saturado com luz branca (BINNEMANS; GÖRLLER-WALRAND, 1995).

A cor decorre da absorção de luz visível, de um determinado comprimento de onda. A energia da luz absorvida corresponde a energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para um estado de maior energia. Os orbitais  $f$  se situam na região mais interna do átomo, por isso não sofrem grande influências da vizinhança. Por esse motivo, as bandas de absorção são geralmente muito finas, e os lantanídeos são usados na calibração do comprimento de onda de instrumentos (LEE, 1999).

## 2.7 O EURÓPIO

Cristalizando fracionadamente os nitratos de uma mistura de terras raras, muito rica em samário e gadolínio, a partir do ácido nítrico concentrado, Demarçay obteve um novo nitrato mais solúvel que o gadolínio e menos solúvel que o samário. Esse elemento, que diferia de todas as terras raras por seu espectro característico, foi nomeado provisoriamente de Sigma ( $\Sigma$ ) (JAMES; ROBINSON, 1911).

Em 1900, Demarçay obteve o elemento  $\Sigma$  em um estado mais puro e descobriu que o óxido era branco, com uma coloração rosa. Os sais eram de uma cor rosa pálida e deram o seguinte espectro de absorção: 590, 570, 535, 525, 465, 395,5, 385,5 e 380,5 nm. Entretanto, nenhuma dessas bandas era forte. Um ano depois, Demarçay obteve o elemento em estado bastante puro e chamou-o de európio. Ele também descobriu que a

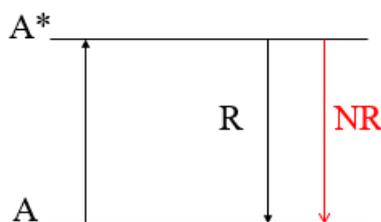
cristalização do nitrato de magnésio duplo proporcionava uma separação mais rápida do elemento (JAMES; ROBINSON, 1911).

O elemento európio possui dois isótopos estáveis:  $^{151}\text{Eu}$  e  $^{153}\text{Eu}$ . A abundância natural desses isótopos é de 47,8 e 52,2 %, respectivamente (FURMANN et al., 2020). O európio possui os estados de oxidação  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$ . O primeiro é mais comum e estável ocorrendo em fluoretos e óxidos, enquanto o segundo ocorre nos demais haletos, principalmente os brometos e iodetos, e possui uma química em solução aquosa (LEE, 1999).

Os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{2+}$  são bastante utilizados como ativadores em fósforos. Os fósforos, compostos por matriz hospedeira e ativador, são materiais luminescentes que emitem radiação eletromagnética geralmente na região visível do espectro. Os principais fósforos usados na indústria são:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$  (emissão no vermelho);  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaMgAl}_{11}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Al}_6\text{O}_{11}:\text{Eu}^{2+}$  (emissão no azul). Uma das aplicações desses fósforos é em tubos de televisores coloridos, onde são usadas para produzir duas das três cores primárias: vermelha e azul (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A Figura 2.5 ilustra um dos mecanismos de luminescência dos fósforos: o ativador (A) absorve a radiação e o elétron passa para o estado excitado ( $\text{A}^*$ ); este retorna para o estado fundamental através por processos radiativos (R) (luminescência) ou pode decair por processo não radiativo (NR) (cedendo calor a matriz hospedeira).

Figura 2.5 — Mecanismo de luminescência.



Fonte: (O autor).

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta bons motivos para seu estudo e aplicações em sistema ópticos. Entre os íons lantanídeos, o  $\text{Eu}^{3+}$  é geralmente empregado como uma sonda sensível para investigar a coordenação e o ambiente local em torno dos cátions substituídos na rede cristalina com base no fato de que os níveis  $^5\text{D}_0$  e  $^7\text{F}_0$  não estão sujeitos à divisão do campo de cristal, enquanto as divisões nas transições de emissão (ou

absorção) envolvendo os multipletos  $^{2S+1}L_J$  com  $J > 0$  são dependentes da simetria (CHEN; LIU, 2005). Os níveis  $^{2S+1}L_J$ , com um pequeno valor  $J$ , podem ser encontrados em uma região espectral onde podem ser estudados através da espectroscopia de absorção óptica. Esses níveis são interessantes porque há uma relação direta entre a divisão do campo de cristal e os parâmetros de campo de cristal (especialmente para  $J = 1$  e  $2$ ). Neste caso, os parâmetros do campo de cristal podem ser deduzidos direto do experimento. Os diferentes níveis  $J$  dos baixos níveis energéticos dos termos  $^7F$  e  $^5D$  estão bem separados um do outro. Com isso, não há sobreposição entre os níveis do campo de cristal pertencentes a diferentes níveis  $J$  (BINNEMANS, 1996).

G. Bosco e L. Tessler (BOSCO; TESSLER, 2019) realizaram uma análise do campo cristalino para  $\text{Eu}^{3+}$  no local de simetria  $C_2$  em  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cúbico a 10 K. O possível processo de excitação e relaxação é descrito a seguir. Após a excitação ao nível  $^5D_3$ , ocorre o decaimento multifônico para os níveis  $^5D_2$ ,  $^5D_1$  e principalmente  $^5D_0$  que decaem radiativamente a um dos níveis  $^7F_J$  do estado fundamental. A degenerescência de cada nível é dada por  $2J + 1$ . Como o nível  $J = 0$  é não degenerado, o campo de cristal divide os outros níveis, de forma que  $^7F_1$  pode ter até 3 e  $^7F_6$  pode ter até 13 subníveis em sua estrutura fina. Obviamente, os locais com maior simetria apresentam menos subníveis devido à divisão do campo cristalino. O caso especial da transição  $^5D_0$  para  $^7F_0$ , entre estados de único nível de campo de cristal, deve apresentar um único pico, o qual muitas vezes é usado como uma sonda espectroscópica para a determinação do número de simetrias de local não equivalentes.

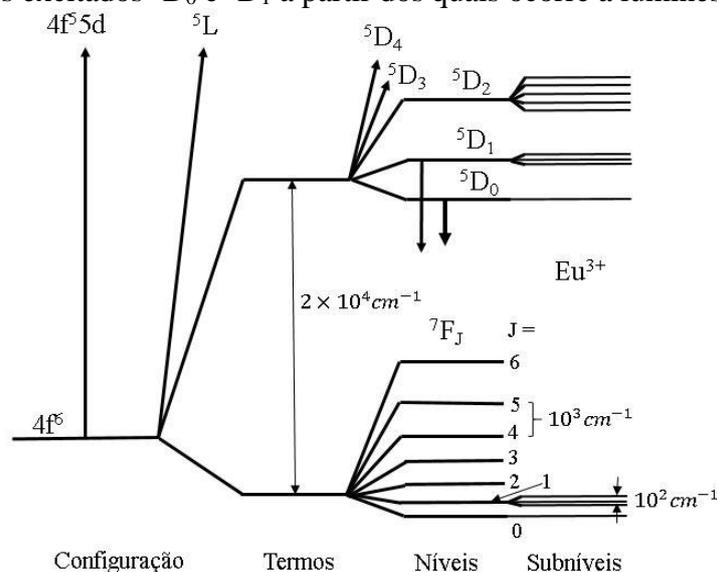
Algumas informações podem ser coletadas por meio de experimentos luminescentes utilizando o  $\text{Eu}^{3+}$  como sonda espectroscópica, como número de locais de íons metálicos (por titulação luminescente e ao monitorar a transição  $^5D_0 \leftarrow ^7F_0$  em alta resolução), soma das cargas formais do ligante, simetria dos locais dos íons metálicos, número de moléculas de água ligadas e distâncias entre dois locais de íons metálicos. Um exemplo da sensibilidade da sonda luminescente  $\text{Eu}^{3+}$  é fornecido pelo estudo de complexos de nitrato com o ionóforo éter coroa 18-coroa-6 (18C6). Sua fórmula geral é  $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(18\text{C}6)]_3 - [\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$  e o complexo de Nd contém três cátions complexos diferentes, um com simetria local  $C_{2h}$  e os outros com simetria  $C_s$ , enquanto o ânion hexakis (nitrato) possui uma simetria local  $C_{2h}$ . O complexo do Eu foi testado em baixa temperatura e a transição  $J = 0 - 0$  exibe três componentes principais. O estudo de alta

resolução de ambas as amostras policristalinas e de monocristais do complexo co-dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  revela que cada local do metal gera uma série de espectros muito semelhantes decorrentes das moléculas que experimentam efeitos de campo de cristal ligeiramente diferentes, que está tendo conformações ligeiramente diferentes (BÜNZLI, 1987).

Uma desvantagem do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é a baixa intensidade nas múltiplas transições para  $^5\text{D}_J$  ( $J = 0 - 4$ ), tornando necessário uma alta concentração do íon metálico nos materiais hospedeiros. Outra desvantagem é a tendência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ser reduzido ao íon divalente  $\text{Eu}^{2+}$ . As transições permitidas  $f - d$  do  $\text{Eu}^{2+}$  possui uma intensidade muito maior do que as transições proibidas  $f - f$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Haverá, mesmo em concentração baixa de  $\text{Eu}^{2+}$ , uma absorção tão forte no azul e ultravioleta que nenhuma emissão do nível  $4f^N$  acima de  $^5\text{D}_2$  pode ser observado. A densidade de estados acima de  $25000 \text{ cm}^{-1}$  é alta. Na prática, apenas os níveis do campo de cristal dos multipletos  $^7\text{F}_J$ ,  $^5\text{D}_J$  e  $^5\text{L}_6$  podem ser atribuídos sem cálculos detalhados dos níveis de energia (BINNEMANS, 1996).

Os seis elétrons da configuração  $4f$  podem ser dispostos de 3003 maneiras diferentes nos sete orbitais  $4f$ , de modo que a degenerescência total da configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^6$  do íon trivalente  $\text{Eu}^{3+}$  é 3003. Essa degenerescência é parcial ou totalmente eliminada por várias perturbações que atuam no íon  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 2.6): repulsão de elétrons (termos), acoplamento spin-órbita (níveis), perturbação do campo cristalino (subníveis) e, eventualmente, efeito Zeeman. A repulsão de elétrons é a interação eletrostática entre os diferentes elétrons na camada  $4f$ . O acoplamento spin-órbita resulta da interação entre o momento magnético de spin do elétron e o campo magnético criado pelo movimento do elétron ao redor do núcleo. O efeito do campo cristalino é causado pelas interações entre os elétrons  $4f$  e os elétrons dos ligantes. O efeito Zeeman é a divisão dos níveis de energia por um campo magnético externo (BINNEMANS, 2015).

Figura 2.6 — Diagrama de energia parcial de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ). As setas para baixo indicam os estados excitados  $^5D_0$  e  $^5D_1$  a partir dos quais ocorre a luminescência.



Fonte: Modificado de (BINNEMANS, 2015).

A perturbação do campo de cristal destrói a simetria esférica do íon livre e os termos  $^{2S+1}L_J$  são divididos em vários níveis do campo de cristal (subníveis). A extensão em que a degenerescência  $2J + 1$  de um termo  $^{2S+1}L_J$  é removida depende da classe de simetria e não do ponto em si. Para todos os grupos de pontos dentro de uma classe de simetria, a divisão de um termo  $J$  é idêntica, ver Tabela 2.5. Por exemplo, a divisão dos termos  $^{2S+1}L_J$  é a mesma para todos os grupos tetraédricos ( $D_{4h}$ ,  $D_4$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{4h}$ ,  $C_4$ ,  $D_{2d}$ ,  $S_4$ ). Toda a degenerescência  $2J + 1$  é levantada na simetria ortorrômbica, de forma que uma redução adicional da simetria não resulte em uma divisão adicional dos termos  $^{2S+1}L_J$  em mais níveis de campo cristalino (BINNEMANS, 2015).

Tabela 2.5 — Número de subníveis de um termo  $^{2S+1}L_J$  para as diferentes classes de simetria.

Classe de simetria	Grupos de pontos	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4	J=5	J=6
<b>Icosaédrico</b>	$I_h, I$	1	1	1	2	2	3	4
<b>Cúbica</b>	$O_h, O, T_d, T_h, T$	1	1	2	3	4	4	6
<b>Octogonal</b>	$D_8, C_{8v}, S_8, D_{4d}$	1	2	3	4	6	7	8
<b>Hexagonal</b>	$D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}$	1	2	3	5	6	7	9
<b>Pentagonal</b>	$D_{5h}, D_5, C_{5v}, C_{5h}, C_5$	1	2	3	4	5	7	8
<b>Tetragonal</b>	$D_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4, C_{4h}, S_4, C_4$	1	2	4	5	7	8	10
<b>Trigonal</b>	$D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6(=C_{3i}), C_3$	1	2	3	5	6	7	9
<b>Ortorrômbico</b>	$D_{2h}, C_{2v}, D_2$	1	3	5	7	9	11	13
<b>Monoclínico</b>	$C_{2h}, C_s, C_2$	1	3	5	7	9	11	13
<b>Triclínico</b>	$C_i, C_1$	1	3	5	7	9	11	13

Fonte: (BINNEMANS, 2015).

### 3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

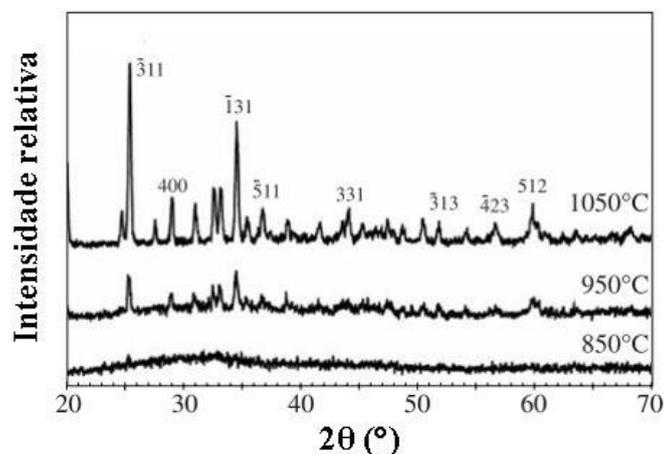
#### 3.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X de pó é usada para determinar a estrutura atômica de materiais cristalinos sem a necessidade de cristais únicos grandes ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ). "Pó" pode ser um termo impróprio, pois a técnica é aplicável a fases policristalinas, como sólidos fundidos ou filmes crescidos em um substrato. A difração de raios X de pó pode ser útil em uma ampla variedade de situações, como comparar as posições e intensidades integradas de um conjunto de picos em um padrão de difração de raios X de pó, a um banco de dados de materiais conhecidos, a fim de identificar o conteúdo da amostra e determinar a presença ou ausência de qualquer fase; analisar uma mistura de duas ou mais fases cristalinas em termos de suas frações de fase, sejam ou não conhecidas as estruturas cristalinas de todas as fases; determinar a estrutura cristalina de um material novo ou desconhecido quando existe um material semelhante com uma estrutura conhecida. Dependendo do grau de semelhança entre a nova e a velha estrutura, isso pode ser bastante simples (KAUFMANN, 2003).

A difração de raios X é usada de várias formas, dependendo do equipamento, da amostra e do que você deseja saber. A grande vantagem da técnica é que não é necessário vácuo e que os raios X podem viajar através de um recipiente antes e depois de interagir com a amostra (CARTER; NORTON, 2007).

Uma das fontes de informação mais úteis para dados de estrutura cristalina é o *Powder Diffraction File* (PDF). O PDF é uma coleção de padrões de difração de raios X de pó monofásicos na forma de tabelas de espaçamentos interplanares ( $d$ ) e intensidades relativas de picos correspondentes. O material está na forma de um pó para que os grãos estejam presentes em todas as orientações possíveis de forma que todos os espaçamentos  $d$ , ou valores  $\theta$ , apareçam em um padrão. O padrão clássico de pó era registrado em filme fotográfico. Agora, os dados estão na forma de um gráfico (conhecido como difratograma) de contagens ou intensidade versus ângulo de espalhamento ( $2\theta$ ), conforme mostrado na Figura 3.1 (CARTER; NORTON, 2007).

Figura 3.1 — Padrões de difração de raios X de uma mistura de óxido de Ca e alumina registrados durante o aquecimento da amostra em diferentes temperaturas.

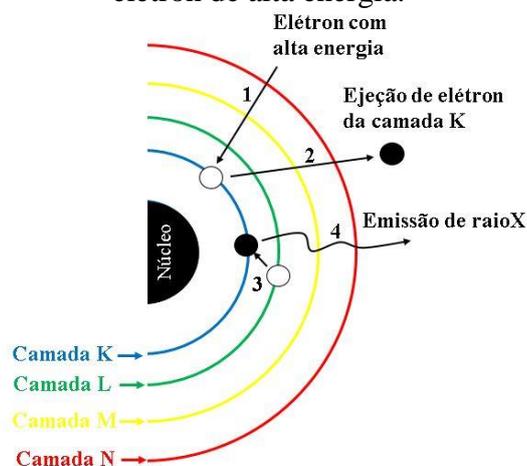


Fonte: (CARTER; NORTON, 2007).

A identificação de uma espécie a partir de um difratograma de pó está baseada na posição das linhas (em termos de  $\theta$  ou  $2\theta$ ) e suas intensidades relativas. O ângulo de difração  $2\theta$  é função do espaçamento de um conjunto particular de planos, com a ajuda da equação de Bragg, essa distância  $d$  é calculada usando o comprimento de onda da fonte e da medida do ângulo. A intensidade das linhas depende dos números e do tipo de átomos em cada conjunto de planos (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Em equipamentos analíticos a geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons provocam a emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que está sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia (1), elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas dele (2), seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron (3). Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X (4). A Figura 3.2 apresenta, de forma simplificada e esquemática, estes mecanismos (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Figura 3.2 — Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre ele um elétron de alta energia.

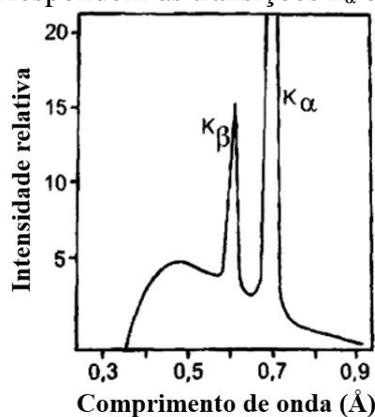


Fonte: Modificado de (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Os raios X são uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto. A faixa de comprimento de onda dos raios X é de aproximadamente  $0,1 \text{ \AA}$  a  $100 \text{ \AA}$ , mas para fins práticos de cristalografia de raios X, a faixa usada é  $0,7 \text{ \AA}$  a  $2,5 \text{ \AA}$  (LADD; PALMER, 2013).

Uma vez que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia. Assim, um espectro de emissão apresenta uma emissão contínua de baixa intensidade, associada aos picos de maior intensidade de emissão, ver Figura 3.3 (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Figura 3.3 — Espectro de emissão de raios X do molibdênio. Os dois picos correspondem às transições  $k_{\alpha}$  e  $k_{\beta}$ .



Fonte: (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

As fontes (alvos) geradores de raios X mais comuns e seus respectivos filtros são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 — Fontes geradoras de raios X.

Fonte	Comprimento de onda $k_{\alpha 1}(\text{Å})$	Filtro
<b>Cobre</b>	1,541	Níquel
<b>Molibdênio</b>	0,709	Zircônio
<b>Cobalto</b>	1,789	Ferro
<b>Cromo</b>	2,289	Vanádio

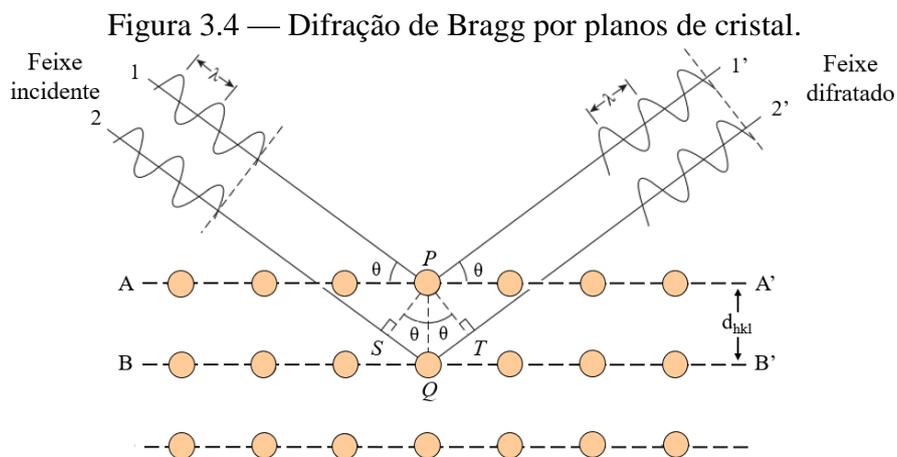
Fonte:(CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

Da mesma forma que em técnicas espectroscópicas, as técnicas de raios X também exigem que o feixe de radiação seja monocromático. Um cristal analisador com estrutura bem definida, que atua como uma grade de difração, é o monocromador mais utilizado em equipamentos de raios X e utiliza o efeito de difração para gerar um feixe monocromático. Seu funcionamento segue a lei de Bragg (CANEVAROLO JUNIOR, 2004).

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 é conhecida como lei de Bragg, onde  $n$  representa a ordem da reflexão, que pode ser qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...) que seja consistente com o fato de que  $\sin\theta$  não pode exceder a unidade. Dessa forma, temos uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X ( $\lambda$ ) e o espaçamento interatômico ( $d$ ) ao ângulo do feixe difratado ( $\theta$ ). Se a lei de Bragg não for satisfeita, então a interferência será de natureza não-construtiva, de modo que irá produzir um feixe de difração com intensidade muito baixa (JR, 1999).

Os feixes de raios X incidentes em um sólido cristalino serão difratados pelos planos cristalográficos conforme ilustrado na Figura 3.4. Duas ondas incidentes em fase, feixe 1 e feixe 2, são desviadas por dois planos de cristal (A e B), a diferença de caminho entre os feixes 1 e 2 é  $SQ + QT = 2 PQ \sin\theta$  (LENG, 2008).



### 3.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectrometria de absorção investiga as interações entre a energia da radiação e as amostras. As frequências, ou comprimentos de onda, nos quais as amostras absorvem a radiação e as correspondentes intensidades de absorção são registradas em um espectro. Essas intensidades são medidas em termos de absorvância, cujos valores refletem a quantidade de radiação absorvida pela amostra, enquanto a quantidade de radiação que viaja por uma amostra é chamada de transmitância (CADET; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2012).

Uma vez que grupos funcionais são conhecidos por absorver luz em comprimentos de onda específicos, a investigação das frequências de absorção fornece um meio para elucidar as composições químicas. A constituição de uma amostra desconhecida pode ser investigada através do estudo de seu espectro de comprimento de onda versus absorção. A investigação da composição química de amostras desconhecidas em espectrometria é comumente chamada de análise qualitativa (CADET; GARRIGUES; DE LA GUARDIA, 2012).

Os movimentos vibracionais das moléculas induzem a absorção na região do infravermelho. Essas bandas de absorção têm sido usadas para análises quantitativas e qualitativas de inúmeras moléculas, e a identificação e a atribuição dessas bandas a grupos químicos específicos fornecem informações específicas sobre o produto investigado (DUFOUR, 2009).

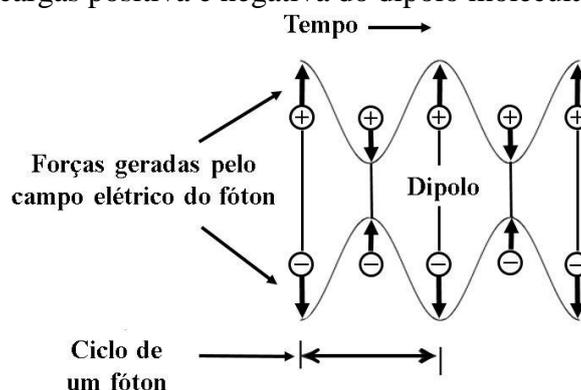
A radiação infravermelha (IV) também pode excitar movimentos rotacionais de moléculas, dando bandas de rotação. Geralmente são sobrepostos nas faixas de vibração. Eles podem ser observados com espectrômetros de alta resolução e para moléculas gasosas exibindo bandas nítidas (DUFOR, 2009).

A região do infravermelho é dividida em três no espectro eletromagnético: a região do infravermelho próximo de  $12500\text{ cm}^{-1}$  (800 nm) a  $4000\text{ cm}^{-1}$  (2,5  $\mu\text{m}$ ), a região do infravermelho médio de  $4000\text{ cm}^{-1}$  (2,5  $\mu\text{m}$ ) a  $400\text{ cm}^{-1}$  (25  $\mu\text{m}$ ) e a região do infravermelho distante de  $400\text{ cm}^{-1}$  (25  $\mu\text{m}$ ) a  $10\text{ cm}^{-1}$  (1 mm). As características de um espectro infravermelho (número de bandas de absorção no infravermelho, suas intensidades e formas) estão diretamente relacionadas à estrutura molecular de um composto. O espectro infravermelho é uma propriedade física única de um composto individual, é sua impressão digital molecular. A região do infravermelho compreende vibrações fundamentais de átomos ligados. Sempre que esses átomos ligados vibram, eles absorvem energia infravermelha, por exemplo, eles exibem bandas de absorção de infravermelho. A condição para uma vibração normal ser ativa no infravermelho é uma mudança no momento de dipolo molecular durante a vibração (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Dois componentes importantes para o processo de absorção de infravermelho são a frequência de radiação e o momento de dipolo molecular. A interação da radiação com as moléculas pode ser descrita em termos de uma condição de ressonância onde a frequência de radiação oscilante específica corresponde à frequência natural de um modo normal de vibração particular. Para que a energia seja transferida do fóton infravermelho para a molécula via absorção, a vibração molecular deve causar uma mudança no momento de dipolo da molécula. Esta é a regra de seleção familiar para espectroscopia de infravermelho, que requer uma mudança no momento de dipolo durante a vibração para ser ativo no infravermelho (LARKIN, 2011a).

O processo de absorção de infravermelho envolve a absorção de energia pela molécula se a vibração causar uma mudança no momento de dipolo, resultando em uma mudança no nível de energia vibracional. A Figura 3.5 mostra que o campo elétrico oscilante da radiação infravermelho gera forças no dipolo molecular, onde o campo elétrico oscilante conduz a oscilação do momento dipolo molecular e alternadamente aumenta e diminui o espaçamento dipolo (LARKIN, 2011a).

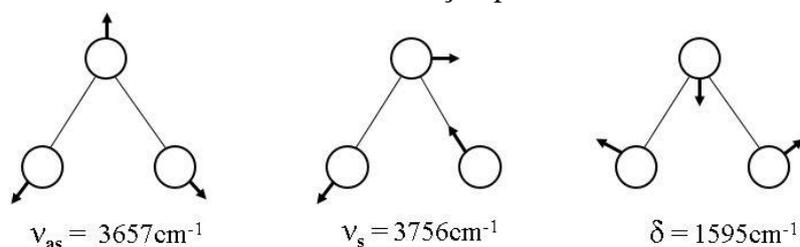
Figura 3.5 — O campo elétrico oscilante do fóton gera forças oscilantes e opostas nas cargas positiva e negativa do dipolo molecular.



Fonte: Modificado de (LARKIN, 2011a).

Os tipos mais simples, ou modos, de movimento vibracional em uma molécula ativa no infravermelho, que dão origem a absorções, são os modos de estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ), estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e dobramento ( $\delta$ ) (Figura 3.6). Em geral, vibrações de estiramento assimétrico ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de estiramento simétrico, que por sua vez, ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de dobramento (DONALD L. PAVIA et al., 2016).

Figura 3.6 — Modos normais de vibração para uma molécula de água.



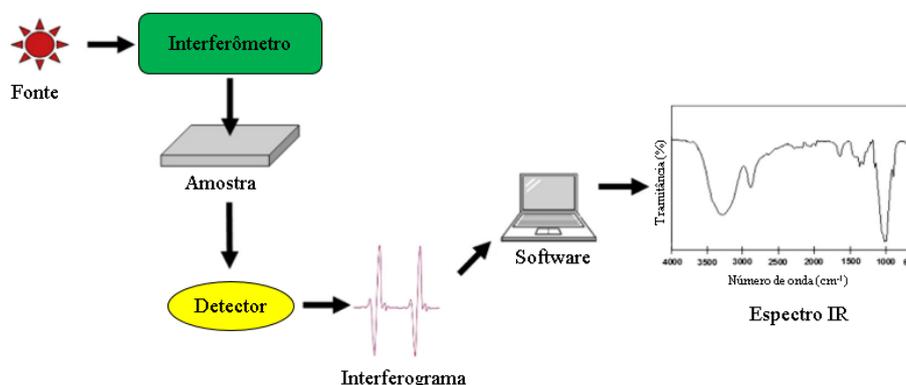
Fonte: Modificado de (DUFOR, 2009).

Essas vibrações são chamadas de absorções fundamentais. Elas são originadas pela excitação do estado fundamental para o estado excitado, de energia mais baixa. Normalmente, o espectro é complicado devido à presença de bandas fracas, conhecidas como bandas de harmônicas, de combinação e de diferença. As harmônicas resultam da excitação do estado fundamental para o estado de energia mais alto, que correspondem a múltiplos inteiros da frequência fundamental. As bandas de combinação e de diferença são resultados de interações entre duas bandas vibracionais ocasionando a soma ou a subtração entre essas bandas, respectivamente (DONALD L. PAVIA et al., 2016). Além

disso, uma outra interação é a chamada ressonância de Fermi, que envolve uma banda fundamental que interage com uma banda de combinação ou banda harmônica, resultando em duas bandas relativamente fortes, onde apenas uma banda fundamental é esperada (LARKIN, 2011b).

O instrumento que determina o espectro de absorção de um composto é denominado espectrofotômetro. O espectrofotômetro de transformada de Fourier (FTIR) fornece o espectro de infravermelho muito mais rapidamente em comparação com o espectrofotômetro tradicional. A Figura 3.7 ilustra esquematicamente os principais componentes de um espectrofotômetro de transformada de Fourier simples. O instrumento produz um feixe de irradiação infravermelho, que é emitido por uma fonte de corpo negro brilhante. Posteriormente, o feixe passa pelo interferômetro, onde ocorre a codificação espectral. A recombinação dos feixes com diferentes comprimentos de caminho no interferômetro cria uma interferência construtiva e destrutiva chamada interferograma. O feixe agora entra no compartimento de amostras e a amostra absorve frequências específicas de energia, que são características únicas da amostra. Em seguida, o detector mede o sinal de interferograma especial em energia versus tempo para todas as frequências simultaneamente. Enquanto isso, um feixe é sobreposto para fornecer uma referência (fundo) para a operação do instrumento. Finalmente, o espectro desejável foi obtido após o interferograma subtrair automaticamente o espectro do fundo do espectro da amostra por *software* de computador de transformação de Fourier (MOHAMED et al., 2017).

Figura 3.7 — Componentes básicos no espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier.



Fonte: (MOHAMED et al., 2017).

As maiores vantagens dos instrumentos FTIR sobre os outros espectrômetros incluem uma maior velocidade e sensibilidade, melhor aproveitamento da potência luminosa, calibração do comprimento de onda mais exata, desenho mecânico simples e a eliminação virtual de problemas de radiação espúria e emissão infravermelho. Em virtude dessas vantagens, quase todos os novos instrumentos são sistemas FTIR (SKOOG et al., 2005).

### 3.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

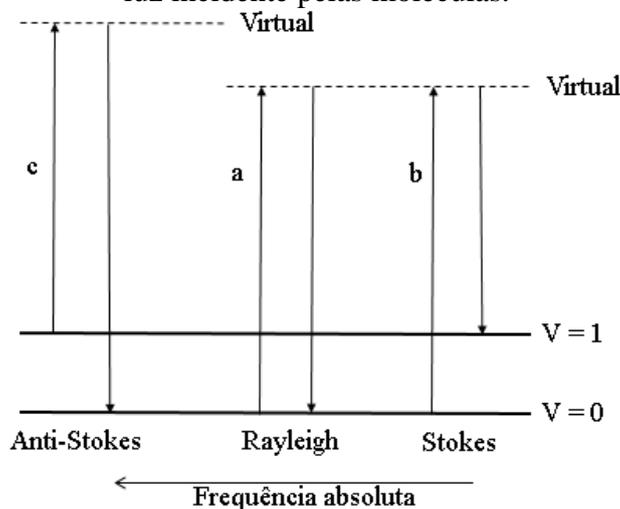
As espectroscopias de infravermelho e Raman envolvem o estudo da interação da radiação com as vibrações moleculares, mas difere na maneira como a energia do fóton é transferida para a molécula, alterando seu estado vibracional. A espectroscopia Raman é um evento de espalhamento de luz inelástico que envolve dois fótons. Aqui, o fóton incidente tem uma energia muito maior do que a energia quântica vibracional da molécula. O fóton perde parte de sua energia para a vibração molecular e a energia restante é espalhada como um fóton com frequência reduzida. Nesse caso, a interação entre a luz e a matéria é uma condição fora da ressonância envolvendo a polarizabilidade Raman da molécula (LARKIN, 2011c).

Na espectroscopia Raman, a amostra é exposta a intensa radiação monocromática na região visível do espectro. A maioria dos fótons é espalhada elasticamente (sem mudança de frequência), mas alguns são espalhados inelasticamente, tendo perdido parte

de sua energia para excitar vibrações. Os fótons espalhados inelasticamente têm frequências diferentes daquela da radiação incidente por quantidades equivalentes às frequências vibracionais da molécula. Uma vantagem da espectroscopia Raman sobre a espectroscopia de infravermelho é que soluções aquosas podem ser usadas, mas a desvantagem é que as larguras de linha geralmente são muito maiores. A espectroscopia Raman convencional envolve o fóton causando uma transição para um estado excitado "virtual" que então retorna para um estado inferior real, emitindo o fóton detectado no processo (SHRIVER; ATKINS, 2010).

Tanto o espalhamento elástico quanto o inelástico podem ser entendidos em termos de transferência de energia entre fótons e moléculas, conforme ilustrado na Figura 3.8. Os fótons podem excitar a vibração molecular a um nível mais alto quando suas frequências são iguais. Se a vibração excitada retornar ao seu nível inicial (Figura 3.8a), não haverá transferência de energia líquida dos fótons para a vibração molecular. Assim, os fótons espalhados pelas moléculas terão a mesma frequência da radiação incidente, semelhante às colisões elásticas entre fótons e moléculas. Se a vibração molecular excitada não retornar ao seu nível inicial, então os fótons espalhados podem ter energia mais baixa ou mais alta do que os fótons incidentes, semelhante à colisão inelástica entre fótons e moléculas. A mudança de energia corresponde à diferença entre os níveis de energia inicial e final da vibração molecular. As mudanças de energia em fótons espalhados são expressas como suas mudanças de frequência. Se a frequência dos fótons espalhados for menor do que a dos incidentes, o nível de energia final da vibração molecular será maior do que a energia inicial (Figura 3.8b). Isso é chamado de espalhamento Stokes. Se a frequência dos fótons espalhados for maior do que a dos incidentes, o nível de energia final da vibração molecular será menor do que a energia inicial (Figura 3.8c). Este é o espalhamento anti-Stokes. A intensidade do espalhamento anti-Stokes é significativamente menor do que a do espalhamento Stokes. Assim, um espectro Raman comumente registra as mudanças de frequência causadas pelo espalhamento Stokes pelas moléculas. Essa mudança de frequência (diferença entre a frequência da radiação incidente e da radiação espalhada) é chamada de deslocamento Raman no espectro, que deve estar na mesma faixa do espectro de absorção infravermelho (LENG, 2008).

Figura 3.8 — Espalhamento elástico (Rayleigh) e inelástico (Stokes e anti-Stokes) da luz incidente pelas moléculas.



Fonte: Modificado de (LENG, 2008).

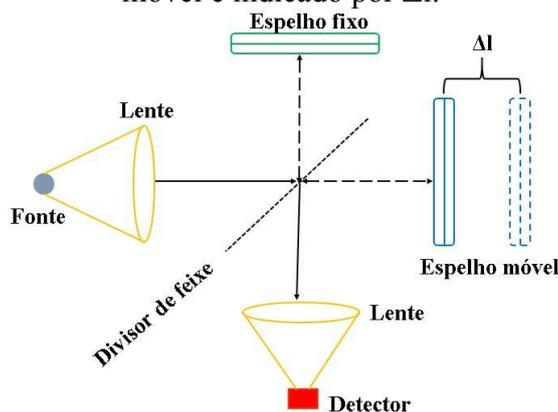
No caso das linhas Stokes, a molécula em  $v = 0$  é excitada para o estado  $v = 1$  espalhando luz na frequência referente a diferença entre a frequência da radiação incidente e a frequência vibracional da molécula. As linhas anti-Stokes surgem quando a molécula inicialmente no estado  $v = 1$  espalha a radiação de frequência referente a soma entre a frequência da radiação incidente e a frequência vibracional da molécula e retorna para o estado  $v = 0$ . Como a população das moléculas é maior em  $v = 0$  do que em  $v = 1$  (lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann), as linhas Stokes são sempre mais fortes do que as linhas de anti-Stokes. Portanto, é comum medir as linhas de Stokes em espectroscopia Raman (NAKAMOTO, 2009).

O registro de espalhamento Raman de baixa intensidade na presença de espalhamento forte de Rayleigh implica requisitos especiais para espectrômetros Raman. Um espectrômetro Raman deve combinar características de filtro muito boas para eliminar o espalhamento de Rayleigh com alta sensibilidade para detectar bandas Raman muito fracas (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003).

Os espectrômetros comerciais FT-Raman usam principalmente um laser Nd: YAG de 1064 nm, filtros de entalhe no comprimento de onda do laser para reduzir a entrada de luz espalhada de Rayleigh no interferômetro, interferômetros de alta qualidade e detectores sensíveis que atingem o pico na região de infravermelho próximo. Para espectrômetros FT-Raman, a fonte representada na Figura 3.9 é a luz espalhada Raman no esquema do interferômetro de Michelson. O uso de um interferômetro junto com a

computação usando a rápida transformada de Fourier permite a geração de espectros de infravermelho e Raman a partir do interferograma dependente do tempo (LARKIN, 2011d).

Figura 3.9 — Esquema de um interferômetro de Michelson. O deslocamento do espelho móvel é indicado por  $\Delta l$ .

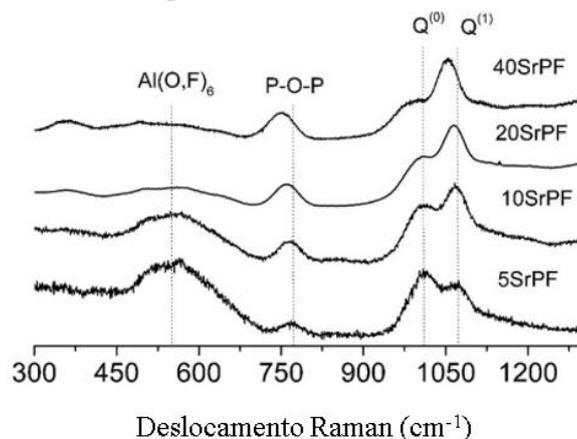


Fonte: Modificado de (LARKIN, 2011d).

Os componentes em um interferômetro Michelson incluem um divisor de feixe, um espelho fixo e um móvel. A luz colimada da fonte incidente em um divisor de feixe ideal será dividida em dois feixes de intensidade igual, onde 50 % são transmitidos para o espelho móvel e os outros 50 % são refletidos para o espelho fixo. A luz é então refletida em ambos os espelhos de volta para o divisor de feixe, onde 50% são enviados ao detector e os outros 50 % são perdidos para a fonte. Como o espelho em movimento varre uma distância definida ( $\Delta l$ ), a diferença de caminho entre os dois feixes é variada e é chamada de retardo óptico e é duas vezes a distância percorrida pelo espelho em movimento ( $2\Delta l$ ). O interferômetro registra interferogramas causados pela interferência da luz dependente da fase, com retardamento óptico variável (LARKIN, 2011d).

A espectroscopia Raman é usada para a determinação da estrutura, ambiente e dinâmica de materiais vítreos. Como exemplo de um espectro Raman, a Figura 3.10 mostra o espectro do vidro fluorofosfato baseado em  $\text{Sr}(\text{PO}_3)_2$  e fluoretos ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  e  $\text{AlF}_3$ ), onde  $x\text{SrPF}$  ( $x = 5, 10, 20$  e  $40$ ) (GALLEANI et al., 2017).

Figura 3.10 — Espectro Raman do vidro fluorofosfato.



Fonte: (GALLEANI et al., 2017).

Uma vantagem da espectroscopia Raman é a alta resolução espacial que pode ser obtida, tipicamente da ordem de 1 mm (em comparação com aproximadamente 10 mm com FT-IR) (GAUGLITZ; VO-DINH, 2003). Uma grande vantagem da espectroscopia FT-Raman baseada em excitação de infravermelho próximo é a interferência de fluorescência bastante reduzida encontrada para muitos compostos com excitação visível. Isso permite que os espectros Raman de muitos compostos sejam medidos, o que antes era impossível. Isso ocorre porque os fótons quase infravermelhos normalmente não têm energia suficiente para acessar os estados vibrônicos que causam a fluorescência. No entanto, os problemas de fluorescência não são completamente eliminados para todas as amostras e existem limitações devido à sensibilidade e absorção. A dependência da frequência mostrada pela intensidade Raman é uma limitação intrínseca à sensibilidade usando excitação quase infravermelho e só pode ser tratada por melhorias contínuas na sensibilidade do detector. O perfil de absorção de infravermelho próximo inerente da própria amostra também pode representar problemas significativos (LARKIN, 2011d).

### 3.4 ABSORÇÃO UV-VIS

#### 3.4.1 Energia de *Gap* Óptico

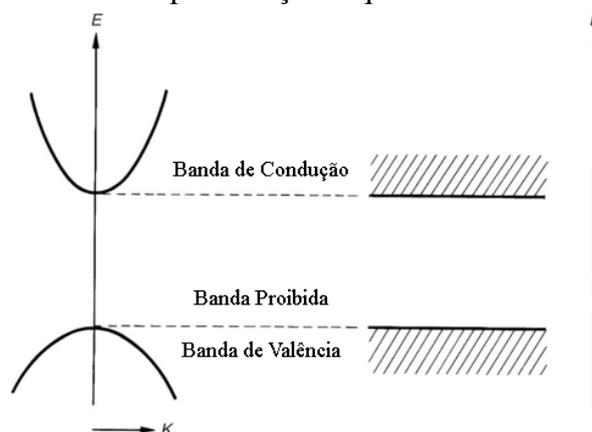
Considere os estados eletrônicos em cristais. Em um estado isolado, cada átomo possui elétrons que existem em níveis eletrônicos de energia discretos, e os estados desses

elétrons ligados são caracterizados por funções de onda atômicas. Seus níveis de energia discretos, no entanto, terão largura espectral finita no estado condensado por causa das sobreposições entre funções de onda eletrônicas pertencentes a átomos diferentes. Isso porque os elétrons podem se tornar itinerantes entre os átomos, até que finalmente caem em estados eletrônicos deslocalizados chamados bandas de energia eletrônica, que também obedecem às simetrias dos cristais (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

Nas bandas de energia, os estados com energias mais baixas são ocupados por elétrons originados dos elétrons ligados aos átomos e são chamados de bandas de valência. As bandas de energia com energias mais altas não são ocupadas por elétrons e são chamadas de bandas de condução. Normalmente, em materiais com simetrias de cristal não há estado eletrônico entre o topo da banda de valência e a parte inferior da banda de condução, esta região é chamada de banda proibida ou *band gap* (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

A razão pela qual os estados desocupados são chamados de bandas de condução é devido ao fato de que um elétron em uma banda de condução é quase livremente móvel se for excitado a partir de uma banda de valência por algum método: por exemplo, por absorção de quanta de luz. Por outro lado, os elétrons nas bandas de valência não podem ser móveis devido a uma propriedade fundamental dos elétrons, onde apenas dois elétrons podem ocupar um estado eletrônico (um spin para cima e o outro para baixo). Assim, é necessário que os elétrons na banda de valência tenham estados vazios para que se movam livremente quando um campo elétrico é aplicado. Depois que um elétron é excitado para a banda de condução, um buraco que permanece na banda de valência se comporta como se fosse uma partícula móvel com carga positiva. Essa partícula hipotética é chamada de buraco. A descrição esquemática das bandas de valência, proibida e de condução é mostrada na Figura 3.11 (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

Figura 3.11 — Representação esquemática do *band gap*.



Fonte: (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

O estudo da absorção óptica, em particular, formas e modificações da borda de absorção é um método significativo para entender o mecanismo e o comportamento dos deslocamentos ópticos em materiais cristalinos e não cristalinos, com informações úteis e relevantes relacionadas as suas estruturas (RAHIMIAN et al., 2018).

Em 1966, Tauc propôs um método para estimar a energia do *gap* óptico de semicondutores amorfos usando espectros de absorção óptica. O método de Tauc é baseado no pressuposto de que o coeficiente de absorção  $\alpha$  dependente da energia pode ser expresso pela seguinte equação:

$$(\alpha \cdot hv) = B(hv - E_g)^\gamma \quad (3.2)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton,  $E_g$  é a energia do *gap* óptico e  $B$  é uma constante. O fator  $\gamma$  depende da natureza da transição eletrônica e é igual a 1/2 ou 2 para os *gaps* de transição direta e indireta, respectivamente (MAKUŁA; PACIA; MACYK, 2018).

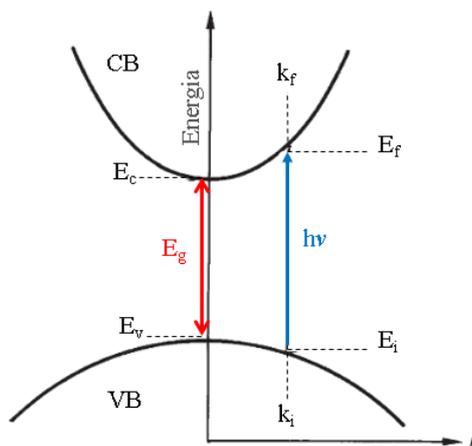
A absorção de luz por elétrons das bandas de valência para bandas de condução resulta na absorção fundamental do material. Os cristais são transparentes quando a energia do fóton incidente está abaixo do *gap* de energia dos cristais. A excitação de elétrons para a banda de condução torna-se possível com uma energia do fóton igual ou maior que o *gap* (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

A mecânica quântica requer que duas condições sejam satisfeitas para que a excitação ocorra: a conservação de energia e a conservação de momento. A primeira

significa que a diferença de energia entre o estado inicial e o estado final deve ser igual a energia do fóton incidente, e a última significa que a diferença de momento entre os dois estados deve ser igual ao momento do fóton incidente. No entanto, o momento do fóton é três ou quatro ordens de magnitude menor que o momento dos elétrons. Assim, pode-se desprezar o momento dos fótons absorvidos quando comparados com os dos elétrons ou vibrações de rede (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

Uma transição direta é um processo de fotoexcitação no qual nenhum fônon está envolvido. O momento do fóton é desprezível em comparação com o momento do elétron, de forma que quando o fóton ( $h\nu$ ) é absorvido, excita um elétron da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB), o vetor  $k$  do elétron não muda. Uma transição direta em um diagrama E-K é uma transição vertical, uma energia inicial  $E_i$  e um vetor de onda  $k_i$  na VB, para uma energia final  $E_f$  e um vetor de onda  $k_f$  na CB, onde  $k_i = k_f$ , conforme mostrado na Figura 3.12. A diferença de energia  $E_f - E_c$  corresponde a energia cinética do elétron, enquanto a diferença  $E_v - E_i$  corresponde a energia cinética do buraco deixado para trás na VB (KASAP; CAPPER, 2017).

Figura 3.12 — A absorção óptica devido a uma transição direta de um estado de banda de valência para um estado de banda de condução.

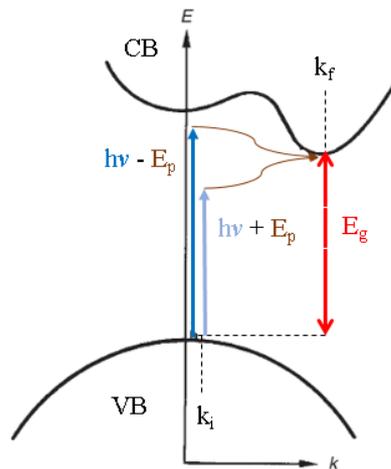


Fonte: Modificado de (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

Em contraste com a transição direta, na transição indireta (ver Figura 3.13) tanto a energia quanto o momento dos elétrons são alterados. Esta transição corresponde a casos em que o *gap* mínimo ocorre entre dois estados com diferentes valores de  $k$ . Nesse caso, a conservação do momento não pode ser fornecida pelo fóton, e a transição necessariamente deve estar associada a emissão ou absorção dos fônons  $E_p$  (vibrações da

rede). Isso leva a uma diminuição na probabilidade de transição devido a um processo estocástico de ordem superior (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

Figura 3.13 — A absorção óptica devido a uma transição indireta de um estado de banda de valência para um estado de banda de condução.



Fonte: Modificado de (YEN; SHIONOYA; YAMAMOTO, 2018).

Em 1953, Urbach, estudando a absorção óptica no cristal de AgBr, foi o primeiro a mostrar experimentalmente um aumento exponencial do coeficiente de absorção com a energia do fóton incidente. As partes exponenciais dos espectros da borda de absorção revelaram um feixe típico com o aumento da temperatura. Neste caso, a dependência do coeficiente de absorção da energia do fóton e temperatura é dada por (KRANJČEC; STUDENYAK; KURIK, 2009):

$$\alpha(h\nu, T) = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - E_0)}{KT}\right] = \alpha_0 \cdot \exp\left[\frac{h\nu - E_0}{E_U(T)}\right] \quad (3.3)$$

onde  $E_U$  é a energia de Urbach, igual à energia da largura da borda de absorção e inverso do valor da inclinação da borda de absorção  $E_U^{-1} = \Delta(\ln\alpha)/\Delta(h\nu)$ ,  $\sigma$  é o parâmetro da inclinação da borda de absorção,  $\alpha_0$  e  $E_0$  são as coordenadas do ponto de convergência do feixe de Urbach. O aumento exponencial do coeficiente de absorção próximo à borda de absorção é explicado pelas transições entre as caudas de densidade de estados, dependendo do diferente tipo de desordem (KRANJČEC; STUDENYAK; KURIK, 2009).

Esse comportamento exponencial é devido as caudas associadas a banda de valência e banda de condução, que se estendem até a banda proibida. Isto é devido a flutuações de potenciais dos campos internos associados a desordem estrutural em muitos materiais amorfos e cristalinos. O valor da energia de Urbach é calculado a partir da inverso da inclinação da porção linear do gráfico  $\ln\alpha$  versus energia de fóton. O valor obtido caracteriza o grau de desordem estrutural atômica e corresponde a largura dos estados localizados, além do grau de desordem em sistemas amorfos e cristalinos. Uma das consequências mais significativas do distúrbio local atômico em materiais não cristalinos é a localização dos estados dos elétrons nas caudas das bandas de energia. Materiais com maior energia de Urbach teriam maior tendência a converter ligações fracas em defeitos (RAHIMIAN et al., 2018).

Em um semicondutor cristalino sem defeitos, existe um *gap* de energia bem definida entre as bandas de valência e de condução. Em contraste, em um semicondutor amorfo, as distribuições dos estados eletrônicos da banda de condução e da banda de valência não terminam abruptamente nas bordas da banda. Em vez disso, alguns estados eletrônicos chamados de estados finais invadem a região do *gap*. Além dos estados finais, há também outros estados localizados nas profundezas da região do *gap*. Esses estados de cauda localizados em semicondutores amorfos são contribuídos por defeitos. Os defeitos em semicondutores amorfos são todos considerados os casos de desvio da coordenação normal do vizinho mais próximo. Exemplos de defeitos são: ligações quebradas e pendentes (típicas para silício amorfo), átomos super e sub-coordenados (como "pares de alternância de valência" em vidros de calcogeneto), e vazios, poros, rachaduras e outros defeitos macroscópicos. Existem bordas de mobilidade, que separam esses estados localizados de suas contrapartes estendidas (KASAP; CAPPER, 2017).

### 3.4.2 Espectro de Absorção

A absorção de impurezas pode ser observada no espectro de absorção como o pico abaixo da absorção fundamental. Geralmente está relacionado à presença de impurezas ionizadas. Os picos ocorrem devido a transições eletrônicas entre os estados eletrônicos iônicos e a banda de condução / valência ou devido a transições intra-iônicas (dentro das camadas d ou f, entre as camadas s e d, e assim por diante). O primeiro caso leva a linhas

intensas e amplas, enquanto as características decorrentes do último caso dependem dessas transições serem ou não permitidas por regras de seleção de paridade. Para transições permitidas, os picos de absorção são bastante intensos e amplos, enquanto as transições proibidas produzem picos fracos e estreitos (KASAP; CAPPER, 2017).

Entre as impurezas iônicas inseridas em cristais e sólidos amorfos podemos citar os íons terras raras, como por exemplo o európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Os espectros de absorção dos compostos de európio permitem a determinação dos níveis mais altos de energia da configuração eletrônica  $4f^6$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Uma visão geral das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  que podem ser observadas nos espectros de absorção é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 — Visão geral das transições observadas nos espectros de absorção de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  <sup>a</sup>.

Transição <sup>b</sup>	Caráter dipolo <sup>c</sup>	Comp. de onda (nm)	Observações
${}^7\text{F}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	ED	1850–2200	Se observada, é a transição mais intensa.
${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	MD	585–600	Observado também no espectro de luminescência.
${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	ED	570–585	Observado também no espectro de luminescência.
${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	ED	530–540	Transição hipersensível.
${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	MD	520–530	Intensidade independente do ambiente.
${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	ED	470–480	-
${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	ED	460–470	Transição hipersensível.
${}^5\text{D}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	ED	410–420	-
${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	ED	400–410	Muitas vezes se sobrepõe à transição ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ .
${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	ED	390–405	Transição mais intensa no espectro de absorção UV-Vis.
${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	ED	365–370	-
${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	ED	355–365	-

<sup>a</sup> As transições foram limitadas àquelas que são úteis para a determinação da simetria do local. Muitas outras transições podem ser observadas nos espectros de absorção de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ , correspondentes às transições do estado fundamental  ${}^7\text{F}_0$  para outros níveis excitados.

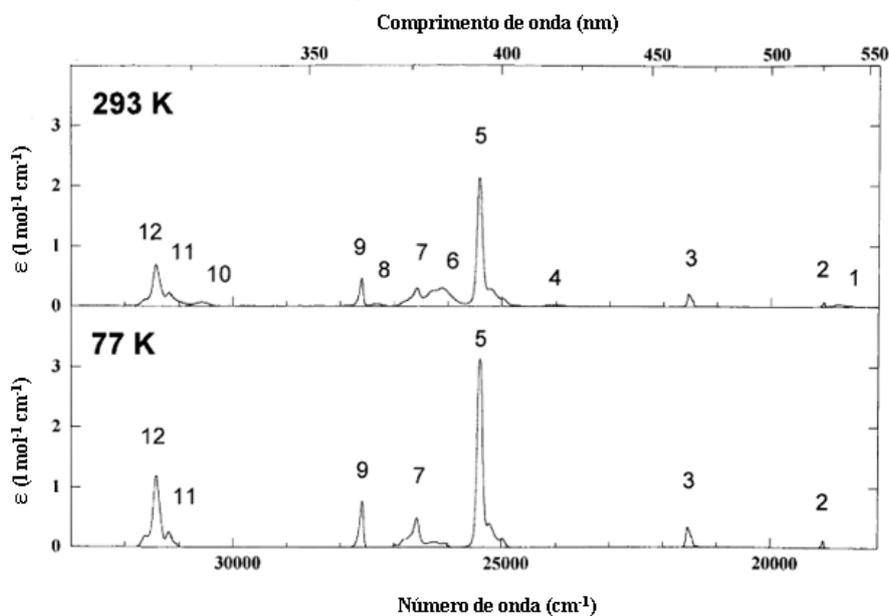
<sup>b</sup> Transições a partir do nível  ${}^7\text{F}_1$  podem ser observadas apenas em espectros a temperatura ambiente. Eles desaparecem em espectros de baixa temperatura devido ao despovoamento do nível  ${}^7\text{F}_1$ . As transições a partir do nível  ${}^7\text{F}_2$  são observadas apenas em espectros de temperatura ambiente de amostras com altas concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  e não são mostradas na tabela.

<sup>c</sup> ED, transição dipolo elétrico induzida; MD, transição dipolo magnética.

Fonte:(BINNEMANS, 2015).

Para o estudo da estrutura do nível de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ , é vantajoso medir os espectros de absorção do  $\text{Eu}^{3+}$  na temperatura ambiente e a 77K. Na Figura 3.14 são observadas as seguintes transições indicadas por números: 1:  $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_1$ ; 2:  $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ; 3:  $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ; 4:  $^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_1$ ; 5:  $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ; 6:  $^5\text{G}_{6,4,2} \leftarrow ^7\text{F}_1$ ; 7:  $^5\text{G}_{6,4,2} \leftarrow ^7\text{F}_0$ ; 8:  $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_1$ ; 9:  $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ; 10:  $^5\text{H}_{7,6,5} \leftarrow ^7\text{F}_1$ ; 11:  $^5\text{H}_4 \leftarrow ^7\text{F}_0$ ; 12:  $^5\text{H}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$ . A razão é que os espectros medidos em temperatura ambiente permitem observar transições a partir do estado  $^7\text{F}_1$  e até do estado excitado  $^7\text{F}_2$ . Algumas dessas transições são para níveis de energia que não podem ser alcançados a partir do estado fundamental  $^7\text{F}_0$ , pois são proibidas pelas regras de seleção para o grupo de simetria de pontos do local do  $\text{Eu}^{3+}$ . As transições do nível  $^7\text{F}_1$  são mais fracas que as do nível  $^7\text{F}_0$ , porque à temperatura ambiente cerca de 35 % dos íons estão preenchendo o nível  $^7\text{F}_1$  em comparação com os 65 % que estão preenchendo o estado fundamental do  $^7\text{F}_0$ . Os números reais da população dependem da temperatura e da energia relativa da posição do nível  $^7\text{F}_1$  em relação ao estado fundamental  $^7\text{F}_0$  (BINNEMANS, 2015).

Figura 3.14 — Espectro de absorção do vidro  $75\text{NaPO}_3 - 20\text{CaF}_2 - 5\text{EuF}_3$  à temperatura ambiente (espectro superior) e à temperatura do nitrogênio líquido (espectro inferior).



Fonte: (VAN DEUN et al., 1998).

## 3.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

### 3.5.1 Espectro de Excitação e Banda Lateral de Fônon

Os espectros de excitação são registrados monitorando a intensidade da luminescência em função do comprimento de onda de excitação, o comprimento de onda de emissão é fixado e o comprimento de onda de excitação é varrido sobre a região espectral de interesse. Um espectro de excitação é semelhante a um espectro de absorção, mas não existe uma relação individual. As intensidades relativas das transições podem ser diferentes e pode haver picos extras presentes ou picos ausentes em comparação com o espectro de absorção correspondente.

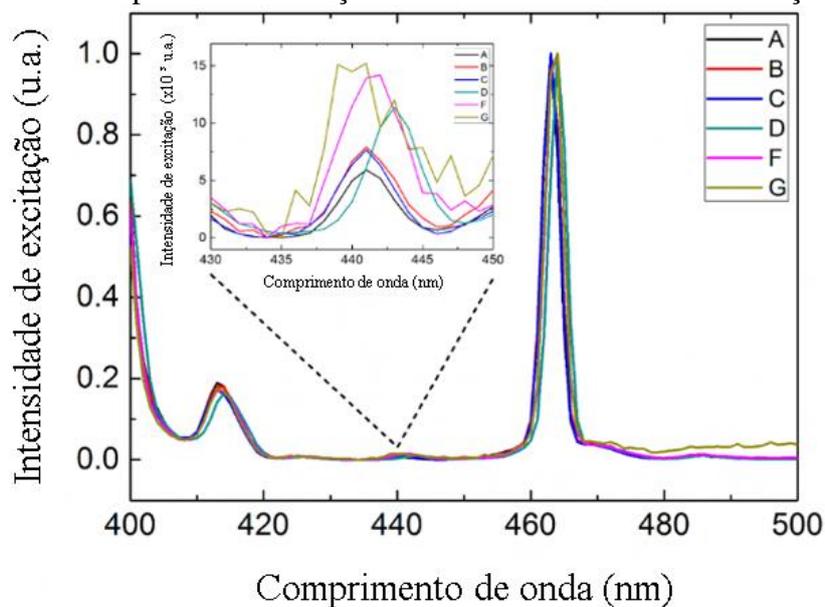
Uma transição é observada no espectro de excitação somente se esse nível for eficiente para preencher o nível de emissão e, assim, gerar luminescência. Se um nível de energia estiver ausente no espectro de excitação, significa que esse nível não é eficiente na absorção da luz e/ou não é capaz de preencher o nível de emissão. Outra característica de um espectro de excitação é que, além dos níveis de energia do íon emissor, também são visíveis os níveis de energia do íon sensibilizador ou dos ligantes. A principal aplicação de um espectro de excitação é determinar o comprimento de onda ideal para excitação, onde o comprimento de onda de excitação para medir um espectro de luminescência é definido no pico mais intenso ou no máximo da banda mais intensa no espectro de excitação (BINNEMANS, 2015).

Um espectro de excitação também fornece acesso a níveis mais altos de energia de um íon lantanídeo. O registro de um espectro de excitação é o método preferido para determinar esses níveis de energia em amostras de pó ou em cristais ou soluções muito diluídas, para os quais a medição do espectro de absorção é difícil ou mesmo impossível. A medição do espectro de excitação também é o método preferido para a determinação dos níveis de energia de um íon lantanídeo na região do ultravioleta a vácuo (VUV) (BINNEMANS, 2015).

Enquanto os espectros de emissão revelam a presença de transições radiativas, os espectros de excitação podem revelar a presença de transições não radiativas entre os níveis. Os espectros de excitação têm sido utilizados para investigar sistematicamente transições vibrônicas nos espectros do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

De Oliveira et al. (DE OLIVEIRA et al., 2017) evidenciaram em ambiente misto de fluoreto / fosfato picos da banda lateral de fônons associados aos espectros de excitação de vidros fluorofosfatos com diferentes composições (A, B, C, D, F e G) e dopados com 0,2 mol % de  $\text{EuF}_3$ . Espectros de excitação foram registrados pelo monitoramento da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  em 612 nm para os vidros fluorofosfatos dopados com 0,2 mol % de  $\text{EuF}_3$ , ver Figura 3.15. A inserção na figura mostra uma expansão da transição da banda lateral de fônons internamente normalizada em cerca de 441 nm. Enquanto a linha de excitação mais intensa fica em 464 nm, os espectros de excitação também apresentam uma fraca banda lateral do fônons em  $441 \pm 1$  nm, que pode ser atribuída à banda anti-Stokes refletindo o número de onda vibracional próximo a  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , o que contribui para o relaxamento multifônico (DE OLIVEIRA et al., 2017).

Figura 3.15 — O espectro de excitação foi obtido monitorando a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ .



Fonte: (DE OLIVEIRA et al., 2017).

O espectro de *Phonon side band* (PSB) (banda lateral de fônons) do  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser uma técnica poderosa para obter informações sobre a estrutura local em torno do íon terra rara em vidros, uma vez que mostra os modos vibracionais em torno do íon. Um pequeno pico é atribuído ao PSB no lado de maior energia da transição  ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ . Este pequeno pico aparece porque a luz incidente com um excesso de energia pode excitar o modo vibracional em torno do íon de terra rara, bem como seu estado eletrônico. Em geral, uma vez que a probabilidade de excitação de múltiplos fônons é muito menor do que para a

excitação de um fônon, o *gap* de energia entre o PSB e a transição elétrica pura (PET) corresponde ao valor da energia de um fônon,  $\hbar\omega$ , devido à vibração da rede ao redor íon  $\text{Eu}^{3+}$  (TODOROKI et al., 1991).

A diferença de energia entre as bandas PET e PSB corresponde à energia de fônon ( $\hbar\omega$ ) e está relacionada à energia máxima do modo vibracional nas proximidades do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013). A energia de fônon pode ser determinada em termos de número de onda pela expressão a seguir (SAJNA et al., 2017):

$$\hbar\omega = 10^7 \left( \frac{1}{\lambda_{\text{PSB}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{PET}}} \right) \quad (3.4)$$

onde  $\lambda_{\text{PSB}}$  e  $\lambda_{\text{PET}}$  são os comprimentos de onda (em nm) da banda lateral do fônon e da transição eletrônica pura, respectivamente.

O acoplamento de elétrons 4f com os ligantes dá origem a transições simultâneas entre os estados eletrônicos dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e os estados vibracionais da matriz hospedeira (ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013). O acoplamento de um modo vibracional específico a uma transição eletrônica é geralmente denominado como força de acoplamento elétron-fônon  $g$  e pode ser determinada pela razão entre a intensidade integrada do PSB e a intensidade integrada do PET, e é determinado através da seguinte expressão (SAJNA et al., 2017):

$$g = \frac{\int I_{\text{PSB}}(\lambda)d\lambda}{\int I_{\text{PET}}(\lambda)d\lambda}, \quad (3.5)$$

onde  $I_{\text{PSB}}$  e  $I_{\text{PET}}$  são as intensidades do PSB e PET, respectivamente.

A probabilidade de decaimento não radiativo devido ao processo de relaxamento multifônico é dada por (TANABE et al., 1990):

$$W_{mp} = W_0 \cdot \exp(-\alpha \Delta E) \quad (3.6)$$

onde  $\Delta E$  é *gap* de energia entre um estado excitado e o estado vizinho de menor energia (RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013). Os parâmetros  $\alpha$  e  $W_0$

são determinados experimentalmente e são constantes para um determinado hospedeiro e independentes do íon de terras raras (RAMACHARI; RAMA MOORTHY; JAYASANKAR, 2013). O parâmetro  $\alpha$  pode ser determinado a partir do número de fônons  $p$  envolvidos no processo e suas respectivas energias  $\hbar\omega$  pela equação a seguir (SAJNA et al., 2017) :

$$\alpha = (\hbar\omega)^{-1} [\ln \left\{ \frac{p}{g(n+1)} \right\} - 1], \quad (3.7)$$

onde  $n$  é a função de distribuição de Planck na população de fônons em função da temperatura e  $\hbar\omega$ , sendo expressa como (SAJNA et al., 2017)

$$n = [e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]^{-1} \quad (3.8)$$

O número de fônons  $p$  é determinado por (TANABE et al., 1990):

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (3.9)$$

A partir das equações acima, podemos concluir que quanto maior a força de acoplamento elétron-fônon e a energia de fônons, maior será a taxa de decaimento não radiativo por relaxamento multifônico  $W_{mp}$  quando  $W_0$  é constante (TANABE et al., 1990).

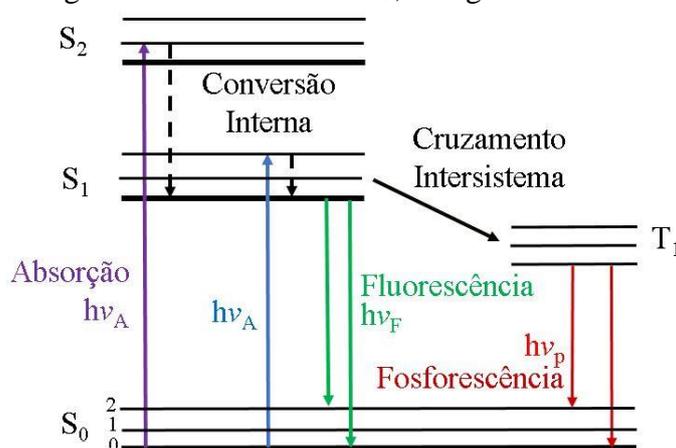
Devido à baixa taxa de relaxação multifônica dos vidros de flúor, suas eficiências quânticas luminescentes serão maiores em comparação com as dos vidros de óxido nos casos em que as distâncias entre o nível fluorescente e os níveis inferiores adjacentes são pequenas (BLANZAT et al., 1980).

O ambiente local de ligação de um íon terra rara, como por exemplo o  $\text{Eu}^{3+}$ , dentro de uma matriz hospedeira, influencia o acoplamento do modo vibracional da matriz com estados eletrônicos excitados do íon (SAJNA et al., 2017).

### 3.5.2 Espectro de Emissão

Uma vez que uma molécula seja levada a um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação possíveis até que ela retorne ao estado eletrônico de menor energia, que se denomina estado eletrônico fundamental. O diagrama mostrado na Figura 3.16 é chamado de diagrama de Jablonski, ele permite que se obtenha algumas informações importantes sobre os possíveis mecanismos de desativação, e que podem ser generalizadas para diversos tipos de moléculas luminescentes.

Figura 3.16 — Uma forma de diagrama de Jablonski. Onde:  $h\nu_A$ , energia de absorção;  $h\nu_F$ , energia da fluorescência e  $h\nu_P$ , energia da fosforescência.



Fonte: Modificado de (LAKOWICZ, 2006).

O estado eletrônico fundamental, o primeiro e segundo estados singletos excitados são representados por S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub> e S<sub>2</sub>, respectivamente. Em cada um desses níveis de energia eletrônico, podem existir vários níveis de energia vibracional, representados por 0, 1, 2, etc. As transições entre os estados são descritas como linhas verticais para ilustrar a natureza instantânea da absorção de luz. As transições ocorrem em cerca de  $10^{-15}$  s, um tempo muito curto para um deslocamento significativo dos núcleos (LAKOWICZ, 2006).

Após a absorção de luz, vários processos geralmente ocorrem. A excitação ocorre para algum nível vibracional superior de S<sub>1</sub> ou S<sub>2</sub>. Com algumas raras exceções, as moléculas em fases condensadas relaxam rapidamente até o nível vibracional mais baixo de S<sub>1</sub>. Este processo é chamado de conversão interna e geralmente ocorre dentro de  $10^{-12}$  s ou menos. Uma vez que o tempo de vida da fluorescência é normalmente próximo a  $10^{-8}$  s, a conversão interna é geralmente completa antes da emissão. Portanto, a emissão de

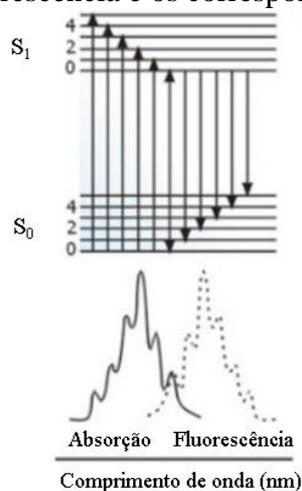
fluorescência geralmente resulta de um estado excitado termicamente equilibrado, ou seja, o estado vibracional de menor energia de  $S_1$  (LAKOWICZ, 2006).

O retorno ao estado fundamental normalmente ocorre a um nível de estado fundamental vibracional excitado mais alto, que então rapidamente ( $10^{-12}$  s) atinge o equilíbrio térmico. Uma consequência interessante da emissão para estados fundamentais vibracionais mais elevados é que o espectro de emissão é tipicamente uma imagem espelhada do espectro de absorção da transição  $S_0 \rightarrow S_1$ . Essa semelhança ocorre porque a excitação eletrônica não altera muito a geometria nuclear. Consequentemente, o espaçamento dos níveis de energia vibracional dos estados excitados é semelhante ao do estado fundamental. Como resultado, as estruturas vibracionais vistas nos espectros de absorção e emissão são semelhantes (LAKOWICZ, 2006).

As moléculas no estado  $S_1$  também podem sofrer uma conversão de spin para o primeiro estado tripleto  $T_1$ . A emissão de  $T_1$  é denominada fosforescência e geralmente é desviada para comprimentos de onda mais longos (energia mais baixa) em relação à fluorescência. A conversão de  $S_1$  em  $T_1$  é chamada de cruzamento intersistema. A transição de  $T_1$  para o estado fundamental singleto é proibida e, como resultado, as taxas para a emissão do tripleto são várias ordens de magnitude menores do que aquelas para fluorescência. Moléculas contendo átomos pesados, como bromo e iodo, são frequentemente fosforescentes. Os átomos pesados facilitam o cruzamento intersistema e, assim, aumentam os rendimentos quânticos da fosforescência (LAKOWICZ, 2006).

Da mesma forma que a absorção, um espectro de fluorescência poderá ou não ter uma progressão vibracional que corresponde às transições do estado vibracional de menor energia do primeiro estado eletrônico excitado  $S_1$  para os vários estados vibracionais do estado eletrônico fundamental  $S_0$ . Neste caso haverá uma progressão vibracional em direção a valores menores de energia (comprimentos de onda maiores). Observe na figura 3.17 que existe uma transição no espectro eletrônico de absorção que apresenta a mesma energia da banda de emissão. Esta corresponde a transição puramente eletrônica (envolvendo os estados vibracionais 0 dos dois estados eletrônicos -  $S_0$  e  $S_1$ ) é denominada banda 0,0 e corresponde a região de sobreposição nos espectros de absorção e de fluorescência (ATVARS; MARTELLI, 2018).

Figura 3.17 — Esquema hipotético de níveis de energia mostrando os processos de absorção e de fluorescência e os correspondentes espectros.



Fonte: (ATVARS; MARTELLI, 2018).

Um espectro de emissão (ou espectro de luminescência) é registrado fixando o comprimento de onda da excitação, enquanto o comprimento da onda de emissão é varrido em uma região do espectro específico e detectado pelo espectrofluorímetro. Os espectros de luminescência dos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  são mais informativos que os correspondentes espectros de absorção. Muitos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  mostram uma intensa fotoluminescência, devido às transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0-6$ ) do estado excitado  ${}^5\text{D}_0$  para os níveis  $J$  do termo fundamental  ${}^7\text{F}$ . Uma visão geral das transições é apresentada na Tabela 3.3. Muitas vezes, as transições para os níveis  ${}^7\text{F}_5$  e  ${}^7\text{F}_6$  não são observadas, porque estão fora da faixa de comprimento de onda dos detectores dos espectrofluorímetros (BINNEMANS, 2015).

Tabela 3.3 — Visão geral das transições observadas nos espectros de emissão de compostos de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Transição <sup>a</sup>	Caráter dipolo <sup>b</sup>	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa	Observações
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	ED	570–585	Muita fraca para forte	Observado apenas na simetria $C_n$ , $C_{nv}$ e $C_s$ ;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	MD	585–600	Forte	Intensidade amplamente independente do ambiente;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	ED	610–630	Forte para muito forte	Transição hipersensível, intensidade fortemente dependente do ambiente;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	ED	640–660	Muita fraca para fraca	Transição proibida;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	ED	680–710	Médio para forte	A intensidade depende do ambiente, mas sem hipersensibilidade;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	ED	740–770	Muita fraca	Transição proibida;
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	ED	810–840	Muita fraca para médio	Raramente medido e observado;

<sup>a</sup> Apenas as transições a partir do nível  $^5\text{D}_0$  são mostradas.

<sup>b</sup> ED, transição dipolo elétrico induzida; MD, transição dipolo magnética.

Fonte: (BINNEMANS, 2015).

Uma observação que pode ser feita a partir da análise das posições das diferentes transições no espectro de emissão é a divisão entre as linhas  $J$ . Para as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a distância entre uma linha  $J$  e a linha  $J+1$  aumenta com o aumento do valor  $J$ , ou seja, a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  está muito próxima da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , mas a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$  está situada a mais de 50 nm além do infravermelho do que a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ . Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que a divisão do multipletto  $^7\text{F}_J$  corresponde muito bem à regra do intervalo de Landé: o intervalo entre níveis sucessivos de energia é proporcional ao maior de seus valores de momento angular total  $J$  (ou seja, a divisão aumenta com o aumento dos valores  $J$ ) (BINNEMANS, 2015).

O  $\text{Eu}^{3+}$  é muito sensível à simetria do ambiente local em que está localizado. O campo de cristal não pode dividir o nível  $^5\text{D}_0$ , mas pode afetar e dividir o nível  $^7\text{F}_J$ . Devido à divisão do nível  $^7\text{F}_J$ , as emissões originadas do mesmo nível emissor possuem vários picos. A simetria local do  $\text{Eu}^{3+}$  determina o número de divisões do nível  $^7\text{F}_J$ . Quando a

simetria local é baixa, o nível  ${}^7F_J$  é dividido e degenerado. Quanto menor a simetria local do  $\text{Eu}^{3+}$ , maior será o número de divisões dos níveis de energia  ${}^7F_J$  (ZHU et al., 2019).

Algumas características podem ser apresentadas sobre algumas transições do espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , como a energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ser afetada por mudanças na repulsão intereletrônica e no acoplamento spin-órbita, mas essas mudanças não estão todas na mesma direção. As maiores alterações na energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ocorrem em sistemas de baixa simetria e são devido à mistura  $J$ , provocada pelo campo cristalino, entre os estados  ${}^7F_0$  e  ${}^7F_2$  (TANNER, 2013).

Embora a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  seja proibida por spin  $\Delta S$  e orbital  $\Delta L$ , ela é parcialmente permitida pela regra de seleção de dipolo magnético  $\Delta J = 1$ , de modo que sua intensidade seja relativamente independente da simetria local e do ambiente em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Sua intensidade de emissão é proporcional ao cubo do índice de refração do material. As intensidades absolutas das transições do estado  ${}^5D_0$  para os estados terminais  ${}^7F_J$  dependem da mesma maneira da competição dos processos não radiativos e radiativos (TANNER, 2013).

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  não é permitida por dipolo elétrico, porque as paridades dos estados inicial e final são as mesmas. A transição é um tipo de transição dipolo elétrico forçado (induzido), aproximadamente  $10^4$  vezes mais fraco do que uma transição permitida por dipolo elétrico e sua intensidade é proporcional ao quadrado da polarizabilidade dipolar do ligante (TANNER, 2013).

A intensidade da transição dipolo elétrico hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é altamente dependente do ambiente químico do  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que a transição dipolo magnético  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  não depende do campo do ligante local, a razão  $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  é geralmente empregada como um indicador do ambiente local do  $\text{Eu}^{3+}$  (DE OLIVEIRA et al., 2017). A razão de hipersensibilidade,  $R$ , conhecida como razão assimétrica, permite estimar a natureza covalente e polarizabilidade do entorno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  por efeitos de curto alcance e distorção centrossimétrica do local do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (BABU et al., 2011).

Altos valores de  $R$  são esperados para vidros de fosfato do que para vidros de fluoreto, dada a covalência mais alta da ligação  $\text{Eu-O}$ , que resulta em maior mistura de estados eletrônicos excitados e, conseqüentemente, maiores probabilidades de transição. Para vidros de fluoreto e fosfato dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ , os valores  $R$  são encontrados próximos

da unidade em vidros com alto teor de Flúor, enquanto eles são encontrados próximos a 2,5 – 4,0 em vidros de fosfato puro (DE OLIVEIRA et al., 2017).

O tempo de vida da fluorescência e o rendimento quântico são características muito importantes de uma espécie luminescente. O rendimento quântico é o número de fótons emitidos em relação ao número de fótons absorvidos. As substâncias com os maiores rendimentos quânticos, aproximando-se da unidade, exibem as emissões mais brilhantes. O tempo de vida também é importante, pois determina o tempo disponível para a espécie interagir ou se difundir em seu ambiente e, portanto, as informações disponíveis a partir de sua emissão (LAKOWICZ, 2006).

### 3.5.3 Os parâmetros de Intensidade de Judd - Ofelt (JO)

Embora o interesse sobre as intensidades dos íons de terras raras em sólidos fosse coevo e análogo, Brian R. Judd e George S. Ofelt nunca se conheceram pessoalmente e não estavam cientes do interesse um do outro nessa linha de pesquisa (WALSH, 2006). Os títulos dos dois artigos refletem um pensamento em linhas semelhantes. Judd se referiu à absorção óptica, enquanto Ofelt se referiu aos espectros de cristal e cada um a intensidades de íons de terras raras. As formulações originalmente publicadas por Judd (JUDD, 1962) e Ofelt (OFELT, 1962) passaram a ser conhecidas como a teoria de Judd-Ofelt das intensidades dos íons de terras raras.

A ideia básica de Judd e Ofelt é que a intensidade das transições proibidas de dipolo elétrico f-f pode surgir da mistura entre a configuração  $4f^N$  com configurações de paridade oposta (por exemplo,  $4f^{N-1} n'd^1$  e  $4f^{N-1} n'g^1$ ). Judd considerou a parte ímpar do potencial do campo de cristal como a perturbação para misturar estados de paridade diferente na configuração  $4f^N$ . Ele lançou sua fórmula de intensidade de uma forma que permite uma fácil parametrização e deu expressões para a intensidade dos íons de terras raras em solução. Portanto, todas as aplicações práticas da teoria de Judd-Ofelt a íons de terras raras em soluções e vidros são baseadas no artigo de Judd, embora Judd e Ofelt sejam principalmente citados simultaneamente. É interessante notar que Judd considerou espectros de solução, em vez de espectros de cristal único, devido à falta de dados de intensidade de íons de terras raras em matrizes cristalinas da época (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998).

Os parâmetros de intensidade Judd - Ofelt (JO), são representados através dos termos  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ). Esses termos são cruciais para avaliar o desempenho de *lasers* e de materiais luminescentes. Geralmente, os três parâmetros de intensidade de JO são determinados empiricamente a partir do espectro de absorção em temperatura ambiente, minimizando as diferenças entre as forças de linha de transição (ou oscilador) calculadas e experimentais de uma série de multipletos excitados por métodos padrão de mínimos quadrados (LUO et al., 2010).

Além do método de determinação dos parâmetros de JO pelo espectro de absorção, o espectro de emissão também oferece alternativas para encontrar os parâmetros. Os parâmetros  $\Omega_t$  ( $t = 2, 4, 6$ ) podem ser calculados usando a razão de intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 2, 4$  e  $6$ ) para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (BALAKRISHNAIAH et al., 2007). Para uma determinada transição, a intensidade de emissão pode ser considerada como proporcional à área sob a curva de emissão para aquela transição (DEVA PRASAD RAJU; MADHUKAR REDDY, 2012). Um outro método é usando a soma das intensidades de emissão integradas de todas as bandas de emissão sendo proporcional à taxa de transição radiativa. A taxa de transição radiativa total é igual ao inverso do valor do tempo de vida radiativo intrínseco do estado  ${}^5D_0$ , como proposto por (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015).

Uma vez que os parâmetros JO são obtidos, as probabilidades de emissão espontânea, o tempo de vida do estado excitado, a força do oscilador, as relações de ramificação radiativa entre multipletos- $J$  de íons terras raras e outras propriedades radiativas podem ser estimadas. Normalmente, o parâmetro  $\Omega_2$  está associado a efeitos de coordenação de curto alcance. Quanto maior a polarização e assimetria local dos íons terras raras, maior o valor de  $\Omega_2$  é esperado. No entanto, os outros dois parâmetros  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  dependem de efeitos de longo alcance. Este método convencional tem sido extensiva e efetivamente usado na caracterização óptica de monocristais, policristalinos, vidros e soluções dopados com íons terras raras desde 1962 (LUO et al., 2010).

Nesse presente estudo, os parâmetros de Judd-Ofelt foram determinados para os vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$  através do método utilizado pela referência (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015).

As probabilidades de transição radiativa e as propriedades radiativas determinadas aqui são apresentadas a seguir.

Para calcular a probabilidade de transição radiativa da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  consideramos constante sua intensidade, ou seja, independente da matriz hospedeira. Embora, pode ser influenciada pela mistura  $J$ , que devido à perturbação do campo de cristal, envolve a mistura das funções de onda de subníveis de diferentes níveis de  $J$  (BINNEMANS, 2015). Essa transição é permitida por dipolo magnético e sua probabilidade de transição radiativa é obtida pela seguinte equação (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015):

$$A_{md} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{n^3}{(2J+1)\lambda^3} [S_{md}], \quad (3.10)$$

onde  $h$  é a constante de Planck (erg.s),  $n$  o índice de refração,  $2J + 1$  a degenerescência do nível inicial,  $\lambda$  o comprimento de onda (nm) e  $S_{md}$  a força associada aquela linha. Ao considerar a intensidade constante, a força da linha  $S_{md}$  independente da matriz hospedeira possui valor de  $7,83 \times 10^{-42}$  (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015).

Para as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 2, 4, 6$ ), permitidas por dipolo elétrico induzido, a probabilidade de transição radiativa foi calculada usando a seguinte equação (DOUSTI; POIRIER; DE CAMARGO, 2015):

$$A_{ed} = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{e^2}{(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L) J || U^{(t)} || (S', L') \rangle|^2, \quad (3.11)$$

onde  $e$  é a carga elementar (esu),  $\Omega_t$  o parâmetro de intensidade ( $\text{cm}^2$ ) e  $|\langle (S, L) J || U^{(t)} || (S', L') \rangle|^2$  os elementos de matriz reduzida ao quadrado, que a partir de agora serão referidos como  $|| U^{(t)} ||^2$ . Os elementos da matriz reduzida ao quadrado independem da matriz hospedeira e seus valores são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 — Elementos da matriz reduzida ao quadrado referente ao espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

${}^5\text{D}_0 \rightarrow$	$\  \mathbf{U}^{(2)} \ ^2$	$\  \mathbf{U}^{(4)} \ ^2$	$\  \mathbf{U}^{(6)} \ ^2$
${}^7\text{F}_2$	0,0032	0	0
${}^7\text{F}_4$	0	0,0023	0
${}^7\text{F}_6$	0	0	0,0002

Fonte (CARNALL; FIELDS; RAJNAK, 1968).

Outra maneira de determinar  $\Omega_t$  é calculando a razão de intensidade entre as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2, 4, 6$ ) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  através da área de cada banda de emissão no espectro de luminescência normalizado, através da seguinte equação (BABU et al., 2007):

$$\frac{\int I_J dv}{\int I_1 dv} = \frac{A_J}{A_1} = \frac{e^2}{S_{md,1}} \frac{\lambda_1^3}{\lambda_J^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9n^3} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t | \langle \Psi_J || U^{(t)} || \Psi'J' \rangle |^2, \quad (3.12)$$

onde  $\lambda_1$  é o comprimento de onda (nm) da  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ,  $\lambda_J$  comprimento de onda (nm) da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 2,4,6$ ),  $S_{md,1}$  a força da linha dipolo magnético da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ .

Entre as propriedades radiativas foi calculada a taxa de ramificação  $\beta_R$ . As taxas de ramificação podem ser usadas para prever as intensidades relativas de toda as linhas de emissão originárias de um determinado estado excitado. As taxas de ramificação experimental podem ser encontradas através das áreas relativas das linhas de emissão. Como um estado excitado relaxa para níveis mais inferiores, a taxa de ramificação radiativa  $\beta_R$  é definida pela seguinte equação (VAN DEUN et al., 1998):

$$\beta_R(\Psi J, \Psi'J') = \frac{A(\Psi J, \Psi'J')}{A_T(\Psi J)}, \quad (3.13)$$

onde  $A_T(\Psi J)$  representa a probabilidade total de transição radiativa de um estado excitado para os níveis inferiores e  $A(\Psi J, \Psi'J')$  representa a probabilidade de transição radiativa de um estado excitado ( $\Psi J$ ) para um nível inferior ( $\Psi'J'$ ). Uma vez calculadas todas as probabilidades de transição radiativa que despovoam o nível excitado ( $\Psi J$ ), elas podem ser usadas para determinar a rapidez com que esse nível é despovoado, isto pode ser feito a partir da seguinte equação (VAN DEUN et al., 1998):

$$\tau_{rad}(\Psi J) = \frac{1}{A_T(\Psi J)}. \quad (3.14)$$

Quanto maior a probabilidade de transição radiativa (emissão) e de números de transições originárias de um determinado nível excitado, mais rápido será seu despovoamento (decaimento) e mais curta será seu tempo de vida  $\tau_{rad}$ .

Uma propriedade também importante é a seção transversal do pico de emissão estimulada  $\sigma_{\lambda p}(\Psi J, \Psi' J')$ , entre os estados  $\Psi J$  e  $\Psi' J'$  com uma probabilidade  $A(\Psi J, \Psi' J')$  dada pela seguinte expressão (BABU et al., 2007):

$$\sigma_{\lambda p} = \frac{\lambda p^4}{8\pi c n^2 \Delta\lambda_{eff}} A(\Psi J, \Psi' J'), \quad (3.15)$$

onde  $\lambda_p$  é o comprimento de onda do pico da transição e  $\Delta\lambda_{eff}$  é a largura da banda efetiva da transição (em nm) e  $n$  é o índice de refração do hospedeiro. O valor de  $\sigma_{\lambda p}$  é importante para projetos de um *laser*, pois descreve a amplificação espacial máxima da intensidade para uma dada inversão populacional (DEJNEKA; SNITZER; RIMAN, 1995). A largura da banda efetiva  $\Delta\lambda_{eff}$  é definida pela seguinte equação (GÖRLLER-WALRAND; BINNEMANS, 1998):

$$\Delta\lambda_{eff} = \int \frac{I_\lambda}{I_{máx}} d\lambda, \quad (3.16)$$

onde  $I(\lambda)$  é a intensidade no comprimento de onda  $\lambda$  e  $I_{máx}$  é a intensidade máxima da banda de emissão.

Um dispositivo amplificador é caracterizado por sua *figure of merit* (FOM). FOM é uma quantidade utilizada para representar o desempenho de um dispositivo e pode ser obtido pelo produto da seção transversal do pico de emissão  $\sigma_{\lambda p}$  e o tempo de vida experimental do estado excitado  $\tau_{exp}$  (FERHI et al., 2015). A seção transversal do pico de emissão  $\sigma_{\lambda p}$  também é utilizada para caracterizar outro parâmetro importante para um *laser*, o ganho óptico da largura da banda da transição de emissão, que é obtido pelo produto da seção transversal do pico de emissão  $\sigma_{\lambda p}$  com a largura da banda efetiva  $\Delta\lambda_{eff}$  (ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013).

### 3.5.4 Coordenadas de Cromaticidade CIE 1931

A *Commission International de l'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação - CIE 1931) é usada para encontrar a cor de emissão de qualquer sistema em comparação com o sistema de cores padrão (MAITY et al., 2020). A avaliação e quantificação da cor emitida por uma substância é conhecida como colorimetria ou “ciência da cor”. A colorimetria está intimamente associada à visão humana das cores. A mistura de duas cores parecerá ao olho humano como uma cor e o olho é incapaz de reconhecer a composição dicromática original dessa cor. A ciência da mistura de cores e a resultante para a visão do olho são fornecidas pelas funções matemáticas chamadas funções de correspondência de cores representadas pelo diagrama de cromaticidade CIE (SWAPNA et al., 2014).

A cor emitida por qualquer fonte de luz pode ser caracterizada por três variáveis  $\bar{X}(\lambda)$ ,  $\bar{Y}(\lambda)$  e  $\bar{Z}(\lambda)$ . Estas são funções de correspondência de cores e todas são adimensionais. Para uma dada densidade espectral de potência  $P(\lambda)$ , o grau de estimulação requerido para combinar com a cor de  $P(\lambda)$  é dada por (HEGDE et al., 2017):

$$X = \int_{\lambda} \bar{X}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad (3.17)$$

$$Y = \int_{\lambda} \bar{Y}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad (3.18)$$

$$Z = \int_{\lambda} \bar{Z}(\lambda)P(\lambda)d\lambda, \quad (3.19)$$

onde X, Y e Z são os valores triestímulos usados para obter a estimulação (ou seja, potência) para cada uma das três cores primárias, como as cores vermelha, verde e azul necessárias para corresponder à cor  $P(\lambda)$ .

As coordenadas de cromaticidade x e y são calculadas a partir dos valores triestímulos de acordo com as equações (SWAPNA et al., 2014):

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad (3.20)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad (3.21)$$

A qualidade da luz emitida é descrita através dos valores de temperatura correlacionada de cor (CCT) usando a fórmula de McCamy's

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520,33, \quad (3.22)$$

onde  $n$  é a inversa da inclinação obtida usando a equação  $n = \frac{(x - x_e)}{(y - y_e)}$  empregando os valores de coordenadas de cromaticidade de cor ( $x, y$ ) e o valor do epicentro ( $x_e, y_e$ ) que é (0,332, 0,186) (PRIYANKA et al., 2020).

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os vidros de fluorofosfato de composição  $[80\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 \cdot 20\text{Al}(\text{PO}_3)_3]_x [40\text{BaF}_2 \cdot 40\text{SrF}_2 \cdot (20-y)\text{AlF}_3 \cdot y\text{EuF}_3]_{1-x}$ , onde  $x = 0,25$  (série 25P75F) e  $x = 0,75$  (série 75P25F), dopados com 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4 e 5 em peso % de  $\text{EuF}_3$  (Sigma Aldrich 99,99%) foram preparados com base nos metafosfatos comercialmente disponíveis  $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$  (Sigma Aldrich 99,9%) e  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  (Sigma Aldrich 99,9%), e os fluoretos  $\text{BaF}_2$  (Sigma Aldrich 99,9%),  $\text{SrF}_2$  (Sigma Aldrich 99,9%) e  $\text{AlF}_3$  (Sigma Aldrich 99,9%, anidro). As composições misturadas foram fundidas a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  por 5 minutos. O vidro fundido foi derramado em um molde de aço pré-aquecido a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e então recozido próximo à  $T_g$  (temperatura de transição vítrea), por 12h para aliviar as tensões residuais no vidro. Após o recozimento, os vidros foram cortados e polidos para a caracterização estrutural.

Para verificar a formação da estrutura vítrea, medições de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Rigaku ULTIMA-IV (Figura 4.1), utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406\text{ nm}$ ), gerada a 40 kV e 20 mA. As varreduras foram feitas a uma taxa de  $1^\circ/\text{min}$  para a configuração  $2\theta$  dentro do intervalo de  $10$  a  $80^\circ$ .

O Ultima IV representa o que há de mais moderno em sistemas de difração de raios X multifuncionais, sendo possível realizar diferentes medições com rapidez (RIGAKU, 2020).

Figura 4.1 — Difratômetro Rigaku ULTIMA-IV.

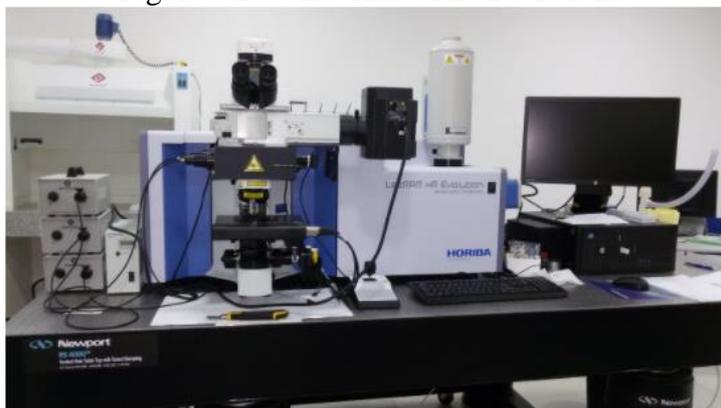


Fonte: (RIGAKU, 2020).

Medidas de espalhamento Raman foram realizadas em vidros não dopados, usando um microscópio confocal de fluorescência (LabRam *evolution* UV-VIS-NIR)

acoplado a CCDs para operar entre 200 e 2200 nm e com fonte de excitação *lasers* em 532, 785 e 980 nm, ver Figura 4.2. Esse equipamento é de grande utilização entre as técnicas de caracterização de materiais (UFAL, 2020).

Figura 4.2 — LabRAM HR Evolution.



Fonte: (UFAL, 2020).

As medições da absorção na região UV-Vis foram realizadas em amostras dopadas, usando o espectrofotômetro Horiba Duetta (Figura 4.3), na faixa de comprimento de onda de 300 a 550 nm, com o detector de absorvância de fotodiodo de silício. O Duetta é um espectrômetro da Horiba Scientific 2 em 1, fluorescência e absorvância, que apresenta uma faixa de comprimento de onda de detecção da fluorescência UV-Vis-NIR de 250 a 1100 nm, e de 250 a 1000 nm para absorvância (HORIBA SCIENTIFIC., 2019).

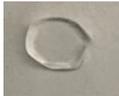
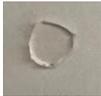
Figura 4.3 — Espectrômetro Horiba Duetta.



Fonte: (Laboratório de Materiais –UACSA/UFRPE).

Após a medição dos valores de absorbância foram calculados os valores dos coeficientes de absorção para cada vidro. As amostras de ambas as séries possuem espessuras e formas diferentes (ver Tabela 4.1), por isso os espectros de absorção foram apresentados em termos dos coeficientes de absorção ( $\alpha$ ) versus comprimento de onda (nm).

Tabela 4.1 — Amostras e suas espessuras.

Vidros	0,1Eu	0,5Eu	1Eu	2Eu	3Eu	4Eu	5Eu
<b>25P75F</b>	 0,2 cm	 0,1 cm	 0,3 cm	 0,2 cm	 0,2 cm	 0,2 cm	 0,2 cm
<b>75P25F</b>	-----	 0,2 cm	 0,1 cm	 0,2 cm	 0,2 cm	 0,5 cm	 0,5 cm

Fonte: (O autor).

Os coeficientes de absorção foram calculados aplicando a lei de Beer:

$$A = \alpha \cdot b \cdot c, \quad (4.1)$$

onde  $A$  é a absorbância,  $\alpha$  é a constante de proporcionalidade,  $b$  o caminho óptico, e  $c$  a concentração da espécie absorvente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Aqui,  $\alpha$  é denominada coeficiente de absorção. Uma vez que a absorbância é uma grandeza adimensional (sem unidade), o coeficiente de absorção deve ter unidades que cancelam as unidades de  $b$  e  $c$ . O caminho óptico  $b$  é dado pela espessura da amostra em cm, enquanto a concentração da espécie absorvente  $c$  é dado pela fração molar do íon dopante em cada amostra. Assim, a unidade resultante para o coeficiente de absorção  $\alpha$  é  $\text{cm}^{-1}$ .

Para o cálculo da fração molar foram consideradas amostras com 100 g. As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os valores calculados para ambas as séries.

Tabela 4.2 — Concentrações em peso (%), massa (m, g), número de moles (n, mols) e fração molar (X) para os vidros da série 25P75F.

<b>P/ 100g</b>	<b>EuF<sub>3</sub></b>						
<b>% peso</b>	0,1%	0,5%	1%	2%	3%	4%	5%
<b>m</b>	0,075	0,375	0,75	1,5	2,25	3	3,75
<b>n</b>	0,00036	0,00179	0,00358	0,00717	0,01076	0,01435	0,01794
<b>X</b>	0,00054	0,00266	0,00534	0,01079	0,01632	0,02195	0,02766

Fonte: (O autor).

Tabela 4.3 — Concentrações em peso (%), massa (m, g), número de moles (n, mols) e fração molar (X) para os vidros da série 75P25F.

<b>P/ 100g</b>	<b>EuF<sub>3</sub></b>						
<b>% peso</b>	0,1%	0,5%	1%	2%	3%	4%	5%
<b>m</b>	-----	0,125	0,25	0,5	0,75	1	1,25
<b>n</b>	-----	0,00059	0,00119	0,00239	0,00358	0,00478	0,00598
<b>X</b>	-----	0,00130	0,00262	0,00528	0,00794	0,01064	0,01337

Fonte: (O autor).

As medidas de luminescência, excitação e tempo de vida foram realizadas nos vidros 25P75F dopados com EuF<sub>3</sub> utilizando o Fluorímetro Horiba (NanoLog UV-VIS-NIR), ver na Figura 4.4 (UFAL, 2020).

Figura 4.4 — Fluorímetro NanoLog UV-VIS-NIR.



Fonte: (UFAL, 2020).

As medidas de excitação foram realizadas monitorando a emissão no comprimento de onda de 609 nm e varrendo a região espectral entre 310 e 560 nm. Além disso, as medidas da fluorescência foram obtidas na região entre 550 e 750 nm do espectro

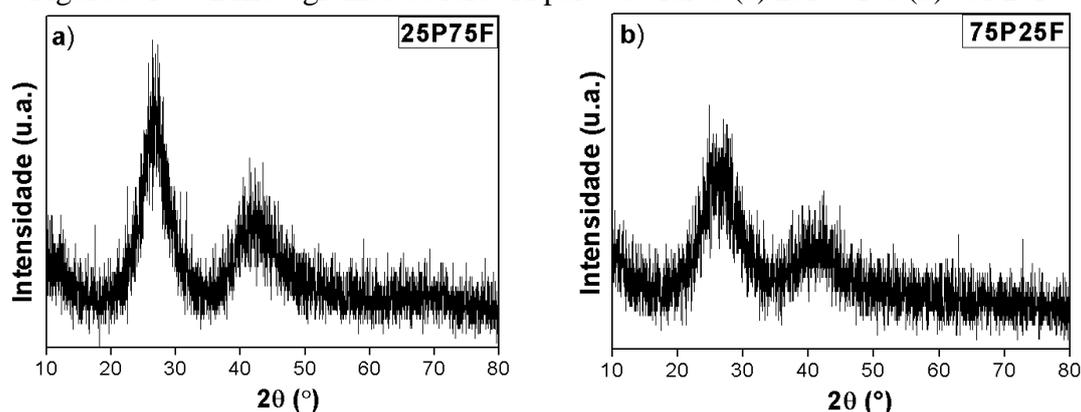
eletromagnético, após a excitação a *laser* das amostras por radiação com comprimento de onda de 392 nm. As medidas do tempo de vida do estado excitado  $^5D_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  foram obtidas para as diferentes concentrações. Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt e as propriedades radiativas foram determinados a partir dos espectros de emissão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 RESULTADO DO DRX

Os difratogramas de raios X de pó foram obtidos para as amostras não dopadas das séries 25P75F e 75P25F (Figura 39a e 39b, respectivamente). Picos alargados com máximos em 27 e 42° para amostra 25P75F, e 26 e 41° para amostra 75P25F traduzem a existência de ordem de curta alcance. A ausência de picos de difração nítidos é resultado da falta de ordem de longo alcance, o que confirma o caráter amorfo das amostras (PRISON; MARTINELLI, 2004).

Figura 5.1 — Difratogramas de raios X para os vidros (a) 25P75F e (b) 75P25F.



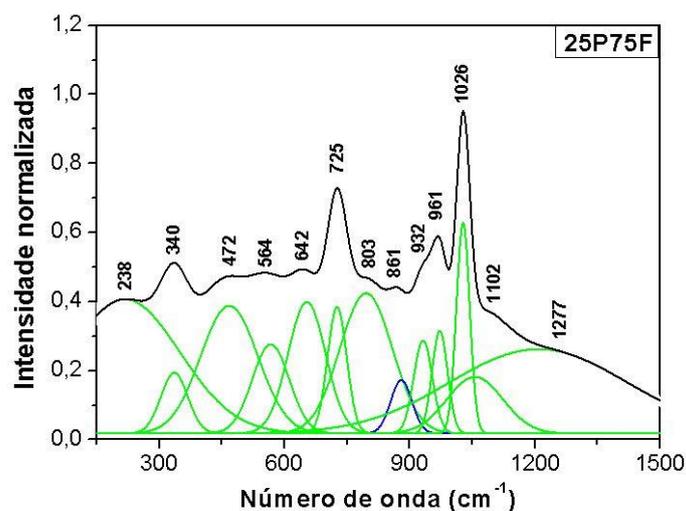
Fonte: (O autor).

### 5.2 ANÁLISES VIBRACIONAIS (RAMAN E FTIR)

A Figura 5.1 apresenta o espectro do espalhamento Raman da amostra não dopada 25P75F. A deconvolução foi realizada para facilitar a visualização dos picos. Os modos vibracionais de estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ), estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) e de deformação ( $\delta$ ) foram atribuídas as bandas reportadas na literatura e são apresentadas na Tabela 5.1. É sugerido a atribuição do modo vibracional de estiramento simétrico centrado em 861  $\text{cm}^{-1}$  a presença da ligação P-F. A baixa polarizabilidade das ligações relacionadas ao Flúor resulta em menores seções transversais de espalhamento Raman e, conseqüentemente, em intensidades de espalhamento Raman relativamente baixas em comparação com vibrações relacionadas ao oxigênio (MÖNCKE; ECKERT, 2019).

Além disso, bandas centradas em 1026 e 961  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos grupos  $Q^1$  e  $Q^0$ , respectivamente. Os grupos pirofosfato e ortofosfato apresentam os modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico da ligação P-O, respectivamente. A banda centrada em 725  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo vibracional de estiramento simétrico da ligação P-O-P do grupo  $Q^1$  com a sobreposição do estiramento da ligação Al-O-P, enquanto a banda em 340  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação da ligação P-O.

Figura 5.2 — Deslocamento Raman no vidro 25P75F não dopado.



Fonte: (O autor).

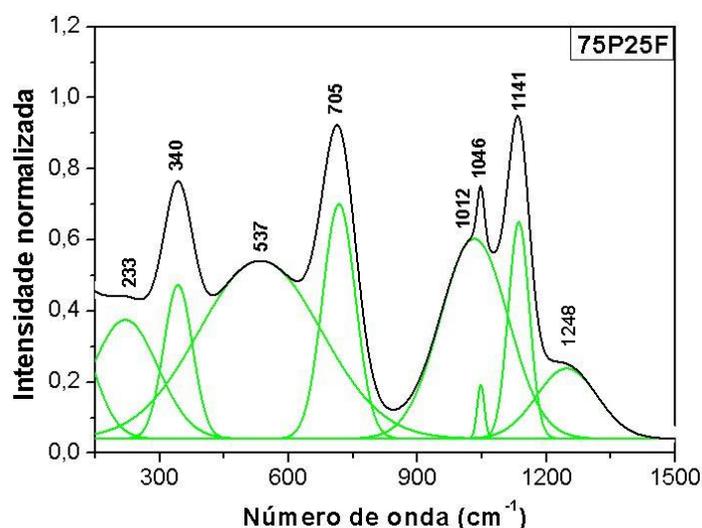
Tabela 5.1 — Atribuições das bandas de espalhamento Raman no vidro 25P75F.

Grupo	Número de onda	Referências
$Q^2 \nu_{as}(\text{P-O})$	1220 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^2 \nu_s(\text{P-O})$	1135-1170 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^1 \nu_s(\text{P-O})$	1000-1060 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^0 \nu_{as}(\text{P-O})$	955 -1015 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)
$Q^0 \nu_s(\text{P-O})$	910 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)
$\nu_s(\text{P-F})$	700-860 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)
$\nu(\text{Al-O-P}) / Q^1 \nu_s(\text{P-O-P})$	760 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE et al., 2018)/ (MÖNCKE et al., 2005)
$\nu_s \text{Al}(\text{F},\text{O})_6$	510-540 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/(GAN; HUANG; CHEN, 1982)/(MÖNCKE et al., 2018)
$\delta(\text{P-O})$	300-400 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE et al., 2007)
$\delta(\text{O-P-F})$	320-380 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)

Fonte: (O autor).

A Figura 5.3 apresenta o espectro do espalhamento Raman da amostra não dopada 75P25F. As atribuições das bandas são apresentadas na Tabela 5.2. As bandas centradas em 1141 e 1046  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao modo vibracional de estiramento simétrico da ligação P-O dos grupos  $Q^2$  e  $Q^1$ , respectivamente. Não é observada nenhum modo vibracional característico da ligação P-F, sugerindo assim sua ausência na estrutura. A banda centrada em 705  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao modo vibracional de estiramento simétrico da ligação P-O-P do grupo  $Q^1$  com a sobreposição do estiramento da ligação Al-O-P, enquanto a banda em 340  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de deformação da ligação P-O.

Figura 5.3 — Deslocamento Raman no vidro 75P25F não dopado.



Fonte: (O autor).

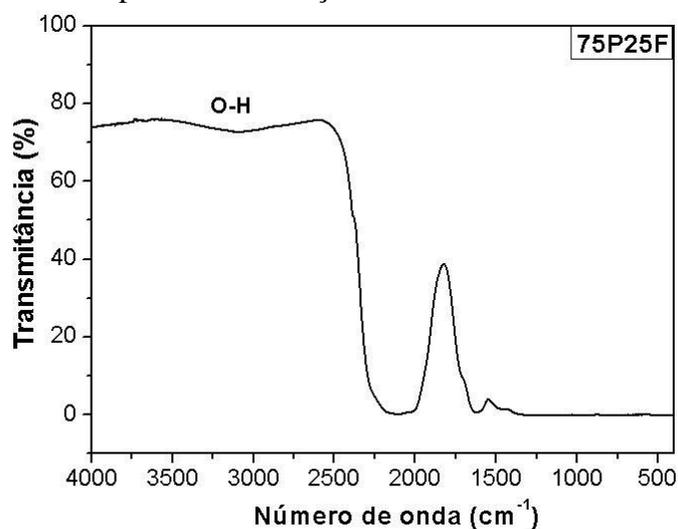
Tabela 5.2 — Atribuições das bandas de espalhamento Raman no vidro 75P25F.

Grupos	Número de onda	Referências
$Q^2$ $v_{\text{as}}$ (P-O)	1300-1150 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (MÖNCKE et al., 2018) / (MÖNCKE et al., 2005)
$Q^2$ $v_s$ (P-O)	1135-1170 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^1$ $v_s$ (P-O)	1000-1060 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^0$ $v_{\text{as}}$ (P-O)	955-1015 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)
$v(\text{Al-O-P}) / Q^1$ $v_s$ (P-O-P)	760 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE et al., 2018)/ 2005
$v_s$ Al(F,O)6	510-540 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)/ (GAN; HUANG; CHEN, 1982)/ (MÖNCKE et al., 2018)
$\delta$ (P-O)	300-400 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE et al., 2007)

Fonte: (O autor).

A Figura 5.4 apresenta o espectro de absorção no infravermelho no vidro fluorofosfato 75P25F. A banda entre 3000 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a banda da vibração fundamental da ligação O-H. Além disso, a banda em 2170  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída ao harmônico da ligação O-P-O. É possível observar o corte de transmissão (borda multifônica) na região do infravermelho, causado pelas combinações e harmônicos das vibrações fundamentais das ligações contendo fosfatos e fluoretos que constituem a estrutura do vidro. A Tabela 5.3 apresenta as atribuições das bandas de absorção no infravermelho encontradas na literatura.

Figura 5.4 — Espectro de absorção infravermelho no vidro 75P25F.



Fonte: (O autor).

Tabela 5.3 — Atribuições das bandas de absorção no infravermelho no vidro 75P25F.

Grupos	Número de onda	Referências
O-H	3000-3500 $\text{cm}^{-1}$	(XU et al., 2014b)
$Q^2 2\nu_s$ (O-P-O)	2170 $\text{cm}^{-1}$	(KARMAKAR; KUNDU; DWIVEDI, 2001)
H-O-H	1638-1641 $\text{cm}^{-1}$	(XU et al., 2014b), (DOUSTI et al., 2013)
$Q^2 \nu_{as}$ (P-O)	1235-1260 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019), (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^1 \nu_s$ (P-O)	1000 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019), (MÖNCKE et al., 2018)
$Q^0 \nu_{as}$ (P-O)	960 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)
$\nu_{as}$ (Al-F-Al)	630 e 680 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)
Al(F, O)6	580 $\text{cm}^{-1}$	(GAN; HUANG; CHEN, 1982)
$\delta$ (P-O)	540 $\text{cm}^{-1}$	(DOUSTI et al., 2013)
$\nu_s$ (Al-F-Al)	355-370 $\text{cm}^{-1}$	(MÖNCKE; ECKERT, 2019)

Fonte: (O autor).

O deslocamento Raman serviu para identificar os modos vibracionais das ligações dos componentes do vidro 75P25F que não foi possível verificar através da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Através do FTIR foi observado modos vibracionais em comprimento de onda maiores, como vibração fundamental da ligação O-H e harmônico da ligação O-P-O. O deslocamento Raman possibilitou verificar a ausência da ligação P-F e a presença do modo de deformação da ligação P-O em comprimento de onda menores.

### 5.3 ANÁLISE DA ABSORÇÃO NO UV-VIS

As Figuras 5.5 e 5.7 apresentam os espectros de absorção dos vidros 25P75F e 75P25F dopados com  $\text{EuF}_3$  em diferentes concentrações, obtidos através da técnica de caracterização UV-Vis a temperatura ambiente, enquanto as Figuras 5.6 e 5.8 apresentam a dependência da área integrada entre 380 e 405 nm (transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ) em função da concentração de  $\text{EuF}_3$  para as séries 25P75F e 75P25F, respectivamente. Na Figura 5.6, há um máximo de absorção na amostra dopada com 2 peso% e em seguida uma redução na absorção desta banda com o aumento da concentração do dopante. Já na Figura 46, após atingir o máximo na amostra dopada com 1 peso%, há uma redução na absorção desta banda quando aumenta a concentração do dopante. Dessa maneira, é sugerido que a incorporação do íon dopante nas amostras não foi eficiente ou houve perda do íon na matriz. São observados picos de absorção nas regiões do ultravioleta e visível que representam as transições eletrônicas dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Além das transições a partir do estado fundamental  ${}^7F_0$ , são observadas as transições a partir do estado excitado termicamente  ${}^7F_1$ . As seguintes transições são observadas:  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$  (362 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$  (375 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$  (382 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (394 nm),  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_3$  (416 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (464 nm),  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  (526 nm),  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$  (535 nm), respectivamente (KUMAR et al., 2011), (BINNEMANS, 2015).

Figura 5.5 — Espectro de absorção dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .

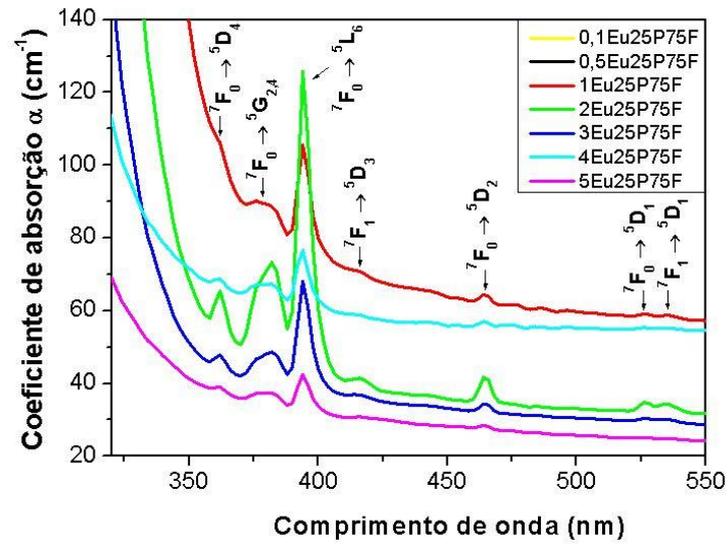


Figura 5.6 — Dependência da área integrada da transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  nos vidros 25P75F.

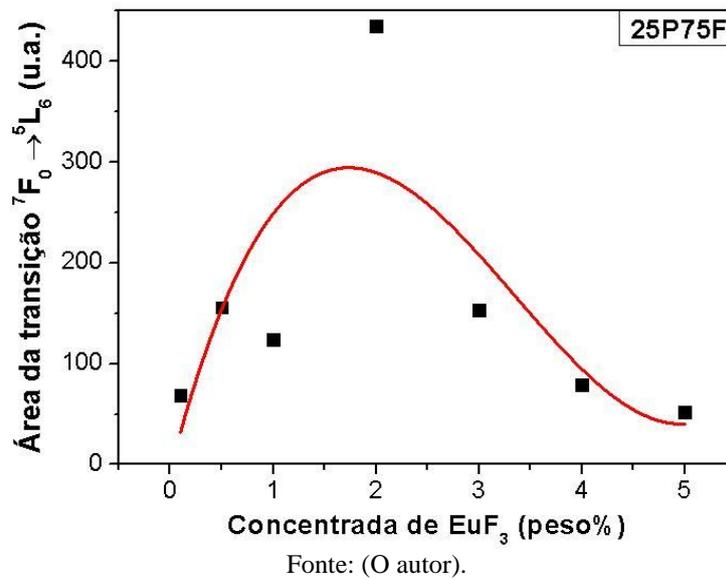
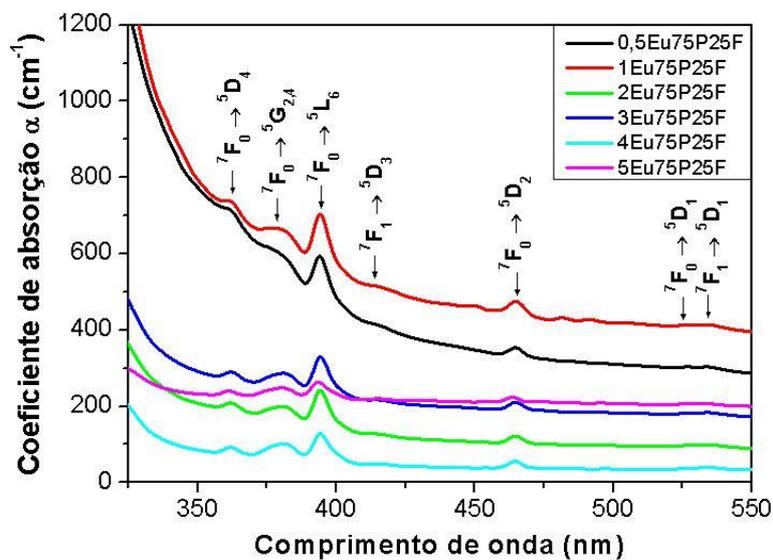
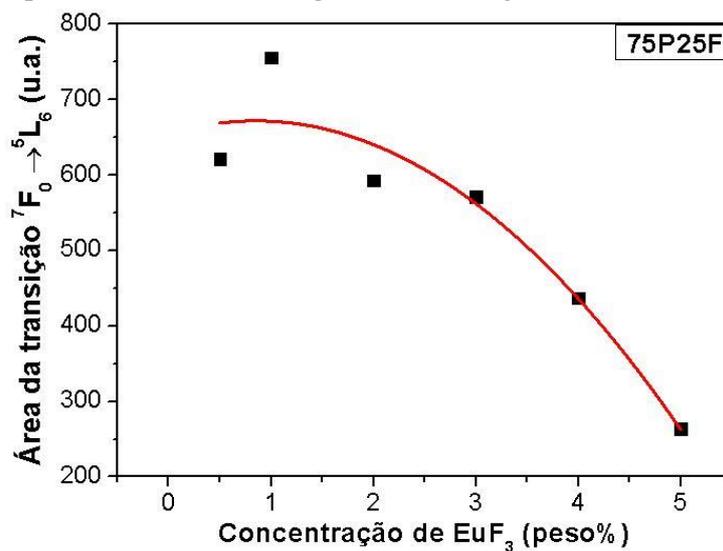


Figura 5.7 — Espectro de absorção dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Figura 5.8 — Dependência da área integrada da transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  nos vidros 75P25F.



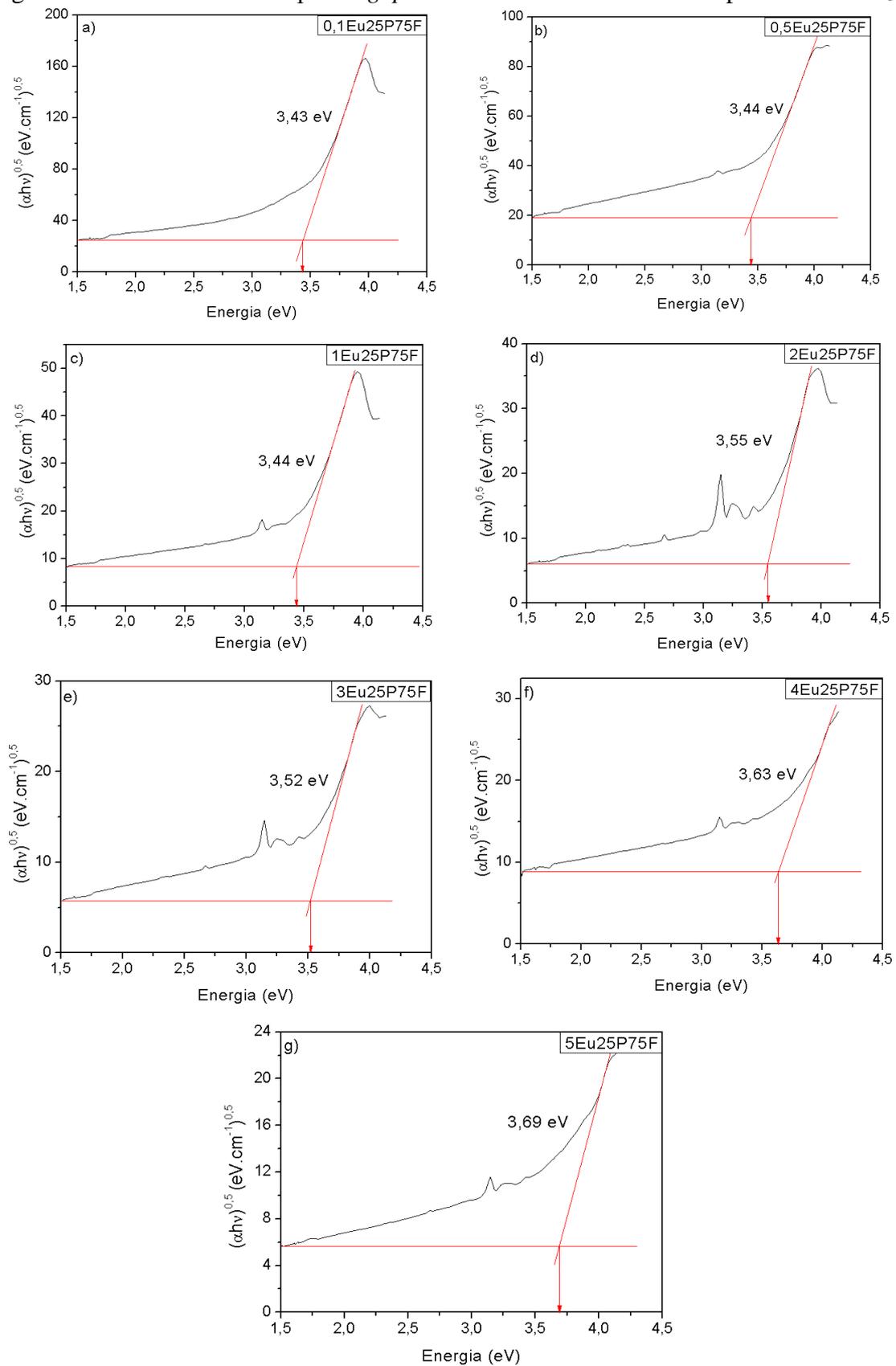
Fonte: (O autor).

#### 5.4 DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE *GAP* ÓPTICO E DE URBACH

As energias de *gap* óptico ( $E_g$ ) dos vidros 25P75F e 75P25F foram encontradas usando a teoria de Mott e Davis em termos da expressão de Tauc, conforme explicado na referência (PRAVINRAJ; VIJAYAKUMAR; MARIMUTHU, 2017). Os valores de *gap* óptico foram obtidos extrapolando a região linear das curvas para a absorção zero em  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  e  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  para transições diretas e indiretas permitidas, respectivamente. A

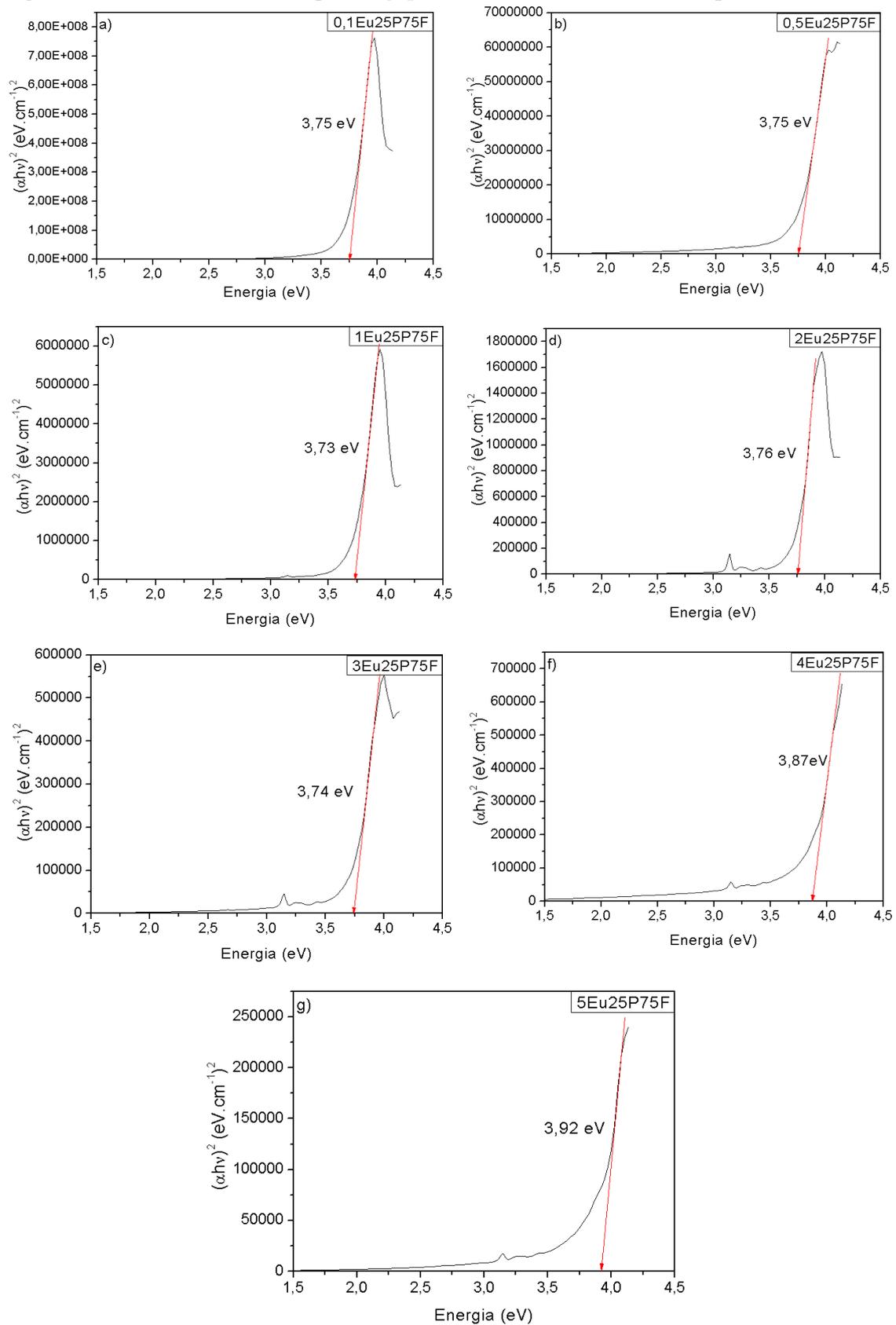
energia de Urbach ( $E_U$ ) foi obtida através do inverso da inclinação no gráfico de Urbach ( $\ln\alpha$  vs  $h\nu$ ) (PRIYANKA et al., 2020). As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 apresentam os gráficos para obtenção dos valores do *gap* óptico indireto, *gap* óptico direto e energia de Urbach para os vidros 25P75F, respectivamente.

Figura 5.9 — Gráfico Tauc's para o *gap* indireto dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



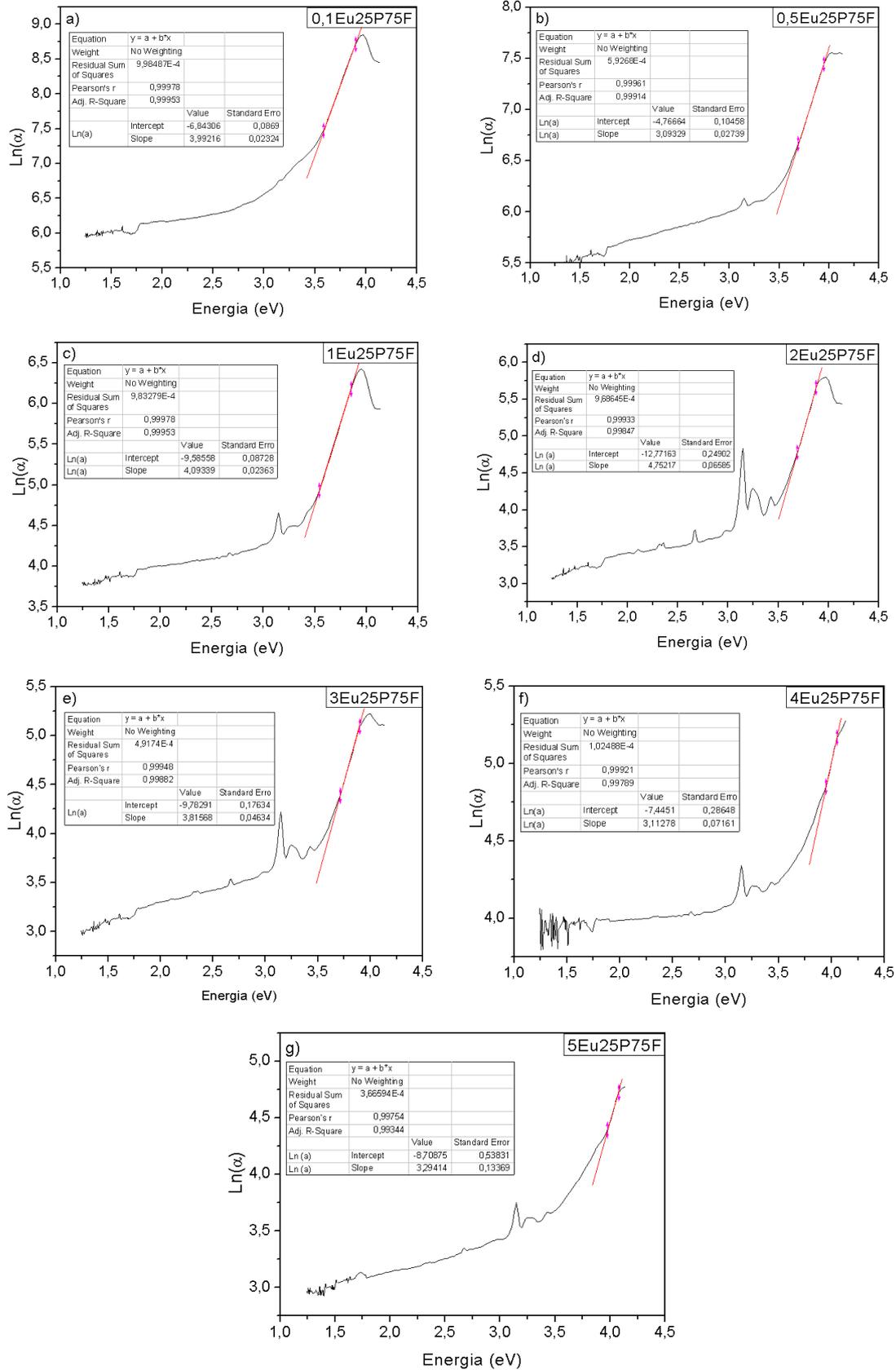
Fonte: (O autor).

Figura 5.10 — Gráfico Tauc's para o *gap* direto dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Figura 5.11 — Gráfico de Urbach para os vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Os valores das energias do *gap* óptico indireto, *gap* óptico direto e energias de Urbach são apresentados na Tabela 5.4. Os valores do *gap* indireto e direto apresentam um aumento com a adição de  $\text{EuF}_3$ . Esse aumento pode ser devido a diminuição na concentração de oxigênio sem ponte. Isso leva a um decréscimo no grau de localização dos elétrons, reduzindo os centros doadores na matriz do vidro. A existência de baixa concentração de centro doadores aumenta o *gap* óptico dos sistemas vítreos (AMI HAZLIN et al., 2017).

Os valores da energia de Urbach apresentam um aumento com a adição de  $\text{EuF}_3$ . A energia de Urbach indica a desordem de um material amorfo e seu aumento indica um maior número de defeitos, como vazios e ligações pendentes, nos sistemas vítreos (MAITY et al., 2020). Materiais com maior energia de Urbach teriam maior tendência a converter ligações fracas em defeitos (VIJAYAKUMAR et al., 2014). Essa energia está relacionada à transição entre os estados de cauda localizados adjacentes à banda de valência ou a banda de condução, que se estende para o *gap*, e os estados estendidos da banda oposta (TAUC; MENTH, 1972).

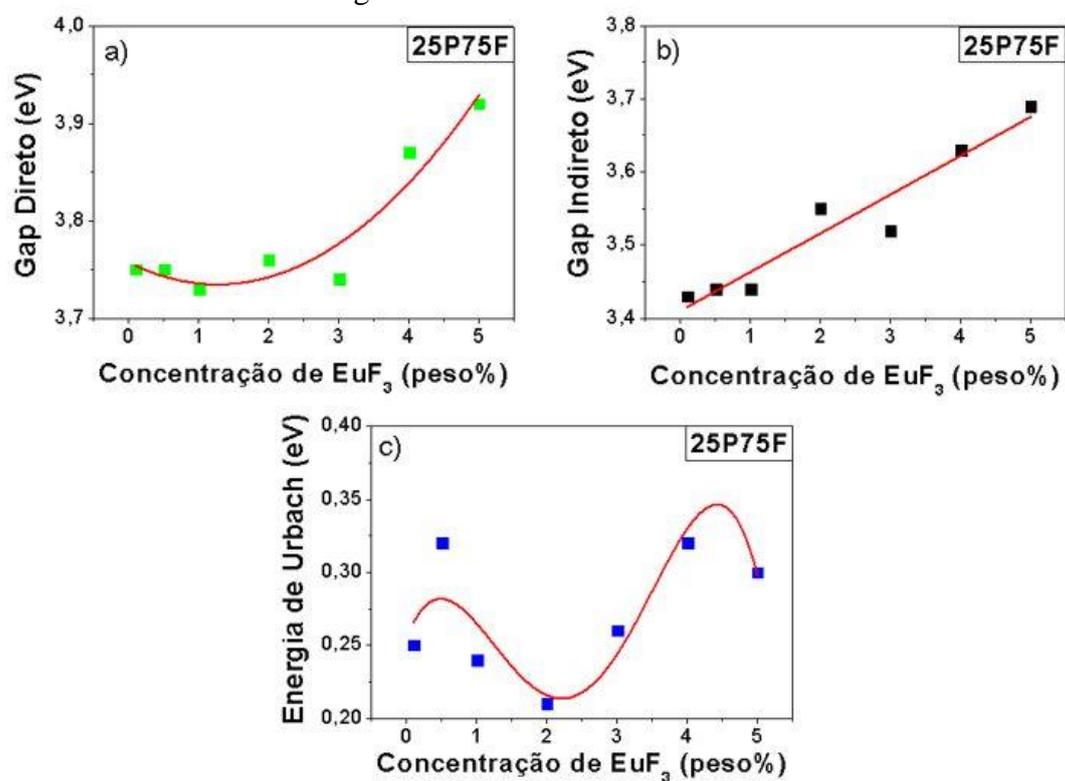
Tabela 5.4 — Energias de *gap* indireto, *gap* direto e de Urbach nos vidros 25P75F.

Vidros	Gap Indireto (eV)	Gap direto (eV)	Urbach (eV)
<b>0,1Eu25P75F</b>	3,43	3,75	0,25
<b>0,5Eu25P75F</b>	3,44	3,75	0,32
<b>1Eu25P75F</b>	3,44	3,73	0,24
<b>2Eu25P75F</b>	3,55	3,76	0,21
<b>3Eu25P75F</b>	3,52	3,74	0,26
<b>4Eu25P75F</b>	3,63	3,87	0,32
<b>5Eu25P75F</b>	3,69	3,92	0,30

Fonte: (O autor).

A Figura 5.12 apresenta o comportamento das energias de *gap* óptico direto, *gap* óptico indireto e da energia de Urbach com a adição de  $\text{EuF}_3$  nos vidros 25P75F.

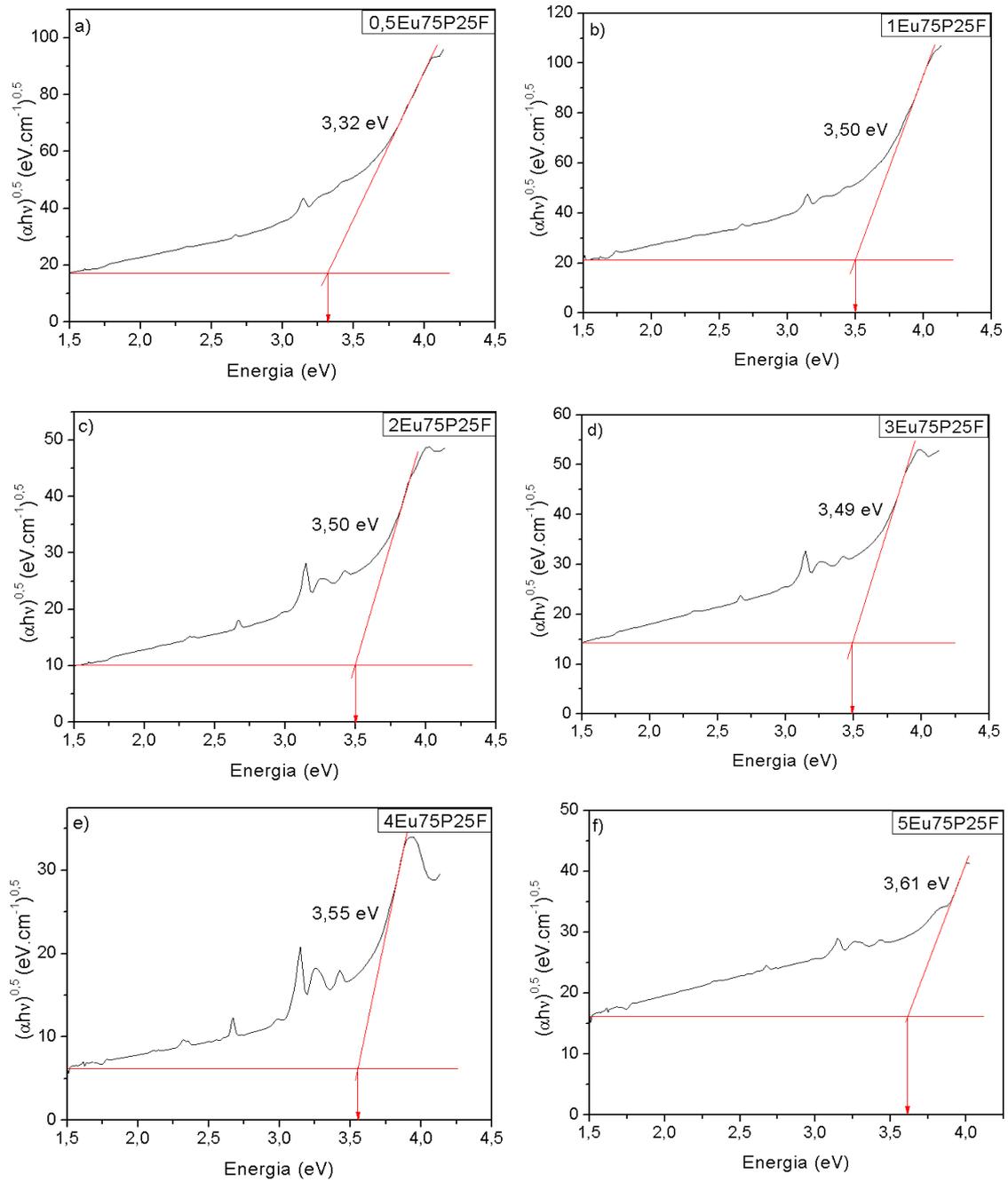
Figura 5.12 — Comportamento dos valores de a) *gap* direto, b) *gap* indireto e c) da energia de Urbach nos vidros 25P75F.



Fonte: (O autor).

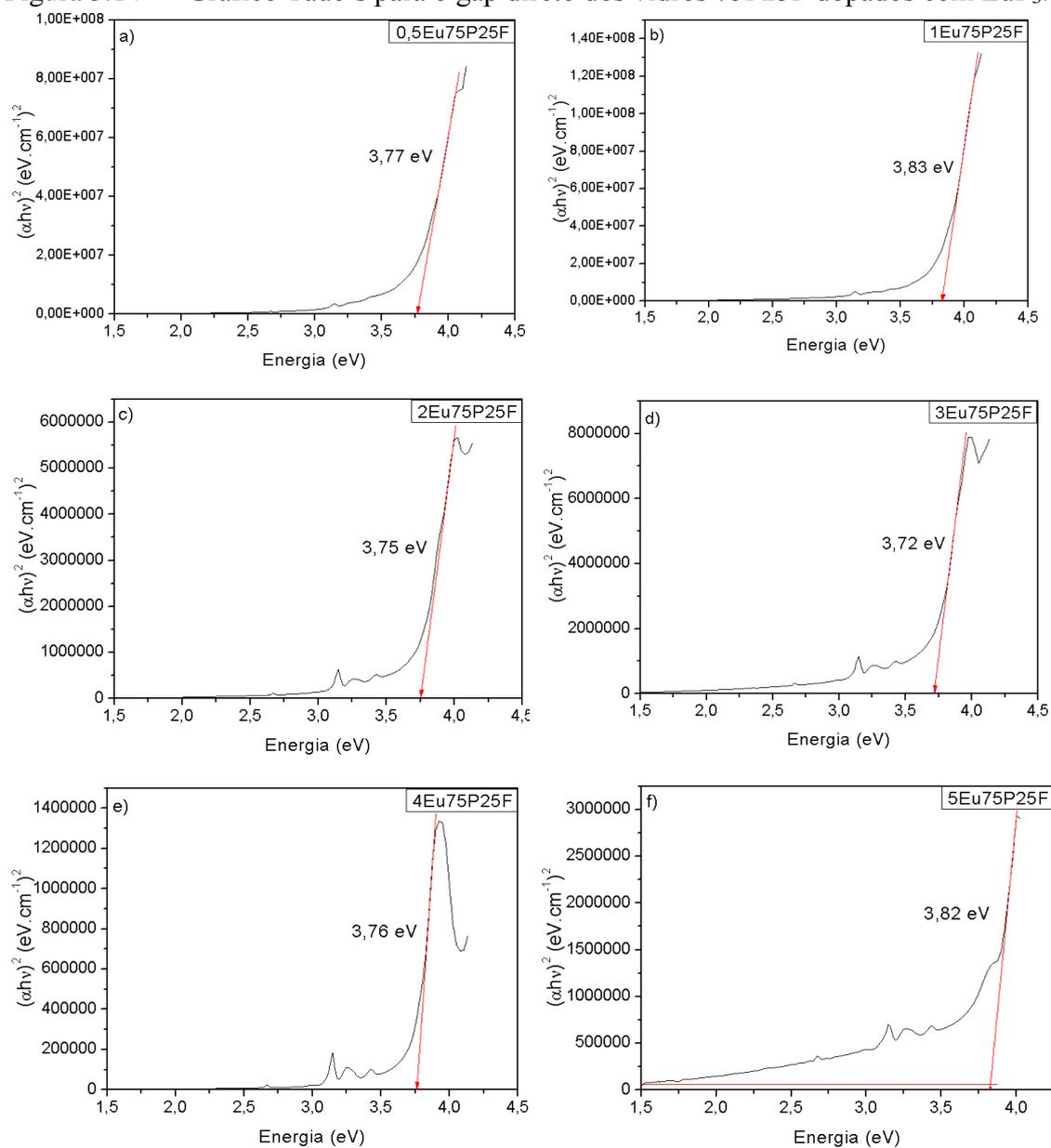
As Figuras 5.13, 5.14 e 5.15 apresentam os gráficos para determinação dos valores de *gap* óptico indireto, *gap* óptico direto e energia de Urbach nos vidros 75P25F.

Figura 5.13 — Gráfico Tauc's para o gap indireto dos vidros 75P25F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



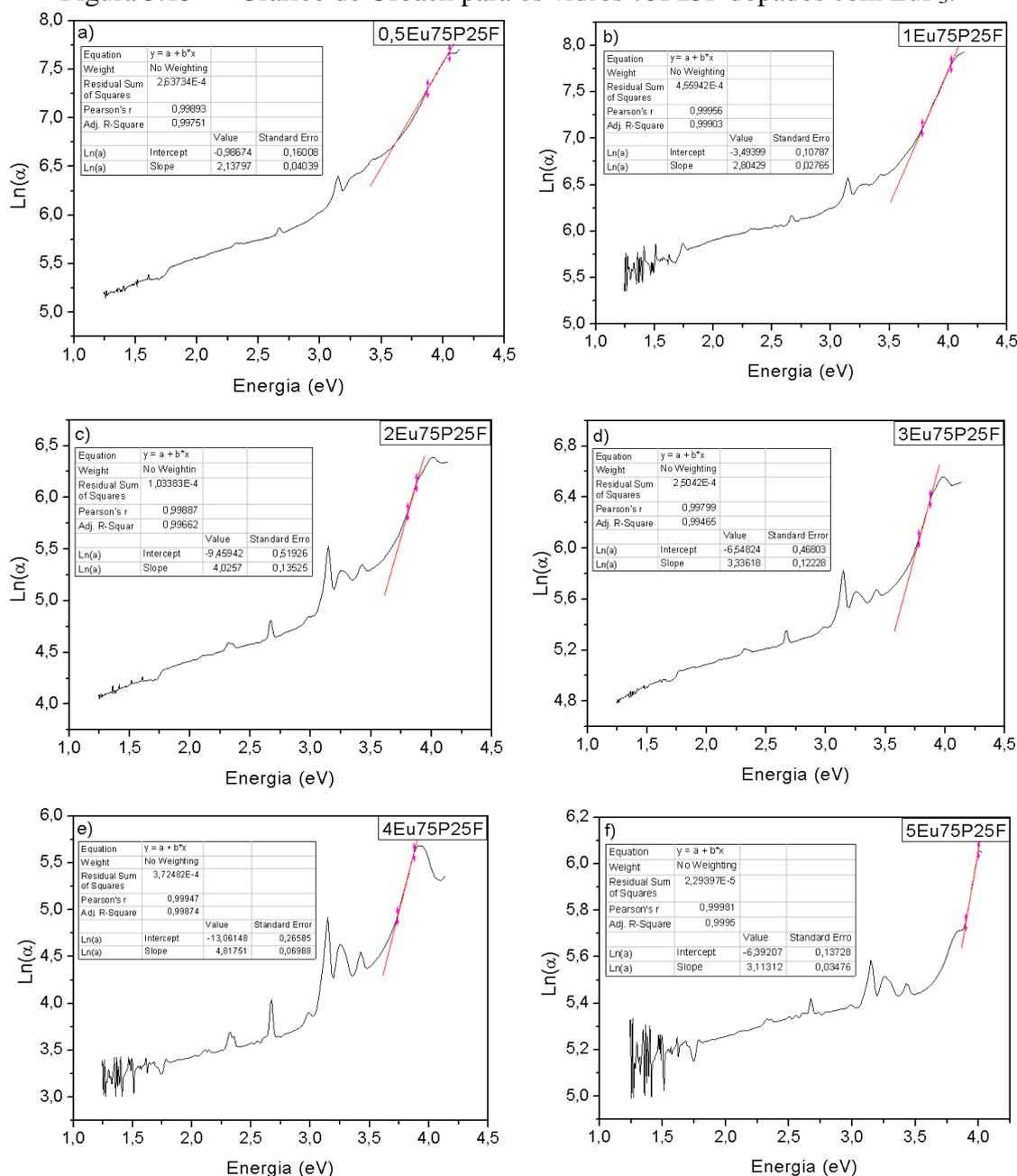
Fonte: (O autor).

Figura 5.14 — Gráfico Tauc's para o gap direto dos vidros 75P25F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Figura 5.15 — Gráfico de Urbach para os vidros 75P25F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Os valores das energias de *gap* óptico indireto, *gap* óptico direto e energias de Urbach são apresentados na Tabela 5.5. Os valores de *gap* indireto aumentam ligeiramente com adição de  $\text{EuF}_3$ , enquanto o *gap* direto apresenta uma oscilação sem uma tendência clara de aumento ou diminuição, e possuindo um valor mínimo na amostra de 3 peso%. A energia de Urbach apresenta uma tendência oposta aos valores de *gap*

óptico indireto. Uma diminuição da energia de Urbach pode ser considerada devido à redução de defeitos nos vidros (PRIYANKA et al., 2020).

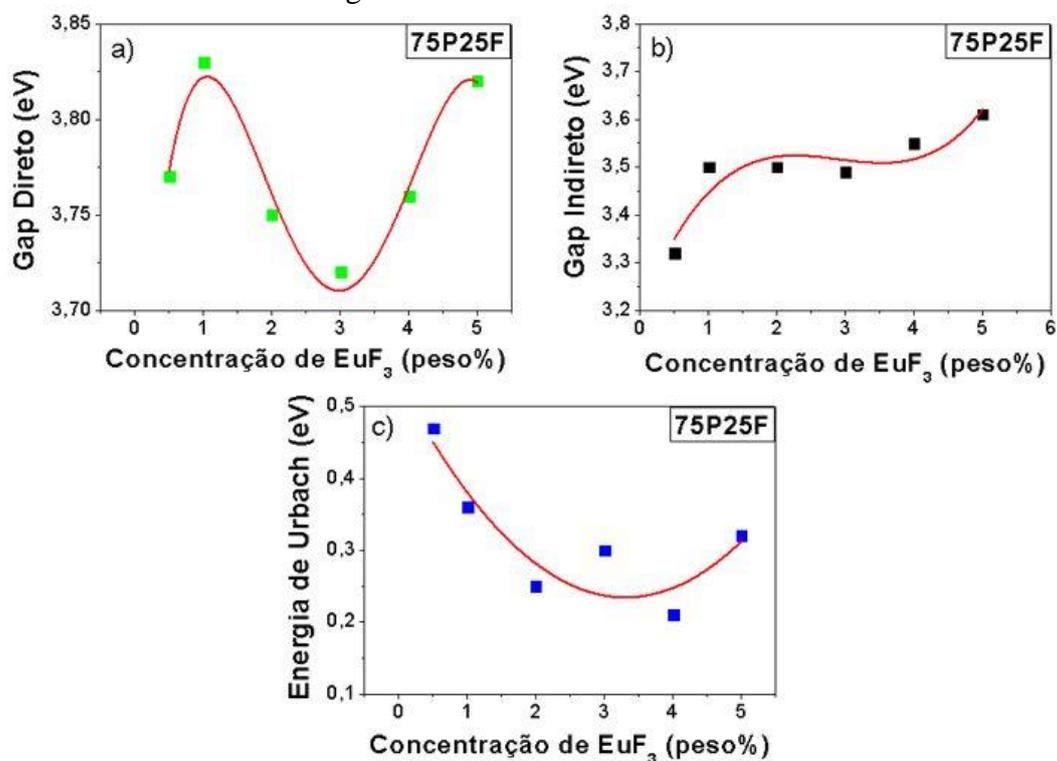
Tabela 5.5 — Energias de *gap* indireto, *gap* direto e de Urbach nos vidros 75P25F.

Vidros	Gap Indireto (eV)	Gap direto (eV)	Urbach (eV)
<b>0,5Eu75P25F</b>	3,32	3,77	0,47
<b>1Eu75P25F</b>	3,50	3,83	0,36
<b>2Eu75P25F</b>	3,50	3,75	0,25
<b>3Eu75P25F</b>	3,49	3,72	0,30
<b>4Eu75P25F</b>	3,55	3,76	0,21
<b>5Eu75P25F</b>	3,61	3,82	0,32

Fonte: (O autor).

A Figura 5.16 apresenta o comportamento das energias de *gap* óptico direto, *gap* óptico indireto e da energia de Urbach com a adição de  $\text{EuF}_3$  nos vidros 75P25F.

Figura 5.16 — Comportamento dos valores de a) *gap* direto, b) *gap* indireto e c) da energia de Urbach nos vidros 75P25F.



Fonte: (O autor).

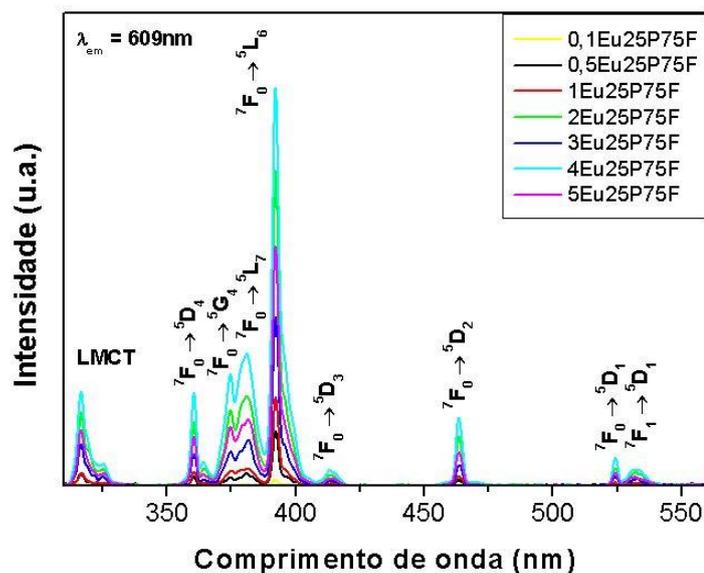
A partir da seção 5.5 seguiremos com estudos voltados apenas para as amostras 25P75F. Devido algumas ocorrências durante o período dos estudos, não foi possível realizar as análises das próximas seções com as amostras 75P25F.

## 5.5 ANÁLISES DO ESPECTRO DE EXCITAÇÃO E DA BANDA LATERAL DE FÔNON

A Figura 5.17 mostra o espectro de excitação dos vidros 25P75F dopado com  $\text{EuF}_3$  e a Figura 5.18 o diagrama de níveis de energia parcial do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com as possíveis excitações que podem ocorrer, onde NR representa o decaimento não radiativo. Como se pode ver na Figura 5.17, o espectro consiste em uma banda larga devido à transferência de carga e bandas estreitas devido às transições na configuração  $4f - 4f$  do  $\text{Eu}^{3+}$  para os níveis excitados. A ampla faixa de excitação observada em torno de 312 – 332 nm é atribuída à transferência de carga elétrica devido aos estados de transferência de carga ligante-metal (LMCT), e esses estados dependem da distância entre o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e os ligantes (ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013). Os picos intensos e agudos em torno de 350 – 550 nm são atribuídos às transições  $4f - 4f$  dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e são referentes as transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$  (361 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$  (375 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_7$  (381 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  (392 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$  (413 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  (463 nm),  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  (524 nm) e  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  (532 nm). Observa-se na Figura 5.17 que a banda  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  possui forte excitação, e por isso, é usada para monitorar os espectros de emissão dos presentes vidros.

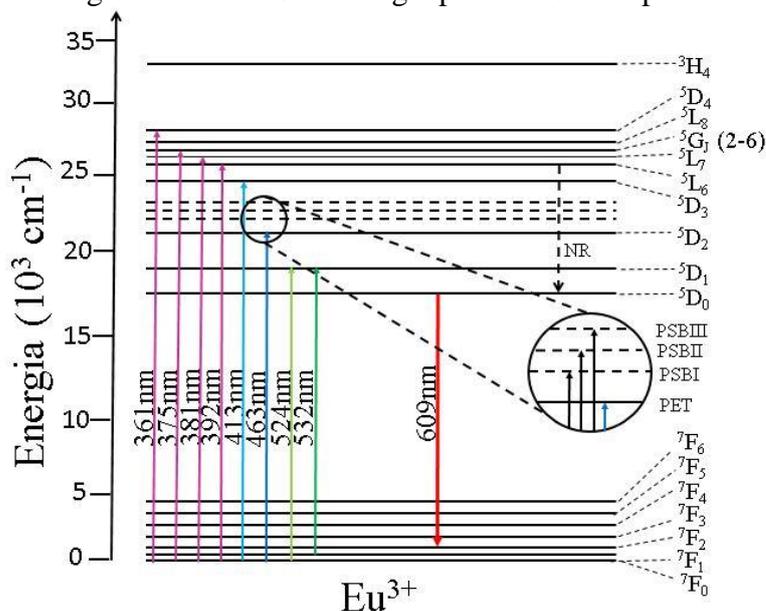
O ambiente entorno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a hipótese de um grau de relaxamento multifônico no vidro 2Eu25P75F podem ser analisados com informações decorrentes da diferença de energia entre a banda de transição eletrônica pura (PET) e a banda lateral de fônion (PSB) apresentada no espectro de excitação do vidro (ver Figura 5.19) (RAJESH et al., 2020). A transição eletrônica pura  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  é tomada como referência para a linha de fônion zero (ZPL), como indicado na Figura 5.20. O espectro PSB ou vibrônico envolve transições vibracionais e eletrônicas simultaneamente. A presença da banda lateral do fônion indica a excitação por luz incidente acoplada a um excesso de energia dos modos vibracionais em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , bem como do estado eletrônico (SAJNA et al., 2017).

Figura 5.17 — Espectros de excitação dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

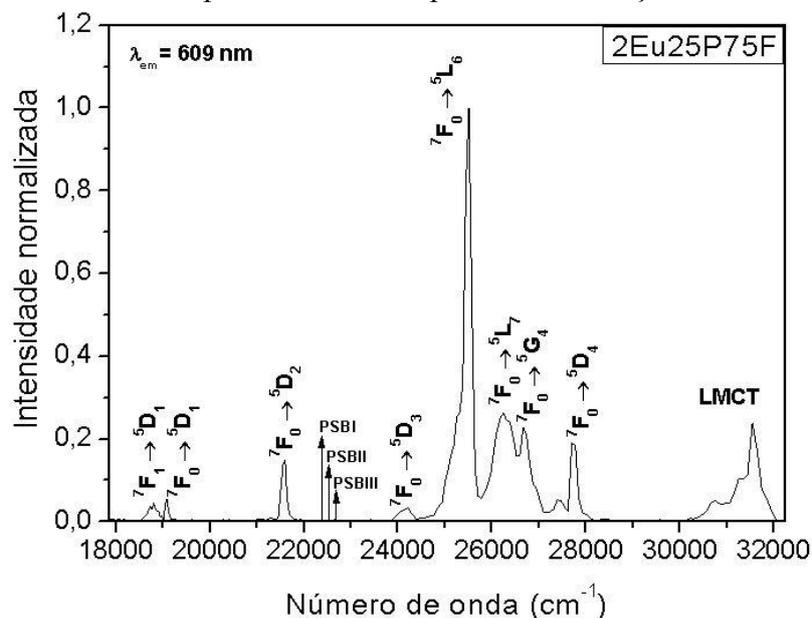
Figura 5.18 — Diagrama de níveis de energia parcial do  $\text{Eu}^{3+}$  para excitação.



Fonte: (O autor).

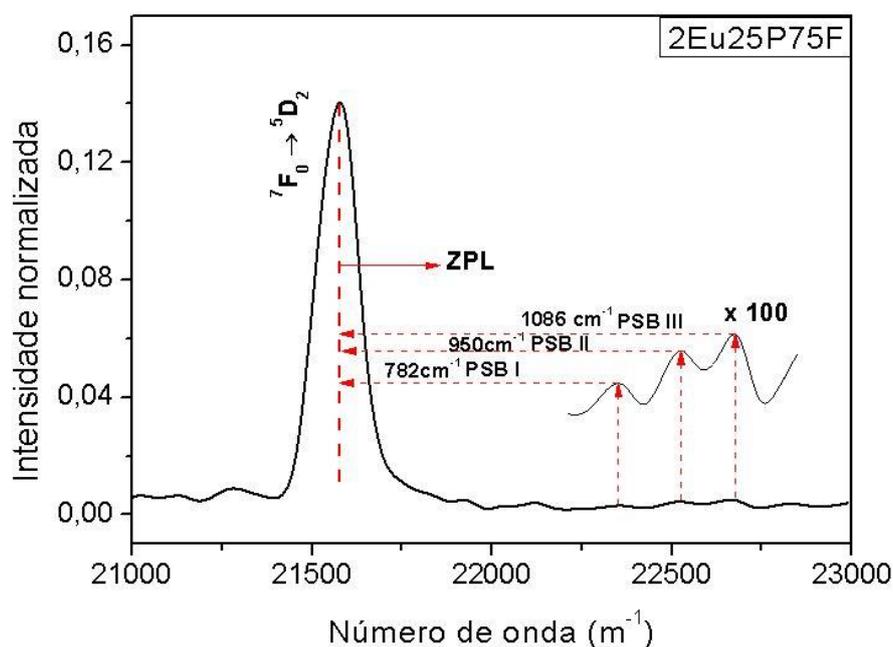
No lado de alta energia da ZPL, as bandas laterais de fônon (PSB's) são observadas atingindo picos de comprimento de onda de 441 nm ( $\sim 22662 \text{ cm}^{-1}$ ), 444 nm ( $\sim 22526 \text{ cm}^{-1}$ ) e 447 nm ( $\sim 22358 \text{ cm}^{-1}$ ). As energias de fônons do vidro investigado são estimadas em 782, 950 e 1086  $\text{cm}^{-1}$ , como observado na Figura 5.20.

Figura 5.19 — As PSB's apresentados no espectro de excitação do vidro 2Eu25F75F.



Fonte: (O autor).

Figura 5.20 — Espectro PET e PBS do vidro 2Eu25P75F.



Fonte: (O autor).

Os valores da Energia de fônons ( $\hbar\omega$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ), força de acoplamento elétron fônons ( $g$ ), parâmetro dependente do hospedeiro ( $\alpha \times 10^{-3}$ ,  $\text{cm}$ ) e taxa de decaimento não radiativo por relaxamento multifônico ( $W_{\text{mp}} / W_0 \times 10^{-5}$ ) para os estados  ${}^5\text{D}_1$ ,  ${}^5\text{D}_2$  e  ${}^5\text{D}_3$  do vidro 2Eu25P75F são apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 — Propriedades das PSB do vidro 2Eu25P75F.

PSB	$\hbar\omega$	g	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$		${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	
			$\alpha$	$W_{mp} / W_0$	$\alpha$	$W_{mp} / W_0$	$\alpha$	$W_{mp} / W_0$
I	782	0,01969	4,7407	25,4248	5,1853	0,2711	5,3851	0,0174
II	950	0,02683	3,3857	270,8341	3,7517	9,3815	3,9161	1,2156
III	1086	0,03176	2,6876	916,3362	3,0078	59,0119	3,1516	11,0756

Fonte: (O autor).

A investigação espectroscópica Raman é utilizada para substanciar o resultado da análise da banda lateral do fônon. As bandas que aparecem no espectro Raman do vidro 25P75F em 725, 961 e 1026  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao alongamento simétrico das ligações Al-O-P/ P-O-P ( $Q^1$ ), ao alongamento assimétrico das ligações P-O do grupo ortofosfatos  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $Q^0$ ) e ao alongamento simétrico das ligações P-O do grupo pirofosfato  $\text{PO}_3^{2-}$  ( $Q^1$ ), respectivamente. Portanto, as PSB's estão de acordo com as bandas Raman apresentadas na Figura 40 e são correlacionadas na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 — Correlação da energia de fônon das PSB's com as frequências vibracionais.

PSB	Energia de fônon ( $\text{cm}^{-1}$ )	Frequência vibracional ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupos
I	782	725	$\nu(\text{Al-O-P}) / Q^1 \nu_s(\text{P-O-P})$
II	950	961	$Q^0 \nu_{as}(\text{PO}_4^{3-})$
III	1086	1026	$Q^1 \nu_s(\text{PO}_3^{2-})$

Fonte: (O autor).

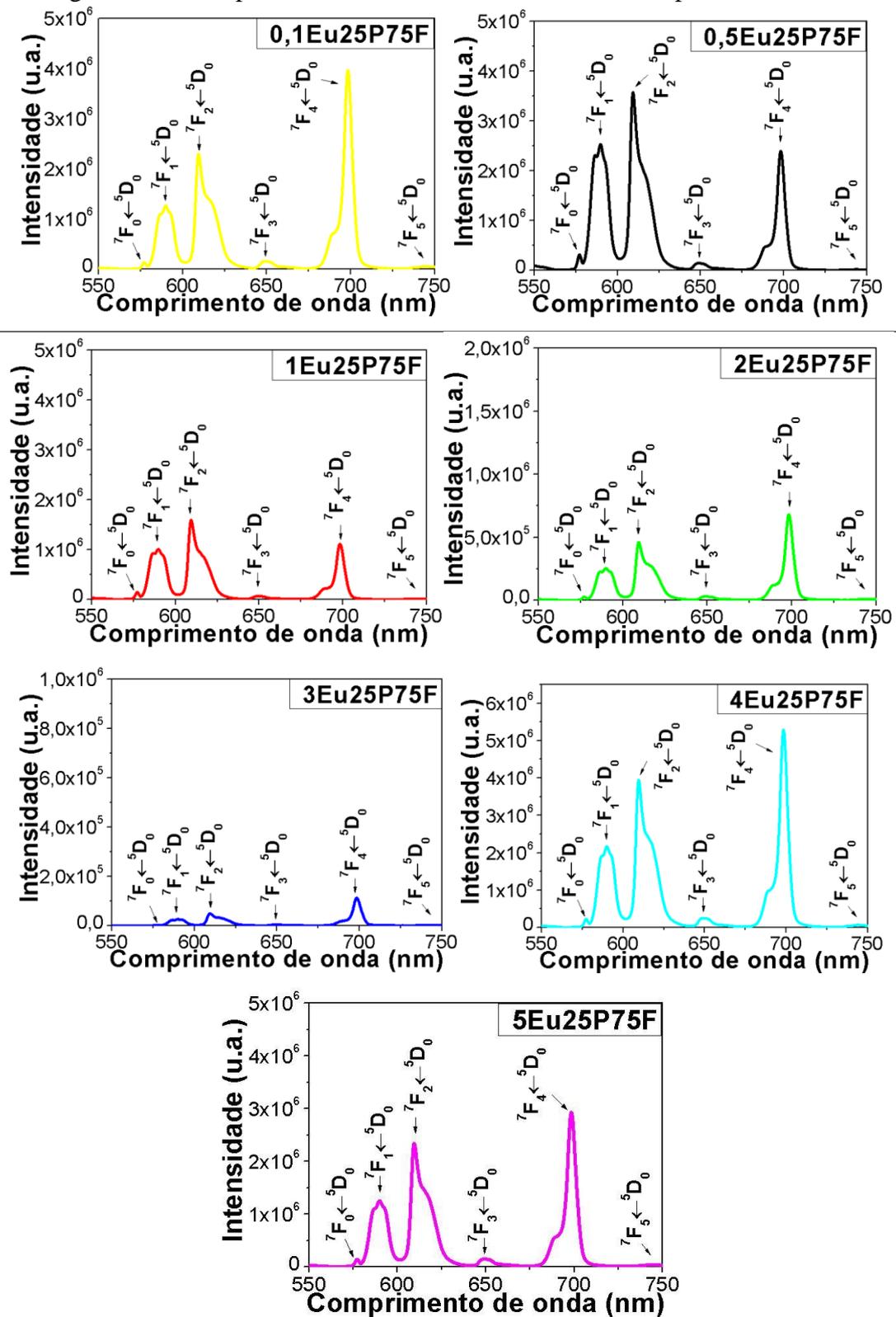
Os valores da força de acoplamento elétron fônon ( $g$ ) calculados para os picos observados no vidro 2Eu25P75F são esperados aumentar com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , portanto, indicando alterações por consequência da covalência da ligação Eu-O.

## 5.6 ANÁLISE DO ESPECTRO DE EMISSÃO

Na Figura 5.21 são apresentados os espectros de emissão dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$  e na Figura 5.22 o diagrama dos níveis de energia parcial do  $\text{Eu}^{3+}$  para uma excitação em 392 nm e as possíveis emissões que são observadas neste íon sob esta excitação, onde NR representa o decaimento não radiativo. As posições das bandas de emissões são identificadas e atribuídas as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J = 0-5$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

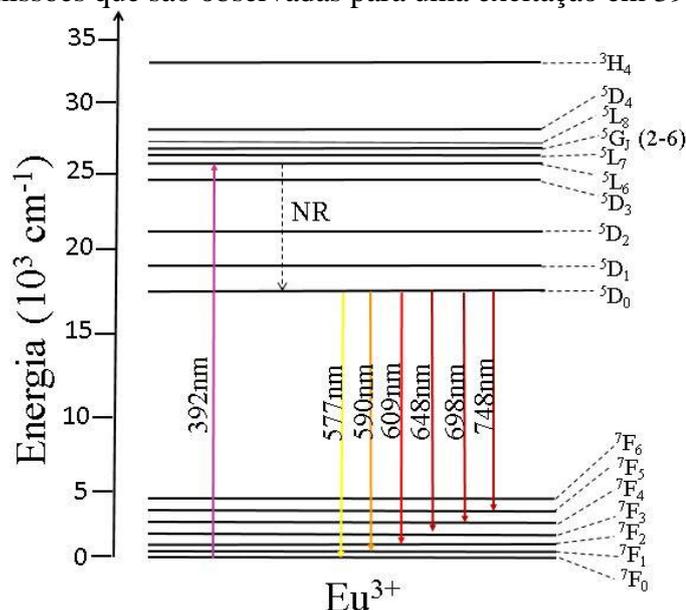
Os espectros de emissão para todas as concentrações de íons  $\text{Eu}^{3+}$  mostram os picos nas mesmas posições de energia, mas com intensidades diferentes devido à mudança na concentração do  $\text{Eu}^{3+}$ , os picos de luminescência se localizam em 577, 590, 609, 648, 698 e 745 nm no espectro de eletromagnético.

Figura 5.21 — Espectros de emissão dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Figura 5.22 — Diagrama de níveis de energia parcial do  $\text{Eu}^{3+}$  para emissão e as possíveis emissões que são observadas para uma excitação em 392 nm.



Fonte: (O autor).

Como pode ser visto na Figura 5.21, a intensidade de emissão diminui após o aumento da concentração de  $\text{EuF}_3$ , mas atinge a intensidade máxima na amostra de 4 peso%, e então, a intensidade começa a diminuir para concentrações mais altas de  $\text{EuF}_3$ , que pode ser atribuída ao efeito do *quenching* por concentração. Quando a concentração de íons terras raras aumenta, a distância íons-íons diminui, produzindo uma transferência de energia em cascata, diminuindo assim a intensidade de emissão (KONG et al., 2020).

A simetria local contendo íon lantanídeo pode ser vislumbrada através de uma observação do espectro de emissão, pois este tem associado à quantidade de transições a sua estrutura local. O íon európio trivalente é conhecido por ser uma sonda espectroscópica por excelência entre os lantanídeos, pois este apresenta o estado fundamental ( ${}^7F_0$ ) e o principal nível emissor ( ${}^5D_0$ ) não degenerados (BINNEMANS, 2015).

Além disso, por regras de seleção, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  deveria ser proibida, porque o momento angular total é nulo tanto do estado inicial ( ${}^5D_0$ ) quanto do estado final ( ${}^7F_0$ ). O número de linhas da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  indica o número de locais do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no material. A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  deve ser observada em qualquer simetria, pois esta é permitida pelo mecanismo de dipolo magnético. O número de linhas da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  indica a simetria local do íon. Assim, o número de picos desta transição é o ponto de

partida para a análise da simetria local em compostos contendo íons  $\text{Eu}^{3+}$  e as demais transições servem para refinar a atribuição de simetria (BINNEMANS, 2015).

Como pode ser visto na Tabela 2.5, as degenerescências dos níveis  ${}^7\text{F}_1$  e  ${}^7\text{F}_2$  sugerem que a simetria local dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser descrita por grupos de ponto de baixa simetria, como ortorrômbico, monoclínico ou triclínico.

## 5.7 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE JUDD-OFELT E DAS PROPRIEDADES RADIATIVAS

Os parâmetros de Judd-Ofelt (JO)  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  foram calculados para os vidros da série 25P75F através do método mencionado anteriormente e são apresentados na Tabela 5.8 com outros vidros relatados na literatura. O parâmetro  $\Omega_6$  não foi calculado porque a região espectral onde a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  é observada não foi considerada no espectro de emissão.

É observado uma ausência de tendência linear nos valores dos parâmetros JO com o acréscimo da concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ , o que difere dos outros vidros apresentados. Essa variação pode ter ocorrido pela perda ou incorporação não eficiente dos íons nos vidros. O parâmetro  $\Omega_2$  é sensível a estrutura e altos valores indica maior natureza covalente da ligação do  $\text{Eu}^{3+}$  com seus ligantes. Além disso, a razão de intensidade R, também conhecida como razão assimétrica, permite estimar a natureza covalente e a polarizabilidade do entorno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  por efeitos de curto alcance e distorção centrossimétrica do local do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Entre os vidros estudados, os maiores valores de  $\Omega_2$  e R são encontrados para o vidro 0,1Eu25P75F.

Tabela 5.8 — Índice de refração  $n$ , parâmetros de Judd-Ofelt ( $\Omega_\lambda \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ) e razão de intensidade de ( $R = {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) dos vidros dopados com  $\text{EuF}_3$ .

Vidro	$n$	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$R$	Referência
<b>0,1 Eu25P75F</b>	1,460	2,41	8,10	1,84	Presente trabalho
<b>0,5 Eu25P75F</b>	1,644	2,21	4,82	1,72	Presente trabalho
<b>1 Eu25P75F</b>	1,886	1,69	1,94	1,40	Presente trabalho
<b>2 Eu25P75F</b>	1,588	2,28	5,94	1,76	Presente trabalho
<b>3 Eu25P75F</b>	1,909	1,54	1,63	1,28	Presente trabalho
<b>4 Eu25P75F</b>	1,651	2,25	4,56	1,76	Presente trabalho
<b>5Eu25P75F</b>	1,645	2,33	4,53	1,82	Presente trabalho
<b>0,05EPbFB</b>	1,901	2,48	0,41	1,71	(ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013)
<b>0,1EPbFB</b>	1,915	2,51	0,51	1,74	(ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013)
<b>0,5EPbFB</b>	1,928	2,54	0,34	1,78	(ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013)
<b>1EPbFB</b>	1,937	2,55	0,36	1,79	(ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013)
<b>2EPbFB</b>	1,945	2,64	0,33	1,87	(ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013)
<b>3EPbFB</b>	1,951	2,96	0,42	2,10	(ARUNKUMAR; VENKATA KRISHNAIAH; MARIMUTHU, 2013)
<b>ZnAlBiB E1</b>	1,798	1,61	0,80	1,95	(SWAPNA et al., 2014)
<b>ZnAlBiB E2</b>	1,800	1,76	1,32	2,14	(SWAPNA et al., 2014)
<b>ZnAlBiB E3</b>	1,802	1,98	1,41	2,40	(SWAPNA et al., 2014)
<b>ZnAlBiB E4</b>	1,804	2,19	1,49	2,67	(SWAPNA et al., 2014)
<b>ZnAlBiB E5</b>	1,807	2,28	1,54	2,78	(SWAPNA et al., 2014)
<b>ZNBBE-1</b>	1,654	4,87	3,5	3,77	(HEGDE et al., 2017)
<b>ZNBBE-2</b>	1,671	4,98	3,69	3,86	(HEGDE et al., 2017)
<b>ZNBBE-3</b>	1,677	5,14	4,17	3,98	(HEGDE et al., 2017)
<b>ZNBBE-4</b>	1,680	5,41	4,54	4,19	(HEGDE et al., 2017)
<b>ZNBBE-5</b>	1,684	5,32	4,25	4,11	(HEGDE et al., 2017)
<b>SBNCEu01</b>	1,653	5,11	3,90	3,30	(RAJESH et al., 2020)
<b>SBNCEu05</b>	1,653	5,45	3,93	3,51	(RAJESH et al., 2020)
<b>SBNCEu10</b>	1,654	5,48	3,97	3,56	(RAJESH et al., 2020)
<b>SBNCEu15</b>	1,654	5,50	4,01	3,57	(RAJESH et al., 2020)
<b>SBNCEu20</b>	1,654	5,42	3,94	3,59	(RAJESH et al., 2020)

Fonte: (O autor).

As propriedades radiativas como a posição da banda de emissão ( $\lambda_p$ , nm), largura da banda efetiva ( $\Delta\lambda_{eff}$ , nm), probabilidade de transição radiativa ( $A$ ,  $s^{-1}$ ), seção transversal de emissão estimulada ( $\sigma_{\lambda_p} \times 10^{-22} cm^2$ ), taxas de ramificação experimental ( $\beta_{R(exp)}$ ) e calculado ( $\beta_{R(cal)}$ ), tempos de vida experimental ( $\tau_{exp}$ , ms) e calculado ( $\tau_{cal}$ , ms), eficiência quântica ( $\eta$ , %) correspondentes as transições de emissão do  $Eu^{3+}$  observadas nas amostras da série 25P75F foram calculados e apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 — Propriedades radiativas para os vidros 25P75F dopados com  $EuF_3$ .

Transições	Parâmetros	0,1Eu	0,5Eu	1Eu	2Eu	3Eu	4Eu	5Eu
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	$\lambda_p$ , nm	590	590	590	590	590	590	590
	$\Delta\lambda_{eff}$ , nm	10,87	11,06	11,37	10,93	11,23	11,04	11,00
	$A$ , $s^{-1}$	37,20	53,17	80,18	47,90	83,23	53,81	53,20
	$\sigma_{\lambda_p} \times 10^{-22} cm^2$	2,58	2,86	3,18	2,79	3,27	2,87	2,87
	$\beta_{R(exp)}$	0,17	0,21	0,31	0,19	0,33	0,22	0,21
	$\beta_{R(cal)}$	0,17	0,22	0,32	0,20	0,34	0,22	0,22
	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	$\lambda_p$ , nm	609	609	609	609	609	609
$\Delta\lambda_{eff}$ , nm		10,58	10,43	9,88	10,56	9,75	10,79	10,66
$A$ , $s^{-1}$		68,35	91,54	112,34	84,45	106,65	94,59	96,76
$\sigma_{\lambda_p} \times 10^{-22} cm^2$		5,53	5,92	5,83	5,79	5,35	5,87	6,13
$\beta_{R(exp)}$		0,31	0,37	0,43	0,35	0,43	0,38	0,39
$\beta_{R(cal)}$		0,32	0,38	0,44	0,36	0,44	0,39	0,40
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$		$\lambda_p$ , nm	698	698	698	698	698	698
	$\Delta\lambda_{eff}$ , nm	7,54	7,37	7,83	7,65	7,61	7,72	7,93
	$A$ , $s^{-1}$	109,77	95,43	61,28	104,87	53,81	91,46	89,67
	$\sigma_{\lambda_p} \times 10^{-22} cm^2$	21,55	15,07	6,93	17,11	6,11	13,69	13,17
	$\beta_{R(exp)}$	0,49	0,38	0,23	0,43	0,21	0,37	0,36
	$\beta_{R(cal)}$	0,51	0,40	0,24	0,44	0,22	0,38	0,37
	$\tau_{cal}$ (ms)		4,64	4,16	3,94	4,21	4,10	4,17
$\tau_{exp}$ (ms)		4,50	4,04	3,84	4,10	4,01	4,05	4,05
$\eta$ (%)		97	97	98	97	98	97	97

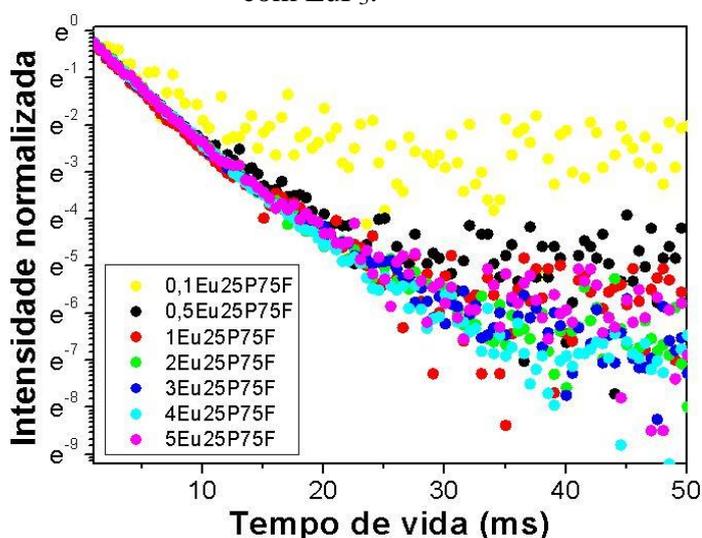
Fonte: (O autor).

O valor mais alto da probabilidade de transição radiativa ( $109,77 \text{ s}^{-1}$ ), seções transversais de emissão estimulada ( $21,55 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ ), taxas de ramificação experimental (0,49) e calculadas (0,51) da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  são a razão para que o vidro 0,1Eu25P75F seja um candidato potencial para laser com emissão no vermelho para aplicação em fotônica entre os vidros estudados.

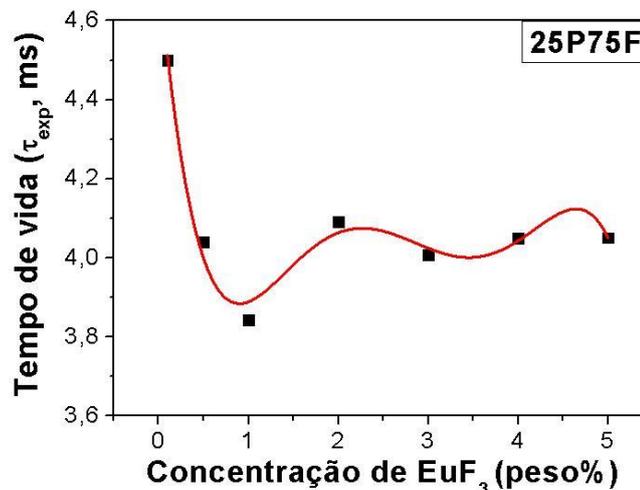
Devido à grande diferença de energia entre o nível emissor ( ${}^5\text{D}_0$ ) e o próximo nível mais baixo ( ${}^7\text{F}_6$ ) dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\Delta E = 12400 \text{ cm}^{-1}$  (KREIDT; KRUCK; SEITZ, 2018), a probabilidade da transição não radiativa do nível  ${}^5\text{D}_0$  é muito pequena e, portanto, o tempo de vida calculado ( $\tau_{\text{cal}}$ ) e o tempo de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ) quase coincidem um com a outro.

Como pode ser visto na Tabela 5.9, o tempo de vida do estado  ${}^5\text{D}_0$  nos vidros 25P75F sofre uma diminuição de 4,50 ms (0,1Eu) para 3,84 ms (1Eu) e então um ligeiro aumento para 4,10 ms (2Eu), e em seguida apresenta uma pequena variação de 4,01 ms (3Eu) até 4,05 ms (5Eu). Isso indica que a probabilidade de transferência de energia não radiativa entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  nos sistemas atuais é desprezível e é quase independente da concentração dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . O perfil de decaimento do estado excitado  ${}^5\text{D}_0$ , ver Figura 5.23, foi obtido por excitação das amostras com comprimento de onda de 392 nm e monitorando a emissão em 609 nm. A Figura 5.24 apresenta a variação do tempo de vida experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ) em função da concentração de  $\text{EuF}_3$ .

Figura 5.23 — Perfis de decaimento do estado excitado  ${}^5\text{D}_0$  dos vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .



Fonte: (O autor).

Figura 5.24 — Tempo de vida do estado  $^5D_0$  em função da concentração de  $\text{EuF}_3$ .

Fonte: (O autor).

As propriedades radiativas como ganho da largura da banda ( $\sigma_{\lambda_p} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ ) ( $\times 10^{-28} \text{ cm}^3$ ) e ganho óptico ( $\sigma_{\lambda_p} \times \tau_{\text{exp}}$ ) ( $\times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ ), referentes a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  dopado nos vidros 25P75F, também foram calculadas e apresentadas na Tabela 5.10, e comparadas com outros vidros relatados na literatura.

Tabela 5.10 — Comparação das propriedades radiativas dos vidros 25P75F com vidros da literatura dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  referente a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ .

Vidro	$\Delta\lambda_p$	$\sigma_{\lambda_p}$	$\sigma_{\lambda_p} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$	$\beta R$ (exp)	$\tau_{\text{exp}}$	$\sigma_{\lambda_p} \times \tau_{\text{exp}}$	Referência
<b>0,1Eu25P75F</b>	10,58	5,53	5,85	0,31	4,50	24,88	Presente trabalho
<b>0,5Eu25P75F</b>	10,43	5,92	6,17	0,37	4,04	23,92	Presente trabalho
<b>1Eu25P75F</b>	9,88	5,83	5,76	0,43	3,84	22,39	Presente trabalho
<b>2Eu25P75F</b>	10,56	5,79	6,11	0,35	4,10	23,74	Presente trabalho
<b>3Eu25P75F</b>	9,75	5,35	5,22	0,43	4,01	21,45	Presente trabalho
<b>4Eu25P75F</b>	10,79	5,87	6,33	0,38	4,05	23,77	Presente trabalho
<b>5Eu25P75F</b>	10,66	6,13	6,53	0,39	4,05	24,83	Presente trabalho
<b>LiPbAlB E</b>	11,48	4,13	4,74	0,60	2,08	8,59	(DEOPA et al., 2018)
<b>ZNBBe-5</b>	13,20	0,94	1,51	0,61	1,82	1,72	(HEGDE et al., 2017)
<b>SBNCEu15</b>	14,20	11,10	15,76	0,58	2,25	24,93	(RAJESH et al., 2020)
<b>2EuZSLBP</b>	3,89	20,12	7,83	0,74	1,90	38,23	(PRIYANKA et al., 2020)

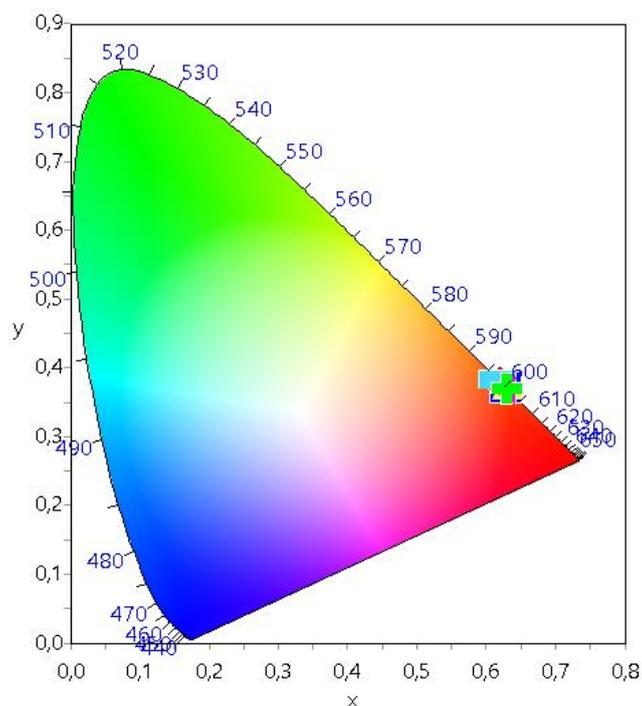
Fonte: (O autor).

O ganho óptico da largura de banda ( $\sigma_{\lambda p} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$ ) e o ganho óptico ( $\sigma_{\lambda p} \times \tau_{\text{exp}}$ ) são os parâmetros importantes para desenvolver os dispositivos ópticos e os valores encontrados de  $6,53 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$  e  $24,83 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$  para o vidro 5Eu25P75F, respectivamente, são os maiores valores obtidos para a série de vidros estudados, e são valores intermediários aos obtidos em outros vidros presentes na Tabela 5.10. Uma vez que o vidro 5Eu25P75F exibe parâmetros de laser elevados ( $\sigma_{\lambda p}$ ,  $\beta_{R(\text{exp})}$ ,  $\Delta\lambda_{\text{eff}}$ ,  $\sigma_{\lambda p} \times \Delta\lambda_{\text{eff}}$  e  $\sigma_{\lambda p} \times \tau_{\text{exp}}$ ), ele é um candidato promissor para o desenvolvimento de lasers emissores no vermelho, bem como dispositivos de exibição, como telas de televisão e monitores de computador.

## 5.8 DETERMINAÇÃO DAS COORDENADAS CIE 1931

As coordenadas de cromaticidade da Comissão Internacional de Iluminação (CIE) 1931 para os vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$  foram determinadas a partir dos espectros de emissão e são apresentados na Figura 5.25. Os valores (x, y) e CCT dos vidros 25P75F dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  são apresentados na Tabela 5.11.

Figura 5.25 — Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os vidros 25P75F.



Fonte: (O autor).

Tabela 5.11 — As coordenadas (x, y) do diagrama de cromaticidade CIE 1931, Temperatura de cor correlacionada (CCT, K) dos vidros fluorofosfatos 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$ .

Vidros	Símbolos	x	y	CCT (K)
<b>0,1Eu25P75F</b>		0,6311	0,3685	1180
<b>0,5Eu25P75F</b>		0,6287	0,3709	1200
<b>1Eu25P75F</b>		0,6211	0,3785	1264
<b>2Eu25P75F</b>		0,6302	0,3694	1187
<b>3Eu25P75F</b>		0,6182	0,3814	1290
<b>4Eu25P75F</b>		0,6301	0,3695	1188
<b>5Eu25P75F</b>		0,6306	0,369	1184

Fonte: (O autor).

Os vidros 25P75F dopados com  $\text{EuF}_3$  apresentam coordenadas de cor próximas do valor padrão do *National Television Standard Committee* (NTSC) para fósforo vermelho ( $x = 0,670$ ,  $y = 0,330$ ) e do fósforo vermelho comercial ( $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$  ( $x = 0,647$ ,  $y = 0,343$ )) (RAJESH et al., 2020). Os resultados indicam, portanto, que estes vidros podem atuar como um candidato promissor para emissores de luz vermelha (exemplos: WLEDs e dispositivos de exibição, como telas de televisão) sob excitação UV.

## 6 CONCLUSÕES

As composições 25P75F e 75P25F dos vidros fluorofosfatos foram estudadas através de técnicas de caracterização estruturais e espectroscópicas para investigar suas propriedades. Utilizou-se a técnica de difração de raios X para verificar a formação vítrea das amostras.

Os resultados de espalhamento Raman sugerem a presença da ligação P-F na amostra não dopada 25P75F, atribuindo o modo vibracional de estiramento centrado em  $861\text{cm}^{-1}$  a ligação, enquanto na amostra 75P25F a ligação não foi observada. A absorção no infravermelho, através da técnica de FTIR, serviu para identificar a janela de transmissão do vidro 75P25F. O corte na transmissão no infravermelho foi iniciado em torno de  $2500\text{cm}^{-1}$  devido aos modos vibracionais atribuídas as ligações P-O dos grupos fosfatos e em seguida complementado em torno de  $1480\text{cm}^{-1}$  devido as ligações com o flúor.

A espectroscopia de absorção UV-Vis apresentou como resultado o fato de que aparentemente a adição de  $\text{Eu}^{3+}$  não foi eficiente ou que ocorreu a perda do íon dopante pelas amostras. Monitorando a transição mais intensa do espectro de absorção  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ , observou-se que sua intensidade não apresentou uma tendência linear crescente com o incremento de  $\text{EuF}_3$ , pelo contrário, ao alcançar sua maior intensidade nas amostras com 2 e 1 peso% de  $\text{EuF}_3$ , os vidros 25P75F e 75P25F, respectivamente, tiveram suas intensidades diminuídas. Os valores de *gap* óptico indireto e direto para os vidros 25P75F apresentaram um acréscimo com aumento da concentração de  $\text{EuF}_3$ , o que pode ser devido a uma diminuição de oxigênios sem ponte, o que diminui os centros doadores que por consequência leva ao aumento dos valores de *gap* dos vidros. A energia de Urbach para os vidros 25P75F apresentam uma pequena variação com uma tendência de aumento com adição de  $\text{EuF}_3$ . Para os vidros 75P25F os valores de *gap* óptico indireto aumentam com adição de  $\text{EuF}_3$ , enquanto os valores de *gap* direto apresentam oscilação sem uma tendência clara de aumento ou diminuição, e a energia de Urbach diminui, sendo causada provavelmente pela redução da desordem ou defeitos dos vidros.

Através da análise da banda lateral de fônon do vidro 2Eu25P75F foram encontrados valores de energia de fônon compatíveis como modos vibracionais apresentados no espalhamento Raman. O parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt ( $\Omega_2$ ),

calculado a partir do espectro de emissão dos vidros 25P75F, sugere uma natureza covalente da ligação do  $\text{Eu}^{3+}$  e seus ligantes, assim como um ambiente local assimétrico em torno dos íons metálicos, o que foi confirmado com os valores da razão de intensidade (R). Quando comparados com outros vidros os 25P75F apresentaram valores de  $\Omega_2$  menores que os vidros fluoroborato (EPbFB), vidros borato (ZNBB) e vidros fluoroborosilicato (SBNCEu) e valores semelhantes aos vidros borato (ZnAlBiB). A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$  do vidro 0,1Eu25P75F apresenta, entre todas as transições de todos os vidros 25P75F, os melhores resultados com relação as propriedades radiativas como, seções transversais de emissão estimulada ( $21,55 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$ ), e taxas de ramificação experimental (0,49) e calculadas (0,51), tornando-o um candidato potencial para laser com emissão no vermelho. Além disso, os vidros 25P75F apresentam elevada eficiência quântica. Por fim, as coordenadas de cromaticidade sugerem uma possível aplicação dos vidros 25P75F como emissores de luz vermelha, podendo ser aplicados em dispositivos de exibição e em diodos emissores de luz branca (WLEDs).

## REFERÊNCIAS

ADAM, Jean-Luc. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 107, n. 2, p. 265–270, 2001. ISSN: 00221139. DOI: 10.1016/S0022-1139(00)00368-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022113900003687>. Acesso em: 30 jul. 2020.

AMI HAZLIN, M. *et al.* Optical properties of zinc borotellurite glass doped with trivalent dysprosium ion. **Physica B: Condensed Matter**, v. 510, p. 38–42, 2017. ISSN: 09214526. DOI: 10.1016/j.physb.2017.01.012.

ARTIZZU, Flavia. **Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Quinolinol Ligands** : Structure / Properties Relationship Near-Infrared Luminescent Lanthanide Complexes of Quinolinol Ligands : Structure / Properties Relationship. 2008. 210p . Tese (PhD em Química) – Università degli Studi di Cagliari, Itália.

ARUNKUMAR, S.; VENKATA KRISHNAIAH, K.; MARIMUTHU, K. Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing  $\text{Eu}^{3+}$  ions. **Physica B: Condensed Matter**, v. 416, p. 88–100, 2013. ISSN: 09214526. DOI: 10.1016/j.physb.2013.02.022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921452613000987>. Acesso em: 04 ago. 2020.

ASKELAND, Donald R.; FULAY., Pradeep P.; WRIGHT, Wendelin J. **The Science and Engineering of Materials**. 6th. ed., Cengage Learning, 2010. ISSN: 0021-1583. ISBN: 978-0495296027. Disponível em: <http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isijinternational1966/26.93?from=CrossRef>. Acesso em: 23 mai. 2021.

ATVARS, Teresa D. Z.; MARTELLI, Cláudia. Espectroscopia de luminescência. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–9, 2018. ISSN: 2595-7430. DOI: 10.20396/chemkeys.v0i2.9613. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9613>. Acesso em: 15 fev. 2021.

BABU, P. *et al.* Local field dependent fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in a fluorometaphosphate laser glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 10, p. 2139–2147, 2011. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.033.

BABU, S. *et al.* Optical absorption and photoluminescence studies of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped phosphate and fluorophosphate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 1, p. 109–120, 2007. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.05.010. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022231306004947>. Acesso em: 28 abr. 2021.

BALAKRISHNAIAH, R. *et al.* Characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped fluorophosphate glasses for red emission. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 13–15, p. 1397–1401, 2007. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.063. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309307001196>. Acesso em: 13 nov.2020.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, 2019. ISSN: 16749871. DOI: 10.1016/j.gsf.2018.12.005.

BINNEMANS, K.; GÖRLLER-WALRAND, C. On the color of the trivalent lanthanide ions. **Chemical Physics Letters**, v. 235, n. 3–4, p. 163–174, 1995. ISSN: 00092614. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00126-O. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/000926149500126O>. Acesso em: 14 jun. 2020.

BINNEMANS, K. *et al.* Spectroscopic properties of trivalent lanthanide ions in fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 238, n. 1–2, p. 11–29, 1998. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00540-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309398005407>. Acesso em: 04 jan. 2020.

BINNEMANS, Koen. A comparative spectroscopic study of Eu<sup>3+</sup> in crystalline host matrices. **Bulletin des societés chimiques belges**, v. 105, n. 12, p. 793–798, 1996.

BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015. ISSN: 00108545. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>. Acesso em: 20 mar. 2020.

BLANZAT, B. *et al.* Transition Probabilities of Europium(III) in Zirconium Fluoride Glasses, Phosphate Glass, and Pentaphosphate and Beryllium Crystals. **J. Solid State Chem.**, v. 32, p. 185–192, 1980.

BOETTI, Nadia. *et al.* Highly Doped Phosphate Glass Fibers for Compact Lasers and Amplifiers: A Review. **Applied Sciences**, v. 7, n. 12, p. 1295, 2017. ISSN: 2076-3417. DOI: 10.3390/app7121295. Disponível em: <http://www.mdpi.com/2076-3417/7/12/1295>. Acesso em: 13 jul. 2020.

BOSCO, Giacomo B. F.; TESSLER, Leandro R. Crystal field parameters of the C<sub>2</sub> site in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Optical Materials: X**, v. 2, 2019. ISSN: 25901478. DOI: 10.1016/j.omx.2019.100028.

BROW, Richard K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263–264, p. 1–28, 2000. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00620-1. Disponível em: [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol). Acesso em: 12 jul. 2020.

BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Photophysics of Lanthanoid Coordination Compounds. *In: Comprehensive Inorganic Chemistry II*. Elsevier, 2013. p. 339–398. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00803-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080977744008032>.. Acesso em: 21 dez. 2020.

BÜNZLI, Jean-Claude G.; CHAUVIN, Anne-Sophie. Lanthanides in Solar Energy Conversion. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, 2014. v. 44p. 169–281. ISSN: 01681273. ISBN: 9780444627117. DOI: 10.1016/B978-0-444-62711-7.00261-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444627117002619>. Acesso em: 21 dez. 2020.

BÜNZLI, Jean-Claude G.; ELISEEVA, Svetlana V. Basics of Lanthanide Photophysics. *In: Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 1–45. DOI: 10.1007/4243\_2010\_3. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/4243\\_2010\\_3](http://link.springer.com/10.1007/4243_2010_3). Acesso em: 06 jan. 2021.

BÜNZLI, Jean Claude G. The europium(III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry. *Inorganica Chimica Acta*, v. 139, n. 1–2, p. 219–222, 1987. ISSN: 00201693. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)84084-0.

BÜNZLI, Jean Claude G. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v. 50, p. 141–176, 2016. ISSN: 01681273. DOI: 10.1016/bs.hpcpre.2016.08.003.

CADET, Frédéric; GARRIGUES, Salvador; DE LA GUARDIA, Miguel. Quantitative Analysis, Infrared. *In: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p. 1–38. DOI: 10.1002/9780470027318.a5610.pub2. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a5610.pub2>. Acesso em: 02 out. 2020.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. 1. ed., São Paulo: Artliber Editora, 2004. ISBN: 978-8588098190.

CARNALL, W. T.; FIELDS, P. R.; RAJNAK, K. Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV.  $\text{Eu}^{3+}$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 49, n. 10, p. 4450–4455, 1968. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1669896. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1669896>. Acesso em: 14 jun. 2021.

CARNALL, W. T. *et al.* A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$ . *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.455853. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.455853>. Acesso em: 23 set.2020.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials**. New York, NY: Springer New York, 2007. ISBN: 978-0-387-46270-7. DOI: 10.1007/978-0-387-46271-4. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46271-4>. Acesso em: 14 out. 2020.

CARTER, C. Barry; NORTON, M. Grant. **Ceramic Materials**. New York, NY: Springer New York, 2013. ISSN: 1098-6596. ISBN: 978-1-4614-3522-8. DOI: 10.1007/978-1-4614-3523-5. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-3523-5>. Acesso em: 14 out. 2020.

CHEN, X. Y.; LIU, G. K. The standard and anomalous crystal-field spectra of  $\text{Eu}^{3+}$ . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 2, p. 419–428, 2005. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.09.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022459604004967>. Acesso em: 12 ago. 2020.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 4, n. 3, p. 29–38, 2009. ISSN: 1809-8797. Disponível em: [www.dema.ufcg.edu.br/revista](http://www.dema.ufcg.edu.br/revista). Acesso em: 03 nov. 2020.

DE OLIVEIRA, Marcos. *et al.* Structure-property relations in fluorophosphate glasses: An integrated spectroscopic strategy. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 5, p. 2968–2986, 2017. ISSN: 19327455. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11405.

DEJNEKA, M.; SNITZER, E.; RIMAN, R. E. Blue, green and red fluorescence and energy transfer of  $\text{Eu}^{3+}$  in fluoride glasses. **Journal of Luminescence**, v. 65, n. 5, p. 227–245, 1995. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/0022-2313(95)00073-9.

DEOPA, Nisha. *et al.* Spectral studies of  $\text{Eu}^{3+}$  doped lithium lead alumino borate glasses for visible photonic applications. **Optics and Laser Technology**, v. 108, p. 434–440, 2018. ISSN: 00303992. DOI: 10.1016/j.optlastec.2018.07.010.

DEVA PRASAD RAJU, B.; MADHUKAR REDDY, C. Structural and optical investigations of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in lead containing alkali fluoroborate glasses. **Optical Materials**, v. 34, n. 8, p. 1251–1260, 2012. ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2012.01.027. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092534671200033X>. Acesso em: 19 ago. 2020.

DONALD L. PAVIA. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. Tradução da 5ª edição norte-americana. [s.l.] : Cengage Learning, 2016. ISBN: 9788522123391.

DOUSTI, M. Reza. *et al.* Structural and optical study of samarium doped lead zinc phosphate glasses. **Optics Communications**, v. 300, p. 204–209, 2013. ISSN: 00304018. DOI: 10.1016/j.optcom.2013.02.043.

DOUSTI, M. Reza; POIRIER, Gael Yves; DE CAMARGO, Andrea Simone Stucchi. Structural and spectroscopic characteristics of Eu<sup>3+</sup>-doped tungsten phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 45, p. 185–190, 2015. ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.03.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2015.03.033>. Acesso em: 06 abr. 2020.

DUFOUR, Éric. Principles of Infrared Spectroscopy. *In: Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control*. First ed. Academic Press/Elsevier, 2009. p. 3–27. ISBN: 9780123741363.

DUTRA, José Diogo de Lisboa. **Desenvolvimento e Aplicação do Pacote Computacional LUMPAC**. 2017. 307p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife.

DWIVEDI, A.; JOSHI, C.; RAI, S. B. Effect of heat treatment on structural, thermal and optical properties of Eu<sup>3+</sup> doped tellurite glass: Formation of glass-ceramic and ceramics. **Optical Materials**, v. 45, p. 202–208, 2015. ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.03.038.

EBENDORFF-HEIDPRIEM, H. FLUORIDE PHOSPHATE AND PHOSPHATE GLASSES FOR PHOTONICS. **Phosphorus Research Bulletin**, v. 13, p. 11–20, 2002. ISSN: 0918-4783. DOI: 10.3363/prb1992.13.0\_11. Disponível em: [https://www.jstage.jst.go.jp/article/prb1992/13/0/13\\_11/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/prb1992/13/0/13_11/_article). Acesso em: 20 mai. 2020.

EBENDORFF-HEIDPRIEM, H.; SEEBER, W.; EHRT, D. Dehydration of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 163, n. 1, p. 74–80, 1993. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(93)90647-G. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002230939390647G>. Acesso em: 12 set. 2020.

EHRT, Doris. REVIEW: Phosphate and fluoride phosphate optical glasses — properties, structure and applications. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 56, n. 6, p. 217–234, 2015. ISSN: 17533562. DOI: 10.13036/17533562.56.6.217. Disponível em: <http://www.ingentaconnect.com/content/sgt/ejgst/2015/00000056/00000006/art00001>. Acesso em: 02 nov. 2020.

FERHI, M.; BOUZIDI, C. *et al.* Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup> doped KLa(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. **Journal of Luminescence**, v. 157, p. 21–27, 2015. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.08.017.

FURMANN, B. *et al.* Landé g factors of the electronic levels of the europium atom. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, p. 107258, 2020. ISSN: 00224073. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2020.107258.

GALLEANI, Gustavo. *et al.* Rare-earth doped fluoride phosphate glasses: structural foundations of their luminescence properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 32, p. 21612–21624, 2017. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/C7CP03927A. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CP03927A>. Acesso em: 13 jan 2021.

GAN, Fuxi; HUANG, Guosong; CHEN, Shizheng. Vibrational spectra of multicomponent inorganic glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 52, n. 1–3, p. 203–210, 1982. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(82)90295-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309382902952>. Acesso em: 25 jan. 2021.

GANAI, Mohsin; ZULFEQUAR, Mohammad. Study of Morphological, Electrical and Optical behaviour of Amorphous Chalcogenide Semiconductor. *In: Advances in Condensed-Matter and Materials Physics - Rudimentary Research to Topical Technology*. IntechOpen, 2020. DOI: 10.5772/intechopen.90512. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-condensed-matter-and-materials-physics-rudimentary-research-to-topical-technology/study-of-morphological-electrical-and-optical-behaviour-of-amorphous-chalcogenide-semiconductor>. Acesso em: 12 jun. 2021.

GANSER, Dimitri. *et al.* Pulsed laser deposition of fluoride glass thin films. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 954–959, 2010. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.07.100. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.100>. Acesso em: 15 abr. 2021.

GARCIA, Denis; FAUCHER, Michèle. Crystal field in non-metallic (rare earth) compounds. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science B.V., 1995. v. 21p. 263–304. ISSN: 01681273. DOI: 10.1016/S0168-1273(05)80113-8.

GAUGLITZ, Günter; VO-DINH, Tuan. **Handbook of Spectroscopy**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. ISBN: 3-527-29782-0.

GÖRLLER-WALRAND, Christiane; BINNEMANS, Koen. RATIONALIZATION OF CRYSTAL-FIELD PARAMETRIZATION. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science B.V., 1996. v. 23p. 121–283. ISSN: 01681273. DOI: 10.1016/S0168-1273(96)23006-5.

GÖRLLER-WALRAND, Christiane; BINNEMANS, Koen. Spectral intensities of f-f transitions. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier Science B.V., 1998. v. 25p. 101–264. DOI: 10.1016/S0168-1273(98)25006-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168127398250069>. Acesso em: 15 mai. 2020.

GUPTA, Prabhat K. Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 195, n. 1–2, p. 158–164, 1996. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00502-1.

HEGDE, Vinod. *et al.* Red light emission from europium doped zinc sodium bismuth borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 527, p. 35–43, 2017. ISSN: 09214526. DOI: 10.1016/j.physb.2017.09.113.

HORIBA SCIENTIFIC. **2 in 1 Fluorescence and Absorbance Spectrometer: How does it work?** 2019. Disponível em: [https://www.horiba.com/en\\_en/products/detail/action/show/Product/duetta-1621/](https://www.horiba.com/en_en/products/detail/action/show/Product/duetta-1621/). Acesso em: 10 dez. 2020.

HUANG, Xiaoyong. *et al.* Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 42, n. 1, p. 173–201, 2013. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/C2CS35288E. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C2CS35288E>. Acesso em: 07 jun. 2020.

JAMES, C.; ROBINSON, J. E. Europium. **Journal of the American Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 1363–1365, 1911. ISSN: 15205126. DOI: 10.1021/ja02221a011.

JHA, Kaushal; JAYASIMHADRI, M. Effective sensitization of  $\text{Eu}^{3+}$  and energy transfer in  $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped ZPBT glasses for CuPc based solar cell and w-LED applications. **Journal of Luminescence**, v. 194, n. July 2017, p. 102–107, 2018. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.049>. Acesso em: 27 set. 2020.

JR, WILLIAM D. CALLISTER. **Ciência e Engenharia de materiais: Uma Introdução**. 5th. ed., LTC, 1999. ISSN: 01040898.

JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, 1962. ISSN: 0031899X. DOI: 10.1103/PhysRev.127.750.

KALPANA, T. *et al.* Influence of  $\text{Al}^{3+}$  ions on luminescence efficiency of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in barium boro-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 419, p. 75–81, 2015. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.03.033. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309315001386>. Acesso em: 23 fev. 2021.

KARMAKAR, B.; KUNDU, P.; DWIVEDI, R. N. IR spectra and their application for evaluating physical properties of fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 2001. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(01)00721-9.

KARMAKAR, Basudeb. Functional chalcogenide glasses and glass-ceramics. *In: Functional Glasses and Glass-Ceramics*. Elsevier, 2017 a. p. 319–343. DOI: 10.1016/b978-0-12-805056-9.00010-6.

KARMAKAR, Basudeb. Functional halide glasses and glass-ceramics. *In: Functional Glasses and Glass-Ceramics*. Elsevier, 2017 b. p. 345–364. DOI: 10.1016/b978-0-12-805056-9.00011-8.

KARMAKAR, Basudeb. Glasses and glass-ceramics for biomedical applications. *In: Functional Glasses and Glass-Ceramics*. Elsevier, 2017 c. p. 253–280. DOI: 10.1016/b978-0-12-805056-9.00007-6.

KARMAKAR, Basudeb; KUNDU, Paritosh; DWIVEDI, Ravindra Nath. UV transparency and structure of fluorophosphate glasses. *Materials Letters*, v. 57, p. 953–958, 2002. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00903-5.

KASAP, Safa; CAPPER, Peter. **Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials**. Cham: Springer International Publishing, 2017. ISBN: 978-3-319-48931-5. DOI: 10.1007/978-3-319-48933-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-48933-9>. Acesso em: 30 out. 2020.

KAUFMANN, ELTON N. **Characterization of Materials**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2003. ISBN: 047126882-8. Disponível em: [www.mrw.interscience.wiley.com/com](http://www.mrw.interscience.wiley.com/com). Acesso em: 13 fev. 2020.

KONG, Huilin. *et al.* Structures and luminescence properties of  $y$  at.%  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}(\text{Ta}_{1-x}\text{P}_x)\text{O}_4$  phosphors. *Journal of Luminescence*, v. 217, n. April 2019, p. 116823, 2020. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116823. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116823>. Acesso em: 12 jan. 2021.

KRANJČEC, M.; STUDENYAK, I. P.; KURIK, M. V. On the Urbach rule in non-crystalline solids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, n. 1, p. 54–57, 2009. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.051.

KREIDT, Elisabeth; KRUCK, Christian; SEITZ, Michael. Nonradiative Deactivation of Lanthanoid Luminescence by Multiphonon Relaxation in Molecular Complexes. *In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1. ed. Elsevier B.V., 2018. v. 53p. 35–79. ISSN: 01681273. ISBN: 9780444641571. DOI: 10.1016/bs.hpcpre.2018.04.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.hpcpre.2018.04.001>. Acesso em: 21mar. 2021.

KRISHNAMACHARYULU, N. *et al.* Investigation on silver doped  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$  bioglass system for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 734, p. 318–328, 2018. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.271.

KUMAR, K. Upendra. *et al.* Optical and fluorescence spectroscopy of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{O} - \text{KF} - \text{MO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ ) glasses. *Optics Communications*, v. 284, n. 12, p. 2909–2914, 2011. ISSN: 00304018. DOI: 10.1016/j.optcom.2011.02.033. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030401811002008>. Acesso em: 17 set. 2020.

KURKJIAN, C. Mechanical properties of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263–264, p. 207–212, 2000. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00637-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309399006377>. Acesso em: 29 out. 2020.

LADD, Mark; PALMER, Rex. **Structure Determination by X-ray Crystallography**. 5. ed., Boston, MA: Springer US, 2013. ISSN: 0010-7514. ISBN: 978-1-4614-3956-1. DOI: 10.1007/978-1-4614-3954-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-3954-7>. Acesso em: 10ago. 2020.

LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Boston, MA: Springer US, 2006. ISSN: 10111344. ISBN: 978-0-387-31278-1. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46312-4>.. Acesso em: 04 jul. 2020.

LANCASTER, David G. *et al.* Efficient 29  $\mu\text{m}$  fluorozirconate glass waveguide chip laser. **Optics Letters**, v. 38, n. 14, p. 2588, 2013. ISSN: 0146-9592. DOI: 10.1364/OL.38.002588. Disponível em: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-38-14-2588> Acesso em: 23 out. 2020.

LARKIN, Peter. Basic Principles. *In: Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011 a. p. 7–25. ISBN: 978-0-12-386984-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10002-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123869845100023>. Acesso em: 08 jan. 2021.

LARKIN, Peter. Environmental Dependence of Vibrational Spectra. *In: Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011 b. p. 55–62. ISBN: 978-0-12-386984-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10004-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123869845100047>. Acesso em: 08 jan. 2021.

LARKIN, Peter. Introduction. *In: Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011 c. p. 1–5. ISBN: 978-0-12-386984-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10001-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123869845100011>. Acesso em: 08 jan. 2021.

LARKIN, Peter. Instrumentation and Sampling Methods. *In: Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011 d. p. 27–54. ISBN: 978-0-12-386984-5. DOI: 10.1016/B978-0-12-386984-5.10003-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123869845100035>. Acesso em: 06 jan. 2021.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Editora Edgard Blucher, 1999.

LENG, Yang. **Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008. ISBN: 978-0-470-82298-2.

LINGANNA, K. *et al.* Implementation of fluorophosphate laser glass for short length active fiber at 1.5  $\mu\text{m}$ . **Optics & Laser Technology**, v. 127, p. 106189, 2020. ISSN: 00303992. DOI: 10.1016/j.optlastec.2020.106189. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030399219316007>. Acesso em: 11 fev. 2021.

LINGANNA, K.; JAYASANKAR, C. K. Optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in phosphate glasses. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 788–797, 2012. ISSN: 13861425. DOI: 10.1016/j.saa.2012.07.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.031>. Acesso em: 19 abr. 2020.

LUCAS, J.; ZHANG, X. H. The tellurium halide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 125, n. 1–2, p. 1–16, 1990. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90317-F. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002230939090317F>. Acesso em: 18 mar. 2021.

LUCAS, Jacques. Review: Fluoride glasses. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 1, p. 1–13, 1989. ISSN: 15734803.

LUCAS, Jacques; LUCAS, Pierre; LE MERCIER, Thierry; ROLLAT, Alain; DAVENPORT, William. Overview. *In*: **Rare Earths**. Elsevier, 2015 a. p. 1–14. DOI: 10.1016/B978-0-444-62735-3.00001-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444627353000012>. Acesso em: 20 mar. 2021.

LUCAS, Jacques; LUCAS, Pierre; LE MERCIER, Thierry; ROLLAT, Alain; DAVENPORT, William. Rare Earth Electronic Structures and Trends in Properties. *In*: **Rare Earths**. Elsevier, 2015 b. p. 123–139. DOI: 10.1016/b978-0-444-62735-3.00008-5.

LUCAS, Jacques; SMEKTALA, Frederic; ADAM, Jean Luc. Fluorine in optics. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 114, n. 2, p. 113–118, 2002. ISSN: 00221139. DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00016-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022113902000167>. Acesso em: 26 mai. 2021.

LUO, Wenqin. *et al.* Determination of Judd–Ofelt intensity parameters from the excitation spectra for rare-earth doped luminescent materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 13, p. 3276, 2010. ISSN: 1463-9076. DOI: 10.1039/b921581f. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b921581f>. Acesso em: 21 abr. 2020.

LUO, Yanhua. *et al.* Toward optical fibre fabrication using 3D printing technology. **Optical Fiber Technology**, v. 58, 2020. ISSN: 10685200. DOI: 10.1016/j.yofte.2020.102299.

MAHESHVARAN, K.; MARIMUTHU, K. Concentration dependent Eu<sup>3+</sup> doped borotellurite glasses - Structural and optical investigations. **Journal of Luminescence**, v. 132, n. 9, p. 2259–2267, 2012. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.04.022.

MAITY, Ashoke. *et al.* Spectroscopic investigation on Europium (Eu<sup>3+</sup>) doped strontium zinc lead phosphate glasses with varied ZnO and PbO compositions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 550, 2020. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120322.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 23, p. 6814–6817, 2018. ISSN: 1948-7185. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>. Acesso em: 18 mar. 2021.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005. ISSN: 01004042. DOI: 10.1590/S0100-40422005000100020.

MAURO, John C.; ZANOTTO, Edgar D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, Cambridge, v. 5, n. 3, p. 313–327, 2014. ISSN: 20411286. DOI: 10.1111/ijag.12087. Disponível em: [https://www.cambridge.org/core/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book\\_part](https://www.cambridge.org/core/product/identifier/CBO9781107415324A009/type/book_part). Acesso em 19 nov. 2020.

MIGUEZ-PACHECO, V. *et al.* Development and characterization of niobium-releasing silicate bioactive glasses for tissue engineering applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 3, p. 871–876, 2018. ISSN: 09552219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.028. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221917305149>. Acesso em: 15 jan. 2021.

MOHAMED, M. A. *et al.* Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. *In: Membrane Characterization*. Elsevier, 2017. p. 3–29. ISBN: 9780444637918. DOI: 10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444637765000012>. Acesso em: 09 mai. 2021.

MOLLON, J. D. The Origins of Modern Color Science. *In: The Science of Color*. Second Edi ed. Elsevier, 2003. p. 1–39. ISBN: 9780444512512. DOI: 10.1016/B978-044451251-2/50002-7.

MÖNCKE, D. *et al.* Structure and properties of mixed phosphate and fluoride glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 46, n. 2, p. 67–71, 2005. ISSN: 00319090.

MÖNCKE, Doris *et al.* NaPO<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub> glasses: Fluorine evaporation during melting and the resulting variations in structure and properties. **Journal of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 53, n. 6, p. 1047–1060, 2018. ISSN: 13147978.

MÖNCKE, Doris; ECKERT, Hellmut. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids: X**, v. 3, n. May, p. 100026, 2019. ISSN: 25901591. DOI: 10.1016/j.nocx.2019.100026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>. Acesso em: 20 jul. 2020.

MÖNCKE, Doris. *et al.* Comparative spectroscopic investigation of different types of fluoride phosphate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B**, v. 48, n. 6, p. 399–402, 2007. ISSN: 00319090.

NAKAMOTO, Kazuo. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry**. Sixth Edit ed., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009. ISBN: 9780471743392.

NALIN, Marcelo *et al.* Glassy materials and light: Part 1. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 328–339, 2016 a. ISSN: 16787064. DOI: 10.5935/0100-4042.20160016.

NALIN, Marcelo *et al.* Glassy Materials and Light: Part 2. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 340–351, 2016 b. ISSN: 0100-4042. DOI: 10.5935/0100-4042.20160017.

OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, 1962. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.1701366. Disponível em: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1701366>. Acesso em: 15 abr. 2021.

PARKER, J. M. Fluoride glasses. **Annual Review of Materials Science**, p. 21–41, 1989.

PEIJZEL, P. S. *et al.* A complete 4f<sup>n</sup> energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 2, p. 448–453, 2005. ISSN: 00224596. DOI: 10.1016/j.jssc.2004.07.046. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002245960400427X>. Acesso em: 09 jun. 2020.

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

PRAVINRAJ, S.; VIJAYAKUMAR, M.; MARIMUTHU, K. Enhanced luminescence behaviour of Eu<sup>3+</sup> doped heavy metal oxide telluroborate glasses for Laser and LED applications. **Physica B: Condensed Matter**, v. 509, p. 84–93, 2017. ISSN: 09214526. DOI: 10.1016/j.physb.2017.01.008.

PRISON, J. M.; MARTINELLI, J. R. Formation of colloidal phosphorus particles in barium phosphate glasses. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 45, n. 4, p. 268–271, 2004. ISSN: 00319090.

PRIYANKA, R. *et al.* Structural and spectroscopic investigations on  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped boro-phosphate glasses for optical display applications. **Journal of Luminescence**, v. 220, n. April 2019, p. 116964, 2020. ISSN: 0022-2313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116964. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116964>. Acesso em: 03 out. 2020.

RAHIMIAN, Hadi. *et al.* Structural and optical investigations on  $\text{Eu}^{3+}$  doped fluorophosphate glass and nano glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 487, p. 46–52, 2018. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002230931830084X>. Acesso em: 24 abr 2021.

RAJESH, Megala. *et al.* Phonon sideband analysis, structural and spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions embedded  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-NaF-Na}_2\text{O}$  glasses. **Optical Materials**, v. 107, n. June, p. 110038, 2020. ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110038. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346720303815>. Acesso em: 20 jan. 2021.

RAMACHARI, D.; RAMA MOORTHY, L.; JAYASANKAR, C. K. Phonon sideband spectrum and vibrational analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped niobium oxyfluorosilicate glass. **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 674–679, 2013. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2013.05.025.

RAO, K. J. THE GLASSY STATE. *In: Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier, 2002 a. p. 13–76.

RAO, K. J. OXIDE GLASSES. *In: Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier, 2002 b. p. 463–511.

RAO, K. J. OTHER GLASSES. *In: Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier, 2002 c. p. 535–558.

REISFELD, Renata. Optical properties of lanthanides in condensed phase, theory and applications. **AIMS Materials Science**, v. 2, n. 2, p. 37–60, 2015. ISSN: 23720468. DOI: 10.3934/matricsci.2015.2.37.

RENK, Karl F. **Basics of Laser Physics**. Cham: Springer International Publishing, 2017. ISSN: 0932-0113. ISBN: 978-3-319-50650-0. DOI: 10.1007/978-3-319-50651-7. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-50651-7>. acesso em: 23 fev. 2021.

RIGAKU. **ULTIMA-IV**. 2020. Disponível em: <https://www.rigaku.com/pt-br/products/xrd/ultima?index=2>. Acesso em: 24 nov. 2020.

SAJNA, M. S. *et al.* Spectroscopic investigations and phonon side band analysis of Eu<sup>3+</sup>-doped multicomponent tellurite glasses. **Optical Materials**, v. 70, p. 31–40, 2017. ISSN: 09253467. DOI: 10.1016/j.optmat.2017.04.064. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925346717302902>. Acesso em: 30 jan.2021.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry**. Fifth Edit ed., New York: W. H. Freeman and Company, 2010. ISBN: 978–1–42–921820–7.

SHRIVER, D. F.; P. W. ATKINS. **Química Inorgânica**. 3th. ed., BOOKMAN COMPANHIA EDITORA, 2003.

SILVA, G. H. *et al.* Eu<sup>3+</sup> emission in phosphate glasses with high UV transparency. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 294–297, 2014. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.04.043. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.04.043>. Acesso em: 28 jan. 2021.

SILVA JUNIOR, Paulo E.; ORÉFICE, Rodrigo L. Compósitos Bioativos Obtidos a Partir da Inserção de Vidro Bioativo em Matriz de Poli(Metacrilato de Metila). **Polímeros**, v. 11, n. 3, p. 109–115, 2001. ISSN: 0104-1428. DOI: 10.1590/S0104-14282001000300009. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282001000300009&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282001000300009&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 27 set.2020.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5th. ed., Porto Alegre: Bookman Companhia Editora, 2002. ISBN: 978-85-7307-976-0.

SKOOG; WEST; HOLLER; CROUCH. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed., Cengage Learning, 2005. ISBN: 8522104360.

SOUSA FILHO, Paulo C. De; SERRA, Osvaldo A. RARE EARTHS IN BRAZIL: HISTORICAL ASPECTS, PRODUCTION, AND PERSPECTIVES. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, 2014. ISSN: 0100-4042. DOI: 10.5935/0100-4042.20140121. Disponível em: <http://www.gnresearch.org/doi/10.5935/0100-4042.20140121>. Acesso em: 21 abr. 2020.

SOUZA, A. S.; COUTO DOS SANTOS, M. A. The J-mixing effect in Ln<sup>3+</sup> ions crystal field levels. **Chemical Physics Letters**, v. 521, p. 138–141, 2012. ISSN: 00092614. DOI: 10.1016/j.cplett.2011.10.060. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2011.10.060>. Acesso em: 17 set. 2021.

SRINIVASA, Ch; KUMAR, K. Upendra; JAYASANKAR, C. K. Luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> ions in phosphate-based bioactive glasses. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 6, p. 1309–1314, 2011. ISSN: 1293-2558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2011.03.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.03.027>. Acesso em: 20 ago.2020.

SWAPNA, K. *et al.* Luminescence characterization of  $\text{Eu}^{3+}$  doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications. **Journal of Luminescence**, v. 156, p. 80–86, 2014. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.07.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.022>. Acesso em: 10 abr. 2021.

TAKAHASHI, Shiro. Optical properties of fluoride glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 95–96, n. PART 1, p. 95–106, 1987. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80102-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309387801023>. Acesso em: 20 mai. 2020.

TANABE, S. *et al.* Phonon sideband of  $\text{Eu}^{3+}$  in sodium borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 122, n. 1, p. 59–65, 1990. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(90)90225-B. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002230939090225B>. Acesso em: 7 abr. 2021.

TANNER, Peter A. Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 12, p. 5090, 2013. ISSN: 0306-0012. DOI: 10.1039/c3cs60033e. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3cs60033e>. Acesso em: 04 mai. 2020.

TANNER, Peter A.; DUAN, Chang-Kui. Luminescent lanthanide complexes: Selection rules and design. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 23–24, p. 3026–3029, 2010. ISSN: 00108545. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.05.009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0010854510001232>. Acesso em: 17 fev. 2021.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 8–10, n. C, p. 569–585, 1972. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(72)90194-9. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309372901949>. Acesso em: 13 dez.. 2020.

TODOROKI, S. *et al.* Phonon sideband spectra and local structure around  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sodium silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 136, n. 3, p. 213–218, 1991. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/0022-3093(91)90492-O. Acesso em :10 mar. 2021.

UFAL. **Instituto de Física**. 2020. Disponível em: <http://www.ufal.edu.br/unidadeacademica/if/pt-br/p>. Acesso em: 24 nov. 2020.

VAN DEUN, R. *et al.* Optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 10, n. 32, p. 7231–7241, 1998. ISSN: 09538984. DOI: 10.1088/0953-8984/10/32/014. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/32/014>. Acesso em: 11ago. 2020.

VARSHNEYA, Arun K.; MAURO, John C. Introduction. *In: Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 2019 a. p. 1–18. DOI: 10.1016/B978-0-12-816225-5.00001-8. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128162255000018>. Acesso em: 12 mai. 2020.

VARSHNEYA, Arun K.; MAURO, John C. Glass formation principles. *In: Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 2019 b. p. 37–69. DOI: 10.1016/B978-0-12-816225-5.00003-1. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128162255000031>. Acesso em: 12 mai. 2020.

VARSHNEYA, Arun K.; MAURO, John C. Glass compositions and structures. *In: Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 2019 c. p. 101–164. DOI: 10.1016/B978-0-12-816225-5.00005-5. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128162255000055>. Acesso em: 12 mai. 2020.

VARSHNEYA, Arun K.; MAURO, John C. Emerging applications of glass. *In: Fundamentals of Inorganic Glasses*. Elsevier, 2019 d. p. 687–701. DOI: 10.1016/B978-0-12-816225-5.00023-7. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128162255000237>. Acesso em: 13 mai. 2020.

VIJAYA, N.; JAYASANKAR, C. K. Structural and spectroscopic properties of Eu<sup>3+</sup>-doped zinc fluorophosphate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 42–50, 2013. ISSN: 00222860. DOI: 10.1016/j.molstruc.2012.09.037.

VIJAYA, R. *et al.* Effect of concentration on spectral properties of lanthanide ions-doped fluorophosphate glasses. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 14981–14985, 2018. ISSN: 22147853. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.04.042. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221478531830720X>. Acesso em: 14 mar. 2021.

VIJAYAKUMAR, R. *et al.* Concentration dependent luminescence studies on Eu<sup>3+</sup> doped telluro fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 154, p. 160–167, 2014. ISSN: 00222313. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.04.022.

VLECK, J. H. Van. The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 41, n. 1, p. 67–80, 1937. ISSN: 0092-7325. DOI: 10.1021/j150379a006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 15 dez. 2020.

WALSH, Brian M. Judd-ofelt theory: principles and practices. *In: Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. Springer, 2006. p. 403–433.

XU, Dong. *et al.* Optimization of draw processing parameters for As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> glass fiber. **Optical Fiber Technology**, v. 38, p. 46–50, 2017. ISSN: 10685200. DOI: 10.1016/j.yofte.2017.07.003. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S106852001730250X>. Acesso em: 20 set. 2021.

XU, Huijuan. *et al.* Glass formation and properties of Ge–Ga–Te–ZnI<sub>2</sub> far infrared chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 383, p. 212–215, 2014 a. ISSN: 00223093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.002. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309313002755>. Acesso em: 14 jun. 2020.

XU, Xiangyu. *et al.* Thermal study in Eu<sup>3+</sup>-doped boehmite nanofibers and luminescence properties of the corresponding Eu<sup>3+</sup>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 118, n. 3, p. 1585–1592, 2014 b. ISSN: 1388-6150. DOI: 10.1007/s10973-014-4073-z. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-014-4073-z>. Acesso em: 27 mai. 2020.

YEN, William M.; SHIONOYA, Shigeo; YAMAMOTO, Hajime. **Phosphor Handbook**. 2nd. ed., CRC Press, 2018. ISBN: 9781315222066. DOI: 10.1201/9781315222066. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420005233>. Acesso em: 19 fev. 2020.

YIN, Hairong. *et al.* Fabrication and characterization of strontium-doped borate-based bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 564–569, 2018. ISSN: 09258388. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.099.

ZACHARIASEN, W. H. THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja01349a006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01349a006>. Acesso em: 23 mai. 2020.

ZHU, Yuhan. *et al.* Anomalous <sup>5</sup>D<sub>0</sub> - <sup>7</sup>F<sub>J</sub> photoluminescence properties and the random site occupancy of Eu<sup>3+</sup> in Sr<sub>5</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>F. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 14360–14365, 2019. ISSN: 02728842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.151. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.151>. Acesso em: 29 ago. 2020.