



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos



Joacilia Mazzini Marques de Souza

Síntese e caracterização de vidros e vitrocerâmicas à base de teluritos e fluorofosfatos dopados com lantanídeos ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Pr^{3+})

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica (75135).

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos – SP

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Assinatura: *joacilia*
Data: 29/05/2023

Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao Usuário do SBI/IQSC

Marques de Souza, Joacilia Mazzini

Síntese e caracterização de vidros e vitrocerâmicas à base de teluritos e fluorofosfatos dopados com lantanídeos ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Pr^{3+}) / Joacilia Mazzini Marques de Souza. — São Carlos, 2023.
57 f.

Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Inorgânica) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2023.
Edição revisada

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

1. Vidros oxifluoretos. 2. Vidros teluritos. 3. Vitrocerâmicas transparentes.
4. Luminescência. 5. Fotônica. I. Título.



Joacilia Mazzini Marques de Souza

Síntese e caracterização de vidros e vitrocerâmicas à base de teluritos e fluorofosfatos dopados com lantanídeos ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Pr^{3+})

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em ciências

Área de concentração: Química Analítica e Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

SÃO CARLOS – SP

2023

Dedico este trabalho a minha mãe que tanto me incentiva a melhorar a cada dia.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus, pois desde o começo do curso tem guiado cada um de meus passos até aqui, à minha família pelo amor e cuidado, em especial a minha mãe Renata que tanto me incentivou em todos os momentos, bem como aos irmãos da igreja, que oraram, acreditaram em mim e me apoiaram nessa empreitada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Danilo Manzani pela oportunidade concedida, paciência e por todo o crescimento profissional que tem me proporcionado, e que ao longo desta jornada também se tornou um amigo e mentor.

A Prof^a Dr^a Rogéria Rocha Gonçalves, por ceder o laboratório para medidas, e a Dr^a Karmel Lima (DQ-USP FFCLRP) por me ajudar nos primeiros passos das técnicas utilizadas, bem como ao Walter Faria (IFSC) por todos os ensinamentos e discussões sobre as técnicas utilizadas, assim como a prontidão em ajudar no que fosse preciso.

Ao Dr. Marcelo Luiz Calegari, por sua contribuição na identificação da fase cristalina encontrada e a Naiza Vilas Bôas pela ajuda com as medidas de DRX. E aos parceiros Fernando e Diego pelas medidas realizadas.

Aos amigos Carlos Kruk e Felipe Yassumura por sempre darem apoio, dicas e ideias de como levar vida acadêmica a diante. Além destes, gostaria de agradecer também a todos da ala C3, bem como os “agregados” do alojamento, especialmente a Eliada Andrade pelos momentos de preocupação, apoio e descontração.

E por fim, mas não menos importante, a cada um dos amigos conhecidos como “LaMIVers”, que já se tornaram uma nova família, alguns parceiros de caminhada como o Thiago e Renato desde a época de graduação, a Giovanna que juntamente com o Thiago e eu formamos “o trio parada dura” desbravando outros institutos desde o início do mestrado e outros recém-chegados ao grupo.

Ao Instituto de Química de São Carlos, docentes, técnicos e servidores, bem como a Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) que tanto contribuíram para minha formação. A Universidade Virtual do Estado de São Paulo – UNIVESP e CNPq pelo suporte financeiro.

E a todos que contribuíram direta e indiretamente neste trabalho meu sincero agradecimento.

Quando o objetivo é grande e o progresso lento é possível obter algumas conquistas menores que não estavam no plano inicial e estas são bem-vindas desde que não se perca o foco inicial.

(Jocilia Yamada)

RESUMO

Vidros e vitrocerâmicas de teluritos e fluorofosfatos, subclasses de vidros óxidos, devido as suas baixas energias de fônon vêm sendo extensivamente empregados no intuito de diminuir as taxas de transições não radiativas e, conseqüentemente, aumentar a eficiência quântica de emissão dos íons terras-raras neles contidos. Neste trabalho, as duas subclasses foram estudadas como sistemas vítreos e vitrocerâmicos quaternários, com larga transparência no visível e estabilidade térmica frente a cristalização. Os teluritos baseado no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (TGKB) dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} foram obtidos como vidros e vitrocerâmicas contendo nanocristais homogêneamente distribuídos como numa fase cúbica de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Os cristais foram estudados a partir das técnicas de microscopia de transmissão de elétrons (TEM) e difração de elétrons em área selecionada (SAED). As mudanças estruturais na matriz foram acompanhadas por espectroscopia Raman na região de 300 - 500 cm^{-1} , mostrando os estiramentos Bi-O-Te e a redução das unidades $[\text{TeO}_3]$. Os resultados obtidos para este conjunto mostram a importância da co-dopagem com o Yb^{3+} para melhores eficiências de *upconversion* (UC) quando comparado com amostras dopadas apenas com Er^{3+} . O sistema fluorofosfato com base no sistema $\text{LiPO}_3\text{-YF}_3\text{-SrF}_2\text{-CaF}_2$ (LYSC) dopados com Pr^{3+} foram caracterizadas por como espectroscopia de absorção UV-Vis-NIR e fotoluminescência de emissão, excitação e tempo de vida, apresentando *quenching* de luminescência por concentração de Pr^{3+} . Assim, ambas as matrizes vítreas são promissoras matrizes hospedeiras para íons terras raras para aplicações fotônicas como materiais conversores de energia, iluminação e concentradores de célula solares.

Palavras-chave: Vidros oxifluoretos, vidros teluritos, vitrocerâmicas transparentes, luminescência, fotônica

ABSTRACT

Telurite and fluorophosphate glasses and glass-ceramics, subclasses of oxide glasses, due to their low phonon energies have been extensively employed in order to decrease the non-radiative transitions and, consequently, increase the quantum efficiency of rare-earth luminescence. This work studied the two subclasses as quaternary glass- and glass-ceramic systems with broadly visible transparency and thermal stability against crystallization. Telurites based on the $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ (TGKB) system doped with Er^{3+} and Yb^{3+} were obtained as glasses and glass ceramics containing homogeneously nanocrystals distribution as a cubic phase of $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. The crystals were studied by transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffractometry (SAED). The structural changes in the glass network were studied by Raman spectroscopy in the range of $300 - 500 \text{ cm}^{-1}$, showing the Bi-O-Te stretching and the reduction of the $[\text{TeO}_3]$ units. The obtained results for this network show the importance of Yb^{3+} co-doping for better upconversion (UC) efficiencies when compared to a single Er^{3+} doped sample. The fluorophosphate based on $\text{LiPO}_3\text{-YF}_3\text{-SrF}_2\text{-CaF}_2$ (LYSC) system doped with Pr^{3+} was characterized by UV-Vis-NIR absorption and photoluminescence emission, excitation, and lifetime, showing luminescence quenching by Pr^{3+} concentration. Thus, both glass matrices are promising host matrices for rare-earth ions for photonic applications such as energy converter materials, lighting, and solar cell concentrators.

Keywords: Oxyfluoride glasses, telurite glasses, transparent glass ceramics, luminescence, photonics

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Diagrama esquemático da formação vítrea com volume versus temperatura. T_m é a temperatura de fusão e T_g a temperatura de transição vítrea.	13
Figura 2. Típica curva de DSC para um vidro telurito e as suas temperaturas características de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de cristalização (T_p).....	14
Figura 3 Estruturas esquemáticas dos parateloritos (α -TeO ₂) ligados pelos vértices, e teluritos (β -TeO ₂) ligados pelas arestas	16
Figura 4 Polimorfos TeO _n formadas. (A) bipirâmide trigonal TeO ₄ (B) poliedro TeO ₃₊₁ e (C) pirâmide trigonal TeO ₃	16
Figura 5 Processos de conversão ascendente envolvendo 2 fótons e valores de eficiência relativa. Transições entre níveis de energia são indicadas por linhas verticais. Setas conectando íons diferentes indicam transferência de energia. Linhas horizontais representam níveis de energia	20
Figura 6 Esquema do processo ETU envolvendo 2 fótons para o par Er ³⁺ /Yb ³⁺ (esquerda); mecanismo de transferência de energia entre Pr ³⁺ /Yb ³⁺ quando excitado em 980 nm (direita).	21
Figura 7 Análise de DSC para a amostra co-dopada TGKB:Er/Yb.	29
Figura 8 Difrátograma das amostras tratadas em três diferentes temperaturas $T_g + 35$ °C, $T_g + 50$ °C e $T_g + 60$ °C por 30 min.	30
Figura 9 Amostras do vidro TGKB:Er/Yb e respectivas amostras GC-X de teluritos no sistema TeO ₂ -GeO ₂ -K ₂ O-Bi ₂ O ₃ :Er ³⁺ /Yb ³⁺ . As fotos apresentam uma variação da opacidade das amostras devido o TT em 388 °C.....	31
Figura 10 Padrão de difração de raios-X do pó para amostras TGKB:Er/Yb e GC-X tratadas a 388 °C.....	31
Figura 11 Imagem de uma vitrocerâmica tratada a 388 °C por 60 minutos (GC-60) por microscopia de transição eletrônica. Inset superior esquerdo: padrão SAED. Superior direito imagens do nanocrystal por HRTEM.	33
Figura 12 Espectro de absorção UV-Vis-NIR do bulk das amostras TGKB:Er/Yb and GC-X	34
Figura 13 (a) Espectro Raman de amostras vítreas e vitrocerâmicas co-dopadas com Er ³⁺ /Yb ³⁺ ; (b) ampliação da região entre 300 e 600 cm ⁻¹ ; (c) Bandas Raman deconvoluídas e atribuição de T _n (n=1, 2 ou 3), e (d) comportamento da intensidade da banda Raman dos teluritos em função do tempo de tratamento térmico. Fonte: autoria própria	35
Figura 14 Espectro de <i>upconversion</i> na região do visível de TGKB:Er (a) e TGKB:Er/Yb (b) de amostras vítreas sob excitação em 980 nm com potências variando de 50 mW a 250 mW. Enxertos: logIemvs.logPexc gráfico da intensidade de emissão como função da potência de excitação.	37
Figura 15 Diagrama de níveis energéticos dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ com as emissões características da matriz TGKB:Er/Yb sob excitação em 980 nm laser.....	39

Figura 16 CIE (x,y) diagram de cromaticidade apresentando as coordenadas de cor das emissões UC das amostras vítreas e a capacidade de ajuste de cor ao ser excitada em 980 nm, variando de 50 mW a 250 mW para (A) TGKB:Er e (B) TGKB:Er/Yb.....	40
Figura 17 Espectro de UC na região do visível para o vidro e vitrocerâmicas de Er/Yb sob excitação em 980 nm com potência de 200 mW	42
Figura 18 Razão de intensidade de fluorescência de $I_{525\text{nm}}/I_{550\text{nm}}$ em função do tempo de tratamento térmico.....	43
Figura 19 Decaimento exponencial das amostras vítrea de TGKB:Er/Yb e vitrocerâmicas (GC-5, 15, 30, 60 e 120) das emissões na região verde a partir do nível $4S_{3/2}$ (~550 nm).....	44
Figura 20 (A) DSC da amostra vítrea primitiva, (B) UV-VIS-NIR da amostra LYSC	45
Figura 21 (A) Espectro UV-VIS-NIR das amostras LYSC dopadas com 0,5%, 1%, 2% e 4% de Pr^{3+} realizado no bulk das amostras. (B) Aumento na região do visível das absorções referentes às transições do $^3\text{H}_4$ aos níveis excitados $^3\text{P}_{2,1,0}$ e $^1\text{I}_6$	46
Figura 22 (A) Emissão das amostras dopadas com Pr^{3+} quando excitadas em 452 nm realizado no bulk das amostras. (B) diagrama de energia experimental do Pr^{3+}	47
Figura 23 Excitações das amostras dopadas com Pr^{3+} fixando as emissões em (A) 606 nm e (B) 640 nm realizado no pó das amostras.	48
Figura 24 Experimentos de tempo de vida apresentados na forma Log Intensidade x tempo de vida (ms) realizado no bulk das amostras dopadas com Pr^{3+} , sample window 0,2 s tempo entre flashes 41 s e grade de 1200 ranhuras/mm. A esquerda com excitação em 445nm e emissão em 606 nm, slits de 8 nm. A direita excitação em 445 nm e emissão em 640 nm, slits de 10 e 8 nm respectivamente	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Composições vítreas das amostras com e sem dopagem da matriz LYSC	24
Tabela 2 Tamanho calculado de cristalitos das vitrocerâmicas em nm obtidos via equação de Scherrer.....	32
Tabela 3 Lista de transições eletrônicas atribuídas aos íons Er^{3+} e Yb^{3+}	33
Tabela 4 Parâmetros de ajuste exponencial e tempo de vida médio para o vidro TGKB e as vitrocerâmicas.....	44
Tabela 5 Concentração da dopagem de Pr^{3+} , tempo de vida médio (μs) para ajuste ao decaimento exponencial duplo para excitação em 445 nm e emissão em 640 nm, e para excitação em 445 nm e emissão em 606 nm.	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO: VIDROS E VITROCERÂMICAS PARA FOTÔNICA.....	13
1.1.	VIDROS TELURITOS.....	15
1.2.	VIDROS FLUOROFOSFATOS.....	17
1.3.	VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES NO VISÍVEL	17
1.3.1.	Vidros e vitrocerâmicas dopadas com TR^{3+}	18
	Processos de conversão ascendente de energia (upconversion) em TR^{3+}	19
2.	OBJETIVOS.....	22
3.	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	23
3.1.	<i>Síntese das matrizes vítreas</i>	23
	Sistema I: TGKB	23
	<i>Síntese das vitrocerâmicas de TGKB</i>	23
	Sistema II: LYSC.....	24
	<i>Síntese do precursor Fosfato de Lítio ($LiPO_3$)</i>	24
	<i>Síntese dos vidros LYSC</i>	24
3.2.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	25
3.2.1.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	25
3.2.2.	Difratometria de raios-X (DRX)	26
3.2.3.	Espectroscopia de absorção UV -Vis	26
3.2.4.	Espectroscopia de espalhamento Raman.....	26
3.2.5.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	27
3.2.6.	Medidas de fotoluminescência	27
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1.	Sistema I: Vidros e vitrocerâmicas de teluritos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} (vidros TGKB).....	28
	Espectroscopia eletrônica UV-Vis	33

Espectroscopia de espalhamento Raman.....	34
Espectroscopia de fluorescência: amostras TGKB:Er e TGKB:Er/Yb.....	37
Comparação entre as amostras TGKB:Er e TGKB:Er/Yb.....	38
Espectroscopia de fluorescência: amostras GC-X	41
Tempo de vida nas GC-X.....	43
4.2. Sistema II – Vidros fluorofosfatos (LYSC).....	45
LYSC dopados com Pr ³⁺	46
Espectroscopia de fotoluminescência.....	47
5. CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS	53

INTRODUÇÃO: VIDROS E VITROCERÂMICAS PARA FOTÔNICA

Os vidros possuem ampla gama de aplicações seja como objetos utilizados no cotidiano, como garrafas, utensílios domésticos, bem como em aplicações na área de comunicação, baterias de estado sólido, células solares, medicina, telas de equipamentos eletrônicos, fibras ópticas, guias de ondas, entre outros, sugerindo que a humanidade vive atualmente na Era do Vidro¹⁻⁴. Ao longo dos séculos, diversas definições de vidros foram propostas, sendo tradicionalmente associados a materiais inorgânicos fundidos em altas temperaturas e resfriados rapidamente para evitar a cristalização. Em 2017, Zanotto e Mauro definiram o vidro como um estado condensado da matéria fora do equilíbrio e não-cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea, possuem estrutura similar à de um líquido super-resfriado (SCL, do inglês *supercooled liquids*), e que relaxam continuamente, num limite infinito de tempo, até cristalizar.³

A Figura 1 representa o diagrama volume vs. temperatura para a formação de um vidro a partir de um estado líquido, passando pelo estado SCL e formando o estado vítreo. Sendo assim, para evitar a espontânea cristalização com o abaixamento da temperatura, o estado vítreo é obtido pelo resfriando do líquido de forma muito rápida (choque térmico), evitando que o material cristalize, mantendo a estrutura não cristalina do líquido em um material rígido de alta viscosidade.

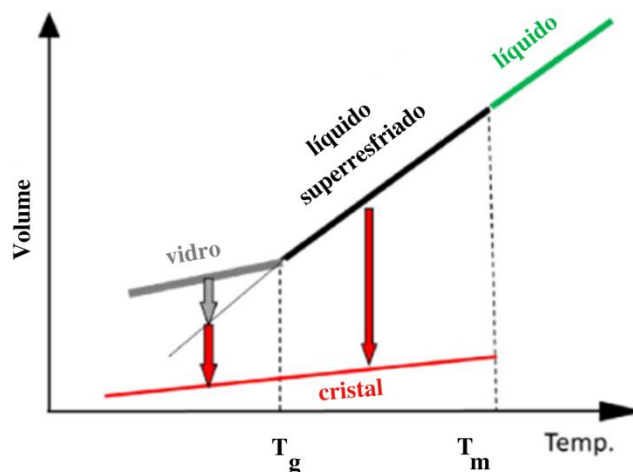


Figura 1 Diagrama esquemático da formação vítrea com volume versus temperatura. T_m é a temperatura de fusão e T_g a temperatura de transição vítrea.

Fonte: Adaptação de Joacilia (2023) a partir de ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 471, p. 490–495, 1 set. 2017. Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019

Uma das propriedades mais importantes dos materiais vítreos é a sua estabilidade térmica frente à cristalização que, quando elevada, confere propriedades viscoelásticas ao material que podem ser obtidos na forma de fibras ópticas, conferindo aplicações no campo da comunicação óptica, sensoriamento remoto e amplificadores.^{5, 6} Esta propriedade também é importante para a obtenção de vitrocerâmicas (VC), uma vez que são obtidas pelo tratamento térmico controlado em temperaturas compreendidas acima de T_g e abaixo da temperatura de início de cristalização T_x .

Apesar de haver diferentes métodos de estimar a estabilidade térmica de um vidro, as quais se utilizam das temperaturas características do vidro (temperatura de transição vítrea, T_g , temperatura de início de cristalização, T_x , temperatura de cristalização, T_p , e temperatura de fusão, T_m) obtidas via calorimetria exploratória diferencial (do inglês *differential scanning calorimetry*, DSC) ou análises térmica diferencial (do inglês *differential thermal analysis*, DTA), (Figura 2), a proposta de Hrubý (1972) é extensivamente utilizada e expressa como a diferença entre as temperaturas de T_x e T_g , conhecido como ΔT .^{7,8} Atualmente os vidros e as vitrocerâmicas são largamente estudados para aplicações fotônicas, área na qual se estuda a interação da luz com a matéria através de sua absorção, transmissão, espalhamento ou emissão pelo meio, para geração, amplificação e guiamento de luz.⁹

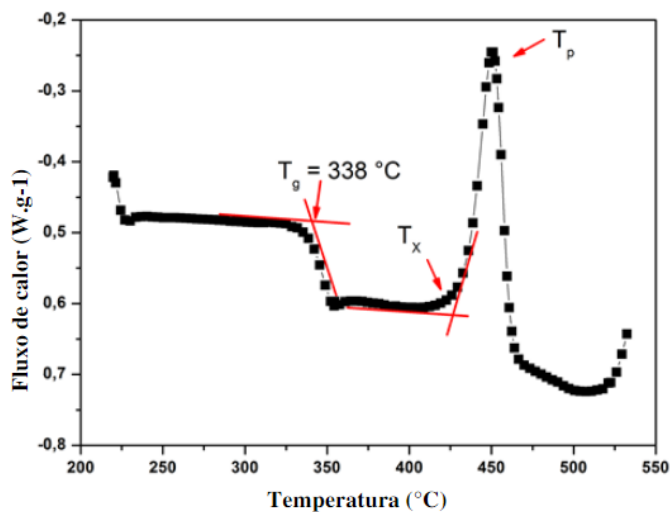


Figura 2. Típica curva de DSC para um vidro telurito e as suas temperaturas características de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e temperatura de cristalização (T_p).

Como já mencionado, os vidros podem ter diversas aplicações tecnológicas, as quais são em parte derivadas da adição de íons terras raras (TR^{3+}) dopantes. Embora os íons possam ser utilizados na forma de um único dopante,^{10, 11} frequentemente verifica-se a

utilização dos mesmos em pares,¹² ou trios,¹³ de forma a maximizar propriedades de emissão do sistema.

A escolha da matriz vítrea é muito importante para o desenvolvimento de vidros para fotônica. Há diversas classes composicionais de vidros classificadas de acordo com a composição da rede formadora, como os silicatos (a base de SiO_2),¹³ teluritos (a base de TeO_2),¹⁰ óxidos,¹⁴ fluoretos,¹⁵ fosfatos (a base de P_2O_5)¹⁶ etc., cada qual com valores característicos de acordo com as suas propriedades, como no índice de refração, janela de transparência, propriedades termomecânicas, temperatura de transição vítrea (T_g), etc. Tais características são moduláveis de modo que permitam atender a diferentes aplicações tecnológicas.

Para a obtenção de materiais fotônicos eficientes, é esperado que estes sejam capazes de promover o guiamento e amplificação da luz transmitida, tal como o que se observa com os vidros óxidos e oxifluoretos, nas regiões no visível e infravermelho. Isto ocorre, pois estas classes apresentam boa estabilidade química, elevada solubilidade a adição de TR^{3+} , baixo ponto de fusão e altos índices de refração quando comparados com os vidros silicatos, classe amplamente utilizada na indústria.¹⁷ Além de baixas energias de fônon, o que contribui para uma ampla janela de transparência.¹⁸

A janela de transparência é delimitada por uma fronteira de band-gap (ou comprimento de onda de corte) a qual deriva das absorções da luz através de transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do material; e do outro lado pela fronteira de absorção vibracional multifônica, a qual ocorre devido às absorções vibracionais das ligações químicas e seus harmônicos.¹⁸ Sendo assim uma propriedade intrínseca a cada material, pois depende dos átomos constituintes.¹⁹

1.1. VIDROS TELURITOS

Os vidros teluritos são uma subclasse pertencente à família dos vidros óxidos, de grande interesse na área fotônica devido a suas propriedades estruturais e ópticas, como altos índices de refração linear (1,9 – 2,1), acentuadas não-linearidades ópticas quando comparados com vidros de sílica e silicatos, larga estabilidade térmica frente a cristalização e resistência química.²⁰

Os vidros teluritos são a base de óxido de telúrio (TeO_2), principal formador de rede. Comumente é associado a outros óxidos a fim de ajustar as temperaturas características da

matriz, como Li_2O , CaO , e Na_2O . Estes últimos por sua vez são chamados de íons modificadores, pois são capazes de estabilizar os oxigênios não ligantes na estrutura e aumentar, portanto, o grau de despolimerização da rede vítrea.²⁰

Embora o telúrio seja encontrado em sua forma elementar e também como íons Te^{2-} , Te^{2+} , Te^{4+} e Te^{6+} , a forma mais estável é o TeO_2 , encontrado nas configurações $\alpha\text{-TeO}_2$ (paratelurito) e o $\beta\text{-TeO}_2$ (telurito), ambas as fases (Figura 3) são constituídas por bipirâmides trigonais de $[\text{TeO}_4]$, que formam 3 estruturas distorcidas constituídas de TeO_n , onde a coordenação do íon Te^{4+} pode ser 4, 3 ou um intermediário chamado 3+1(Figura 4).¹⁸

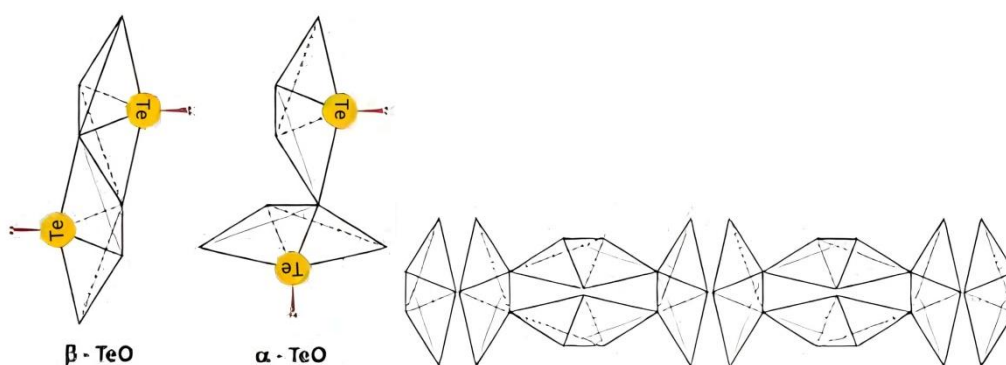


Figura 3 Estruturas esquemáticas dos parateluritos ($\alpha\text{-TeO}_2$) ligados pelos vértices, e teluritos ($\beta\text{-TeO}_2$) ligados pelas arestas

Fonte: Adaptação de Joacilia (2023) a partir de MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 226 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

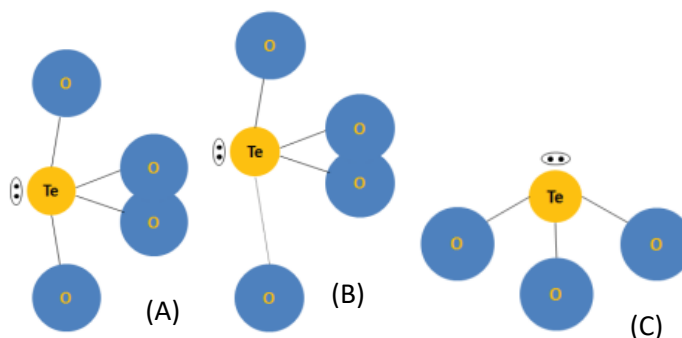


Figura 4 Polimorfos TeO_n formadas. (A) bipirâmide trigonal TeO_4 (B) poliedro TeO_{3+1} e (C) pirâmide trigonal TeO_3 .

Fonte: Adaptação de Joacilia (2023) a partir de MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 226 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

Esta matriz apresenta propriedades interessantes como baixo ponto de fusão ($750\text{ }^\circ\text{C}$) quando comparado a outras classes vítreas como vidros silicatos, altas constantes dielétricas, transparência em ampla faixa espectral ($300 - 6000\text{ nm}$), e podem apresentar altos

coeficientes não lineares ($\chi^{(3)}$) com magnitude de aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que vidros silicatos, o que os torna bons candidatos para utilização em amplificadores e dispositivos ópticos não lineares.²⁰

1.2. VIDROS FLUOROFOSFATOS

Cada matriz vítrea possui suas limitações seja no modo de preparo ou controle de alguma propriedade específica, porém com o sinergismo entre algumas classes vidros permite a criação de subclasses mistas, as quais apresentam características de ambas as classes que o formam. Um exemplo dessas subclasses são os vidros fluorofosfatos, subclasse formada por fosfatos e fluoretos.

Os fluorofosfatos possuem propriedades físico-químicas tanto de vidros óxidos quanto de fluoretos. Os primeiros são altamente resistentes a ataques químicos, estáveis frente à cristalização. Além disso, possuem metodologia de preparo relativamente simples, ao passo que, vidros fluoretos possuem baixa estabilidade térmica frente à cristalização, o que dificulta o preparo desses materiais,⁹ contudo, podem apresentar condutividade iônica relativamente elevada, bem como emissão dos TR^{3+} características, além de apresentarem a possibilidade de controle na cristalização. Com isso, iniciou-se uma tendência em preparar materiais transparentes denominados vitrocerâmicas. Tais características são importantes para aplicações em fotoeletrônica, telecomunicações e lasers de estado sólido.¹⁹

1.3. VITROCERÂMICAS TRANSPARENTES NO VISÍVEL

As vitrocerâmicas são obtidas a partir do tratamento térmico de um vidro acima da T_g , durante o qual dois processos ocorrem em etapas distintas: (i) nucleação e formação de germens, e (ii) crescimento dos cristais. De uma forma geral, quando esses processos ocorrem dá-se o nome de devitrificação, sendo que para a ocorrência deste processo é necessário que a amostra passe por rearranjos e difusões atômica.²¹

As amostras tratadas termicamente são definidas como “sólidos policristalinos produzidos a partir da devitrificação controlada de vidros”²¹, usualmente a fase vítrea restante é menor do que 50% e os cristais de tamanhos entre 10 e 40 nm²². E como resultado pode-se obter cristalizações superficiais ou volumétricas (também chamadas de não homogênea e homogênea, respectivamente), sendo na primeira um crescimento perpendicular à superfície e no último caso, os cristais formam-se em todo o volume da amostra e, portanto, de maior interesse. A presença de cristais com tamanhos inferiores aos comprimentos de onda da luz

visível, somado a pequena diferença dos índices de refração entre a fase cristalina e não cristalina (inferior a 0,1), são indispensáveis para a obtenção de vitrocerâmicas transparentes. Devido ao pequeno tamanho de partícula, o espalhamento Rayleigh é pouco intenso e a transparência desses materiais é mantida após a cristalização.²³

As vitrocerâmicas podem ser classificadas a partir da sua transparência (transparentes ou opacas) em diversas regiões do espectro de radiação eletromagnético, com base em sua composição, tipo de fase cristalina, tamanho dos cristalitos e tipo de dopantes utilizados.²⁴ Dentre estas classificações, a transparência no visível é considerada de grande importância, uma vez que diversas emissões dos TR^{3+} ocorrem na região de 380 – 750 nm.

Um ponto a ser ressaltado é a dificuldade de se obter vitrocerâmicas obtidas através de crescimento homogêneo em vidros fluorofosfatos, nesta classe vítrea grande parte das precipitações ocorrem superficialmente, de modo que para a obtenção dos mesmos envolve algumas expertises como o controle de nanocristais e sua compatibilidade com a matriz, sua dispersão e estabilidade térmica.

1.3.1. Vidros e vitrocerâmicas dopadas com TR^{3+}

Semelhantemente aos vidros, as vitrocerâmicas podem ser tratadas facilmente e utilizadas para fabricar fibras ópticas, filmes finos e monólitos. Outra característica de grande importância das VC é a capacidade de acomodar dopantes opticamente ativos, como TR^{3+} que, em geral, ficam dispersos pela matriz dentro dos nanocristais ou próximos a regiões de alta organização estrutural. Como resultado, as emissões provindas destes íons se apresentam como bandas estreitas de emissão e com maiores intensidades em comparação quando estão inseridos em matrizes puramente vítreas, ou seja, suas propriedades espectrais e de luminescência são similares às daquelas dos monocristais²⁴ conferindo a potencialidade para aplicações na geração de luz, mapeamento e amplificação óptica.^{25, 26}

Dentre as matrizes vítreas selecionadas para os estudos desta dissertação, as matrizes de vidros teluritos foram dopados com Er^{3+} e codopadas com Er^{3+} e Yb^{3+} , e os fluorofosfatos com Pr^{3+} . Sendo que, o Er^{3+} apresenta emissões nas regiões do verde (~525 e 550 nm) e vermelho (660 nm). Já o íon Pr^{3+} oferece emissões nas regiões do azul, verde e infravermelho. Ambos os íons podem ser eficientemente excitados com laser comercial operando em 980 nm. No entanto, quando as matrizes são co-dopada com íons Yb^{3+} , as emissões no visível por up-conversion são muito incrementadas, bem como a eficiente transferência de energia deste para o íon emissor.^{27, 28}

Há diversos trabalhos nos quais há mais de um dopante, sendo usualmente o íon Yb^{3+} utilizado como íon sensibilizador do sistema, por possuir uma seção de choque maior do que os demais íons na região de 980 nm. Além disso, materiais dopados com TR^{3+} sensibilizados por Yb^{3+} são muito utilizados devido aos eficientes mecanismos de transferência de energia entre os íons Yb^{3+} (absorvedor) e os TR^{3+} emissores, o que resulta em uma maior eficiência de emissão por *up-conversion* como demonstrado recentemente para os pares $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ²⁹⁻³⁶ bem como para vidros co-dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. ³⁷

Processos de conversão ascendente de energia (*upconversion*) em TR^{3+}

Os processos de *upconversion* (emissão anti-stokes) é um processo de absorção sequencial e subsequente transferência de energia de dois ou mais fótons, no qual há geração de luz com liberação de dois ou mais fóton de comprimento de onda (λ) menor do que o incidente. Desta forma para realizar o UC é possível utilizar a radiação infravermelha e convertê-la em luz visível a partir da utilização de pares ou tríades de TR^{3+} ²⁸ (Figura 5). Nos sólidos, o processo tem uma excitação sequencial e transferência de energia entre TR^{3+} seguida da emissão de um fóton de λ menor. Proposto em 2004 por François Auzel, um dos mecanismos mais aceitos na literatura para o UC e leva seu o nome “Efeito Auzel” (do francês, *Addition de Photons par Transferts d’Energie - APTE*) também conhecido como *Energy Transfer Upconversion – ETU*. ^{38,39}

A Figura 5 ³⁸ mostra os principais processos que envolvem 2 fótons que podem permitir a população de estados excitados e conseqüente emissão anti-Stokes. Além do efeito ETU a figura mostra outros mecanismos pelos quais um mesmo íon realiza a absorção sequencial de 2 fótons (*2-steps absorption*), sensibilização cooperativa (*cooperative sensitization*), luminescência cooperativa (*cooperative luminescence*), geração de segundo harmônico (*second-harmonic generation - SHG*) e excitação por absorção de 2 fótons (*two-photon absorption excitation*). A eficiência relativa (η) de cada mecanismo também é mostrada na figura.

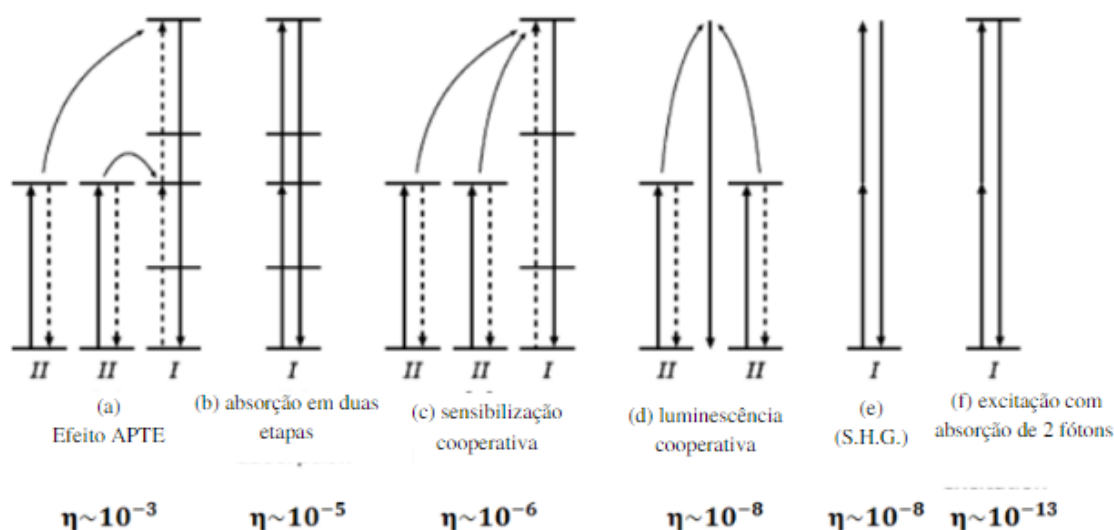


Figura 5 Processos de conversão ascendente envolvendo 2 fótons e valores de eficiência relativa. Transições entre níveis de energia são indicadas por linhas verticais. Setas conectando íons diferentes indicam transferência de energia. Linhas horizontais representam níveis de energia
Fonte: Adaptação de Joacilia (2022) a partir de WRIGHT, J.C. Up-conversion and excited-state energy transfer in rare-earth doped materials. In: Radiationless Processes in Molecules and Condensed Phases. Ed. F.K.Fong: Topics in Applied Physics: **Springer**: New York, 15, 239, 1976.

Como explicado por Auzel, a eficiência não é dada em porcentagem, pois esses efeitos são processos que não variam linearmente com a excitação e, portanto, os valores de eficiência são normalizados para o fluxo incidente e dado em cm^2/W para processos de dois ou mais fótons. De uma forma geral, para n fótons, os valores serão dados em $(\text{cm}^2/\text{W})^{n-1}$. Como mostra a figura o efeito APTE é no mínimo 2 ordens de grandeza mais eficiente do que os demais efeitos.

A Figura 6 mostra os processos possíveis de UC envolvendo os pares de TR^{3+} de interesse $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, os quais apresentam absorções sequenciais de 2 fótons via ETU. Há um crescente aumento no número de estudos realizados com conversão ascendente de alguns TR^{3+} para aplicações em vidros lasers, fibras lasers e sensores de temperatura.³⁷

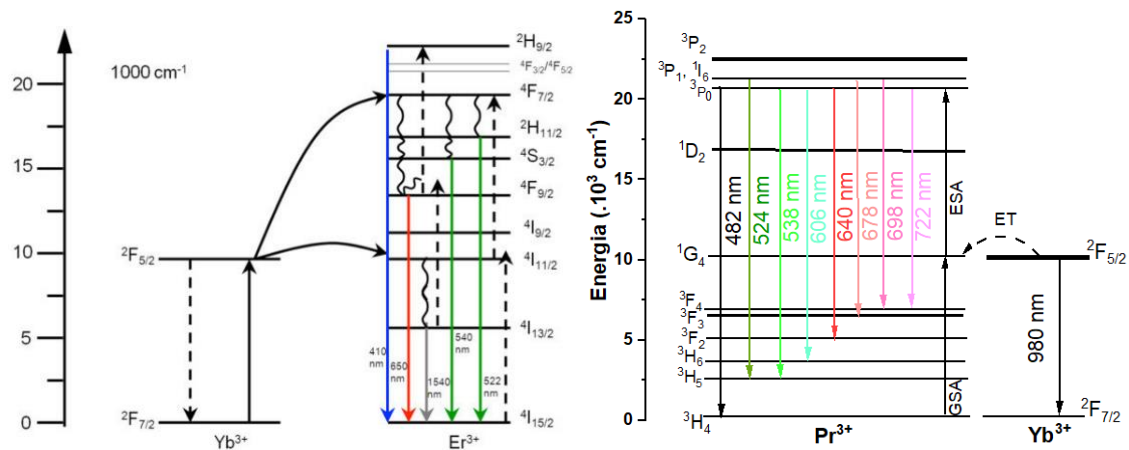


Figura 6 Esquema do processo ETU envolvendo 2 f3tons para o par $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (esquerda); mecanismo de transfer3ncia de energia entre $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ quando excitado em 980 nm (direita).
Fonte: VAN SARK, W. G. J. H. M. et al. Upconversion in solar cells. *Nanoscale Research Letters*, v. 8, n. 1, 2013. (esquerda).⁴⁰

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da dissertação de mestrado é centrado na síntese de vidros e vitrocerâmicas transparentes no visível, dopados com pares de íons terras raras para o estudo da luminescência e avaliação de suas propriedades para aplicações fotônicas com eficientes materiais emissores de luz. Foram exploradas duas famílias de vidros, teluritos e fluorofosfatos, co-dopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, respectivamente. Para alcançá-los, alguns objetivos específicos foram traçados, sendo que, para melhor compreensão, as classes de vidros exploradas foram separadas em dois sistemas:

Sistema I: Vidros teluritos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} (vidros TGKB)

- Síntese e caracterização de vidros teluritos com base no sistema quaternário $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3$ dopado com Er^{3+} e co-dopado com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$;
- Preparação de vitrocerâmicas transparentes via tratamento térmico controlado em temperaturas próximas às temperaturas de transição vítrea dos vidros contendo TR^{3+} , e suas caracterizações térmicas, ópticas e estruturais, bem como o estudo sistemático das propriedades fotoluminescentes dos vidros e vitrocerâmicas contendo os íons terras raras no intuito de entender a influência dos nanocristais nos processos fotoluminescentes.

Sistema II: Vidros fluorofosfatos dopados com Pr^{3+} (vidros LYSC)

- Síntese e caracterização de novos vidros oxifluoretos com base no sistema quaternário $\text{LiPO}_3\text{-YF}_3\text{-SrF}_2\text{-CaF}_2$ dopado com Pr^{3+} ;

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Síntese das matrizes vítreas

Sistema I: TGKB

Os vidros teluritos, visualmente homogêneos e levemente rosados, dopados com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ e Er^{3+} utilizando composições molares $98.5[65\text{TeO}_2-15\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3]:0.3\text{Er}_2\text{O}_3/1.2\text{Yb}_2\text{O}_3$ (TGKB:Er/Yb) e $99.7[65\text{TeO}_2-15\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3]:0.3\text{Er}_2\text{O}_3$ (TGKB:Er), respectivamente, foram obtidas via método tradicional de fusão-choque térmico sob atmosfera ambiente. Amostras de 10 g foram obtidas a partir dos reagentes precursores TeO_2 (PriChem, 99.99%), GeO_2 (Alfa-Aesar, 99.9%), K_2CO_3 (Aldrich, 98%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99%), Er_2O_3 (Prichem, 99.99%) e Yb_2O_3 (Prichem, 99.99%), os quais foram completamente homogeneizados em almofariz de ágata e então levados à fusão em cadinho de ouro. A fusão foi realizada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min para completa eliminação de CO_2 e assegurar a homogeneidade da amostra. Em seguida, o líquido foi vertido em molde de aço inoxidável pré-aquecido a $280\text{ }^\circ\text{C}$ e recozido por 3 h na mesma temperatura para então ser resfriado a temperatura ambiente (aproximadamente $25\text{ }^\circ\text{C}$).

Síntese das vitrocerâmicas de TGKB

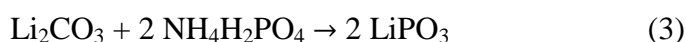
Como procedimento geral para a obtenção das vitrocerâmicas tem-se que as amostras vítreas obtidas foram cortadas e então polidas opticamente com lixas d'água nas seguintes gramaturas na respectiva ordem: 400, 800, 1200, 2400 e 4000 utilizando álcool etílico como lubrificante tanto no corte como no polimento. O polimento é feito de modo a obter faces paralelas para que as mesmas possam ser caracterizadas e então sintetizadas através de tratamento térmico, acima da T_g de cada amostra.

As vitrocerâmicas foram obtidas a partir da amostra TGKB:Er/Yb de composição $98,5[65\text{TeO}_2-15\text{GeO}_2-10\text{K}_2\text{O}-10\text{Bi}_2\text{O}_3]:1,2\text{Yb}_2\text{O}_3/0,3\text{Er}_2\text{O}_3$ submetendo-a a um tratamento térmico (TT) controlado em forno tubular a temperatura de $T_g + 50\text{ }^\circ\text{C}$ ($388\text{ }^\circ\text{C}$) por 5, 15, 30, 60 e 120 min, tais amostras foram nomeadas como GC-X, onde "X" indica o tempo de TT em minutos. Para uma comparação confiável entre os espectros de luminescência das diferentes amostras, o porta amostra usado para medições de luminescência foi posicionado em um ângulo de 30° em relação ao detector.³⁷

Sistema II: LYSC

Síntese do precursor Fosfato de Lítio (LiPO_3)

O precursor LiPO_3 foi obtido pelo método de fosfatação a partir do Li_2CO_3 e $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ em uma razão molar de 1:2. Os precursores foram estequiometricamente pesados a fim de obter 5 g de produto, macerados em almofariz de ágata e colocados em cadinho de platina para fosfatação em forno tipo mufla. A síntese do precursor ocorreu a partir das reações de decomposição (1) e (2) as quais levam a formação do precursor LiPO_3 de acordo com a reação (3)



As reações (1) e (2) ocorreram simultaneamente a 250 °C durante um período de 12 h, seguido pelo aumento de temperatura com uma taxa de 10 °C/min até 900 °C, onde permaneceu por 30 min para fusão. O produto formado foi vertido em molde à temperatura ambiente e armazenada em dessecador.⁴¹

Síntese dos vidros LYSC

Os vidros fluorofosfatos não dopados e dopados com Pr^{3+} foram sintetizados pela metodologia convencional de fusão seguida de choque térmico e recozimento nesta mesma temperatura por 2 h antes de serem resfriadas até a temperatura ambiente. As amostras foram nomeadas como LYSC-PrX, onde X refere-se a concentração do dopante. A Tabela 1 relaciona as proporções molares de dopagem das amostras produzidas.

Tabela 1 Composições vítreas das amostras com e sem dopagem da matriz LYSC

Nome da amostra	Composição molar (mol %)				
	LiPO_3	YF_3	SrF_2	CaF_2	Pr_2O_7
LYSC					-
LYSC-Pr05					0,5
LYSC-Pr1	50	20	20	10	1,0
LYSC-Pr2					2,0
LYSC-Pr4					4,0

Fonte: autoria própria

A composição molar utilizada foi $50\text{LiPO}_3\text{-}20\text{YF}_3\text{-}20\text{SrF}_2\text{-}10\text{CaF}_2$, sendo necessário primeiramente sintetizar o LiPO_3 de acordo com o procedimento previamente descrito. As misturas foram fundidas a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min e vertidas em molde pré-aquecido a $260\text{ }^\circ\text{C}$ e, então, recozidas nesta mesma temperatura por 2 h antes de serem resfriadas até a temperatura ambiente. Antes das amostras serem pós-processadas, elas foram submetidas a um recozimento adicional para minimizar as tensões do vidro a $290\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 5 h. Os cortes foram realizados com etanol como refrigerante, já para o polimento foram utilizadas lixas com granulometrias 400, 800, 1200, 2400, 4000 mesh e suspensão de alumina de 1 e $0,3\text{ }\mu\text{m}$.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é uma medida de análise térmica a qual permite avaliar as mudanças de fluxo de calor numa amostra em função da temperatura, sejam as mudanças no material de natureza exotérmica e endotérmica. Sendo que para uma amostra vítrea podem ser analisadas a temperatura de transição vítrea, T_g , temperatura de início de cristalização, T_x , temperatura de pico de cristalização, T_p e temperatura de fusão, T_m , as quais são dependentes da composição do material, bem como de seu histórico térmico.¹⁸ Os eventos de fusão e cristalização são considerados de 1ª ordem, exotérmico e endotérmico, respectivamente, pois aparecem de forma pronunciada, ao passo que a transição vítrea é um evento de 2ª ordem o qual aparece como uma variação da linha de base do material, caracterizado pela mudança da capacidade calorífica do material e passagem do estado vítreo ao regime viscoelástico.

Para o parâmetro adotado de estabilidade térmica (ΔT), um valor acima de $120\text{ }^\circ\text{C}$ indica que a composição é estável frente à cristalização e, portanto, adequada para que nela sejam realizados tratamentos térmicos controlados para a obtenção de vitrocerâmicas e obtenção de fibras ópticas.¹⁸ Os experimentos de DSC foram realizados utilizando um calorímetro TA modelo 2910 na faixa de $200\text{ a }600\text{ }^\circ\text{C}$ sob N_2 e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a fim de obter as temperaturas características dos vidros como a T_g (temperatura de transição vítrea) e T_x (temperatura de início de cristalização) com um erro de $\pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ para ambas as temperaturas.

3.2.2. Difractometria de raios-X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos com um difratômetro da Bruker modelo D8 varrendo de 10 a 90 ° e passo de 0,02 °.s⁻¹ com linha de radiação de Cu K_{α1}. Enquanto para a busca de fase utilizou-se inicialmente a base do próprio equipamento e, posteriormente os dados da fase obtida foram obtidos a partir da base ICSD (do inglês, Inorganic Structure Database) (ver anexo). O difratograma é de suma importância para a avaliação das amostras, pois é a partir desta medida que se pode verificar se as amostras estão inicialmente não cristalinas (presença de um halo difuso de difração) e, num segundo momento avaliar a devitrificação da rede com a formação de cristais no volume, indicando a formação de vitrocerâmicas, as quais passam a apresentar os picos de difração referentes aos cristais da fase formada.

3.2.3. Espectroscopia de absorção UV–Vis–IR

A espectroscopia de absorção na região do UV-Visível foi utilizada para estudar as propriedades intrínsecas de absorção de cada matriz, como a transparência na região visível e absorção eletrônica em comprimentos de onda curtos na região do UV-Vis que correspondem as transições eletrônicas da matriz vítrea. Para isso, os espectros de absorção para TGKB e LYSC foram feitos das amostras vítreas e para as vitrocerâmicas da matriz TGKB na forma de monólito, com espessuras variando entre 1 e 2 mm, com faces paralelas e polidas utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo Cary 500 (Varian) na faixa de comprimento de onda de 350 a 2000 nm.

3.2.4. Espectroscopia de espalhamento Raman

Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos a temperatura ambiente utilizando um LabRAM HR Evolution da Horiba Jobin Yvon equipado com um laser de 473 nm utilizando 27 mW de potência. O Raman é uma técnica para caracterização estrutural, complementar ao infravermelho, a qual permite o estudo estrutural de materiais de acordo com sua composição. Ambas as técnicas se diferem devido às regras de seleção para a interação entre a luz e as vibrações moleculares da amostra.

No Raman, um feixe de luz monocromática é incidido sobre a amostra e a detecção é feita da luz espalhada. A luz espalhada elasticamente (espalhamento Rayleigh) por sua vez tem as mesmas características da luz incidente, e não carrega nenhuma informação estrutural. Enquanto uma pequena parte da luz espalhada tem uma diferença de frequência

(espalhamentos inelásticos), devido à interação com a amostra e, portanto, contém informação vibracional.^{17,42} O espalhamento pode ainda ser classificado de 2 diferentes formas a depender da frequência do fóton espalhado, sendo que quando a frequência espalhada é menor do que a da luz incidente, tem-se um espalhamento Raman do tipo Stokes e para uma frequência maior, os anti-Stokes.

3.2.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Pela microscopia eletrônica de transmissão foi possível estudar a formação dos nanocristais e obter a difração de elétrons numa área selecionada (SAED) para calcular e comparar a distância interplanares e a natureza química da fase precipitada. As imagens obtidas pelo MET e SAED foram obtidas utilizando a amostra GC-60, a qual foi preparada a partir de uma suspensão alcoólica do pó da vitrocerâmica depositado em uma grid de 300 mesh da Formvar®. Utilizou-se um microscópio JEOL FEI modelo Tecnai G20F20 (LaB₆ 200 kV) com 0,19 nm pontos de resolução e mais de 200.000 vezes de magnificação.

3.2.6. Medidas de fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência são um conjunto de técnicas realizadas no mesmo equipamento a fim de estudar as propriedades luminescentes das amostras. As medidas realizadas consistem em dois métodos: emissão e tempo de vida. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Jobin Yvon Fluorolog equipado com um tubo de fotomultiplicadora (PMT) sensível de 250 a 850 nm, sob excitação de lâmpada de Xe e um laser diodo operando a 980 nm acoplado com uma fibra multimodo. Tais medidas foram realizadas em temperatura ambiente (~28 °C) e corrigidas pelo instrumento quando se utilizou a lâmpada como fonte de excitação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, o estado vítreo das amostras foi confirmado pela observação visual, DRX e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Um produto homogêneo, não cristalino e com T_g , foi classificado como “vidro”. A partir dos valores obtidos pela análise térmica e usando o parâmetro de estabilidade ΔT , foi avaliada a estabilidade térmica dos vidros frente à cristalização. Para os estudos ópticos, as amostras foram cortadas, polidas com boa qualidade óptica e com faces paralelas, além disso, para algumas análises as amostras também foram trituradas e peneiradas.

4.1. Sistema I: Vidros e vitrocerâmicas de teluritos dopados e co-dopados com Er^{3+} e Yb^{3+} (vidros TGKB)

Vitrocerâmicas transparentes contendo TR^{3+} têm sido amplamente pesquisadas, pois suas propriedades luminescentes podem ser melhoradas quando estes íons se encontram próximos de fases cristalinas de baixa energia de fônon.⁴³ Nestas circunstâncias obtém-se um espectro destes íons que se assemelha à quando estes estão dentro de sistemas cristalinos.⁴⁴

No intuito de estabelecer a temperatura apropriada para obter das VC transparentes da amostra TGKB:Er/Yb, isto é, a temperatura na qual o processo de cristalização pode ser controlado (os testes foram descritos na seção 4.3.), a partir da curva DSC foram realizados três ensaios de tratamento térmico (TT) acima da temperatura de transição vítrea em $T_g + 35 \text{ °C}$, $T_g + 50 \text{ °C}$, e $T_g + 60 \text{ °C}$ por 30 min. A curva de DSC para a amostra co-dopada TGKB:Er/Yb está apresentada na Figura 7, a partir da qual foram determinados a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x) e o parâmetro de estabilidade térmica (ΔT), $338 \text{ °C} (\pm 2 \text{ °C})$, $432 \text{ °C} (\pm 2 \text{ °C})$, e $94 \text{ °C} (\pm 4 \text{ °C})$, respectivamente.⁷

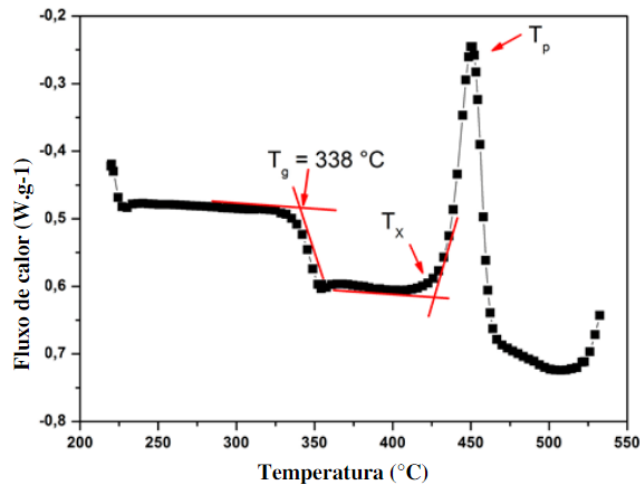


Figura 7 Análise de DSC para a amostra co-dopada TGKB:Er/Yb.
Fonte: autoria própria

O valor experimental obtido para transição vítrea está de acordo com o reportado por Manzani e colaboradores onde os vidros teluritos apresentaram $T_g \sim 250 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$, contudo o valor obtido para a estabilidade térmica está abaixo dos valores reportados de $112 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁰ Para o estudo inicial da formação das vitrocerâmicas, dois estudos com tratamentos térmicos foram realizados na matriz TGKB:Er/Yb. No primeiro estudo de tratamento térmico, o tempo foi mantido em 30 min e variou-se a temperatura em $373 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g + 35 \text{ }^\circ\text{C}$), $388 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g + 50 \text{ }^\circ\text{C}$) e $398 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_g + 60 \text{ }^\circ\text{C}$). Conforme observado na Figura 8, é possível verificar a formação da vitrocerâmica basicamente nos 3 tratamentos térmicos, mas com graus de cristalização diferentes.

No difratograma com linha preta, verifica-se o padrão típico de materiais vítreos com a presença de um halo difuso e apenas um proeminente pico em aproximadamente 27° . Para esta amostra, tempos elevados de tratamento seriam necessários para que esta pudesse formar vitrocerâmicas. Já na curva vermelha, com o mesmo tempo de tratamento a $T_g + 60 \text{ }^\circ\text{C}$ tem-se o perfil de uma amostra com alto grau de cristalinidade devido à presença de picos de difração com alta intensidade e ausência de halo difuso da matriz vítrea (temperatura muito próxima da T_x) e, portanto, tornaria o controle da cristalização muito difícil devido a cinética de cristalização ser rápida nesta temperatura e tempo.

Assim, o tratamento realizado em $T_g + 50 \text{ }^\circ\text{C}$, indicado pelo difratograma azul da Figura 8, apresenta o perfil adequado que permite o controle da cristalização, uma vez que é caracterizado pela presença do halo difuso da matriz vítrea sobreposto com os picos de

difração dos cristais, claramente um perfil de um material vitrocerâmico. Esta condição foi escolhida para a síntese controlada das VC em períodos adequados.

Definido o parâmetro de síntese das vitrocerâmicas a partir dos vidros TGKB:Er/Yb, diferentes pedaços do vidro foram submetidos a tratamentos térmicos em $T_g + 50\text{ °C}$ (388 °C) por diferentes períodos: 5, 15, 30, 60 e 120 min, sendo as VC nomeadas como GC-X, onde X indica o tempo de tratamento térmico empregado. As amostras vitrocerâmicas obtidas são mostradas na Figura 9, onde se observa claramente o aumento da opacidade das amostras com o aumento do tempo de tratamento térmico, fato que evidencia o crescimento dos cristais (aumento do espalhamento da luz visível) pelos cristais da fase obtida.

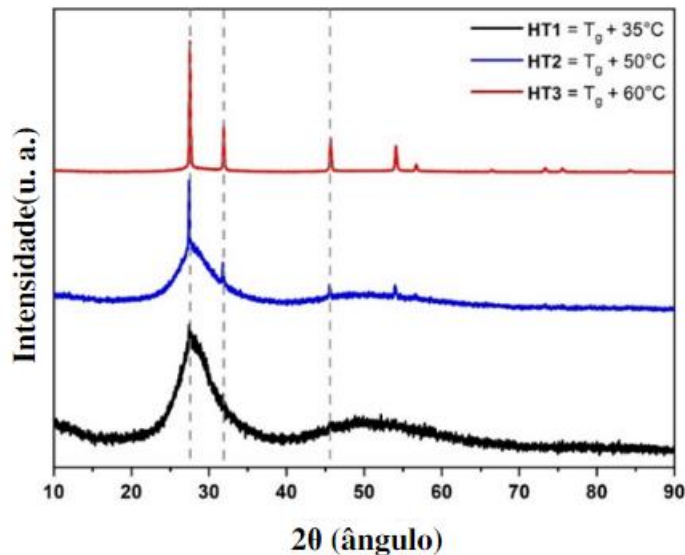


Figura 8 Difratoograma das amostras tratadas em três diferentes temperaturas $T_g + 35\text{ °C}$, $T_g + 50\text{ °C}$ e $T_g + 60\text{ °C}$ por 30 min.

Fonte: autoria própria

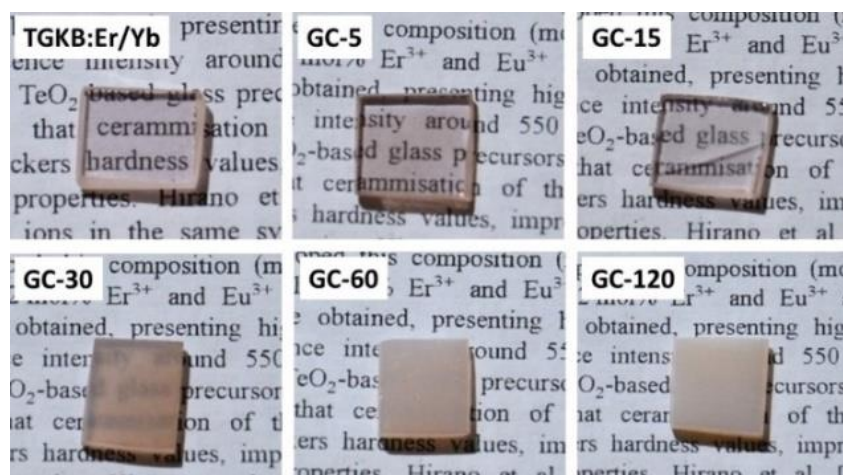


Figura 9 Amostras do vidro TGKB:Er/Yb e respectivas amostras GC-X de teluritos no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-K}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{:Er}^{3+}\text{/Yb}^{3+}$. As fotos apresentam uma variação da opacidade das amostras devido o TT em 388 °C.

Fonte: autoria própria

A Figura 10 mostra os difratogramas obtidos para o vidro e as respectivas amostras GC-X em função do tempo de tratamento térmico. Como esperado, a amostra vítrea exibe um halo difuso com um máximo em 2θ de 28° e 50°, enquanto para as amostras GC-X observa-se o crescimento de uma única fase cúbica de fórmula estrutural $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ e grupo espacial Fm3m, parâmetros de cela de $a = b = c = 5.6385 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, e volume de $179,26 \text{ \AA}^3$, de acordo com o ICSD 50839.⁴⁴ É importante ressaltar que independentemente da temperatura utilizada os picos de difração apresentam o crescimento de uma única fase cristalina de fórmula mínima $(\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11})_{0.6667}$ de número ICSD 50839.⁴⁴

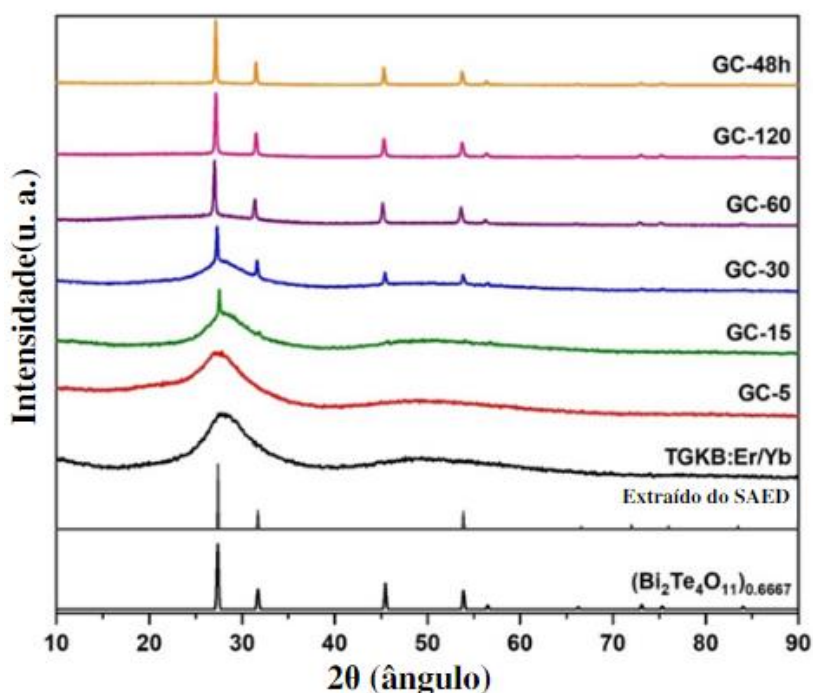


Figura 10 Padrão de difração de raios-X do pó para amostras TGKB:Er/Yb e GC-X tratadas a 388 °C

Fonte: autoria própria

Um pedaço fora tratado termicamente por 48 h, a qual foi chamada GC-48h, a fim de obter uma amostra com alta cristalinidade para confirmar a identidade dos principais picos de difração como pertencente a uma única fase cristalina formada de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. O pico em $2\theta = 27,5^\circ$ foi utilizado para o cálculo do tamanho de cristalito dos cristais de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ em função do tempo de tratamento para obtenção das vitrocerâmicas. O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer, na qual D é o tamanho do cristalito em nm, K o

fator de formato (número adimensional e igual a 0,9 considerando cristalitos quase-esféricos), λ o comprimento de onda em nm do raio-x utilizado (1,54 Å), β a largura a meia altura (do inglês, *full width half maximum* – FWHM) do pico escolhido.

$$D(nm) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Os valores calculados para os tamanhos de cristalito aumentaram conforme o maior tempo de tratamento térmico, apresentando os valores de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 Tamanho calculado de cristalitos das vitrocerâmicas em nm obtidos via equação de Scherrer

Amostra vitrocerâmica	GC-15	GC-30	GC-60	GC-120	GC-48
Tamanho do cristalito (nm)	13,24	15,77	30,52	35,45	49,34

Fonte: autoria própria

A imagem do HRTEM apresentada na Figura 11 confirma a natureza cristalina presente na amostra GC-60 através do padrão de difração de elétrons de área selecionada (SAED) apresentado na parte superior esquerda da mesma imagem. A partir do resultado obtido no SAED, os ângulos de difração 2θ foram calculados utilizando a distância entre os pontos brancos com o auxílio do *software* PTC Lab® e convertidos em d_{hkl} (em nm). Quando comparados com a fase indexada no ICSD 50839, os picos de difração apresentam três picos de grande intensidade em $27,4^\circ$, $31,7^\circ$ e $56,5^\circ$, os quais correspondem respectivamente aos seguintes planos: $(1\ 1\ 1)$, $(1\ 1\ -1)$, $(1\ -1\ 1)$, $(-1\ -1\ -1)$; $(0\ 2\ 0)$, $(2\ 0\ 0)$, $(0\ 0\ 2)$; e $(2\ -2\ 2)$, $(2\ 2\ -2)$, $(-2\ -2\ -2)$, $(2\ 2\ 2)$, para os cristais cúbicos de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Os cristais foram dispersos na amostra GC-60 e a distância (d) entre os planos foram calculados em 0,20 nm e correspondem aos planos $(2\ -2\ 0)$, $(0\ 2\ -2)$, $(2\ 0\ -2)$, $(0\ 2\ 2)$, $(2\ 0\ 2)$, $(2\ 2\ 0)$ do $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ com 2θ de $45,5^\circ$, como apresentado na parte superior do enxerto da Figura 11. É importante ressaltar que o SAED não foi realizado na mesma região.

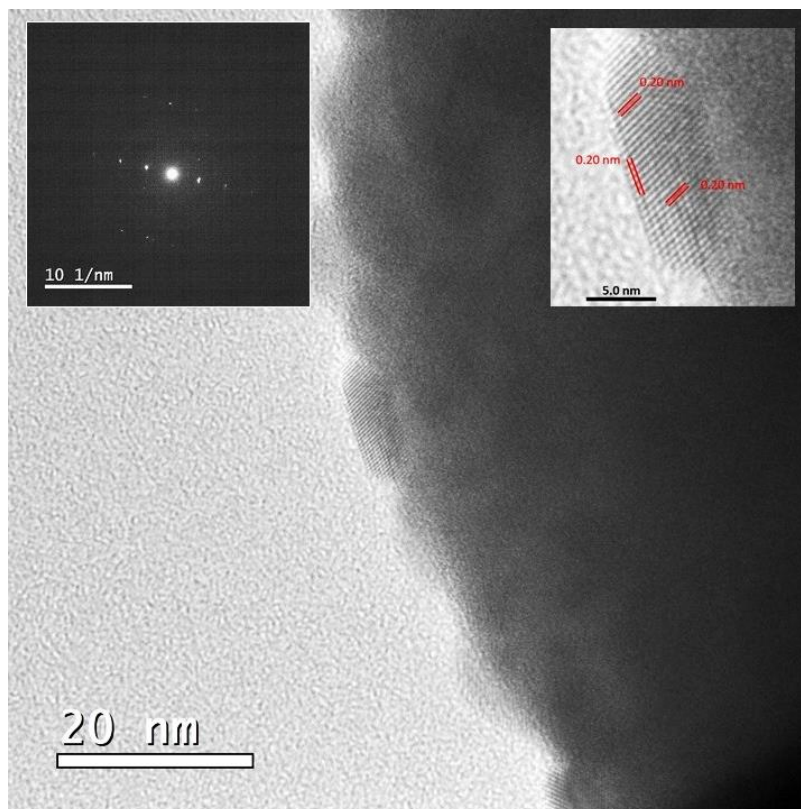


Figura 11 Imagem de uma vitrocerâmica tratada a 388 °C por 60 minutos (GC-60) por microscopia de transição eletrônica. Inset superior esquerdo: padrão SAED. Superior direito imagens do nanocrystal por HRTEM.

Fonte: autoria própria

Espectroscopia eletrônica UV-Vis

Os espectros de absorção das amostras com 1,7 mm de espessura para as TGKB:Er/Yb e GC-X estão apresentados na Figura 12 para a região de 350 a 2000 nm. As bandas características das transições eletrônicas f-f do Er^{3+} e Yb^{3+} foram atribuídas a partir de seus estados fundamentais $^4\text{I}_{15/2}$ e $^2\text{F}_{7/2}$, respectivamente, para os estados excitados. As quais foram listadas na

Tabela 3 Para o Er^{3+} tem se as bandas 1550 nm, 660 nm, 545 nm, 525 nm, 488 nm e 451 nm, que são atribuídas respectivamente às transições para os níveis $^4\text{I}_{13/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$ e $^4\text{F}_{5/2}$. Na banda centrada em 978 nm há uma sobreposição das contribuições de Er^{3+} e Yb^{3+} , isto devido à razão molar de 1:4. A sobreposição corresponde às transições $^4\text{I}_{11/2} \leftarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} e $^2\text{F}_{5/2} \leftarrow ^2\text{F}_{7/2}$ do Yb^{3+} .

Tabela 3 Lista de transições eletrônicas atribuídas aos íons Er^{3+} e Yb^{3+}

Íon lantânídeo	Comprimento de onda central da banda (nm)	Absorção eletrônica do estado fundamental para
-------------------	--	---

Er^{3+}	1550	${}^4\text{I}_{13/2}$
	660	${}^4\text{F}_{9/2}$
	545	${}^4\text{S}_{3/2}$
	525	${}^2\text{H}_{11/2}$
	488	${}^4\text{F}_{7/2}$
	451	${}^4\text{F}_{5/2}$

Fonte: autoria própria

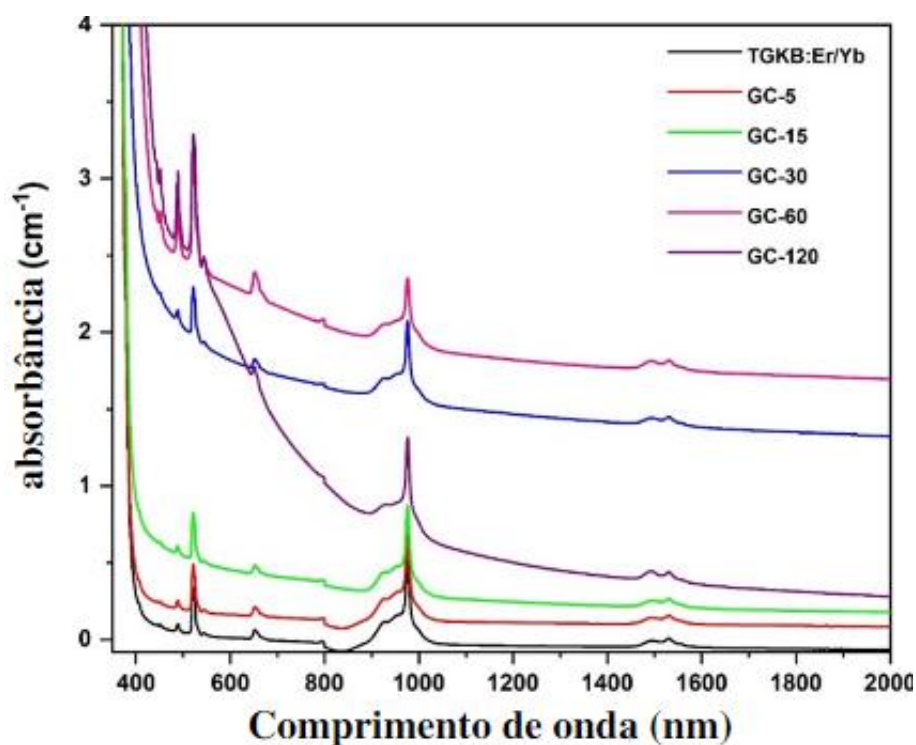


Figura 12 Espectro de absorção UV-Vis-NIR do bulk das amostras TGKB:Er/Yb and GC-X

Fonte: autoria própria

Espectroscopia de espalhamento Raman

A fim de avaliar as mudanças estruturais da matriz vítrea TGKB:Er/Yb e suas vitrocerâmicas foram realizadas medidas de espectroscopia Raman e os espectros apresentados na Figura 13. Além das espectros Raman das amostras, foram incluídos os espectros padrão de TeO_2 , Bi_2O_3 e $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. O precursor TeO_2 é formado por cadeias lineares de unidades TeO_4 bipiramidal ($\alpha\text{-TeO}_2$ ou paratelerito) caracterizado por 4 bandas em 119 cm^{-1} , 147 cm^{-1} , 393 cm^{-1} e 643 cm^{-1} atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Te-O na rede 3D. Já o composto Bi_2O_3 é constituído por octaedros altamente distorcidos de $[\text{BiO}_6]$ e apresenta as seguintes bandas: 280 cm^{-1} , 310 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , e 445

cm^{-1} que correspondem aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações Bi-O-Bi e também Bi-O do $[\text{BiO}_6]$.

De acordo com Udovic e coautores o espectro Raman do $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ é constituído por 2 bandas centradas em 645 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , as quais são atribuídas ao estiramento simétrico de vibração das ligações O-Te-O e vibração de pulso de ligação terminal Te-O nas unidades $[\text{TeO}_3]_2$, respectivamente e duas bandas em torno de 400 cm^{-1} atribuídas a ligações Te-O-Bi.⁴⁵

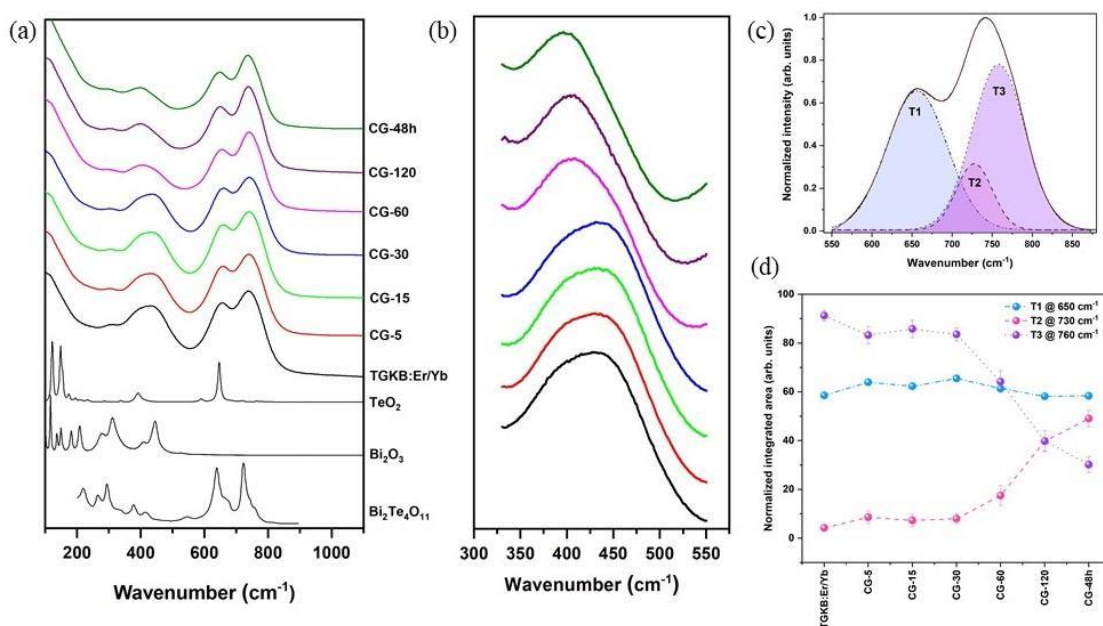


Figura 13 (a) Espectro Raman de amostras vítreas e vitrocerâmicas co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; (b) ampliação da região entre 300 e 600 cm^{-1} ; (c) Bandas Raman deconvoluídas e atribuição de T_n ($n=1, 2$ ou 3), e (d) comportamento da intensidade da banda Raman dos teluritos em função do tempo de tratamento térmico. Fonte: autoria própria

Fonte: autoria própria

O espectro Raman da amostra vítrea TGKB:Er/Yb e das vitrocerâmicas GC-X apresentam características que apontam para algumas mudanças estruturais em função do tratamento térmico. Usualmente, vidros teluritos multicomponentes apresentam bandas no Raman na região de 550 a 850 cm^{-1} relacionadas com três poliedros distintos, unidades bipirâmide-trigonais de $[\text{TeO}_4]$ de alta conectividade, unidades $[\text{TeO}_{3+1}]$ oriundas da conversão de $[\text{TeO}_4]$ na presença de modificadores vítreos, nos quais uma ligação Te-O é alongada e menos conectada, levando a formação de unidades $[\text{TeO}_3]$.⁴⁶ Estas bandas (TeO_4 , TeO_{3+1} e TeO_3) foram nomeadas como T1, T2 e T3, respectivamente e observadas até mesmo para as amostras GC-X. Independentemente do tempo de tratamento térmico, os espectros das amostras apresentam uma banda muito pequena centrada em 298 cm^{-1} atribuída à ligação Bi-

O-Bi de unidades $[\text{BiO}_6]$, que aparentemente conservam a intensidade e posição.⁶⁶ A região do espectro compreendida entre 300 e 500 cm^{-1} , apresentada na Figura 13(b) é composta pela contribuição do estiramento Te-O-Bi em $\sim 395 \text{ cm}^{-1}$, e pelo estiramento simétrico Te-O-Te ou *bending vibration* em $\sim 430 \text{ cm}^{-1}$.⁴⁶

Conforme o aumento do tempo de tratamento térmico, essa banda larga sobreposta é fortemente deslocada para números de onda mais baixos, o que está relacionado a um aumento da contribuição da banda Te-O-Bi. Isso sugere que o processo de cristalização induzido pelo TT a $388 \text{ }^\circ\text{C}$ altera a rede vítrea telurito pela formação de cristais de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ embutidos na matriz não cristalina. O deslocamento Raman é pronunciado acima de HT de 15 min e está relacionado com a formação de pontes Te-O-Bi nos ânions telurito complexos $[\text{Te}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ de pirâmides $[\text{TeO}_3]^{2-}$ carregadas, sem polimerização via Te-O-Te, observada pela diminuição da intensidade da banda Raman.⁶² Esse comportamento também pode ser entendido a partir das curvas da área de intensidade integrada obtidas pela deconvolução das bandas de vibração T1, T2 e T3 em função do tempo de tratamento térmico, conforme apresentado na Figura 13(d).

Assumindo-se que os espectros Raman – embora influenciados pela formação de cristais $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ – fornecem informações principalmente da estrutura do vidro, a banda T1 (unidades $[\text{TeO}_4]$) mantém sua intensidade independente do tempo de HT, indicando que a formação de cristais $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ não causa forte despolimerização da rede vítrea. Contudo, as bandas T2 (unidades de $[\text{TeO}_{3+1}]$) e T3 (unidades de $[\text{TeO}_3]$) apresentam um comportamento oposto acima de 15 min de tratamento térmico, sugerindo um aumento e diminuição das intensidades de T2 e T3, respectivamente, o que indica a contribuição de unidades despolimerizadas de $[\text{TeO}_3]$ na formação de cristais de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, que deixam de atuar como unidades de rede vítrea e passam a fazer parte da fase cristalina precipitada, evidenciada pela formação de ligações Bi–O–Te atribuídas a região Raman de 300 a 500 cm^{-1} . Enquanto isso, um aumento na intensidade de T2, indica que durante os processos de cristalização as unidades formadoras da rede não cristalina $[\text{TeO}_4]$ são constantemente deformadas durante a formação do cristal dentro da matriz vítrea. Este comportamento também pode estar relacionado à contribuição da banda Raman em 720 cm^{-1} de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, principalmente acima da amostra GC-15.

Espectroscopia de fluorescência: amostras TGKB:Er e TGKB:Er/Yb

Para estudar a influência da cristalização controlada nas formações das vitrocerâmicas, a Figura 14 apresenta os espectros de emissão das amostras TGKB:Er e TGKB:Er/Yb entre 500 e 750 nm obtidos sob excitação em 980 nm e variando a potência de 50 a 250 mW. O espectro da amostra TGKB:Er apresenta duas bandas de emissão na região do verde centradas em 525 nm e 550 nm, as quais são atribuídas, respectivamente, às transições ${}^4I_{15/2} \leftarrow {}^2H_{11/2}$ e ${}^4I_{15/2} \leftarrow {}^4S_{3/2}$ do Er^{3+} , as quais já foram relatadas na literatura nesta mesma região para uma composição vítrea similar.¹⁰

O enxerto da Figura 14(a) apresenta o gráfico de $\log(I_{em})$ vs. $\log(P_{exc})$ para a intensidade de maior energia na região verde centrada em ~ 525 nm. O ajuste linear fornece o valor de $R^2 = 0,998$, o coeficiente angular n de ~ 2 sugere a quantidade de fótons envolvidos nesta emissão. Neste caso a emissão deve ocorrer via absorção do estado fundamental (GSA, do inglês *ground state absorption*) seguido de uma absorção no estado excitado (ESA, do inglês *excited state absorption*). Esta absorção dos dois fótons ocorre de modo sequencial de fótons de 980 nm pelo mesmo íon Er^{3+} , promovendo os elétrons para o estado excitado ${}^4F_{7/2}$ do Er^{3+} , a partir do qual estes decaem não radiativamente para níveis menos energéticos ${}^2H_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$ atribuídos as bandas de emissão em 525 nm e 550 nm dos quais então decaem radiativamente até o estado fundamental ${}^4I_{15/2}$.

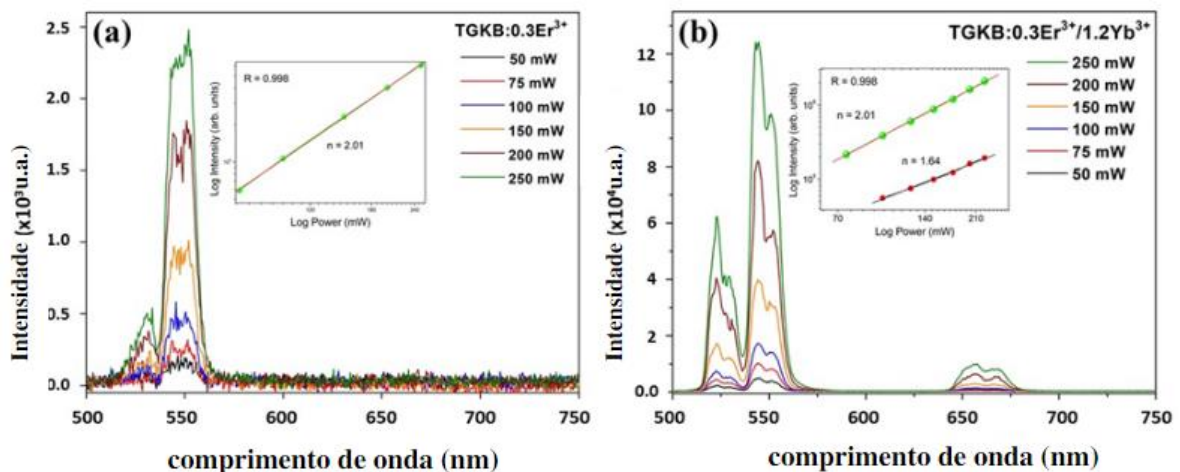


Figura 14 Espectro de *upconversion* na região do visível de TGKB:Er (a) e TGKB:Er/Yb (b) de amostras vítreas sob excitação em 980 nm com potências variando de 50 mW a 250 mW. Enxertos: $\log(I_{em})$ vs. $\log(P_{exc})$ gráfico da intensidade de emissão como função da potência de excitação.

Fonte: autoria própria

Emissões na região do verde, similares as apresentadas pela amostra TGKB:Er sob excitação em 980 nm, também foram observadas para a amostra TGKB:Er/Yb. Além destas, foi observada uma banda na região do vermelho centrada em 660 nm, a qual foi atribuída para a transição ${}^4I_{15/2} \leftarrow {}^4F_{9/2}$ do Er^{3+} . Esta transição ocorre devido à sensibilização promovida pelo Yb^{3+} quando este encontra-se na proporção de 1:4 (Er:Yb) com o íon Er^{3+} . Em 980 nm, o Yb^{3+} possui uma seção de choque de absorção de $11,7 \times 10^{21} \text{ cm}^2$, maior quando comparado com o Er^{3+} de $1,7 \times 10^{21} \text{ cm}^2$, permitindo que o Yb^{3+} absorva mais eficientemente os fótons em 980 nm. A energia absorvida pode ser então transferida para um íon vizinho que possua um estado excitado de energia semelhante, no caso das amostras TGKB, estes níveis são o ${}^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) e ${}^4I_{11/2}$ (Er^{3+}). A transferência energética ocorre através de mecanismos de transferência por conversão ascendente de energia, denominada (ETU, do inglês *energy transfer upconversion*). O enxerto da Figura 14(b) apresenta o gráfico de $\log(I_{em})$ vs. $\log(P_{exc})$ para bandas de emissão no verde e vermelho. O ajuste linear para a curva é de $R^2 = 0,998$, e seus coeficientes angulares $n \sim 2$ e $\sim 1,64$ indicam o número de fótons absorvidos envolvidos nas emissões na região do visível.

Comparação entre as amostras TGKB:Er e TGKB:Er/Yb

É importante ressaltar que a amostra TGKB:Er não apresentou emissão no vermelho que é observada para a amostra co-dopada TGKB:Er/Yb. Este fato sugere que há um aumento da população eletrônica no nível ${}^4F_{9/2}$ através de mecanismos ETU, o qual ocorre eficientemente na presença do Yb^{3+} . Sendo que a baixa concentração de Er^{3+} contribui para a diminuição da eficiência do processo de UC na amostra TGKB:Er, impossibilitando o registro da emissão na região do vermelho.

Na Figura 15 é apresentado o diagrama de níveis de energia para a amostra TGKB:Er/Yb sob excitação em 980 nm. Nesta condição, a amostra apresenta os seguintes níveis excitados com emissões no verde ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$ (centradas respectivamente em 525 nm e 550 nm) e no vermelho (máximo em 660 nm). Estes níveis energéticos são populados através de diferentes caminhos, além da absorção direta do Er^{3+} .^{39, 42}

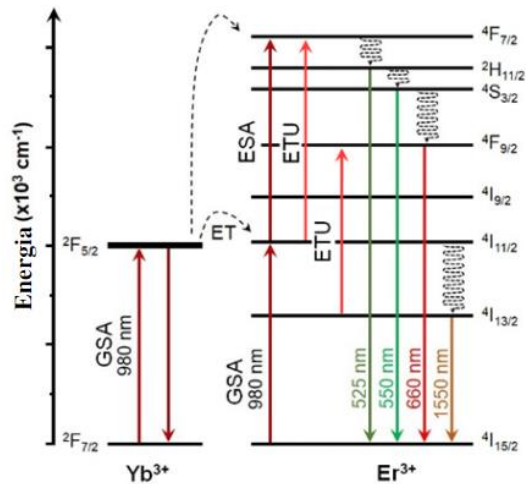


Figura 15 Diagrama de níveis energéticos dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} com as emissões características da matriz TGKB:Er/Yb sob excitação em 980 nm laser.

Fonte: autoria própria

Dentre os mecanismos, um dos caminhos ocorre a partir do estado excitado do Er^{3+} (nível $^4\text{I}_{11/2}$) e Yb^{3+} (nível $^2\text{F}_{5/2}$) somado a maior seção de choque do Yb^{3+} em 980 nm obtém-se uma maior população dos estados excitados $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ via mecanismo de transferência de energia. O íon Yb^{3+} transfere energia para o Er^{3+} , excitando os elétrons do nível deste $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{F}_{7/2}$, a partir do qual relaxa não radiativamente para os seguintes níveis emissivos: $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ os quais emitem em bandas centradas em ~ 525 nm e ~ 550 nm, respectivamente, até o nível fundamental do Er^{3+} ($^4\text{I}_{15/2}$).

Ao comparar a razão (A_{525}/A_{550}) entre as bandas emissivas no verde das amostras a uma potência de 200 mW foram obtidos os valores de 0,09 (TGKB:Er) e 0,38 (TGKB:Er/Yb), indicando que o Yb^{3+} contribuiu como sensibilizador para o Er^{3+} aumentando as emissões de UC verdes através de mecanismos cooperativos de transferência de energia e caminhos de absorção. Além das emissões no verde, a amostra TGKB:Er/Yb também apresenta a transição $^4\text{I}_{15/2} \leftarrow ^4\text{F}_{9/2}$, a qual se inicia com os elétrons do estado excitado $^4\text{S}_{3/2}$ (emissão em 550 nm) relaxando não radiativamente em direção ao nível $^4\text{F}_{9/2}$ e então emitindo na região do vermelho em 660 nm, quando este nível decai para o estado fundamental ($^4\text{I}_{15/2}$).

Outra forma de ocupar o nível emissivo $^4\text{F}_{9/2}$ ocorre por ETU, partindo do decaimento não radiativo do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para $^4\text{I}_{13/2}$, sendo ambos níveis excitados do Er^{3+} . E então um segundo fóton infravermelho (980 nm) excita os elétrons para o nível $^4\text{F}_{9/2}$, contribuindo para a emissão vermelha através da mesma emissão ($^4\text{I}_{15/2} \leftarrow ^4\text{F}_{9/2}$). Além disso, os elétrons que ocupam o nível $^4\text{I}_{13/2}$ também decaem radiativamente para o estado fundamental (emissão

${}^4I_{15/2} \leftarrow {}^4I_{13/2}$) emitindo no infravermelho uma banda centrada em 1550 nm (chamada banda C-telecom).¹⁰

A fim de correlacionar a dependência da cor em função da potência do laser de excitação, o diagrama de cromaticidade CIE-1931 é apresentado na Figura 16. Neste diagrama está representada a variação da potência do laser de 50 até 250 mW para TGKB:Er e TGKB:Er/Yb. As coordenadas (x,y) apresentam a tendência de mudança de coordenadas amarelo/verde para verde-amarelado/verde no vidro TGKB:Er/Yb.

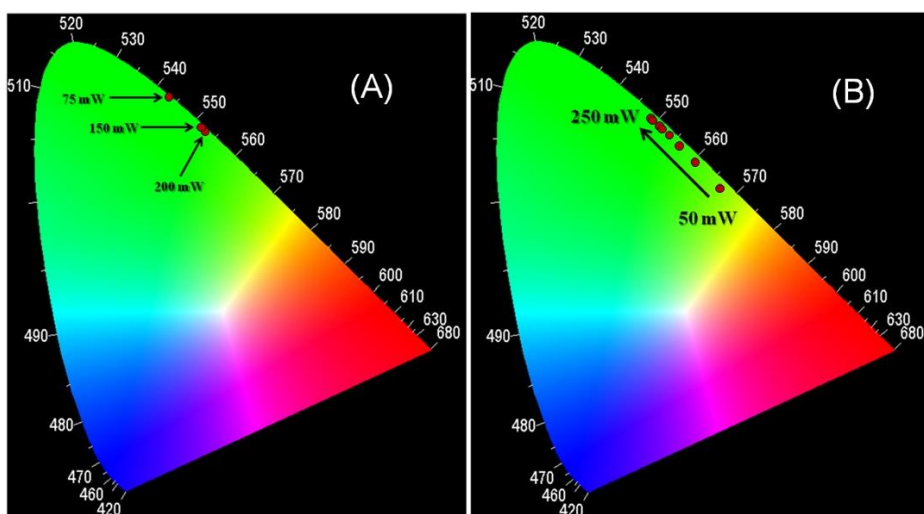


Figura 16 CIE (x,y) diagram de cromaticidade apresentando as coordenadas de cor das emissões UC das amostras vítreas e a capacidade de ajuste de cor ao ser excitada em 980 nm, variando de 50 mW a 250 mW para (A) TGKB:Er e (B) TGKB:Er/Yb.

Fonte: autoria própria

A tendência das coordenadas CIE (x,y) CIE sugere que o aumento da potência de excitação é favorável à emissão verde em detrimento da emissão no vermelho para a amostra TGKB:Er/Yb, devido ao aumento da população eletrônica do nível ${}^4S_{11/2}$ e ${}^4S_{3/2}$. Isto reforça o papel de Yb^{3+} na sensibilização efetiva de Er^{3+} . Baseado nas características fotoluminescentes por upconversion das amostras TGKB:Er/Yb comparadas com TGKB:Er, aquelas apresentaram melhores resultados em relação a eficiência de emissão por upconversion e foi selecionada como vidro precursor para a síntese das vitrocerâmicas (VC) através de tratamento térmico

Espectroscopia de fluorescência: amostras GC-X

Para elucidar a influência da cristalização controlada de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ na fotoluminescência das amostras vitrocerâmicas co-dopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, principalmente em relação aos mecanismos de transferência de energia, foram medidos os espectros de emissão apresentados na Figura 17 sob excitação em 980 nm à temperatura ambiente. O estudo permite compreender as características fotoluminescentes frente à cristalização da fase, a qual pode apresentar outras propriedades físicas interessantes, como fotorresistividade e condutividade iônica.

Mantendo a configuração experimental e potência de excitação em 200 mW, foi possível a comparação entre as intensidades de emissão das diferentes amostras de vitrocerâmicas. Assim, à medida que o tempo de tratamento térmico (TT) aumenta, é observado um aumento das intensidades de emissão, principalmente acima de 15 min de TT. Esse comportamento sugere que os TR^{3+} estejam experimentando um ambiente químico cada vez mais ordenado, ou seja, mais simétrico ao seu redor. Conseqüentemente, com energias de fônon específicas relativas aos modos vibracionais fundamentais dos cristais $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, as probabilidades de decaimento não radiativo de Er^{3+} são reduzidas, conseqüentemente aumentado a eficiência de emissão do material. O diagrama CIE de cromaticidade da Figura 17 mostra uma pequena mudança nas coordenadas (x,y) das vitrocerâmicas em função do tempo de TT, sendo que todas as emissões permaneceram na região verde-amarelada. Nesta imagem as amostras TGKB:Er/Yb vítreo e GC-120 estão com uma diferença de intensidade com uma ordem de grandeza, similarmente reportado por Yu e coautores em amostras de vitrocerâmicas de fosfatos,⁴⁷ resultados similares ainda foram obtidos por Ming e coautores em vidros fosfatos.⁴⁸

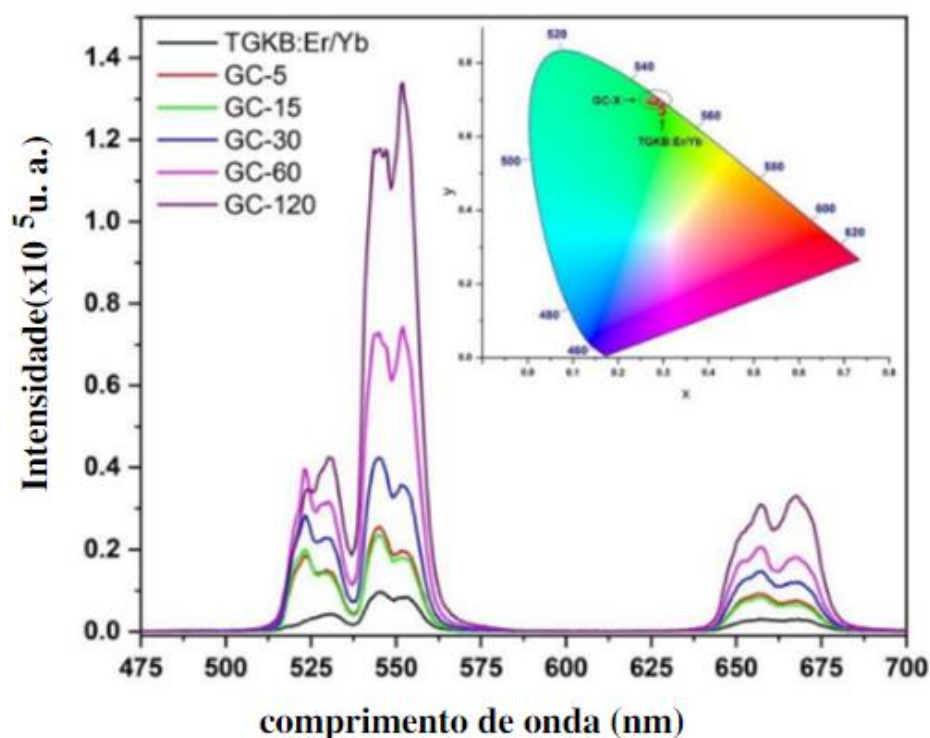


Figura 17 Espectro de UC na região do visível para o vidro e vitrocerâmicas de Er/Yb sob excitação em 980 nm com potência de 200 mW

Fonte: autoria própria

A presença de ambientes com energias de fônons mais altas, como no caso da fase $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, explica o aumento das intensidades de emissão dos níveis $^4\text{S}_{3/2}$ (~ 545 nm) e $^4\text{F}_{9/2}$ (~ 660 nm), como pode ser visto na Figura 17. A intensidade relativa entre essas duas emissões muda para favorecer a emissão menos energética, indicando perda de energia através dos fônons, como mostra a Figura 18a através da razão entre as emissões no verde. A Figura 18b também evidencia a desativação dos estados excitados do Er^{3+} , evidenciado pelo aumento da emissão no vermelho em detrimento da emissão do nível responsável pela emissão no verde.

Enquanto no vidro o Er^{3+} é predominantemente circundado por unidades de TeO_2 da rede vítrea, nas amostras vitrocerâmicas eles estão cada vez mais próximos da fase cristalina do $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Assim, considerando o aumento de fônons da fase que estão interagindo diretamente com a esfera de coordenação do Er^{3+} , bem como os íons lantanídeos mais próximos uns aos outros como consequência da cristalização do vidro, ocorre um aumento dos processos de relaxação cruzada, evidenciada pelo aumento da intensidade de emissão de vermelho. Este deslocamento batocrômico de emissão e o decaimento mais lento evidenciado

pelos resultados de tempo de vida, podem ser explicados devido aos processos de reabsorção e relaxação cruzada, uma vez que a seção de choque de absorção e emissão do $\text{Er}^{3+} \ ^4\text{I}_{15/2} \leftarrow \ ^4\text{I}_{13/2}$ se sobrepõe fortemente.

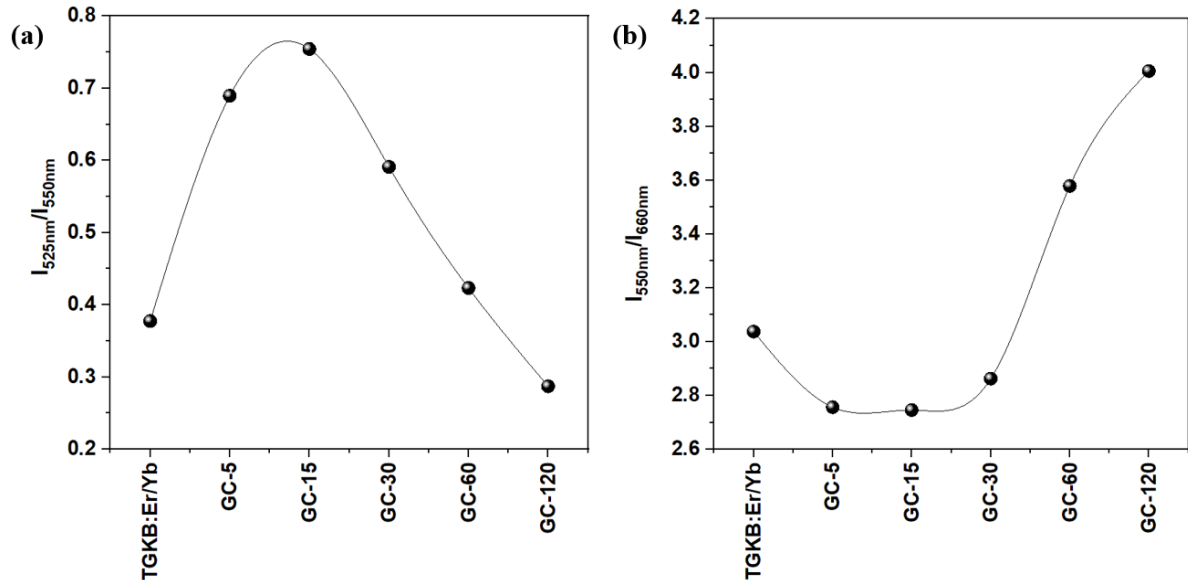


Figura 18 Razão de intensidade de fluorescência de $I_{525\text{nm}}/I_{550\text{nm}}$ em função do tempo de tratamento térmico.
Fonte: autoria própria

Tempo de vida nas GC-X

As consequências do aumento de simetria no ambiente dentro da rede vítrea imposta pelo crescimento dos cristais de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ leva a uma diminuição das transições não radiativas nas amostras GC-X com o aumento do tempo de TT, levando a um aumento das intensidades de emissão pela formação dos cristais próximos aos TR^{3+} . O tempo de decaimento radiativo das amostras TGKB:Er/Yb e GC-X é mostrado na Figura 19. O tempo de vida para a emissão verde centrada em 550 nm (nível $\ ^4\text{S}_{3/2}$) medido e apresentado na Tabela 4. Para as amostras TGKB:Er/Yb, GC-5 e GC-15, foram observados dois componentes (τ_1 e τ_2) no ajuste exponencial, em que τ_2 é notavelmente mais lento que τ_1 , indicando dois centros de recombinação diferentes, uma na fase não cristalina da matriz, e o outro nas regiões altamente ordenadas homoganeamente dispersas na rede vítrea como cristais $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

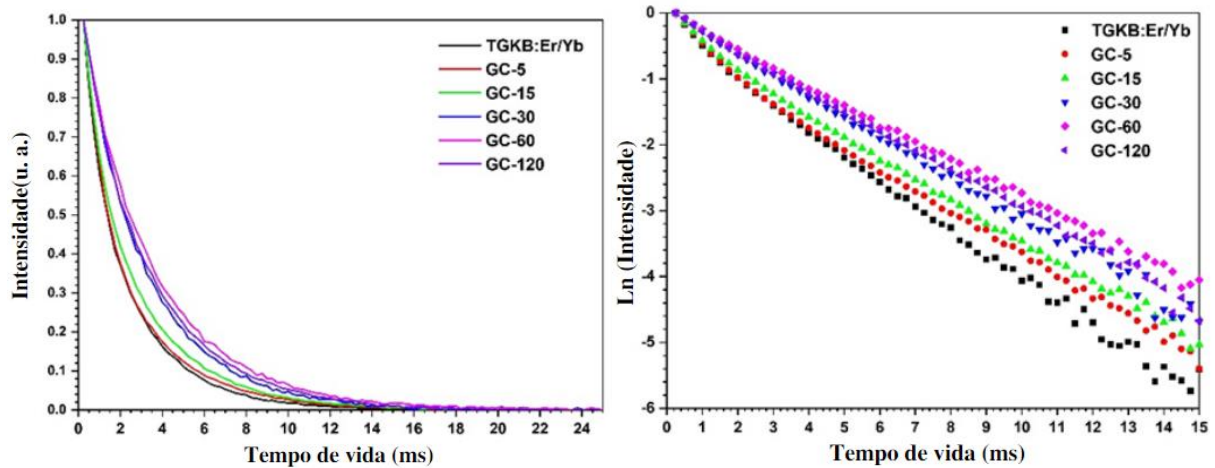


Figura 19 Decaimento exponencial das amostras vítrea de TGKB:Er/Yb e vitrocerâmicas (GC-5, 15, 30, 60 e 120) das emissões na região verde a partir do nível 4S3/2 (~550 nm).

Fonte: autoria própria

Como apresentado na Tabela 4, para as amostras com tratamento térmico abaixo de 15 min é observada a prevalência de τ_2 , o que pode estar relacionado aos diferentes decaimentos a partir dos domínios não cristalinos dominantes ao invés do domínio de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, afetando ligeiramente as propriedades de fotoluminescência dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Nestas amostras, o componente τ_1 refere-se ao tempo de vida dos íons TR^{3+} localizados próximos aos domínios de energia de fônon menores (fase cristalina) do que para o ambiente multifonons do telurito hospedeiro. Por outro lado, para as amostras GC-30, GC-60 e GC-120, devido ao aumento do grau de cristalinidade evidenciado pelos dados de XRD, cálculo do tamanho de grão e o deslocamento das bandas Raman de $350 - 500 \text{ cm}^{-1}$ associadas à formação do cristal $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, observa-se apenas o componente τ_1 .

À medida que a concentração de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ aumenta na matriz vítrea, o componente τ_1 prevalece sobre τ_2 nas amostras devido ao aumento da cristalinidade ao redor dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , os quais se aproximam conforme a cristalização do material. Isto é evidenciado também pelo aumento do tamanho de cristalito de 13,24 nm (GC-15) a 49,34 nm (GC-48h).

A componente τ_1 é favorecida o que sugere a inserção dos íons próximos à ambientes de maior simetria, assim como evidenciado pelo aumento do tempo de vida médio (τ_{av}) de 2,015 para 3,087 ms quando o tempo de tratamento é aumentado de 0 a 120 min.

Tabela 4 Parâmetros de ajuste exponencial e tempo de vida médio para o vidro TGKB e as vitrocerâmicas.

Amostra	Tempo de vida médio (av) (ms)	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)	A1	A2	Reduced Chi-sqr	R2
---------	----------------------------------	---------------	---------------	----	----	-----------------	----

TGKB:Er/Yb	2.015	0.663	2.655	0.48	0.736	2.396E-6	0.9999
GC-15	2.141	0.945	3.306	0.642	0.552	1.615E-6	0.9999
GC-15	2.387	0.786	3.165	0.456	0.724	1.232E-6	0.9999
GC-30	3.002	2.986	-	1.064	-	2.767E-5	0.9993
GC-60	3.394	3.395	-	1.045	-	2.648E-5	0.9993
GC-120	3.087	3.192	-	1.047	-	3.965E-5	0.9990

Fonte: autoria própria

4.2. Sistema II – Vidros fluorofosfatos (LYSC)

O vidro fluorofosfato não dopado (LYSC) foi analisado por DSC a fim de obter suas temperaturas características, conforme mostrado na Figura 20a, com $T_g = 306\text{ °C}$, $T_x = 467\text{ °C}$, e estabilidade térmica frente a cristalização (ΔT) de 161 °C . A larga região de ΔT , maior do que outros vidros com composições similares⁴⁹, a princípio permitiria um maior controle da nucleação e crescimento de nanocristais na matriz, no entanto, após teste de TT, foi observado apenas cristalizações superficiais e impossibilitando a síntese de vitrocerâmicas homogêneas.

A Figura 20b mostra o espectro de absorção eletrônica da LYSC, onde é possível observar a região de transparência do material que se estende do infravermelho (1600 nm) até o ultravioleta em 300 nm. É possível observar uma banda de absorção abaixo de 300 nm centrada em 230 nm, a qual está relacionada a impurezas de Fe^{2+} . O íon Fe^{3+} é a principal impureza dos precursores de fluoretos e fosfatos, e sob condições redutoras de fusão pode ocorrer a conversão parcial para a espécie reduzida de Fe^{2+} .⁵⁰

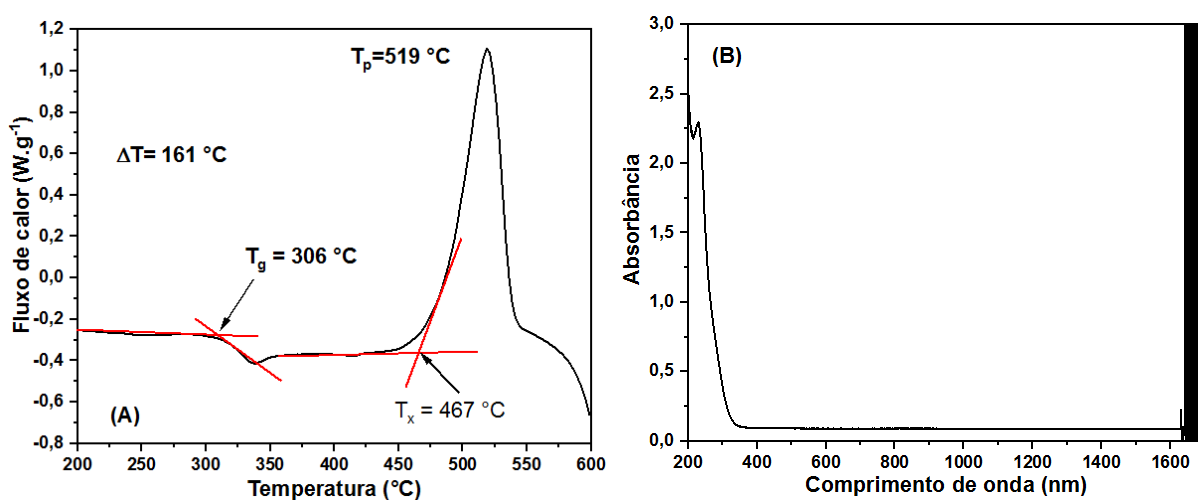


Figura 20 (A) DSC da amostra vítrea primitiva, (B) UV-VIS-NIR da amostra LYSC

Fonte: autoria própria

LYSC dopados com Pr³⁺

As amostras LYSC dopadas com Pr³⁺ foram analisadas por espectroscopia eletrônica UV-Vis-NIR, e os espectros estão apresentados na Figura 21a. Como esperado, é observado um aumento das intensidades de absorção das bandas entre 428 e 495 nm, associadas as absorções do estado fundamental ³H₄ para os níveis excitados do Pr³⁺ (³P₂, ³P₁, ¹I₆ e ³P₀), da banda entre 562 e 608 nm, referente à absorção do ³H₄ → ¹D₂ e em 1310-1650 nm, associada as absorções ³F₃, ³H₄ → ³F₄. Tal aumento de intensidade ocorre nas amostras em função do aumento da concentração molar de íons Pr³⁺ de 0,5% a 4%, conforme mostrado na Tabela 4. Além disso, os vidros são transparentes do visível ao ultravioleta de 250 a 800 nm, com exceção da amostra 4% que tem a borda de absorção eletrônica deslocada para 390 nm, como observado na Figura 21.

Na Figura 21b é possível observar uma aproximação da região entre 400-650 nm destacando as bandas da região entre 428 - 495 nm as quais devido à proximidade dos níveis energéticos ³P₁ e ¹I₆ apresentam-se parcialmente sobrepostas. Os coeficientes de absorção (α) foram obtidos utilizando a Equação a partir dos espectros de absorção das amostras, normalizados pela espessura dos vidros, onde A é a absorbância e l a espessura em cm .

$$\alpha = \frac{A \cdot \ln 10}{l}$$

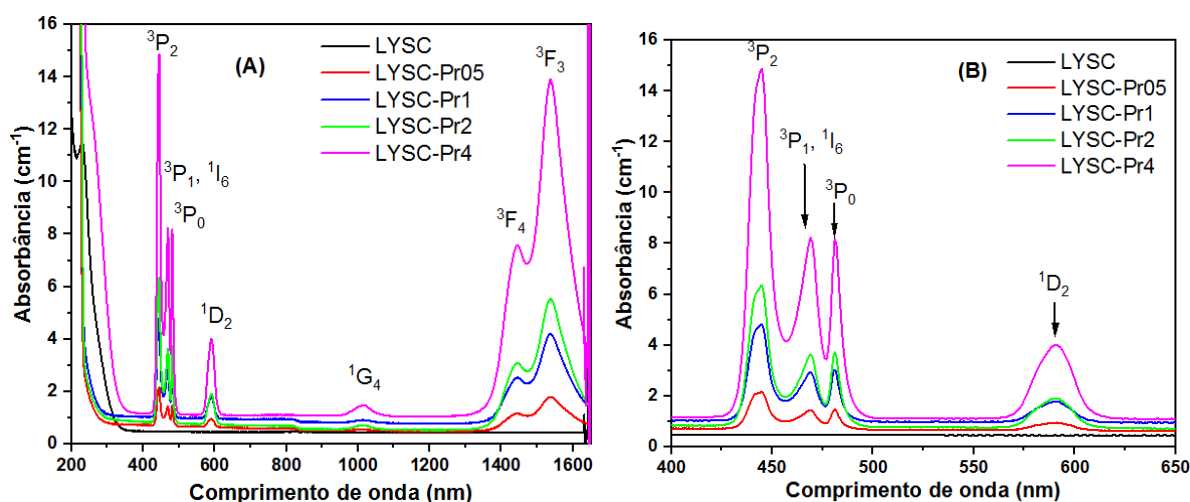


Figura 21(A) Espectro UV-VIS-NIR das amostras LYSC dopadas com 0,5%, 1%, 2% e 4% de Pr³⁺ realizado no bulk das amostras. (B) Aumento na região do visível das absorções referentes às transições do ³H₄ aos níveis excitados ³P_{2,1,0} e ¹I₆.

Fonte: Autoria própria.

Espectroscopia de fotoluminescência

Foram realizados experimentos de emissão utilizando inicialmente os monólitos das amostras sob excitação em 452 nm com intuito de popular o nível 3P_2 do Pr^{3+} , conforme indicado no diagrama de energia da Figura 22b. Pela Figura 22a é possível observar as emissões por *downshifting*, onde ocorre um aumento da intensidade de luminescência da amostra LYSC-Pr0,5 para a amostra LYSC-Pr1, e depois, com o aumento da dopagem, as amostras LYSC-Pr2 e LYSC-Pr4 apresentaram uma diminuição gradual da intensidade de luminescência, o que indica que os íons estão sofrendo processos de supressão de luminescência por concentração.

As emissões do Pr^{3+} ocorrem a partir dos níveis excitados 3P_0 e 3P_1 , as quais foram atribuídas na Figura 22a, onde é possível observar que os níveis emissores são referentes as transições $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (482 nm), $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ (524 nm), $^3P_0 \rightarrow ^3H_5$ (538 nm), $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (606 nm), $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (640 nm), $^3P_1 \rightarrow ^3F_3$ (678 nm), $^3P_1 \rightarrow ^3F_4$ (698 nm) e $^3P_0 \rightarrow ^3F_4$ (722 nm).. Ainda é possível observar em (a) que as intensidades relativas das bandas referentes às transições $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ (606 nm) e $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ (640 nm) iniciam um processo de inversão de intensidade de emissão para a amostra LYSC-Pr2, e as bandas invertem completamente na amostra LYSC-Pr4.

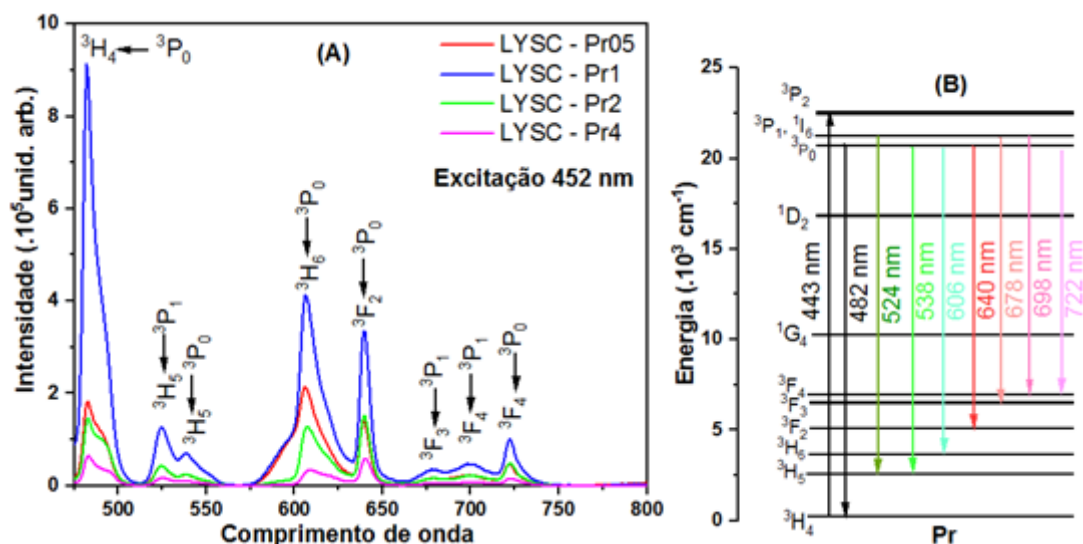


Figura 22 (A) Emissão das amostras dopadas com Pr^{3+} quando excitadas em 452 nm realizado no bulk das amostras. (B) diagrama de energia experimental do Pr^{3+} .

Fonte: Autoria própria.

Foram realizados dois experimentos de excitação (Figura 23), nos quais foram monitoradas as emissões em 606 nm (a) e 640 nm (b) das amostras dopadas com Pr^{3+} , as quais correspondem às transições ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (606 nm) e ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (640 nm), respectivamente. Na Figura 23a é possível observar as transições provenientes dos níveis ${}^3\text{P}_0$ e ${}^3\text{P}_1$ possuem comportamentos similares, com um sutil aumento com o aumento da concentração de Pr^{3+} e uma diminuição acentuada para a amostra dopada com 4% (mais concentrada), o que sugere que há um *quenching* de luminescência para este comprimento de onda. Enquanto que na Figura 23b, a transição a partir do ${}^3\text{P}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_4$ tem um maior aumento de intensidade em relação às demais transições, o que pode indicar que esta transição é preferencial para a emissão em relação à emissão em 606 nm quando o ${}^3\text{P}_2$ é excitado a 640 nm, o que pode ser confirmado pela inversão de intensidades relativas na Figura 22. Para ambos os conjuntos de espectros da Figura 23, a intensidade de excitação do ${}^3\text{P}_2$ é maior em todas, indicando que os decaimentos não radiativos e radiativos ocorrem a partir deste nível de energia.

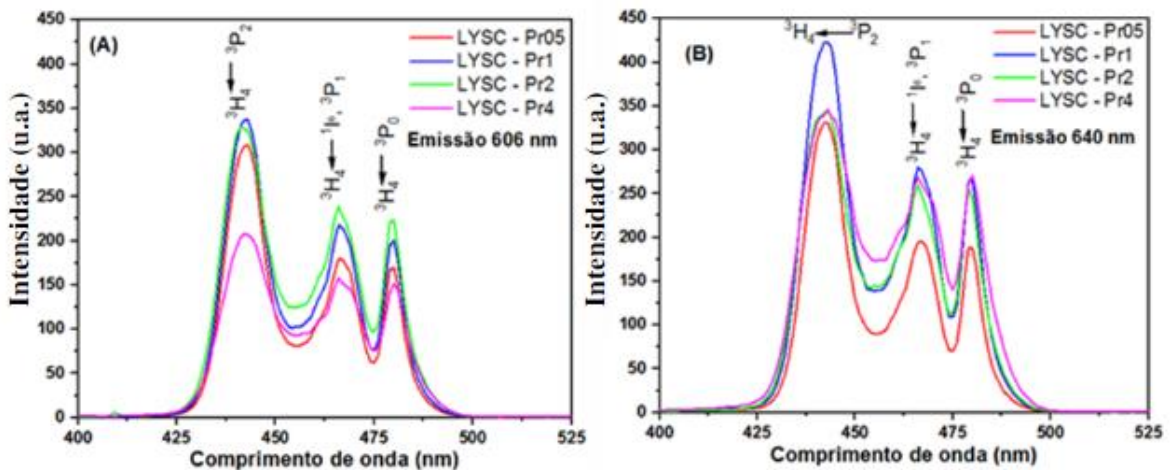


Figura 23 Excitações das amostras dopadas com Pr^{3+} fixando as emissões em (A) 606 nm e (B) 640 nm realizado no pó das amostras.

Fonte: autoria própria

Dois experimentos de tempo de vida foram realizados nas amostras dopadas com Pr^{3+} (i) utilizando excitação em 445 nm e emissão em 640 nm, com slits de 10 e 8 nm respectivamente, onde se buscou avaliar o tempo de vida do decaimento ${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ (639 nm), e (ii) utilizando excitação a 445 nm e emissão em 606 nm, com slits de 8 nm (decaimento ${}^3\text{H}_5 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ em 611 nm), ambos utilizando delay inicial de 0,05 s, janela de 0,2 s, tempo entre flashes de 41 s e grade de 1200 ranhuras/mm. Ambos os experimentos são apresentados na Figura 24, os quais tiveram seus valores tabelados na Tabela 5. É possível observar que o tempo de vida médio calculado a partir do ajuste do decaimento para uma exponencial dupla

para cada amostra. O decaimento ocorre de forma mais acentuada para as amostras de maiores concentrações, 2 e 4% de Pr^{3+} sendo a amostra 0,5% apresentando o maior tempo de vida em ambos os experimentos.

Com a análise dos dados da Tabela 5 e em conjunto com os espectros da Figura 24, observa-se que o tempo de vida médio das amostras dopadas com Pr^{3+} diminui com o aumento da concentração para ambas as emissões estudadas (640 e 606 nm), de modo que a amostra dopada com 4% teve o tempo de vida muito próximo ao valor do limite de detecção do equipamento (7 μs), impossibilitando uma medida confiável do tempo de vida.

É possível observar que o valor obtido para a amostra LYSC-Pr4 apresentado na Tabela 5 com (**) é muito maior do que das amostras com menores concentrações de Pr^{3+} para a emissão em 606 nm. De acordo como observado pelos espectros de emissão, as amostras sofrem *quenching* de concentração (diminuição da intensidade de emissão das amostras) em função da concentração de Pr^{3+} , dessa forma era esperado um tempo de vida desta amostra menor do que as demais, no entanto, o valor medido de 164,6 μs , pode ter sido ocasionado pelo fato do tempo de decaimento estar próximo ao limite do detector, evidenciado pelo ajuste não ideal para o decaimento exponencial duplo com um R^2 de 0,78999.

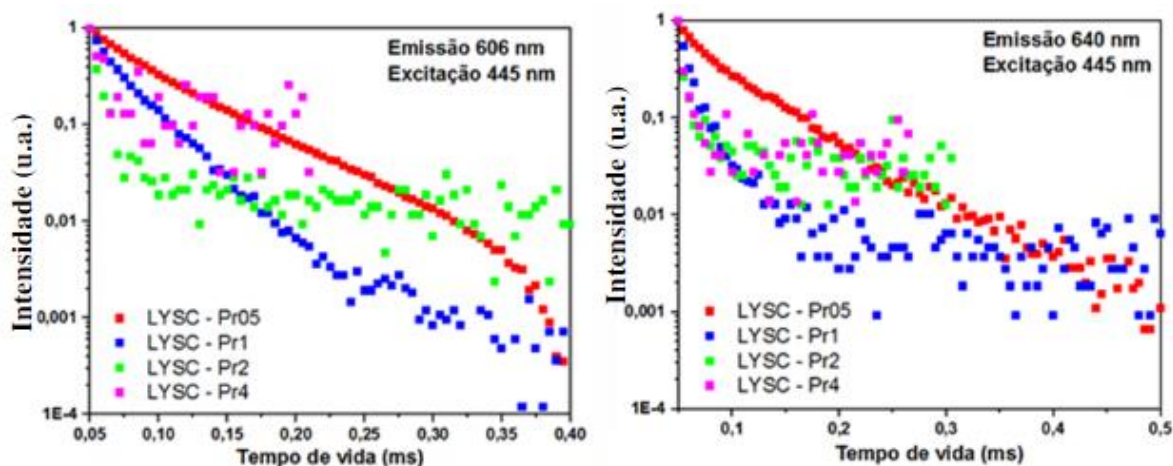


Figura 24 Experimentos de tempo de vida apresentados na forma Log Intensidade x tempo de vida (ms) realizado no bulk das amostras dopadas com Pr^{3+} , sample window 0,2 s tempo entre flashes 41 s e grade de 1200 ranhuras/mm. A esquerda com excitação em 445nm e emissão em 606 nm, slits de 8 nm. A direita excitação em 445 nm e emissão em 640 nm, slits de 10 e 8 nm respectivamente

Fonte: autoria própria

Tabela 5 Concentração da dopagem de Pr^{3+} , tempo de vida médio (μs) para ajuste ao decaimento exponencial duplo para excitação em 445 nm e emissão em 640 nm, e para excitação em 445 nm e emissão em 606 nm.

Amostras	Emissão 606 nm	Emissão 640 nm
	Tempo de vida (μs)	Tempo de vida (μs)

LYSC-Pr05	58,5	56,6
LYSC-Pr1	29,3	16,7
LYSC-Pr2	7,4	11,5
LYSC-Pr4	164,6**	7,2

Fonte: autoria própria

5. CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar vidros teluritos dopados com Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pelo método de fusão-choque, os quais têm suas temperaturas características (T_g e T_x) são compatíveis com os valores encontrados na literatura. Sendo que a codopagem com o Yb^{3+} tem fundamental importância para a eficiência do *upconversion* do íon Er^{3+} , e na discussão enfatizou-se que devido a sua presença as emissões no verde tiveram valores mais elevados em relação à amostra que não o possuía.

Além disso, vitrocerâmicas homogêneas, transparentes e também opacas foram produzidas variando o tempo de tratamento térmico acima da T_g , sendo a fase crescida composta por nanocristais de $\text{Bi}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ pertencente ao grupo espacial F_{m3m} , analisada por DRX e HRTEM, sugerindo a presença de mudanças estruturais devido a diferentes tempos de exposição ao tratamento térmico. As mudanças estruturais foram analisadas por Raman em função do tempo de tratamento térmico.

As mudanças estruturais afetam diretamente as propriedades fotoluminescentes das amostras vitrocerâmicas em relação à matriz vítrea, sendo que: a formação de cristais de baixa energia de fônon ao redor dos íons corrobora para a redução de transições não radiativas, isto leva as amostras a um aumento no tempo de vida para as emissões no verde da amostra GC-60, além disso as intensidades de emissão no verde e vermelho aumentam de acordo com o maior tempo de tratamento. Para longos tempos de tratamento, a proximidade dos íons terra-rara dá origem a processos de retro-transferência ou de relaxação cruzada, assim como evidenciado pelo aumento da emissão no vermelho e diminuição do tempo de vida da amostra GC-60;

Assim, de acordo com os resultados obtidos, é possível dizer que a composição vítrea TGKB é um promissor material hospedeiro para íons terra rara a aplicações fotônicas como amplificadores, conversores de energia e concentrador de células solares luminescentes.

Quanto aos vidros fluorofosfatos, os experimentos realizados foi possível confirmar que a composição $\text{LiPO}_3\text{-YF}_3\text{-SrF}_2\text{-CaF}_2$ sintetizada possui uma boa estabilidade térmica frente a cristalização (161 °C) o que a princípio permitiria uma cristalização de forma controlada. Porém ao realizar os testes de cristalização notou-se que para esta composição não foi possível obter vitrocerâmicas homogeneamente precipitadas, o que tão logo levou a busca de outras propriedades de interesse na matriz como a termometria óptica. Esta propriedade ainda está sob estudos em andamento.

Os vidros dopados com Pr^{3+} apresentam as bandas de absorção referentes aos íons Pr^{3+} e são transparentes na região do visível. Em relação às medidas de luminescência das amostras dopadas com Pr^{3+} , foi observado que o tempo de vida das transições (${}^3\text{P}_0 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ e ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_5$) diminuem para as amostras de maior dopagem (2 e 4%) tanto para a emissão em 606 como na emissão em 640 nm devido a processos de supressão de luminescência por concentração.

REFERÊNCIAS

- 1 RASMUSSEN, S. C. **How glass changed the world: the history and chemistry of glass from antiquity to the 13th century.** New York: Springer Science & Business Media, 2012. 96 p.
2. KREIDL, N. J. Recent applications of glass science. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 123, n. 1–3, p. 377–384, 2 ago. 1990. Doi: 10.1016/0022-3093(90)90810-9
3. ZANOTTO, E. D.; MAURO, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 471, p. 490–495, 1 set. 2017. Doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019
- 4 MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the glass age. **International Journal of Applied Glass Science**, San Francisco, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016.
- 5 TIKHOMIROV, V. K.; FURNISS, D.; SEDDON, A. B.; FERRARI, M.; ROLLI, R. Er³⁺ doped ultra-transparent oxy-fluoride glass-ceramics for application in the 1.54 μm telecommunication window. **Journal of Materials Science Letters**, Dordrecht, v. 21, n. 4, p. 293–295, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017919719782>. Acesso em: 16 maio 2019.
- 6 ZHANG, Y.; SHIHUA, H.; SHAOZHE, L.; BAOJIU, C. Radiative transition quantum efficiency of 2H_{11/2} and 4S_{3/2} states of trivalent erbium ion in oxyfluoride tellurite glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 343, n. 1–3, p. 154–158, 1 set. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.05.015>. Acesso em: 16 maio 2019
- 7 NASCIMENTO, M.L.F.; SOUZA, L.A; FERREIRA, E.B.; ZANOTTO, E.D.. Can glass stability parameters infer glass forming ability? **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 351, n. 40–42, p. 3296–3308, 2005.
- 8 HRUBÝ, A. Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA. **Czechoslovak Journal of Physics B**, Heidelberg, v. 22, n. 11, p. 1187–1193, 1972.
- 9 NALIN, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MANZANI, D.; GOLÇALVES, R. R.; POIRIER, G.; CASSANGES, F. C.; MATOS, C. J. S.; MENDONÇA, C. R.; DE BONI, L.; MISOGUTI, L.; MALTA, O.; LADEMI, Y.; MESSADDEQ, S.; MESSADDEQ, Y. Materiais vítreos e luz: parte 1. **Química Nova**, São Paulo. v. 39, n. 3, p. 328–339, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160016>. Acesso em: 29 jan. 2023.
- 10 MANZANI, D.; FERRARI, J. L.; POLACHINI, F. C.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. 1.5 μm and visible up-conversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glasses and optical fibers for photonic applications. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 32, p. 16540–16545, 2012.
- 11 SEEBER, W.; DOWNING, E. A.; HESSELINK, L.; FEJER, M. M.; EHRT, D. Pr³⁺ doped fluoride glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 189, n. 3, p. 218–226, 1 set. 1995.

- 12 CHENG, P.; ZHOU, Y.; SU, X.; ZHOU, M.; ZHOU, Z.; SHAO, H. Pr³⁺/Er³⁺ co-doped tellurite glass with ultra-broadband near-infrared fluorescence emission. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 197, p. 31–37, 1 maio 2018.
- 13 LOZANO, G.; SILVA, O. B.; FARIA, W.; DE CAMARGO, A. S. S.; GONÇALVES, R. R.; MANZANI, D.; BRUNA, R.; RIVERA, V. A. G.; MAREGA JUNIOR, E. Cold white light emission in tellurite-zinc glasses doped with Er³⁺–Yb³⁺–Tm³⁺ under 980 nm. **Journal of Luminescence**, Amsterdam, v. 228, n. July, 2020.
- 14 TANABE, S. Spectroscopic studies on multiphoton processes in erbium doped fluoride and oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 256, p. 282–287, 1999.
- 15 DA SILVA, J. E. C.; DE SÁ, G. F.; SANTA CRUZ, P. A. White light simulation by up-conversion in fluoride glass host. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 344, n. 1–2, p. 260–263, 7 out. 2002.
- 16 BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 263–264, p. 1–28, 1 mar. 2000.
- 17 LE LOSQ, C., CICCONE, M. R., GREAVES, G. N., NEUVILLE, D. R. Silicate glasses. *In*: MUSGRAVES, J. D., HU, J., CALVEZ, L. (eds) **Springer handbook of glass**. Cham: Springer, 2019.
- 18 MANZANI, D. **Vidros óxidos contendo átomos pesados para aplicações em óptica não linear e fotônica na região do infravermelho**. 2011. 226 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.
- 19 BUENO, L.A. **Vidros e vitrocerâmicas em sistemas oxifluoretos**. 2003. 225 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- 20 SOUSA, E. C. P. **Cinética de cristalização em vidros teluritos do sistema TLWN**. 2013. 86 f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - Universidade Estadual Paulista, 2013.
- 21 SECU, M.; SECU, C. E.; POLOSAN, S.; ALDICA, G.; GHICA, C. Crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped CaF₂ nanocrystals in transparent oxyfluoride glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 355, n. 37–42, p. 1869–1872, 2009.
- 22 MUNHOZ, J. F.V.L. **Vidros fosfatos com tungstênio: incorporação de cátions alcalinos e sua influência nas propriedades estruturais e condutoras**. 2018. 252 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018
- 23 FEDOROV, P. P.; LUGININA, A. A.; POPOV, A. I. Transparent oxyfluoride glass ceramics. **Journal of Fluorine Chemistry**, Lausanne, v. 172, p. 22–50, 2015.

24 BELANÇON, M. P.; MARCONI, J. D.; ANDO, M. F.; BARBOSA, L. C. Near-IR emission in Pr³⁺-single doped and tunable near-IR emission in Pr³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite tungstate glasses for broadband optical amplifiers. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 36, n. 6, p. 1020–1026, 2014.

25 SESHADRI, M.; CHILLCCE, E. F.; MARCONI, J. D.; SIGOLI, F. A.; RATNAKARAM, Y. C.; BARBOSA, L. C. Optical characterization, infrared emission and visible up-conversion in Er³⁺ + doped tellurite glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 402, p. 141–148, 2014.

26 GOUVEIA NETO, A.; DA COSTA, E. B.; BUENO, L. A.; RIBEIRO, S. J. L. Red, green, and blue upconversion luminescence in ytterbium sensitized praseodymium-doped lead–cadmium–germanate glass. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 26, n. 3, p. 271–274, 1 ago. 2004.

27 DOS SANTOS, P. V.; VERMELHO, M. V. D.; GOUVEIA, E. A.; DE ARAUJO, M. T.; GOUVEIA NETO, A. S.; CASSANJES, F. C.; MESSADDEQ, Y. Infrared-to-visible frequency upconversion in Pr 31 / Yb 31 - and Er 31 / Yb 31 -codoped tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, Switzerland, v. 344, p. 304–307, 2002.

28 WRIGHT, J. C. Up-conversion and excited-state energy transfer in rare-earth doped materials. *IN*: FONG, F. K. (ed.), **Topics in Applied Physics**, New York: Springer. 1976, v.15, p. 239

29 AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical Reviews**, Washington, v. 104, n. 1, p. 139–173, 2004.

30 VAN SARK, W. G. J. H. M.; DE WILD, J.; RATH, J. K.; MEIJERINK, A.; SCHROPP, R. E. I. Upconversion in solar cells. **Nanoscale Research Letters**, New York, v. 8, n. 1, p. 1–10, 2013.

31 MANZANI, D.; PETRUCI, J. F. S.; NIGOGHOSSIAN, K.; CARDOSO, A. A.; RIBEIRO, S. J. L. A portable luminescent thermometer based on green up-conversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass. **Scientific Reports**, Berlin, v. 7, n. 1, p. 1–11, 31 jan. 2017.

32 Griffith, E. J. **Metaphosphate composition**. Depositante: Monsanto Chemical Company. US 2774672. Depósito: 18 mar. 1955, Concessão: 18 dez. 1956.

33 MASSERA, J.; SEVRETTE, B.; PETIT, L.; KOPONEN, J.; TÖRNGREN, B.; GLORIEUX, B.; HUPA, L.; HUPA, M. Effect of partial crystallization on the thermal, optical, structural and Er³⁺ luminescence properties of silicate glasses. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 147, p. 1099–1109, 2014.

34 LOVAS, G. A.; DÓDONY, I.; PÖPPL, L.; SZALLER, Z. On the phase transitions of Bi₂Te₄O₁₁. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 135, n. 2, p. 175–181, 1 fev. 1998.

- 35 UDOVIC, MTHOMAS, P.; MIRGORODSKY, A.; DURAND, O.; SOULIS, M.; MASSON, O. ; MERLE-MÉJEAN, T.; CHAMPARNAUD-MESJARD, J. C. Thermal characteristics, raman spectra and structural properties of new tellurite glasses within the Bi₂O₃-TiO₂-TeO₂ system. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 179, n. 10, p. 3252–3259, 2006.
- 36 MANZANI, D.; SOUZA JUNIOR, J. B.; REYNA, A. S.; SILVA NETO, M. L.; BAUTISTA, J. E. Q.; RIBEIRO, S. J. L.; DE ARAÚJO, C. B. Phosphotellurite glass and glass-ceramics with high TeO₂ contents: thermal, structural and optical properties. **Dalton Transactions**, Cambridge, v. 48, n. 18, p. 6261–6272, 2019.
- 37 MUNHOZ, J. F. V. L. **Vidros fosfatos com tungstênio: incorporação de cátions alcalinos e sua influência nas propriedades estruturais e condutoras**. 2018. 252 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- 38 YU, X.; SONG, F.; WANG, W.; LUO, L.; HAN, L.; CHENG, Z.; SUN, T.; TIAN, J.; PUN, E.Y.B. Comparison of optical parameters and luminescence between Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass ceramics and precursor glasses. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 104, p. 113105, 2008.
- 39 MING, C.; SONG, F.; AN, L.; REN, X.; YUAN, Y.; CAO, Y.; WANG, G. Research on up and down-conversion emissions of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped phosphate glass ceramic. **Optical Materials**, Amsterdam, v. 35, p. 244–247, 2012
40. EHRT, D.; Carl, M.; Kittel, T.; Müller, M.; Seeber, W. High-performance glass for the deep ultraviolet range. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 177, n. C, p. 405–419, 2 nov. 1994.
- 41 EHRT, D.; SEEBER, W. Glass for high performance optics and laser technology. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 129, p. 19-30, 1991