



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS



Leandro Olivetti Estevam da Silva

Estudos das propriedades ópticas e luminescentes de vidros fluorofosfatos contendo fluoretos de alcalinos terrosos (MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) e dopados com íons terras raras

São Carlos

2021

Leandro Olivetti Estevam da Silva

Estudos das propriedades ópticas e luminescentes de vidros fluorofosfatos contendo fluoretos de alcalinos terrosos (MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) e dopados com íons terras raras

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador: Prof. Dr. Danilo Manzani

São Carlos

2021

Dedicado, com amor, à memória de minha doce mãe, a estrela que mais intensamente brilhará na escuridão do universo por toda a eternidade.

“Ligar os pontos. Minha mãe me dizia que olhar as estrelas tinha a ver com isso. ‘Lá em cima é como aqui em baixo (...). Você precisa procurar as coisas que nos conectam. Encontrar os jeitos com que nossos caminhos se cruzam, nossas vidas se interceptam e nossos corações se encontram.’”

(Clare Vanderpool – Em algum lugar nas estrelas)

AGRADECIMENTOS

Agradeço profundamente ao professor Danilo Manzani, que diversas vezes ao longo dos 3 anos de orientação desempenhou o papel não somente de orientador, mas também de amigo e parceiro de laboratório. Além de magnífico pesquisador, é um professor extremamente dedicado e excepcionalmente bom em demonstrar as belezas da carreira acadêmica, apesar de suas dificuldades.

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos e à Universidade de São Paulo pela infraestrutura fornecida para realização de todas as disciplinas e a todos os professores que ao longo da graduação auxiliaram em minha formação. Ainda, ao LaMIV, pelo laboratório construído ao longo desses anos para execução da pesquisa e aos colegas de grupo, que sempre ajudaram não somente em discussões acerca do projeto, mas também com a realização de diversas etapas da pesquisa.

Agradeço à FAPESP (Processo 2019/16115-8) pelo financiamento para execução do projeto de iniciação científica que originou a monografia em questão.

Agradeço ao meu pai, José, por todo o suporte ao longo dos anos para que a experiência de morar em uma nova cidade para realização da graduação fosse possível, e ao meu irmão, Murilo, por ter desempenhado a função não somente de irmão mais velho, tornando mais fácil a adaptação à uma nova cidade, mas também de veterano no universo científico, auxiliando na formação do meu conhecimento ao longo da graduação.

Agradeço, finalmente, àqueles que mais atuaram para tornar a vida mais alegre e leve ao longo do turbilhão de emoções que é a graduação. A todos os amigos que estiveram comigo nessa caminhada e que auxiliaram de todas as maneiras em todos os momentos. Em especial, ao Bruno, ao Biki e à minha namorada, Sofia. Sem eles, pouquíssimo restaria.

RESUMO

Um novo conjunto de matrizes vítreas de composição molar $60\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{XF}_2$, sendo $\text{X} = \text{Mg}$, Ca , Sr e Ba , dopado com Eu^{3+} , foi sintetizado pelo método de fusão seguida de choque térmico. As caracterizações térmicas (DSC), estruturais (FTIR, Raman e DRX) e ópticas (absorção UV-Vis-NIR, excitação, emissão e tempo de vida) foram realizadas para estudar a influência dos diferentes fluoretos de metais alcalinos terrosos nas propriedades da matriz fluorofosfato. As caracterizações estruturais realizadas não demonstraram variação significativa ao variar o metal alcalino terroso na matriz vítrea. Por outro lado, as caracterizações térmicas e ópticas demonstraram modificações significativas em suas propriedades em função do metal alcalino terroso, de forma que a estabilidade térmica ($\Delta T = T_x - T_g$) e a intensidade de excitação e emissão de radiação variaram com a mudança do fluoreto de metal alcalino terroso. Utilizando o Eu^{3+} como sonda estrutural, foi observado que a razão entre as intensidades das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresentou valores que decrescem em função do aumento do raio iônico do metal alcalino terroso, com exceção da amostra contendo estrôncio, indicando que o aumento do raio do metal leva os íons Eu^{3+} a ocuparem ambientes de maior ordenamento estrutural. A exceção para a amostra contendo estrôncio foi também verificada para a caracterização térmica, demonstrando menor estabilidade térmica frente à cristalização, e para o tempo de vida, tendo demonstrado o menor tempo de vida dentre as 4 amostras, reflexo do fato de que o Sr^{2+} aparentemente substitui a posição do Pb^{2+} na rede vítrea, levando o Eu^{3+} a ocupar ambientes de menor simetria na matriz vítrea contendo estrôncio. Por meio da caracterização óptica de fotoluminescência realizada para as amostras dopadas com Eu^{3+} foi possível detectar que a emissão mais intensa, localizada em 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), é originada a partir de excitações que partem tanto do nível fundamental $^7\text{F}_0$ quanto do nível $^7\text{F}_1$, indicando que, como previsto, a baixa diferença energética entre os níveis de energia do Eu^{3+} permitem a população do nível $^7\text{F}_1$ termicamente, mesmo à temperatura ambiente.

Palavras-chave: Vidro fluorofosfato, luminescência, sonda estrutural.

ABSTRACT

A new set of glassy matrices, with molar formulas $60\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{XF}_2$, where $\text{X} = \text{Mg}$, Ca , Sr and Ba , doped with Eu^{3+} , was synthesized by melt quenching route. Thermal (DSC), structural (FTIR, Raman and DRX) and optical (UV-Vis-NIR absorption, excitation, emission and lifetime) characterizations were performed to study the influence of different earth alkali metal fluorides on the fluorophosphate matrix properties. The structural characterizations performed did not show significant variation when modifying the earth alkali metal in the glass matrix. On the other hand, the thermal and optical characterizations showed significant changes in the vitreous properties as a function of the earth alkali metal, so that the thermal stability ($\Delta T = T_x - T_g$) and the intensity of excitation and emission of radiation varied with the change of earth alkali metal fluoride. Using the Eu^{3+} as a structural probe, it was observed that the ratio between the intensities of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ emissions presented values that decrease as a function of the increase in the ionic radius of the earth alkali metal, with the exception of the sample containing strontium, indicating that the increased metal radius leads Eu^{3+} ions to occupy more symmetry environments. The exception for the sample containing strontium was also verified for the thermal characterization, demonstrating lower thermal resistance against devitrification, and for the lifetime, having demonstrated the shortest lifetime among the 4 samples, reflecting the fact that Sr^{2+} apparently replaces the position of Pb^{2+} in the vitreous matrix, causing Eu^{3+} to occupy environments of lower symmetry in the vitreous matrix containing strontium. Through the optical characterization of photoluminescence performed for the Eu^{3+} doped samples, it was possible to detect that the most intense emission, located at 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), originated from excitations that depart from both the $^7\text{F}_0$ and $^7\text{F}_1$ level, indicating that, as predicted, the low energy difference between the energy levels of the Eu^{3+} allow the population of the $^7\text{F}_1$ level thermally, even at room temperature.

Keywords: Fluorophosphate glass, luminescence, structural probe.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO	5
ABSTRACT	6
SUMÁRIO.....	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
1 INTRODUÇÃO.....	10
1.1 Objetivos.....	17
2 PARTE EXPERIMENTAL.....	19
2.1 Síntese do precursor hidrogenofosfato de chumbo	19
2.2 Síntese dos vidros fluorofosfatos não dopados (PNX0) e dopados com Eu^{3+} (PNXEu)	19
2.3 Caracterização térmica, estrutural e óptica dos vidros	20
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
3.1 Caracterização estrutural do precursor PbHPO_4	22
3.2 Vidros PNX0 e PNXEu	22
3.2.1 Caracterização térmica	23
3.2.2 Caracterização estrutural	25
3.2.3 Caracterização óptica e luminescente	29
4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Resolução atômica obtida por STM (<i>Scanning tunneling microscope</i>) de superfícies de sílica, indicando em a) e b) as posições dos átomos de Si e O na bicamada cristalina e em c) e d) as posições dos átomos de Si e O na bicamada amorfa. Fonte: BÜCHNER, C. <i>et al.</i> ⁸	11
Figura 2 - Diagrama volume-temperatura para formação de um vidro a partir de um líquido. Fonte: VARSHNEYA, A. K. ⁹	12
Figura 3 - Representação da terminologia Qn dos grupos fosfatos (n = oxigênios ponteantes) e a representação dos efeitos causados pela modificação de metais alcalinos (a) e alcalinos terrosos (b). Fonte: adaptado de VARSHNEYA, A. K. ⁹	14
Figura 4 - Níveis de energia do európio, com comprimentos de onda das transições eletrônicas indicadas em nm. Fonte: RAZAK, N. A. ²⁴	16
Figura 5 - Difratoograma do precursor PbHPO ₄ sintetizado.	22
Figura 6 - Fotografia das amostras PNX0 (X = Mg, Ca, Sr e Ba, respectivamente).	23
Figura 7 - Fotografia das amostras PNxEu (X = Mg, Ca, Sr e Ba, respectivamente).	23
Figura 8 - Termograma das amostras vítreas PNX0 e PNMgEu (X = Mg, Ca, Sr e Ba).	24
Figura 9 - Espectro Raman dos precursores Pb ₂ P ₂ O ₇ , Nb ₂ O ₅ e das amostras vítreas do binário Pb ₂ P ₂ O ₇ -Nb ₂ O ₅ . Fonte: MANZANI, D. <i>et al.</i> ³²	26
Figura 10 – Espectroscopia Raman das amostras PNX0.	27
Figura 11 – Espectroscopia Raman das amostras PNxEu.	27
Figura 12 - Espectro FTIR obtido para as amostras PNX0 (esquerda) e PNxEu (direita), com indicativo das principais bandas avaliadas.	29
Figura 13 – Espectro de absorção UV-vis das amostras não dopadas PNX0.	30
Figura 14 - Espectro de absorção UV-vis das amostras dopadas PNxEu, com as principais transições eletrônicas identificadas.	30
Figura 15 - Espectro de excitação das amostras dopadas PNxEu com as dadas transições eletrônicas identificadas (supervisionando a emissão mais intensa em 612 nm). ²⁵	32
Figura 16 - Espectro de emissão das amostras PNxEu normalizado pela intensidade da banda ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ , com as dadas transições eletrônicas identificadas (excitação em 393 nm). ²⁵	32
Figura 17 - Cinética de decaimento de energia do Eu ³⁺ para avaliação do tempo devida, com excitação em 393 nm e monitorando a emissão mais intensa em 612 nm.	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Resumo das transições observadas no espectro de luminescência do Eu^{3+} . Fonte: adaptado de BINNEMANS, K. ²⁵	16
Tabela 2 - Temperaturas características (T_g , T_x e ΔT) obtidas por DSC.....	24
Tabela 3 - Bandas observadas no espectro com as ligações químicas associadas.....	28
Tabela 4 - Propriedades das absorções observadas no espectro de absorção UV-Vis das amostras PNxEu. Fonte: adaptado de BINNEMANS, K. ²⁵	31
Tabela 5 - Propriedades específicas de cada emissão radiativa do íon Eu^{3+} partindo do nível $^5\text{D}_0$. Fonte: adaptado de BINNEMANS, K. ²⁵	34
Tabela 6 – Razão das intensidades das emissões radiativas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ para as amostras PNxEu.	35
Tabela 7 - Resultados estatísticos da exponencial realizada para a avaliação do tempo de vida para as amostras PNxEu.	37
Tabela 8 - Comparação do tempo de vida obtido experimentalmente para as amostras PNxEu com outras matrizes amorfas contendo Eu^{3+}	38

1 INTRODUÇÃO

Com o contínuo avanço da tecnologia que presenciamos na história recente e a competitividade por inovação, a fotônica segue sendo um relevante tema que, por reflexo de estudos e evoluções na área ao longo de décadas, permitiu avanços extremamente significantes nos mais diversos segmentos.¹ Podem ser verificados avanços nas áreas de telecomunicação (fibras ópticas, guias planares) e medicina (laser, sensores biomédicos), assim como melhorias em dispositivos geradores de luz, aplicações para geração de formas de energia alternativas e várias outras tecnologias que utilizam o princípio da interação da luz com a matéria.²⁻⁴

Dentre os diversos materiais estudados, os vidros dopados com íons terras raras (RE^{3+}) se apresentam como alternativas promissoras no contexto de aplicações fotônicas. Algumas de suas propriedades relevantes são a variedade de possíveis composições químicas para síntese das amostras — que refletem em diferenças significativas nas propriedades térmicas, estruturais e ópticas da matriz — e ampla transparência no espectro eletromagnético.^{5,6}

Segundo E. Zanotto *et al.* vidros podem ser definidos como: “Vidro é um estado condensado da matéria fora do equilíbrio, não-cristalino que apresenta transição vítrea. A estrutura dos vidros é similar à estrutura dos líquidos super-resfriados, e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de líquido super-resfriado. Seu destino, em um limite de tempo infinito, é cristalizar.”.⁷ Apesar das históricas propostas para melhor definir o estado vítreo, fundamentalmente, são materiais não cristalinos, homogêneos e de propriedades distintas, que fazem do vidro um material com vasto potencial para aplicações tecnológicas.

A matriz vítrea, cuja estrutura desordenada pode ser verificada na Figura 1, pode ser obtida a partir do resfriamento rápido de um líquido na fusão (usualmente composto por uma mistura de precursores inorgânicos, porém também são possíveis vidros orgânicos e híbridos), de forma que a rápida diminuição da temperatura do líquido impede com que as unidades se arranjem para formar um sólido, portanto, cristalino, e se as temperaturas e velocidades de resfriamento forem adequadas, não permitirá a formação de uma estrutura organizada, formando o vidro, uma estrutura não cristalina. O estado vítreo é considerado um estado metaestável, uma vez que a estrutura do líquido foi congelada pelo rápido resfriamento, resultando em um material rígido e de alta viscosidade, portanto, fora do estado termodinamicamente estável para o sólido (cristalino).⁷

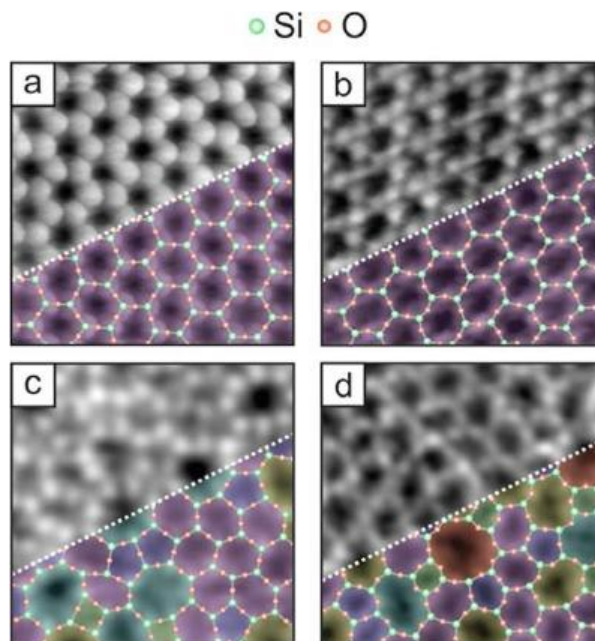


Figura 1 – Resolução atômica obtida por STM (*Scanning tunneling microscope*) de superfícies de sílica, indicando em a) e b) as posições dos átomos de Si e O na bicamada cristalina e em c) e d) as posições dos átomos de Si e O na bicamada amorfa. Fonte: BÜCHNER, C. *et al.*⁸

É possível visualizar na Figura 2, a qual representa o diagrama V-T (volume-temperatura) para formação do estado vítreo a partir do líquido, as principais características e comportamentos apresentados pelo material partindo do vidro quando variada sua temperatura e o tempo decorrido ao longo da transformação em questão.

No diagrama representado alguns pontos e transformações explicitam as particularidades do estado vítreo. Partindo do ponto “a” de um líquido termodinamicamente estável em altas temperaturas (acima da temperatura *liquidus*) tenderá ao ponto “b”, correspondente à T_m , temperatura de fusão, e depois ao ponto “c”, a uma temperatura menor que a T_m , mesmo que ligeiramente. A partir daí pode-se seguir dois caminhos: (i) o primeiro pode ser o resfriamento lento, representado entre os pontos “c” e “d”, o que ocasionada uma redução do volume, indicando a formação do sólido cristalino, o qual continua contraindo até o ponto “e” ou temperatura ambiente, e (ii) a segunda possibilidade refere-se ao caminho de “c” até a extrapolação “f”, que representa a linha do líquido super-resfriado, ou seja, a formação de um líquido de alta viscosidade pelo rápido resfriamento. É formado quando a velocidade de resfriamento não permite a organização estrutural das unidades formadoras (átomos e moléculas), portanto, a sua cristalização, formando assim o estado vítreo. A formação do estado vítreo é representada pelos trechos de “c” a “g” e de “c” a “h”, e dependerá da velocidade de resfriamento. O estado vítreo é um estado da matéria densa, não cristalina e fora do equilíbrio termodinâmico, portanto, metaestável. A região de transformação vítrea é o intervalo de

temperatura onde ocorre a transformação entre o líquido super-resfriado para o estado vítreo, caracterizado pela inflexão da curva na direção dos estados finais “g” e “h” e a temperatura T_f , denominada temperatura fictícia, define aproximadamente onde ocorre a transição vítrea (apesar de ela ocorrer em um intervalo de temperaturas, e não em uma temperatura exata).⁹

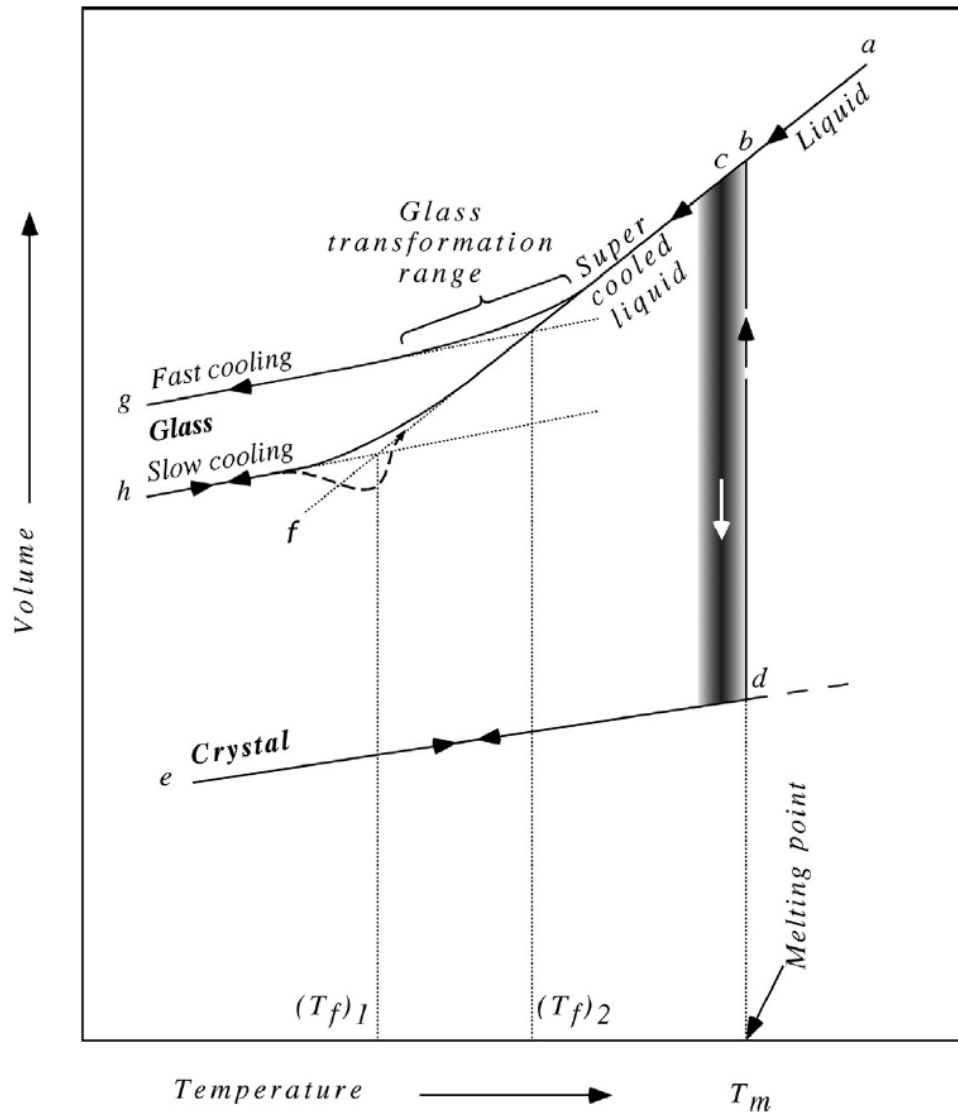


Figura 2 - Diagrama volume-temperatura para formação de um vidro a partir de um líquido. Fonte: VARSHNEYA, A. K.⁹

O estudo realizado por L. Zhang *et al.*, em 2018, mostra por meio de caracterizações e comparações as diferenças apresentadas pelas mudanças nas matrizes vítreas. Neste aspecto, os vidros fosfatos mostram-se extremamente eficientes de acordo com algumas de suas propriedades, como ampla janela de transparência no espectro de radiação ultravioleta ao infravermelho próximo (até 4 μm), baixo ponto de fusão (cerca de 900 $^{\circ}\text{C}$), alta estabilidade

térmica, altos índices de refração ($\sim 1,7$ - $1,9$) e capacidade de comportar relativamente altas concentrações de íons terras raras quando comparados com os vidros de sílica e silicatos.¹⁰⁻¹²

A fim de entender a estrutura dos vidros e as relações entre estrutura-propriedade, principalmente quanto as propriedades térmicas, estruturais e ópticas de vidros fosfatos, diversos autores estudaram a utilização de modificadores de rede. Um exemplo é o estudo de Z. Teixeira, onde, a partir do estudo da matriz vítrea $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ são demonstrados os efeitos provocados pela utilização de óxidos de titânio e de nióbio como modificadores de rede, demonstrando que uma maior razão molar Nb/Ti provocou maior aumento do índice de refração e da transmitância entre 200 e 2500 nm. Ainda, foi demonstrado por Sene et al. como a inserção de Nb_2O_5 nas cadeias de fosfato provoca diminuição na intensidade da banda vibracional relativa à hidróxidos (OH^-), atestando como a inserção de metais de transição em cadeias fosfato auxiliam no aumento da resistência química dos vidros.^{13,14}

Os efeitos estruturais, térmicos e ópticos provocados pela adição de Nb_2O_5 em uma matriz vítrea de fosfato foram estudados por Manzani et al., explorando o binário $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{Nb}_2\text{O}_5$ em função da concentração de Nb_2O_5 para a produção de fibras ópticas. Atestou-se que o aumento de Nb_2O_5 na composição molar do vidro aumentou linearmente a T_g dos vidros devido ao aumento da conectividade da rede provocada pela inserção de octaedros NbO_6 nas cadeias de fosfato, assim como atenuação das bandas características de fosfato e aumento das bandas características dos modos acoplados das ligações $\text{O}-\text{Nb}-\text{O}$ e $\text{O}-\text{P}-\text{O}$ observadas por espectroscopia Raman, fatores que demonstram a atividade de formador vítreo tomada também pelo Nb_2O_5 . O aumento reportado no índice de refração linear e não linear dos vidros conforme se aumenta o conteúdo de Nb_2O_5 (devido à alta polarizabilidade dos átomos de nióbio) faz com que a matriz seja promissora para uso como hospedeira de íons terras raras para estudo de fluorescência e aplicações em óptica não linear.¹²

Os vidros fluorofosfatos são estudados extensamente como matrizes hospedeiras para dopagem com íons terras raras, onde o fluoreto atua como modificador fundamental para abaixamento da energia de fônon da matriz, fazendo com que decaimentos não-radiativos de energia via relaxações vibracionais sejam minimizados, podendo aumentar a eficiência quântica das emissões que originam decaimentos radiativos. Dessa forma, a utilização de precursores fluoretos em matrizes óxidos oferece propriedades vantajosas ao vidro final, como redução da energia de fônon sem perder resistência mecânica e térmica, além de aumentar a solubilidade de terras raras. Por esse motivo os vidros fluorofosfatos são amplamente utilizados em pesquisas para desenvolvimento de lasers de alta eficiência, por exemplo.^{6,15,16}

Por sua vez, os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos são típicos modificadores de rede e são explorados por diversos autores nos estudos comparando propriedades estruturais, ópticas e térmicas das matrizes vítreas de acordo com a despolimerização da rede causada por esses precursores.¹⁷⁻¹⁹ Tal como relatado por Varshneya, os metais alcalinos e alcalinos terrosos quando incorporados na matriz vítrea atuam na despolimerização da rede vítrea, estabilizando os oxigênios não-ponteantes (NBO, do inglês *nonbridging oxygens*) — um, no caso de metais alcalinos, M^+ , e dois no caso de metais alcalinos terrosos, M^{2+} — e ocupando espaços intersticiais na matriz vítrea. Tal efeito de despolimerização e estabilização de NBO pode ser melhor visualizado por meio da Figura 3, onde é representado o efeito de transformação dos grupos Q_3 de fosfato em Q_2 , Q_1 e Q_0 — onde a terminologia Q_n indica quantos oxigênios ponteantes existem no grupo fosfato ($n = 3, 2, 1$ ou 0) — a partir da modificação de tais grupos fosfatos pela adição de metais alcalinos e alcalinos terrosos, quebrando as ligações $P-O-P$ e criando NBO e estabilizando-os por meio de interações eletrostáticas.⁹

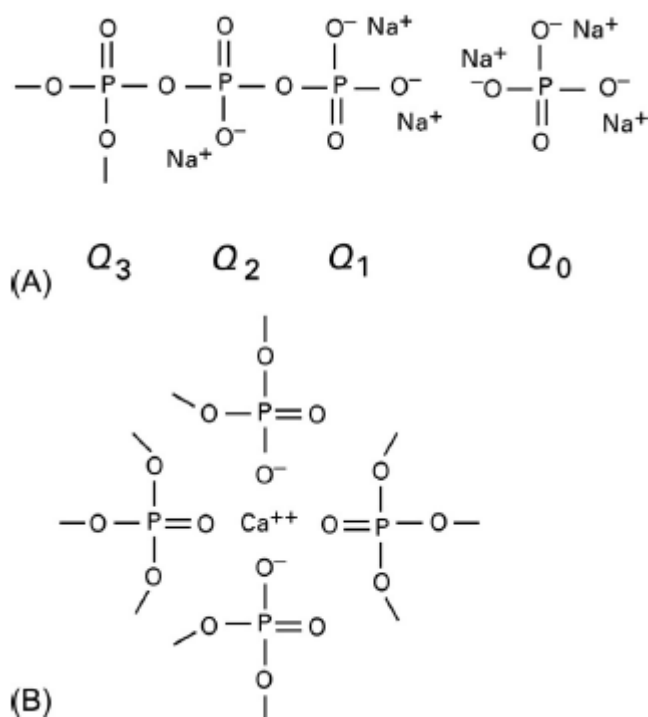


Figura 3 - Representação da terminologia Q_n dos grupos fosfatos (n = oxigênios ponteantes) e a representação dos efeitos causados pela modificação de metais alcalinos (a) e alcalinos terrosos (b). Fonte: adaptado de VARSHNEYA, A. K.⁹

Tais alterações estruturais promovidas nas matrizes vítreas pelos metais modificadores vítreos demonstram efeitos sobre as propriedades térmicas e ópticas, conforme relatado por Guedes *et al.* onde o raio atômico do metal alcalino exerce fundamental alteração estrutural

com relação à conectividade da rede vítrea e o número de oxigênios não-ponteantes, alterando-se assim substancialmente as temperaturas de transição vítrea dos vidros e a resistência térmica dos mesmos frente à cristalização e, ainda, conforme relatado por Nageno *et al.* onde as relações das intensidades de emissão do íon terra rara presente (Eu^{3+}) alteram-se sistematicamente baseado na relação z/a^2 (“z” é a carga do metal alcalino ou alcalino terroso e “a” é a distância entre o metal e o oxigênio), demonstrando que os metais alteram de forma significativa a estrutura da rede ao redor dos íons terras raras.^{9,19,20}

Os íons terras raras em vidros possuem espectros de luminescência variados ao longo da série, sendo essa uma característica fundamental para explicar a vasta aplicação em fotônica de vidros dopados. Um exemplo é o íon európio (III) (Eu^{3+}), com vastas aplicações em dispositivos emissores de luz devido à sua forte e estreita banda de emissão na região do vermelho, bioimageamento *in vivo* e tantas outras frentes de desenvolvimento, apresentando uma intensa emissão no vermelho (aproximadamente 610 nm) quando excitado por radiação ultravioleta (com excitação mais intensa em aproximadamente 390 nm), originada por meio do fenômeno de fluorescência.^{21,22}

As propriedades ópticas do íon Eu^{3+} permitem também que este seja utilizado como sonda óptica estrutural, importante ferramenta para o estudo do ambiente químico ao redor deste íon — o sítio no qual esses íons estão contidos na matriz vítrea — fornecendo informações estruturais importantes sobre as características estruturais da matriz e que, posteriormente, podem ser estendidas para prever o comportamento estrutural com outras dopagens de terras raras.²³

A Figura 4 mostra o diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} , junto de suas principais absorções do nível fundamental e suas principais emissões quando excitado em 388 nm. A Tabela 1 relaciona todas as transições originadas do nível $^5\text{D}_0$, a região do espectro onde é encontrada e o caráter do dipolo da transição eletrônica (dipolo elétrico induzido, DE, ou dipolo magnético, DM). A propriedade que oferece ao íon a propriedade de atuar como sonda óptica estrutural pode ser avaliada pela razão entre as intensidades das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. A primeira transição eletrônica, a qual é chamada de hipersensitiva por ter a sua intensidade alterada conforme a simetria do ambiente químico que o Eu^{3+} está inserido, é uma transição de dipolo elétrico, ocorrida por consequência da interação do íon terra rara com o vetor do campo elétrico através de um dipolo elétrico, e a segunda é uma transição de dipolo magnético, ocorrendo por interação do íon terra rara com a componente do campo magnético da luz por meio de um dipolo magnético. A diferença principal observada nas emissões de dipolo elétrico induzido e dipolo magnético — e que é a razão do Eu^{3+} poder ser usado como sonda óptica

estrutural — é que enquanto transições de dipolo elétrico dependem do vetor dipolo elétrico da primeira esfera de coordenação para ter sua intensidade determinada, a transição de dipolo magnético independe da simetria ou disposição dos átomos ao redor do íon. Assim, a razão entre ambas fornece informações estruturais quanto a simetria local ao redor do íon TR^{3+} .²⁵

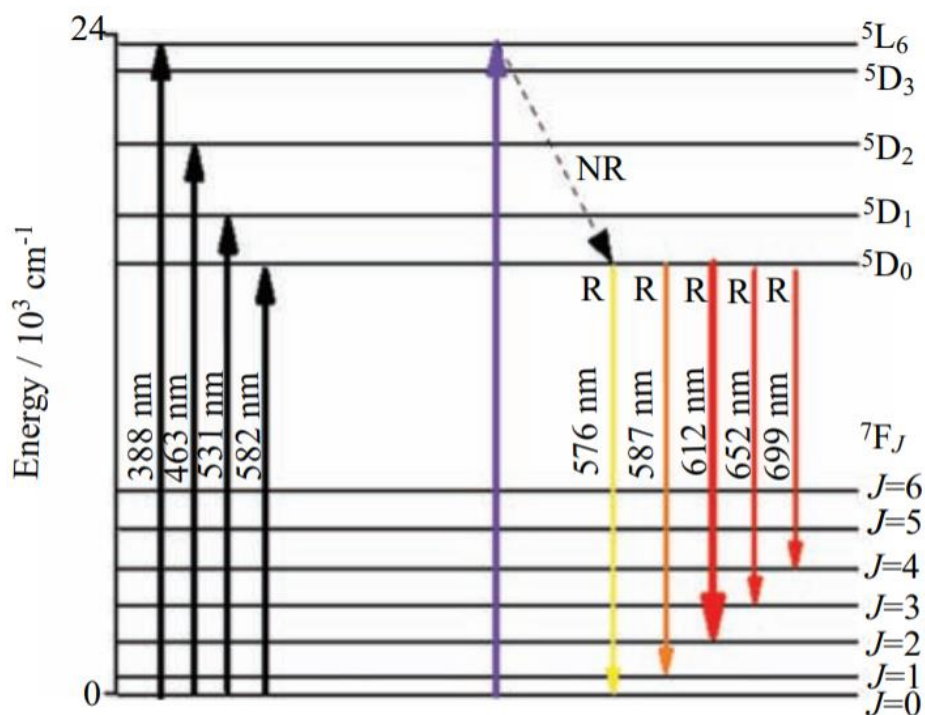


Figura 4 - Níveis de energia do európio, com comprimentos de onda das transições eletrônicas indicadas em nm. Fonte: RAZAK, N. A.²⁴

Tabela 1 -Resumo das transições observadas no espectro de luminescência do Eu^{3+} . Fonte: adaptado de BINNEMANS, K.²⁵

Transição	Caráter do dipolo	Intervalo de comprimento de onda (nm)
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	DE	570-585
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	DM	585-600
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	DE	610-630
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	DE	640-660
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	DE	680-710
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	DE	740-770
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	DE	810-840

Neste sentido, é possível sintetizar matrizes vítreas partindo de diferentes precursores a fim de estudar, sistematicamente — com auxílio das diferentes caracterizações e das propriedades dos modificadores vítreos — os efeitos dos precursores na síntese do vidro e suas

respectivas vitrocerâmicas. Como descrito anteriormente, os metais alcalinos terrosos atuam como modificadores vítreos despolimerizando a matriz de fosfato, estabilizando os oxigênios não-ponteantes, enquanto o fluoreto na matriz de fosfato atua diminuindo a energia de fônon da matriz, o que pode aumentar a eficiência quântica das emissões dos íons terras raras. Diversos autores exploraram a síntese de vidros e vitrocerâmicas contendo fluoretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos devido à possibilidade de precipitar fases cristalinas desses fluoretos na matriz, sendo o CaF_2 o mais explorado e estudado por precipitar cristais de pequeno tamanho comparado com o comprimento de onda das radiações participantes na excitação e emissão de íons terras raras e baixa energia de fônon. Dentre os efeitos provocados pelo uso desses fluoretos, constam drásticos aumentos na eficiência quântica dos decaimentos radiativos de íons terras raras (por reflexo de uma menor ocorrência de decaimentos não radiativos em matrizes com menor energia de fônon), diminuição da energia de fônon característica de matrizes óxidos e identificação de fases cristalinas dos fluoretos desses metais contendo os íons terras raras.^{19,20,26,27}

Pretende-se então, com isso, estudar a influência de diferentes fluoretos de metais alcalinos terrosos na mesma matriz vítrea de nióbio-fluorofosfato do ponto de vista estrutural, óptico e luminescente. Serão comparados os efeitos causados pela variação do raio atômico dos metais alcalinos terrosos sobre as propriedades estruturais (quanto à despolimerização das redes de fosfato e formação e estabilização dos oxigênios não-ponteantes), térmicas (quanto à alteração das temperaturas de transição vítrea causada pela mudança na conectividade da rede) e ópticas (utilizando o Eu^{3+} como sonda óptica estrutural para avaliar alterações nos sítios ocupados pelos íons em presença de diferentes metais alcalinos terrosos) dos vidros.^{9,19,20,25,28}

1.1 Objetivos

Como base no exposto, este trabalho tem como objetivo principal a síntese de uma nova matriz vítrea fluorofosfato e óxido de nióbio, variando os precursores fluoretos entre MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 e BaF_2 , e estudar suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas em função do alcalino terroso. Tendo adotado os metais alcalinos terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) como modificadores de matriz, espera-se estudar os comportamentos das amostras vítreas quanto as propriedades térmicas, estruturais e ópticas em função do raio atômico do metal.

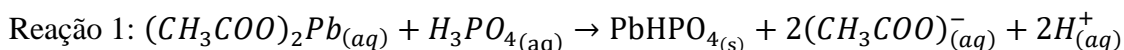
Serão sintetizadas matrizes não dopadas e dopadas com Eu^{3+} , a fim de estudar se a incorporação dos íons dopantes Eu^{3+} na matriz vítrea causarão diferenças nas propriedades

térmicas, estruturais e ópticas dos vidros. O íon Eu^{3+} será utilizado como sonda óptica estrutural baseado na relação de suas intensidades de emissão para avaliar a simetria da primeira esfera de coordenação do íon terra rara, observando-se assim como os diferentes metais alcalinos terrosos alteram a relação de intensidades das emissões por fluorescência originadas das transições 4f-4f do Eu^{3+} .

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Síntese do precursor hidrogenofosfato de chumbo

O hidrogenofosfato de chumbo (PbHPO_4), precursor utilizado em maior quantidade para síntese das amostras vítreas, foi preparado a partir de uma reação de precipitação envolvendo uma solução aquosa de acetato de chumbo ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) e adição de excesso de ácido fosfórico (H_3PO_4), conforme realizado anteriormente por D. Manzani et al.²⁹ Após a precipitação do PbHPO_4 , aguardou-se a decantação do sólido para realizar novas adições de H_3PO_4 , até que cessasse a precipitação de fosfato, indicando que todo o chumbo dissolvido em água já tenha sido consumido e formado PbHPO_4 , conforme a Reação 1.



Foi retirado continuamente o sobrenadante da solução (separado para neutralização antes do descarte) e realizadas novas adições de água milli-Q, até que o sólido precipitado se encontrasse em pH neutro. O precipitado foi então filtrado e submetido a secagem na estufa, a 120 °C por 24 h. Todo o sobrenadante retirado anteriormente foi neutralizado com solução 85% (v/v) de hidróxido de amônio (NH_4OH) e descartado. O sólido obtido foi caracterizado por difratometria de raios X.

2.2 Síntese dos vidros fluorofosfatos não dopados (PNX0) e dopados com Eu^{3+} (PNXEu)

As amostras vítreas denominadas PNX0 e PNXEu foram intituladas com “P” remetendo ao pirofosfato de chumbo, “N” remetendo ao óxido de nióbio, “X” remetendo ao respectivo fluoreto de metal alcalino terroso utilizado na amostra ($\text{X} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), “0” indicando a ausência de íons dopante e “Eu” indicando a dopagem com Eu^{3+} .

Ambos os conjuntos de amostras foram sintetizados seguindo a mesma composição molar $100[60\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{XF}_2]$ para as amostras não dopadas PNX0 e $98,5[60\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7-20\text{Nb}_2\text{O}_5-20\text{XF}_2]:1,5\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($\text{X} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) para as amostras dopadas com Eu^{3+} PNXEu, portanto, 4 amostras para cada conjunto referente aos diferentes metais alcalinos terrosos.

Os vidros foram sintetizados utilizando os reagentes PbHPO_4 , Nb_2O_5 , MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 e Eu_2O_3 , os quais foram pesados conforme a composição molar calculada para 5 g de vidro. Os pós precursores foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata. O hidrogenofosfato de chumbo foi utilizado como reagente precursor para a obtenção do pirofosfato de chumbo ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$) por meio de reação de desidratação, conforme demonstrado na Reação 2. A mistura foi transferida para um cadinho de platina e ouro (Pt/Au 95/5) e tampado para minimizar a evolução dos fluoretos da mistura e levado para fusão em forno elétrico EDG 3000 por 40 min a 1100 °C.



Após o tempo de fusão, o cadinho foi retirado do forno e a mistura fundida foi rapidamente resfriada em molde retangular de aço inox pré-aquecido por 2 h a 400 °C. Após o vertimento do líquido, o vidro é formado no interior do molde e levado a 400°C por mais 2 h para recozimento e resfriado lentamente à temperatura ambiente para aliviar as tensões internas da estrutura geradas pelo choque térmico.

Os vidros foram submetidos a polimento utilizando lixas com diferentes granulometrias (400, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh), assim como como suspensões de alumina de 1 e 0,3 μm para acabamento.

2.3 Caracterização térmica, estrutural e óptica dos vidros

Para caracterização térmica foram realizadas análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a determinação das temperaturas características, utilizando um instrumento STA 449 F3 Jupiter da Netzsch entre 300 e 700 °C com cadinhos de platina e atmosfera de N_2 com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Dentre as caracterizações estruturais foi realizada a difratometria de raios X (DRX) utilizando-se o difratômetro Bruker D8 Advance, com tempo de aquisição de 0,3 segundos e ângulo 2θ de 10° a 90°. Foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em pastilhas de KBr, com medida aproximada de 1% da amostra para 99% (em massa) de KBr sólido utilizando-se o espectrofotômetro Shimadzu IRAffinity-1 para fazer as medidas de transmitância com alcance de 400 a 4000 cm^{-1} , número de *scans* de 32 e resolução de 4,0. Os espectros Raman foram coletados usando um instrumento da Jobin-Yvon Horiba-HR800, operando com um laser de He/Ne em 632,8 nm.

A caracterização óptica das amostras foi realizada por espectroscopia no ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV/Vis/NIR), por meio do espectrofotômetro Shimadzu UV-3600, com varredura variando entre 300 e 1500 nm, e por espectroscopia de fotoluminescência, realizando-se medidas de excitação, emissão e tempo de vida de cada amostra dopada com európio utilizando o espectrofluorímetro Horiba Fluorolog 3. As medidas de excitação foram realizadas com varredura de 350 a 570 nm, monitorando a emissão mais intensa em 612 nm, com abertura de 0,75 nm para excitação e 1 nm para emissão, enquanto as medidas de emissão foram realizadas com varredura de 455 a 725 nm, monitorando a excitação mais intensa, em 393 nm, com abertura de 1 nm para excitação e 0,75 nm para emissão, ambas a um incremento de 0,5 nm. Já as medidas de tempo de vida foram realizadas monitorando ambas as excitações e emissões mais intensas — 393 e 612 nm, respectivamente — utilizando uma abertura de 2 nm para excitação e 4 nm para emissão, com detector SCD1.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização estrutural do precursor PbHPO_4

O difratograma de raios X do precursor PbHPO_4 , foi obtido para confirmação da fase sintetizada. Como pode ser observado na Figura 5, o difratograma apresentou picos bem definidos, localizados aproximadamente em 2θ 13,1, 26,6, 40,5 e 57,5, demonstrando as fases predominantes de PbHPO_4 , de acordo com o difratograma descrito por Manzani (2011, p. 1863).²⁸ Ainda, a reação de desidratação do PbHPO_4 para a formação do $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$, assim como a confirmação da fase gerada no difratograma pelo pirofosfato, pode ser confirmada com base no trabalho de Manzani (2011, p. 1863).²⁹

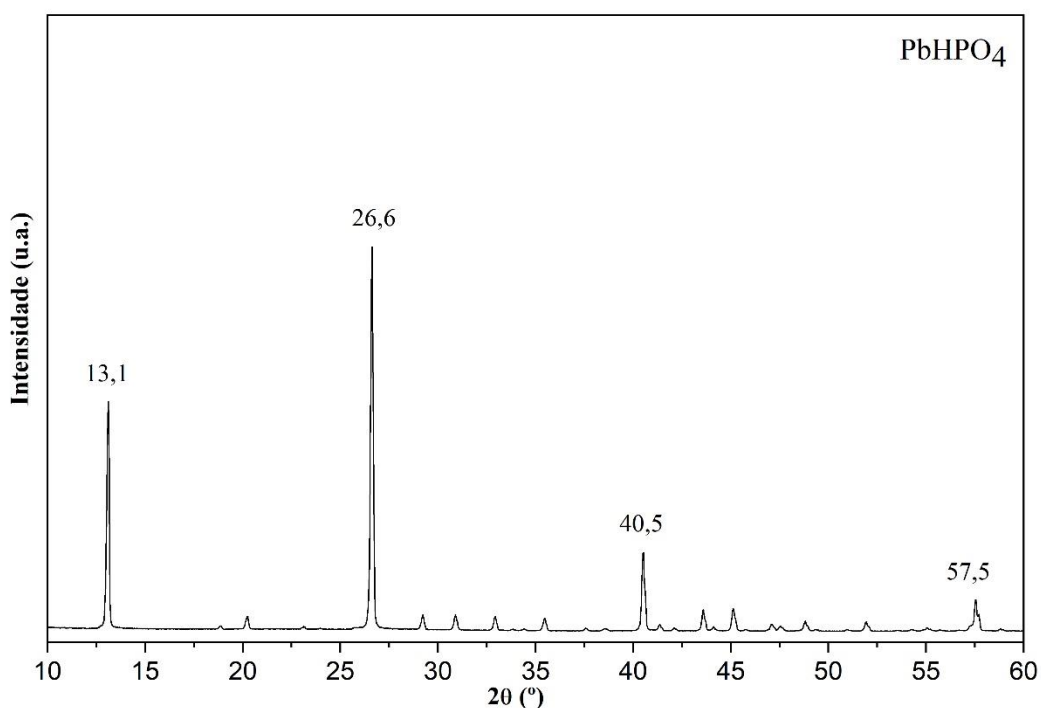


Figura 5 - Difratograma do precursor PbHPO_4 sintetizado.

3.2 Vidros PNx0 e PNxEu

As amostras PNx0 foram obtidas com boa qualidade óptica, transparentes no visível e ausência de pontos de cristalização visíveis. Visualmente, poucas diferenças nos aspectos dos vidros foram notadas quando se variou o metal alcalino terroso, conforme mostrado na Figura 6.

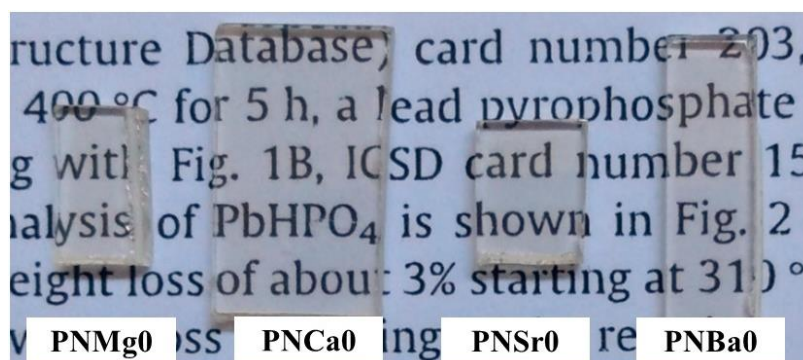


Figura 6 - Fotografia das amostras PN_X0 (X = Mg, Ca, Sr e Ba, respectivamente).

Após estabelecida de fato a composição molar base do vidro utilizada (devido as propriedades observadas nas amostras PN_X0) foram sintetizadas as amostras PN_XEu, de mesma composição molar, porém com dopagem de 1,5% de Eu₂O₃. Novamente foram observadas as mesmas propriedades aparentes das amostras PN_X0, observando-se elevada transparência e ausência de cristalização. A Figura 7 demonstra uma fotografia das amostras PN_XEu.

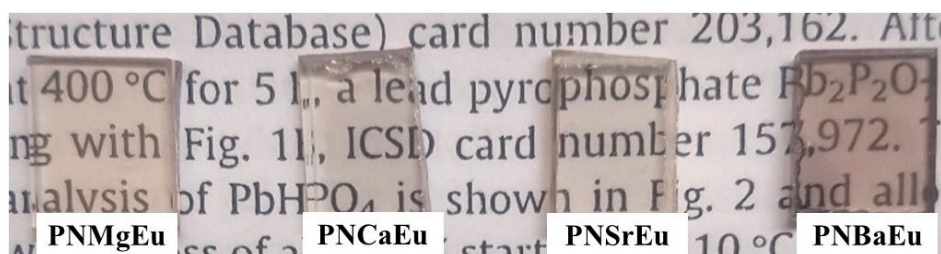


Figura 7 - Fotografia das amostras PN_XEu (X = Mg, Ca, Sr e Ba, respectivamente).

A única diferença visível em relação às amostras PN_X0 foi um escurecimento de todas as amostras, especialmente aquela com BaF₂. Tal escurecimento pode estar relacionado ao histórico térmico da amostra ou processos de oxi-redução, fator que não impactou nos resultados obtidos para o vidro e nem para a síntese das vitrocerâmicas posteriormente. Análises de XPS foram realizadas e estão sendo analisadas.

3.2.1 Caracterização térmica

As temperaturas características (T_g , T_x e ΔT) foram obtidas pelos termogramas obtidos por DSC para as amostras PNX0. Os termogramas são apresentados na Figura 8.

Além das amostras não dopadas PNX0, foi realizado também o DSC para uma amostra dopada com Eu^{3+} para visualização dos possíveis impactos nos termogramas causados pela dopagem com Eu^{3+} . Como pode ser comparado nos termogramas das amostras PNMg0 e PNMgEu, as temperaturas características coincidiram (T_g e T_x), sugerindo que a dopagem com 1,5 mol% de Eu^{3+} não altera de forma significativa o comportamento térmico das amostras. Assim, a partir dos termogramas foi possível obter as temperaturas características para todas as amostras, conforme relacionado na Tabela 2.

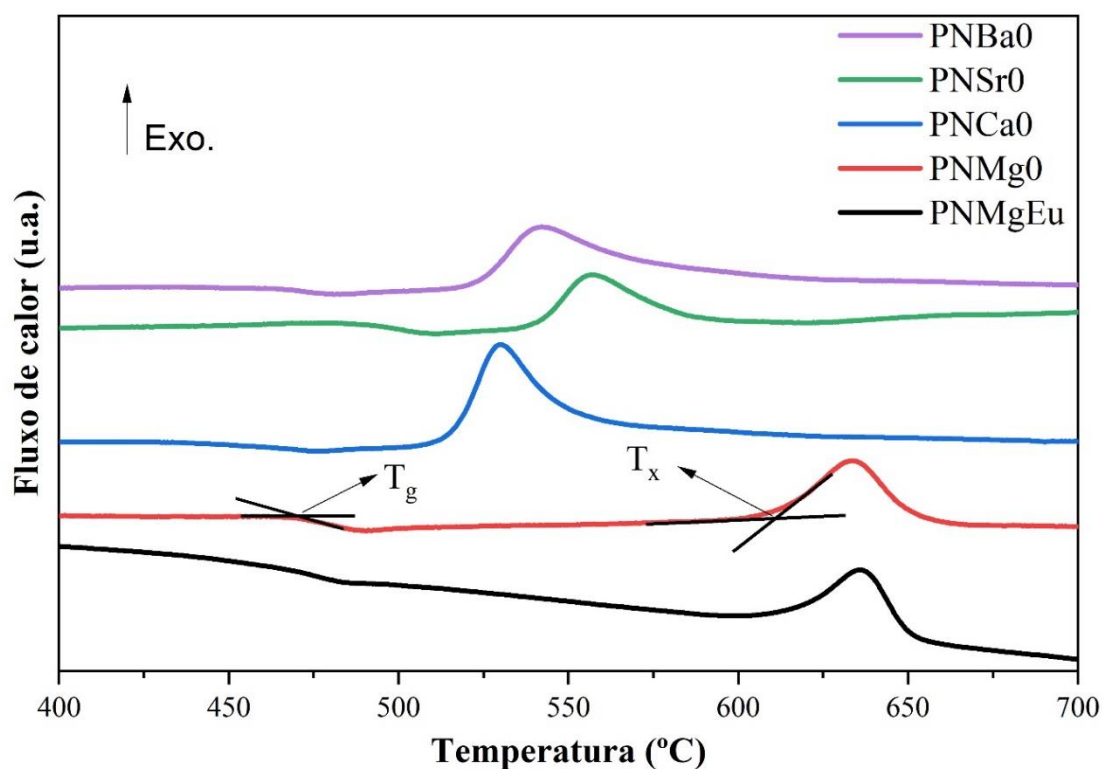


Figura 8 - Termograma das amostras vítreas PNX0 e PNMgEu ($X = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba).

Tabela 2 - Temperaturas características (T_g , T_x e ΔT) obtidas por DSC.

Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	ΔT (°C)
PNMgEu	470	611	141
PNMg0	470	611	141
PNCa0	434	514	80
PNSr0	488	540	52
PNBa0	465	523	57

Com base nos valores encontrados, foi verificado que a mudança dos metais alcalinos terrosos na matriz causa impactos significativos nas características térmicas da matriz, principalmente no que diz respeito a temperatura de cristalização e suas estabilidades térmicas frente a cristalização. Com o aumento do raio iônico, ocorre uma queda significativa na estabilidade térmica das amostras entre PNMgO , PNCaO e PNBaO , enquanto a amostra PNSrO demonstrou o menor valor de ΔT , sendo exceção na diminuição monotônica do ΔT e da diminuição de T_g . A diminuição da T_g e, conseqüentemente, do ΔT , em função do aumento dos raios atômicos, pode estar relacionada com a inserção de íons cada vez maiores na estrutura despolimerizada da rede e, principalmente, ao aumento da tendência de cristalização da matriz revelado pela diminuição de ΔT .

Diferentemente das demais amostras da série, o aumento da T_g para a amostra PNSrO (que provocou também o menor valor de ΔT da série) sugere que os íons Sr^{2+} estejam aumentando a conectividade da rede através de interações eletrostáticas com as cadeias de fosfato através dos oxigênios não ligantes. Em contrapartida, é observado uma diminuição drástica da estabilidade térmica frente a cristalização. Este fato deve estar relacionado a melhor acomodação desses íons na rede de fosfato de chumbo, uma vez que os raios iônicos do Pb^{2+} e Sr^{2+} são, respectivamente, 1,18 e 1,20 Å, enquanto para Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} são, 0,72, 1,00 e 1,35 Å, respectivamente (considerando todos os íons hexacoordenados para comparação).

3.2.2 Caracterização estrutural

A espectroscopia Raman foi realizada para avaliar a estrutura da rede vítrea, visto que os dois componentes principais da matriz ($\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e Nb_2O_5) possuem bandas características no Raman. Diversos estudos publicados explicitam as bandas características de ambas as componentes da matriz e são observadas nos espectros obtidos.³⁰⁻³²

É possível ver na Figura 9 o espectro Raman do $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ e do Nb_2O_5 , obtidos da literatura.³² O espectro de $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ apresenta bandas características em 720, 1013 e 1115 cm^{-1} , atribuídas respectivamente às ligações P–O–P das unidades $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$, vibração de estiramento simétrico e assimétrico de fosfato tetraédrico Q^1 . Já o espectro de Nb_2O_5 apresenta bandas características em 625, 670, 840 e 995 cm^{-1} , relacionadas às ligações Nb–O contidas no octaedro NbO_6 .^{33,34} A banda característica das ligações Nb–O–Nb localiza-se em cerca de 250 cm^{-1} .

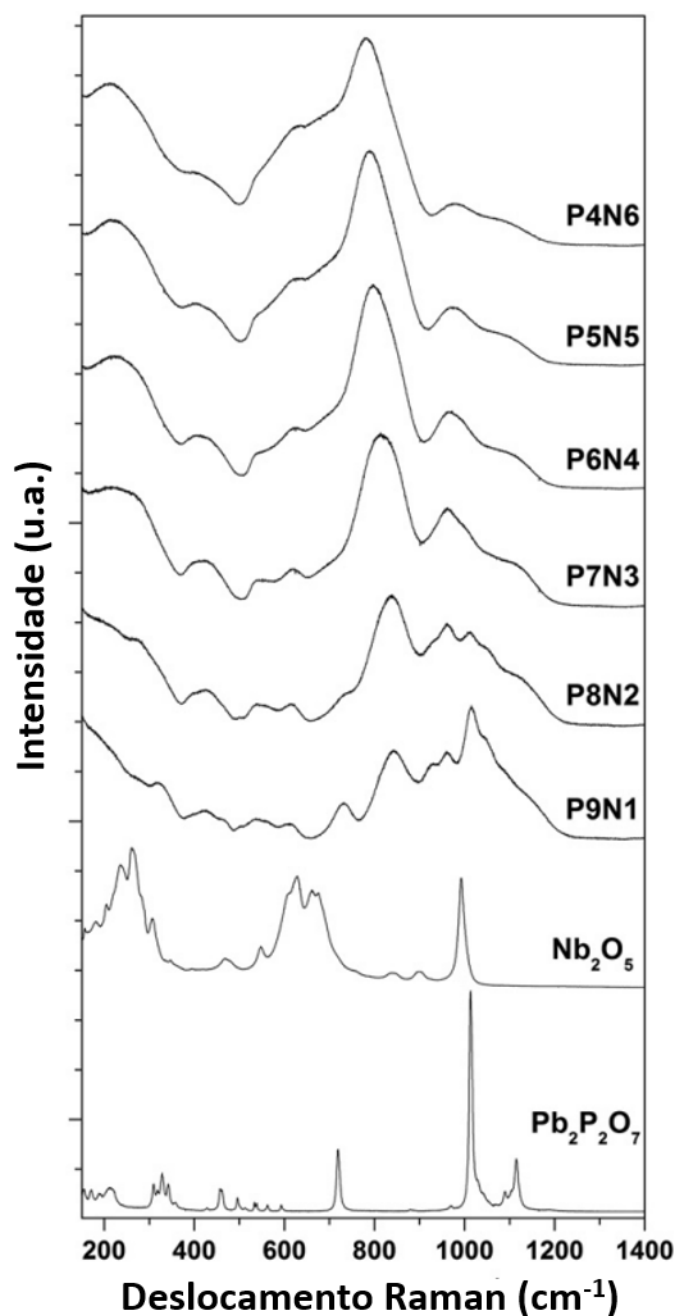


Figura 9 - Espectro Raman dos precursores Pb₂P₂O₇, Nb₂O₅ e das amostras vítreas do binário Pb₂P₂O₇-Nb₂O₅.
Fonte: MANZANI, D. et al.³²

Nas figuras 10 e 11 é possível visualizar as bandas alargadas e de baixa intensidade em 1100, 1010 e 720 cm⁻¹, relativas respectivamente à vibração de estiramento simétrico dos grupos Q² (PO₃)⁻, estiramento simétrico dos grupos Q¹ (PO₃)²⁻ e ligações P-O-P. Já a banda em 960 cm⁻¹, característica do estiramento assimétrico dos grupos Q⁰ (PO₄)³⁻, é mais claramente visualizada. A banda mais intensa, observada em ambos os conjuntos de espectros em aproximadamente 830 cm⁻¹, é associada aos modos de dobramento das ligações Nb-O-Nb do

octaedro NbO_6 , com perfil conforme descrito em ³¹ Ainda, são verificadas bandas em aproximadamente 270, 430 e 610 cm^{-1} , atribuídas, respectivamente, aos modos de deformação das ligações Nb–O–Nb do octaedro NbO_6 , modos acoplados das ligações O–Nb–O e O–P–O e aos modos vibracionais das ligações Nb–O.³²

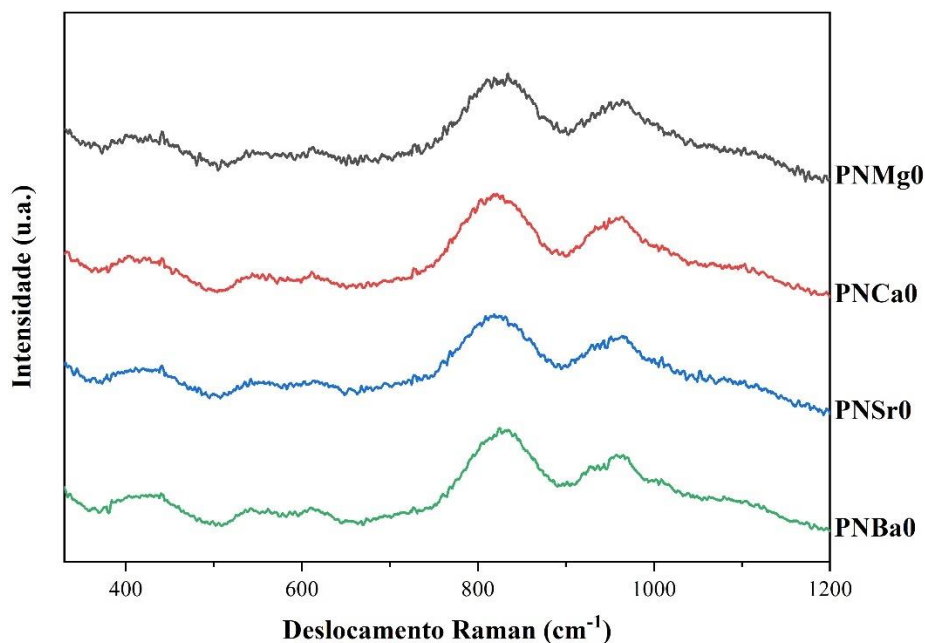


Figura 10 – Espectroscopia Raman das amostras PNX0.

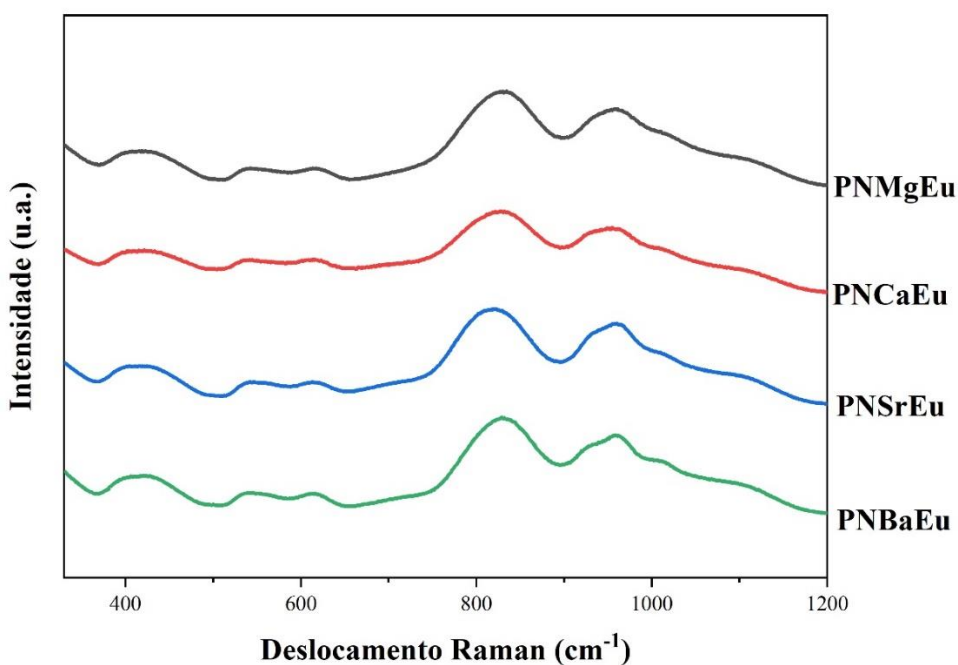


Figura 11 – Espectroscopia Raman das amostras PNXEu.

Com relação às ligações envolvendo fluoreto, foi revisado por H. Eckert e D. Möncke, em 2019, sinais encontrados na espectroscopia Raman que evidenciam as ligações P–F, mais

especificamente por volta de 700 a 860 cm^{-1} , que pode estar contido na banda encontrada nos espectros das figuras 10 e 11, relacionado ao estiramento simétrico da ligação em questão.³⁵

É amplamente notável, a partir das diversas atribuições de bandas às várias ligações presentes nos vidros, o fundamental papel do precursor Nb_2O_5 como intermediário vítreo, uma vez que as bandas características das ligações envolvendo Nb-O demonstraram-se intensas a partir da análise dos espectros obtidos e revela a sua inserção na matriz de vidro. Ainda, é possível visualizar que o espectro para as amostras PNxEu são bastante similares aos espectros das amostras PNX0, demonstrando que, estruturalmente, ambas as matrizes são similares e nenhuma mudança estrutural considerável é ocasionada pela dopagem.

Os espectros Raman serão refeitos com tempos de aquisição maiores a fim de melhor definir os estiramentos observados e permitir a deconvolução de algumas regiões e, assim, avaliar de forma mais precisa a influência dos metais alcalinos terrosos e seus diferentes raios iônicos na estrutura vítrea. Essas medidas serão refeitas na continuidade do projeto.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi realizada para, junto à espectroscopia Raman, entender as possíveis mudanças estruturais causadas pela variação do metal alcalino terroso. A Tabela 3 relaciona as bandas IV observadas e os respectivos números de onda correspondentes, as atribuições dos estiramentos e as referências.

Tabela 3 - Bandas observadas no espectro com as ligações químicas associadas.

Bandas	Estiramentos	Referências
989 – 1012	ν_s <i>non bridging oxygen</i> do fosfato tetraédrico Q^0	[36]
908 – 916	ν_{as} (P–O–P)	[37]
680 – 697	ν_s (P–O–P) das unidades Q^2	[38]
592 – 608	Estiramento das ligações P–O–P	[38]
526 – 534	Harmônicos dos modos $\delta(\text{P=O})$	[38]

Os espectros se apresentaram como bandas alargadas (caráter não cristalino das amostras) e as bandas indicadas na Figura 12 foram identificadas conforme demonstrado pela Tabela 3, onde os termos ν_s , ν_{as} e δ dizem respeito ao estiramento simétrico, assimétrico e à deformação das ligações em questão, respectivamente. Ainda, é observado por meio da comparação das Figura 12 que a inserção dos íons Eu^{3+} não causou impacto significativo no espectro obtido, uma vez que as bandas obtidas foram as mesmas, sem deslocamentos significativos em relação às amostras PNX0, conforme também previsto pelos espectros Raman.

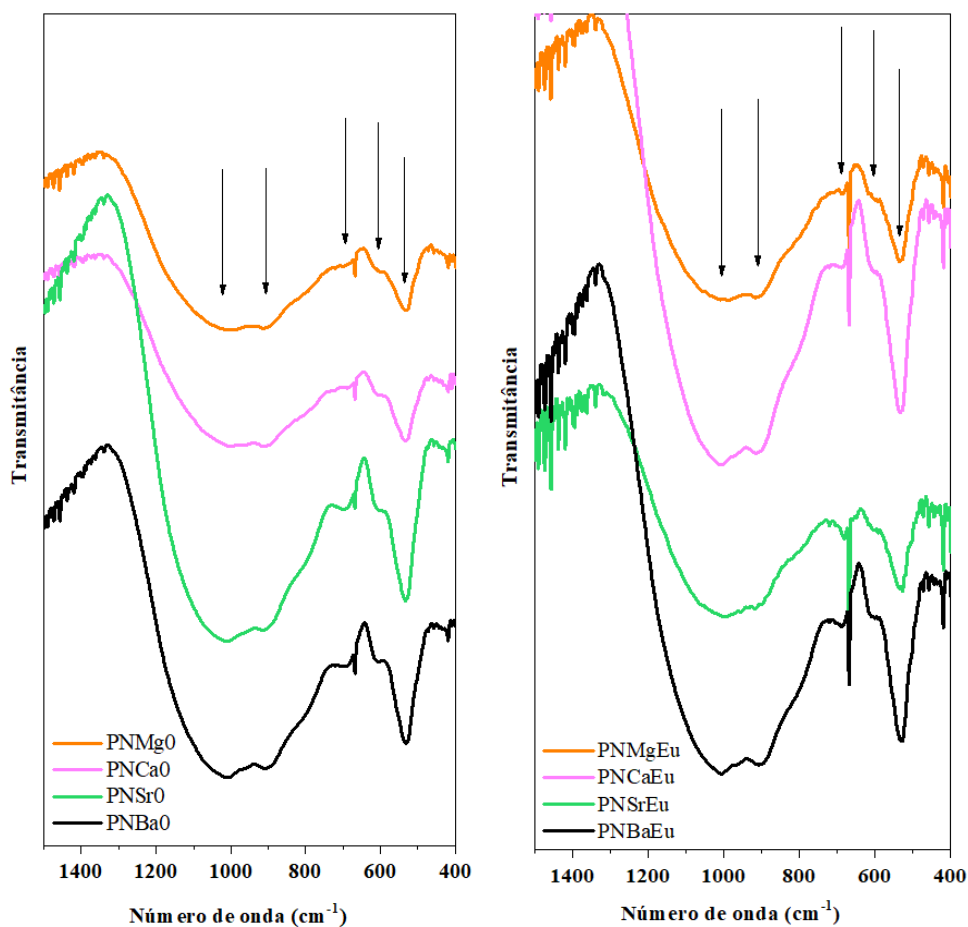


Figura 12 - Espectro FTIR obtido para as amostras PNX0 (esquerda) e PNxEu (direita), com indicativo das principais bandas avaliadas.

3.2.3 Caracterização óptica e luminescente

Para o estudo das propriedades ópticas das amostras PNX0 e daquelas dopadas com Eu^{3+} , foi realizada a espectroscopia de absorção UV-vis dessas amostras, conforme mostrado nas figuras 13 (PNX0) e 14 (PNxEu). A Figura 13 mostra o comportamento óptico dos diferentes vidros contendo os alcalinos terrosos. De uma forma geral, todos os espectros demonstraram ampla transparência no visível, independentemente do íon alcalino terroso contido na amostra, com absorção da matriz em torno de 350-400 nm.

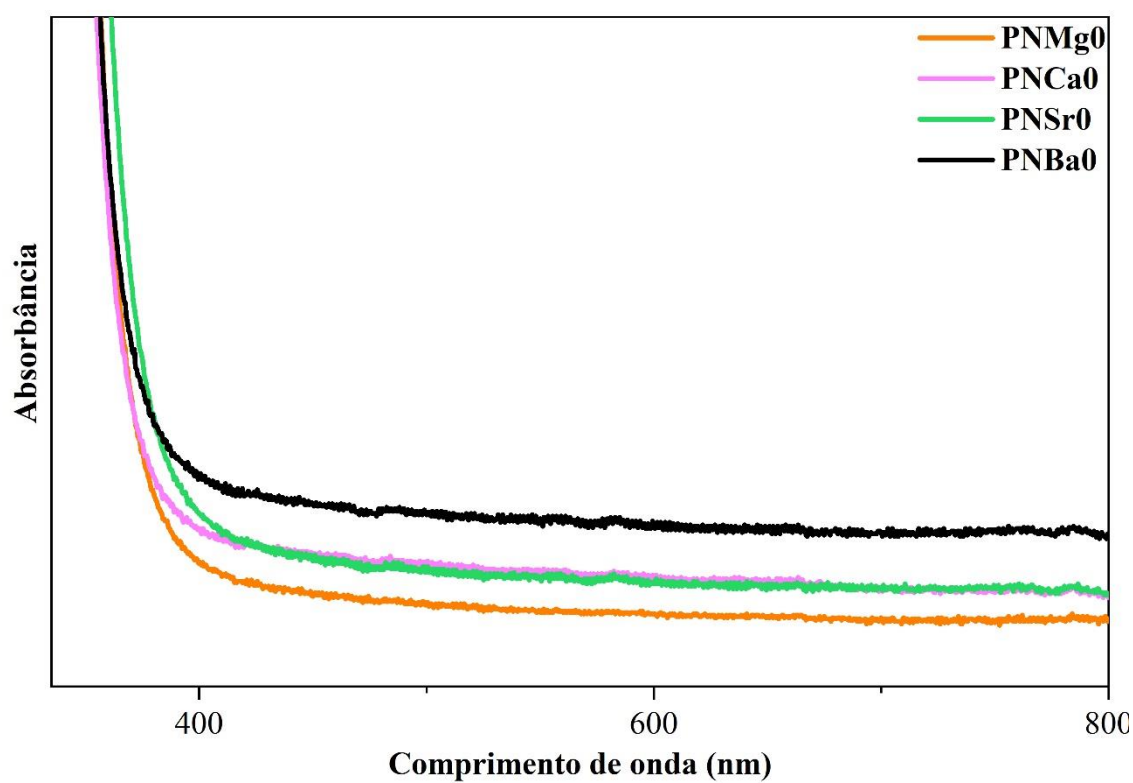


Figura 13 – Espectro de absorção UV-vis das amostras não dopadas PNX0.

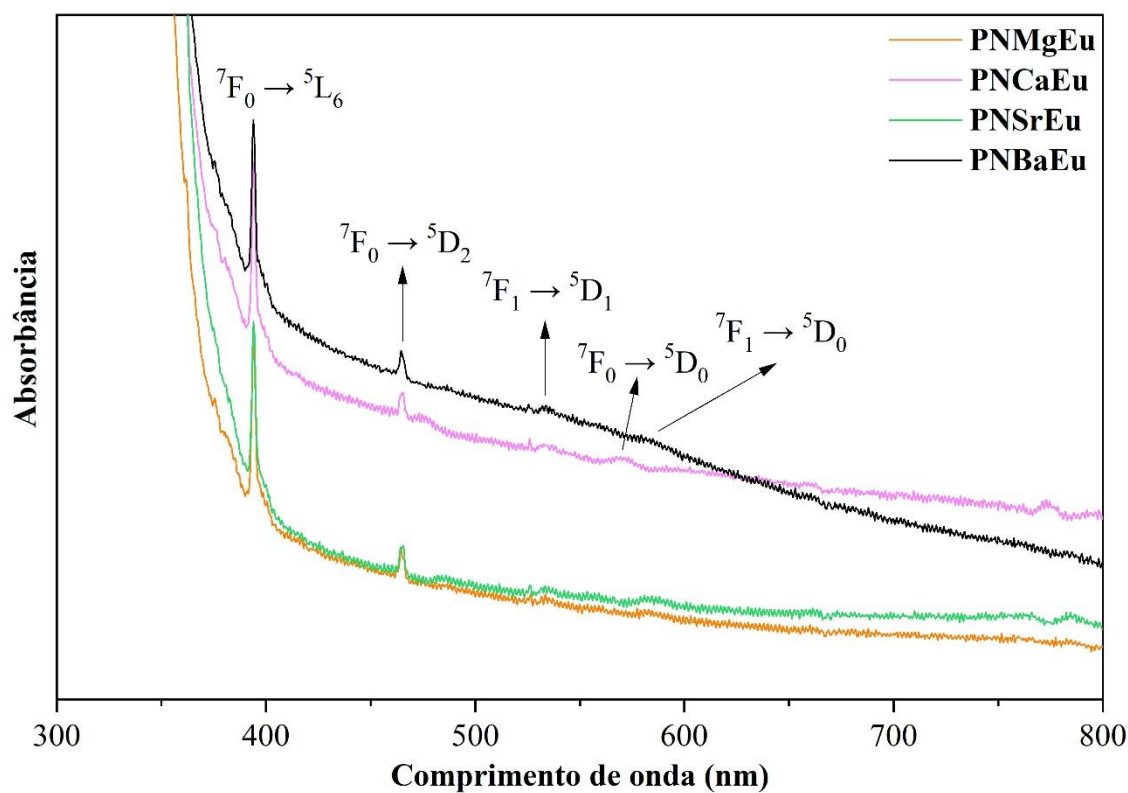


Figura 14 - Espectro de absorção UV-vis das amostras dopadas PNXEu, com as principais transições eletrônicas identificadas.

Comparativamente, ao observar a Figura 14, é possível verificar que ocorre o aparecimento de bandas de transições eletrônicas f-f na região do UV e do visível, características dos íons Eu^{3+} , agora presentes na amostra e, como demonstrado, incorporados de maneira satisfatória na matriz vítrea sem alterar suas propriedades estruturais. As características das transições identificadas, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_2$, ${}^5\text{D}_0$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_0$, ${}^5\text{D}_1$, são descritas na Tabela 4. Como pode ser visto, as absorções são originadas não somente do nível fundamental de energia, ${}^7\text{F}_0$, mas também do nível ${}^7\text{F}_1$, e isso se dá pela ocorrência de população eletrônica do nível ${}^7\text{F}_1$ termicamente em temperatura ambiente, propriedade que permite ao Eu^{3+} ser utilizado em dispositivos térmicos.

Além disso, é possível observar que a presença de diferentes metais alcalinos terrosos não influenciou de maneira significativa nas propriedades de absorção eletrônica pela matriz, porém é possível visualizar que tanto na Figura 13 como na Figura 14 a amostra contendo bário demonstrou um espectro no visível com maior absorção, visivelmente previsto pela coloração desta amostra.

Tabela 4 - Propriedades das absorções observadas no espectro de absorção UV-Vis das amostras PNxEu. Fonte: adaptado de BINNEMANS, K.²⁵

Transição	Caráter de dipolo ^a	Comprimento de onda (nm)	Observações
${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	DM	585-600	Transição também observada no espectro de luminescência
${}^5\text{D}_0 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	DE	570-585	Transição também observada no espectro de luminescência
${}^5\text{D}_1 \leftarrow {}^7\text{F}_1$	DE	530-540	Transição hipersensível
${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	DE	460-470	Transição hipersensível
${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$	DE	390-405	Transição mais intensa no espectro de absorção UV-Vis

^a DM = dipolo magnético e DE = dipolo elétrico induzido

Para o estudo das propriedades luminescentes das amostras PNxEu, inicialmente foram obtidos os espectros de excitação, apresentados na Figura 15. É possível identificar claramente as transições eletrônicas ao longo do espectro do UV-Vis quando monitorada a emissão mais intensa em 612 nm. As transições eletrônicas foram identificadas conforme publicado por Koen Binnemans e referem-se à excitações partindo do nível fundamental, ${}^7\text{F}_0$, e do nível ${}^7\text{F}_1$, indicando que a proximidade de energia entre esses níveis permite a população do nível ${}^7\text{F}_1$ a partir do nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ termicamente, mesmo à temperatura ambiente.²⁵

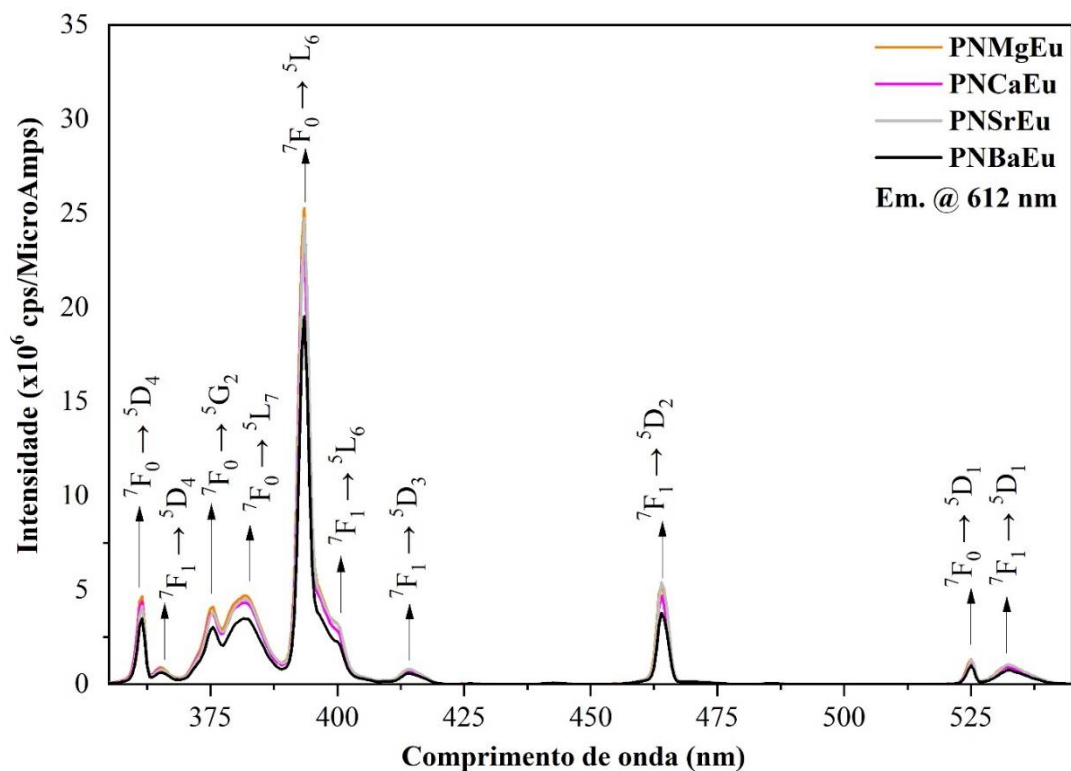


Figura 15 - Espectro de excitação das amostras dopadas PNxEu com as dadas transições eletrônicas identificadas (supervisionando a emissão mais intensa em 612 nm).²⁵

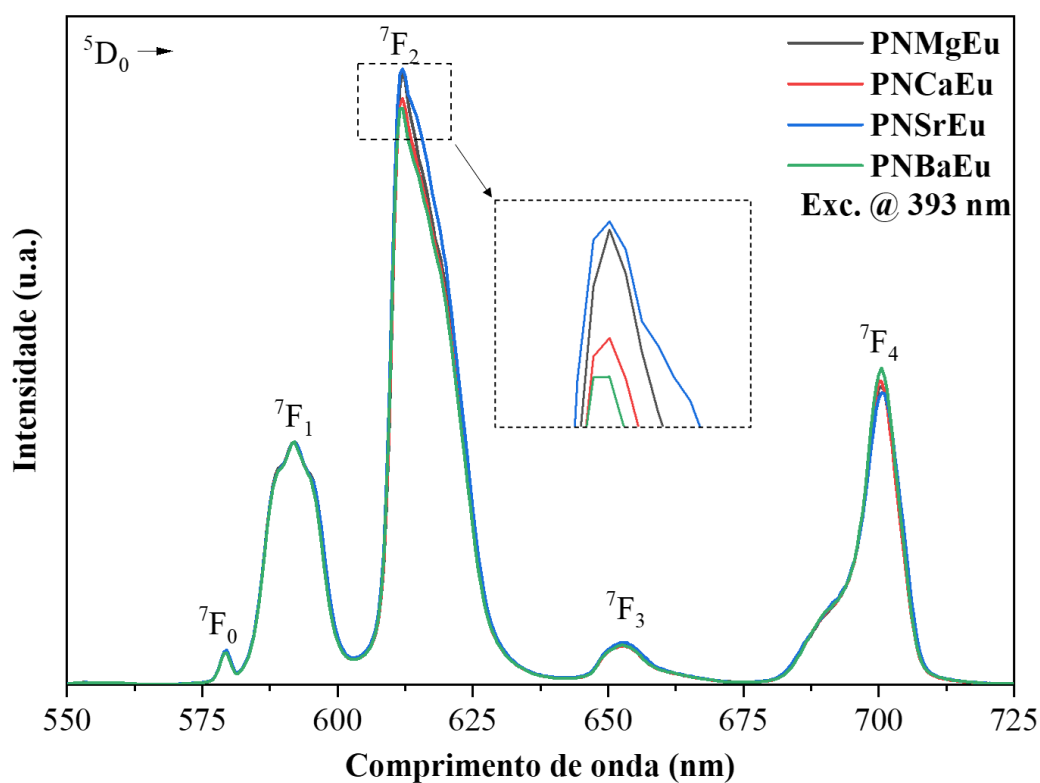


Figura 16 - Espectro de emissão das amostras PNxEu normalizado pela intensidade da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, com as dadas transições eletrônicas identificadas (excitação em 393 nm).²⁵

Tendo sido monitorada a emissão em 612 nm, identificada como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ hipersensível de dipolo elétrico induzido, é indicado que tal emissão é originada a partir das diferentes excitações $^7F_0 \rightarrow ^5D_1, ^5D_4, ^5L_6, ^5L_7, ^5G_2$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1, ^5D_2, ^5D_3, ^5D_4, ^5L_6$, de forma que a excitação mais intensa para dar origem à tal emissão em 612 nm é a excitação localizada em 393 nm, isto é, a excitação $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$. Tendo como base o diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} , disponibilizado na Figura 4, vê-se que a emissão partindo do nível 5D_0 para 7F_2 ocorre a partir de decaimentos não radiativos dos níveis de energia mais excitados $^5G_j, ^5L_j$ e 5D_j para o nível 5D_0 . Sabendo-se que a emissão monitorada, $^5D_0 \rightarrow ^5F_2$, é hipersensível, espera-se que na análise do espectro de excitação de matrizes onde o Eu^{3+} experimenta ambientes com maior simetria, tal como matrizes vitrocerâmicas, certas excitações que constam na Figura 15 serão intensamente reduzidas, fazendo com que a emissão tenha diminuição de intensidade em função do aumento da simetria dos ligantes presentes ao redor dos íons Eu^{3+} (pois tal simetria irá enfraquecer o vetor de dipolo elétrico formado, cujo é responsável pela transição eletrônica $^5D_0 \rightarrow ^5F_2$ a partir da interação do íon com o vetor de dipolo elétrico).²⁵

As diferenças nas intensidades das excitações podem ser resultado da não normalização das curvas com a espessura de cada amostra (que pode variar, também, de maneira sutil), de forma que não é possível indicar que a variação dos metais alcalinos terrosos presentes em cada amostra foi responsável pelo aumento ou diminuição da intensidade das excitações.

Ainda, conforme o esperado, a excitação mais intensa quando monitorada a emissão em 612 nm foi a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (também a transição mais intensa observada nos espectros de absorção UV-vis), sendo então utilizado o comprimento de onda pra obtenção do espectro de emissão.

As principais excitações identificadas na Figura 15 podem ser encontradas no diagrama de níveis de energia, demonstrado na Figura 4, assim como as principais emissões esperadas. Tal como observado no diagrama, as excitações podem ser realizadas a partir de diferentes subníveis 7F_J para níveis de energia mais excitados, enquanto as emissões partem principalmente do nível de energia 5D_0 . Os elétrons excitados a níveis mais energéticos, decaem não radiativamente para o estado 5D_0 , ocorrendo então a emissão para os subníveis 7F_J originando emissões radiativas entre a região do laranja ao vermelho.

A Figura 16 mostra os espectros de emissão das amostras vítreas PNxEu normalizadas pela emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (transição de dipolo magnético), obtidos utilizando a excitação mais intensa em 393 nm. Conforme observado anteriormente no diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} , todas as emissões esperadas entre o laranja e o vermelho foram obtidas experimentalmente, de forma que todas as emissões radiativas se originam do nível de energia

5D_0 para diferentes subníveis 7F_j . Para o escopo do projeto, o espectro de emissão das amostras é uma das caracterizações de maior impacto para a avaliação dos efeitos da variação de metais alcalinos terrosos uma vez que o íon Eu^{3+} é utilizado como sonda óptica estrutural nas diferentes matrizes, principalmente para auxiliar no entendimento das mudanças estruturais causadas quando a matriz vítrea é cristalizada controladamente para obtenção de suas respectivas vitrocerâmicas.

Conforme demonstrado na Tabela 5, que detalha as naturezas de cada emissão radiativa do Eu^{3+} , além de verificar que todas as transições observadas no espectro de emissão experimental seguiram as propriedades apresentadas na tabela, é possível identificar que todas as transições possuem natureza de transições de dipolo elétrico induzido (ED) com exceção da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, que possui natureza de transição de dipolo magnético (MD), enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é uma transição considerada hipersensível.

Tabela 5 - Propriedades específicas de cada emissão radiativa do íon Eu^{3+} partindo do nível 5D_0 . Fonte: adaptado de BINNEMANS, K.²⁵

Transição ^a	Caráter de dipolo ^b	Comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa ^c	Observações
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	DE	570-585	vw à s	Apenas observado em simetrias C_n , C_{nv} e C_s
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	DM	585-600	s	Intensidade independente da simetria do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	DE	610-630	s à vs	Transição hipersensitiva, intensidade extremamente dependente da simetria do ambiente
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	DE	640-660	vw à w	Transição não permitida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	DE	680-710	m à s	Intensidade dependente da simetria, mas não é hipersensível
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	DE	740-770	vw	Transição não permitida
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	DE	810-840	vw à m	Raramente medida e observada

a: são mostradas apenas transições partindo do nível 5D_0

b: DE = transição de dipolo elétrico induzido, MD = transição de dipolo magnético

c: vw = muito fraca, w = fraca, m = média, s = forte e vs = muito forte

Tais propriedades, mais especificamente sobre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, são as que tornam o íon Eu^{3+} como sonda óptica estrutural, uma vez que a transição hipersensitiva é dependente da simetria do ambiente no qual Eu^{3+} está contido. As transições permitidas por dipolo magnético possuem propriedades de não terem suas intensidades afetadas pela ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} , isto é, da simetria do ambiente ao redor da primeira esfera de

coordenação do íon. Por outro lado, as transições permitidas por dipolo elétrico induzido têm suas intensidades muito afetadas pela simetria do ambiente da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} de forma que, quanto maior a simetria ao redor do Eu^{3+} , menor será sua intensidade, devido à transição eletrônica em questão se dever à interação do íon Eu^{3+} com o vetor de dipolo elétrico formado pelos ligantes da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} , de forma que em casos de simetria centrossimétrica o vetor de dipolo elétrico é inexistente e a transição eletrônica possuirá intensidade nula.

O íon Eu^{3+} possui, então, duas emissões com naturezas opostas quanto à variação da intensidade conforme a simetria ao redor do Eu^{3+} é alterada. Dessa forma, a obtenção da razão entre as intensidades das duas transições em questão, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ fornece informações para uma avaliação da mudança do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} na matriz vítrea. Um maior valor de razão indica um ambiente menos simétrico, enquanto que menores valores indica um ambiente de maior simetria, visto que a diminuição da razão ocorre por influência da simetria sobre o numerador, isto é, sobre a intensidade da transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

Conforme observado na Tabela 6, as razões de intensidade diminuem monotonicamente em função do aumento do raio iônico dos metais alcalinos terrosos quando se varia do Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} . Esse resultado condiz com o esperado, uma vez que uma diminuição na razão significa aumento na simetria da primeira esfera de coordenação, e pensando na inserção de íons com maior raio iônico na matriz vítrea (metais alcalinos terrosos), é indutivo sugerir que os átomos se organizarão mais simetricamente quando na presença de metais alcalinos terrosos com maiores raios, aumentando também as suas tendências a cristalização, conforme observado pela diminuição do ΔT .

Tabela 6 – Razão das intensidades das emissões radiativas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para as amostras PNxEu.

Amostra	PNMgEu	PNCaEu	PNSrEu	PNBaEu
$\frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1}$	2.5259	2.4118	2.5345	2.3710

Contudo, assim da mesma forma como observado na caracterização térmica, a amostra PNSrEu demonstrou uma quebra no padrão de diminuição da razão observado, de forma que a amostra demonstrou apresentar o menor valor de razão, isto é, sugere menor simetria ao redor do Eu^{3+} . A hipótese levantada à princípio, quando buscando explicar o fenômeno de quebra no padrão observada para a caracterização térmica das amostras por DSC, suporta o resultado

apresentado pelo espectro de emissão, isto é, a similaridade entre os raios iônicos do Sr^{2+} e do Pb^{2+} pode ter (com auxílio da alta temperatura utilizada para síntese do vidro) promovido a ocupação dos sítios de Pb^{2+} pelos Sr^{2+} , devido à similaridade dos seus raios iônicos, promovendo uma maior desordem da rede vítrea com inserção de íons Sr^{2+} ao longo das cadeias de pirofosfato quando comparado com os demais alcalinos terrosos.

Utilizando a excitação e a emissão mais intensas obtidas para o Eu^{3+} por meio dos espectros de excitação e emissão, isto é, 393 e 612 nm respectivamente, foi realizada a medida do tempo de vida do estado excitado do Eu^{3+} para cada uma das amostras PNxEu, e a exponencial do decaimento da intensidade de luminescência em função do tempo para cada amostra é demonstrada na Figura 17. Os resultados obtidos, não somente o tempo de vida em si mas também os dados do ajuste da exponencial utilizada e realizada automaticamente pelo instrumento, estão disponíveis na Tabela 7.

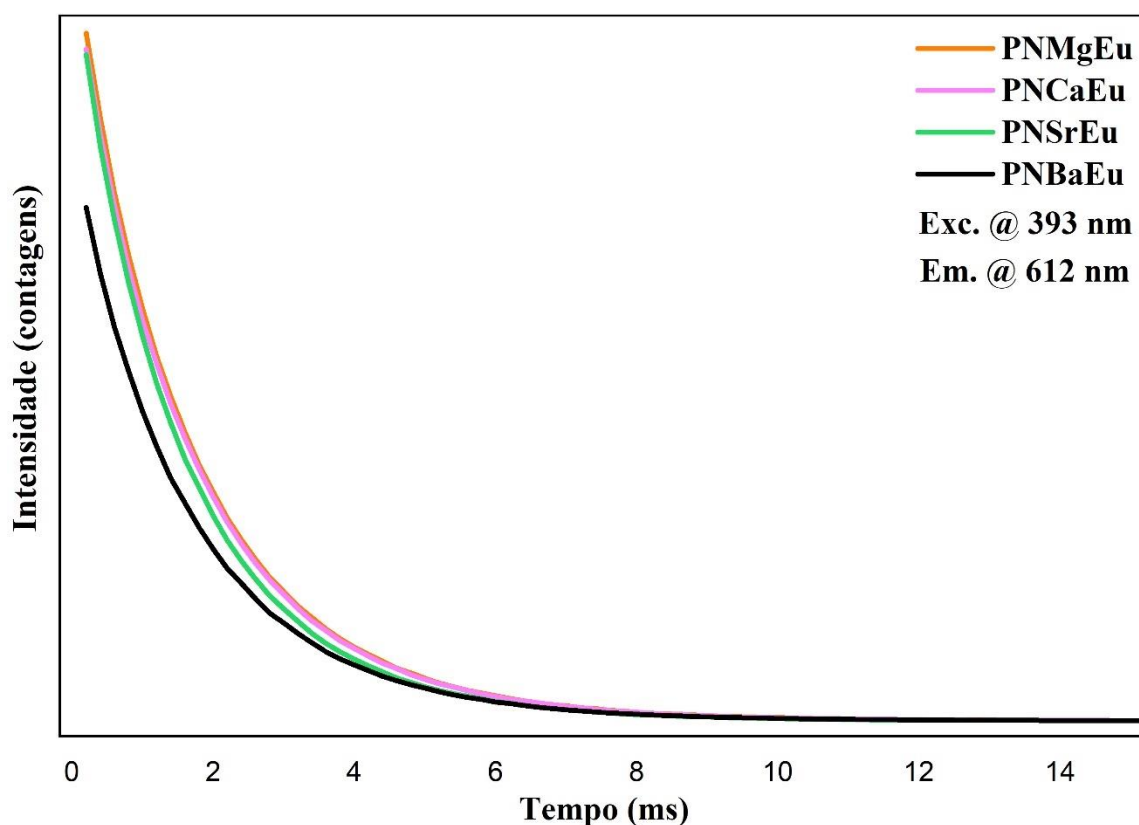


Figura 17 - Cinética de decaimento de energia do Eu^{3+} para avaliação do tempo de vida, com excitação em 393 nm e monitorando a emissão mais intensa em 612 nm.

Tabela 7 - Resultados estatísticos da exponencial realizada para a avaliação do tempo de vida para as amostras PNxEu.

Parâmetro	PNMg Eu	PNCa Eu	PNSr Eu	PNBa Eu
Reduced Chi-Sqr	2,1717E+06	2,0942E+06	2,1310E+06	1,0766E+06
Adj. R-Square	0,99966	0,99965	0,99962	0,9997
y0	980 ± 195	934 ± 192	889 ± 190	708 ± 138
x0	0,2	0,2	0,2	0,2
A1	385246 ± 911	375842 ± 894	372271 ± 926	287143 ± 638
Tempo de vida (ms)	1,66415 ± 0,00671	1,66865 ± 0,00677	1,55584 ± 0,00655	1,68212 ± 0,00639

Ainda buscando estabelecer um padrão, correlacionando os resultados de tempo de vida para cada amostra PNxEu, a variação do raio iônico do metal alcalino terroso e os resultados prévios de maior ou menor simetria na primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} , é possível observar, considerando as amostras contendo Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} , um aumento do tempo de vida conforme se aumenta o raio iônico do metal. Tal resultado reafirma o que foi anteriormente observado quanto à simetria da primeira esfera de coordenação do Eu^{3+} , onde verificou-se que com aumento do raio iônico do metal ocorre aumento da simetria ao redor do Eu^{3+} , fato que minimiza os decaimentos não radiativos a partir do nível $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$.

O comportamento do tempo de vida condiz com o comportamento de simetria, pois sabe-se que uma maior simetria na rede vítrea diminui a probabilidade de perda por relaxação vibracional de rede, ou comumente chamado de *multiphonon relaxation*, efeitos esses os quais aumentam a probabilidade de ocorrerem decaimentos de energia do estado excitado do Eu^{3+} de forma não radiativa. Assim, com o aumento da simetria ao redor do Eu^{3+} observado quando se aumenta o raio iônico do metal alcalino terroso, ocorre também aumento do tempo de vida dessas amostras, visto que, uma maior simetria leva à queda das relaxações vibracionais de rede e, conseqüentemente, aumenta a prevalência da energia no estado excitado e a probabilidade de ocorrerem decaimentos radiativos.

Novamente é observado que o resultado apresentado pela amostra que contém Sr^{2+} é díspar com o restante dos resultados apresentados pelas outras amostras, suportando mais uma vez que o Sr^{2+} esteja ocupando os sítios do Pb^{2+} na matriz vítrea. Apesar de demonstrar cerca de 0,1 ms a menos de tempo de vida que as outras três amostras, o resultado ainda condiz com a maior assimetria apresentada por essa amostra conforme demonstrado na Tabela 6, visto que uma menor simetria de fato levaria a um menor tempo de vida pelo fato dos diversos fônons (multifônons) presentes no vidro. Assim, não somente a caracterização térmica por DSC e a

caracterização óptica por fotoluminescência de emissão suportam a hipótese de ter ocorrido a substituição dos sítios de Pb^{2+} pelo Sr^{2+} , mas também o resultado de tempo de vida.

A Tabela 8 compara os resultados de tempo de vida obtidos para as amostras PNxEu com outras matrizes vítreas dopadas com Eu^{3+} relatadas na literatura Eu^{3+} . É possível verificar que a medida de tempo obtida para todas essas matrizes foi na escala de milissegundos, porém diferentes matrizes podem obter valores mais baixos, desde 0,88 ms, até valores muito superiores, como 2,35 ms.

Tabela 8 - Comparação do tempo de vida obtido experimentalmente para as amostras PNxEu com outras matrizes amorfas contendo Eu^{3+} .

Matriz vítrea	Tempo de vida (ms)	Referência
PNMgEu	1,66	-
PNCaEu	1,67	-
PNSrEu	1,56	-
PNBaEu	1,68	-
TeEu1.5	0,88	[39]
TBLFE	1,13	[40]
PKAZfEu1.0	2,35	[41]

4 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A nova matriz vítrea foi sintetizada e caracterizada de forma bem-sucedida. A partir dos resultados obtidos das caracterizações dos vidros sintetizados foi possível correlacionar os efeitos causados pela alteração periódica de diferentes metais alcalinos terrosos nas matrizes vítreas por meio das diferentes técnicas de caracterização realizadas.

Os vidros PNX0 ($X = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), não dopados, foram obtidos à princípio como forma de observar se a matriz vítrea proposta poderia, de fato, atender à formação vítrea sem sinais de cristalização e com transparência no espectro do visível. Visto que tais requisitos foram atendidos e os vidros sintetizados apresentaram o perfil desejado, procedeu-se para a síntese das matrizes vítreas PNxEu ($X = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}), dopadas com íons Eu^{3+} , e os vidros obtidos novamente apresentaram o perfil almejado. Ainda, utilizou-se ambas as matrizes vítreas para comparar também os efeitos provocados pela presença ou não dos íons Eu^{3+} como parte integrante da matriz.

Os resultados obtidos pela realização das caracterizações térmicas, estruturais e ópticas dos vidros evidenciaram que para a maioria das avaliações (reveladas por DSC, absorção UV-Vis, fotoluminescência, tempo de vida) a alteração do raio iônico do metal alcalino terroso contido na amostra demonstrou diferenças periódicas nos resultados, isto é, os resultados variaram linearmente, direta ou indiretamente proporcional à variação do raio iônico quando consideradas as amostras contendo Mg^{2+} , Ca^{2+} e Ba^{2+} , enquanto que os resultados obtidos para as amostras contendo Sr^{2+} demonstraram excepcionalidades quanto à periodicidade. A hipótese mais provável levantada para explicar tal fuga aos valores esperados é a de que a similaridade entre os raios iônicos do Sr^{2+} e Pb^{2+} pode ter propiciado uma troca iônica entre esses íons, fenômeno este que não ocorreu para nenhum outro metal alcalino terroso.

Ademais, o íon Eu^{3+} utilizado como dopante nas matrizes vítreas com a finalidade de utilizá-lo como sonda óptica estrutural serviu seu propósito da forma como esperada. A relação entre as intensidades de emissão $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$ revelou, conforme o planejado, uma avaliação do grau de simetria da primeira esfera de coordenação dos íons Eu^{3+} , e esses resultados foram condizentes com outras caracterizações (como tempo de vida para as amostras vítreas, por exemplo), de forma que um aumento do raio iônico do metal alcalino contido na amostra propiciou uma maior simetria da matriz vítrea ao redor dos íons Eu^{3+} (evidenciada pela queda da razão entre as intensidades das emissões $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), com exceção da amostra contendo Sr^{2+} , que apresentou o maior valor de razão, indicando uma maior assimetria da rede

vítrea, que suporta novamente a hipótese de que pode ter ocorrido substituições entre o Sr^{2+} e o Pb^{2+} .

As perspectivas para o projeto em questão formam-se ao redor de buscar novas caracterizações que possam responder, definitivamente, as hipóteses levantadas para os efeitos não esperados demonstrados pelas amostras vítreas tal como estudar e entender qual fenômeno ocorre nas amostras contendo Sr^{2+} que levam às excepcionalidades de resultados, e tal avaliação será realizada por meio da ressonância magnética nuclear de diferentes isótopos dos átomos contidos na matriz vítrea, tais como ^{31}P ou ^{19}F , podendo assim obter maiores detalhes acerca da estrutura das matrizes vítreas para cada amostra PNx0 e PNxEu. Ainda, pretende-se realizar tratamentos térmicos com as amostras vítreas a fim de sintetizar amostras vitrocerâmicas e, ainda utilizando o Eu^{3+} como sonda óptica estrutural, explorar os efeitos causados pela nanocristalização promovida pelo tratamento térmico sobre as propriedades estruturais e ópticas das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMSALU, K.; PALANI, S. A review on photonics and its applications. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- [2] MOIRANGTHEM, M.; ARTS, R.; MERKX, M.; SCHENNING, A. P. An optical sensor based on a photonic polymer film to detect calcium in serum. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 8, p. 1154–1160, 2016.
- [3] NIAN, S.; ZHANG, Y.; CAO, W.; WU, Z.; TANG, J.; LI, M.; SHU, Y. Optical properties of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped bismuth calcium borate glass system for NIR lasers and fiber amplifiers. **Journal of Luminescence**, v. 194, p. 440–445, 2018.
- [4] ANILKUMAR, K.; DAMODARAIAH, S.; BABU, S.; PRASAD, V. R.; RATNAKARAM, Y. C. Emission spectra and energy transfer studies in Dy^{3+} and $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ co-doped potassium fluorophosphate glasses for white light applications. **Journal of Luminescence**, v. 205, p. 190–196, 2019.
- [5] AMJAD, R. J.; SANTOS, W.; JACINTO, C.; DOUSTI, M. R. Luminescence dynamics in Eu^{3+} doped fluoroborate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 827–831, 2017.
- [6] RAJAGUKGUK, J.; SITUMORANG, R.; DJAMAL, M.; RAJARAMAKRISHNA, R.; KAEWKHAO, J.; MINH, P. H. Structural, spectroscopic and optical gain of Nd^{3+} doped fluorophosphate glasses for solid state laser application. **Journal of Luminescence**, v. 216, p. 116738, 2019.
- [7] 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, 2017.
- [8] BÜCHNER, C.; HEYDE, M. Two-dimensional silica opens new perspectives. **Progress in Surface Science**, v. 92, n. 4, p. 341–374, 2017.
- [9] VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. Elsevier, 2013.
- [10] ZHANG, L.; XIA, Y.; SHEN, X.; YANG, R.; WEI, W. Investigations on the effects of the Stark splitting on the fluorescence behaviors in Yb^{3+} -doped silicate, tellurite, germanate, and phosphate glasses. **Optical Materials**, v. 75, p. 1–6, 2018.
- [11] VANCE, E. R.; BEGG, B. D.; GREGG, D. J. Immobilization of high-level radioactive waste and used nuclear fuel for safe disposal in geological repository systems. In: **Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste**. Woodhead Publishing, 2017. P. 269–295.
- [12] MANZANI, D.; GUALBERTO, T.; ALMEIDA, J. M.; MONTESSO, M.; MENDONÇA, C. R.; RIVERA, V. A.; RIBEIRO, S. J. Highly nonlinear PbP2O7-Nb2O5 glasses for optical fiber production. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 443, p. 82–90, 2016.
- [13] TEIXEIRA, Z.; ALVES, O. L.; MAZALI, I. O. Structure, thermal behavior, chemical durability, and optical properties of the $\text{Na2O-Al2O3-TiO2-Nb2O5-P2O5}$ glass system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 1, p. 256–263, 2007.
- [14] SENE, F. F.; MARTINELLI, J. R.; GOMES, L. Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 348, p. 63–71, 2004.
- [15] RAHIMIAN, H.; HATEFI, Y.; HAMEDAN, A. D.; SHIRMARDI, S. P.; MOKHTARI, H. STRUCTURAL and optical investigations on Eu^{3+} doped fluorophosphate glass and nano glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 487, p. 46–52, 2018.
- [16] JIANBEI, Q. I. U.; ZHIGUO, S. O. N. G. Nanocrystals precipitation and up-conversion luminescence in Yb^{3+} - Tm^{3+} co-doped oxyfluoride glasses. **Journal of Rare Earths**, v. 26, n. 6, p. 919–923, 2008.
- [17] ŚRODA, M.; PALUSZKIEWICZ, Cz. The structural role of alkaline earth ions in oxyfluoride aluminosilicate glasses – infrared spectroscopy study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 48, n. 2, p. 246–250, 2008.
- [18] SRODA, M.; OLEJNICZAK, Z. Effect of alkaline earth oxides on ceramization of LaF_3 in aluminosilicate glass: ^{19}F MAS-NMR study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 7, p. 1696–1700, 2011.
- [19] NAGENO, Y.; TAKEBE, H.; MORINAGA, K.; IZUMITANI, T. Effect of modifier ions on fluorescence and absorption of Eu^{3+} in alkali and alkaline earth silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 169, n. 3, p. 288–294, 1994.
- [20] GUEDES, L. F. N.; MARCONDES, L. M.; EVANGELISTA, R. O.; BATISTA, G.; MENDOZA, V. G.; CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Y. Effect of alkaline modifiers on the structural, optical and crystallization properties of niobium germanate glasses and glass-ceramics. **Optical Materials**, v. 105, p. 109866, 2020.
- [21] LINGANNA, K.; JAYASANKAR, C. K. Optical properties of Eu^{3+} ions in phosphate glasses. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 97, p. 788–797, 2012.
- [22] WU, Y.; SHI, M.; ZHAO, L.; FENG, W.; LI, F.; HUANG, C. Visible-light-excited and europium-emissive nanoparticles for highly-luminescent bioimaging in vivo. **Biomaterials**, v. 35, n. 22, p. 5830–5839, 2014.
- [23] BUENO, L. A.; GOUVEIA-NETO, A. S.; DA COSTA, E. B.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Structural and spectroscopic study of oxyfluoride glasses and glass-ceramics using europium ion as a structural probe. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 14, p. 145201, 2008.

- [24] RAZAK, N. A.; HASHIM, S.; MHAREB, M. H. A.; ALAJERAMI, Y. S. M.; AZIZAN, S. A.; TAMCHEK, N. Impact of Eu^{3+} ions on physical and optical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glass. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 29, n. 3, p. 395, 2016.
- [25] BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- [26] QIAO, X.; FAN, X.; WANG, J.; WANG, M. Luminescence behavior of Er^{3+} ions in glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 5, p. 357-363, 2005.
- [27] WANG, X.; CHEN, J.; LI, J.; GUO, H. Preparation and luminescent properties of Eu-doped transparent glass-ceramics containing SrF_2 nanocrystals. **Journal of non-crystalline solids**, v. 357, n. 11-13, p. 2290-2293, 2011.
- [28] JIA, G.; TANNER, P. A.; DUAN, C. K.; & DEXPERT-GHYS, J. Eu^{3+} spectroscopy: a structural probe for yttrium orthoborate phosphors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 6, p. 2769-2775, 2010.
- [29] MANZANI, D.; FERNANDES, R. G.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J.; CASSANJES, F. C.; POIRIER, G. Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead-pyrophosphate glasses. **Optical Materials**, v. 33, n. 12, p. 1862-1866, 2011.
- [30] DONALD, I. W. Preparation, properties and chemistry of glass-and glass-ceramic-to-metal seals and coatings. **Journal of materials science**, v. 28, n. 11, p. 2841-2886, 1993.
- [31] BARBOSA, A. J.; DIAS FILHO, F. A.; MAIA, L. J. Q.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L.; GONÇALVES, R. R. Er^{3+} doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 20, n. 28, p. 285224, 2008.
- [32] MANZANI, D.; GUALBERTO, T.; ALMEIDA, J. M.; MONTESSO, M.; MENDONÇA, C. R.; RIVERA, V. A.; RIBEIRO, S. J. Highly nonlinear $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glasses for optical fiber production. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 443, p. 82-90, 2016.
- [33] IKEYA, T.; SENNA, M. Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. **Journal of Non-Crystalline solids**, v. 105, n. 3, p. 243-250, 1988.
- [34] MCCONNELL, A. A.; ADERSON, J. S.; RAO, C. N. R. Raman spectra of niobium oxides. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 32, n. 5, p. 1067-1076, 1976.
- [35] MÖNCKE, D.; ECKERT, H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids: X**, v. 3, p. 100026, 2019.
- [36] PAVIĆ, L.; MOGUŠ-MILANKOVIĆ, A.; RAO, P. R.; ŠANTIĆ, A.; KUMAR, V. R.; VEERARAH, N. Effect of alkali-earth modifier ion on electrical, dielectric and spectroscopic properties of Fe_2O_3 doped $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{MOP}_2\text{O}_5$ glass system. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 352-362, 214.
- [37] KARMAKAR, B.; KUNDU, P.; DWIVEDI, R. N. Infrared spectroscopic method for determination of thermal properties of fluorophosphate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 5, p. 1305-1307, 2000.
- [38] JHA, P. K.; PANDEY, O. P.; SINGH, K. FTIR spectral analysis and mechanical properties of sodium phosphate glass-ceramics. **Journal of Molecular Structure**, v. 1083, p. 278-285, 2015.
- [39] STAMBOULI, W.; ELHOUCHE, H.; GELLOZ, B.; FÉRID, M. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. **Journal of luminescence**, v. 138, p. 201-208, 2013.
- [40] SELVI, S.; MARIMUTHU, K.; MURALIDHARAN, G. Structural and luminescence studies of Eu^{3+} : $\text{TeO}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{AOAF}_2$ (A= Pb, Ba, Zn, Cd, Sr) glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1144, p. 290-299, 2017.
- [41] SREEDHAR, V. B.; KRISHNAIAH, K. V.; RASOOL, S. K. N.; VENKATRAMU, V.; JAYASANKAR, C. K. Raman and photoluminescence studies of europium doped zinc-fluorophosphate glasses for photonic applications. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 505, p. 115-121, 2019.