



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

---

**Glauco Hebert Almeida de Melo**

**ESTUDO DE VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO DOPADOS  
COM  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .**

**Orientador: Prof. Dr. Alysso Steimacher**  
**Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Franciana Pedrochi**

Imperatriz

2015



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

---

**Glauco Hebert Almeida de Melo**

**ESTUDO DE VIDROS CÁLCIO BOROALUMINATO DOPADOS  
COM  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .**

**Orientador: Prof. Dr. Alysso Steimacher**  
**Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Franciana Pedrochi**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Imperatriz

2015

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Glauco Hebert Almeida de Melo**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz, 03 de junho de 2015.

COMISSÃO JULGADORA:



---

Prof. Dr. Alysson Steimacher (Orientador do Candidato)

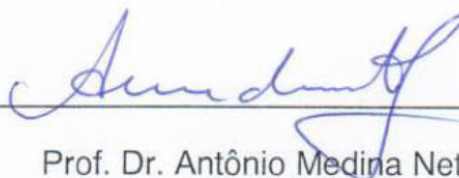
PPGCM/UFMA



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Franciana Pedrochi

PPGCM/UFMA



---

Prof. Dr. Antônio Medina Neto

Dep. De Física/UEM

Dedico este trabalho a  
Maria Aldeci Oliveira (*in memoriam*)

*Embora continue sendo fácil olhar através deles,  
aquilo que seus olhos não veem continua sendo um mistério.*

***James A. Shelby.***

## Agradecimentos

À Deus;

Aos meus pais, por todo amor, carinho, dedicação e exemplo, por não pouparem esforços para me preparar para a vida com educação e liberdade;

À Claudinéia, por compartilhar comigo todos os momentos, pela sua compreensão, incentivo, amizade e amor;

Ao pequeno Arthur, pelas risadas e conversas revitalizantes e inspiradoras.

Aos meus eternos professores João Bosco Coelho, José Gilson, Carlos Ociran, pela orientação e incentivo na escolha mais que acertada deste curso e por todas as orientações, apoio e exemplo desde minha formação secundarista, passando pela formação acadêmica até os dias de hoje;

À Isaura Silva, pelo apoio e exemplo;

A toda minha família, em especial aos meus tios e tias, pelo incentivo e inspiração;

Aos professores Adenilson, Luzeli e Marta pelas proveitosas disciplinas ministradas ao longo do curso;

Ao professor Pedro Façanha, pela colaboração, disponibilidade e pela convivência;

Ao departamento de Física da UEM pelas medidas de FT-IR;

Aos amigos e colegas Jhonatan e Sérgio pelas medidas de Raman e DTA, por sua amizade e companheirismo;

Ao André pelas medidas de Raios-X;

Aos amigos e colegas Geanso, Lídia, Jailton, Leal e Laurertan, pelas colaborações e pela amizade;

Aos amigos e colegas de jornada e amigos Julieth Days e Edson Light, pela parceria, pela colaboração, pela amizade e pelos momentos agradáveis durante todo este tempo;

Aos colegas do LEOF: Thiago, Matheus e Bernardo, disponibilidade e constante ajuda.

Ao GPCMB, pelo excelente curso oferecido;

Ao IFMA pela liberação parcial para a capacitação e pelo apoio financeiro;

Às agências de fomento, CAPES, FAPEMA, CNPq e FINEP pelo apoio financeiro às instituições que possibilitaram a realização deste trabalho;

Ao professor Márcio Barboza, pela colaboração em diversas medidas, pelas várias sugestões, sempre acertadas, pelas correções, pela paciência, amizade e pelas muitas risadas que sempre proporcionou a todo o grupo;

À professora e coorientadora Franciana Pedrochi, pela amizade, orientação sempre muito bem fundamentada, pela incansável e sempre constante ajuda em tantos momentos e pelos deliciosos bolos e tortas que tornaram este trabalho bem mais saboroso;

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para este trabalho;

Em especial ao professor Alysson Steimacher, pela orientação, exemplo, dedicação, paciência, compreensão e principalmente pela relação de amizade e confiança construída durante este tempo;

A todos, muito obrigado!

# Sumário

<b>Resumo.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Cap. 1- Introdução.....</b>	<b>15</b>
<b>Cap. 2- Considerações gerais.....</b>	<b>19</b>
2.1 Evolução dos vidros.....	19
2.2 Definição de vidro.....	21
2.3 Princípios de formação dos vidros.....	24
2.4 Vidros ópticos.....	27
2.5 O vidro CaBAI.....	27
2.6 Terras raras.....	31
2.7 Európio em vidros.....	32
<b>Cap. 3- Materiais e métodos.....</b>	<b>35</b>
3.1 Preparação das amostras.....	35
3.2 Métodos experimentais.....	37
3.2.1 Caracterização estrutural.....	37
3.2.1.1 Densidade volumétrica.....	37
3.2.1.2 Difração de Raio X.....	39
3.2.1.3 Espectroscopia Raman.....	39
3.2.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	40
3.2.2 Caracterização térmica.....	41
3.2.2.1 Análise térmica diferencial (DTA).....	41
3.2.2.2 Calor específico.....	43
3.2.3 Caracterização óptica e espectroscópica.....	47
3.2.3.1 Índice de refração.....	48
3.2.3.2 Absorção óptica.....	51
3.2.3.3 Luminescência e cromaticidade.....	52
3.2.3.4 Tempo de vida.....	54
<b>Cap. 4- Resultados e discussão.....</b>	<b>57</b>
4.1 Caracterização estrutural.....	57
4.1.1 Densidade volumétrica.....	57
4.1.2 Difração de Raio X.....	59
4.1.3 Espectroscopia Raman.....	59
4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	62
4.2 Caracterização térmica.....	63
4.2.1 Análise térmica diferencial (DTA).....	63



4.2.2 Calor específico .....	67
<b>4.3 Caracterização óptica e espectroscópica .....</b>	<b>69</b>
4.3.1 Índice de refração .....	69
4.3.2. Absorção óptica .....	72
4.3.3 Luminescência .....	75
4.3.4 Tempo de vida .....	82
<b>Cap.5- Conclusões .....</b>	<b>86</b>
<b>Cap.6- Perspectivas.....</b>	<b>88</b>
<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>89</b>

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Definições recentes do conceito de vidro[28]. .....	24
Tabela 2 - Nomenclatura e composição nominal das amostras em percentual de peso e percentual de mol. .....	35
Tabela 3 - Pureza dos reagentes utilizados na formulação das amostras. ....	35
Tabela 4 - Densidade, volume molar e massa molecular média das amostras em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	57
Tabela 5 - Dados de DTA, calor específico e condutividade térmica para os vidro CaBAI em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	64
Tabela 6 - Índice de refração e polarizabilidade eletrônica em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	70
Tabela 7 - Bandas de absorção relatadas na literatura e suas respectivas transições para vidros CaBAI dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ [33,54,69,125,126]. ....	73
Tabela 8 - Transições e seus respectivos comprimentos de onda de emissão atribuídos ao íon $\text{Eu}^{3+}$ segundo literatura [21,69,125,127,129,133–135]	77
Tabela 9 - Tempo de vida, concentração do íon $\text{Eu}^{3+}$ e distância interiônica $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . ....	83

## Índice de Figuras

Figura 1: Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ”; (b) a forma vítrea do mesmo composto[28] .....	22
Figura 2: Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura[38]. .....	25
Figura 3: Representação da estrutura vítrea do B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> também conhecido como anel boroxol[43].....	28
Figura 4: Unidades superestruturais do boro de maior conectividade que os anéis boroxol. [43], .....	30
Figura 5: Unidades superestruturais do boro de menor conectividade que os anéis boroxol [43]. .....	30
Figura 6: Níveis eletrônicos do Eu <sup>2+</sup> e Eu <sup>3+</sup> [21]. .....	34
Figura 7: Vidro CaBAI base.....	36
Figura 8: Vidros CaBAI dopados em concentrações que variam de 0,5 a 10,0% em peso de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
Figura 9: Figura representativa de um gráfico obtido através de análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Eu <sub>3</sub> , indicando os pontos de Tg e Tx. Em detalhe a definição de "Onset". .....	42
Figura 10: Esquema da montagem do calorímetro[2]. .....	44
Figura 11: Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica[2]. .....	44
Figura 12: Curvas características do decaimento térmico para o substrato e o sistema substrato + amostra. ....	46
Figura 13: Possíveis feixes emergentes quando uma amostra é exposta a um feixe de intensidade I <sub>0</sub> . Os círculos representam átomos ou defeitos no material que estão interagindo ao receber luz [85]......	48
Figura 14: Comportamento do índice de refração de vidros comerciais tipo <i>float</i> antes e após tratamento térmico[89]. .....	49
Figura 15: Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.....	50
Figura 16: Diagrama de cromaticidade proposto pela <i>Comission Internationale del'Éclairage</i> (CIE) no ano de 1931[99]......	53
Figura 17: Aparato experimental para medidas de luminescência.....	54
Figura 18: Curva de decaimento do tempo de vida para amostra Eu <sub>10</sub> em 300K. ....	55
Figura 19: Aparato experimental para medidas do tempo de vida das amostras. ....	56
Figura 20: Densidade e volume molar em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	58
Figura 21: Espectro de raios-X em vidros CaBAI base e dopados com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	59
Figura 22: Espectro Raman no vidro base (CaBAI) .....	60
Figura 23: Espectro Raman em vidros CaBAI dopados com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	61
Figura 24: FT-IR em vidros CaBAI dopados com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	63
Figura 25: Temperatura de transição vítrea em vidros CaBAI em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	65
Figura 26: Calor específico em vidros CaBAI em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	67
Figura 27: Condutividade térmica em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	68
Figura 28: Índice de refração para comprimento de onda de 632,8nm em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	69
Figura 29: Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para vidros CaBAI. ....	71
Figura 30: Coeficiente de absorção para o vidro CaBAI base. ....	72
Figura 31: Coeficiente de absorção para vidros CaBAI dopados com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	73
Figura 32: Coeficiente de absorção em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para a transição <sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> L <sub>6</sub> .....	74
Figura 33: Diagrama dos níveis de energia do Eu <sup>3+</sup> adaptado [127]......	75
Figura 34: Espectro de luminescência para vidros CaBAI dopados com Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> até 10% em peso. ....	77
Figura 35: Intensidade do pico de emissão para os comprimentos de onda 592nm e 614nm normalizados, em função da concentração de Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
Figura 36: Razão entre as intensidades das transições <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>2</sub> / <sup>5</sup> D <sub>0</sub> → <sup>7</sup> F <sub>1</sub> correspondentes a 614nm e 592nm. ....	79

Figura 37: Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para vidros CaBAI dopados com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	80
Figura 38: Tempo de vida em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	82
Figura 39: Número de íons $\text{Eu}^{3+}$ por $\text{cm}^3$ no vidro CaBAI dopado com $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	84
Figura 40: Distância interiônica em função da concentração de $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . .....	85

# Resumo

---

O vidro Cálcio Boroaluminato (CaBAI) faz parte de uma importante família de materiais ópticos que apresenta boas propriedades químicas, térmicas, mecânicas, ópticas e espectroscópicas. Neste trabalho foram realizados estudos em vidros CaBAI, dopados com óxido de európio. Foram caracterizadas propriedades térmicas, estruturais, ópticas e espectroscópicas em função da concentração de európio. Analisou-se resultados de medidas de densidade, temperaturas de transição vítrea, início de cristalização, calor específico, índice de refração, coeficiente de absorção óptica, luminescência e tempo de vida. Também calculou-se volume molar, condutividade térmica, polarizabilidade eletrônica, concentração de íons por centímetro cúbico e distancia interiônica. Foram realizados ainda estudos de difração de Raios-X, espalhamento Raman e FT-IR para obter informações estruturais destes vidros. Os resultados mostram que a incorporação do dopante na base promoveu mudanças em diversas propriedades do vidro estudado. Os dados de Raios-X comprovaram a característica amorfa das amostras. Os dados de Raman e FT-IR confirmam a modificação estrutural e mostraram que, com o aumento na concentração de dopante, há um aumento simultâneo nas bandas correspondentes à presença de unidades estruturais do tipo  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e oxigênios não ligados (NBO). O estudo dos resultados térmicos e estruturais mostrou que incorporação de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  provocou um aumento na densidade, aumento na temperatura de transição vítrea, redução na temperatura de início de cristalização e consequente redução na estabilidade térmica do vidro. O calor específico do material não apresentou diferenças significativas para as amostras dopadas com até 10% em peso, dentro da margem de erro experimental. A inclusão de dopante também foi responsável por um aumento linear no índice de refração das amostras. Os dados de absorção mostram que a base apresenta uma boa janela de transparência, que vai de aproximadamente 370nm até 2400nm. As amostras dopadas apresentaram bandas de absorção no UV características do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e o coeficiente de absorção, em 394nm, apresentou um aumento praticamente linear com a concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As medidas de luminescência indicam duas bandas de emissão, centradas em 614nm e 700nm. Os picos de emissão aumentam com a concentração de dopante, indicando ausência de *quenching* na luminescência para as composições estudadas. As medidas do tempo de vida foram realizadas para a emissão em 614nm e apresentam uma redução exponencial com a concentração de dopante, devido provavelmente a interações íon-íon. A análise dos dados mostra que, como visto em outros trabalhos, o európio atua também como modificador de rede. Os resultados mostram que os vidros estudados neste trabalho apresentam uma boa combinação de propriedades, o que faz destes vidros potenciais candidatos para uso em dispositivos fotônicos.

# Abstract

---

Calcium Boroaluminate (CaBAI) glass is an important family of optical materials, which has been studied due to the good combination of chemical, thermal, mechanical, optical and spectroscopic properties. In this work  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  doped CaBAI glasses were prepared and thermal, structural, optical and spectroscopic properties were discussed in terms of rare earth content. Results of density, glass transition temperature, crystallization temperature, specific heat, refractive index, optical absorption coefficient, luminescence and lifetime measures were analyzed. Molar volume, thermal conductivity, electronic polarizability, ion concentration per cubic centimeter and interionic distance were calculated. X-ray diffraction, Raman and FT-IR were also carried out to obtain structural information of these glasses. The results show that europium doping, when replacing CaO, induced changes in various properties of the glass studied. The X-ray data showed the amorphous nature of all samples. Raman and FT-IR data confirmed the structural change, which showed that  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  addition cause the simultaneous increase in the bands corresponding to the presence of structural units of the type  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  and non-bridging oxygens (NBO). The thermal and structural results shows that the incorporation of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  lead to an increase in density, glass transition temperature, decrease in crystallization onset temperature and a consequent reduction in the thermal stability of the glass. The glass doping didn't affect significantly the specific heat and the thermal conductivity, within the errors. The results of refractive index show an increase with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  content. The absorption spectrum of glass matrix shows that it is transparent from 370nm to 2400nm. The absorption coefficient at 394nm showed a linear increase with the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concentration. The luminescence results indicate two emission bands centered at 614nm and 700nm. The emission intensity for these peaks increase with dopant concentration and no luminescence quenching was observed for the studied compositions. The emission lifetime results at 614nm shows a exponential decrease with doping concentration due to, probably, ion-ion interaction . The data analysis shows that the europium acts as network modifier. The results show that glasses studied in this work have a good combination of properties, making these glasses, potential candidate for use in photonic devices.

# Cap. 1- Introdução

---

O presente estudo é resultado de um trabalho que vem sendo desenvolvido por pesquisadores do Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão por meio do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF). Um dos objetivos deste grupo é a produção e caracterização de vidros ópticos, que tenham características desejáveis para aplicações nas mais diversas áreas da fotônica, como por exemplo, meios ativos para lasers de estado sólido.

Dos muitos tipos de lasers encontrados atualmente, destacam-se os de estado sólido, principalmente pela sua eficiência, estabilidade, distribuição espacial do feixe e dimensões reduzidas [1]. Desde que o primeiro laser de estado sólido, utilizando um vidro como meio ativo foi anunciado em 1961, por Snitzer, novas composições de vidros têm sido estudadas, com o objetivo de melhorar suas propriedades físicas[2]. Entretanto, o desenvolvimento de novos vidros, como meio ativo de laser, não é tão simples. Para se chegar ao material adequado, são necessários vários estudos a fim de verificar se o material estudado tem uma boa combinação de suas propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e espectroscópicas para este fim. De nada adianta, por exemplo, desenvolver um vidro que possua excelentes indicadores ópticos e espectroscópicos e seja frágil ou que apresente propriedades térmicas impróprias para ambientes hostis, como uma cavidade de laser[3].

Este trabalho tem como principal objetivo, o desenvolvimento e a caracterização de um vidro, com composição ainda não relatada na literatura, para que possa ser dopado com terras raras a fim de obter um material luminescente, tendo como umas das possíveis aplicações a produção de laser de estado sólido. O interesse no estudo de tais vidros, entretanto, não se restringe a produção de lasers. Os vidros ópticos podem ser utilizados na fabricação de amplificadores ópticos, dispositivos optoeletrônicos, materiais cintiladores, diodo emissor de luz, entre outras. Para obtenção de propriedades que possibilitem algumas destas aplicações faz-se necessário a dopagem dos vidros com elementos terras raras. As propriedades ópticas e espectroscópicas de íons terras raras em vidros dependem da composição química, que determina a estrutura e a natureza das ligações dos elementos na matriz vítrea. Portanto, suas características de emissão, tais como a forma de banda e a eficiência quântica espectral podem depender da forma como esses íons são incorporado à base, dependendo do elemento utilizado[4].

Em geral, encontrar novas composições de vidros base pode ser um trabalho árduo e bastante complexo. É preciso ter em mente que a busca pela composição do vidro deve ocorrer de

modo a harmonizar diversas propriedades de interesse, além de analisar a sua possibilidade de fabricação, além disso é necessário que este possua baixo custo e facilidade de produção.

Reunir todas estas propriedades em um único vidro é uma tarefa difícil e tem demandado uma gama de conhecimentos acumulados pelo trabalho de diversos pesquisadores ao longo dos anos.

O desenvolvimento de um vidro para utilização como dispositivo luminescente em geral é cumprido em duas etapas. A primeira, é a produção e caracterização do vidro base. Em geral este é um trabalho demorado e extremamente detalhista. Nesta etapa são definidas as linhas gerais que devem nortear a busca pelo material e uma boa combinação das propriedades de interesse (mecânicas, térmicas, ópticas e termo-ópticas, por exemplo). Caso o vidro desenvolvido tenha foco em aplicações para produção em escala industrial, outros fatores importantes devem ser considerados, tais como a habilidade de formação do vidro e o custo de fabricação do mesmo, um importante fator a ser considerado por exemplo é a temperatura de fusão da composição. A segunda etapa é dopagem do vidro base, que poderá ser feita com um metal de transição tal como o  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Ti}^{3+}$ , ou um elemento terra-rara, tal como o  $\text{Eu}^{3+}$ . Nesta fase, é importante verificar se o dopante entrou na matriz, e de que forma ele altera as propriedades da mesma. É necessário ainda avaliar suas propriedades espectroscópicas, comparando-as com vidros já existentes no mercado e outros vidros já conhecidos, a fim de avaliar se esse material tem ou não potencial para ser utilizado como meio ativo para laser de estado sólido e se é viável para fins comerciais[2,3]. Nesse sentido, este trabalho foi desenvolvido seguindo as mesmas etapas: primeiramente produziu-se o vidro base, e posteriormente dopou-se este vidro com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  com concentrações que variaram de 0,5% até 10% em peso. Após a produção dos vidros, foi investigado o efeito da substituição de um dos elementos da base pelo dopante nas propriedades estruturais do mesmo por meio de medidas como densidade, Difração de raios-X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de FTIR. As propriedades térmicas e ópticas foram investigadas por meio das medidas de DTA, calor específico e índice de refração. A investigação das propriedades espectroscópicas foi feita por meio das medidas do coeficiente de absorção, fotoluminescência e tempo de vida.

Com base nestas informações, foram calculados alguns parâmetros do vidro tais como volume molar, condutividade térmica, polarizabilidade eletrônica, concentração de íons de  $\text{Eu}^{3+}$  por centímetro cúbico e raio iônico.

Para a formulação do vidro base foi escolhido um vidro da família dos boratos, a composição do mesmo apresenta como elemento formador de rede o  $\text{B}_2\text{O}_3$  e óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, foram usados como modificadores de rede, especificamente o  $\text{CaO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,



formando assim o vidro conhecido como Cálcio Boroaluminato (CaBAI). Materiais vítreos com esta combinação geralmente apresentam excelente qualidade para aplicações nas áreas de comunicações ópticas (fibras ópticas), matriz para laser de estado sólido, filtros ópticos, absorvedores de raios X e raios  $\gamma$ , dispositivos fotônicos em geral[5]. O vidro CaBAI, já foi relatado em várias pesquisas, e apresenta diversas características desejáveis a vidros ópticos, tais como boa capacidade de incorporação de dopantes, baixa energia de fônons, baixa temperatura de síntese, boa estabilidade térmica, boa aptidão para formação de vidro, elevada resistência a ataques químicos, baixa ou nenhuma absorção em larga faixa do espectro, de 350 a 2300nm, e boas propriedades térmicas e ópticas de modo geral [6–11].

O vidro estudado neste trabalho é um vidro CaBAI no qual foi incorporado  $\text{CaF}_2$  na proporção de 10% em peso, com o intuito de melhorar a luminescência já que, segundo a literatura, este componente pode reduzir a energia de fônons das bases nas quais é incorporado[12–14]. Além disso, o  $\text{CaF}_2$  atua como agente finalizador no processo de fabricação do vidro[15].

Para a obtenção de características luminescentes optou-se por dopar o vidro base com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  devido ao fato de que este apresenta uma variedade de características desejáveis para trabalhos na área de fotônica, tais como boa interação com uma grande quantidade de bases vítreas, absorção no ultravioleta e boa qualidade de emissão no visível[16–19]. Além disso o európio pode apresentar valências 2+ e 3+, dependendo da composição do vidro, da atmosfera de fusão, entre outras condições de preparo[20]. Uma vez produzido o vidro dopado e constatada a existência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , este pode ser reduzido para o íon  $\text{Eu}^{2+}$  caso seja necessário para uma aplicação específica. Esta característica faz do európio um terra-rara com potencial para trabalhos com diversas co-dopagens visando a obtenção de luz branca, já que o íon  $\text{Eu}^{2+}$  tem emissão na região do azul (~409nm – 470nm) e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem emissão na região de vermelho alaranjado(~570nm – 700nm)[21–25].

Até então, vários estudos a respeito do vidro CaBAI foram realizados com o intuito de explicar a sua formação e estrutura. A maior parte desses estudos tem como finalidade explicar as propriedades estruturais em termos de oxigênios não ligados (NBO) e número de coordenação de boro, que deve variar em função do percentual de óxido alcalino e alcalino terroso adicionado ao boro puro. Entretanto, poucos estudos tiveram a preocupação de estudar como os íons terras raras são incorporados e modificam a estrutura desses vidros. Trabalhos recentes[4,26] tem mostrado que os terras raras podem agir como modificadores de rede, como verificamos neste trabalho.

Nesse sentido, acredita-se que o presente trabalho possa contribuir para o desenvolvimento de dispositivos ópticos que trabalhem com absorção no ultra violeta e exija-se emissão no visível,

auxilie na escolha de co-dopantes para obtenção de luz branca, e fomente futuras investigações a respeito de modificações estruturais e nas mais diversas propriedades dos vidros base com a inclusão de dopantes.

# Cap. 2- Considerações gerais

---

## 2.1 Evolução dos vidros

O vidro é um dos materiais mais antigos e versáteis utilizados pela humanidade ao longo dos tempos. Os denominados vidros naturais, decorrentes de vários processos de resfriamento rápido, tal como o resfriamento do magma natural, rocha vulcânica *obsidiana* e *tektite*, por exemplo, são constituídos de uma grande variedade de componentes, incluindo óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição, sendo que a sílica é o constituinte majoritário. A facilidade de formação de pontas e extremidades finas, fizeram do vidro matéria prima para a produção das primeiras ferramentas de corte utilizadas pelo homem primitivo, como facas, lanças e pontas de flechas[27,28].

Como ocorre com grande parte dos materiais chamados de antigos, o descobrimento sobre o início de sua fabricação é, geralmente, incerto. Segundo Zanotto[27], acredita-se que o primeiro vidro feito pelo homem tenha origem no Oriente Médio, por volta de 4000 aC, e era usado com fins ornamentais. Utensílios tais como recipientes de vidro passaram a ser fabricados por volta de 1500 aC por meio da cobertura de moldes de barro com vidro fundido.

Contemporaneamente os vidros são materiais utilizados com diversas finalidades, desde domésticas, comerciais, industriais e tecnológicas. Na família dos vidros óxidos existem algumas classes importantes com aplicações distintas: vidros à base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e vidros à base de óxidos de metais pesados (VOMP) tais como, Sb, Bi, Pb, W, Ga, Ge, Te etc. No campo das ciências, eles são ideais para aplicações em fotônica[29], principalmente devido à facilidade de manipulação de suas propriedades químicas e físicas. As composições dos vidros podem ser elaboradas dependendo do tipo de aplicação desejada, por exemplo, vidros a base de fluoretos são usados como amplificadores ópticos em campos da telecomunicação ou na fabricação de lasers; vidros calcogenetos servem de base para a fabricação de dispositivos operando na região do infravermelho médio, e podem ser usados, por exemplo, como lentes de câmeras de visão noturna.

Os vidros óxidos, que tem como formadores de rede  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , apresentam elevada transparência, boa variedade composicional e facilidade para produção em massa. Por estes motivos, têm se mostrado muito promissores como materiais hospedeiros para íons de terras raras e outras aplicações[30].

Dentre os vidros óxidos citados a cima, os boratos mostram de forma mais clara a relação entre a estrutura do vidro e as propriedades físicas. A estreita relação entre as propriedades ópticas

dos íons terras raras, sua estrutura local e a interação com os ligantes é de fundamental importância, e regula o desempenho desses dispositivos. Desse modo, os vidros boratos apresentam um conjunto de propriedades interessantes para o desenvolvimento de dispositivos que possam ser usados em fotônica. e constituem uma excelente base para aplicações nas quais a flexibilidade do tamanho e da composição dos materiais se fazem necessários[31,32].

Vidros dopados com terras raras são materiais importantes para o desenvolvimento de diversos dispositivos fotônicos, tais como lasers de vidro, lasers de fibra, lasers up-conversion, amplificadores ópticos, entre diversas outras aplicações. As propriedades ópticas de íons terras raras nos vidros dependem da composição química, que determina a estrutura e da natureza das ligações com o vidro base. Desse modo, as características das emissões, tais como forma de banda e eficiência quântica espectrais, são dependentes do vidro base.

A adição de óxidos alcalinos e alcalino terrosos na cadeia dos boratos puros ( $B_2O_3$ ) provoca variações nas suas propriedades estruturais, transformando suas estruturas básicas por meio da conversão do número de coordenação do boro de três para quatro ou surgimento de oxigênios não ligados (NBOs), que têm como consequência uma mudança na conectividade da rede e reflexo em diversas características físicas.

A estrutura do vidro borato puro não é uma distribuição aleatória de triângulos  $BO_3$  e tetraedros  $BO_4$ , mas uma reunião destas unidades para formas bem definidas e grupos estáveis, tais como diborato, triborato, tetraborato, etc, que constituem uma estrutura aleatória tridimensional. Essas características fazem dos vidros boratos uma das melhores opções para dopagem com terras raras [33].

Os vidros com alta faixa de transparência também são desejáveis como matriz hospedeira para elementos terras raras. A transparência dessas matrizes se faz necessária para permitir que a radiação eletromagnética se propague na matriz e chegue ao íon, bem como para permitir que a luminescência emitida pelo íon se propague e saia, com o mínimo possível de perdas por absorção ou por fônons. Esta é uma grande vantagem quando comparado com outros materiais, tais como monocristais[34].

## 2.2 Definição de vidro

Os primeiros estudos sobre vidros foram realizados por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidros como sendo materiais “mais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”[28]. Várias tentativas de definir vidros foram feitas baseadas em conceitos como viscosidade de sólidos, tendo em vista que, até então, os vidros eram preparados unicamente por fusão/resfriamento.

Vogel, em seu livro *Glass Chemistry* [35], apresenta valores de viscosidade associados a diferentes estados do vidro. Quantitativamente, um vidro pode ser considerado sólido quando apresentar uma viscosidade maior do que  $10^{14,5}$  P(poises)[35]. Com base nesse conceito, definiu-se vidro como “um material formado pelo resfriamento do estado líquido normal (ou fundido), o qual exhibe mudanças contínuas em qualquer temperatura, tornando-se mais ou menos rígido por meio de um progressivo aumento da viscosidade, acompanhado da redução da temperatura do fundido”. Tal definição poderia ser assim resumida: “vidro é um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização”. Porém a definição de vidro tem mudado muito ao longo dos anos e dependendo da abordagem que se faz do mesmo. . Na Tabela 1 são apresentadas várias tentativas recentes de definir vidro que se destacam pela importância histórica.

Tentando explicar a estrutura dos vidros, Lebedev propôs, em 1921, a Hipótese do Cristalito, a qual considerava os vidros como “um fundido comum consistindo de cristais altamente dispersos”. Em seguida, foi assumido que um vidro consiste em cristalitos interligados por regiões amorfas (semelhantes aos contornos dos grãos)[36]. Atualmente esta hipótese não é mais considerada para explicar a estrutura dos vidros.

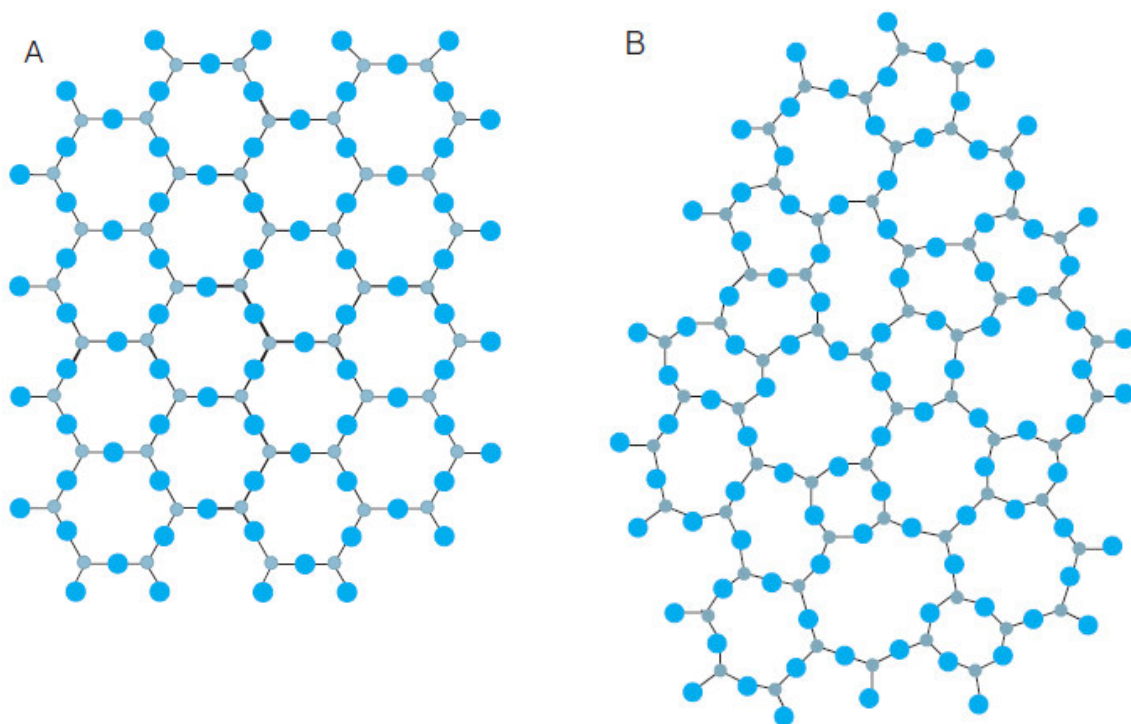
Baseada nas observações de Goldschmidt, surgiu umas das primeiras e mais simples teorias sobre a formação de vidros. Goldschmidt verificou que vidros com a fórmula  $R_nO_m$  formavam-se mais facilmente quando a razão entre o raio iônico do cátion, R, e o íon oxigênio se encontra na faixa entre 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nesta faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica, característica comum a todos os vidros conhecidos naquela época, Goldschmidt acreditava que apenas vidros com esta configuração pudessem ser formados durante o resfriamento (choque térmico)[36].

Em 1932, Zachariasen publicou o famoso artigo *The Atomic Arrangement in Glass (O Arranjo Atômico em Vidros)*. Tal artigo é vastamente aceito e citado até os dias atuais por diversos autores que investigam os mais diversos aspectos do vidro. A base estrutural para a

formação de vidros por fusão/resfriamento firmada por Zachariasen[37], propõe que “o arranjo atômico em vidros era caracterizado por uma rede tridimensional estendida, a qual apresentava ausência de simetria e periodicidade” e que “as forças interatômicas eram comparáveis àquelas do cristal correspondente”. Ainda segundo o pesquisador, a presença ou ausência de periodicidade e simetria em uma rede tridimensional seria o fator de diferenciação entre um cristal e um vidro[28].

Pode-se observar na Figura 1 uma representação esquemática de um cristal “ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ” e sua representação na forma vítrea, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade. Depois de considerar que uma rede aleatória era necessária à formação dos vidros óxidos simples, Zachariasen[37] estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, os quais estão listados abaixo:

- 1 - O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions;
- 2 - O número de átomos de oxigênio em torno dos cátions deve ser pequeno;
- 3 - O poliedro oxigênio compartilha vértices, mas não faces e arestas;
- 4 - Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhado (o que dá um caráter tridimensional à rede).



**Figura 1:** Representação esquemática bidimensional da estrutura de: (a) um composto cristalino “ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ”; (b) a forma vítrea do mesmo composto[28]

Também generalizou suas regras para vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se:

- 5 - A amostra contiver uma alta porcentagem de cátions circundados por oxigênios tetraedros ou triângulos;
- 6 - Os tetraedros ou triângulos compartilhem apenas vértices entre si;
- 7 - Alguns átomos de oxigênio se ligar em apenas dois cátions da rede e não formarem ligações com outros cátions.

Englobando-se a Hipótese da Rede Aleatória de Zachariasen ao conceito de vidro aceito na época da publicação do trabalho, poder-se-ia chegar à seguinte definição: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização, formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade”. Em relação a esta última definição, Shelby[36] fez algumas importantes indagações, cujas respostas surgiram com o próprio processo de evolução do conhecimento científico:

- A sílica é um componente necessário para a formação de um vidro?
- Vidros são obtidos somente a partir de compostos inorgânicos?
- A fusão dos componentes é necessária para a formação de um vidro?

Para as três perguntas, tem-se uma única resposta: Não

Pode-se formar um número quase ilimitado de vidros inorgânicos, os quais não contêm sílica. Tradicionalmente, a maioria dos vidros é formada por compostos inorgânicos, porém, atualmente, vidros metálicos e os vidros orgânicos são bastante conhecidos. É importante salientar que a natureza química do material não pode ser usada como critério para definir vidro. Além disso, os vidros podem ser formados por um grande número de processos: deposição química de vapor, pirólise, irradiação de nêutrons e processo sol-gel, entre outros[2]. As respostas dadas às várias indagações sobre a definição de vidros deixaram clara a necessidade de se adequar continuamente tal definição. Assim, novas e diferentes definições têm surgido nos livros-texto e na literatura científica.

**Tabela 1** - Definições recentes do conceito de vidro[28].

Autor	Ano	Definição
Elliott	1990	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exhibe uma transição vítrea.”
Zarzycki	1991	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
Doremus	1994	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos”. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
Varshneya	1994	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
Shelby	1997	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

Mesmo com ligeiras diferenças entre as definições acima, todas parecem concordar que para ser vidro, um material precisa:

- 1- Ser um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional em sua estrutura;
- 2- exibir o fenômeno de transição vítrea;
- 3- pode ser obtido a partir de qualquer material inorgânico, orgânico ou metálico e formado por meio de qualquer técnica de preparação”.

## 2.3 Princípios de formação dos vidros

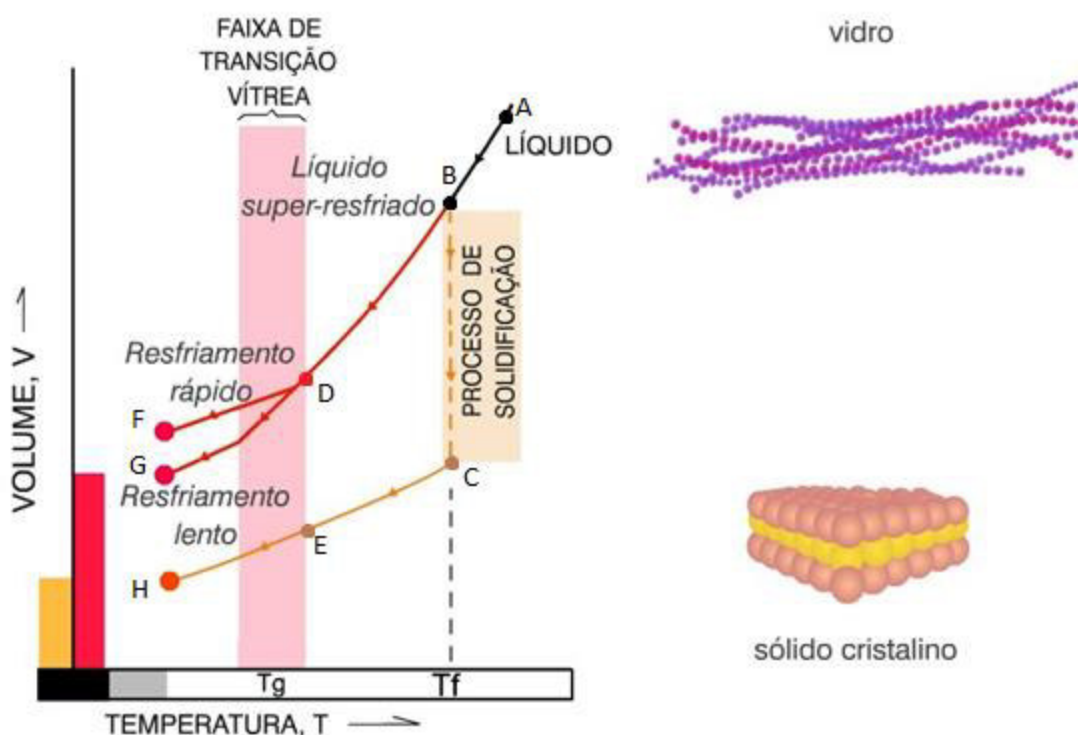
A habilidade para a formação de vidro, do ponto de vista cinético, pode ser entendida como uma medida da resistência do sistema em sofrer cristalização durante o resfriamento do fundido. A cristalização se refere à combinação de dois processos: nucleação e crescimento; logo, a formação de vidro pode ser considerada em termos de uma competição entre as velocidades de cristalização e de resfriamento[2]. Nesse contexto, a etapa de nucleação tem lugar quando o sistema começa a se ordenar em alguns pontos, chamados núcleos. Na verdade, as duas etapas podem ocorrer simultaneamente, mas são distintas com relação à lei de velocidades que



obedecem[36]. É bom destacar que para haver crescimento, primeiramente é necessário que haja nucleação, tal característica é indesejável na fabricação do material que se espera que seja vítreo.

Para que o material fundido vitrifique é necessário que o resfriamento ocorra de forma rápida, de modo que não haja tempo para ocorrer a nucleação. Tendo em vista os fatores acima apresentados, as velocidades de nucleação e crescimento, juntamente com a taxa de resfriamento, determinam se um vidro é ou não formado. Esta abordagem permite considerar os fatores que conduzem a baixas velocidades críticas de resfriamento, e de que forma tais fatores se correlacionam com as teorias estruturais, tratadas anteriormente.

A produção de vidros por fusão/resfriamento é considerada como convencional. Este método consiste na fusão de uma mistura dos materiais componentes do vidro, em geral a altas temperaturas, seguida do resfriamento rápido do fundido, também conhecido como choque térmico. Quando os componentes de um vidro encontram-se fundidos, suas estruturas assemelham-se muito com as de um líquido. Entretanto, com o resfriamento, este arranjo estrutural interno do material fundido pode trilhar diferentes caminhos, de acordo com a taxa de resfriamento utilizada, como mostra a Figura 2.



**Figura 2:** Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura[38].

O líquido a ser resfriado poderá adquirir diferentes arranjos estruturais dependendo da taxa de resfriamento utilizada. Resfriando o material a partir do ponto A, seu volume diminuirá

uniformemente ao longo da linha AB ilustrado na Figura 2. Este decréscimo ocorre de forma simultânea com a diminuição da temperatura e é devido, parcialmente, à redução da amplitude de vibração dos átomos e às mudanças na estrutura do material fundido, que resulta em maior compactação à medida que a temperatura cai. Continuando com o resfriamento, a partir da temperatura representada no ponto B duas transições descritas abaixo podem ocorrer:

- 1- transição líquido/cristal: sendo a taxa de resfriamento lenta, a cristalização ocorre a partir da temperatura de fusão denominada  $T_f$ . Neste momento, o volume passa por uma variação abrupta representada pela curva BC e, com a posterior redução na temperatura o sólido se contrairá como representado pela curva CE e observa-se um decréscimo linear do volume;
- 2- transição líquido/vidro: sendo a taxa de resfriamento suficientemente rápida, a cristalização não ocorre em  $T_f$ . Na região BD, o material é classificado como um líquido super-resfriado e à medida que a temperatura diminui de B para D, observa-se um aumento contínuo da viscosidade até que seu valor, em D, varia aproximadamente entre  $10^{12}$  e  $10^{13}$  P (poise)[35]. Nesse instante o vidro entra em uma região denominada região de transição vítrea, denominada  $T_g$ , que pode variar de acordo com fatores como a taxa de aquecimento ou resfriamento do material. Nessa região, ocorre uma mudança de fase que pode ser percebida por uma atenuação no declive na curva. A partir deste ponto (D), à medida que a temperatura é reduzida, o decréscimo do volume é devido quase que inteiramente ao decréscimo na amplitude das vibrações atômicas, não havendo tempo para rearranjo estrutural. A diferença entre os caminhos tomados de D para F e de D para G ocorrem devido à taxa de resfriamento distintas.

Assim sendo, quando o líquido é resfriado de forma rápida o suficiente, pode ser que não haja tempo suficiente para que suas estruturas passem pelos processos de nucleação e crescimento[39], dessa forma o material resultante apresenta suas unidades estruturais dispostas aleatoriamente tal como estavam dispostas antes do choque térmico. Talvez por este motivo o vidro seja muitas vezes tratado de forma equivocada como um líquido.

## 2.4 Vidros ópticos

Um vidro que é utilizado em dispositivos ópticos de precisão, nos quais a perfeita descrição de sua trajetória ou sua larga transparência são de fundamental importância, é denominado vidro óptico. Nesse sentido, os vidros ópticos são muito utilizados em dispositivos como microscópios, binóculos e câmeras fotográficas. Outros vidros ópticos são sensíveis à luz ultravioleta e podem ser usados para tomada fotográfica, desenvolvendo a imagem por tratamento térmico. Uma característica notável do vidro é revelada pelas composições fotocromáticas, que escurecem quando na presença da luz radiação UV, cada vez mais utilizadas no cotidiano. Outra inovação tecnológica dos nossos dias é a fibra óptica. Utilizada principalmente nas telecomunicações a fibra óptica consegue transportar grandes quantidades de dados, se tornando limitada simplesmente pela limitação dos equipamentos geradores e receptores de pulsos luminosos[2,40,41].

Atualmente as pesquisas na área de vidros têm objetivado o desenvolvimento de materiais com propriedades especiais que possam vir a ser usados em aplicações tecnológicas específicas e bastante sofisticadas [15,40]. O interesse em desenvolver instrumentos como lasers, moduladores e guias de onda, destacam o vidro óptico como uma grande ferramenta para a utilização no visível e no infravermelho próximo e médio, bem como para diversas aplicações em fotônica.

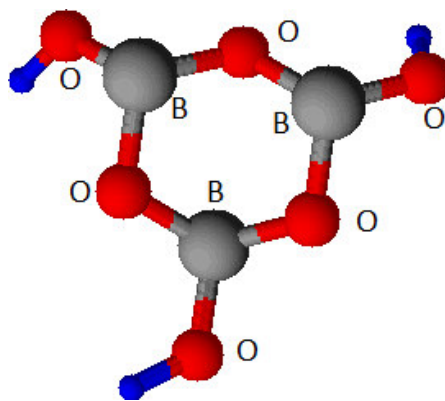
## 2.5 O vidro CaBAI

Em sistemas vítreos especiais, a composição química desempenha um papel importante na determinação das propriedades do vidro. Os materiais que constituem os vidro são distribuídos em três categorias: formadores de rede, modificadores de rede e espécies intermediárias, que se enquadram entre os formadores e modificadores de rede e podem substituir um formador de rede no estado vítreo.

Por se tratar de um formador de vidro básico, devido à sua elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion, valência de +3 e baixo calor de fusão[26], o óxido de boro ( $B_2O_3$ ) é um dos formadores de vidro mais importantes, utilizado em vários sistemas de vítreos como um material de fluxo de modo a obter materiais com propriedades físicas e químicas específicas, adequadas para aplicações de alta tecnologia[42].

Na forma cristalina o óxido de boro  $B_2O_3$  apresenta-se tricoordenado ( $BO_3$ ), em uma configuração de triângulo planar em que o Boro ocupa o centro do triângulo e os oxigênios seus vértices. O caráter espacial desta forma se dá devido a ligações entre tais unidades estruturais não coplanares que compartilham espacialmente vértices, de maneira análoga ao que se consegue desenhando uma estrutura em uma folha plana de papel e em seguida amassando-a[36].

Na forma vítrea, o  $B_2O_3$  puro apresenta-se essencialmente como uma estrutura composta por 3 átomos de Boro e 3 átomos de oxigênio alternados que formam o chamado anel boroxol, ilustrado na Figura 3. Esta estrutura apresenta-se conectada a estruturas semelhantes por meio do terceiro átomo de oxigênio ligado a átomos de boro adjacentes, aqui representados na cor azul.



**Figura 3:** Representação da estrutura vítrea do  $B_2O_3$  também conhecido como anel boroxol[43]

A presença de tais anéis pode ser constatada por espectroscopia Raman e FT-IR, que apresenta picos ao redor de  $801\text{cm}^{-1}$  [44–50].

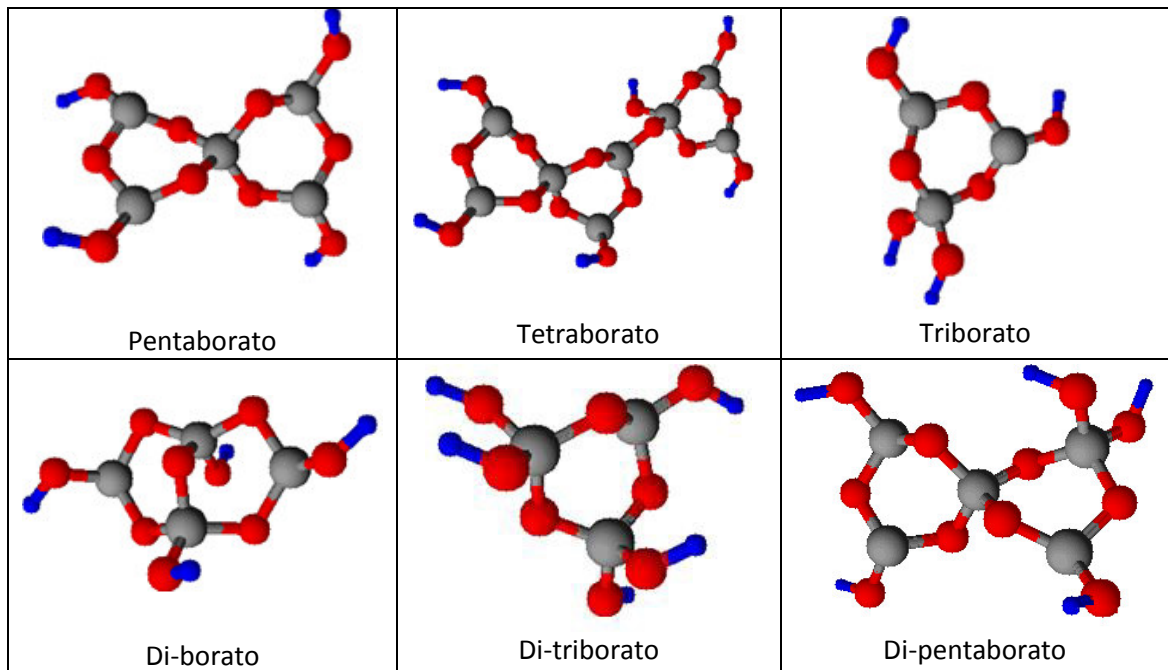
Quando modificadores de rede, tais como óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, são adicionado ao  $B_2O_3$ , ocorre a quebra dos anéis boroxol e a substituição de unidades tri coordenadas  $BO_3$ , que são consideradas de menor conectividade, por unidades tetra coordenadas  $BO_4$ , que são consideradas de maior conectividade, sem a formação de oxigênios soltos, comumente denominados oxigênios não ligantes, ou não ligados, que aqui serão representados apenas por NBO. Esta alteração poderá efetivamente aumentar a conectividade da rede, e tendo em vista que diversas propriedades dos vidros estão diretamente relacionadas com a conectividade da rede, a substituição de  $BO_3$  por  $BO_4$  sem a formação de NBO, deve provocar modificações em diversas propriedades do vidro como por exemplo aumentando a  $T_g$  e diminuindo o seu coeficiente de expansão térmica, o que é consistente com as observações experimentais feitas por Shelby[36].

Nos vidros boratos, esta modificação na conectividade não ocorre de forma sempre crescente. A conectividade da rede atinge um ponto máximo para determinadas concentrações de modificadores de rede e a partir daí, começam a surgir indicadores de redução na conectividade. Algumas das características do vidro tendem a inverter o comportamento, como por exemplo, um mínimo no coeficiente de expansão térmica e um máximo de Tg que ocorre em concentrações mais elevadas de óxidos alcalinos. Tal fenômeno é conhecido como anomalia do boro [51,52].

Esta anomalia ocorre quando há uma espécie de saturação nas unidades  $BO_4$ , dessa forma, até determinada concentração, o acréscimo de modificadores de rede, promove um aumento na temperatura de transição vítrea, devido a um aumento na conectividade de rede promovida, como dito anteriormente, pela substituição de unidades  $BO_3$ , de menor conectividade por unidades  $BO_4$  de maior conectividade e sem formação de NBO. A partir de uma determinada quantidade de óxido modificador, as unidades  $BO_4$  com todos os oxigênios ligados começam a se desfazer, provocando o surgimento de unidades  $BO_3$  e  $BO_4$  com NBO, tais estruturas apresentam conectividade menor que as anteriores. A conectividade da rede é então reduzida, o que provoca uma redução na Tg.

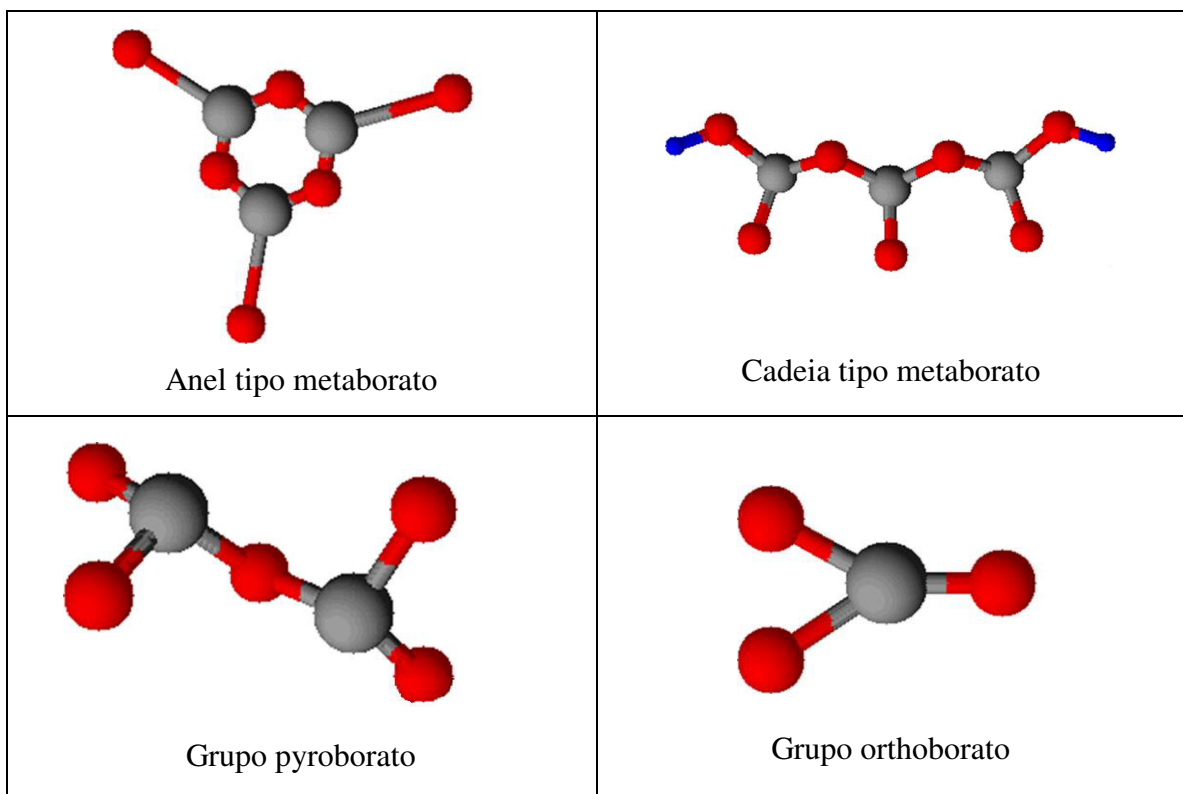
Dependendo da estequiometria da amostra, as duas unidades fundamentais,  $BO_3$  e  $BO_4$ , podem ser combinadas arbitrariamente para formar o que pode-se chamar de superestruturas, representadas na Figura 4 e Figura 5, em que tem-se diferentes grupos estruturais do tipo  $B_xO_y$  tais como: anel boroxol, pentaborato, tetraborato, anéis e cadeias de metaborato, grupos diborato etc. O número de unidades estruturais depende da natureza e da composição do vidro como um todo[36,42,53–61].

Na Figura 4, as esferas na cor cinza representam os átomos de boro, as esferas na cor vermelha representam os átomos de oxigênio, as esferas na cor azul representam ligações dos átomos de oxigênio com átomos de boro que não aparecem na ilustração.



**Figura 4:** Unidades superestruturais do boro de maior conectividade que os anéis boroxol. [43],

Na Figura 5, aparecem átomos de oxigênio ligados a apenas um átomo de boro, os chamados NBO.



**Figura 5:** Unidades superestruturais do boro de menor conectividade que os anéis boroxol [43].

O vidro CaBAI foi produzido primeiramente por Sir Herbert Jackson, no *British Association Scientific Instruments Research RRAS*. Este sistema apresentou elevada resistência elétrica e teve suas propriedades elétricas estudadas pela primeira vez por Owen, que relatou este vidro atua quase como um isolante[62].

O óxido de boro ( $B_2O_3$ ), na forma vítrea é um material industrialmente importante e frequentemente usado como hospedeiro de íons condutores, íons fotoativos e íons radioativos. Os vidros com alto teor de boro apresentam várias características peculiares; é altamente higroscópico, possui baixa temperatura de transição vítrea, baixo módulo de elasticidade e dureza mecânica, porém sua tenacidade à fratura é relativamente alta e apresenta alta resistência à cristalização[63].

Quando adiciona-se ao boro puro modificadores de rede a fim de formar o vidro CaBAI, obtém-se um vidro com boa combinação de propriedades, tais como boa estabilidade química, boa capacidade de incorporação de dopantes, redução da energia de fônons, baixa temperatura de síntese, boa estabilidade térmica, boa habilidade de formação de vidro, elevada resistência a ataques químicos, baixa ou nenhuma absorção em larga faixa do espectro, de 350 a 2300nm e boas propriedades térmicas e ópticas [6–11]. Essas propriedades fazem do vidro CaBAI um bom candidato para aplicações como meio ativo para laser de estado sólido, guias de ondas integrados, *switchs* ópticos e outros dispositivos fotônicos.

## 2.6 Terras raras

Os terras raras são elementos do grupo dos lantanídeos, da tabela periódica. Ao contrário do que se possa pensar, o termo terra-rara não significa que eles são difíceis de ser encontrados na natureza e sim da dificuldade de separá-los dos demais elementos. Devido a esta dificuldade em obter tais elementos, somente a partir do ano de 1950 foi possível separá-los com grau de pureza satisfatório e, dessa forma, realizar pesquisa básica para a determinação de suas propriedades químicas, magnéticas, ópticas, etc [16].

Os elementos terras raras podem apresentar-se nos estados de oxidação +2, +3 e +4. Os estados de oxidação +2 e +3 apresentam importantes semelhanças na configuração eletrônica dos íons e sua camada incompleta é a *4f*. Entretanto, a camada opticamente ativa dos íons divalentes é a mais externa, e desta forma, possibilita intensas interações com o meio, fazendo com que ocorram bandas largas e intensas, tanto de emissão quanto de absorção [16].

Os elementos terras raras apresentam, geralmente, maior estabilidade no estado de valência 3+. A formação dos íons ocorre principalmente pela remoção de elétrons dos orbitais 6s e 5p, o que faz com que esses íons trivalentes apresentem uma distribuição eletrônica semelhante a do Xenônio (Xe), diferenciados apenas pela quantidade de elétrons no orbital 4f [17].

Devido às camadas externas totalmente preenchidas, tais elementos não apresentam muita diferença do ponto de vista químico. Porém, este efeito de blindagem é importante na definição das propriedades físicas, por exemplo, na formação das estruturas cristalinas, nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento dos elétrons da camada 4f e, principalmente, nas propriedades ópticas.

Os terras raras não sofrem grande influência do campo cristalino das matrizes em que são incorporados. A camada 4f incompleta confere aos íons terras raras grande número de níveis de energia, podendo assim ser responsáveis pela geração de bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta [17].

Nas últimas décadas, a dopagem de vidros com terras raras têm sido estudada extensivamente devido à sua potencial aplicação em áreas tecnológicas no campo da fotônica, optoeletrônica, cintiladores, amplificadores ópticos, diodos emissores de luz (LEDs), dispositivos de vídeo, sensores, dispositivos de alta densidade de memória óptica, lasers de estado sólido e amplificadores de comunicação de fibra óptica [13,53,64,65].

## 2.7 Európio em vidros

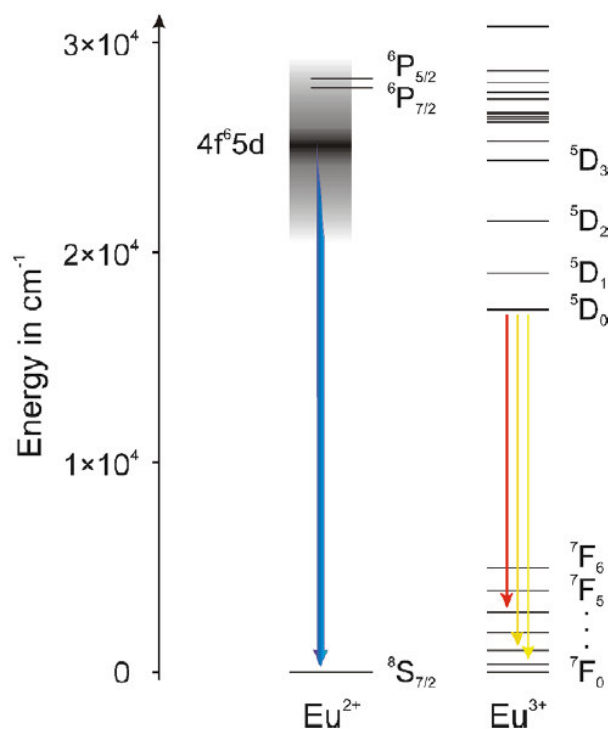
O elemento Európio é representado na tabela periódica com o símbolo Eu. O európio foi inicialmente encontrado por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran, em 1890, em um concentrado de samário e gadolínio, que apresentavam linhas espectrais que não correspondiam a nenhum deles. Porém, foi em 1896, com Eugène-Anatole Demarçay, que o európio, até então um elemento desconhecido, foi identificado em amostras de samário e apenas em 1901 foi isolado. O novo elemento foi denominado európio, originado do continente europeu. É um metal que não se encontra puro na natureza. Além de ser difícil de ser isolado, geralmente, as fontes mais conhecidas de európio são os materiais *bastnasita* e *monazita*. Em temperatura ambiente, o európio é sólido e apresenta aparência branco-prateado, sendo bastante dúctil, extremamente reativo, oxidando rapidamente com o ar [66]. Como todo terra-rara, o európio também possui raio atômico médio aproximado de  $10^{-10}$  m, encontrando-se em estados de oxidação 3+ e 2+. Íons de



európio trivalente (na configuração  $\text{Eu}^{3+}$ ) são eficientes emissores no vermelho, enquanto que divalentes (na configuração  $\text{Eu}^{2+}$ ) emitem na região verde-azulada[67].

Os íons de terras raras trivalentes, tais como  $\text{Eu}^{3+}$ , têm propriedades espectroscópicas únicas, como linhas de emissão estreitas, uma vez que ocorre uma eficiente blindagem da camada  $4f$  pelas camadas  $5s$  e  $5p$ . Consequentemente, as matrizes exercem pouca ou nenhuma influência sobre a nuvem eletrônica do terra rara[68].

O európio é um excelente indicador da simetria local e ligação química nos vidros, já que íons  $\text{Eu}^{3+}$ , incorporados em regiões de baixa simetria, exibem probabilidades de transição  $f-f$  amplificadas. Devido à sua estrutura simples, ele é amplamente utilizado como uma sonda para investigar a estrutura local[69]. Os íons trivalentes  $\text{Eu}^{3+}$  são apropriados para analisar as mudanças no diagrama de níveis de energia, tempo de vida, largura de linha e processos de transferência de energia entre íons em sítios diferentes[16]. O íon trivalente do európio,  $\text{Eu}^{3+}$ , exibe uma intensa luminescência vermelho, com várias linhas de emissões para os comprimentos de onda acima de 570nm. Eles são mais comumente utilizados em estudos fotoluminescentes devido sua emissão ser de carácter de banda muito estreita e de alta intensidade, suas transições ocorrem do nível  $^5\text{D}_0$  para os níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,2,3,4,5$  e  $6$ ), dentro da camada  $4f$ . Quando o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um único sítio cristalográfico, a transição que ocorre é a  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (579nm), e a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (592nm) é usualmente tida como transição de referência, ambas sendo permitidas por mecanismos de dipolo magnético[17]. Entretanto, quando o európio perde apenas dois elétrons, permanecendo no estado de valência  $\text{Eu}^{2+}$ , este apresenta transições eletrônicas com nível fundamental  $4f^7$  e os níveis opticamente ativos  $4f^65d$ . Essas transições são permitidas por paridade e normalmente observadas para baixas energias. Estes níveis não possuem a blindagem dos níveis  $4f$ , assim as bandas de absorção óptica são bastante largas e centradas em torno de 250nm e de 350nm[16] e as bandas de emissão são mais largas para o  $\text{Eu}^{2+}$  do que para o  $\text{Eu}^{3+}$ . A diferença entre os níveis de energia do  $\text{Eu}^{2+}$  e do  $\text{Eu}^{3+}$  é apresentada na Figura 6.



**Figura 6:** Níveis eletrônicos do  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ [21].

Devido a características como uma banda de emissão estreita e um longo tempo de vida radioativo para o íon trivalente  $\text{Eu}^{3+}$ , os vidros dopados com európio têm se destacado em aplicações nas mais diversas áreas. Além disso, apresentam uma longa distância entre os níveis fundamental e excitado, cerca de  $12.500\text{cm}^{-1}$ , o que reduz bastante as perdas por fônons, e faz do európio um elemento com forte luminescência.

Os dispositivos que contem európio são amplamente utilizados como substâncias fosforescentes vermelhas eficientes, por exemplo, em particular na concepção de lâmpadas fluorescentes isentas de mercúrio, painéis de plasma, sensores de imagem bidimensionais de raios-x, dispositivos de memória de alta densidade, emissão de luz azul em substâncias fosforescentes para painéis de plasma (de  $\text{Eu}^{2+}$ ) e armazenamento de raios-X também conhecidos como dosímetro[70–73].

# Cap. 3- Materiais e métodos

Nesta seção será descrita a preparação das amostras e a metodologia aplicada para todas as medidas realizadas neste trabalho.

## 3.1 Preparação das amostras

Os vidros foram preparados seguindo a estequiometria apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2** - Nomenclatura e composição nominal das amostras em percentual de peso e percentual de mol.

Número da amostra	Código	CaO		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaF <sub>2</sub>		Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		% peso	%mol	% peso	%mol	% peso	%mol	% peso	%mol	% peso	%mol
1	Base	25,00	30,97	15,00	10,22	50,00	49,91	10,00	8,90	-	-
2	Eu0.5	24,50	30,51	15,00	10,27	50,00	50,17	10,00	8,95	0,50	0,10
3	Eu1	24,00	30,05	15,00	10,33	50,00	50,43	10,00	8,99	1,00	0,20
4	Eu2	23,00	29,10	15,00	10,44	50,00	50,97	10,00	9,09	2,00	0,40
5	Eu3	22,00	28,14	15,00	10,55	50,00	51,52	10,00	9,19	3,00	0,61
6	Eu4	21,00	27,15	15,00	10,67	50,00	52,08	10,00	9,29	4,00	0,82
7	Eu5	20,00	26,14	15,00	10,78	50,00	52,65	10,00	9,39	5,00	1,04
8	Eu10	15,00	20,75	15,00	11,41	50,00	55,71	10,00	9,93	10,00	2,20

Para a preparação das amostras foram usados os reagentes analíticos do fabricante SIGMA-ALDRICH. Os reagentes e seu grau de pureza estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3** - Pureza dos reagentes utilizados na formulação das amostras.

Reagente	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Pureza (%)	≥ 98	99,5	≥ 99	99	99,9

O carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>) foi utilizado como agente precursor para obter o óxido de cálcio (CaO).

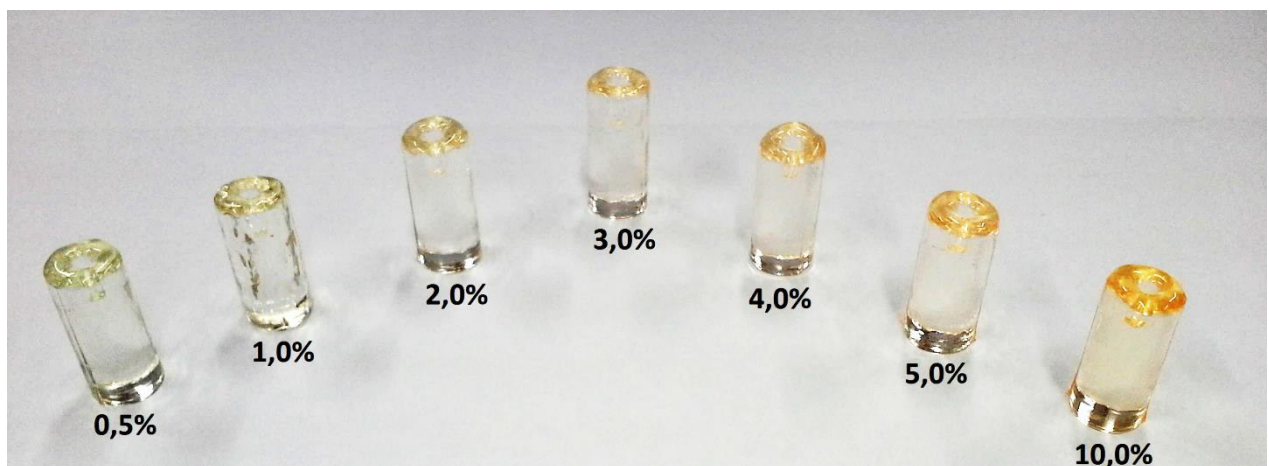
As amostras foram preparadas pelo método de fusão em ar atmosférico em um forno à resistência. Os reagentes foram fundidos em um cadinho de platina, em uma temperatura de 1200°C, permanecendo por duas horas nesta temperatura. Em seguida a temperatura foi elevada

para 1300°C e o líquido foi vertida em seguida. O choque térmico foi realizado em um molde de aço inox a uma temperatura de 500°C. As amostras foram tratadas termicamente por 4h a 550°C para eliminar tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico. Todas as amostras apresentaram excelente transparência no visível.

O vidro base se mostrou praticamente incolor e sem cristalites visíveis, como mostrado na Figura 7. Os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  apresentaram uma leve coloração alaranjada, intensificada com a adição de dopante, conforme mostra a Figura 8.



**Figura 7:** Vidro CaAl base.



**Figura 8:** Vidros CaAl dopados em concentrações que variam de 0,5 a 10,0% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

## 3.2 Métodos experimentais

Nesta seção será feita uma descrição das técnicas e equipamentos utilizados na caracterização do vidro. Essas técnicas são utilizadas para determinar as estruturas presentes no vidro base, bem como possíveis alterações provocadas pela inclusão do európio e suas implicações em propriedades térmicas, ópticas e espectroscópicas.

### 3.2.1 Caracterização estrutural

#### 3.2.1.1 Densidade volumétrica

A densidade é, de modo geral, uma ferramenta poderosa capaz de explorar as mudanças na estrutura dos vidros e é afetada pela estrutura de amolecimento/compacidade, mudança na configuração geométrica, número de coordenação, densidade de reticulação e dimensão dos espaços intersticiais do vidro[48].

A densidade volumétrica  $\rho$  é determinada pela razão entre a massa do corpo e seu volume. Nos vidros, as medidas de densidade indicam o grau de compactação das unidades estruturais que compõem o mesmo, bem como a forma como estas unidades estão distribuídas espacialmente ao longo do material[2].

Medidas de densidade em vidros podem servir como indicativo de modificação da estrutura devido à substituição ou simples adição de dopantes que podem modificar as estruturas básicas do vidro ou ocupar o volume livre entre tais estruturas. Além disso, a densidade é de fundamental importância na determinação de outras propriedades físicas, tais como volume molar, refração molar, condutividade/difusividade térmica, entre outras[3].

As medidas de densidade foram realizadas em temperatura ambiente, utilizando o método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em medir o peso aparente da amostra imersa em ar e em seguida seu peso aparente quando imersa em um fluido cuja densidade seja conhecida. Usando água destilada e deionizada como fluido de imersão, a diferença de peso aparente no ar e na água deve-se a diferença entre o empuxo exercido pela água e pelo ar sobre o corpo. Tal força é vertical, orientada para cima e é resultado da diferença entre o peso do ar e da água deslocada pelo corpo quando nele é imerso.

Considerando que:

$P_{ar}$  é o peso aparente do corpo quando imerso no ar;

$P_{\acute{a}gua}$  é o peso aparente do corpo quando imerso em água;

$\rho_c$  é a densidade do corpo a ser determinada;

$\rho_L$  é a densidade do líquido de imersão na temperatura em que foi realizada a medida;

$V_L$  é o volume de líquido deslocado pelo corpo;

$V_c$  é o volume do corpo;

$E$  é o empuxo recebido pelo corpo;

$g$  é a gravidade local

Partindo do princípio de que o empuxo aplicado pelo fluido sobre o corpo é numericamente igual ao peso do fluido deslocado pelo corpo e que este fluido é um líquido tem-se que:

$$E = m_L \cdot g \rightarrow E = \rho_L \cdot V_L \cdot g \quad (1)$$

$$P_{ar} = m_{ar} \cdot g \rightarrow P_{ar} = \rho_c \cdot V_c \cdot g \quad (2)$$

Partindo do princípio de que volume deslocado pelo corpo é igual ao volume do corpo submerso, e dividindo (1) por (2) tem-se:

$$\frac{E}{P_{ar}} = \frac{\rho_L}{\rho_c} \rightarrow E = \frac{P_{ar} \cdot \rho_L}{\rho_c} \quad (3)$$

O peso do corpo é equilibrado pelo peso aparente e pelo empuxo, logo:

$$P_{ar} = P_{\acute{a}gua} + E \rightarrow E = P_{ar} - P_{\acute{a}gua} \quad (4)$$

Substituindo (3) em (4) tem-se:

$$\frac{P_{ar} \cdot \rho_L}{\rho_c} = P_{ar} - P_{\acute{a}gua} \quad (5)$$

logo:

$$\rho_c = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{\acute{a}gua}} \cdot \rho_L \quad (6)$$

A densidade da água foi corrigida em função da temperatura segundo dados disponíveis na literatura[74].

Juntamente com a densidade, o volume molar dos vidros ( $V_m$ ), é um importante parâmetro na determinação de diversas características do vidro tais como a polarizabilidade eletrônica. O cálculo de  $V_m$  foi realizado por meio da equação :

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (7)$$

na qual  $M$  é a massa molecular média do vidro,  $x_i$  a fração molar de cada componente,  $M_i$  a massa molar de cada componente e  $(\rho)$  a densidade do vidro[55].

As amostras utilizadas nesta medida possuíam massas entre quatro e cinco gramas. As massas foram medidas em uma balança SHIMADZU modelo AUW220D com precisão de  $\pm 0,01$ mg. A incerteza no valor da densidade foi estimada em  $\pm 0,01$ g/cm<sup>3</sup>.

### 3.2.1.2 Difração de Raio X

As medidas de difração de raios-X são utilizadas para determinar a ordem estrutural de longo alcance do material. Em vidros, a difração de raios-X é comumente utilizada para identificar o caráter amorfo do material.

As medidas de difração foram realizadas no laboratório de raios-X I utilizando difratômetro RIGAKU Miniflex II X-ray Diffractometer (Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54434$  Å) a uma taxa de 0,02°/segundo, com  $2\Theta$  variando de 10° até 80°.

### 3.2.1.3 Espectroscopia Raman

O efeito Raman foi descoberto em 1928 pelo físico indiano C.V. Raman. Na década seguinte, as medidas de Raman foram mais utilizadas do que as medidas de infravermelho por que elas podiam ser registradas diretamente em placas fotográficas, enquanto as de infravermelho tinham de ser registradas manualmente[17].

Basicamente o efeito que Raman percebeu foi que, ao se incidir um feixe de luz monocromática, sobre um material, essa radiação colide com as moléculas desse material e sofre um espalhamento. A maior parte dessa radiação é espalhada elasticamente, ou seja, tem a mesma frequência do feixe incidente. Porém, uma pequena quantidade (menos que 1%) é espalhada de forma inelástica, com outra frequência, o que indica que parte da energia foi absorvida pelas moléculas. O módulo da diferença entre o conjunto de frequências do feixe espalhado e a frequência original do feixe incidente tem o mesmo valor numérico de certas frequências vibracionais características da molécula irradiada.

Por se tratar de um material amorfo, a investigação estrutural de vidros foi e continua sendo objeto de estudo, e durante muito tempo foi algo incompreendido. Com o advento da espectroscopia Raman e de Infravermelho foi possível detectar a presença de grupos estruturais em vidros. A ideia tem sido a base da hipótese Krong-Moe[46], que baseia-se no pressuposto de que as unidades estruturais ou grupos presentes nos vidros óxidos assemelham-se as unidades ou

grupos presentes no composto cristalino correspondentes[46]. Este método tem sido tomado como base para a análise de resultados de espalhamento Raman em vidros boratos. Os espectros Raman de materiais cristalinos são utilizados como uma impressão digital para a identificação de grupos específicos na estrutura de vidros[60].

Os espectros Raman, do presente trabalho, foram obtidos no Laboratório de Caracterização de Materiais II, no Centro de Preparação e caracterização de Materiais, utilizando um espectrômetro triplo da Princeton Instruments Trivista 557 operando na configuração subtrativa e equipado com detector CCD (dispositivo sensível à carga), resfriado por termoeletricidade. Um laser de hélio-neônio, operando na linha de 632,8 nm foi utilizado como fonte de excitação. As fendas foram ajustadas a fim de se obter uma resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros Raman foram coletados em 4 acumulações de 60 segundos para cada amostra, na faixa de número de onda compreendida entre  $200\text{cm}^{-1}$  e  $2000\text{cm}^{-1}$ .

#### **3.2.1.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada como técnica complementar na investigação estrutural dos vidros CaBAI. Os espectros de transmitância no infravermelho fornecem informações de diferentes grupos estruturais presentes e ajudam a entender as possíveis mudanças em seu rearranjo com uma mudança na composição do vidro ou com a inclusão de dopantes[44].

As vibrações de grupos característicos de átomos na rede, tais como das superestruturas dos boratos, são independentes entre si. A região em que a percentagem de transmissão da radiação é considerado mínimo indica a maior absorção de energia. Assim, a frequência correspondente ao pico de absorção pode ser tratada como a frequência em que ocorre a máxima energia de fônons do vidro[75,76].

As medidas foram realizadas em parceria com o Grupo de Estudos dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) da Universidade Estadual de Maringá. Os vidros em pó foram dispersos em pastilhas de KBr na proporção de 1% de vidro em pastilhas de 200mg e os espectros foram coletados usando-se um espectrômetro Bruker Vertex 70V. Os espectros IR foram coletados à temperatura ambiente, com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , no intervalo de  $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$ .



## 3.2.2 Caracterização térmica

### 3.2.2.1 Análise térmica diferencial (DTA)

As medidas de DTA foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais I, no Centro de Preparação e Caracterização de Materiais e Biodiesel na UFMA – Campus Bom Jesus – Imperatriz-MA, em um equipamento DTA-TG simultâneo modelo DTG-60 SHIMADZU. Os vidros foram triturados até se obter um pó fino e as amostras foram colocadas em cadinho de platina. A massa das amostras foi de aproximadamente 40 mg para todas as medidas. O aquecimento foi realizado de 26°C até 900°C, a uma taxa de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio.

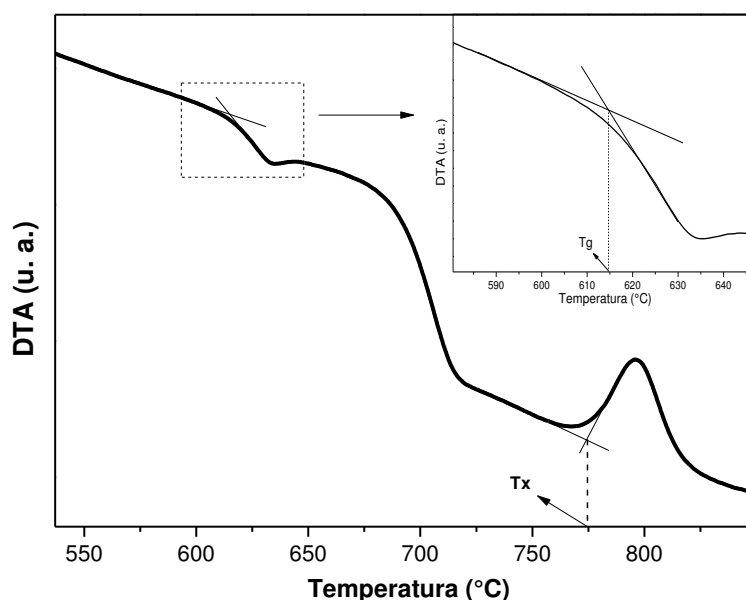
Durante o aquecimento do vidro ocorre a relaxação ou o enfraquecimento de algumas das ligações químicas presentes no vidro, tal efeito pode ser percebido por uma deflexão endotérmica nas curvas de DTA. Este efeito é conhecido como transição vítrea e é reversível. Por meio da Análise Térmica Diferencial (DTA) é possível determinar importantes valores de temperatura para os vidros tais como temperatura de recristalização, temperatura de transição vítrea, temperatura de início de cristalização e temperatura de fusão. A transição vítrea é um fenômeno característico de materiais amorfos, na qual ocorre um enfraquecimento das ligações interatômicas[50].

Existem diversas definições para temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), elas podem ser escolhidas de acordo com a preferência do experimentador, assim como a escolha da taxa de aquecimento usado no estudo. Há autores que definem  $T_x$  como sendo a temperatura do primeiro máximo no espectro térmico, enquanto outros definem  $T_x$  como sendo a extrapolação do início para a primeira exotérmica de cristalização[2]. Em um ponto, no entanto, todos parecem concordar: a temperatura de transição vítrea e a temperatura de início de cristalização são estágios diferentes de um mesmo vidro. Na transição vítrea a viscosidade não é suficientemente baixa para que haja deslocamento de moléculas no vidro, sendo caracterizada apenas como um estágio em que as ligações interatômicas se tornam mais fracas. Na temperatura de início de cristalização, os vidros devem apresentar uma viscosidade que possibilite a mobilidade, ainda que muito reduzida, de algumas estruturas para iniciar os processos de nucleação e crescimento inerentes da cristalização.

A diferença  $T_x - T_g$  é usada frequentemente para prever ou explicar a tendência à cristalização. Pequenos valores para  $T_x - T_g$  indicam que o vidro possui unidades estruturais com alta tendência à cristalização, que não é favorável a formação de vidros[77]. Neste trabalho as

temperaturas  $T_g$  e  $T_x$  foram determinadas como indicadas na Figura 9 e estão apresentadas na Tabela 5, assim como o valor  $T_x - T_g$ .

Embora seja um parâmetro fundamental no estudo dos vidros e dependam dos mesmos fatores[77–80], vale destacar que a  $T_g$  não é uma propriedade intrínseca dos vidros. Seu valor pode variar de acordo com o método utilizado, e com a taxa de aquecimento. Os valores obtidos serão similares, mas não idênticos. De qualquer forma,  $T_g$  é um importante indicador da temperatura aproximada na qual o líquido se torna sólido no resfriamento, ou reciprocamente, o sólido começa a apresentar comportamento viscoelástico no aquecimento[36].



**Figura 9:** Figura representativa de um gráfico obtido através de análise térmica diferencial (DTA) para a amostra Eu3, indicando os pontos de  $T_g$  e  $T_x$ . Em detalhe a definição de "Onset".

A relaxação de tensões na estrutura do vidro devido à temperatura de transição está ligada com uma alteração súbita das suas propriedades, tais como calor específico, coeficiente de expansão e viscosidade [50]. Vários trabalhos têm se dedicado a entender a dinâmica da transição vítrea, mas uma explicação clara e definitiva ainda permanece em aberto[81].

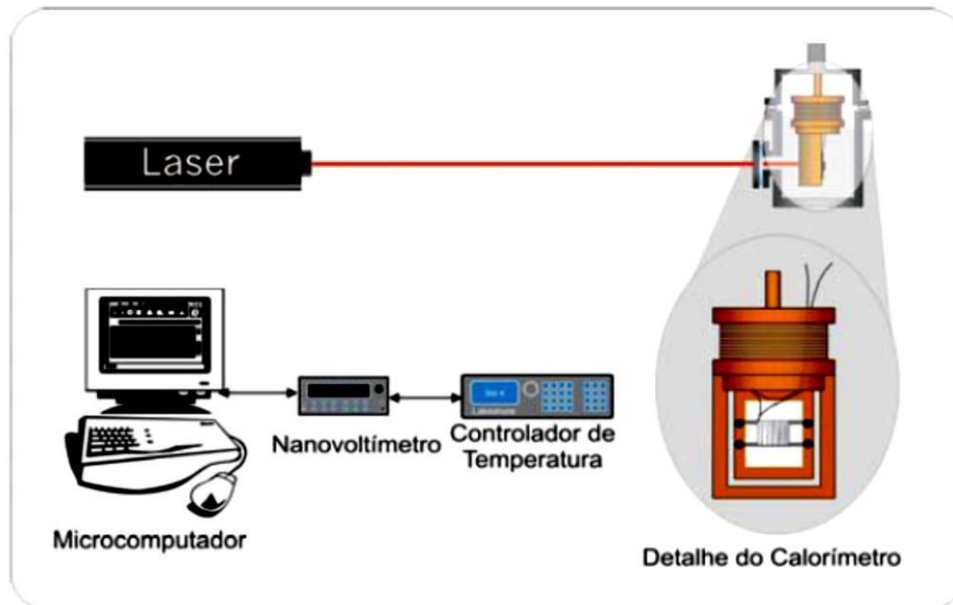
### 3.2.2.2 Calor específico

O calor específico de uma substância está relacionado com a quantidade de calor necessária para provocar uma variação de temperatura determinada em uma unidade de massa da mesma. Adicionando-se energia na forma de calor a um corpo, ela fica armazenada não como calor, mas como energia cinética e/ou energia potencial dos átomos e moléculas. Essa energia é transmitida para regiões de menor temperatura até que toda a rede entre em equilíbrio térmico. Desta forma, alterações nas microestruturas constituintes do material afetam diretamente suas propriedades térmicas. Como a temperatura é medida em função da energia cinética das moléculas do corpo, pode-se inferir que quanto maior a mobilidade das moléculas, menor deve ser a quantidade de calor para promover o mesmo aumento de temperatura e, conseqüentemente menor será o seu calor específico. Existem alguns modelos para determinação de calor específico em sólidos [82,83], porém nenhum deles descreve de forma conclusiva um padrão para o calor específico em vidros, o que torna esta caracterização fundamentalmente experimental.

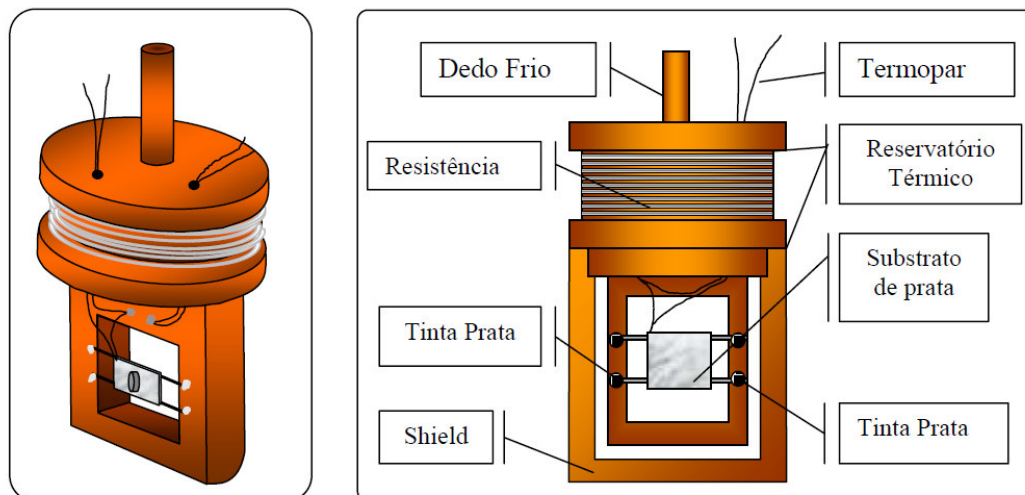
As medidas de calor específico foram realizadas em temperatura ambiente  $\sim 300\text{K}$ , utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica construído pelo LEOF na Universidade Federal do Maranhão (UFMA). O sistema consiste em um reservatório térmico de cobre no qual é acoplado um substrato de prata, onde a amostra é fixada com pasta térmica para garantir um bom contato térmico da amostra com o substrato. O esquema da montagem do calorímetro está apresentado na Figura 10 e os detalhes da construção estão apresentados na Figura 11.

O método consiste em provocar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato mais amostra) e o reservatório térmico (corpo do calorímetro em si) e analisar a variação da temperatura da amostra em função do tempo.

A temperatura do reservatório térmico é regulada por um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 336. Um laser de diodo da marca Thorlabs, com comprimento de onda 635nm e potência controlada de até 10mW, foi utilizado para provocar esta variação de temperatura. O substrato absorve o feixe laser e converte a energia em calor.



**Figura 10:** Esquema da montagem do calorímetro[2].



**Figura 11:** Desenho em perspectiva e detalhamento do calorímetro de relaxação térmica[2].

A potência absorvida pelo sistema pode ser determinada pela expressão:

$$P = C \frac{d\Delta T}{dt} + K\Delta T \quad (8)$$

Onde:

$P$  é a potência total absorvida pelo sistema.

$C$  é a capacidade térmica do sistema.

$K$  é a condutância efetiva total do sistema.

$\Delta T$  é a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório térmico.

Após certo tempo, o sistema entra em um regime estacionário, isto é, toda a energia fornecida ao substrato é transferida para o reservatório e a partir deste instante a diferença de temperatura se estabiliza e assim tem-se:

$$P = K\Delta T_{max} \quad (9)$$

A diferença de temperatura entre o sistema e o substrato é medida utilizando um termopar na configuração diferencial, que é ligado a um nanovoltímetro (Keithley, modelo 2182). O controlador de temperatura e o nanovoltímetro são conectados a um microcomputador. Para evitar troca de calor com o ambiente, um “*shield*” de cobre envolve o substrato e outro “*shield*” externo, de aço inox, blinda todo o calorímetro, deixando apenas um orifício para a entrada do feixe laser.

Os dados da aquisição apresentam a curva de relaxação térmica em função do tempo. Conforme os fios que fixam o substrato no reservatório conduzem calor, a diferença de temperatura entre o substrato e o reservatório diminui de acordo com a equação:

$$\Delta T = \Delta T_{max} e^{-t/\tau} \quad (10)$$

em que  $\Delta T$  representa a diferença de temperatura,  $t$  o tempo e  $\tau$  o tempo de relaxação. A capacidade térmica é obtida pela expressão

$$C = \frac{\tau P}{\Delta T_{max}} \quad (11)$$

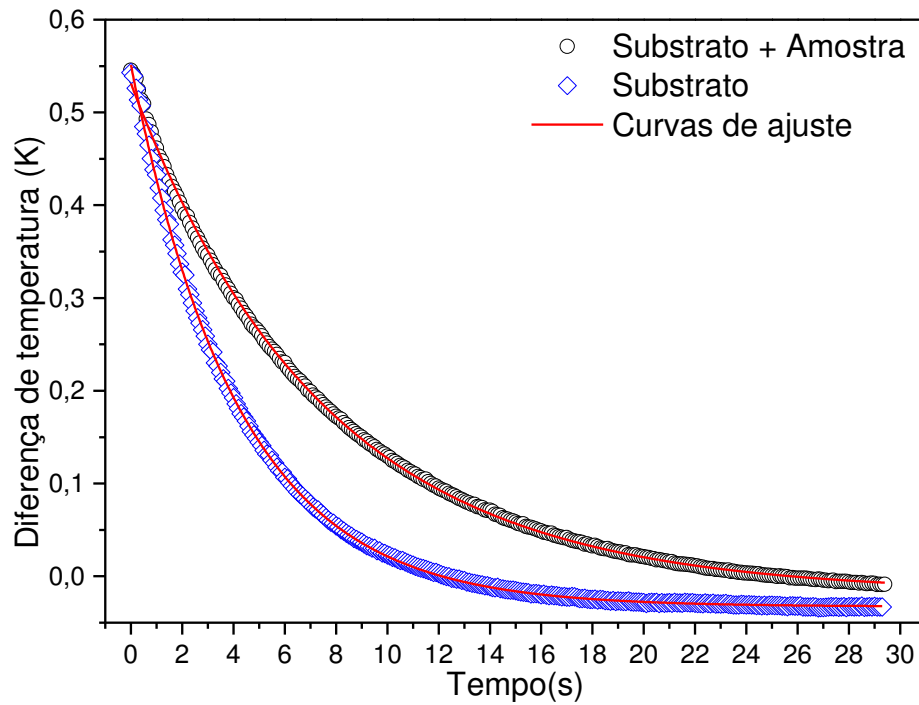
onde o tempo de relaxação  $\tau$  é determinado pela expressão

$$\tau = \frac{C}{K} \quad (12)$$

Inicialmente foi realizada a medida apenas com o substrato (sem amostra), através do ajuste da curva de decaimento de temperatura do sistema obtém-se os parâmetros  $\Delta T_{substrato}$  e  $\tau_{substrato}$  dessa forma a capacidade térmica do substrato foi encontrada. Em uma segunda etapa realizou-se a medida com o substrato + amostra de capacidade térmica conhecida, no caso o alumínio, através do ajuste da curva de decaimento de temperatura do sistema obtém-se os parâmetros  $\Delta T_{alumínio}$  e  $\tau_{alumínio}$ , dessa forma foi encontrada a potência absorvida pelo sistema. Por último, realizou-se a medida com o substrato + amostra e através do ajuste da curva de decaimento de temperatura obtém-se os parâmetros  $\Delta T_{sistema}$  e  $\tau_{sistema}$ . O calor específico da amostra foi então determinado de acordo com a seguinte equação:

$$C_{amostra} = \frac{C_{sistema} - C_{substrato}}{Massa_{amostra}} = \frac{\frac{P\tau_{sistema}}{\Delta T_{sistema}} - \frac{P\tau_{substrato}}{\Delta T_{substrato}}}{Massa_{amostra}} \quad (13)$$

Curvas características de decaimento térmico do substrato e da amostra mais substrato são mostradas na Figura 12.



**Figura 12:** Curvas características do decaimento térmico para o substrato e o sistema substrato + amostra.

Por meio dos dados de calor específico e da densidade, e usando a difusividade térmica para vidros boratos encontrados na referência [84], estimou-se o valor da condutividade térmica ( $K$ ),

$$K = \rho \cdot c_p \cdot D \quad (14)$$

na qual  $D$  a difusividade térmica. A condutividade térmica é um importante parâmetro que define a capacidade que o material tem de transferir calor e pode refletir diretamente as mudanças na conectividade da rede.

### 3.2.3 Caracterização óptica e espectroscópica

Ao submeter um determinado material à radiação eletromagnética pode-se observar diversos fenômenos, tais como absorção, reflexão ou transmissão desta radiação. Quando a radiação UV-VIS é absorvida, sua energia é transferida para os átomos e moléculas do material, provocando assim os saltos quânticos dos elétrons entre as camadas eletrônicas. A interação da luz com a matéria depende da estrutura química do material. O espectro de absorção fornece informações que permitem verificar para qual faixa do comprimento de onda o material apresenta maior afinidade de absorção. As medidas de absorção em um determinado material, geralmente são realizadas ao longo de uma faixa de comprimentos de onda. Desse modo obtém-se informações referentes a capacidade do material em absorver a luz.

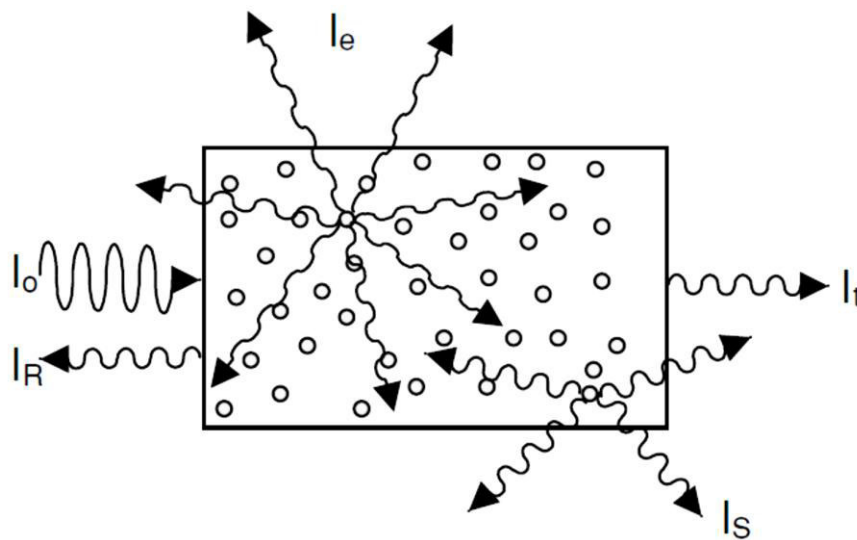
O comprimento de onda  $\lambda$  e a frequência  $\nu$  caracterizam as diferentes faixas da radiação eletromagnética. Níveis de energia eletrônicos são separados por uma vasta gama de valores de energia. Os elétrons situados nos níveis de energia exteriores realizam transições em regiões cuja energia varia entre 1eV e 6eV. Estes elétrons são comumente chamados elétrons de valência e podem ser excitados com radiação ultravioleta apropriada (UV), visível (VIS), ou mesmo o infravermelho próximo (IV), numa gama de comprimentos de onda que varia de cerca de 200nm a cerca de 3000nm[85]. A energia  $E$ , transportada por um fóton de radiação pode ser determinada pela equação

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (15)$$

em que  $h$  é a constante de Planck, e  $c$  é a velocidade da luz.

A absorção óptica ocorre quando a energia transportada pela radiação incidente corresponde exatamente a diferença energética entre dois níveis eletrônicos. A energia absorvida pelo átomo possibilita a transição do elétron entre os níveis eletrônicos. Após um determinado tempo, denominado tempo de vida, esta energia absorvida pode ser liberada por meio do decaimento dos elétrons do estado excitado para o estado fundamental. Este decaimento ocorre de forma radiativa e não-radiativa. A emissão radiativa, desejável para trabalhos com luminescência, ocorre quando um sistema absorve radiação eletromagnética e após um pequeno tempo, emite novamente esta radiação, também de natureza eletromagnética. No processo de emissão não-radiativa a emissão ocorre na forma de energia térmica, também conhecida como energia de fônons.

Parte da intensidade da radiação é emitida, geralmente com uma frequência menor do que a do feixe incidente, dando origem a uma emissão de intensidade  $I_e$ . A outra parte da intensidade absorvida é “perdida” por processos não radiativos, ou seja, na forma de calor. As demais intensidades são referentes a radiação refletida  $I_R$ , espalhada  $I_S$  e transmitida  $I_t$ , representadas na Figura 13[85].



**Figura 13:** Possíveis feixes emergentes quando uma amostra é exposta a um feixe de intensidade  $I_0$ . Os círculos representam átomos ou defeitos no material que estão interagindo ao receber luz [85].

A seguir será feita uma descrição dos equipamentos e técnicas usadas nas medidas de índice de refração, absorção, emissão e tempo de vida.

### 3.2.3.1 Índice de refração

Segundo Shelby[36], o índice de refração é uma das propriedades ópticas mais básicas e mais medidas em vidros, para determinação de possíveis aplicações. Ele depende da forma como a luz interage com a matéria. Nesse sentido, características como campo elétrico, raio e camada de valência dos elementos que constituem o material vítreo, tem influência direta no valor do índice de refração. A luz induz os elétrons da camada mais externa a se comportarem como osciladores harmônicos. Dessa forma, a velocidade da luz no material diminuirá proporcionalmente à polarizabilidade dos elétrons mais externos. A absorção da luz ocorre quando os elétrons e a frequência da luz entram em ressonância [86].

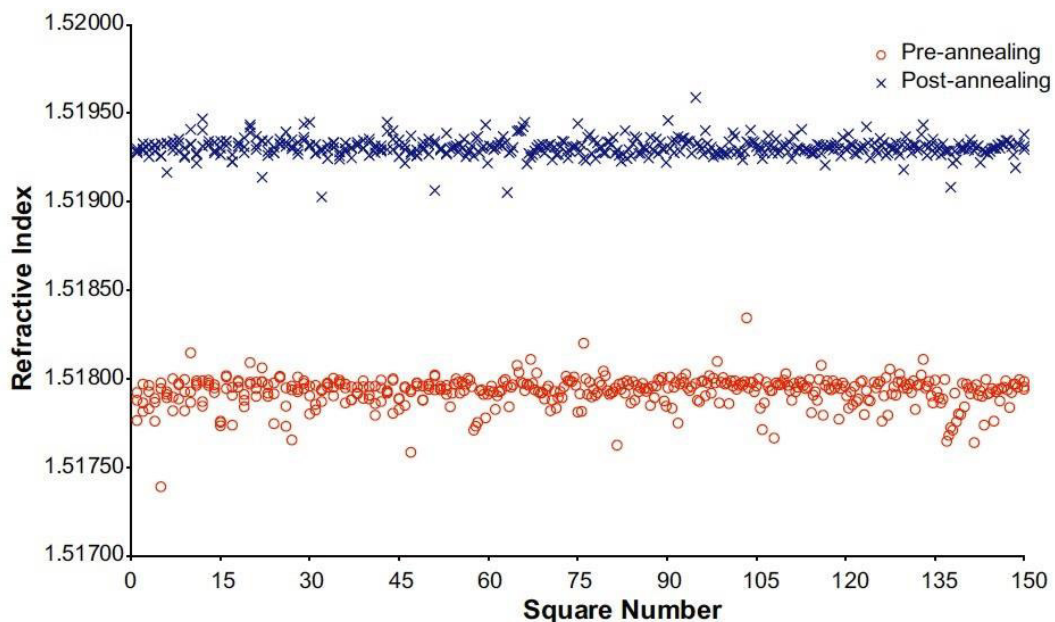
Um aumento na densidade de elétrons ou em qualquer polarizabilidade dos íons, provoca um aumento no índice de refração. Dessa forma uma discussão a respeito do índice de refração do



vidro pode ser feita também em função do número de oxigênios não ligados (NBO), uma vez que estes são mais polarizáveis do que oxigênios ligados [87,88].

O índice de refração de um material é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio. Assim, um aumento na polarizabilidade eletrônica ou na densidade de elétrons, provocará uma redução na velocidade da luz neste material e conseqüentemente um aumento no índice de refração do mesmo.

Segundo Tan [87], a densidade do vidro também desempenha um papel importante no controle do índice de refração. Ele mostra que vidros com maior densidade também possuem maior índice de refração. Um exemplo de processo que provoca variação no índice de refração devido à densidade, é a taxa de arrefecimento do vidro na região de transição vítrea. O índice de refração aumenta quando a taxa de arrefecimento do vidro diminui[89], conforme ilustrado na Figura 14. O termo *Square Number* refere-se ao número da amostra quadrada tomado no espaço amostral do experimento.



**Figura 14:** Comportamento do índice de refração de vidros comerciais tipo *float* antes e após tratamento térmico[89].

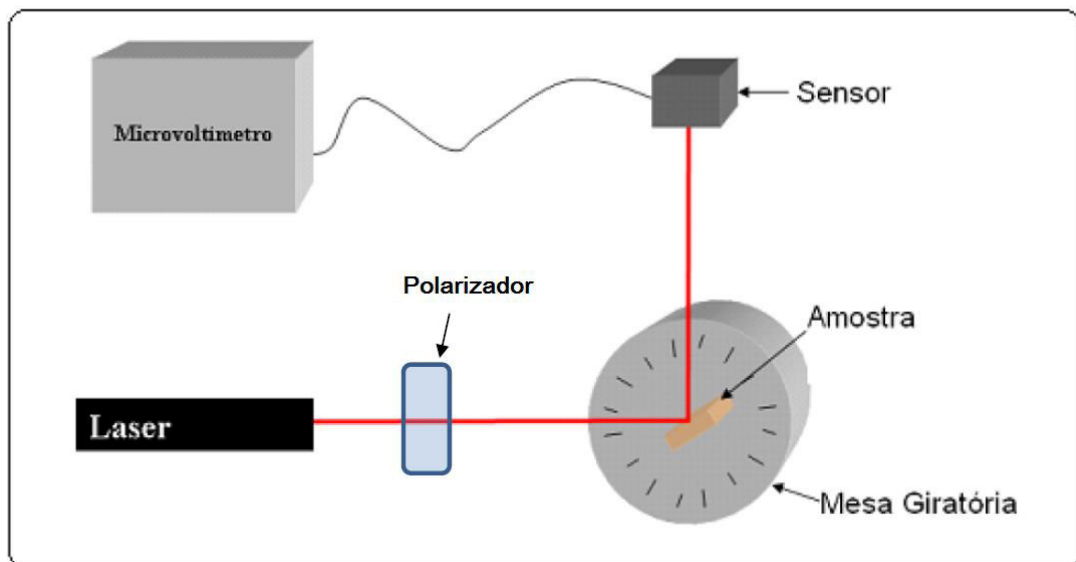
A densidade, o coeficiente de expansão térmica, o índice de refração, e a viscosidade dos vidros são dependentes da composição química e servem como a base para muitos dos modelos estruturais comuns usados nos dias atuais. Estes modelos foram criados muito antes de técnicas como Raman, RMN e outras técnicas espectrais modernas. Embora estes modelos tenham sido aperfeiçoados através de métodos sofisticados, os conceitos básicos de estruturas de rede,

formação de oxigênios ligados e não ligados, mudanças no número de coordenação, e mudanças na composição, foram originalmente propostos na tentativa de explicar as tendências no comportamento do índice de refração e grandezas relacionadas [90–92].

Neste trabalho, o índice de refração foi obtido por meio do método de Brewster. O ângulo de Brewster ( $\theta_i$ ), ou ângulo de polarização, corresponde ao valor do ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização  $\pi$  é nula [93]. O índice de refração do material é determinado calculando-se a tangente deste ângulo.

$$\operatorname{tg}\theta_i = n \quad (16)$$

Na Figura 15, é mostrado o esquema da montagem utilizada neste trabalho, no qual foi utilizado um laser de He-Ne, com comprimento de onda de 632,8nm e um polarizador. Maiores detalhes da montagem podem ser encontrados na referência [94].



**Figura 15:** Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração.

Baseando-se nos dados de índice de refração e de densidade, foi determinada a polarizabilidade eletrônica dos vidros em função da concentração de európio.

A polarizabilidade para o comprimento de onda de 632,8nm foi calculada utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz

$$\left[ \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] \left( \frac{M}{\rho} \right) = \left[ \frac{n^2-1}{n^2+2} \right] V = \frac{4\pi\gamma N}{3} = A \quad (17)$$

na qual  $n$  é o índice de refração medido para o comprimento de onda de 632,8nm,  $M$  é o peso molecular,  $\rho$  é a densidade do vidro,  $V$  é o volume molar do vidro,  $N$  é o número de Avogadro,  $\gamma$  é a polarizabilidade eletrônica para o comprimento de onda de 632,8nm e  $A$  é a refratividade molar média para substâncias isotrópicas tais como vidros, cristais cúbicos e líquidos [95]. A polarizabilidade eletrônica pode ser usada como um indicador de não linearidade óptica quando um material é exposto a luz intensa[90].

### 3.2.3.2 Absorção óptica

Um feixe de luz torna-se atenuado depois de passar através de um material como visto na seção 3.2.3. As experiências mostram que a atenuação da intensidade do feixe  $dI$  depois de atravessar uma espessura  $dx$  pode ser escrito como

$$dI = -\alpha I dx \quad (18)$$

Integrando os termos da equação tem-se

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (19)$$

o que dá uma lei de atenuação exponencial, relacionando  $I_0$ (intensidade incidente menos as perdas de reflexão na superfície) para a espessura  $x$ ,  $I$  (intensidade da luz a após atravessar a amostra de espessura  $x$ ), e  $\alpha$ (coeficiente de absorção óptica para o caso de espalhamento desprezível). Esta lei é conhecida como a lei de *Lambert-Beer* [85].

Denomina-se densidade óptica ou absorbância  $A$

$$A = -\ln \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad (20)$$

As medidas de absorção óptica das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I, da Universidade Federal do Maranhão – Campus Bom

Jesus, na cidade de Imperatriz-MA. Os dados de absorvência das amostras foram obtidos por meio do espectrofotômetro SHIMADZU UV/VIS /NIR/UV-3600, no intervalo de comprimento de onda nominal de 180nm a 3300nm. As amostras medidas foram polidas opticamente e o coeficiente de absorção foi calculado usando os valores da espessura da amostra correspondente.

### 3.2.3.3 Luminescência e cromaticidade

A maior parte dos materiais presentes na natureza encontra-se, à temperatura ambiente ou abaixo desta e, por isso, em seu estado eletrônico fundamental, já que os elétrons não possuem energia térmica suficiente para a sua excitação eletrônica. Assim, para excitar os elétrons, é necessário fornecer de alguma forma energia à molécula [96].

Como discutido anteriormente na introdução da seção 3.2.3, as ondas eletromagnéticas transportam quantidades de energia características do seu comprimento de onda. Dessa forma, a maneira mais usual de se obter moléculas com seus elétrons em estados excitados é por meio de radiação eletromagnética na região do UV/Visível ou UV distante.

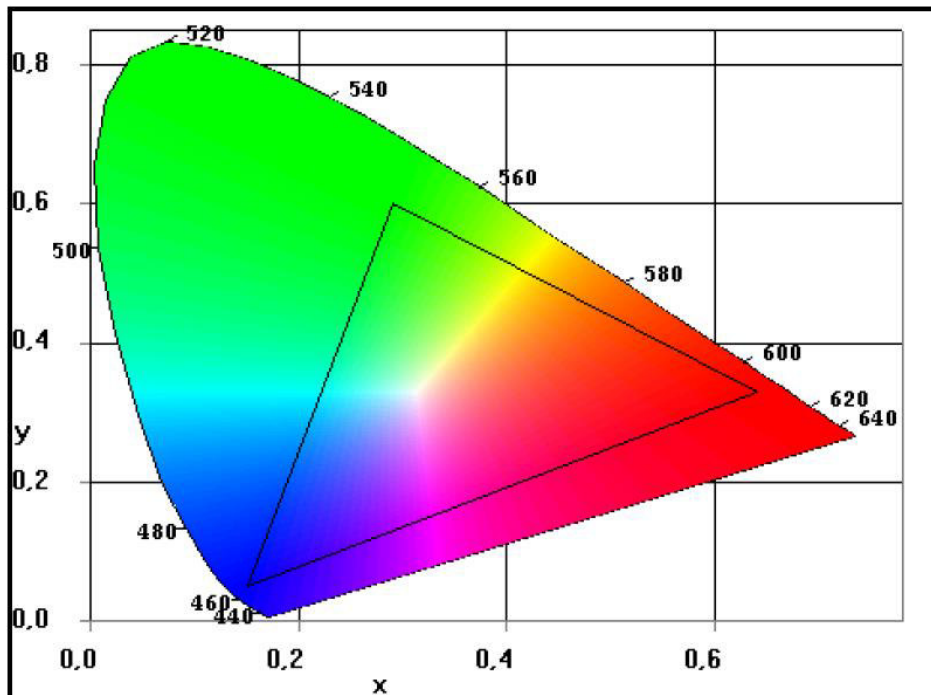
A escolha do comprimento de onda que deve ser usado para excitar a amostra baseia-se no espectro de absorção das mesmas, já que este apresenta informações com as quais é possível identificar em qual comprimento de onda a amostra absorve. Para realização das medidas de luminescência, faz-se incidir na amostra um feixe de laser em um dos comprimentos de onda em que a amostra absorve. Com a absorção, os elétrons são excitados para níveis mais energéticos. Posteriormente o elétron decai para níveis menos energéticos, emitindo energia nas formas radiativa e não radiativa.

A forma radiativa, como discutida anteriormente, apresenta-se na forma de luz ou de radiação eletromagnética. As radiações eletromagnéticas perceptíveis ao olho humano são chamadas de espectro visível. A característica que permite a diferenciação entre as radiações é o comprimento de onda.

Por se tratar de um dispositivo fisiológico, o olho humano não é adequado para diferenciar as características da radiação visível, tendo em vista sua incapacidade em diferenciar o estímulo de uma fonte luminosa monocromática, e uma fonte policromática, ou seja, fonte luminosa que combina dois ou mais comprimentos de onda, resultando em um estímulo semelhante ao da fonte monocromática[97,98].

Por exemplo, a combinação de luz vermelha com luz verde, em uma intensidade apropriada, pode ser bem parecida, para o olho humano, com um amarelo espectral, embora esta combinação não tenha comprimentos de onda no amarelo [17]

Uma padronização das medidas de cores por combinação de cor e do diagrama de cromaticidade foi proposta em 1931 pela *Comission Internationale del'Éclairage* (CIE) e está representado na Figura 16. Esta padronização passou a ser adotado internacionalmente após 1931.

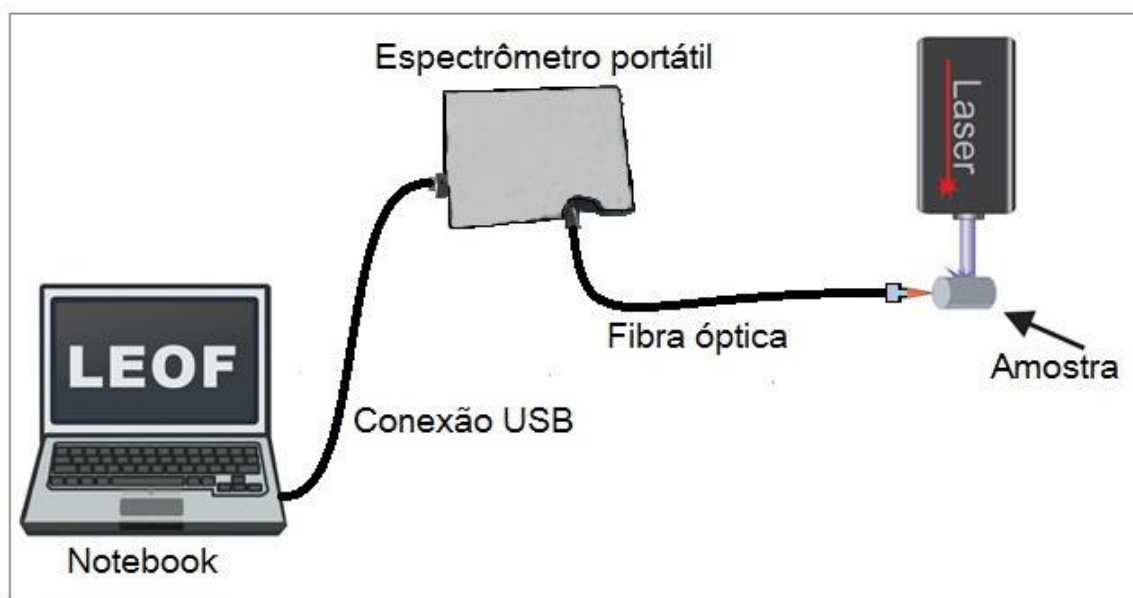


**Figura 16:** Diagrama de cromaticidade proposto pela *Comission Internationale del'Éclairage* (CIE) no ano de 1931[99].

O triângulo dentro do diagrama é denominado “*Gamut*” e seus vértices coincidem com os pontos relacionados aos espectros das cores primárias, vermelho, verde, e azul[99].

Por meio dos dados de luminescência e de funções de combinação de cores, é possível identificar o par ordenado  $(x,y)$  que representa a cor da luz emitida pela amostra e assim investigar a influência da composição e de interação com eventuais co-dopantes na cor emitida.

As medidas de luminescência foram realizadas Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II, da Universidade Federal do Maranhão – Campus Bom Jesus, na cidade de Imperatriz-MA. O aparato experimental para as medidas de luminescência estão apresentados na Figura 17.



**Figura 17:** Aparato experimental para medidas de luminescência.

Para excitar as amostras foi usado um laser comercial de diodo de potência nominal 100mW e comprimento de onda de 405nm. A detecção do sinal de luminescência foi feita por meio de um espectrômetro portátil de alta resolução da marca Ocean Optics modelo USB2000+XR1-ES. Os dados foram armazenados em um “notebook” e a interface espectrômetro-notebook foi feita via cabo USB.

### 3.2.3.4 Tempo de vida

Quando se trabalha com mais de um terra rara na mesma matriz, as relações entre os tempos de vida dos processos envolvidos entre a excitação do doador e o retorno do receptor ao estado fundamental são de grande importância para determinar a probabilidade de transferência de energia em um dado sistema[100].

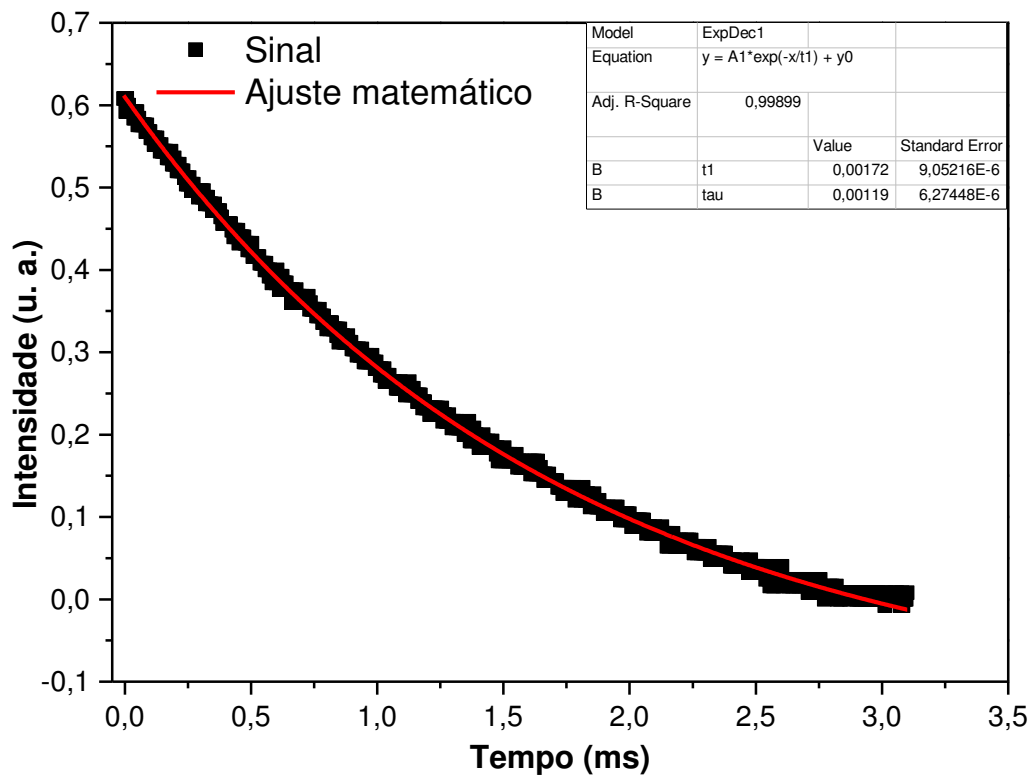
O tempo de vida de uma determinada transição será finito, pois as moléculas no estado excitado não estão no nível energeticamente mais estável. Desse modo, um conjunto de moléculas que esteja eletronicamente excitado tende a retornar ao estado eletrônico fundamental com a liberação da energia, que foi anteriormente adquirida com a absorção do fóton[96].

O tempo de vida de luminescência ( $\tau$ ), para cada nível correspondente ao estado excitado, é calculado por meio das curvas de decaimento, e definido como o tempo médio em que os elétrons opticamente ativos permanecem no nível excitado. O retorno do elétron ao estado fundamental de um íon ou conjunto de moléculas excitadas segue o seguinte modelo:

$$I(t) = Y_0 + A_1 \exp(-x/\tau) \quad (21)$$

em que  $I(t)$  é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo,  $\tau$  é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida),  $x$  é a variável que representa o tempo e  $Y_0$  e  $A_1$  são constantes.

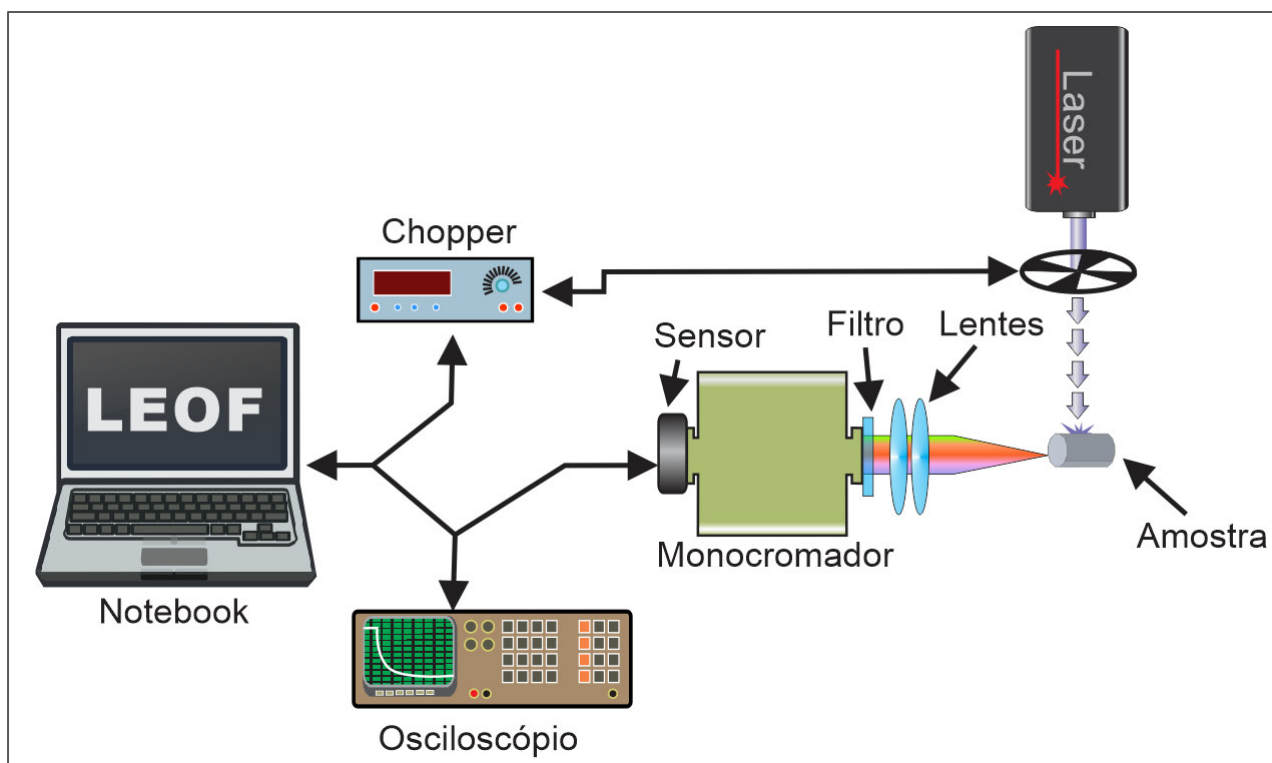
A Figura 18 mostra o sinal do decaimento do tempo de vida, a partir do nível emissor, no comprimento de onda de 614nm, para a amostra de vidro CaBAI dopada com 10% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A curva sólida corresponde ao ajuste exponencial dos dados.



**Figura 18:** Curva de decaimento do tempo de vida para amostra Eu10 em 300K.

As medições tempo de vida podem fornecer informação sobre a cinética do processo de luminescência, tais como a eficiência de fluorescência, transferência de energia, e o processo de excitação e decaimento[101].

Na Figura 19 está apresentado o arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.



**Figura 19:** Aparato experimental para medidas do tempo de vida das amostras.

Neste experimento foi usado um laser comercial de diodo com pico centrado em 405nm que passa por um modulador mecânico, *Chopper óptico*, da marca Thorlab, com a finalidade de modular o feixe do laser que bombeia a amostra, de modo a produzir um perfil de onda quadrado. Foram utilizadas diferentes frequências para o *Chopper*, de acordo com a amostra. O mesmo foi posicionado entre o laser e a amostra. O sinal de fotoluminescência da amostra foi coletado pela lateral da mesma com o auxílio de duas lentes convergentes. Um filtro foi inserido na entrada do monocromador com a finalidade de impedir a entrada de possível radiação originada do laser de excitação. Para a realização do experimento foi utilizado um monocromador Oriel Cornerstone 130 1/8m. O sinal foi focalizado na entrada do monocromador, passou por este e atingiu o detector. O sinal do detector foi enviado a um osciloscópio da marca Tektronix modelo TDS 1012-EDU, e então transferidos para um microcomputador, onde foi armazenado para posterior análise.



# Cap. 4- Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no estudo do sistema vítreo Cálcio Boroaluminato. A primeira seção traz uma discussão a respeito da influência da substituição do óxido de cálcio (CaO) por trióxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) nas propriedades estruturais do vidro. A segunda seção traz uma discussão sobre as propriedades térmicas e a influencia das propriedades estruturais sobre as propriedades térmicas. Na terceira seção apresenta-se uma discussão a respeito das propriedades ópticas e espectroscópicas.

## 4.1 Caracterização estrutural

### 4.1.1 Densidade volumétrica

O valor da densidade das amostras vítreas foi obtido pelo princípio de Arquimedes. A massa molecular média nominal foi calculada de acordo com a estequiometria e a massa molecular dos componentes individuais do vidro. O volume molar foi calculado por meio dos dados de densidade e massa molecular média. Os detalhes da medida e dos cálculos estão descritos na seção 3.2.1.1. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Densidade, volume molar e massa molecular média das amostras em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

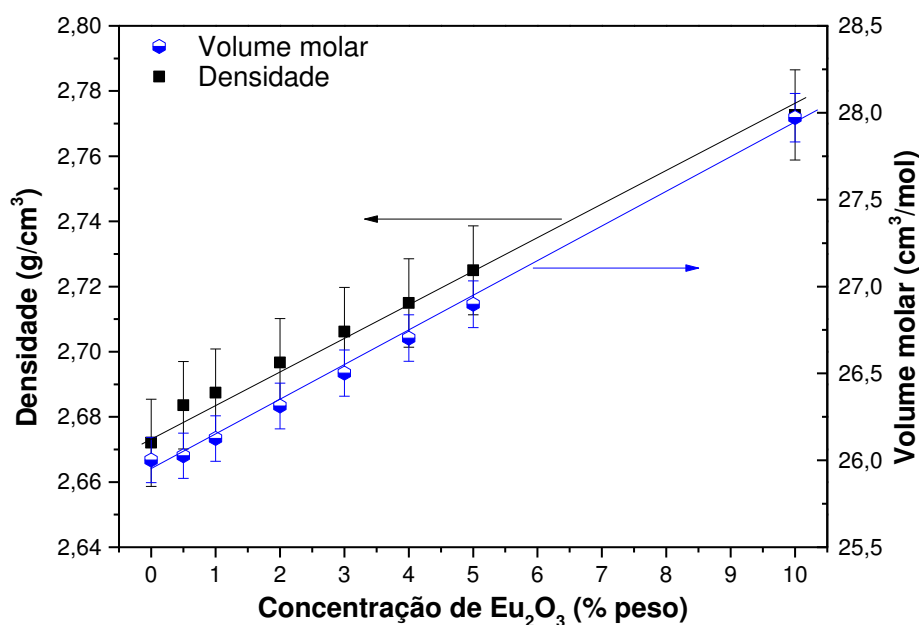
Código	Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Erro $\pm$ 0,5%	Volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	Massa molecular média ( $\text{g}/\text{mol}$ )
Base	2,67	$1,3 \times 10^{-2}$	26,00	71,92
Eu0.5	2,68	$1,3 \times 10^{-2}$	26,03	73,40
Eu1	2,68	$1,3 \times 10^{-2}$	26,13	74,88
Eu2	2,69	$1,3 \times 10^{-2}$	26,31	77,84
Eu3	2,70	$1,3 \times 10^{-2}$	26,50	80,80
Eu4	2,71	$1,3 \times 10^{-2}$	26,70	83,76
Eu5	2,72	$1,3 \times 10^{-2}$	26,90	86,72
Eu10	2,77	$1,3 \times 10^{-2}$	27,97	101,51

A densidade do vidro varia de  $2,67 \text{ g}/\text{cm}^3$  para o vidro base até  $2,77 \text{ g}/\text{cm}^3$  para o vidro dopado com 10% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , o que corresponde a um aumento de aproximadamente 3,7%. Os dados apresentados na Figura 20 mostram um aumento praticamente linear na densidade

e no volume molar, com a concentração de dopante. O aumento da densidade pode ocorrer devido a uma série de fatores, tais como: mudança na configuração geométrica, mudança no número de coordenação, modificação na densidade de reticulação, alteração na dimensão dos espaços intersticiais do vidro[48], substituição dos íons do vidro (de menor peso atômico) por íons de terras-raras (de maior peso atômico)[1,2]. Acredita-se que o aumento na densidade do vidro estudado ocorra predominantemente em razão de três fatores:

- (1) substituição do CaO por  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , que possui massa molar aproximadamente 6 vezes maior que a do CaO;
- (2) ocupação do volume livre presente no vidro, pelos íons de Eu[36];
- (3) modificação na forma como o boro se liga aos oxigênios para a formação do vidro, em que a inclusão de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  converte unidades triangulares  $\text{BO}_3$  menos densas em  $\text{BO}_4$  mais densas[48].

A massa molecular média varia de 71,92g/mol para 101,51g/mol, o que corresponde a um aumento de aproximadamente 41%. O volume molar calculado, varia de  $26\text{cm}^3$  para  $27,97\text{cm}^3$ , o que corresponde a uma aumento de aproximadamente 7,6%.



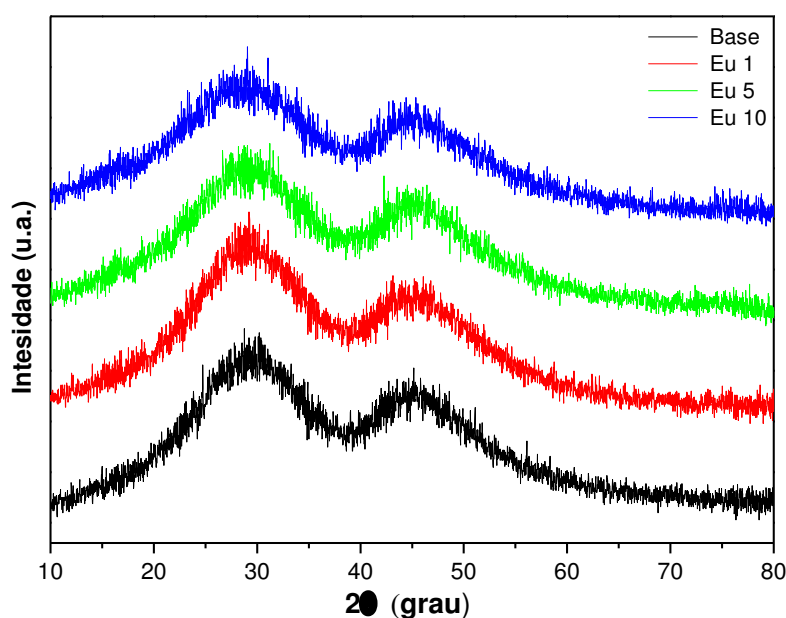
**Figura 20:** Densidade e volume molar em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

O aumento simultâneo no volume molar e na densidade, pode ser associado a modificação nas unidades estruturais do vidro, resultado de quebra de ligações na rede vítrea, aumentando assim o volume livre entre os átomos[102]. Este comportamento também é observado em diversos sistemas vítreos[103–105].

Uma outra explicação para o aumento no volume molar do vidro é baseada no fato de que com a substituição do CaO por  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  a massa molar do material aumenta em uma proporção superior ao aumento da densidade, e como o volume molar é diretamente proporcional a massa molar, têm-se um aumento simultâneo de densidade e volume molar.

#### 4.1.2 Difração de Raio X

O difratograma de raios-X apresentado na Figura 21 mostra que as amostras não apresentam indícios de cristalização, evidenciando que o vidro obtido é completamente amorfo. Este procedimento foi realizado para o vidro base e todas as amostras dopadas e os resultados também mostraram que não houve cristalização devido a adição de dopante até 10% em peso, mostrando que nosso sistema vítreo suporta grandes quantidades de dopante sem a presença de cristalização.



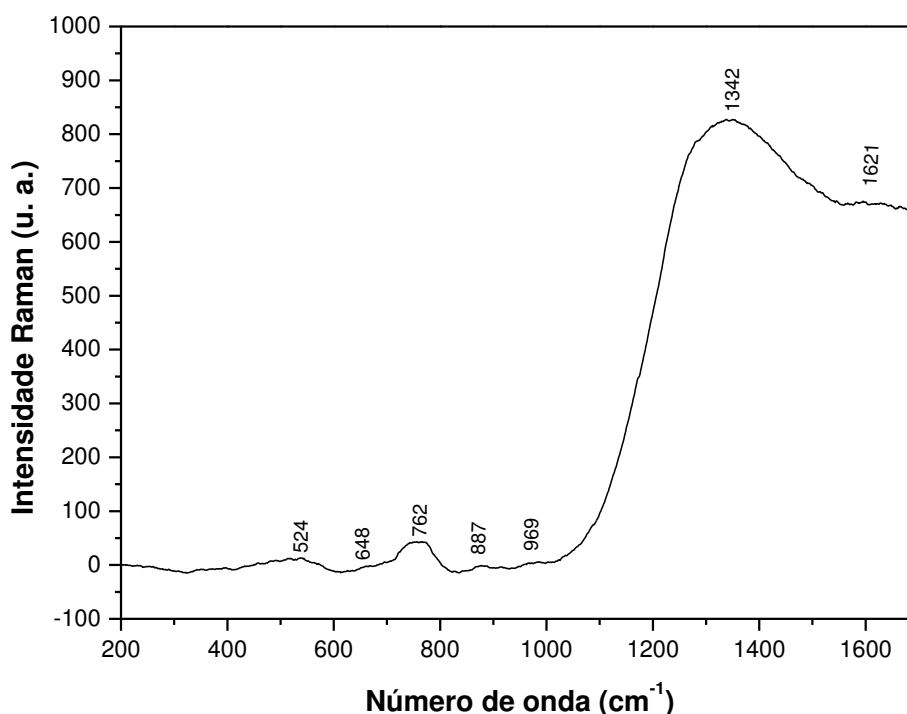
**Figura 21:** Espectro de raios-X em vidros CaBAI base e dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

#### 4.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 22 mostra o espectro Raman para o vidro base. Observou-se primeiramente a ausência das unidades básicas de vidros boratos puros, anéis de boroxol, pela ausência de uma banda por volta de  $801\text{cm}^{-1}$  [53,58,60,106–109]. Tal resultado indica que o boro, como formador

de rede, sofreu modificações pela presença dos demais elementos e teve migração de estruturas próprias dos vidros boratos puros para unidades superestruturais, como comentado anteriormente.

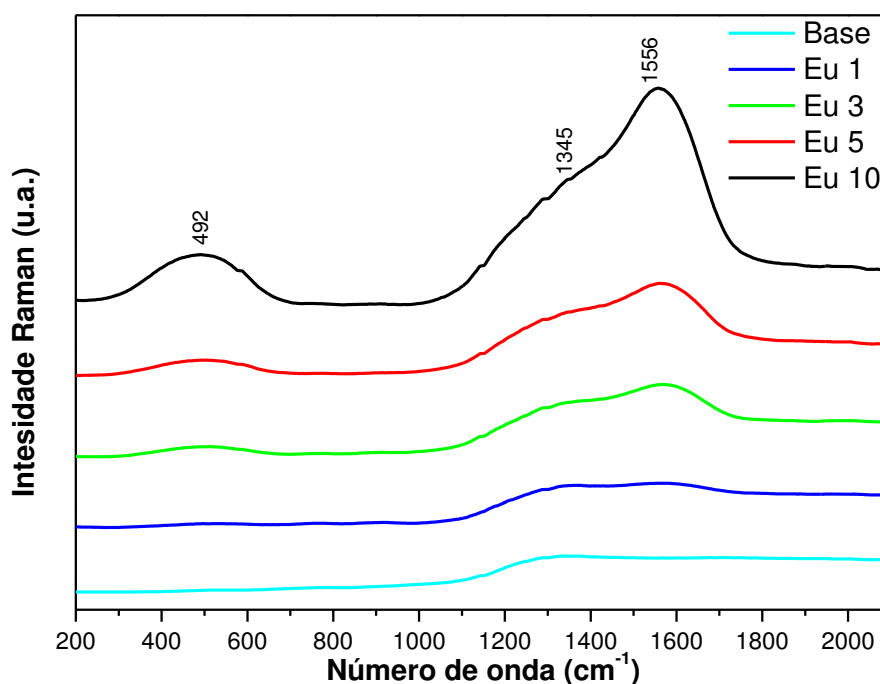
O espectro para o vidro base indica a presença de bandas bem definidas na região de  $524\text{cm}^{-1}$ ,  $762\text{cm}^{-1}$ ,  $1342\text{cm}^{-1}$  e  $1621\text{cm}^{-1}$  e bandas menos perceptíveis na região de  $648\text{cm}^{-1}$ ,  $887\text{cm}^{-1}$  e  $969\text{cm}^{-1}$ . A banda em  $524\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações B-O-B simétricas tipo *stretching* em unidades isoladas  $\text{BO}_4$  e/ou a estiramento Al-O ou Al-O-B na rede do alumínio[45,59,110,111]. A banda em  $762\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída a vibrações simétricas tipo *breathing* em anéis de seis membros com um tetraedro  $\text{BO}_4$  (triborato, tetraborato ou pentaborato) ou dois tetraedros  $\text{BO}_4$  (diborato, triborato ou dipentaborato)[45,46,59,110–112]. Meera e Ramakrisna sugerem que o aparecimento de bandas simultâneas nas regiões de 930, 770, 660 e  $500\text{cm}^{-1}$  são indicativos da presença de grupos pentaboratos[60]. A formação do dipentaborato ocorre devido a incorporação de um segundo tetraedro  $\text{BO}_4$  na estrutura do pentaborato. As bandas em  $1342\text{cm}^{-1}$  e  $1621\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a vibrações tipo *stretching* em unidades B-O em anéis e cadeias de metaborato[45,59,111] ou a oxigênios não ligados em diversas estruturas do vidro borato[61].



**Figura 22:** Espectro Raman no vidro base (CaBAI)

A Figura 23 mostra o espectro Raman para os vidros dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Percebe-se um aumento da intensidade das bandas com o aumento da concentração de dopante em três regiões

simultaneamente. A banda assinalada em  $492\text{ cm}^{-1}$  possivelmente é resultado do deslocamento e acentuação da banda em  $524\text{ cm}^{-1}$ , já que ambas são atribuídas tanto a vibrações simétricas tipo *stretching* em unidades  $\text{BO}_4$  isoladas quanto a estiramento Al-O ou Al-O-B na rede do alumínio [45,59,110,111]. As bandas assinaladas em  $1345$  e  $1556\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos ao *stretching* do grupo  $\text{B-O}^-$  em anéis e cadeias tipo metaborato [45,59,111] e também podem ser atribuídas a oxigênios não ligados em diversas estruturas dos vidros boratos e não a um grupo específico[46]. Assim como no vidro base, não verificamos a presença unidades básicas de vidros boratos puros, anéis de boroxol, pela ausência da banda nas proximidades de  $801\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 23:** Espectro Raman em vidros CaBAI dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Pela observação dos dados acima pode-se concluir que:

- 1- O vidro CaBAI estudado não apresenta unidades estruturais básicas dos vidros boratos (anéis boroxol), que são caracterizados por uma banda ao redor de  $801\text{ cm}^{-1}$ ;
- 2- O vidro base apresenta estruturas de boratos tri e tetracoordenadas, além de oxigênios não ligados em diversos grupos estruturais;
- 3- A substituição do CaO pelo  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  provoca um aumento na intensidade das bandas referente as unidades tetracoordenadas, tricoordenadas e oxigênios não ligados simultaneamente;

Pela simples análise do gráfico, seria possível supor que as unidades correspondentes à banda de  $1556\text{ cm}^{-1}$  aumentam em uma proporção maior que as unidades correspondentes às

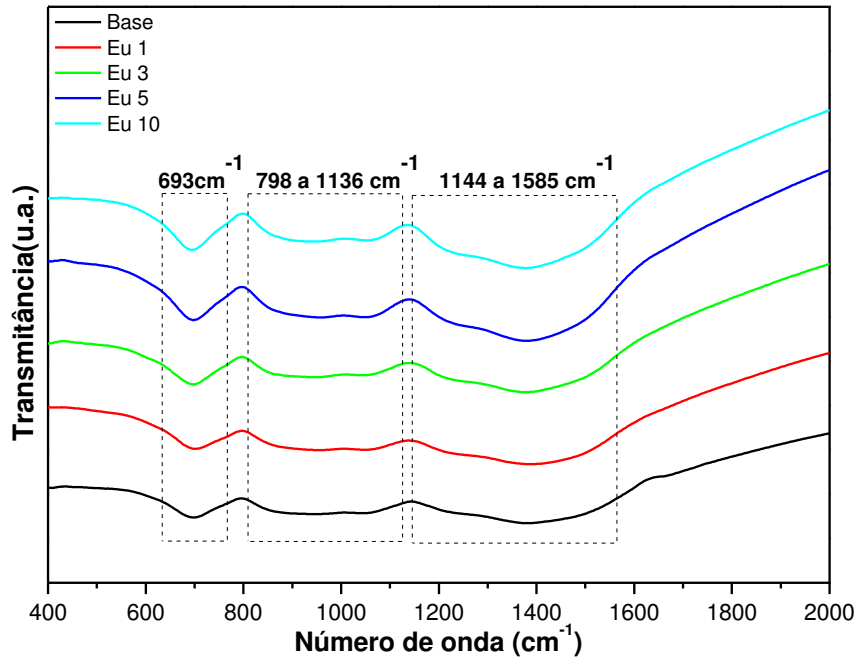
demais bandas. Porém esta análise não pode ser considerada visto que o espectro Raman baseia-se nas vibrações dos átomos e moléculas. Elementos de menor massa e com ligações mais fracas, tais como os NBOs tendem a vibrar mais que o boro e os oxigênios ligados, fornecendo desse modo um sinal mais intenso que as demais unidades, mesmo que não estejam em maior quantidade. Desse modo, apenas com os dados de espalhamento Raman não é possível determinar se houve um aumento ou redução na conectividade da rede vítrea. Entretanto, pode-se afirmar que a adição de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , em substituição ao  $\text{CaO}$ , causou modificações na rede.

#### 4.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de espectroscopia no infravermelho nos vidros boratos apresentam geralmente bandas em três regiões bem definidas e características[26,44,113–115]:

- A banda ao redor de  $700\text{cm}^{-1}$  aparece devido a vibrações tipo *bending* em ligações B-O-B na rede dos boratos.
- A banda que vai de  $800$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$  ocorre devido a *stretchings* em unidades tetraédricas  $\text{BO}_4$ .
- A banda que vai de  $1200$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$  aparece devido a relaxação assimétrica tipo *stretching* em ligações B-O de unidades trigonais  $\text{BO}_3$ .

A Figura 24 mostra que o vidro base apresenta uma banda centrada em torno de  $693\text{cm}^{-1}$ , uma banda que varia de  $798\text{ cm}^{-1}$  a  $1136\text{ cm}^{-1}$  e outra banda de  $1144\text{ cm}^{-1}$  até  $1585\text{ cm}^{-1}$ . Tais valores estão em conformidade com as bandas nas três regiões acima citadas. A ausência da banda em torno de  $801\text{ cm}^{-1}$ , confirma a ausência dos anéis de boroxol [26,44,48]. A banda centrada em  $693\text{cm}^{-1}$  também pode indicar vibrações tipo *stretching* em ligações Al-O em grupos  $\text{AlO}_6$  [44]. A mudança na conectividade da rede com a inclusão de dopantes pode ser percebida pela pequena acentuação das bandas presentes no vidro base e confirmada pelos dados de Raman, que indicam um aumento das unidades  $\text{AlO}_6$ ,  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e NBO, simultaneamente.



**Figura 24:** FT-IR em vidros CaBAI dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Como dito na seção 3.2.1.4, a energia de fônons do vidro é determinada pelo pico de absorção de maior intensidade no espectro de FTIR. Pela análise da Figura 24, observa-se que tanto a base quanto as amostras dopadas apresentam a mesma energia de fônons, que é de aproximadamente  $1375\text{cm}^{-1}$ .

Os dados de densidade, Raman e FTIR, comprovam que a inclusão de dopantes provocou uma modificação nas superestruturas presentes no vidro. Porém, não é possível concluir que houve aumento ou redução na conectividade.

## 4.2 Caracterização térmica

### 4.2.1 Análise térmica diferencial (DTA)

Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que a inclusão de dopante provoca variações em importantes parâmetros obtidos por DTA tais como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e estabilidade térmica dos vidros ( $T_x - T_g$ ).

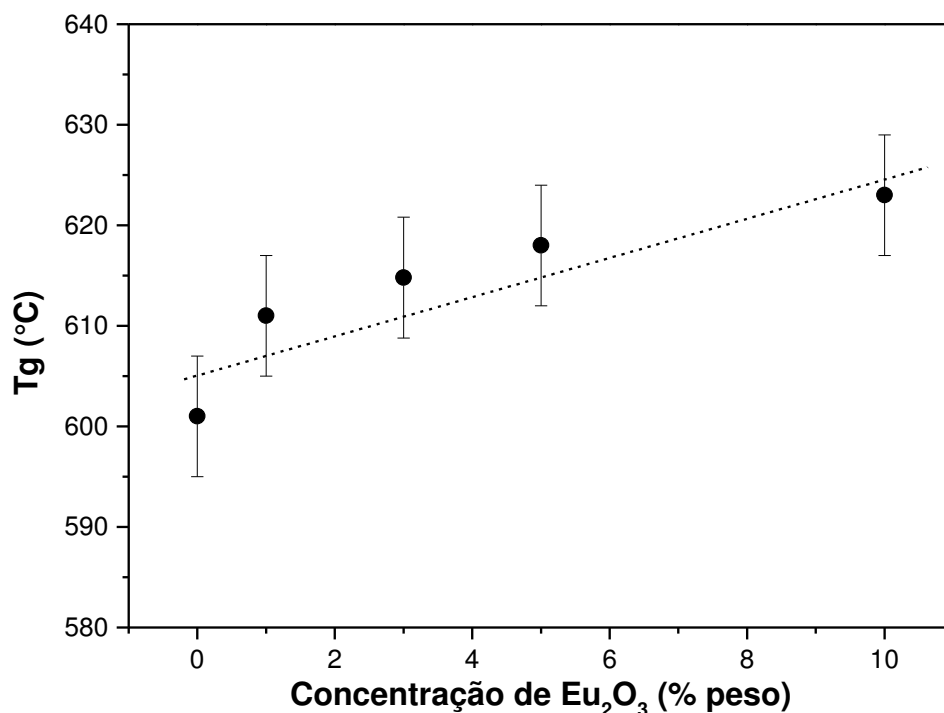
**Tabela 5** - Dados de DTA, calor específico e condutividade térmica para os vidro CaBaI em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Amostra	T <sub>g</sub> (°C) (±6)	T <sub>x</sub> (°C) (±7)	T <sub>g</sub> -T <sub>x</sub> (°C) (±13)	Calor específico (J/g°K) (±0,04)	Condutividade térmica (10 <sup>-3</sup> W/cmK) (±0,5)
<b>Base</b>	601	795	195	0,91	9,52
<b>Eu1</b>	611	779	168	0,86	9,25
<b>Eu3</b>	615	774	159	0,87	9,48
<b>Eu5</b>	618	771	153	0,85	9,36
<b>Eu10</b>	624	-	-	0,84	9,35
*Q-88(fosfato)	366	-	-	0,81	8,4
*Q-246(silicato)	470	-	-	0,93	13
**50Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	657	720	63	-	-
***SiO <sub>2</sub>	1120	1215	95	0,74	13,8

\*[116] \*\*[42] \*\*\*[117]

Apesar de depender de fatores semelhantes, os resultados mostram comportamentos opostos para T<sub>g</sub> e T<sub>x</sub>, com a inclusão de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . A Figura 25, mostra um aumento praticamente linear no valor da T<sub>g</sub> de aproximadamente 3,7%, variando de 601°C, para o vidro base, até 624°C, para o vidro dopado com 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Entretanto, é possível verificar na Tabela 5 que a T<sub>x</sub> apresenta redução de 795°C, no vidro base, para 771°C, no vidro com 5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Nas medidas realizadas não foi possível identificar T<sub>x</sub> para a amostra de 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , embora a amostra submetida à medida tenha apresentado perda de transparência e características próprias de cristalização.





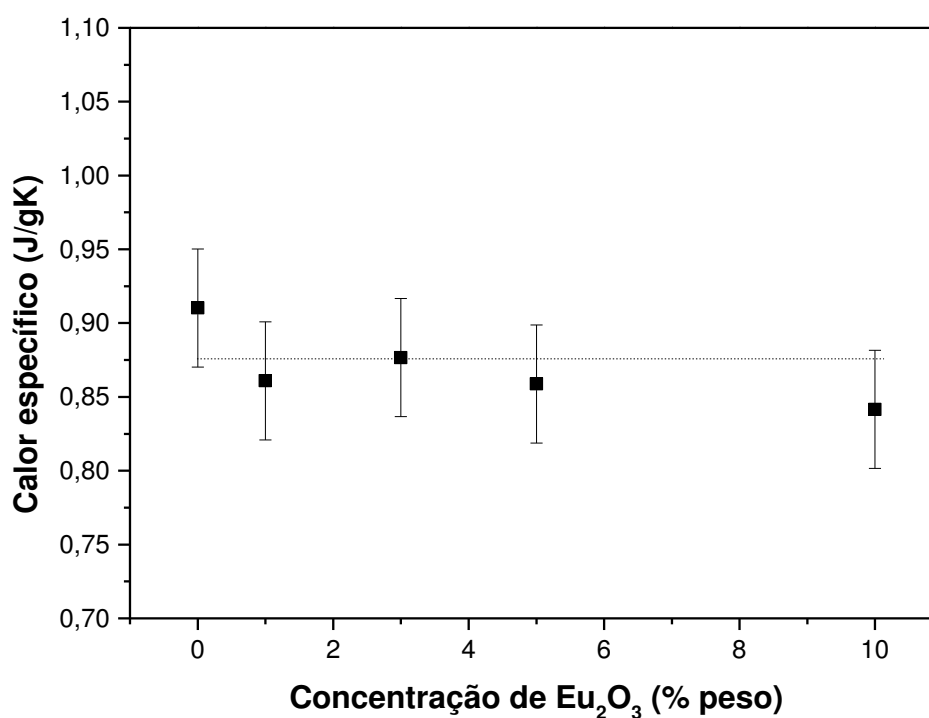
**Figura 25:** Temperatura de transição vítrea em vidros CaBAI em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Em diversos estudos anteriores, constatou-se que a adição de óxidos alcalinos ou alcalino terrosos, em concentrações específicas, provocam modificação na rede dos vidros boratos[109,118]. As modificações no valor de  $T_g$  e  $T_x$  sugerem uma mudança de conectividade da rede. Vale lembrar que estas duas temperaturas indicam que o vidro encontra-se em estágios diferentes, como descrito no item 3.2.2.1. Na transição vítrea, a viscosidade não é suficientemente baixa para que haja deslocamento de moléculas no vidro, sendo caracterizada apenas como um estágio em que as ligações interatômicas se tornam mais fracas. O aumento na  $T_g$  indica que, nesta temperatura, os efeitos provocados pelo aumento das unidades  $\text{BO}_4$  predominam quando comparados com os efeitos provocados pelo aumento das unidades  $\text{BO}_3$  e pelo aumento de NBOs. Assim como ocorre com a  $T_g$ , o valor da  $T_x$  também está relacionado com a conectividade da rede, no entanto observou-se comportamentos opostos para  $T_g$  e  $T_x$ . Na temperatura de início de cristalização, os vidros devem encontrar-se em uma viscosidade que possibilite a mobilidade, ainda que muito reduzida, de algumas estruturas para iniciar os processos de nucleação e crescimento inerentes da cristalização. Uma possível explicação para a redução na  $T_x$ , é que, próximo a esta temperatura os efeitos provocados pelo aumento das unidades menos conectadas e com maior mobilidade ( $\text{BO}_3$  e NBO) predominam diante do efeito provocado pelo aumento das unidades mais conectadas, favorecendo a nucleação das estruturas e possibilitando o início da cristalização.

Os comportamentos de Tg e Tx associados mostram uma redução na estabilidade térmica (Tg - Tx) de aproximadamente 21%, de 194°C para 153°C. Essas modificações sugerem uma modificação na conectividade da rede, já que o grau de conectividade da rede do vidro afeta diretamente a tendência de desvitrificação de um sistema vítreo [119]. Diminuição da conectividade aumenta a possibilidade de desvitrificação. Porém, mesmo com a redução na estabilidade térmica, o vidro estudado ainda apresenta-se mais estável termicamente que vários grupos de vidros boratos estudados[120,121].

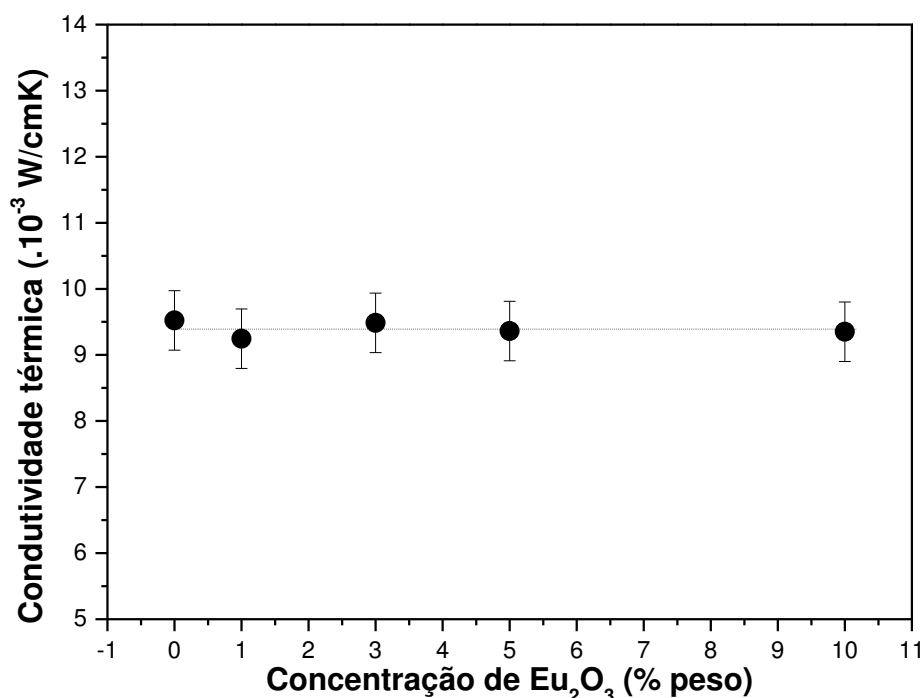
## 4.2.2 Calor específico

A Figura 26 apresenta os dados de calor específico para o vidro base e para as amostras dopadas. Cada valor apresentado é uma média de 18 medidas, as quais foram realizadas em 3 etapas diferentes, a fim de reduzir o erro. O valor do calor específico para as amostras de vidro CaBAI, mostrados na Tabela 5, apresentaram ligeiras diferenças entre si, porém dentro do erro das medidas, apresentando uma variação de  $\sim 0,91 (\pm 0,04)$  J/gK para o vidro base até  $\sim 0,84 (\pm 0,04)$  J/gK para o vidro dopado com 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



**Figura 26:** Calor específico em vidros CaBAI em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Por meio dos dados de densidade e calor específico pode-se estimar a condutividade térmica do vidro, conforme descrito no item 3.2.2.2. Os dados calculados estão apresentados na Tabela 5 e representados graficamente na Figura 27. Observa-se que a condutividade térmica dos vidros apresenta um comportamento semelhante ao do calor específico. Comparando a amostra Eu10 com a base foi observado que os valores permanecem constantes, dentro da margem de erro.



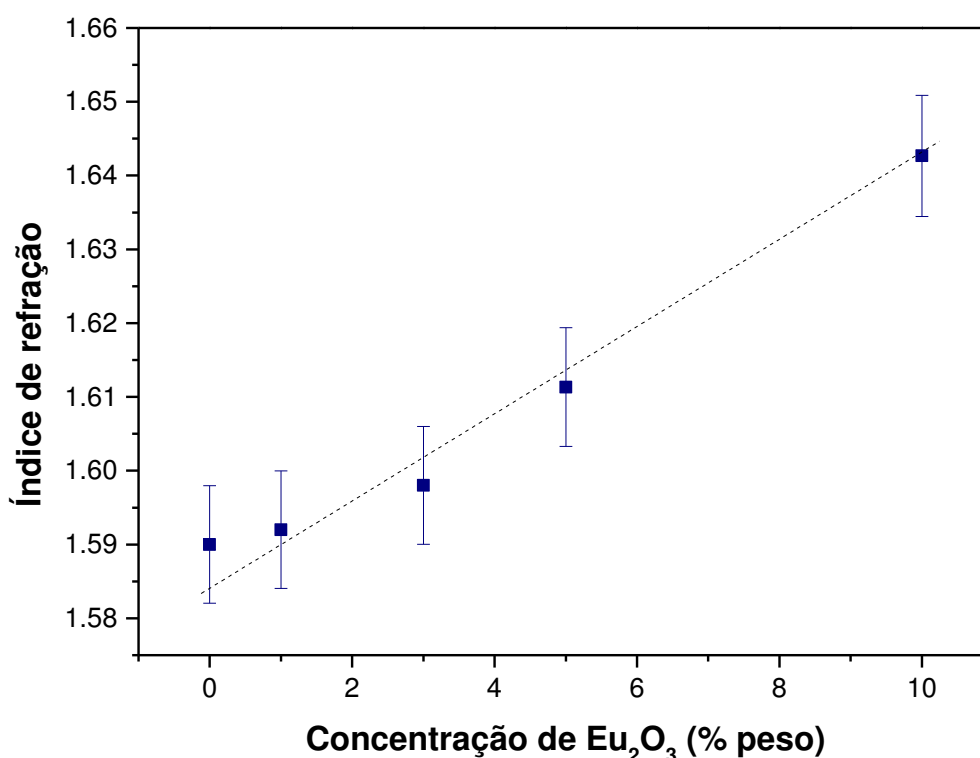
**Figura 27:** Condutividade térmica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Analisando os resultados de densidade, Raman, FT-IR e DTA, que indicam modificações nas estruturas básicas do vidro, esperava-se também alterações no calor específico e na condutividade térmica. No entanto, o calor específico e a condutividade térmica, que são fortemente dependentes da conectividade da rede, não apresentaram alterações significativas devido à dopagem até 10% de Eu, dentro da margem do erro. Uma possível explicação está na competição entre o aumento das estruturas com unidades  $\text{BO}_4$ , que possuem menor capacidade vibracional e maior conectividade, e o aumento das estruturas com unidades  $\text{BO}_3$  e NBO, que possuem maior facilidade de vibração e menor conectividade, como discutido nos resultados de Raman e FT-IR. Embora tais mudanças indiquem alterações estruturais causadas pela adição do dopante, esta competição pode ser a principal responsável pelas pequenas variações observadas no calor específico e condutividade térmica para as amostras analisadas neste trabalho.

## 4.3 Caracterização óptica e espectroscópica

### 4.3.1 Índice de refração

Na Figura 28, são apresentados os valores do índice de refração relativos aos vidros CaBAI base e dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , em até 10% de peso. As medidas foram realizadas como descrito na seção 3.2.3.1. Os valores apresentados, são uma média de seis medidas da mesma amostra em posições diferentes.



**Figura 28:** Índice de refração para comprimento de onda de 632,8nm em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Os dados de índice de refração apresentam um aumento linear, dentro da margem de erro. A diferença entre o índice de refração da base e da amostra dopada com 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é de aproximadamente 3,1% em relação à base, percentual próximo daquele apresentado para a densidade, que foi de 3,7%. O valor do índice de refração medido para o vidro base foi de 1,59 e de 1,64 para amostra dopada com 10% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os demais valores estão mostrados na Tabela 6.

**Tabela 6** - Índice de refração e polarizabilidade eletrônica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Código	Índice de refração	Polarizabilidade eletrônica ( $10^{-24} \text{cm}^3$ )
Base	1,59	3,48
Eu1	1,59	3,50
Eu3	1,60	3,58
Eu5	1,61	3,70
Eu10	1,64	4,00
*Yag	1,82	
*Cristal de Quartzo	1,55	
*Sílica fundida	1,46	
*Vidros BK7	1,51	

\*[117]

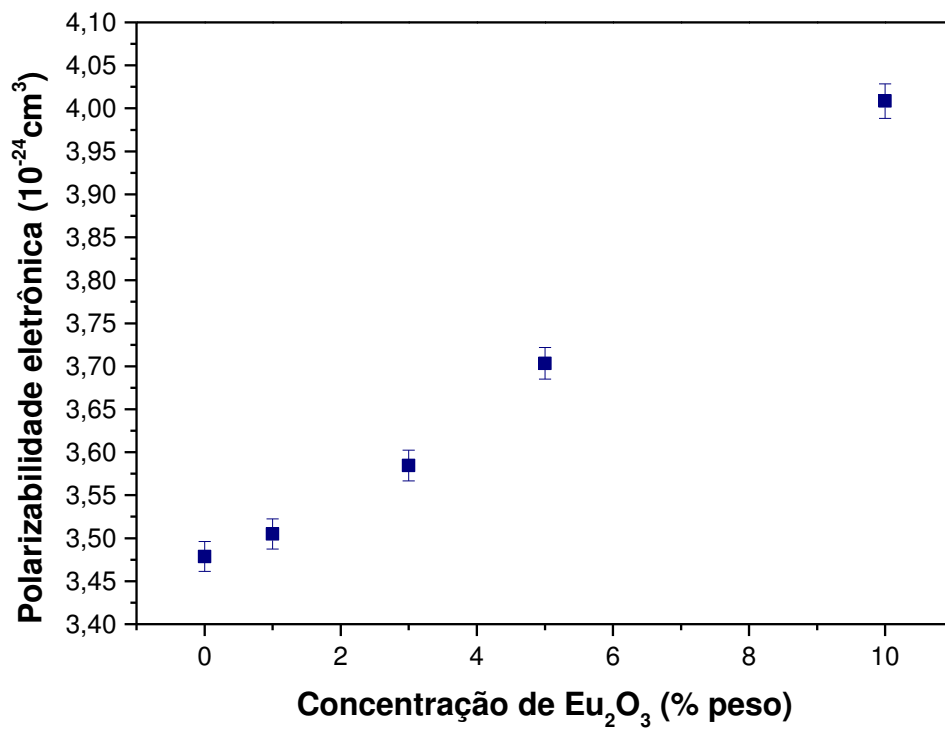
Como discutido na seção 3.2.3.1, o índice de refração está relacionado com fatores tais como a densidade do material e a polarizabilidade dos elétrons presentes nas amostras.

A polarizabilidade foi calculada utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz

$$\left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left( \frac{M}{\rho} \right) = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V = \frac{4\pi\gamma N}{3} = A \quad (22)$$

na qual  $n$  é o índice de refração medido para o vidro,  $M$  é o peso molecular,  $\rho$  é a densidade do vidro,  $V$  é o volume molar do vidro,  $N$  é o número de Avogadro,  $\gamma$  é a polarizabilidade eletrônica e  $A$  é a refração molar média para substâncias isotrópicas tais como vidros, cristais cúbicos e líquidos [95]. Os valores da polarizabilidade para as diversas amostras estão apresentados na Tabela 6.

O aumento no índice de refração está em concordância com outros dados experimentais, tais como densidade, Raman e FT-IR, que indicam um aumento no número de oxigênios não ligados (NBO). A densidade também aumenta com a concentração de dopantes, consequentemente observamos um aumento no valor da polarizabilidade eletrônica do vidro conforme mostra a Figura 29.

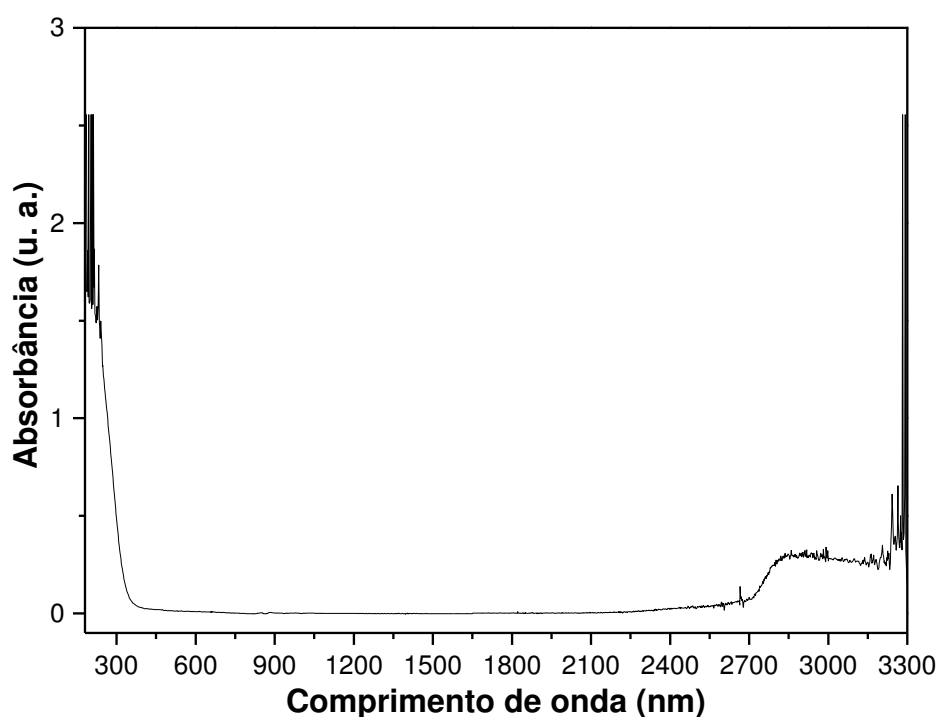


**Figura 29:** Polarizabilidade eletrônica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para vidros CaBAI.

Dependendo do índice de refração do vidro, pode-se destiná-lo a diversas aplicações. Os valores de índice de refração encontrados para o vidro em estudo neste trabalho são comparáveis aos dos vidros fosfatos comerciais, utilizados como guias de ondas [122], diversos vidros emissores de laser [116] e sílica vítrea[123].

### 4.3.2. Absorção óptica

A Figura 30 mostra a absorbância para o vidro CaBAI base desde 180nm até 3300nm. Os dados evidenciam uma excelente janela de transparência, que vai de aproximadamente 370nm até 2400nm. A banda de absorção para comprimentos de onda superiores a 2700nm é atribuído ao modo de estiramento de grupo -OH que é uma impureza derivada da água, resultado da fabricação do vidro em atmosfera de ar[6]. Este resultado indica que a base, é apropriada para dopagens com elementos terras raras, que trabalham com absorção e luminescência do infravermelho ao ultravioleta.



**Figura 30:** Coeficiente de absorção para o vidro CaBAI base.

Por meio do coeficiente de absorção é possível calcular a relação entre a intensidade da luz incidente e a intensidade da luz absorvida pelo vidro, como mostra a lei de *Lambert-Beer* apresentada no item 3.2.3.2. A habilidade de absorver a energia que atravessa o sistema tem influência direta no desempenho dos materiais que constituem dispositivos emissores de laser [124].

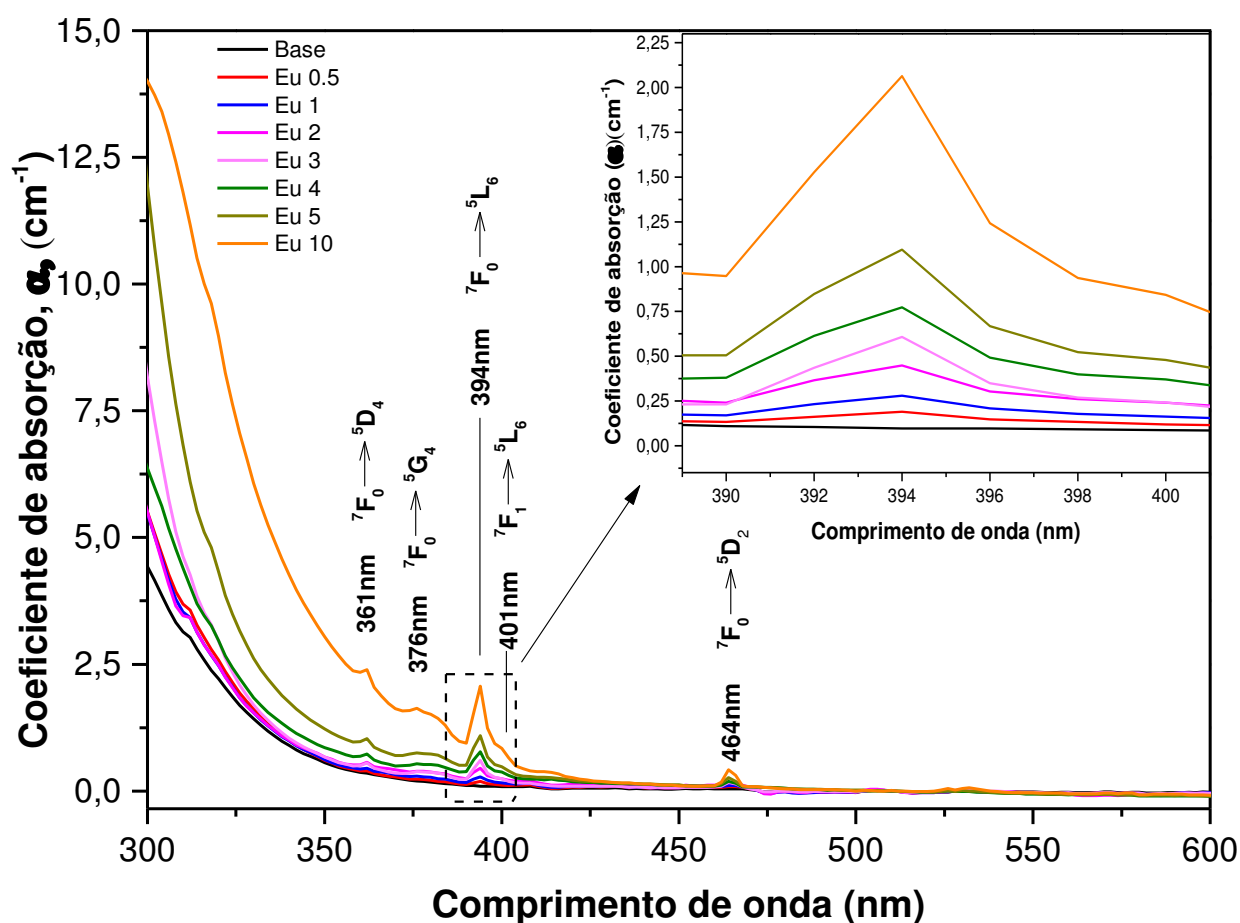
A Figura 31 apresenta os dados do coeficiente de absorção para as amostras dopadas com óxido de európio. Em detalhe, no *inset*, a absorção em torno de 394nm. Pela análise do gráfico, pode-se observar absorções características do európio, que podem ser atribuídas a diversas transições, conforme apresentado na Tabela 7.



**Tabela 7** - Bandas de absorção relacionadas na literatura e suas respectivas transições para vidros CaBAI dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [33,54,69,125,126].

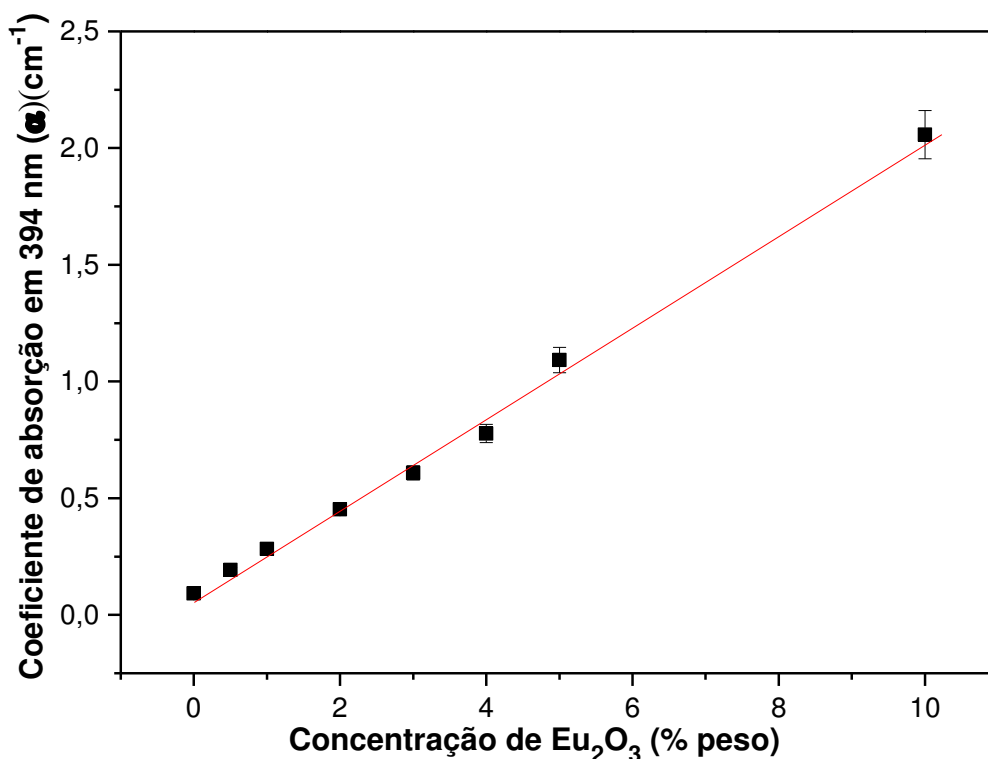
TRANSIÇÃO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	362
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_4$	366
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$	376
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	382
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	393
${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$	401
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	413
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	464

Dentre as absorções observadas, destacam-se cinco regiões de picos locais: 361nm, 376nm, 394nm, 401nm e 464nm. Para todas as regiões, percebe-se uma acentuação no coeficiente de absorção com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



**Figura 31:** Coeficiente de absorção para vidros CaBAI dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

A Figura 31, mostra ainda um pico de absorção de grande intensidade se comparado com outros picos locais, centrado em 394 nm. A Figura 32 mostra um aumento praticamente linear no coeficiente de absorção para este comprimento de onda, em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , e tem um comportamento praticamente linear. Este comportamento é um bom indicativo de que íons de európio foram incorporado à matriz vítrea, na mesma proporção em que foi acrescentado o óxido de európio, para concentrações de até 10% em peso[68].

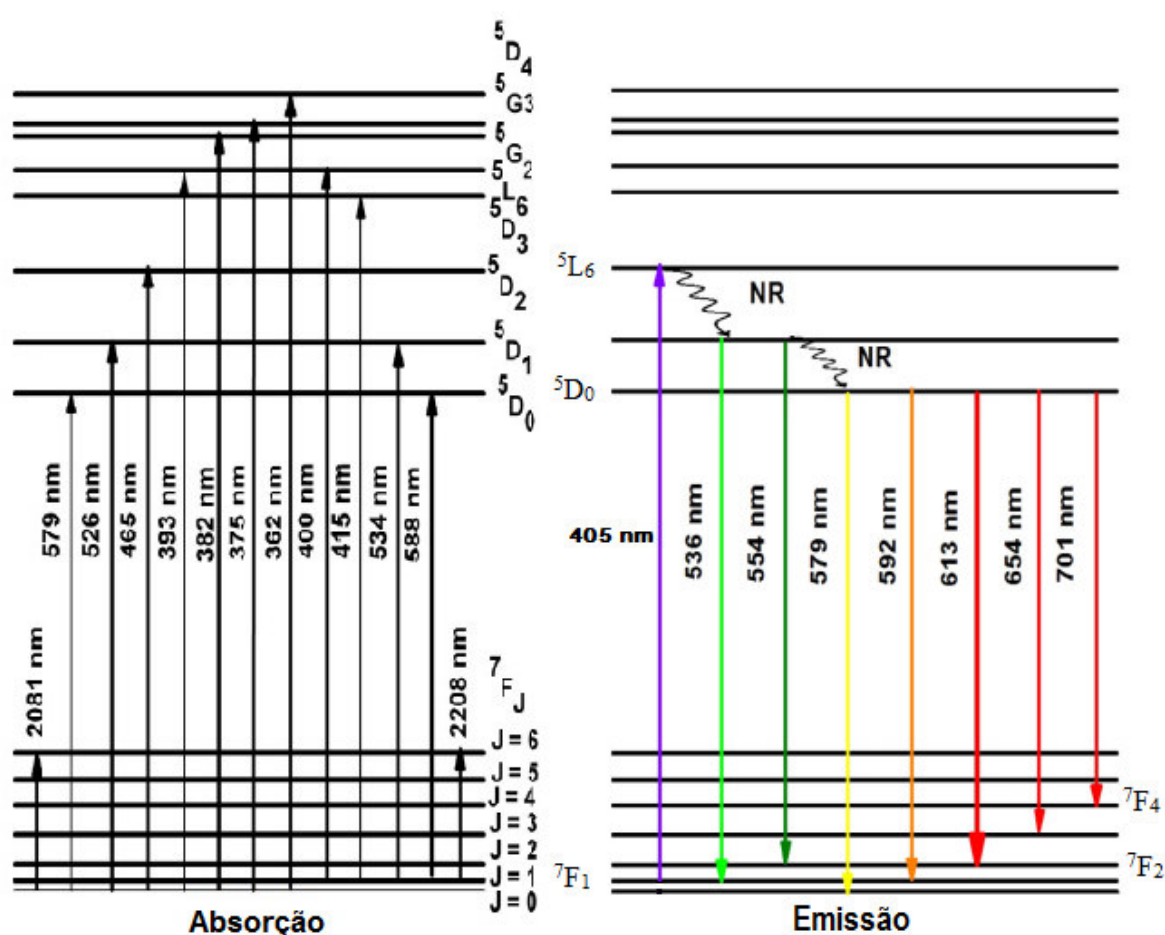


**Figura 32:** Coeficiente de absorção em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  para a transição  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ .

O espectro de absorção é de fundamental importância para identificar comprimentos de onda capazes de promover a excitação dos elétrons do nível fundamental para diversos níveis ou microestados excitados. Tais dados são de grande importância para estudos de luminescência do vidro.

### 4.3.3 Luminescência

Na Figura 33, apresenta-se o diagrama de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ . Este diagrama, mostra uma grande diferença entre os níveis  $^5\text{D}_0$  e  $^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,2,3,4,5,6$ ), quando compara-se com as distâncias entre os níveis que se encontram acima de  $^5\text{D}_0$  e com as distâncias entre os níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,2,3,4,5,6$ ). Essa particularidade faz com que as excitações em um nível acima de  $^5\text{D}_0$ , decaiam de forma não radiativa até  $^5\text{D}_0$ . Para excitações em  $^7\text{F}_6$  ou inferiores, também ocorre decaimento de forma não radiativa até  $^7\text{F}_0$ . Assim, os processos radiativos, desejáveis para aplicações em laser ficam limitados à transição do nível  $^5\text{D}_0$  para um dos níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J=0,1,2,3,4,5,6$ ).



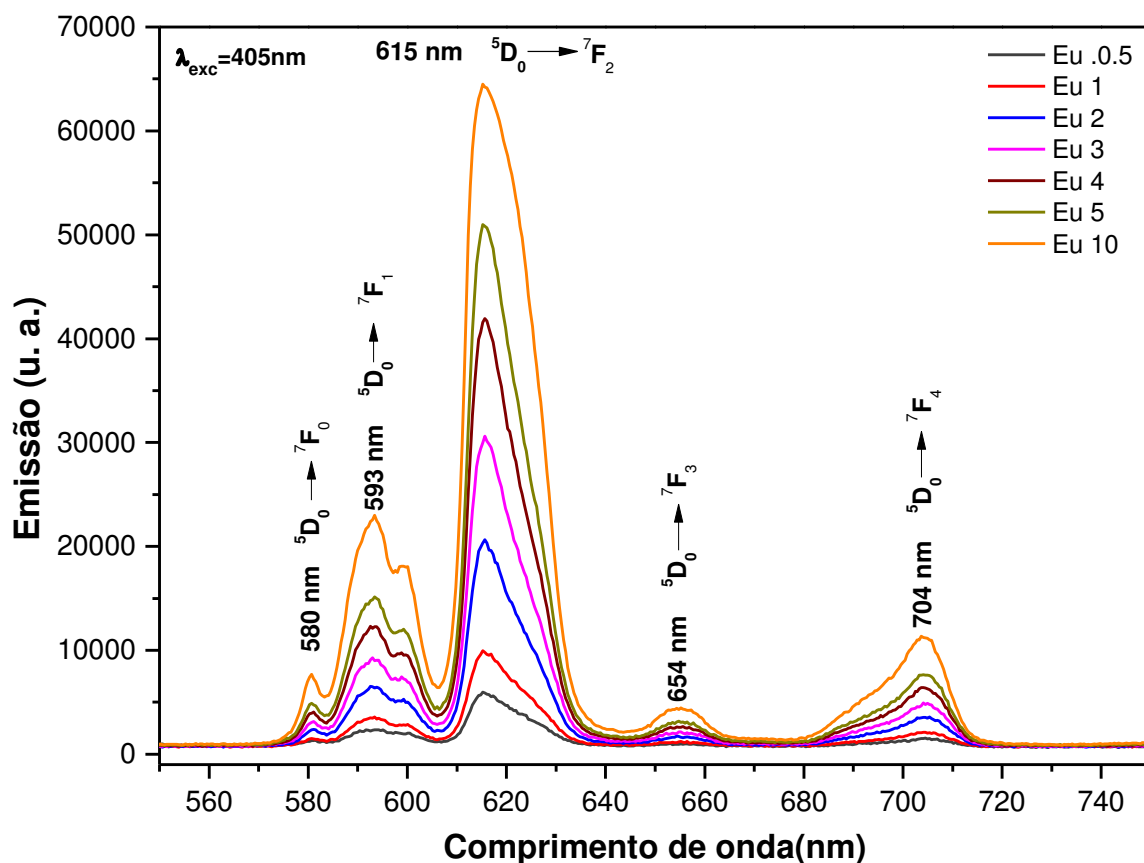
**Figura 33:** Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  adaptado [127].

Como discutido na seção 2.7 deste trabalho, devido ao efeito de blindagem dos elétrons  $4f^6$  pelos elétrons das camadas  $5s$  e  $5p$ , mais externas, do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , bandas de emissão aparecem na faixa entre  $550\text{nm}$  e  $750\text{nm}$ . A ausência de emissões a partir dos níveis  $^5\text{D}_{1,2,3}$ , ocorre devido à energias de fônons, ou seja, quando os elétrons do íon  $\text{Eu}^{3+}$  são excitados para qualquer nível acima do nível  $^5\text{D}_0$ , ocorre um decaimento por fônons até este nível, e a partir daí, ocorre

decaimento radiativo, com emissão de luz para os níveis  ${}^7F_{1, 2, 3, 4, 5}$ . As transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4}$  (~614nm e ~700nm) são transições do tipo dipolo elétrico (DE) e geralmente aparecem de forma mais intensa que as demais transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,3,5}$ , que são atribuídas a dipolos magnéticos (DM). Segundo diversos autores [21,33,65,69,125,128–130], as transições de dipolo elétrico têm intensidades sensíveis ao campo local em torno dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , e por este motivo são chamadas de transições hipersensíveis. Este comportamento não se repete para as demais transições. Em geral, a razão entre as intensidades das transições de dipolo-elétrico e dipolo-magnético, é usada para investigar o caráter covalente das ligações química entre ânions e os íons de terras raras presentes na rede[131]. Este critério também é utilizado para identificar a modificação na simetria local em torno dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  quando se faz modificações na composição da amostra[69,125].

A emissão na região em torno de ~592nm é praticamente independente da matriz vítrea[34], enquanto que a emissão na região em torno de ~614nm é fortemente dependente da matriz hospedeira por se tratar de uma transição hipersensível. Quando o  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado em uma região de baixa simetria local, a emissão no vermelho é predominante, quando está localizado em um ambiente de alta simetria local, a emissão no laranja é mais intensa do que o emissão no vermelho [132].

Os espectros de luminescência são apresentados na Figura 34. Observa-se que a amostra apresenta bandas de emissão em uma região do espectro que varia de aproximadamente 570nm até aproximadamente 720nm.



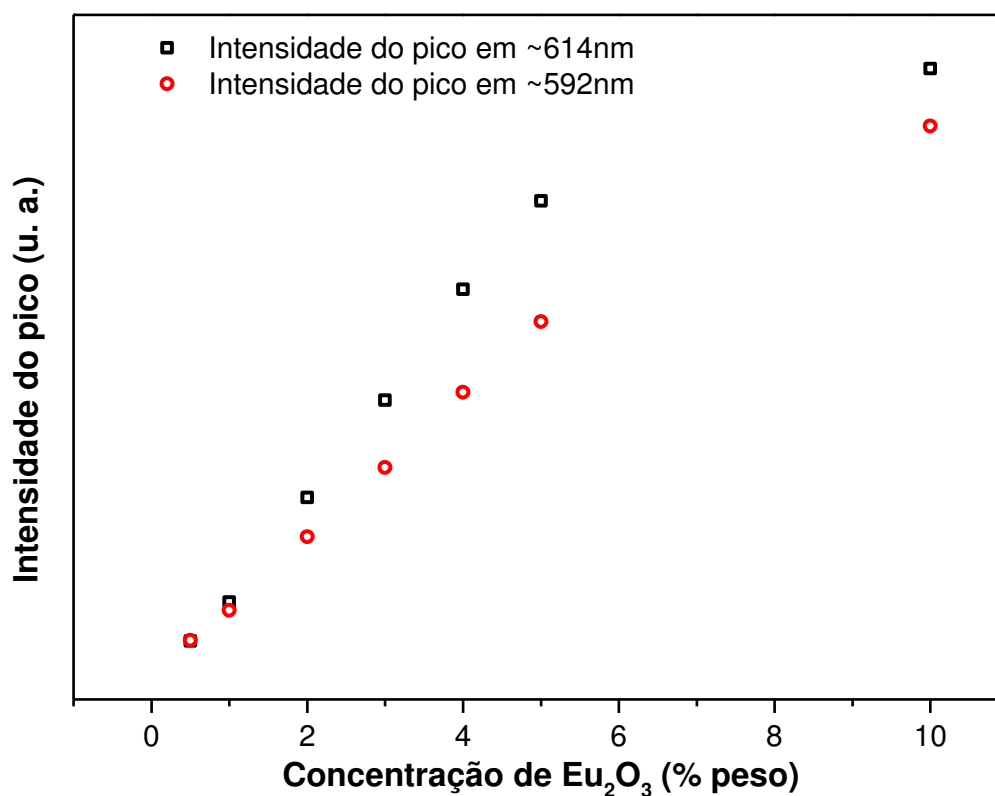
**Figura 34:** Espectro de luminescência para vidros CaBaI dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  até 10% em peso.

Por meio da Figura 34 observa-se emissão com picos centrados em 580nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ), 593nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ), 615nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ), 654nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) e 704nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ). Segundo Kesavulu [127], tais emissões são características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e podem ser associadas à cores do espectro visível. Na Tabela 8, são apresentadas as transições associadas a cada comprimento de onda de emissão e sua respectiva cor, de acordo com dados encontrados na literatura.

**Tabela 8** - Transições e seus respectivos comprimentos de onda de emissão atribuídos ao íon  $\text{Eu}^{3+}$  segundo literatura [21,69,125,127,129,133–135]

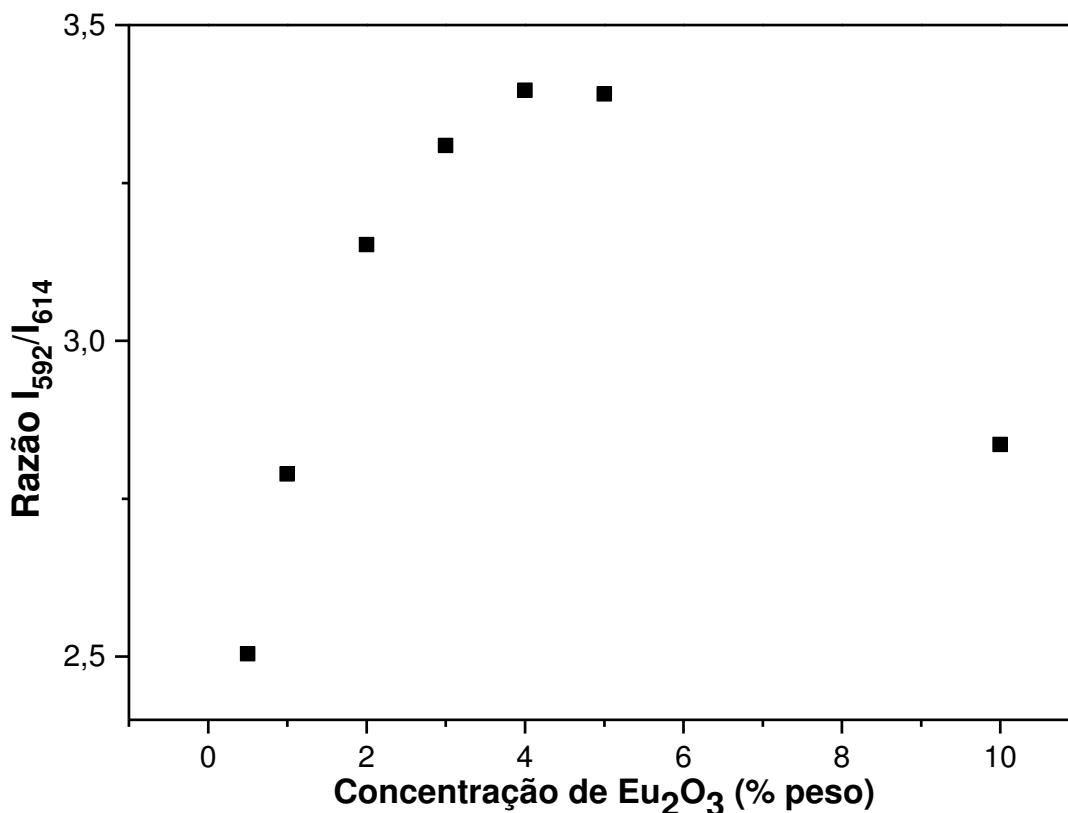
Transição	Comprimento de onda de emissão (nm)	Cor correspondente
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	~ 579	Amarelo
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	~ 592	Laranja
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	~ 614	Vermelho
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	~ 653	Vermelho escuro
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	~ 700	Vermelho escuro
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$	~ 745	
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$	~ 809	

As emissões em todos estes comprimentos de onda aumentam com a concentração de európio. A Figura 35, mostra como varia a intensidade de emissão normalizada para os picos de ~592nm e ~614nm, em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Observa-se um aumento praticamente linear na intensidade para ambos os comprimentos de onda até a amostra Eu5, sendo que a taxa de variação da intensidade correspondente a emissão em 614nm é maior que da emissão em 592nm, o que pode ser um indicativo de que até esta concentração houve uma redução na simetria em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Já a inclinação da reta que une os pontos correspondentes as amostras Eu5 e Eu10 apresenta-se maior para a emissão correspondente a 592nm, o que pode ser um indicativo de que para concentrações superiores a 5% de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  começa a ser observada uma tendência de redução na assimetria local em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . O aumento nas intensidades de ambos os picos com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  até as concentrações usadas neste trabalho indica que não houve *quenching* de emissão, mesmo para concentração de 10% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Esta é uma característica comum em vidros dopados com európio e é atribuída a baixíssima perda de energia por fônons devido à grande distância entre o último nível fundamental ( ${}^7\text{F}_6$ ) e o primeiro nível excitado ( ${}^5\text{D}_0$ ), que é de aproximadamente  $12.500\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 35:** Intensidade do pico de emissão para os comprimentos de onda 592nm e 614nm normalizados, em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

A razão  $I_{592}/I_{614}$ , também conhecida como razão R, representa a relação entre as intensidades de emissão nos comprimentos de onda 592nm e 614nm está representada na Figura 36. Por meio de R, pode-se investigar alterações na simetria local em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  bem como o caráter covalente da ligação Eu-O[30,136,137].

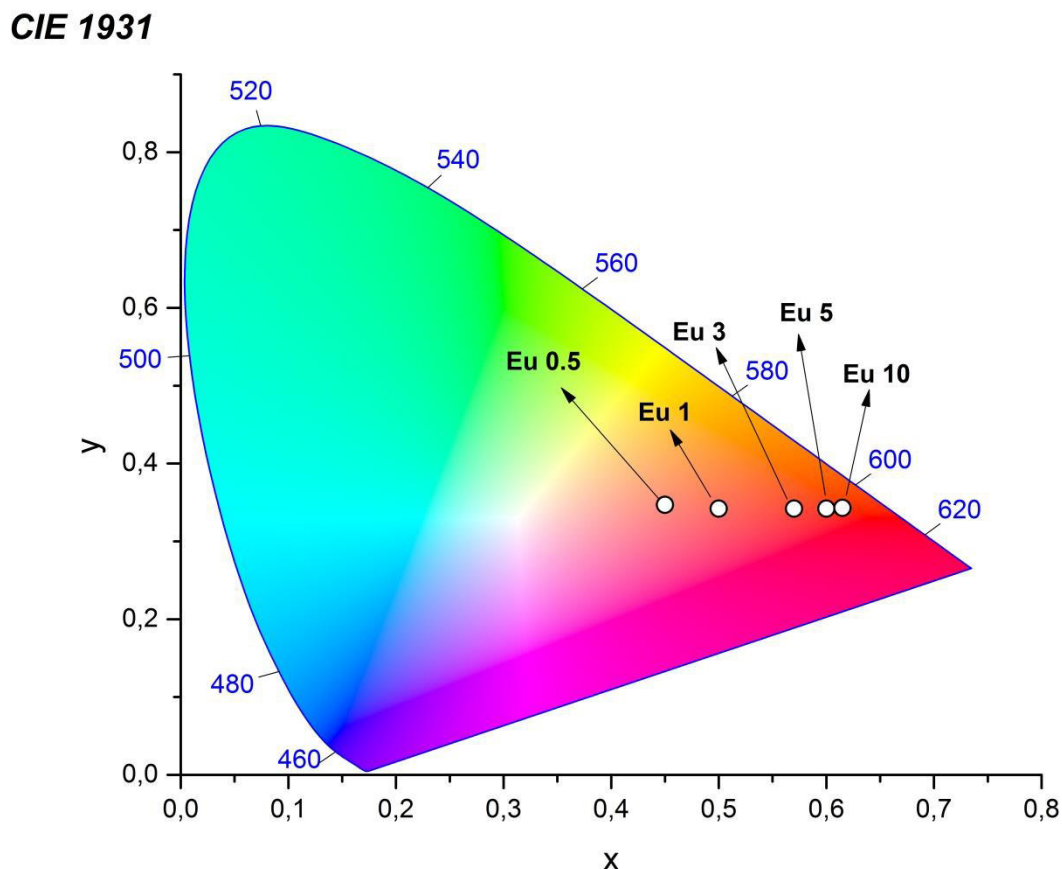


**Figura 36:** Razão entre as intensidades das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  correspondentes a 614nm e 592nm.

A Figura 36 mostra que o valor de R atinge um máximo com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em aproximadamente 4% em peso (amostra Eu4). O aumento no valor de R indica uma redução na simetria local em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ , bem como um aumento no caráter covalente das ligações Eu-O. Este aumento pode ter ocorrido devido ao aumento de unidades  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e NBO simultaneamente, assim sendo, quanto maior a diversidade de estruturas, maior a assimetria local. Para concentrações superiores a 4% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , ocorre uma redução gradativa no valor de R, este comportamento indica uma redução no caráter covalente das ligações Eu-O e um aumento na simetria local.

Como há um aumento na intensidade de luminescência da amostra em todos os comprimentos investigados, para se verificar a modificação na coloração com o aumento da

concentração procedeu-se conforme foi discutido no item 3.2.3.3 por meio do diagrama de cromaticidade CIE 1931. Na Figura 37 apresenta-se o diagrama de cromaticidade para os vidros CaBAl dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , bem como a localização da região de cromaticidade referente as amostras Eu0.5, Eu1, Eu3, Eu5 e Eu10.



**Figura 37:** Identificação das coordenadas de emissão no diagrama de cromaticidade CIE 1931 para vidros CaBAl dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

A localização  $(x, y)$  das coordenadas no diagrama indica claramente um deslocamento da região alaranjada para a região do vermelho com o aumento da concentração de európio. Observa-se, entretanto, que o deslocamento para a região do vermelho é mais acentuado para amostras com teor de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  de até 5%. Os pontos mostrados na Figura 37 mostram que este deslocamento não ocorre de forma proporcional a concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os pontos correspondentes às amostras Eu0.5, Eu1, Eu3 e Eu5 apresentam-se mais distantes uns dos outros que os pontos correspondentes às amostras Eu5 e Eu10.

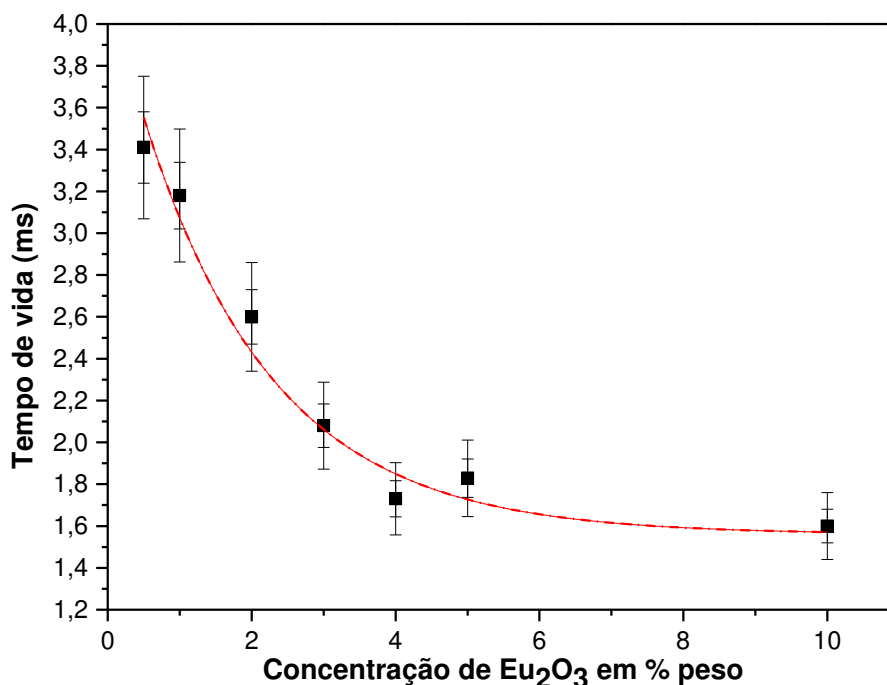
O deslocamento dos pontos no diagrama de cromaticidade para a região do vermelho indica uma predominância da coloração vermelha, e sugere um aumento maior para as bandas de



~614nm e ~704nm que para a banda de ~592nm, sugere ainda que este aumento é reduzido com o aumento na concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Em maior ou menor quantidade, o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  desloca a cromaticidade das amostras para a região do vermelho.

#### 4.3.4 Tempo de vida

O tempo de vida para as amostras dopadas com európio é apresentado na Figura 38. As medidas foram realizadas excitando a amostra com laser de diodo de 405nm, e o tempo de vida observado para a emissão de 614nm.



**Figura 38:** Tempo de vida em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

O tempo de vida das amostras sofre uma redução com o aumento da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Para a amostra Eu0.5 observa-se um tempo de vida de  $3,41\text{ms} \pm 0,17$  e para a amostra Eu10 tem-se  $1,60\text{ms} \pm 0,08$ . Estes valores são comparados na Tabela 9 com tempos de vida do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em outros vidros e materiais e se mostram superiores a tempos de vida encontrados para alguns nanocristais[138], vidros fluoroboratos alcalinos[33], vidros teluretos[139], borossilicato [140], aproximadamente iguais para oxyapatita [132] e outros vidros boratos, e ligeiramente inferiores aos tempos de vida, para mesma concentração molar de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , encontrados para vidros fluorofosfatos[125].

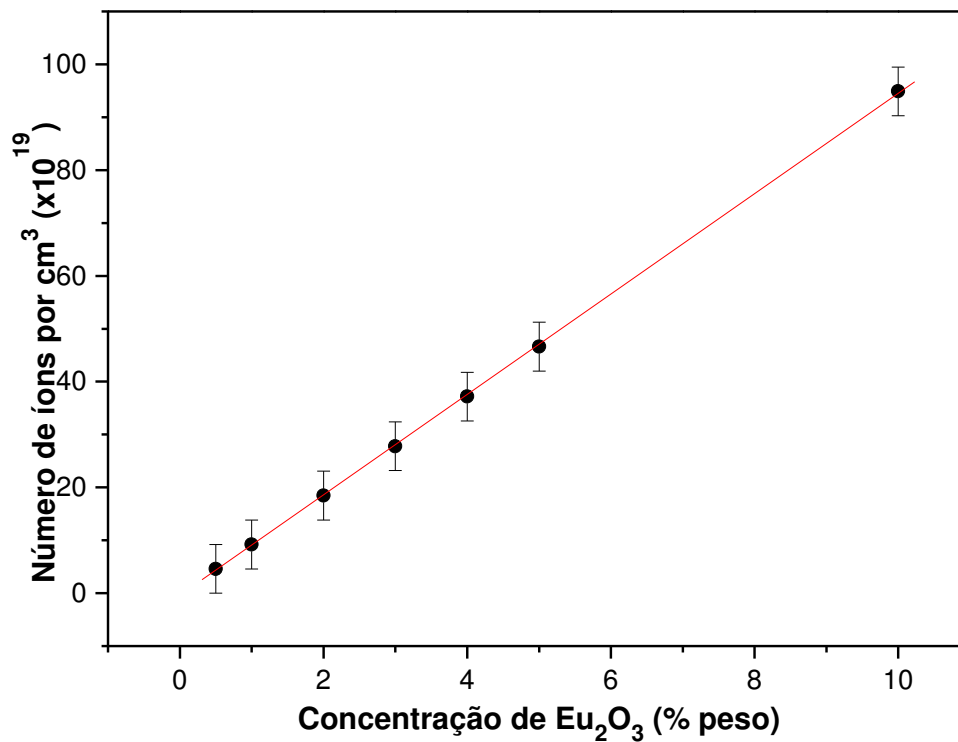
**Tabela 9** - Tempo de vida, concentração do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e distância interiônica  $\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

<b>Código</b>	<b>Tempo de vida (ms)</b>	<b>Erro <math>\pm 5\%</math></b>	<b>Concentração do íon <math>\text{Eu}^{3+}</math> (<math>10^{20}</math> íons/<math>\text{cm}^3</math>)</b>	<b>Distância interiônica <math>\text{Eu}^{3+} - \text{Eu}^{3+}</math> (<math>10^{-9}\text{m}</math>)</b>
<b>Eu0.5</b>	3,41	0,17	0,46	2,79
<b>Eu1</b>	3,18	0,16	0,92	2,22
<b>Eu2</b>	2,60	0,13	1,85	1,76
<b>Eu3</b>	2,08	0,10	2,78	1,53
<b>Eu4</b>	1,73	0,08	3,72	1,39
<b>Eu5</b>	1,82	0,09	4,66	1,29
<b>Eu10</b>	1,60	0,08	9,49	1,02
<b>*Nanocristais(Eu0.1)</b>	1,33			
<b>**Fluoroborato BLNE</b>	1,76			
<b>***Oxyapatita</b>	2,04			
<b>****Fluorofosfato (2% em mol)</b>	2,49			

\*[138] \*\*[33] \*\*\*[132] \*\*\*\*[125]

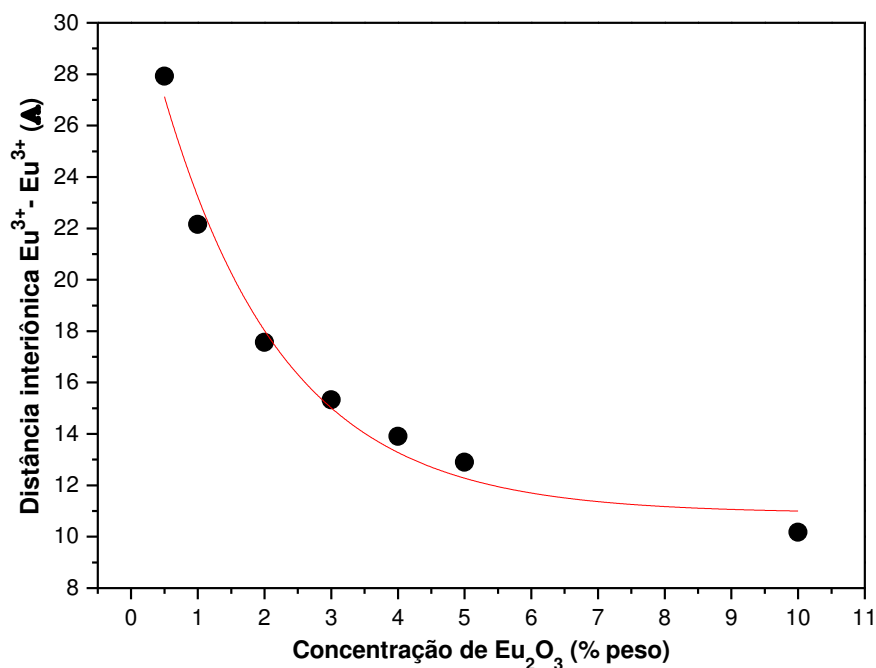
Comparando os dados de tempo de vida com os dados de luminescência, observa-se que a redução no tempo de vida ocorre de forma simultânea ao aumento na intensidade de luminescência. Tais características podem ser observadas devido ao *quenching* da concentração causado pela interação entre os íons de európio. A interação entre os íons pode ocorrer de diversas formas, tais como dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo [141], tal como ocorre com outros terras raras, como por exemplo o Érbio [1,127,142,143]. A distância entre os íons presentes na rede tem relação direta com este comportamento.

A concentração iônica, por meio do número de íons por centímetro cúbico ( $N$ ) foi calculada de acordo com a referência [144]. Os dados estão apresentados na Tabela 9. Na Figura 39, apresenta-se a quantidade de íons por centímetros cúbicos para os vidros dopados. Percebe-se um aumento praticamente linear com o aumento na concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



**Figura 39:** Número de íons  $\text{Eu}^{3+}$  por  $\text{cm}^3$  no vidro CaBAI dopado com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Este aumento no número de íons por centímetro cúbico, sugere que a distância íon-íon também sofre uma alteração, o que pode ter influência direta sobre o tempo de vida do material [132]. A distância interiônica foi então determinada de acordo com as referências [132,144,145]. Os valores calculados são apresentados na Tabela 9 e na Figura 40 apresenta-se a distância calculada entre os íons  $\text{Eu}^{3+}$  em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .



**Figura 40:** Distância interiônica em função da concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

Os dados apresentados mostram que o aumento na concentração de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  provoca um aumento na concentração de íons presentes no material, reduzindo assim a distância interiônica. Com uma maior proximidade entre os íons, os processos de interação íon-íon, tais como dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, ocorrem com uma maior frequência, o que provoca um aumento na luminescência e simultânea redução no tempo de vida. Os valores medidos para o tempo de vida e calculados para a distância interiônica apresentam comportamentos similares, ambos sofrem um decrescimento exponencial com o aumento na concentração de dopantes. Esse comportamento reforça a hipótese de que a redução no tempo de vida ocorre devido à redução da distância interiônica. Uma outra possibilidade é que, para concentrações mais elevadas de  $\text{Eu}^{3+}$ , se tenha uma transferência de energia por ressonância de rede, que atua como um canal adicional para os centros não-radiativos de energia tal como ocorre em alguns outros vidros[132,146].

## Cap.5- Conclusões

---

Foram realizados estudos em vidros CaBAI dopados com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , os quais foram preparados por fusão em atmosfera ambiente. Os vidros foram caracterizados em termos de suas propriedades térmicas, estruturais, ópticas e espectroscópicas. Os resultados foram discutidos em função do teor de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . As amostras constituem um material amorfo, comprovado por difração de Raios-X, e o vidro obtido apresentou boa qualidade ótica, sem a presença de cristalitos e estrias, temperatura de transição vítrea relativamente elevada e boa estabilidade térmica quando comparados com outros vidros boratos. Tais propriedades fazem deste vidro uma boa opção para utilização em diversas áreas da fotônica.

O aumento da densidade e no volume molar indicam que a inclusão de európio provoca uma modificação nas unidades estruturais presentes no vidro. Medidas de Raman e FT-IR comprovam que a adição de dopante provoca um aumento em diversas unidades estruturais tais como  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e NBO, evidenciando que a estrutura do vidro sofreu modificação. Os dados de DTA apresentam um aumento na temperatura de transição vítrea, o que também indica um aumento na conectividade do vidro. A temperatura de início de cristalização e a estabilidade térmica apresentam reduções consideráveis com a inclusão de dopantes, o que é de se esperar tendo em vista que foram acrescentados até 10% de peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Os valores de calor específico e condutividade térmica se mantiveram constantes, dentro da margem de erro.

Com a inclusão de európio, observou-se um aumento no índice de refração, e na polarizabilidade eletrônica, fatores relacionados com o aumento do número de NBO's. Os dados de absorção apresentam bandas características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e foi verificado que o coeficiente de absorção aumenta linearmente com a concentração de dopante. A luminescência produzida pelo vidro é característica do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a intensidade de luminescência aumentou praticamente de forma linear com a inclusão de dopante na rede vítrea até a concentração de 10% em peso de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , indicando que não houve *quenching* na luminescência. Foi ainda observado uma redução no tempo de vida das amostras com o aumento na concentração de dopante, tal fato foi associado a redução na distancia entre os íons de  $\text{Eu}^{3+}$ , facilitando assim a transferência de energia e reduzindo o tempo de vida de luminescência para o comprimento de onda de 614nm. No diagrama CIE verifica-se que a cromaticidade das amostras apresenta uma coloração cada vez mais próxima do vermelho e mais distante do laranja, o que também indica que a simetria local em torno dos íons de  $\text{Eu}^{3+}$  sofreu uma redução, o que pode ser atribuído ao aumento simultâneo

nas estruturas  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e NBO, deixando assim a vizinhança dos íons mais diversificada e conseqüentemente menos simétrica.

Os resultados apresentados trazem importantes informações sobre como o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  modifica a estrutura do vidro CaBAL e servirá de base para futuras pesquisas que tenham como objetivo fazer a dopagem do vidro com európio para estudos na área de fotônica e em diversas aplicações.

## Cap.6- Perspectivas

---

A produção dos vidros CaBAI dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  abre um leque de possibilidades para produção de dispositivos com aplicações em fotônica, além de sua importância na pesquisa básica. As perspectivas de trabalhos futuros incluem:

1. Verificar emissão laser das amostras preparadas, com o objetivo de avaliar as propriedades das amostras em operação;
2. Continuar o trabalho de codopagem dos vidros CaBAI com disprósio-európio, o qual já tem apresentado resultados promissores para emissão de luz branca.
3. Estudar a influência de outros terras raras na estrutura destes vidros



# Referências bibliográficas

---

- [1] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminossilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [2] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminossilicato de cálcio dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ . Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [3] J.A. Sampaio, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , Universidade de São Paulo, 2001.
- [4] G. Pal Singh, D.P. Singh, Modification in structural and optical properties of  $\text{CeO}_2$  doped  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  glasses, *Journal of Molecular Structure*. 1012 (2012) 137–140.
- [5] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceramics*. 2012 (2012) 1–17.
- [6] F. Xu, R. Serna, M. Jiménez de Castro, J.M. Fernández Navarro, Z. Xiao, Broadband infrared emission of erbium–thulium-codoped calcium boroaluminato glasses, *Applied Physics B*. 99 (2010) 263–270.
- [7] J. Cai, R. Li, C. Zhao, S. Tie, X. Wan, J. Shen, White light emission and energy transfer in  $\text{Dy}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  co-doped aluminoborate glass, *Optical Materials*. 34 (2012) 1112–1115.
- [8] X. Zhisong, Y. Lu, Z. Fang, Z. Feng, H. Anping, Visible Luminescence of  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in Calcium-Aluminoborate Glasses, *Journal of the Korean Physical Society*. 55 (2009)
- [9] A. Khanna, A. Saini, B. Chen, F. González, C. Pesquera, Structural study of bismuth borosilicate, aluminoborate and aluminoborosilicate glasses by  $^{11}\text{B}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy and thermal analysis, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 373-374 (2013) 34–41.
- [10] V.P. Klyuev, B.Z. Pevzner, Thermal Expansion and Glass Transitions Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses, *Glass Physics and Chemistry*. 29 (2003) 127.
- [11] X. Wan, Y. Lin, S. Tie, J. Shen, Luminescence and energy transfer in  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RE}_2\text{O}_3$  glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 357 (2011) 3424–3429.
- [12] M.A.Š. Roda, Z.B. Olejniczak, Multinuclear MAS NMR study of structural changes in  $\text{LaF}_3$  doped borosilicate glasses for optoelectronics, *Optica Applicata*. XXXVIII (2008).
- [13] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing  $\text{Eu}^{3+}$  ions, *Physica B: Condensed Matter*. 416 (2013) 88–100.

- [14] G. Tang, J. Zhu, Y. Zhu, C. Bai, The study on properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped fluorogallate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*. 453 (2008) 487–492.
- [15] H.E. Donya, H.M. El-samman, A. El-adawy, A. Hussein, A.R. El-sersy, Optical Studies of Oxyfluoroborate Glasses, in: *Tenth Radiation Physics & Protection Conference*, 2010: pp. 27–30.
- [16] J.H. Rohling, *Preparação e caracterização do vidro aluminosilicato de cálcio dopado com terras raras para emissão laser no infravermelho próximo e médio*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [17] M. Sandrini, *Síntese e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7 e 30%*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [18] A.M. Farias, *Estudo das propriedades luminescentes dos íons  $\text{Eu}^{2+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  incorporados em vidros aluminosilicatos de cálcio*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2013.
- [19] J.A. Sampaio, M.C. Filadelpho, A.A. Andrade, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, et al., Study on the observation of  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses., *Journal of Physics. Condensed Matter : An Institute of Physics Journal*. 22 (2010) 055601.
- [20] J.A. Sampaio, M.C. Filadelpho, J.H. Rohling, A.N. Medina, M.L. Baesso, Study of valence state of europium in low silica calcium aluminosilicate glasses, Campinas, 2008.
- [21] A. Herrmann, S. Fibikar, D. Ehrt, Time-resolved fluorescence measurements on  $\text{Eu}^{3+}$ - and  $\text{Eu}^{2+}$ -doped glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355 (2009) 2093–2101.
- [22] G. Lin, F. Luo, H. Pan, Q. Chen, D. Chen, J. Qiu, et al., Three primary colors emitting from  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  co-doped oxygen-deficient glasses, *Journal of Alloys and Compounds*. 509 (2011) 6462–6466.
- [23] C. Ming, F. Song, X. Ren, L. An, Highly efficient reddish orange emission in  $\text{Mn}^{2+} / \text{Eu}^{3+}$  co-doped phosphate glasses for greenhouse, *041906* (2013) 3–6.
- [24] Q. Yu, H. Zeng, Z. Liu, J. Ren, G. Chen, Z. Wang, et al., Novel  $\text{Sb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  Co-doped phosphate luminescent glasses with adjustable emission, *Journal of Alloys and Compounds*. 590 (2014) 92–95.
- [25] M. A. K. Elfayoumi, M. Farouk, M.G. Brik, M.M. Elokr, Spectroscopic studies of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped lithium borate glass, *Journal of Alloys and Compounds*. 492 (2010) 712–716.
- [26] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, *Journal of Molecular Structure*. 1020 (2012) 83–87.
- [27] E.D. Zanotto, *Vidros: arte, ciência e tecnologia de 4000 a.C. a 2000 d.C.*, *Engenharia de Materiais* 1. 1 (1989) 33–36.

- [28] O.L. Alves, I.F. Gimenez, I.O. Mazali, Vidros, Cadernos Temáticos de Química Nova Na Escola. (2001).
- [29] B.A. Bregadiolli, E.R. Souza, M. Nalin, F.A. Sigoli, J.M.A. Caiut, M.A.S. Alencar, et al., Preparação de vidros e vitrocerâmicas de óxidos de metais pesados contendo prata: propriedades ópticas, estruturais e eletroquímicas., Química Nova. 35 (2012) 755–761.
- [30] V. Venkatramu, P. Babu, C.K. Jayasankar, Fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and lead, Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 63 (2006) 276–281.
- [31] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C.K. Jayasankar, V. Lavín, Fluorescence line narrowing spectral studies of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lead borate glass, Journal of Non-Crystalline Solids. 351 (2005) 929–935.
- [32] V. Lavín, P. Babu, C.K. Jayasankar, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, On the local structure of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses, Journal of Chemical Physics. 115 (2001) 10935–10944.
- [33] K. Marimuthu, R.T. Karunakaran, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic investigations on  $\text{Eu}^{3+}$ -doped alkali fluoroborate glasses, Solid State Sciences. 11 (2009) 1297–1302.
- [34] P.S. Wong, M.H. Wan, R. Hussin, H.O. Lintang, S. Endud, Structural and luminescence studies of europium ions in lithium aluminium borophosphate glasses, Journal of Rare Earths. 32 (2014) 585–592.
- [35] W. Vogel, Glass Chemistry, Second, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
- [36] J.E. Shelby, Introduction to Glass Science and Technology, 2<sup>a</sup> ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005.
- [37] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Society. 196 (1932) 3841–3851.
- [38] L. de M.D. Multimídia, Diagrama volume-temperatura: diferença entre o sólido cristalino não-cristalino., Wwww.cienciadosmateriais.org. (2015) 1. www.cienciadosmateriais.org (acessado em 17 de Janeiro de 2015).
- [39] H. Search, C. Journals, A. Contact, M. Iopscience, I.P. Address, Effects of melt ageing on the density , elastic modulus and glass transition temperature of bismuth borate, Journal of Physics: Condensed Matter. 15 (2003) 6659–6670.
- [40] J.A. Sampaio, Investigação de vidros aluminato de cálcio dopados com íons de terra rara.Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1997.
- [41] A. Novatski, Vidro aluminossilicato de cálcio dopado com  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$  para geração de alta taxa de luminescência e de luz branca inteligente, Universidade Estadual de Maringá, 2009.

- [42] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  –  $\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 155108 (2008) 9.
- [43] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 18 (1975) 307–331.
- [44] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, *Journal of Alloys and Compounds*. 588 (2014) 394–398.
- [45] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium ( III ) in sodium-aluminoborosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 292 (2001).
- [46] D. Maniua, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on  $\text{B}_2\text{O}_3$ -CaO glasses, *Journal of Molecular Structure*. 651-653 (2003) 485–488.
- [47] B.N. Meera, A. k. Sood, N. Chandrabhas, J. Ramakrishna, Raman Study of lead borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 126 (1990) 224–230.
- [48] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 355 (2009) 348–354.
- [49] H. Doweidar, G. El-damrawi, M. Al-zaibani, Distribution of species in  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{CaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$  glasses as probed by FTIR, *Vibrational Spectroscopy*. 68 (2013) 91–95.
- [50] I. Wadowska, Glass transition effect of amorphous, *Thermochimica Acta*. 270 (1995) 457–464.
- [51] E.-S. Lim, B.-S. Kim, J.-H. Lee, J.-J. Kim, Characterization of the low temperature firing  $\text{BaO}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  glass: The effect of BaO content, *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (2007) 825–829.
- [52] D. Aboutaleb, B. Safi, A. Ayadi, A. Iratni, Effect of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and BaO Addition on the Thermal and Physical Properties of Ternary Glass System ( $\text{B}_2\text{O}_3$ -BaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), *Journal of Materials Science and Engineering B*. 3 (2013) 291–297.
- [53] Q. Jiao, X. Yu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu, Phenomenon of  $\text{Eu}^{3+}$  self-reduction induced by  $\text{B}_2\text{O}_3$  configuration structure in sodiumborate glasses, *Journal of Applied Physics*. 114 (2013) 043107.
- [54] N. Wada, K. Kojima, Glass composition dependence of  $\text{Eu}^{3+}$  ion red fluorescence, *Journal of Luminescence*. 126 (2007) 53–62.
- [55] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, *Vibrational Spectroscopy*. 62 (2012) 23–27.
- [56] G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsis, E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, A.J. Pappin, Lithium-sodium metaborate glasses : structural aspects and vitrification chemistry, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 167 (1994) 92–105.

- [57] T.G.V.M. Rao, A. Rupesh Kumar, K. Neeraja, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, Optical and structural investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{Nd}^{3+}$  co-doped magnesium lead borosilicate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*. 557 (2013) 209–217.
- [58] A. Winterstein-Beckmann, D. Möncke, D. Palles, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, Raman spectroscopic study of structural changes induced by micro-indentation in low alkali borosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 401 (2014) 110–114.
- [59] R.K. Brow, D.R. Tallant, G.L. Turner, Polyhedral Arrangements in Lanthanum Aluminoborate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 44 (1997) 1239–1244.
- [60] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 159 (1993) 1–21. doi:10.1016/0022-3093(93)91277-A.
- [61] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, *Vibrational Spectroscopy*. 62 (2012) 23–27.
- [62] K. S. KUMAR, Study of physical properties of certain borate glasses, Mahatma Gandhi University, 1993.
- [63] F. Funabiki, S. Matsuishi, H. Hosono, Local structure around rare-earth ions in  $\text{B}_2\text{O}_3$  glass at high pressure., *Journal of Applied Physics*. 223508 (2013).
- [64] X. Wan, Q. Zhong, S. Tie, J. Shen, Synthesis and luminescence properties of  $\text{Tb}^{3+}$  activated  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass., *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*. 5 (2011) 538–544.
- [65] S. Balaji, P. Abdul Azeem, R.R. Reddy, Absorption and emission properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in Sodium fluoroborate glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 394 (2007) 62–68.
- [66] L.A.N. Security, Periodic Table of Elements Los Alamos National Laboratory, Europium. (2015) 1. <http://periodic.lanl.gov/63.shtml> (acessado em 15 de Janeiro de 2015).
- [67] D.F. Amaral, Uso da luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $\text{Yb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$  em nanocristais óxidos, Universidade Federal Fluminense, 2010.
- [68] R. Chakrabarti, M. Das, B. Karmakar, K. Annapurna, S. Buddhudu, Emission analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 1422–1426.
- [69] S.S. Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, T. Tröster, G. Wortmann, Optical absorption and photoluminescence studies of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped phosphate and fluorophosphate glasses, *Journal of Luminescence*. 126 (2007) 109–120.
- [70] H.M. Yang, J.X. Shi, M.L. Gong, A novel red emitting phosphor  $\text{Ca}_2\text{SnO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$ , *Journal of Solid State Chemistry*. 178 (2005) 917–920.
- [71] R.P. Rao, D.J. Devine, RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications, *Journal of Luminescence*. 87-89 (2000) 1260–1263.

- [72] W.F. Krupke, Optically-pumped -620 nm europium doped solid state laser., 20060153261, 2006.
- [73] D. Ramachari, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Phonon sideband spectrum and vibrational analysis of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped niobium oxyfluorosilicate glass, *Journal of Luminescence*. 143 (2013) 674–679.
- [74] Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Norma técnica E2.166, (2009) 9. <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/servicos/normas/pdf/E2166.pdf>.
- [75] D. Umamaheswari, B.C. Jamalaiah, T. Sasikala, I.G. Kim, L.R. Moorthy, Photoluminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped SFB glasses for efficient visible lasers, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 358 (2012) 782–787.
- [76] I. Arul Rayappan, K. Selvaraju, K. Marimuthu, Structural and luminescence investigations on  $\text{Sm}^{3+}$  doped sodium fluoroborate glasses containing alkali/alkaline earth metal oxides, *Physica B: Condensed Matter*. 406 (2011) 548–555.
- [77] A. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *J. Phys. B*. 22 (1972).
- [78] M. Affatigato, *Advances in Glass and Optical Materials II.*, 6th ed., American Ceramics Society, 2005.
- [79] E.-S. Lim, B.-S. Kim, J.-H. Lee, J.-J. Kim, Effect of BaO content on the sintering and physical properties of  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 (2006) 821–826.
- [80] A. a. S. Lopes, R.S. Soares, M.M.A. Lima, R.C.C. Monteiro, Glass transition and crystallization kinetics of a barium borosilicate glass by a non-isothermal method, *Journal of Applied Physics*. 115 (2014) 043516.
- [81] Y. Matsuda, Y. Fukawa, C. Matsui, Y. Ike, M. Kodama, S. Kojima, Calorimetric study of the glass transition dynamics in lithium borate glasses over a wide composition range by modulated DSC, *Fluid Phase Equilibria*. 256 (2007) 127–131.
- [82] W.A. Phillips, Tunneling states in amorphous solids, *Journal of Low Temperature Physics*. 7 (1972) 351–360.
- [83] C. Talón, M. Ramos, S. Vieira, Low-temperature specific heat of amorphous, orientational glass, and crystal phases of ethanol, *Physical Review B*. 66 (2002) 1–4.
- [84] C.N. Santos, D. Mohr, W.F. Silva, a. S.S. de Camargo, H. Eckert, M.S. Li, et al., Luminescent and thermo-optical properties of  $\text{Nd}^{3+}$ -doped yttrium aluminoborate laser glasses, *Journal of Applied Physics*. 106 (2009) 023512.
- [85] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd, Madrid, 2005.
- [86] I. Fanderlik, *Optical properties of glass*, 5ed ed., Elsevier, Amsterdam, 1983.

- [87] C.Z. Tan, J. Arndt, The mean polarizability and density of glasses, *Physica B*. 229 (1997) 217–224.
- [88] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, et al., Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 (2006) 3613–3617.
- [89] K.P. Rushton, S.A. Coulson, A.W.N. Newton, J.M. Curran, The effect of annealing on the variation of glass refractive index, *Forensic Science International*. 209 (2011) 102–107.
- [90] Y.B. Saddeek, K.A. Aly, A. Dahshan, I.M. El Kashef, Optical properties of the Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> glasses, *Journal of Alloys and Compounds*. 494 (2010) 210–213.
- [91] S.L.S. Rao, G. Ramadevudu, A. Hameed, Optical properties of alkaline earth borate glasses, 4 (2012) 25–35.
- [92] A. Ivankov, J. Seekamp, W. Bauhofer, Optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped zinc borate glasses, *Journal of Luminescence*. 121 (2006) 123–131.
- [93] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [94] A.M. Farias, Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [95] L. Prod'Homme, A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses., *Physics and Chemistry of Glasses*. 1 (1960) 119–122.
- [96] M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros., *Química Nova*. 21 (1998) 332–336.
- [97] E.F. Schubert, *Light-Emitting Diodes*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [98] D.L. MacAdam, Specification of small chromaticity differences, *Journal of the Optical Society of America*. 33 (1943) 18.
- [99] R.P. Souto, Segmentação de imagem multiespectral utilizando-se o atributo matiz, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2003.
- [100] E.R. Souza, F.A. Sigoli, Princípios fundamentais de modelos de transferência de energia inter e intramolecular., *Química Nova*. 35 (2012) 1841–1847.
- [101] Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang, Q. Su, S. Lu, Luminescent Properties of Divalent Samarium-Doped Strontium Hexaborate, (1999) 605–611.
- [102] Y.B. Saddeek, L.A. El Latif, Effect of TeO<sub>2</sub> on the elastic moduli of sodium borate glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 348 (2004) 475–484.

- [103] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 406 (2011) 1242–1247.
- [104] P. Damas, J. Coelho, G. Hungerford, N.S. Hussain, Structural studies of lithium boro tellurite glasses doped with praseodymium and samarium oxides, *Materials Research Bulletin*. 47 (2012) 3489–3494.
- [105] V. Rajendran, N. Palanivelu, B.K. Chaudhuri, K. Goswami, Characterisation of semiconducting  $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  glasses through ultrasonic measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 320 (2003) 195–209.
- [106] D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on  $B_2O_3$ - $CaO$  glasses, *Journal of Molecular Structure*. 651-653 (2003) 485–488.
- [107] F.L. Galeener, Planar rings in glasses, *Solid State Communications*. 44 (1982) 1037–1040.
- [108] E.O. Serqueira, N.O. Dantas, V. Anjos, M.J.V. Bell, Raman Spectroscopy of  $SiO_2$ - $Na_2O$ - $Al_2O_3$ - $B_2O_3$  glass doped with  $Nd^{3+}$  and CdS nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*. 582 (2014) 730–733.
- [109] Y.D. Yiannopoulos, G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, Structure and properties of alkaline earth borate glasses, *Phys. Chem. Glasses*. 42 (2001).
- [110] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing  $Eu^{3+}$  ions, *Physica B: Condensed Matter*. 416 (2013) 88–100.
- [111] C.N. Santos, D.D. Meneses, P. Echegut, D.R. Neuville, a C. Hernandez, a Ibanez, Structural, dielectric, and optical properties of yttrium calcium borate glasses, *Applied Physics Letters*. 94 (2009) 3.
- [112] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikost, Vibrational Spectra of Magnesium-Sodium-Borate Glasses. 2. Raman and Mid-Infrared Investigation of the Network Structure, (1987) 1073–1079.
- [113] G. Pal Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh, Investigation of structural, physical and optical properties of  $CeO_2$ - $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$  glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 407 (2012) 4168–4172.
- [114] T.G.V.M. Rao, a. Rupesh Kumar, K. Neeraja, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, Optical and structural investigation of  $Eu^{3+}$  ions in  $Nd^{3+}$  co-doped magnesium lead borosilicate glasses, *Journal of Alloys and Compounds*. 557 (2013) 209–217.
- [115] L. Balachander, G. Ramadevudu, R. Sayanna, Y.C. Venudhar, IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, *Science Asia*. 39 (2013) 278–283.
- [116] [www.kigre.com](http://www.kigre.com), Catálogo Kigre INC, Kigre. (n.d.).



- [117] VLOC Catalog - VLOC - PDF Catalogue | Technical Documentation | Brochure, (n.d.). <http://pdf.directindustry.com/pdf/vloc/vloc-catalog/37314-184831.html> (acessado em 19 de maio de 2015).
- [118] H. Doweidar, Consideration of the boron oxide anomaly, *Journal of Materials Science*. 25 (1990) 253–258.
- [119] M.K. Mahapatra, K. Lu, R.J. Bodnar, Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass, *Applied Physics A*. 95 (2008) 493–500.
- [120] W. Xiang, X. Liang, Investigation of spectroscopic properties and thermal stability of  $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -co-doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 403 (2008) 3271–3275.
- [121] A.A. Soliman, I. Kashif, Copper oxide content dependence of crystallization behavior, glass forming ability, glass stability and fragility of lithium borate glasses, *Physica B: Condensed Matter*. 405 (2010) 247–253.
- [122] [www.kigre.com](http://www.kigre.com), Catálogo Kigre, MM-2 High Gain Short Length. (2014) 13. <http://kigre.com/files/mm2data.pdf> (acessado em 14 de Janeiro de 2015)
- [123] A. Steimacher, M.J. Barboza, A.M. Farias, O. a. Sakai, J.H. Rohling, A.C. Bento, et al., Preparation of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ -doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 354 (2008) 4749–4754.
- [124] W. Koechner, *Solid-State Laser Engineering*, 6th ed., Springer, 2006.
- [125] R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, Characterization of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped fluorophosphate glasses for red emission, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 353 (2007) 1397–1401.
- [126] P.A. Azeem, M. Kalidasan, K. Rama Gopal, R.R. Reddy, Spectral analysis of  $\text{Eu}^{3+}:\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MF}_2$  (M=Zn, Ca, Pb) glasses, *Journal of Alloys and Compounds*. 474 (2009) 536–540.
- [127] C.R. Kesavulu, K.K. Kumar, N. Vijaya, K.S. Lim, C.K. Jayasankar, Thermal, vibrational and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped lead fluorophosphate glasses for red laser applications., *Materials Chemistry and Physics*. 141 (2013) 903–911.
- [128] A.S. SOUZA, Contribuição ao estudo de campo cristalino e transições 4f-4f em listemas contendo lantanídeos., UFSE, 2012.
- [129] A. Ruivo, V.S.F. Muralha, H. Águas, A.P. de Matos, C.A.T. Laia, Time-resolved luminescence studies of  $\text{Eu}^{3+}$  in soda-lime silicate glasses, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 134 (2014) 29–38.
- [130] R. de A. Pinto, Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com nanopartículas metálicas., USP, 2009.

- [131] S. A. Saleem, B.C. Jamalaiah, A. M. Babu, K. Pavani, L.R. Moorthy, A study on fluorescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in alkali lead tellurofluoroborate glasses, *Journal of Rare Earths*. 28 (2010) 189–193.
- [132] G. Seeta Rama Raju, H.C. Jung, J.Y. Park, B.K. Moon, R. Balakrishnaiah, J.H. Jeong, et al., The influence of sintering temperature on the photoluminescence properties of oxyapatite  $\text{Eu}^{3+}:\text{Ca}_2\text{Gd}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$  nanophosphors, *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 146 (2010) 395–402.
- [133] S. Jiang, X. Wei, Z. Chen, Y. Chen, M. Yin, Analysis of the luminescent spectra of  $\text{Eu}^{3+}$  in glasses, *Journal of Luminescence*. 143 (2013) 5–9.
- [134] H. Wen, C.-K. Duan, G. Jia, P. a. Tanner, M.G. Brik, Glass composition and excitation wavelength dependence of the luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  doped lead borate glass, *Journal of Applied Physics*. 110 (2011) 033536.
- [135] S.S. Rojas, J.E. De Souza, K. Yukimitu, a. C. Hernandez, Structural, thermal and optical properties of CaBO and CaLiBO glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$ , *Journal of Non-Crystalline Solids*. 398-399 (2014) 57–61.
- [136] H. Inoue, K. Soga, A. Makishima, Structure and optical properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped fluoroaluminate and fluorophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 222 (1997) 212–220.
- [137] G.R. Dillip, S.J. Dhoble, L. Manoj, C. Madhukar Reddy, B. Deva Prasad Raju, A potential red emitting  $\text{K}_4\text{Ca}(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{3+}$  phosphor for white light emitting diodes, *Journal of Luminescence*. 132 (2012) 3072–3076.
- [138] O. Meza, E.G. Villabona-Leal, L.A. Diaz-Torres, H. Desirena, J.L. Rodríguez-López, P. Elías, Luminescence Concentration Quenching Mechanism in  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , *The Journal of Physical Chemistry. A*. 118 (2014) 1390–1396.
- [139] A. Kumar, D.K. Rai, S.B. Rai, Optical studies of  $\text{Eu}^{3+}$  ions doped in tellurite glass, *Spectrochimica Acta - Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 58 (2002) 2115–2125.
- [140] L. Ren, X. Lei, X. Du, L. Jin, W. Chen, Y. Feng, Effect of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  concentration on luminescent properties of Ce/Tb/Eu co-doped calcium borosilicate glass for white LED, *Journal of Luminescence*. 142 (2013) 150–154.
- [141] U.R. Rodr, Energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  ions in calcium diborate glasses, *Journal of Physics. Condensed Matter*. 11 (1999) 8739–8747.
- [142] R. Ferreira de Moraes, E.O. Serqueira, N.O. Dantas, Effects of OH radicals and the silicon network on the lifetime of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped sodium silicate glasses, *Optical Materials Express*. 3 (2013) 853.
- [143] J. A. Sampaio, T. Catunda, S. Gama, M.L. Baesso, Thermo-optical properties of OH-free erbium-doped low silica calcium aluminosilicate glasses measured by thermal lens technique, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 284 (2001) 210–216.

- [144] R.R. Reddy, Y.N. Ahal, K. Gopa, T.V.R. Rao, Absorption and emission spectral studies of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$  doped alkali fluoroborate glasses, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 40 (2002) 577–587.
- [145] V. Aruna, N.S. Hussain, S. Buddhudu, Spectra of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Dy}^{3+}$ :  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{SO}_4$  glasses, *Materials Research Bulletin*. 33 (1998) 149–159.
- [146] S.W. Park, H. Kyoung Yang, J. Won Chung, Y. Chen, B. Kee Moon, B. Chun Choi, et al., Photoluminescent properties of  $\text{LaVO}_4\text{:Eu}^{3+}$  by structural transformation, *Physica B: Condensed Matter*. 405 (2010) 4040–4044.