



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA
Agência de Inovação, Empreendedorismo, Pesquisa, Pós-Graduação e
Internacionalização
Centro de Ciências de Imperatriz – CCIM
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



GLAUCO HEBERT ALMEIDA DE MELO

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO $ZnO-P_2O_5-B_2O_3$ E SUA APLICAÇÃO NA
ATENUAÇÃO DE RADIAÇÕES DE ALTA ENERGIA E FOTÔNICA**

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Coorientadora: Prof. Dra. Franciana Pedrochi

Imperatriz – MA,

2023.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
Fundação instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA
Agência de Inovação, Empreendedorismo, Pesquisa, Pós-Graduação e
Internacionalização
Centro de Ciências de Imperatriz – CCIM
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM

II



GLAUCO HEBERT ALMEIDA DE MELO

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO $ZnO-P_2O_5-B_2O_3$ E SUA APLICAÇÃO NA
ATENUAÇÃO DE RADIAÇÕES DE ALTA ENERGIA E FOTÔNICA**

Tese apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Coorientadora: Prof. Dra. Franciana Pedrochi

IMPERATRIZ – MA

AGOSTO DE 2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Melo, Glauco Hebert Almeida de.

ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO ZnO-P2O5-B2O3 E SUA APLICAÇÃO
NA ATENUAÇÃO DE RADIAÇÕES DE ALTA ENERGIA E FOTÔNICA /
Glauco Hebert Almeida de Melo. - 2023.

169 p.

Coorientador(a): Franciana Pedrochi.

Orientador(a): Alysson Steimacher.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência
dos Materiais/ccim, Universidade Federal do Maranhão,
Imperatriz-MA, 2023.

1. Atenuação de radiação. 2. Codopagem Tb³⁺/Eu³⁺. 3.
Zinco borofosfatos. I. Pedrochi, Franciana. II.
Steimacher, Alysson. III. Título.

Aos membros da Banca Examinadora da defesa da tese de doutorado do acadêmico **Glauco Hebert Almeida de Melo**, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais como requisito parcial de obtenção do título de Doutor.

Linha de Pesquisa: Síntese e caracterização de materiais vítreos e cerâmicos.

Imperatriz – MA, 31 de julho de 2023.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alysson Steimacher (Orientador)

PPGCM / UFMA

Prof. Dra. Franciana Pedrochi (Coorientadora)

PPGCM / UFMA

Prof. Dr. Marcio José Barboza

PPGCM / UFMA

Dr. Thiago Augusto Lodi

Instituto de Química de Araraquara - Unesp – Araraquara

Prof. Dr. Antonio Medina Neto

Dep. de Física da Universidade Estadual de Maringá - UEM

Dedico este trabalho a
Meus pais, Aldenora Almeida de Oliveira e
João de Oliveira Melo.

*“Quem come do fruto do conhecimento
é sempre expulso de algum paraíso”.*

Melanie Klein

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 Claudia Benigno, por compartilhar comigo todos os momentos, pelo seu incentivo, amizade e amor;

Aos meus filhos Arthur e Davi, pelos momentos de descontração e aconchego;

À João Bosco Coelho, José Gilson, Carlos Ociran, que foram inspiração e exemplo, professores muito além da sala de aula;

À Isaura Silva, pelo apoio, exemplo e incentivo;

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

Aos professores Adenilson e Luzeli pelo incentivo e por me fazer acreditar que seria capaz de fazer um bom trabalho;

Ao professor Pedro pelas aulas, valiosas palavras de incentivo e orientação;

Ao professor Gadelha, pelo incentivo, convívio e pelas excelentes e inesquecíveis aulas de Termodinâmica dos Materiais;

Ao professor Marcos Oliveira do departamento de Física da USP de São Carlos, pelas medidas de RMN e pelo conhecimento compartilhado e todas as contribuições;

Ao professor Danilo Manzani do departamento de Química da USP de São Carlos pelas medidas DSC e Raman, pelas sugestões e excelentes contribuições;

Aos amigos e colegas Jailton, Raychimam, Henrique por toda ajuda na realização das medidas, por sua amizade e companheirismo;

A Thiago Lodi, pelas colaborações, medidas, amizade, companheirismo e por ter viabilizado muitas caracterizações em momentos decisivos desse trabalho;

Ao grande amigo e parceiro Jhonatam pela colaboração, e presteza, por todas as vezes que estendeu sua mão amiga para me ajudar;

Aos amigos e colegas da primeira turma do doutorado do “interior” do Maranhão;

Aos amigos e colegas do LEOF, Otávio, Natacya, Nayane, Kalebe, Andréia, Diogo, Floriano, Ailda, Deckson, Gleysson, Ingrid, Sarah, Maxuel, Thais, Sacha, Helen entre muitos outros, pela parceria, pela colaboração, pela amizade e pelos momentos agradáveis durante todo este tempo e por sempre estarem dispostos a compartilhar uma xícara de café e um problema insolúvel;

Ao PPGCM, pelo excelente curso oferecido;

Ao IFMA pela liberação 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 grande ajuda, colaboração e parceria na realização desse trabalho, pelas várias sugestões, sempre muito sóbrias e esclarecedoras, pelas correções, pela paciência, amizade e pelas muitas risadas que sempre proporcionou a todo o grupo;

À professora e coorientadora Franciana Pedrochi, pela amizade, pelas correções sempre irretocáveis, orientação sempre muito bem fundamentada e pela constante ajuda em tantos momentos;

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

Em especial ao professor Alysson Steimacher, por me alfabetizar cientificamente, apresentar esse universo da pesquisa que para mim parecia tão distante, pela orientação holística, exemplo, dedicação, paciência, compreensão e principalmente pela relação de amizade e confiança construída durante este tempo;

A todos, muito obrigado!

RESUMO

O sistema vítreo zinco borofosfato é fabricado com matéria prima de custo relativamente baixo e baixas temperaturas de fusão quando comparados a vidros silicatos por exemplo. Neste trabalho foram produzidas amostras em diversas regiões do diagrama ternário do sistema $ZnO - P_2O_5 - B_2O_3$. Foi escolhida uma faixa de composição do diagrama para estudar os efeitos da substituição do P_2O_5 por ZnO . Foram avaliadas propriedades térmicas, estruturais e ópticas em função da concentração de zinco. Observou-se que a substituição de P_2O_5 por ZnO promove a despolimerização das estruturas do boro e fósforo presentes no vidro. Como consequência, observa-se variação em praticamente todas as suas propriedades. Foram calculados parâmetros de atenuação de radiação destas amostras e comparados com materiais comerciais e outros vidros à base de chumbo. Constatou-se que os vidros com maior teor de zinco apresentam melhores indicadores para uso na atenuação de radiação. Por meio da difração de raios-X comprovou-se que o vidro obtido é amorfo. Escolheu-se uma dessas amostras para estudar a dopagem com Tb_4O_7 e com Eu_2O_3 , bem como a codopagem Tb_4O_7/Eu_2O_3 . A luminescência das amostras foi investigada, em temperatura ambiente, sob excitação em 375 nm, 394 nm e 405 nm, e variando a temperatura até 480 K, sob excitação em 375 nm. As coordenadas no diagrama de cromaticidade foram calculadas e apresentadas no diagrama CIE 1931. O tempo de vida foi calculado para a emissão em 545 nm e os parâmetros de transferência de energia foram determinados. Nos estudos de luminescência constatou-se absorções e emissões características dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . No diagrama de cromaticidade foi possível perceber alterações significativas na coloração das amostras ao excitar amostras codopadas em diferentes comprimentos de onda, bem como ao variar o teor de Eu_2O_3 . Na simulação da composição com LEDs, na região do azul, observa-se a obtenção da luz branca sintonizável. A intensidade de emissão das amostras é reduzida com o aumento da temperatura para praticamente todos os comprimentos de onda. O tempo de vida radiativo apresenta uma redução com o aumento do teor de Eu_2O_3 e há um aumento na probabilidade de transferência de energia. Deste modo, o sistema vítreo estudado neste trabalho é uma excelente opção para uso em atenuação de radiação de alta energia bem como hospedeiro de terras-raras para aplicações em luminescência.

Palavras-chave: Zinco borofosfatos; Atenuação de radiação; Codopagem Tb^{3+}/Eu^{3+} .

ABSTRACT

The zinc borophosphate is a glass system prepared with relatively low-cost raw materials and low melting temperatures when compared to silicate glasses, for example. In this work samples were produced in different regions of the ternary diagram of the ZnO – P₂O₅ – B₂O₃ system. A composition range of the diagram was chosen to study the effects of replacing P₂O₅ by ZnO. Thermal, structural, and optical properties were evaluated as a function of zinc concentration. It was observed that the replacement of P₂O₅ by ZnO promotes the depolymerization of boron and phosphorus structures present in the glass. Consequently, changes were observed in almost all investigated properties. Attenuation parameters of these samples were calculated and compared with commercial materials and other lead-based glasses. It was found that glasses with a higher zinc content have better indicators for use in radiation attenuation. The x-ray diffractograms shows that the produced material is amorphous. One of these samples was chosen to study Tb₄O₇ and Eu₂O₃ doping as well as Tb₄O₇/Eu₂O₃ co-doping. The luminescence of the samples was investigated at room temperature under excitation at 375 nm, 394 nm and 405 nm and varying the temperature up to 480 K under excitation at 375 nm. The coordinates in the chromaticity diagram were calculated and presented in the CIE 1931 diagram. The lifetime was calculated for the emission at 545 nm and the energy transfer parameters were determined. In the luminescence studies, characteristic absorptions and emissions of Tb³⁺ and Eu³⁺ ions were observed. In the chromaticity diagram it was possible to observe significant changes in the color of the samples when exciting co-doped samples at different wavelengths as well with Eu₂O₃ content. In the simulation of the composition with LED in the blue region, the obtaining tunable white light was verified. The emission intensity of samples is reduced with increasing temperature for practically all wavelengths. The radiative lifetime shows a reduction with the Eu₂O₃ content and there is an increase in the probability of energy transfer. The set of results suggest that the glass system studied in this work is an excellent option for use in high-energy radiation attenuation as well as a rare-earth host for luminescence applications.

Keywords: Zinc borophosphate; Radiation shield parameters; Tb³⁺/Eu³⁺ co-doping.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação do tetraedro PO_4 , estrutura básica dos vidros fosfatos. Fonte: Próprio autor.....	27
Figura 2: Rede tridimensional P_2O_5 que representa os vidros fosfatos puros conectados por meio de tetraedros PO_4 . Fonte: Próprio autor.....	28
Figura 3: Representação das estruturas “ Q_n ” para os vidros fosfatos, sendo: (a) ultrafosfato (grupo Q_3); (b) metafosfato (grupo Q_2); (c) pirofosfato, polifosfato ou dímeros de difosfato (grupo Q_1); (d) ortofosfato (grupo Q_0). Há autores que classificam estruturas cuja razão $O/P > 3$ como polifosfatos. Fonte: Próprio autor.....	30
Figura 4: Representação da estrutura vítrea do B_2O_3 conhecida como anel boroxol [41].	31
Figura 5: (a) Unidades superestruturais do boro de maior conectividade e (b) unidades superestruturais do boro de menor conectividade que os anéis boroxol [41,59].....	33
Figura 6: Representação de estrutura contendo oxigênios ligados (BO), não ligados (NBO) e com dupla ligação (O). Fonte: Próprio autor.....	37
Figura 7: Diagrama ternário do sistema $ZnO-B_2O_3-P_2O_5$. Vidros homogêneos são representados pelos círculos brancos e vidros com separação de fases são representados por círculos pretos [88].....	38
Figura 8: Diagrama de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} adaptado [106].	41
Figura 9: Representação de um gráfico obtido por de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a amostra 50Z. Na figura, é mostrado a determinação da T_x e no inset é destacado a determinação da T_g das amostras.	49
Figura 10: Curvas características do decaimento térmico para o substrato e para o sistema substrato + amostra 30Z.	50
Figura 11: Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração[59].	52
Figura 12: Representação da forma como o band gap das amostras foi determinado. .	54
Figura 13: Determinação do cut-off da amostra 30Z baseado nos dados de transmitância das amostras.....	55
Figura 14: Foto das amostras base produzidas no trabalho. Da esquerda para a direita, 30Z, 40Z, 50Z, 60Z, 70Z.....	57

Figura 15: Diagrama de fases correspondente às amostras base produzidas no trabalho. Os círculos azuis representam a composição das bases e o guia vermelho indica um aumento do teor de ZnO.	58
Figura 16: Espectro de raios-X nos vidros zinco borofosfatos das bases produzidas no trabalho, com a concentração de B ₂ O ₃ fixa e variando o ZnO de 30 a 70% em mol.	60
Figura 17: Valores de densidade (a) e volume molar (b) em função da concentração de ZnO para as bases.	61
Figura 18: Medidas de espalhamento Raman para as amostras do sistema ZnO-P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	62
Figura 19: Espectros de FTIR das bases produzidas no trabalho. Os segmentos de reta verticais delimitam regiões de sobreposição de bandas nas quais a intensidade permanece aproximadamente constante. As setas indicam aumento ou redução de intensidade em determinadas bandas com o aumento no teor de zinco.	67
Figura 20: À esquerda: Espectro de ³¹ P MAS RMN das bases produzidas no trabalho, obtidos por meio de um campo magnético de 5,64 T e suas deconvoluções Gaussianas. À direita: especificação de espécies fosfatos, com base nas áreas relativas dos espectros. ...	70
Figura 21: Espectro de ¹¹ B MAS RMN das bases produzidas no trabalho, obtidos por meio de um campo magnético de 14,1 T.	71
Figura 22: Valores da temperatura de transição vítrea em função do percentual de ZnO para as bases produzidas no trabalho.	73
Figura 23: Coeficiente de expansão térmica em função do percentual de ZnO das amostras do sistema ZBF das bases produzidas no trabalho.	75
Figura 24: Calor específico das amostras do Sistema Zinco Borofosfato em função do percentual de ZnO acompanhado do ajuste linear.	77
Figura 25: Coeficiente de atenuação de massa (MAC) das amostras em estudo e concreto convencional usado na atenuação de radiação. No inset destaca-se o valor do MAC para energia entre 0,02 e 0,05 MeV.	79
Figura 26: Razão do MAC entre o vidro e o concreto normalizado para o valor do MAC do concreto para energias de 40 KeV, 60 KeV e 100 KeV.	80
Figura 27: Variação do livre caminho médio (MFP) com energia em vidros Zinco Borofosfato.	81
Figura 28: Variação da camada semi-redutora (HVL) com concentração de ZnO no sistema vítreo.	82

Figura 29: Índice de refração e polarizabilidade eletrônica das bases produzidas no trabalho em função do teor de ZnO.	83
Figura 30: Coeficiente de absorção das bases produzidas no trabalho.	86
Figura 31: Representação do coeficiente de absorção e ajuste das curvas $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$ para $n=2/3$ e $n=1/2$	87
Figura 32: Determinação do band gap óptico das amostras do sistema ZBF em função do percentual de ZnO. No inset, o valor do band gap em função da concentração de ZnO.	88
Figura 33: Cut-off UV das amostras do sistema ZBF em função do percentual de ZnO.	89
Figura 34: Foto de fatias polidas das amostras base, dopadas com Tb^{3+} , Eu^{3+} e codopadas usadas no estudo de luminescência.	91
Figura 35: Densidade (a) e volume molar (b) para a base e amostras codopadas.	92
Figura 36: Concentração iônica de Eu^{3+} e distância interiônica Eu - Eu para as amostras codopadas.	94
Figura 37: DRX para as amostras codopadas.	95
Figura 38: Coeficiente de absorção do vidro base utilizado como matriz hospedeira dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} para as amostras codopadas, na região do espectro de 250 nm até 3300 nm.	96
Figura 39: Coeficiente de absorção para a amostra Tb05.	97
Figura 40: Coeficiente de absorção para a amostra Eu05.	98
Figura 41: Coeficiente de absorção para as amostras codopadas na região do UV-visível.	99
Figura 42: Coeficiente de absorção das amostras codopadas na região do UV. No inset é mostrado a variação do coeficiente de absorção em 394 nm, com erro de 1%, em função do teor de Eu_2O_3	100
Figura 43: Mapa 2D de excitação da amostra Tb050.	101
Figura 44: Mapa 2D de excitação para a amostra Eu050.	102
Figura 45: Mapa 2D de excitação para a amostra Tb05Eu050.	103
Figura 46: Foto das amostras sob luz de LED de 372 nm. Da direita para a esquerda, respectivamente Tb050, Tb05Eu025, Tb05Eu050, Tb05Eu075, Tb05Eu100 e Eu050.	105
Figura 47: Espectro normalizado da emissão das amostras (a) Tb050 e (b) Eu050 excitadas em 372 nm.	106

Figura 48: Emissão das amostras dopadas e codopadas para excitação em 372 nm. .	107
Figura 49: Intensidades das emissões dos íons (a) Tb^{3+} normalizado na amostra Tb050 e (b) Eu^{3+} normalizado na amostra Eu050 quando submetidos a excitação em 372 nm. A barra de erro é de $\pm 5\%$	108
Figura 50: Emissão das amostras dopadas Tb050 e Eu050 com excitação em 394 nm, normalizadas pela amostra Eu050 em 615 nm.	110
Figura 51: Emissão para as amostras dopadas e codopadas excitadas em 394 nm.....	111
Figura 52: Intensidade de emissão para as amostras codopadas sob excitação em 394 nm. Em preto a intensidade da emissão do íon Tb^{3+} em 545 nm, normalizada pela amostra Tb050 e em vermelho, a intensidade da emissão do íon Eu^{3+} em 615 nm normalizada pela amostra Tb05Eu025.....	112
Figura 53: Espectro normalizado da emissão das amostras Tb050 e Eu050 excitadas em 405 nm.	114
Figura 54: Emissão das amostras codopadas para excitação em 405 nm. No inset é mostrada a intensidade de emissão em 615nm normalizado pela intensidade na amostra Tb05Eu025.	115
Figura 55: Diagrama CIE 1931 para a amostra Tb05Eu05 excitada em diferentes comprimentos de onda.....	116
Figura 56: Diagrama CIE 1931 das amostras codopadas com excitação em 372 nm.	117
Figura 57: Diagrama CIE 1931 para as amostras codopadas com excitação em 394 nm.	118
Figura 58: Diagrama CIE 1931 com excitação em 405 nm.	119
Figura 59: Composição do sinal do LED centrado em 448 nm com a luminescência das amostras excitadas com LED de 372 nm para a amostra (a) Tb05Eu025; (b) Tb05Eu050 e (c) Tb05Eu100. Em (d) é apresentado o diagrama de cromaticidade CIE 1931 simulando as coordenadas para os espectros de emissão das amostras para diversas intensidades do LED.	121
Figura 60: Composição do sinal do LED centrado em 480 nm com a luminescência das amostras excitadas com LED de 372 nm para a amostra (a) Tb05Eu025; (b) Tb05Eu050 e (c) Tb05Eu100. Em (d) é apresentado o diagrama de cromaticidade CIE 1931 simulando as coordenadas para os espectros de emissão das amostras variando a potência do LED.	122

Figura 61: Emissão da amostra Eu050 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No inset é apresentado a intensidade normalizada da emissão em 615nm.	124
Figura 62: Diagrama de energia para o íon Eu^{3+} com possíveis transições assistidas por fonôns.	125
Figura 63: Emissão da amostra Tb050 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No inset, a emissão normalizada em 545 nm em função da temperatura.	126
Figura 64: Diagrama de energia do íon Tb^{3+} com possível transferência do estado fundamental para o primeiro estado excitado por meio da absorção de fonôns.	127
Figura 65: Emissão da amostra Tb05Eu025 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No inset são mostradas as intensidades de emissão normalizadas para os comprimentos de onda 545 nm e 615 nm.	128
Figura 66: Emissão da amostra Tb05Eu075 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No inset são mostradas as intensidades de emissão normalizadas para os comprimentos de onda 545 nm e 615 nm.	129
Figura 67: Ajuste aos dados experimentais obtidos na amostra Tb05Eu050.	131
Figura 68: Curva de decaimento normalizada em escala logarítmica da intensidade de emissão das amostras monitorada em 545 nm sob excitação de 372 nm.	131
Figura 69: Distância interiônica Tb^{3+} - Eu^{3+} e tempo de vida radiativo para o comprimento de onda 544 nm monitorado sob excitação de 372 nm em função da concentração de Eu_2O_3	132
Figura 70: Probabilidade de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} monitorada pelo comprimento de onda de emissão 544 nm excitado em 372 nm, em função da concentração de Eu_2O_3	134
Figura 71: Eficiência de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} monitorada pelo comprimento de onda de emissão 545 nm excitado em 372 nm em função da concentração de Eu_2O_3	135
Figura 73: Fotos das amostras preliminares produzidas no trabalho.	142
Figura 74: Diagrama de fases das amostras preliminares produzidas no trabalho.	142
Figura 75: Espectro de raios-X nos vidros Zinco Borofosfatos das amostras preliminares.	143
Figura 76: (a) Densidade; (b) Volume molar das amostras preliminares apresentados em função da concentração de ZnO.	144

Figura 77: Representação do mapa de cores indicando variações nos valores da densidade para as diferentes regiões do diagrama de fases.	145
Figura 78: Representação do mapa de cores indicando variações nos valores do volume molar para as diferentes regiões do diagrama de fases.....	146
Figura 79: Índice de refração (a) e polarizabilidade eletrônica (b) em função da concentração de ZnO para as amostras preliminares.....	147
Figura 80: Mapa de cores ilustrando os valores de índice de refração (a) e polarizabilidade eletrônica (b) em diferentes regiões do diagrama de fases do sistema ZnO-P ₂ O ₅ -B ₂ O ₃	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação de reagentes Sigma Aldrich usados na produção das amostras e seu respectivo grau de pureza.	44
Tabela 2: Composição das amostras base produzidas no trabalho.....	45
Tabela 3: Composição das amostras codopadas.....	46
Tabela 4: Dados de densidade e volume molar para o grupo de amostras base.....	60
Tabela 5: Bandas de Raman assinaladas nos vidros Zinco Borofosfatos. As intensidades das bandas foram comparadas entre si, e estão identificadas como: MF (muito fraca), F (fraca), M (média) e FO (forte).	63
Tabela 6: Bandas de FTIR e suas atribuições para os vidros do sistema zinco borofosfato.	69
Tabela 7: Dados de temperatura de transição vítrea (T _g), temperatura de início de cristalização (T _x), estabilidade térmica dos vidros (T _x -T _g), coeficiente de expansão térmica e calor específico das bases produzidas no trabalho.....	73
Tabela 8: Fração de peso (P _i), peso molecular médio (M _i) e a seção de remoção rápida de nêutrons (Σ _R) para as amostras do sistema.	78
Tabela 9: Dados das caracterizações ópticas das amostras base produzidas no trabalho.	83
Tabela 10: Polarizabilidade eletrônica dos cátions, íons óxidos e número de oxigênios por fórmula em função da concentração de ZnO.	85
Tabela 11: Densidade e volume molar das amostras produzidas na terceira parte do trabalho medidos na amostra base, dopadas e codopadas com Tb ₄ O ₇ e Eu ₂ O ₃	91
Tabela 12: Concentração iônica Eu ³⁺ , distância interiônica Eu – Eu, concentração iônica Tb ³⁺ , e distância interiônica Tb - Tb para as amostras codopadas.	93
Tabela 13: Coordenadas do diagrama CIE 1931 para a amostra Tb05Eu050 para diferentes comprimentos de onda de excitação.	117
Tabela 14: Coordenadas de cromaticidade do diagrama CIE 1931 para as amostras codopadas quando submetidas a diferentes excitações.	118
Tabela 15: Distância interiônica Tb ³⁺ - Eu ³⁺ , tempo de vida da transição ⁵ D ₄ → ⁷ F ₅ , probabilidade de transferência de energia do íon Tb ³⁺ para o íon Eu ³⁺ e eficiência da transferência de energia do íon Tb ³⁺ para o íon Eu ³⁺	133
Tabela 16: Composição das amostras preliminares do trabalho.	141

Tabela 17: Densidade e volume molar das amostras do sistema ZPB das amostras preliminares produzidas no trabalho.....	144
Tabela 18: Índice de refração e polarizabilidade eletrônica para as amostras preliminares.	147

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UV – Radiação Ultravioleta

DRX – Difração de Raios-X

BO – Oxigênio ligado

NBO – Oxigênio não ligado

Q_n – Nomenclatura utilizada para representar as estruturas nos vidros fosfatos

FTIR – Infravermelho por transformada de Fourier

ZBF – Sistema vítreo Zinco Borofosfato

T_g – Temperatura de transição vítrea

MAC – Coeficiente de atenuação de massa

MFP – Livre caminho médio

HVL - Variação da camada semi-redutora

RMN – Ressonância magnética nuclear

LEOF – Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica

UPCM – Unidade de preparação e caracterização de materiais

DSC – Calorimetria de varredura diferencial

CET – Coeficiente de expansão térmica

C_p – Calor específico à pressão constante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	Definição moderna de vidro e seu processo de obtenção.....	25
2.2	Composição do vidro	26
2.2.1	Vidros fosfatos	26
2.2.2	Vidros boratos	31
2.2.3	Óxido de Zinco.....	34
2.2.4	Vidros fosfatos binários	34
2.2.5	Sistema Zinco Borofosfato (ZBF).....	37
2.2.6	Dilatação térmica em vidros ZBF	39
2.2.7	Codopagem Tb ³⁺ /Eu ³⁺	40
2.3	Comportamento de atenuação de radiação e seus significados.....	41
3	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	44
3.1	Produção das amostras	44
3.1.1	Amostras base	45
3.1.2	Amostras codopadas.....	45
3.2	Parâmetros estruturais	46
3.2.1	Densidade volumétrica de massa	46
3.2.2	Difração de Raios-X.....	47
3.2.3	Espectroscopia Raman	47
3.2.4	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	47
3.2.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.3	Caracterização térmica	48
3.3.1	Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	48
3.3.2	Coeficiente de Expansão Térmica (CET)	49
3.3.3	Calor Específico (c _p)	50
3.4	Parâmetros de atenuação da radiação.....	51

3.5	Caracterização e parâmetros ópticos e espectroscópicos	51
3.5.1	Índice de refração (n)	51
3.5.2	Absorção óptica.....	52
3.5.3	Band gap óptico (E_{opt}) e cut-off	53
3.6	Mapas de excitação	55
3.7	Luminescência e cromaticidade	56
3.8	Tempo de vida radiativo.....	56
3.9	Luminescência em função da temperatura	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	Resultados para as bases	57
4.1.1	Amostras produzidas.....	57
4.1.2	Caracterização estrutural.....	59
4.1.2.1	Difração de Raios X	59
4.1.2.2	Densidade volumétrica e volume molar	60
4.1.2.3	Espectroscopia Raman	61
4.1.2.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	66
4.1.2.5	Ressonância Magnética Nuclear	70
4.1.3	Caracterização térmica	72
4.1.3.1	Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	72
4.1.3.2	Expansão térmica	75
4.1.3.3	Calor específico (c_p)	76
4.1.4	Parâmetros de atenuação da radiação de alta energia	78
4.1.5	Caracterização óptica e espectroscópica	82
4.1.5.1	Índice de refração	83
4.1.5.2	Absorção óptica.....	85
4.1.5.3	Band gap óptico e cut-off	87
4.2	Resultados para as amostras codopadas	90
4.2.1	Amostras produzidas.....	90
4.2.2	Caracterização estrutural.....	91
4.2.2.1	Densidade e volume molar	91
4.2.2.2	Concentração iônica e distância interiônica.	93
4.2.2.3	Difração de raios-X	94

4.2.3	Caracterização óptica e espectroscópica	95
4.2.3.1	Índice de refração	95
4.2.3.2	Absorção.....	96
4.2.3.3	Mapas de excitação	100
4.2.4	Luminescência e cromaticidade	104
4.2.4.1	Emissão em temperatura ambiente.....	104
4.2.4.2	Cromaticidade CIE.....	116
4.2.4.3	Cromaticidade das amostras compostas com diferentes excitações LED	120
4.2.4.4	Emissão em função da temperatura.....	123
4.2.5	Tempo de vida.....	130
5	CONCLUSÃO	137
6	PERSPECTIVAS	139
7	PRODUÇÕES DURANTE O DOUTORADO.....	140
8	APÊNDICE	141
8.1	Amostras preliminares.....	141
8.2	Resultados para as amostras preliminares	141
8.2.1	Produção das amostras	142
8.2.2	Difração de raios-X.....	143
8.2.3	Densidade e Volume molar.....	144
8.2.4	Índice de refração e polarizabilidade eletrônica.....	147
9	REFERÊNCIAS	150

1 INTRODUÇÃO

Se o século 21 é o Século da Informação, pode-se afirmar também que é a Era da Fotônica, tendo em vista que o processo de comunicação hoje é um pilar da sociedade global e tem como base o uso de dispositivos fotônicos como lasers e fibras ópticas [1]. A ONU escolheu 2015 como o Ano Internacional da Luz para destacar a importância da luz nas ciências, tecnologias e desenvolvimento sustentável, promovendo a conscientização global sobre suas aplicações inovadoras, contribuições à sociedade e avanços científicos. Dentre os materiais relevantes para uso na fotônica, destaca-se o vidro por sua versatilidade e capacidade de adaptação para o desenvolvimento de propriedades específicas, sendo a transparência, a mais comum e evidente [2].

Utilizado desde a antiguidade [3], o vidro é capaz de se moldar às necessidades da sociedade, tendo aplicações em áreas que vão da biotecnologia [4,5] à indústria espacial [6], passando por diversas esferas industriais e de construção civil [7,8]. Por sua versatilidade e imensa importância comercial [5], o Conselho Geral da Organização das Nações Unidas (ONU), definiu 2022 como o Ano Internacional do Vidro. Por meio dessa honraria, a ONU reconhece e celebra o papel essencial do vidro na sociedade e na ciência [9].

O presente trabalho é parte da intersecção entre essas duas importantes áreas do conhecimento humano. A geração de luz usando vidro como meio de estado sólido é uma relevante aplicação da ciência do vidro na fotônica. Nesse contexto, vidros especiais são dopados com íons terras raras (por exemplo, íons Tb^{3+} e Eu^{3+}), que têm a capacidade de emitir luz quando estimulados por uma fonte de excitação. A versatilidade do vidro também se apresenta diante de aplicações em áreas que vão desde a transmissão de informações por fibras óptica e guias de onda até atenuação e bloqueio de radiação de alta energia.

Os desafios impostos pelo desenvolvimento tecnológico e a crescente demanda por energia tornam necessário uma matriz energética diversificada e economicamente viável. Deste modo, a utilização da energia nuclear torna-se cada vez mais importante. Entretanto, sua produção gera resíduos degradantes à natureza e à saúde humana como as radiações ionizantes [10,11]. Neste sentido, o desenvolvimento de materiais capazes de promover a atenuação e blindagem dessas radiações é de fundamental importância. Chumbo e concreto são materiais atualmente mais utilizados, entretanto, apresentam desvantagens associadas à instabilidade estrutural, opacidade e perigo ao meio ambiente no caso do chumbo [12]. Estudos recentes

mostram que o vidro pode ser uma alternativa viável para substituir esses materiais na atenuação de radiações de alta energia [12–14].

O vidro borofosfato constitui uma família de vidros à base de B_2O_3 e P_2O_5 . Sua combinação com modificadores tem mostrado resultados promissores para uso em fotônica, devido à sua transparência e capacidade de incorporar terras-raras [13,15]. O uso de metais pesados na composição de materiais vítreos melhora diversos indicadores de atenuação da radiação [16]. A inclusão destes metais na rede de borofosfato promove a despolimerização do vidro e alterações em diversas propriedades físicas [17].

O ZnO adicionado aos vidros borofosfatos desempenha um papel de modificador de rede e confere ao vidro maior resistência mecânica, melhora a resistência à água, amplia a transparência óptica na região do UV, reduz a temperatura de fusão, aumenta o intervalo de temperatura para formação de vidro no diagrama de fases e promove o aumento na densidade do vidro, característica bastante desejável na atenuação de radiação [18].

Neste trabalho foram produzidas amostras do sistema vítreo zinco borofosfato em diferentes regiões do diagrama de fases ZnO- P_2O_5 - B_2O_3 . A produção das amostras foi dividida em três etapas.

O grupo de amostras preliminares foi produzido com o objetivo de explorar os limites de formação de vidro em diferentes regiões do diagrama de fases do sistema e identificar, por meio de medidas de DRX, composições vítreas obtidas. Os resultados desta parte do trabalho estão detalhados no apêndice.

Baseado nos resultados das caracterizações das amostras preliminares, bem como na facilidade de produção, optou-se por fazer a produção de um grupo de amostras base de acordo com a composição $(x)ZnO-(85-x)P_2O_5-(15)B_2O_3$ ($x=30, 40, 50, 60$ e 70) em % mol, denominadas 30Z, 40Z, 50Z, 60Z e 70Z respectivamente. Para este grupo de amostras foram investigadas propriedades estruturais, mecânicas e termo-ópticas e foram calculados parâmetros de atenuação de radiação de alta energia.

Considerando características térmicas, ópticas e mecânicas, a amostra 50Z foi escolhida para ser dopada com Tb_4O_7 e Eu_2O_3 . As amostras produzidas foram denominadas como amostras codopadas. Estudos de luminescência foram feitos sob várias excitações em temperatura ambiente e com excitação em 372 nm em função da temperatura. O tempo de vida foi determinado e parâmetros de transferência de energia foram calculados e apresentados em função da concentração de Eu_2O_3 .

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Definição moderna de vidro e seu processo de obtenção.

De maneira simplificada, o vidro pode ser considerado como um sólido amorfo que possui periodicidade de curto alcance e exibe temperatura de transição vítrea [19], entretanto, ainda não existe um consenso para uma definição mais ampla e assertiva. Zanotto [20], em 2017 apresentou a definição mais recente; nela, ele afirma que “*O vidro é um estado fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino da matéria condensada, que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (do inglês, Supercooled Liquids, SCL) e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado SCL. Seu destino final, no limite do tempo infinito, é cristalizar*”. Essa definição encontra certa resistência na comunidade que estuda os vidros. Uma definição bastante aceita contemporaneamente é a dada por Shelby [21] em 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 metálico, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.*”

Existem diversas técnicas usadas na produção de vidros. Dentre elas, a técnica da fusão/resfriamento de reagentes é uma das mais utilizadas. O componente que confere a estrutura básica do vidro é conhecido como formador de rede. Óxidos inorgânicos como SiO_2 , P_2O_5 e B_2O_3 são exemplos comuns de formadores de vidro. A estrutura desses formadores de vidro pode ser modificada por alguns compostos como Al_2O_3 , CaO , ZnO , Li_2O que são comumente conhecidos como modificadores. Esses óxidos modificam a estrutura em rede dos formadores de vidro e geram alguns sítios de oxigênio não ligados (NBO) [22]. Esses sítios de NBO's conectam-se com íons modificadores para que haja a compensação de carga. Geralmente o limite da composição para formação do vidro é atingido quando os modificadores de rede chegam a concentrações que promovem a quebra da maior parte das ligações formador – oxigênio – formador.

Existem diversos modelos que propõem explicações para a formação dos vidros [21,23] entretanto, ainda não existe um modelo amplamente aceito [3-9]. Explicar a formação dos vidros para uma rede mista, na qual a geometria local das unidades formadoras de vidro depende da proporção de mistura dos formadores de vidro como em sistemas borofosfato, é uma tarefa bastante complexa. A mudança do número de coordenação das unidades formadoras

de vidro (por exemplo, conversão de BO_4 em BO_3), com a mudança na proporção de mistura dos formadores de vidro P_2O_5 e B_2O_3 , modifica a distribuição espacial de carga na rede e afeta as barreiras de energia e diretamente as transições iônicas e eletrônicas no material [22]. Essas alterações podem conferir ao material variações em diversas propriedades.

2.2 Composição do vidro

2.2.1 Vidros fosfatos

Vidros fosfatos são usados para uma grande variedade de aplicações tecnológicas tais como matriz hospedeira de terra-rara para produção de laser de estado sólido, produção de dispositivos ópticos acromáticos, materiais transparentes de baixa dispersão, vidros com elevado índice de refração, uso na imobilização de resíduos nucleares, uso como materiais degradáveis para aplicações como vidros bioativos, aplicação como vidros selantes para baixas temperaturas, entre outras [24–26].

O estudo dos vidros fosfatos teve início no final do século XIX, quando Abbe observou que o fósforo apresentava uma grande versatilidade na formação de vidro, entretanto fatores como a dificuldade em obter fundidos homogêneos e a relativa facilidade de cristalização se mostraram fatores limitadores na produção industrial desses vidros [27]. Atualmente sabe-se que características como elevada taxa de dissolução em meio aquoso, e comportamento higroscópico limitam a aplicação de vidros fosfatos puros bem como sua produção em larga escala.

O fósforo é um elemento químico que pode apresentar uma grande variedade de configurações nas suas ligações. Em seu estado fundamental, apresenta a configuração eletrônica $[\text{Ne}]3s^23p^3$ e é encontrado de forma predominante nos estados de oxidação III e V. Ao ser combinado com o oxigênio dá origem a seis possíveis estruturas, sendo P_4O_{10} (pentóxido de difósforo ou como é mais conhecido pentóxido de fósforo) a mais importante delas.

Sistemas a base de fósforo em geral são formados por blocos tetraédricos PO_4 conforme mostrado na **Figura 1**. Esses tetraedros são originados da formação de orbitais híbridos sp^3 pelos elétrons externos ao elemento fósforo ($3s^23p^3$). O quinto elétron é promovido para um orbital 3d onde são estabelecidas fortes ligações por meio de orbitais moleculares π , com os elétrons dos átomos de oxigênio do orbital 2d [28].

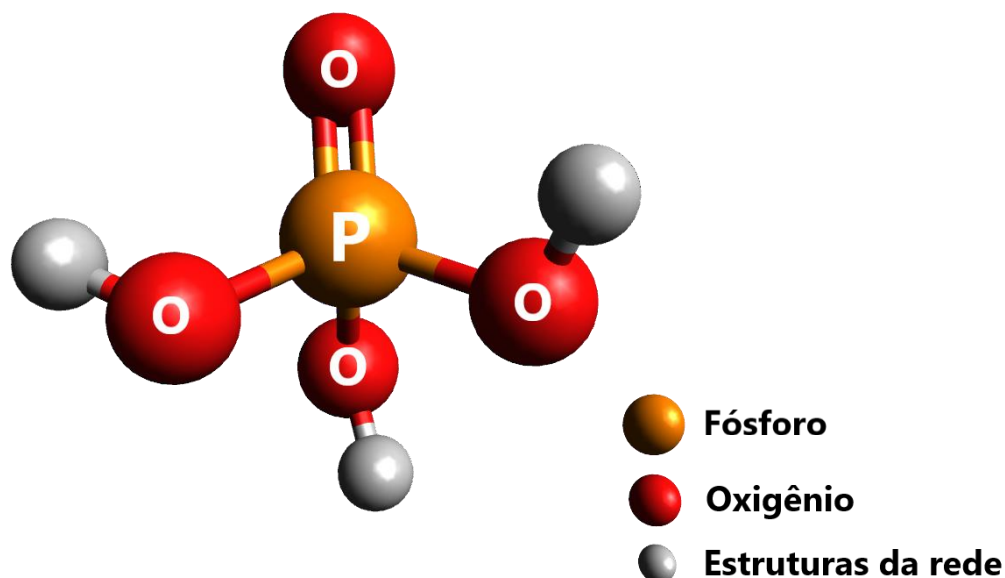


Figura 1: Representação do tetraedro PO_4 , estrutura básica dos vidros fosfatos. Fonte: Próprio autor.

Por se tratar de um material amorfo, o vidro fosfato não apresenta simetria e periodicidade de longo alcance, desse modo, suas propriedades são determinadas em função da estrutura local ao redor dos átomos. Por esse motivo, faz-se necessário estudar essas estruturas e nesse sentido, fatores como a polimerização dos tetraedros PO_4 , a diversidade e concentração das estruturas “ Q_n ” explicam as mudanças observadas nas propriedades físicas desses materiais [29].

A classificação dos oxigênios presentes nas estruturas dos vidros fosfatos é feita por meio de uma denominação comumente usada em outros formadores de vidro, como por exemplo boratos e silicatos. Quando um oxigênio faz ligação com dois átomos do formador, no caso o fósforo, ele é denominado oxigênio ligado e representado por (BO), termo traduzido do inglês “*Bridged Oxygen*”. Para o caso em que uma das duas ligações do oxigênio não é feita com o formador em questão, este oxigênio é denominado oxigênio não ligado e representado por (NBO), “*Non-Bridged Oxygen*”.

As unidades estruturais em vidros fosfatos puros apresentam-se como uma rede tridimensional de tetraedros, contendo apenas BO, semelhante à forma cristalina. A formação da estrutura básica se dá por meio de tetraedros que possuem em seus vértices oxigênios que conectam esses tetraedros entre si e são representados pelas estruturas PO_4 em um arranjo de anel. A **Figura 2** ilustra a estrutura PO_4 vítrea [30].

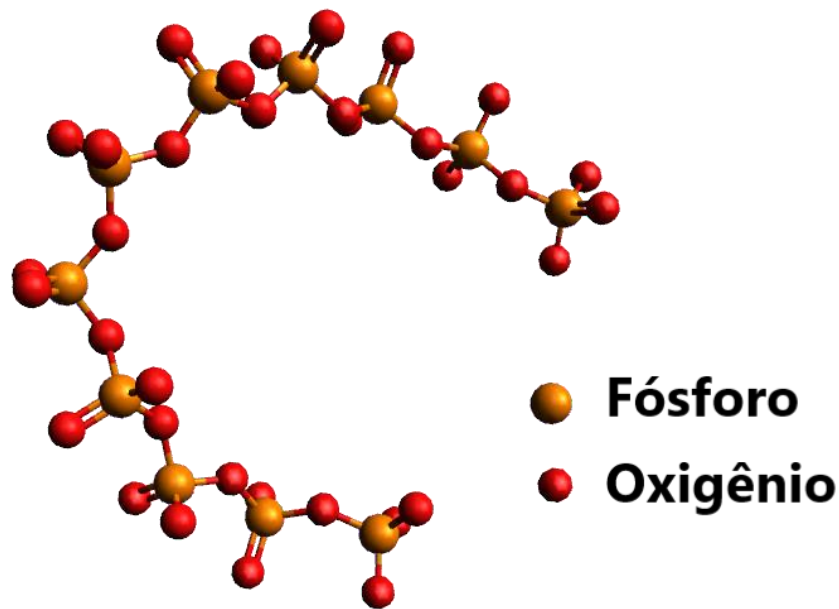


Figura 2: Rede tridimensional P_2O_5 que representa os vidros fosfatos puros conectados por meio de tetraedros PO_4 . Fonte: Próprio autor.

Por meio da **Figura 2** é possível observar a configuração da conexão entre os oxigênios e os átomos de fósforo, essa configuração tem influência em praticamente todas as propriedades do vidro fosfato e por esse motivo merecem uma atenção especial. A sistematização das estruturas em vidros fosfatos foi feita de acordo com a nomenclatura já utilizada nos silicatos [31]. Trata-se das estruturas “ Q_n ” que indicam a quantidade de oxigênios ligados a dois tetraedros PO_4 vizinhos [32]. A modificação dessas estruturas está diretamente relacionada com a inclusão de outros componentes no vidro, tais como óxidos modificadores da rede que promovem a quebra ou despolimerização das cadeias de fosfato à medida que a razão $[O]/[P]$ aumenta [33]. Vale ainda destacar que, nesta classificação, não se considera a ligação dupla entre o fósforo e o oxigênio como oxigênio ligado, entretanto ela está presente em todos os tetraedros PO_4 .

A classificação das estruturas “ Q_n ” é feita como segue abaixo[24]:

- Estrutura Q_3 apresenta três oxigênios ligados a átomos de fósforo de tetraedros vizinhos (BO), conforme mostrado na **Figura 3 (a)**. Estes vidros não apresentam oxigênios do tipo NBO. Vidros que apresentam estruturas Q_3 são predominantemente formados por cadeias tridimensionais interconectadas, são muito reativos e higroscópicos. Essa estrutura é denominada ultrafosfato e apresenta a razão $O/P=2,5$.

- Estrutura Q_2 apresenta dois oxigênios ligados a átomos de fósforo de tetraedros vizinhos (BO), conforme mostrado na **Figura 3 (b)**. Nesse caso o terceiro oxigênio é do tipo NBO. Vidros que apresentam estruturas Q_2 são predominantemente formados por longas cadeias lineares ou em formato de anel e são menos higroscópicos que os ultrafosfatos. Essa estrutura é denominada metafosfato e apresenta a relação $O/P=3,0$.

- Estrutura Q_1 apresenta um oxigênio ligado a átomos de fósforo de tetraedros vizinhos (BO), conforme mostrado na **Figura 3 (c)**. Com dois oxigênios do tipo NBO, estes vidros apresentam-se na forma de dímeros ou se localizam nas extremidades das cadeias. Essa estrutura é denominada pirofosfato ou polifosfato ($3 < O/P < 4$) [32] e apresenta a relação $O/P=3,5$. Também há autores que classificam esses dímeros como difosfatos [34].

- Estrutura Q_0 não apresenta oxigênios ligados a átomos de fósforo de tetraedros vizinhos (BO), conforme mostrado na **Figura 3 (d)**. Com três oxigênios do tipo NBO, essa estrutura geralmente apresenta-se em grupos isolados. As estruturas Q_0 são denominadas ortofosfato e apresentam a relação $O/P=4,0$, entretanto, alguns autores classificam estruturas cuja razão $O/P > 3$ como polifosfatos.

As propriedades dos vidros fosfatos, portanto, podem ser relacionadas com a distribuição de ânions de fosfato, quantidade de NBO, natureza e configuração geométrica dos metais que ligam esses ânions [32]. As cadeias e os ânions dos anéis de fosfatos são ligados por meio de NBO que conectam as estruturas de fosfatos com vários cátions metálicos modificadores de rede, essas ligações são de natureza mais iônica [35].

Na forma vítrea, o P_2O_5 puro é composto exclusivamente por grupos Q_3 . As estruturas apresentam uma ligação dupla $P=O$ e três oxigênios ligados a outros átomos de fósforo. As ligações duplas estabelecem pontos de ruptura na continuidade da rede e formam assim uma rede menos conectada e altamente reativa, sendo este o motivo da alta absorção de água na forma de ligações $P-OH$ [30].

A habilidade em absorver água é um fator limitante na aplicação dos vidros fosfatos [36]. Eventuais melhorias nestas propriedades dos vidros podem ser obtidas por meio da adição de óxidos modificadores que provoca a quebra das ligações $P-O-P$ e o aparecimento de ligações do tipo $P-NBO$. As ligações são quebradas devido ao aumento da intensidade da força de campo provocada pela inclusão do cátion metálico que promove uma maior formação de ânions de

fósforo [37]. A quebra das estruturas ocorre de forma gradual, sendo que no fosfato puro encontra-se apenas as estruturas Q_3 , que são convertidas em Q_2 , posteriormente em Q_1 e finalmente em Q_0 . Para vidros cujo único ou principal formador seja o fósforo, o limite de formação do vidro ocorre quando as estruturas presentes no vidro são predominantemente do tipo Q_0 [30].

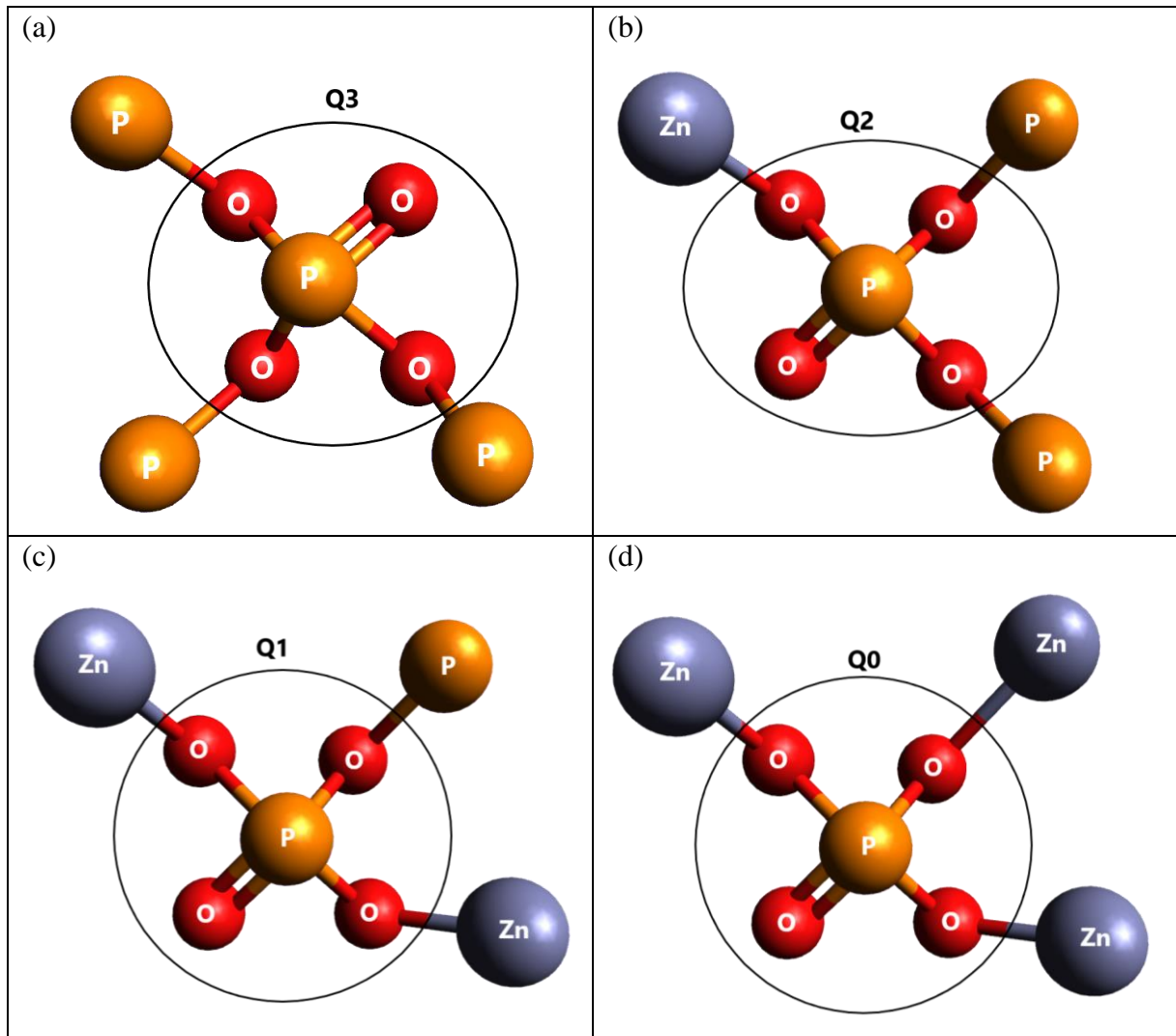


Figura 3: Representação das estruturas “ Q_n ” para os vidros fosfatos, sendo: (a) ultrafosfato (grupo Q_3); (b) metafosfato (grupo Q_2); (c) pirofosfato, polifosfato ou dímeros de difosfato (grupo Q_1); (d) ortofosfato (grupo Q_0). Há autores que classificam estruturas cuja razão $O/P > 3$ como polifosfatos. Fonte: Próprio autor.

2.2.2 Vidros boratos

Os vidros boratos são materiais industrialmente importantes e muito versáteis devido a características como baixa temperatura de transição vítrea, baixo módulo de elasticidade e dureza mecânica, elevada tenacidade à fratura, boa estabilidade vítrea e grande capacidade de incorporação de íons, entretanto, os vidros com alto teor de boro são muito higroscópicos [38].

Características como elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion, valência +3 e baixo calor de fusão fazem do óxido de boro (B_2O_3) um importante formador de vidro [39]. Na forma vítrea, o B_2O_3 é constituído de uma estrutura trigonal planar composta por 3 átomos de Boro e 3 átomos de oxigênio intercalados conforme mostra a **Figura 4**. Esta estrutura é denominada anel boroxol (BO_3 neutro) [40].

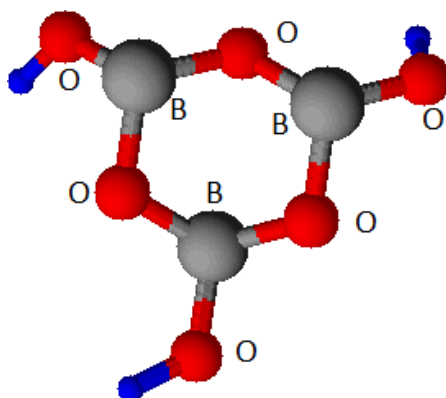


Figura 4: Representação da estrutura vítrea do B_2O_3 conhecida como anel boroxol [41].

Na estrutura representada na **Figura 4** é possível observar que todos os átomos de oxigênio estão conectados a dois átomos de boro vizinhos, e deste modo, são do tipo BO. Essa estrutura é observada em vidros boratos puros, bem como em vidros com elevada concentração de B_2O_3 . Sua presença pode ser constatada pela presença de bandas em 801cm^{-1} nos espectros Raman e FTIR [42–48].

A inclusão de óxidos alcalinos nos vidros boratos promove a transição das estruturas BO_3 planar para estruturas BO_4 tetraédricas e com todos os oxigênios ligados. Essas estruturas apresentam a maior conectividade na rede dos boratos e proporcionam modificações nas propriedades do vidro, como por exemplo, aumento na T_g e redução no coeficiente de expansão térmica, como foi observado experimentalmente por Shelby [21].

O incremento no teor de modificadores de rede provoca a conversão de unidades BO_4 , sem NBO, em BO_3 e BO_4 com NBO. Essas unidades apresentam menor conectividade de rede

que se reflete em máximos e mínimos das propriedades acima citadas, que estão direta ou inversamente associadas à conectividade da rede. Esse comportamento é conhecido como anomalia do boro que é associada a um máximo nas unidades BO_4 , observada nos vidros boratos binários em concentrações de modificadores na faixa de 30 a 40% em mol[49,50].

A combinação das diversas estruturas promove a formação de grupos estruturais denominados superestruturas, representadas na **Figura 5**. A formação desses grupos distintos está diretamente associada a composição do material [51–58].

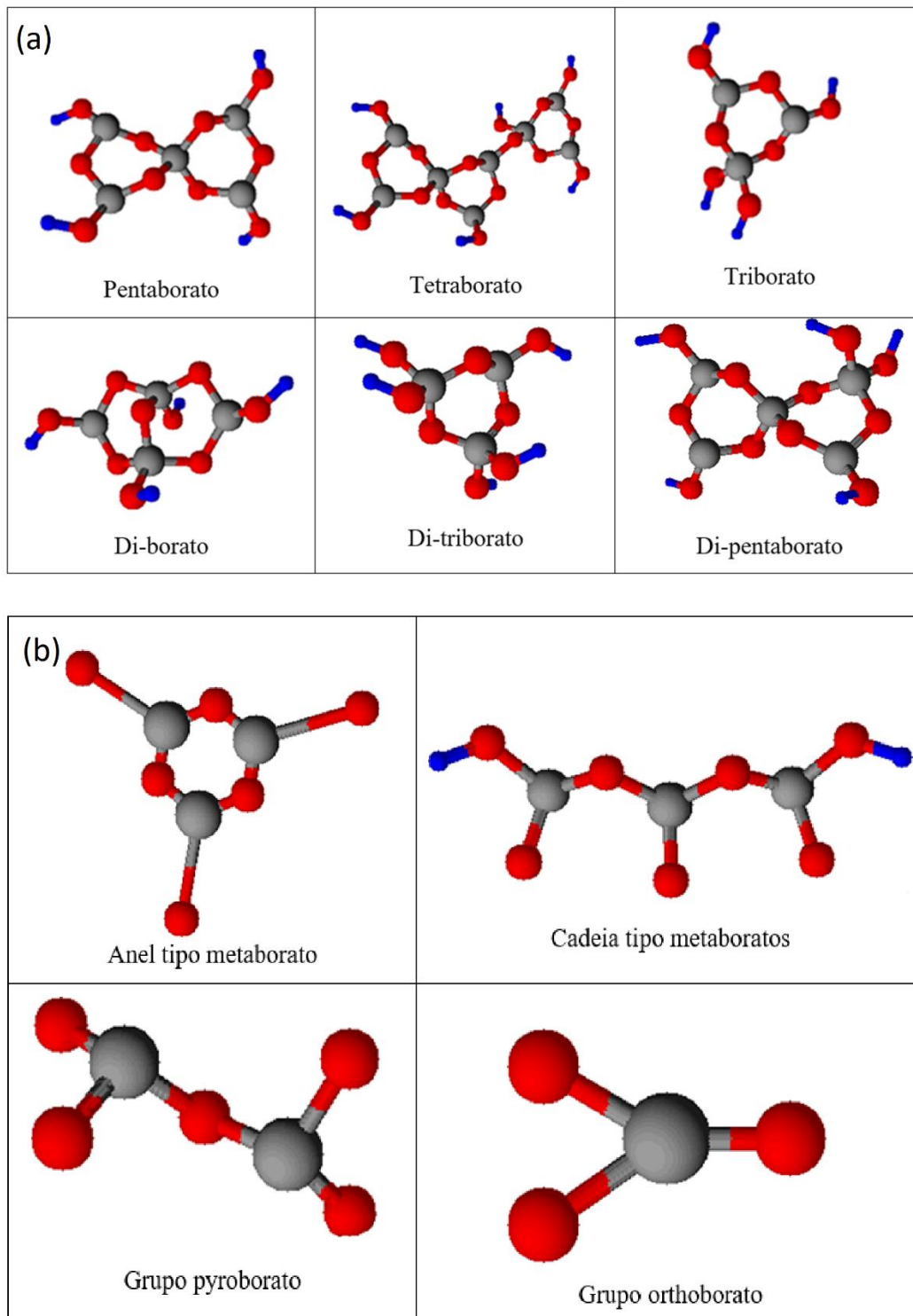


Figura 5: (a) Unidades superestruturais do boro de maior conectividade e (b) unidades superestruturais do boro de menor conectividade que os anéis boroxol [41,59].

Na **Figura 5**, 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.

2.2.3 *Óxido de Zinco*

O óxido de zinco (ZnO) é um componente muito versátil e tem sido muito utilizado em diversas áreas relacionadas a tecnologia. É amplamente utilizado na fabricação de dispositivos semicondutores, bem como mostra-se bastante promissor no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Materiais a base de óxido de zinco geralmente apresentam boas propriedades relacionadas a conceitos como rigidez, dureza, piezoeletricidade, módulo de Young, “*bulk modulus*”. Apresenta ainda propriedades eletrônicas e estruturais importantes para aplicações em catálise, sensores químicos, células solares, na síntese de metanol, fotocatálise, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssensores e outros dispositivos [60].

O ZnO apresenta baixo custo e é ecologicamente correto devido ao seu caráter não tóxico. A utilização de zinco na produção de vidros mostra-se bastante interessante por se tratar de uma matéria-prima não tóxica, que pode ser incorporado em faixas de composição muito elevadas, além de promover melhoria nas mais diversas propriedades de vidros de diferentes sistemas tais como boratos e fosfatos [61].

Nos vidros, o óxido de zinco pode atuar como modificador ou como formador de rede. Dependendo da base e concentração de ZnO, a estrutura predominante é ZnO_6 octaédrico e atua como modificador de rede [62,63]. Aumentando-se o teor de ZnO, ele assume o papel de formador de rede e é incorporado à rede de vidro como unidades estruturais tetraédricas ZnO_4 , que ligam quatro íons de oxigênio em um arranjo de ligação covalente. [64].

A presença de zinco não apenas torna os vidros quimicamente duráveis em relação a outros vidros fosfatos, mas também confere uma menor temperatura de transição vítrea.

2.2.4 *Vidros fosfatos binários*

A adição de modificadores de rede pode provocar melhorias em diversas propriedades dos vidros fosfatos como demonstrado em trabalhos anteriores [65,66]. Estudos de vidros fosfatos binários mostram um comportamento tido como anômalo devido a uma descontinuidade nas taxas de variação ou mesmo nas propriedades físicas para composições de vidros metafosfato [67,68]. Inicialmente acreditava-se que essas anomalias dependiam fortemente das propriedades do modificador de rede usado na composição binária com o P_2O_5 [69].

No sistema MgO-P₂O₅, inicialmente essa anomalia foi atribuída à mudança na coordenação do modificador, normalmente de 6 para 4 em composições na faixa de metafosfato[70], entretanto, estudos posteriores em vidros fosfatos binários com Zn, Mg, Ca e Ba mostraram que esse fenômeno pode ser explicado por meio de um modelo baseado nas características químicas do P₂O₅ e na interação entre o número de NBO por cátion e mudanças no tipo do poliedro de coordenação isolado do cátion que compartilham arestas e vértices com a rede de fosfato. Para explicar melhor as características dos vidros fosfatos, Hoppe e colaboradores [71] consideraram as estruturas dos cristais MgP₄O₁₁ e CaP₄O₁₁.

Nesses cristais, todos os átomos de oxigênio presentes estão ligados a dois outros átomos. Os átomos de oxigênio do tipo BO estão conectados a dois átomos de fósforo e os átomos oxigênios NBO dos grupos ramificados estão localizados exatamente entre um átomo de fósforo e o átomo de metal. Foi constatado ainda que todas as distâncias entre o metal e o oxigênio são praticamente idênticas e os poliedros formados pelo metal não têm contato direto entre si. Baseado nesses fatos, Hoppe propõe que todos os átomos de oxigênios NBO formam ligações do tipo Me-O-P e que o número de coordenação do metal está associado à razão MeO/P₂O₅, de modo que, quanto maior for a razão molar, menor deve ser o número de coordenação do metal. Especificamente para o zinco, esses números de coordenação médios variam de 6 (para razões menores) até 4 (para razões maiores), sendo que o limite deste mecanismo de formação estrutural é alcançado, no caso do zinco, para o número de coordenação 4 [71].

O sistema vítreo binário à base de fosfato de zinco foi investigado quanto ao seu potencial para ser usado como material hospedeiro de estado sólido, novos compostos de vidro-polímero, vidro de baixa fusão para selos de metal, vidros ópticos para moldagem de precisão, etc [72]. Esses vidros apresentam alta durabilidade química, baixa T_g e ampla faixa de formação de vidro quando comparados com vidros fosfatos puros. Eles são usados na produção de vidros poliméricos (compósitos), guias de ondas ópticos, e superfícies de laser de estado sólido. Seu coeficiente de expansão térmica é semelhante ao de muitos metais, por este motivo eles são usados como soldas entre partes vítreas e metálicas[73].

Nesse sistema é possível, com temperaturas relativamente baixas, abaixo de 1000 °C, obter vidros com até 80% em mol de ZnO. As estruturas presentes nesses vidros apresentam alto grau de despolimerização, ausência de ligações clássicas dos fosfatos (P-O-P) e presença de ligações do tipo P-O-Zn na qual os átomos de oxigênio ligam tetraedros vizinhos de P e Zn [73,74]. A anomalia relatada anteriormente provoca uma descontinuidade nas taxas de variação

de algumas grandezas para vidros com composição próximas a 50% em mol de ZnO [75]. Essa descontinuidade foi atribuída a uma mudança de coordenação nas estruturas do zinco. Com o aumento no teor de zinco, estruturas octaédricas do tipo ZnO_6 são modificadas para estruturas tetraédricas ZnO_4 . Posteriormente, alguns trabalhos mostraram que há uma preferência pela coordenação tetraédrica para composições com teor de zinco que varia de 45 a 65% em mol para sistemas binários ZnO- P_2O_5 [76,77].

Por outro lado, estudos demonstraram que a adição de B_2O_3 a uma rede de fosfato melhora a durabilidade química, bem como a estabilidade térmica e mecânica do vidro fosfatado puro [17,78–80]. Em um sistema báriofosfato, propriedades ópticas e mecânicas foram melhoradas pela adição de pequenas quantidades de B_2O_3 (≤ 6 mol%). No entanto, a durabilidade em água foi reduzida para maiores concentração de B_2O_3 [26]. Desse modo, apesar de bastante promissor para diversas aplicações, o sistema borofosfato ainda apresenta limitações devido à elevada habilidade em absorver água e baixa estabilidade contra a cristalização.

É sabido ainda que a adição de um óxido modificador às redes de fosfato e borato podem apresentar efeitos diferentes[80]. Na rede de fosfato puro (PO_4 neutro), a presença do modificador, como por exemplo o zinco, promove a despolimerização das estruturas. Os átomos introduzidos pelos óxidos modificadores promovem a quebra das ligações P-O-P e formam sítios de NBO negativos e promovem a despolimerização da rede. A carga negativa é compensada pela carga positiva dos cátions modificadores e surgem ligações entre os cátions e os oxigênios não ligados a outros átomos de fósforo. Todas estas estruturas na rede dos fosfatos são tetraédricas. Na rede de borato, a adição de um óxido modificador tem o efeito diferente, ou seja, aumenta o grau de polimerização. Sua inclusão na rede do vidro borato puro pode promover uma mudança na coordenação do boro. Inicialmente, as estruturas dos boratos podem mudar de BO_3 planar para BO_4 tetraédrico e nesse caso há uma polimerização da rede [13,81].

Considerando que vidros fosfatos são capazes de incorporar grandes quantidades de ZnO e que o B_2O_3 é capaz de promover melhorias em muitas propriedades desses vidros, decidiu-se estudar os vidros zinco borofosfatos.

2.2.5 Sistema Zinco Borofosfato (ZBF)

A formação de vidros no sistema zinco borofosfato foi estudada pela primeira vez em 1975 por Ushakov e colaboradores, [82]. A partir de então, estudos mais aprofundados dessa composição têm demonstrado que esse sistema é muito promissor para diversas aplicações [83–87].

Na **Figura 6** está mostrada uma possível estrutura presente no vidro zinco borofosfato e a denominação de cada oxigênio.

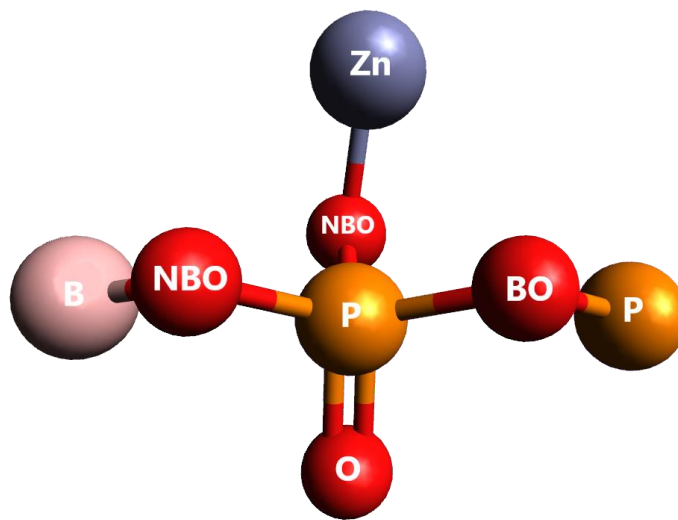


Figura 6: Representação de estrutura contendo oxigênios ligados (BO), não ligados (NBO) e com dupla ligação (O). Fonte: Próprio autor.

Um fator limitador na formação de vidros borofosfatos é a grande diferença entre as forças de campo do fósforo comparadas com às do boro, isso torna a formação de vidro binários P_2O_5 - B_2O_3 , particularmente difícil. No entanto, quando óxidos modificadores são adicionados ao P_2O_5 , uma faixa bastante ampla de formação de vidro pode ser obtida na maioria das combinações, destacando-se entre elas o ZnO na composição do sistema ZnO - P_2O_5 - B_2O_3 [30].

Em trabalhos anteriores, Koudelka e colaboradores [88], estudaram o sistema ternário zinco borofosfato em diversas composições. O resultado da produção das amostras está mostrado no diagrama de fases apresentado na **Figura 7**.

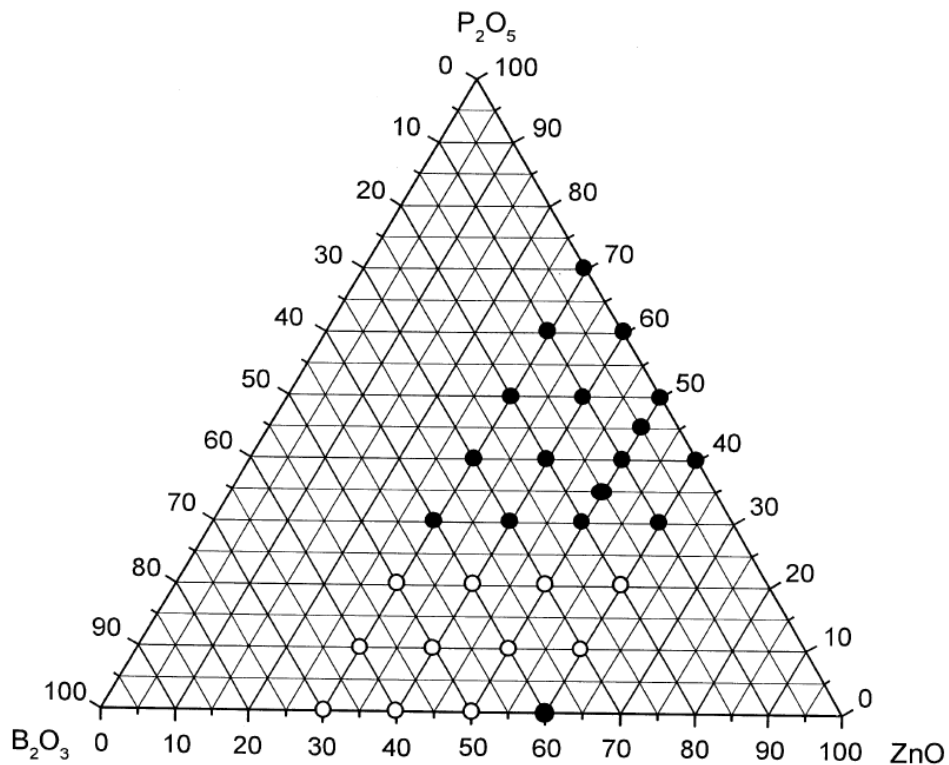


Figura 7: Diagrama ternário do sistema ZnO–B₂O₃–P₂O₅. Vidros homogêneos são representados pelos círculos brancos e vidros com separação de fases são representados por círculos pretos [88].

Estudos sobre a estrutura desse sistema vítreo foram realizados por meio de espectroscopia Raman e FTIR. Eles também determinaram propriedades como T_g e coeficiente de expansão térmica para diversas regiões do diagrama de fases do sistema ZnO-P₂O₅-B₂O₃ [88]. Variou-se o teor de B₂O₃ para quatro concentrações fixas de ZnO e observou-se que o aumento no teor de B₂O₃ para todas as composições de ZnO promoveu um aumento na dimensionalidade da rede dos vidros fosfatos originais. O autor sugere que esse aumento provoca um aumento da T_g e redução no coeficiente de expansão térmica. Além disso, ele observou que a formação de vidro no sistema ZnO–B₂O₃–P₂O₅ é limitada pela concentração de B₂O₃ e que quanto maior o teor de ZnO, menor é a concentração de B₂O₃ incorporada pela base.

Para investigar a influência do ZnO nas propriedades do vidro desse sistema, Kim e colaboradores, [89] mantiveram fixa a concentração de B₂O₃ em 10% em mol e variaram o teor de ZnO até 60% em mol. Eles relatam alterações significativas em propriedades como densidade, T_g e coeficiente de expansão térmica. Na densidade foi observada uma descontinuidade nas taxas de crescimento em função do ZnO, para a T_g observaram um ponto mínimo e para o coeficiente de expansão térmica um ponto máximo quando o teor de ZnO

estava em torno de 45% em mol. Esse comportamento foi atribuído a uma possível mudança de coordenação nas estruturas do ZnO como citada anteriormente.

Em seus estudos, Shengchun e colaboradores [90] produziram amostras do sistema $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-R}_n\text{O}_m$, sendo $\text{R}_n\text{O}_m=1\text{Li}_2\text{O}$, $3\text{Al}_2\text{O}_3$ e $6\text{Na}_2\text{O}$. Eles relataram que os valores mínimos ou próximos do mínimo para a durabilidade das amostras em água foram obtidos para 15% em mol de B_2O_3 e 35% em mol de P_2O_5 . Em vidros bário fosfatos, a adição de B_2O_3 e Al_2O_3 aumentam a estabilidade térmica dos vidros. A durabilidade em água é aumentada com a adição de Al_2O_3 e reduzido com a adição de B_2O_3 [26]. Em vidros fosfatos puros, Brown afirma que a alumina melhora a durabilidade em água, aumenta a temperatura de transição vítrea e reduz o coeficiente de expansão térmica [91]. Ele atribui essa melhora a alterações provocadas pela alumina na rede dos vidros fosfatos.

Em um sistema aluminofosfato, Hongting e colaboradores [92] relataram que com o aumento da alumina, mais ligações P=O eram quebradas e formadas novas ligações do tipo P-O-Al , aumentando assim a conectividade da rede e reduzindo a capacidade de absorver água.

2.2.6 Dilatação térmica em vidros ZBF

Xiuying Li e colaboradores [93] estudaram o sistema zinco ferfosfato e constataram que a substituição do fósforo pelo zinco promove uma redução significativa no coeficiente de expansão linear. Onodera e colaboradores [94] relataram um comportamento oposto no sistema binário zinco fosfato. Eles perceberam que o coeficiente de expansão térmica aumenta com o aumento da concentração de zinco de 58 até 70%, em mol.

Kim e colaboradores [89] estudaram um sistema zinco borofosfato com 10% em mol fixo de boro. Eles relatam que o valor do coeficiente de expansão linear aumenta, atinge o valor máximo para 40% em mol de ZnO e em seguida reduz o valor com o aumento do teor de Zinco.

Vosejpková e colaboradores [34] estudaram um sistema zinco borofosfato telureto. Para este sistema, eles usaram 5, 10 e 15%, em mol, de B_2O_3 para várias concentrações de Te_2O_3 . Em todas as concentrações de telúrio, o coeficiente de expansão térmica apresentou uma inversão de comportamento para 10% de B_2O_3 . Shengchun Li e colaboradores [90] relataram uma anomalia no valor do coeficiente de expansão linear para diferentes concentrações de boro e fósforo.

2.2.7 Codopagem Tb³⁺/Eu³⁺

O térbio é o elemento químico representado na tabela periódica por Tb; tem número atômico 65 e sua configuração eletrônica é [Xe] 4f⁹ 6s². Apresenta-se na valência 3+ ou 4+, sendo o Tb³⁺ a mais estável.

O íon Tb³⁺ apresenta excelentes propriedades magneto-ópticas [95], emissão em várias faixas do visível como: azul (488 nm), verde (546 nm), alaranjado (584 nm) e vermelho (622 nm) [96]. Em vidros, a emissão mais intensa geralmente é de luz verde, em torno de 546 nm, correspondente à transição ⁵D₄ → ⁷F₅ [97], o que tem motivado estudos para suas aplicações como meio de estado sólido para lasers e outros materiais luminescentes verdes [98,99]. Em vidros lítio alumino-borosilicatos excitados em 378 nm [100], foi observado um aumento na emissão até 1,5% em mol de Tb³⁺, para maiores concentrações a emissão foi reduzida. Esse comportamento foi associado a um “*quenching*” atribuído a uma interação multipolo-multipolo não radiativa e o processo de relaxação cruzada via mecanismos de transferência de energia entre íons Tb³⁺. A produção de pipetas de vidro dopadas com Tb³⁺, também tem sido bastante útil para manipulação de células com alvo de fluorescência.

O európio pode ser encontrado nos estados de oxidação 3+ e 2+. Os íons divalentes (na configuração Eu²⁺) emitem na região verde azulada [101], enquanto na forma trivalente (Eu³⁺) apresenta forte luminescência na região espectral do vermelho e pode ser usado para sondar o ambiente local do íon Eu³⁺ com base em intensidades relativas das transições nos espectros de luminescência [102]. Os espectros de absorção de vidros zinco borofosfatos dopados com o íon Eu³⁺ [103] indicam absorção em 362 nm, 375 nm, 381 nm, 394 nm, 407 nm entre outras. É importante observar que algumas dessas absorções se sobrepõem às relatadas para o íon Tb³⁺.

Codopagens de Tb³⁺ com Gd³⁺ e Dy³⁺ [104], Yb³⁺, Sm³⁺ e Ce³⁺ [105], dentre outros íons, tem sido estudadas com diversas finalidades, principalmente voltadas à produção de luz. A codopagem Tb³⁺/Eu³⁺ é bastante utilizada para aplicações em fotônica, visando a produção de dispositivos emissores de luz branca sintonizável [100].

O diagrama de energia e possíveis transferências de energia entre os íons Tb³⁺/Eu³⁺ é apresentado na **Figura 8**.

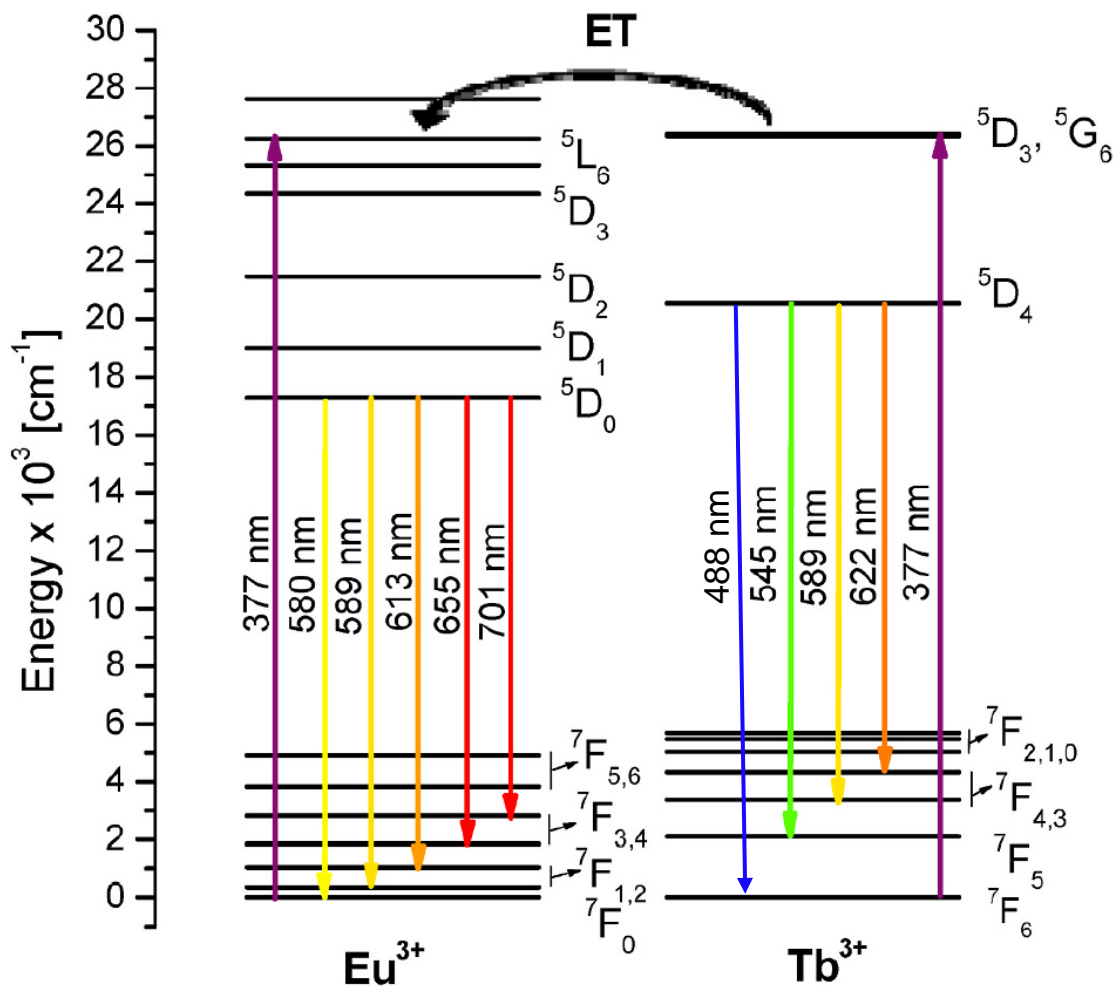


Figura 8: Diagrama de transferência de energia entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} adaptado [106].

Na figura, estão representados níveis de energia e alguns dos comprimentos de onda associados às transições nos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . Emissões na região do visível estão ilustradas sob excitação em 377 nm.

2.3 Comportamento de atenuação de radiação e seus significados

O uso de isótopos gama é cada vez mais recorrente no campo das ciências médicas. Dentre as principais aplicações médicas das radiações de alta energia destaca-se o seu uso para esterilização de equipamentos, uso de radiofármacos para radiologia diagnóstica, medicina nuclear, tomografia por emissão de pósitrons (PET), imagens moleculares, raios-X de alta energia e radiação gama são usados na radioterapia para o tratamento do câncer, a fim de destruir tecidos não saudáveis junto com as células cancerígenas no corpo humano. No uso dessa radiação, além do paciente, ficam expostos também os profissionais da saúde e afins. Na

tentativa de proteger esses profissionais, três principais itens de proteção radiológica devem ser levados em consideração: o tempo de exposição, a distância da fonte ao receptor e a blindagem imposta pelos materiais que se interpõem entre a fonte de radiação e o paciente ou trabalhador [107].

Na radioterapia, o feixe de radiação de alta energia é concentrado no corpo do paciente em uma determinada dose para eliminar as células cancerígenas. Nesse processo existe a necessidade de proteger o trabalhador da radiação espalhada. Essa proteção deve ser feita por materiais capazes de absorver completamente ou atenuar na medida adequada essa radiação espalhada nas salas de radioterapia diagnóstica. Como principais características do material usado na atenuação ou blindagem de radiação gama e feixes de raios-x destacam-se a densidade, que deve ser elevada a fim de proporcionar maior interação da radiação com a matéria, bem como a flexibilidade na modelagem e fabricação dos equipamentos de blindagem [108].

Um elemento metálico muito utilizado na fabricação de dispositivos usados na blindagem contra a radiação é o chumbo (Pb). Ele possui alta densidade com baixo custo. Devido a estas características, o Pb tem sido frequentemente utilizado em diversos tipos de utensílios e formatos que protegem contra radiação, tais como: tiras, chapas, folhas, materiais de construção na forma de tijolos e blocos. No entanto, também existem muitas desvantagens associadas ao seu uso tais como ausência de transparência no visível, inflexibilidade, baixa ou nenhuma estabilidade química, baixa resistência mecânica, peso elevado e sua toxicidade. Encontrar um material ecologicamente correto e não tóxico (ou seja, sem chumbo) é um desafio para aplicações de radiação e proteção [109].

Abaixo descrevemos alguns parâmetros utilizados para fazer comparações entre diferentes materiais e sua eficiência na atenuação de radiação.

O coeficiente de atenuação de massa, do inglês *mass attenuation coefficient* (MAC) é um fator significativo na avaliação das propriedades de blindagem de radiação de alta energia. Ele representa a probabilidade de interação por unidade de volume em um material. Pode ser determinado pela razão entre fração de fótons incidentes atenuados em um feixe monoenergético por unidade de espessura de um material e sua densidade volumétrica de massa. Trata-se do parâmetro mais útil para avaliar o desempenho de blindagem de materiais tendo em vista que são responsáveis por todo o processo de interação, incluindo interações de espalhamento, são dependentes do material e da energia do fóton [110].

O livre caminho médio, do inglês *Mean Free Path* (MFP), é definido como a distância média percorrida pelos fótons antes de serem absorvidos em um determinado material, e pode ser determinado a partir do coeficiente de atenuação linear do meio ($MFP = \mu^{-1}$) [111].

A variação da camada semi-redutora, do inglês *Variation of Half-Value Layer* (HVL), corresponde à espessura do material necessária para reduzir pela metade o valor inicial do número de fótons monoenergéticos. MAC, HVL e MFP são parâmetros que determinam a capacidade de atenuação da radiação gama em um material. A interação da radiação com uma matéria é determinada pela energia fóton, número atômico do elemento e densidade do material. É desejável para aplicações em blindagem de radiação de alta energia que os materiais apresentem baixos valores de HVL e MFP. A observação desses parâmetros auxilia na escolha de materiais com maior eficiência para atuar como agentes atenuantes de radiação [112].

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Produção das amostras

Para este trabalho foram produzidos três grupos de amostras:

- as preliminares, que estão apresentadas no apêndice;
- as amostras bases;
- as amostras codopadas.

Todas as amostras do sistema ZPB foram preparadas com massa total de 9 gramas. Os reagentes foram pesados em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AUW220D com precisão de $\pm 0,01\text{mg}$, em seguida foram homogeneizados manualmente em um almofariz de ágata e posteriormente foram colocados em um cadinho de platina que foi levado ao forno. A taxa de aquecimento do forno foi $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras foram produzidas em atmosfera ambiente, pelo método de fusão/resfriamento realizado em um forno à resistência da marca JUNG.

A temperatura de fusão observada variou de 950°C até 1250°C . O material fundido foi mantido na temperatura de fusão por trinta minutos, em seguida a temperatura foi elevada de 50°C a 100°C acima da temperatura de fusão com a finalidade de diminuir a viscosidade e então a amostra foi vertida. O choque térmico foi realizado em um molde de aço inox aquecido em temperaturas que variaram de 200°C até 420°C . As amostras foram tratadas termicamente por 6h em temperaturas que variaram de 400 a 450°C para eliminar tensões mecânicas provocadas pelo choque térmico.

Para a preparação das amostras foram usados os reagentes analíticos com grau de pureza e fabricante apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Relação de reagentes Sigma Aldrich usados na produção das amostras e seu respectivo grau de pureza.

Reagente	ZnO	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Tb ₄ O ₇	Eu ₂ O ₃
Pureza (%)	≥ 99,0	≥ 99,99	99,98	99,5	99,998	99,9

3.1.1 Amostras base

Baseado no estudo das amostras preliminares mostradas no apêndice deste trabalho, decidiu-se investigar a influência da substituição do fósforo pelo zinco em diversas propriedades desse grupo de amostras. As amostras base foram produzidas fixando-se o percentual de B_2O_3 em 15% em mol e variando o teor de ZnO de 30 a 70% em mol de acordo com a estequiometria $(x)ZnO - (85-x)P_2O_5 - (15)B_2O_3$ ($x=30, 40, 50, 60$ e 70) em %mol, denominadas 30Z, 40Z, 50Z, 60Z e 70Z respectivamente. Para esse grupo, foram investigadas propriedades estruturais, mecânicas e termo-ópticas com a finalidade de escolher a amostra mais promissora para aplicação na produção de dispositivos fotônicos e os resultados foram discutidos em função do teor de ZnO.

Todas as amostras base produzidas são incolores e com excelente transparência à olho nu. A nomenclatura e composição das bases produzidas, bem como a temperatura de síntese do processo de fusão e a aparência das amostras estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Composição das amostras base produzidas no trabalho.

Código	ZnO		P ₂ O ₅		B ₂ O ₃		Temperatura de síntese	Aparência da amostra
	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso		
30Z	30,00	21,63	55,00	69,13	15,00	9,25	1250°C	Transparente e incolor
40Z	40,00	30,47	45,00	59,76	15,00	9,77	1200°C	Transparente e incolor
50Z	50,00	40,37	35,00	49,27	15,00	10,36	1100°C	Transparente e incolor
60Z	60,00	51,54	25,00	37,44	15,00	11,02	950°C	Transparente e incolor
70Z	70,00	64,23	15,00	24,00	15,00	11,77	1000°C	Transparente e incolor

3.1.2 Amostras codopadas

As amostras codopadas foram preparadas a partir da amostra base 50Z, acrescentando a ela 2% de Al_2O_3 para melhoria das propriedades mecânicas e estabilidade química. A nomenclatura e composição estão mostradas na **Tabela 3**. Para esse grupo de amostras a temperatura de síntese foi de 1100°C e o choque térmico foi feito em 400°C com tratamento térmico em 420°C por seis horas.

Tabela 3: Composição das amostras codopadas.

Código	ZnO		P ₂ O ₅		B ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Tb ₄ O ₇		Eu ₂ O ₃	
	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso
Base	50,00	40,69	33,00	46,83	15,00	10,44	2,00	2,04	-	-	-	-
Eu050	50,00	40,27	32,50	45,64	15,00	10,33	2,00	2,02	-	-	0,50	1,74
Tb050	50,00	39,50	32,50	44,76	15,00	10,13	2,00	1,98	0,50	3,63	-	-
Tb05Eu025	50,00	39,29	32,25	44,20	15,00	10,08	2,00	1,97	0,50	3,61	0,25	0,85
Tb05Eu050	50,00	39,10	32,00	43,63	15,00	10,03	2,00	1,96	0,50	3,59	0,50	1,69
Tb05Eu075	50,00	38,90	31,75	43,08	15,00	9,98	2,00	1,95	0,50	3,57	0,75	2,52
Tb05Eu100	50,00	38,71	31,50	42,52	15,00	9,93	2,00	1,94	0,50	3,55	1,00	3,35

3.2 Parâmetros estruturais

3.2.1 Densidade volumétrica de massa

As medidas de densidade volumétrica de massa foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão – campus Bom Jesus (LEOF II – UPCM – UFMA/BJ).

As medidas foram realizadas, em temperatura ambiente, utilizando o método de Arquimedes [59] usando água destilada e deionizada como líquido de imersão. Neste método o valor da densidade do vidro é dado pela **equação 1**:

$$\rho_v = \frac{P_{ar}}{P_{ar} - P_{\acute{a}gua}} \cdot \rho_L \quad (1)$$

na qual ρ_v representa a densidade do vidro, P_{ar} a massa das amostras em ar, $P_{\acute{a}gua}$ a massa das amostras em água e ρ_L a densidade do líquido de imersão.

A massa de cada amostra foi obtida pela média de cinco medidas. Para as amostras medidas, a massa em ar variou de 3 a 4 gramas. As medidas foram realizadas 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/cm³.

A densidade da água foi corrigida em função da temperatura segundo dados disponíveis na literatura [113].

O volume molar das amostras (V_m) foi calculado por meio da **equação 2**:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad (2)$$

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 (ρ) a densidade do vidro [53].

3.2.2 *Difração de Raios-X*

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com as amostras em pó, no laboratório de difração de raios-X I da UFMA – campus Bom Jesus. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, com passo angular de $0,02^\circ$, com tempo de 2 s/passos em intervalo angular de $10-60^\circ$ em 2θ em um difratômetro da *Panalytical*, modelo *Empyrean*, utilizando geometria de reflexão Bragg-Bretano e radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA.

3.2.3 *Espectroscopia Raman*

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas com as amostras em fatias, no Laboratório de Materiais Inorgânicos e Vítreos (LaMIV) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), na cidade de São Carlos – SP.

Os dados de Raman foram obtidos por meio do espectrômetro da marca Horiba, modelo LabRam HR Evolution, a fonte de excitação foi um laser operando na linha de 785 nm. Na medida, foi utilizada uma grade de difração Edge de 500 nm.

3.2.4 *Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

As medidas de Ressonância Magnética Nuclear (MAS RMN) foram realizadas com as amostras em pó, no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, localizado no Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo. Os experimentos de RMN de estado sólido de ^{11}B e ^{31}P foram feitos em temperatura ambiente.

Os estudos de ^{31}P MAS-RMN foram realizados a 202,45 MHz em um espectrômetro Bruker DSX 500, equipado com uma sonda de 4mm que foi operada a uma velocidade de rotação de 14,0 kHz. Os espectros foram registrados usando pulsos de 90° com $2,0\mu\text{s}$ de comprimento e atrasos de relaxação de 120s.

Os espectros de ^{11}B MAS RMN foram medidos em um rotor de 3.2 mm girando a 25 kHz usando pulsos de 0,2 μs e atraso de 1s respectivamente.

3.2.5 *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)*

As medidas de FTIR foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II) da UPCM da UFMA – campus Bom Jesus. A caracterização foi feita em um equipamento da Bruker, modelo Vertex 70v, utilizando três fontes de excitação e detector sólido InGaAs. O ensaio é realizado com 32 varreduras (em média) e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

O preparo da amostra para formação da pastilha foi feito com brometo de potássio (KBr, Sigma-Aldrich, 99 %, grau FTIR) com 99 % de KBr e 1 % do material estudado (massa/massa), utilizando uma prensa hidráulica com 8 toneladas e 30 segundos para formação da pastilha e posterior análise no espectrômetro.

3.3 Caracterização térmica

3.3.1 *Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*

A temperatura de transição vítrea foi estimada por DSC conforme mostrado na **Figura 9**.

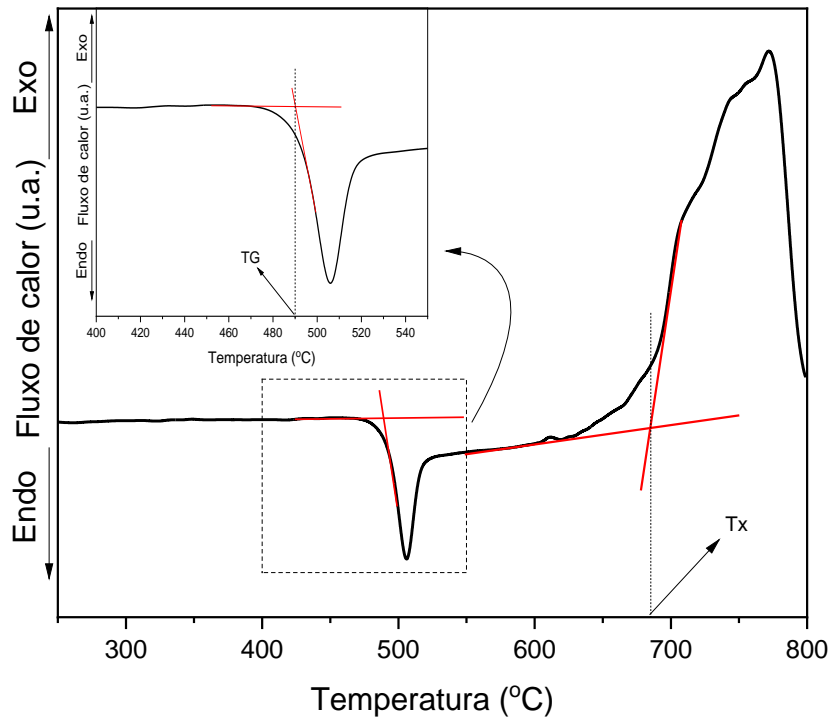


Figura 9: Representação de um gráfico obtido por de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para a amostra 50Z. Na figura, é mostrado a determinação da Tx e no *inset* é destacado a determinação da Tg das amostras.

As medidas de DSC foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Carlos. As curvas DSC dos vidros foram obtidas em um calorímetro modelo Netzsch DSC 404 F3 Pegasus entre 100 e 800°C sob atmosfera de N₂ com fluxo de 20 mL.min⁻¹, usando cadinhos de platina, massas das amostras em pó entre 10-20 mg e taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.3.2 *Coefficiente de Expansão Térmica (CET)*

As medidas do coeficiente de expansão térmica foram realizadas na Central Analítica da UPCM – UFMA – campus Bom Jesus. Os dados foram obtidos por meio do aquecimento das amostras em *bulk* com comprimento inicial variando entre 21 e 36 mm. Para a obtenção dos dados foi utilizado o equipamento dilatômetro DIL 402 C da marca Netzsch. Os dados foram obtidos por meio de uma taxa de aquecimento de 10°C/min com a amostra no forno à vácuo. O coeficiente de dilatação foi obtido para valores de temperatura entre 150°C e 350°C.

3.3.3 *Calor Específico (c_p)*

As medidas de calor específico foram realizadas na Central Analítica da UPCM – UFMA – campus Bom Jesus. Os dados foram obtidos em temperatura ambiente $\sim 300\text{K}$, utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica[114] construído no LEOF da Universidade Federal do Maranhão (UFMA). A metodologia para determinação do calor específico foi detalhado em trabalhos anteriores [59].

As medidas de calor específico foram realizadas com as amostras de espessuras aproximadamente iguais de 1mm cada, com massa variando entre 30 e 35mg. Para cada triplicata realizada procurou-se controlar a massa da pasta térmica usada para fixar a amostra ao substrato.

Curvas características de decaimento térmico do substrato e da amostra mais substrato são mostradas na **Figura 10**.

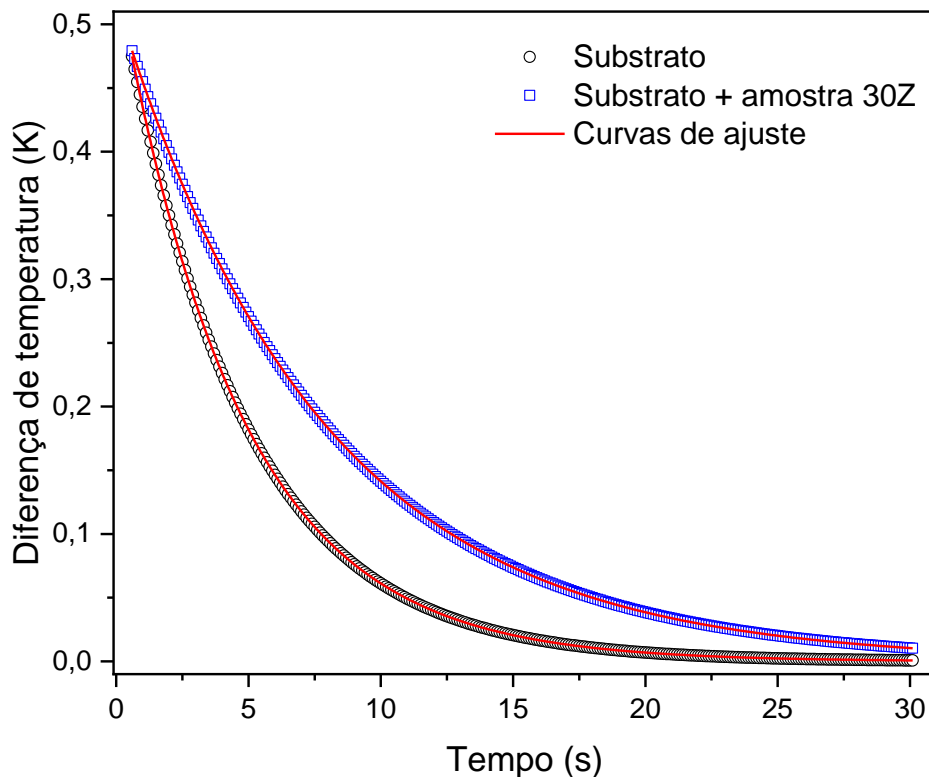


Figura 10: Curvas características do decaimento térmico para o substrato e para o sistema substrato + amostra 30Z.

3.4 Parâmetros de atenuação da radiação

Os parâmetros de atenuação de radiação foram determinados por meio da estequiometria da amostra e dos dados experimentais de densidade de massa volumétrica. Esses dados foram inseridos em um aplicativo disponibilizado no site <https://phy-x.net/PSD> e alguns parâmetros foram calculados. O cálculo de cada parâmetro, bem como o manual para uso do aplicativo, está detalhado por Şakar e colaboradores [115].

3.5 Caracterização e parâmetros ópticos e espectroscópicos

3.5.1 *Índice de refração (n)*

As medidas de índice de refração foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão – campus Bom Jesus (LEOF I – UPCM – UFMA/BJ).

A obtenção do índice de refração se deu por meio do método de Brewster. O ângulo de Brewster (θ_i), ou ângulo de polarização, corresponde ao valor do ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula [116]. O índice de refração do material é determinado calculando-se a tangente deste ângulo, de acordo com a **equação 3**.

$$tg\theta_i = n \quad (3)$$

Na **Figura 11**, é mostrado o esquema da montagem utilizada neste trabalho, no qual foi utilizado um laser de He-Ne, com comprimento de onda de 632,8 nm e um polarizador. Maiores detalhes da montagem podem ser encontrados na referência [117].

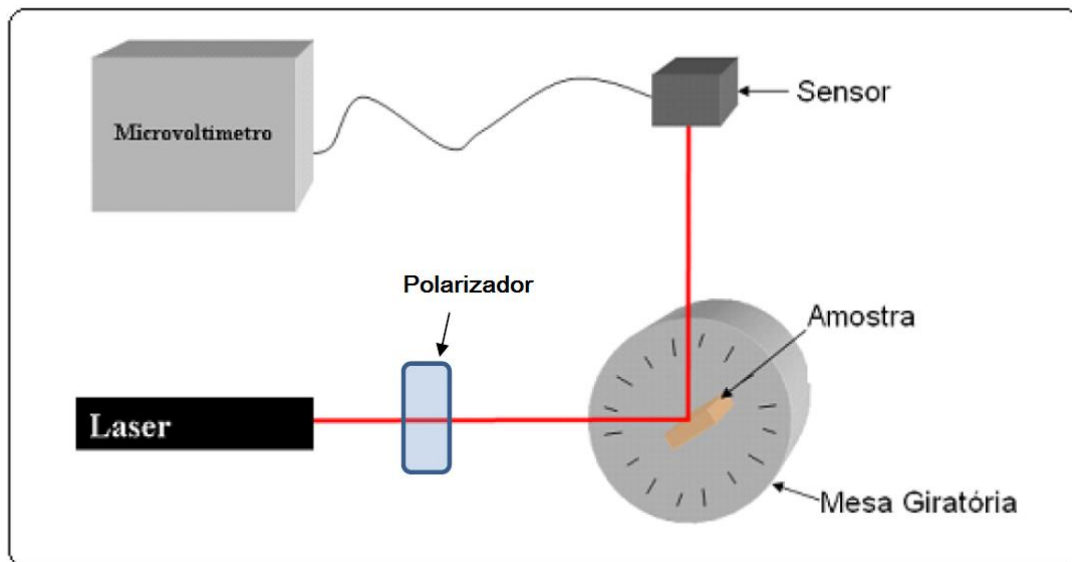


Figura 11: Esquema da montagem utilizada para as medidas de índice de refração[59].

Os valores foram obtidos por meio de uma média entre as triplicatas. Por meio dos dados de índice de refração e de densidade, foi determinada a polarizabilidade eletrônica dos vidros.

A polarizabilidade para o comprimento de onda de 632,8 nm foi calculada utilizando o modelo de Lorentz-Lorenz, mostrado na **equação 4**

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

na qual n é o índice de refração medido para o comprimento de onda de 632,8 nm, M é o peso molecular, ρ é a densidade do vidro, V é o volume molar do vidro, N é o número de Avogadro, γ é a polarizabilidade eletrônica para o comprimento de onda de 632,8 nm e R_m é a refratividade molar média para substâncias isotrópicas tais como vidros, cristais cúbicos e líquidos [118].

3.5.2 Absorção óptica

Ao interagir com a matéria a radiação eletromagnética pode ser absorvida, refletida ou transmitida. Ao absorver radiação, elétrons presentes nos átomos e moléculas do material

realizam saltos quânticos entre as camadas eletrônicas. A interação da luz com a matéria está diretamente relacionada com a estrutura química do material.

Quando a diferença energética entre dois níveis eletrônicos coincide com a energia do fóton incidente ocorre a absorção óptica. A atenuação da intensidade luminosa sofrida por um raio de luz ao passar por um material foi estabelecida pela lei de *Lambert–Beer* [119].

A absorvância A é determinada por meio da **equação 5**

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (5)$$

na qual I corresponde a intensidade da radiação transmitida e I_0 a intensidade da radiação incidente.

Os espectrofotômetros geralmente fornecem os dados de absorvância em função do comprimento de onda. A determinação do coeficiente de absorção é feita pela **equação 6**

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{A}{x} \quad (6)$$

na qual A é a absorvância e x a espessura da amostra.

Por meio dos espectros de absorção é possível determinar o *band gap* óptico e o *cut-off* das amostras.

As medidas de absorvância foram realizadas no LEMAF - Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais, localizado no Instituto de Física de São Carlos (IFSC), da Universidade de São Paulo. Os dados de absorvância foram obtidos por meio de um Espectrofotômetro da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, em uma faixa do espectro variando de 180 nm a 3300 nm. Por meio dos dados de absorvância foram determinados os dados do coeficiente de absorção das amostras.

3.5.3 *Band gap* óptico (E_{opt}) e *cut-off*

O *band gap* em sistemas vítreos corresponde a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução do vidro. A transição de elétrons entre essas bandas pode ser feita de duas maneiras distintas, transição direta e indireta. A transição direta ocorre por meio da absorção apenas do fóton enquanto a transição indireta é composta por uma transição direta

acompanhada de uma interação com fonôns [120]. Nos dois casos, as transições envolvem a interação da onda eletromagnética com um elétron na banda de valência que se eleva através do gap para a banda de condução, entretanto, a transição indireta também envolve relaxação (não radiativa) com emissão de fonôns. Os valores de band gap óptico das amostras (E_{opt}) foram determinados levando em consideração a borda do espectro de absorção no ultravioleta de acordo com Tauc [121,122]. A **Figura 12** mostra a maneira como os valores de band gap foram obtidos.

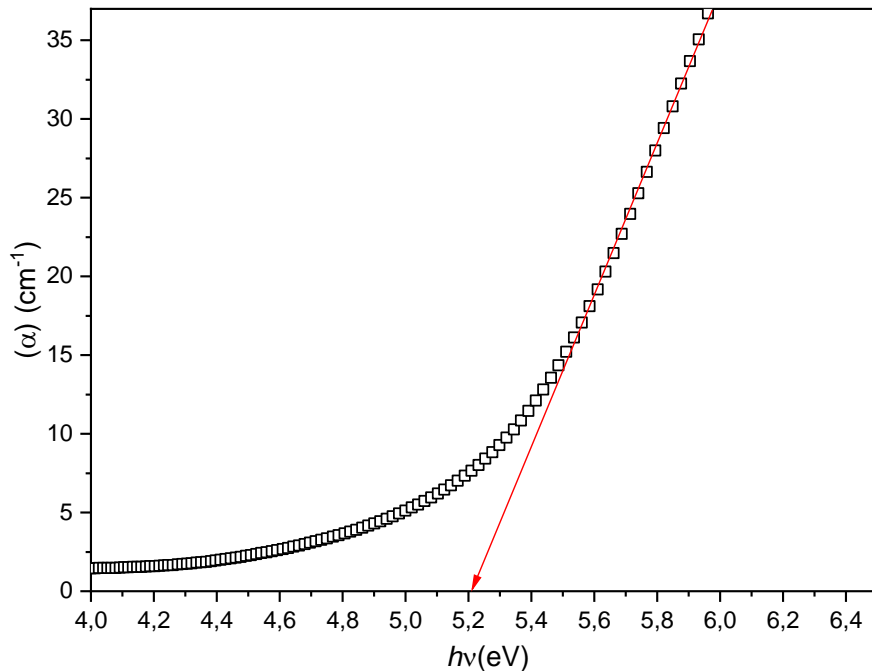


Figura 12: Representação da forma como o band gap das amostras foi determinado.

O tipo de transição predominante no vidro é determinado pela extrapolação de $(\alpha h\nu)^n$ x $h\nu$ que melhor se ajusta ao band gap obtido por meio do coeficiente de absorção. A identificação do tipo de transição depende do expoente “ n ”, sendo que para transição direta temos $n=2$ ou $n=3$ e para a transição indireta, $n=1/2$ ou $n=2/3$.

Os valores de *cut-off* foram determinados com base no comprimento de onda para o qual o valor da transmitância percentual é igual a 50. Na **Figura 13** está ilustrado a transmitância percentual em função do comprimento de onda bem como a forma como o valor do *cut-off* foi encontrado para a amostra 30Z.

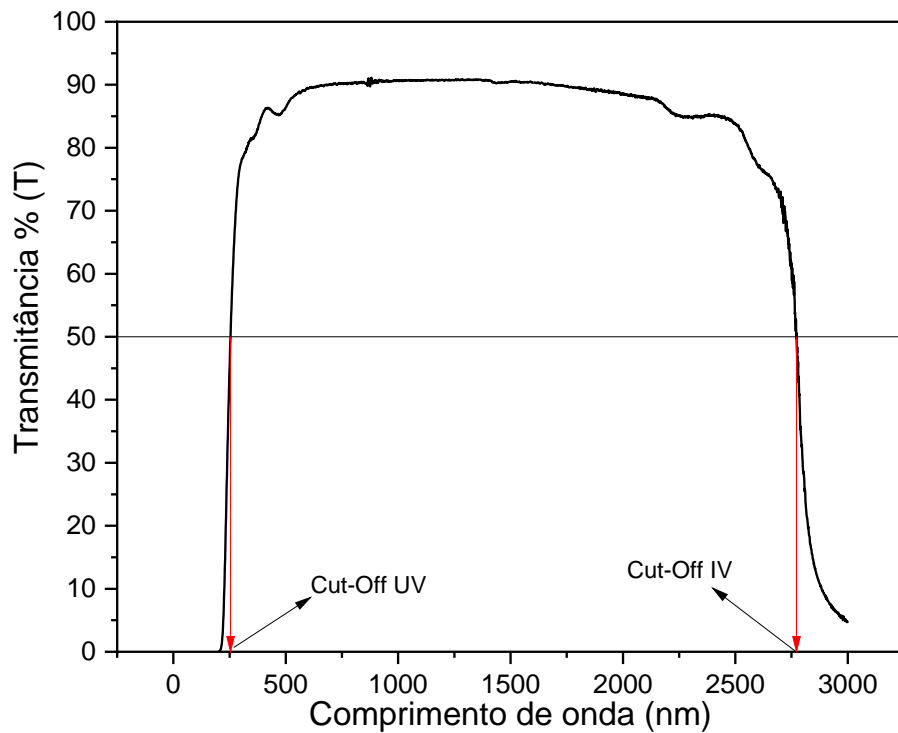


Figura 13: Determinação do cut-off da amostra 30Z baseado nos dados de transmitância das amostras.

A transmitância foi determinada pelo valor da absorbância de acordo com a **equação**

7

$$T\% = \frac{1}{10^A} \cdot 100\% \quad (7)$$

na qual A representa a absorbância da amostra.

3.6 Mapas de excitação

Os mapas de excitação das amostras foram obtidos por meio do espectrofluorímetro SHIMADZU modelo *RF-6000* no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA), na UPCM da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado – Imperatriz.

3.7 Luminescência e cromaticidade

Para as medidas de luminescência foram realizadas com três fontes de excitação distintas. Sendo dois LEDs comerciais, um centrado em 372 nm e outro centrado em 394 nm. A terceira fonte de excitação foi um laser de diodo com potência nominal de 100 mW, com emissão centrada em 405 nm. A emissão das amostras foi monitorada por meio de uma fibra óptica conectada a um espectrômetro portátil da marca *Ocean Optics*, modelo USB 2000 +XR1-ES, em uma faixa espectral de 180 a 1100 nm. As medidas foram feitas com as amostras em fatias polidas nas duas faces e espessura de aproximadamente 1,5 mm.

O diagrama de cromaticidade CIE 1931, bem como as coordenadas para cada amostra, foi obtido por meio dos dados de luminescência no software Origin.

3.8 Tempo de vida radiativo

As medidas de tempo de vida radiativo dos vidros foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em São Carlos – SP, em um espectrofluorímetro *Fluorolog-3* da marca *Horiba*, utilizando como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio pulsada comprimento de excitação em 375 nm monitorando a banda de emissão centrada em 545 nm.

3.9 Luminescência em função da temperatura

As medidas de luminescência em função da temperatura foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia, Óptica e Fototérmica I (LEOF I) da UFMA em Imperatriz e foram utilizados um LED comercial com emissão centrada em 372 nm, um forno resistivo ligado a um controlador de temperatura *Lakeshore 340* e um espectrômetro portátil da *Ocean Optics*. As medidas foram realizadas em fatias de espessura aproximadamente 1,5 mm polidas nas duas faces, que foram posicionadas no forno resistivo conectado a um controlador de temperatura. A luminescência foi investigada de 300K a 480K com taxa de aquecimento de 2 K/min.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção das amostras bem como os resultados foram divididos em três partes: grupo de amostras preliminares, grupo de amostras base e grupo de amostras codopadas e os resultados são apresentados por grupos. Medidas de densidade e índice de refração além de cálculos do volume molar e polarizabilidade eletrônica das amostras preliminares encontram-se no apêndice deste trabalho.

Para as amostras base, foram realizadas medidas de densidade, índice de refração, DRX, espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN), análise térmica, calor específico, expansão térmica, absorção óptica, bem como foram determinados os parâmetros *band gap* óptico e *cut-off* e calculados parâmetros de atenuação de radiação.

Para as amostras codopadas foram realizadas medidas de densidade, índice de refração, DRX, absorção óptica, mapas de excitação, luminescência em temperatura ambiente, luminescência em função da temperatura e tempo de vida radiativo. Além disso foram construídos diagramas de cromaticidade para diferentes excitações.

4.1 Resultados para as bases

4.1.1 Amostras produzidas

A composição das bases produzidas no trabalho está apresentada na **Tabela 2**, e as amostras obtidas são mostradas na **Figura 14**.

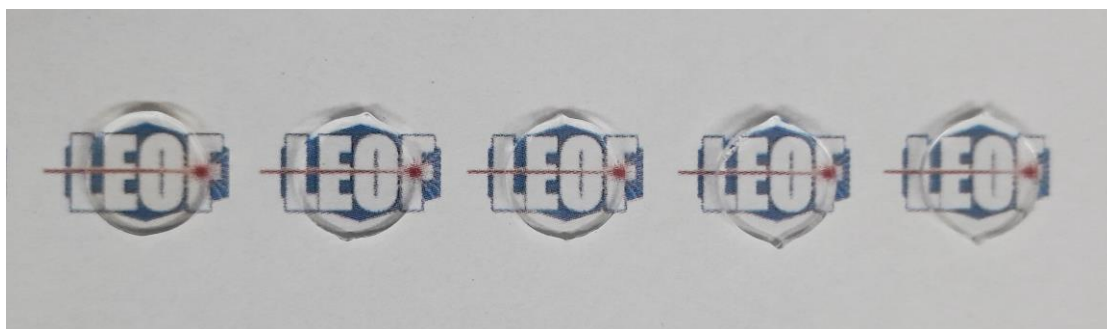


Figura 14: Foto das amostras base produzidas no trabalho.
Da esquerda para a direita, 30Z, 40Z, 50Z, 60Z, 70Z.

Na **Figura 15** é apresentado o diagrama de fases do sistema ZnO-P₂O₅-B₂O₃ para as amostras base produzidas no trabalho.

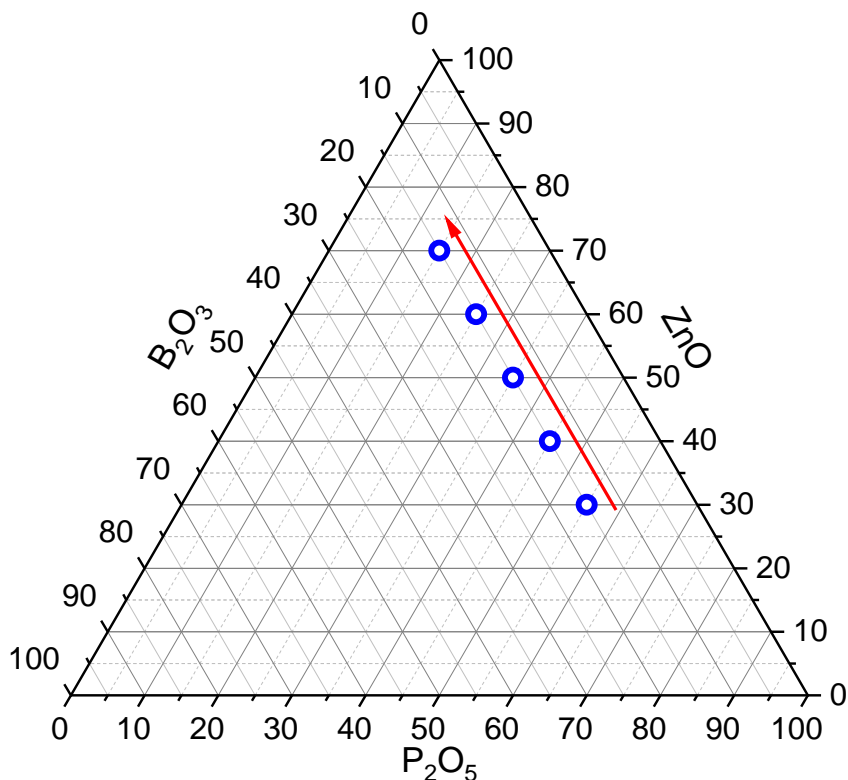


Figura 15: Diagrama de fases correspondente às amostras base produzidas no trabalho. Os círculos azuis representam a composição das bases e o guia vermelho indica um aumento do teor de ZnO.

Na produção desse conjunto de amostras, destacamos a amostra 60Z, que apresentou especial dificuldade de sintetização. Para obter vidro nessa composição foram realizadas quatro tentativas variando a temperatura do fundido e a temperatura do molde para choque o térmico. Na primeira tentativa o material foi fundido na temperatura de 1100°C e o choque térmico foi realizado no molde a 400°C. O material obtido apresentou aparência branca e opaca para luz visível. Acreditando que a falha pudesse estar em uma eventual falta de homogeneidade no fundido, uma segunda tentativa foi realizada elevando a temperatura do material até 1200°C e realizando o choque térmico com o molde a uma temperatura de 430°C. O material obtido apresentou partes transparentes, entretanto, com separação de fases. Nesta tentativa observou-se ainda que em 950°C o material já se encontrava parcialmente fundido. Na terceira tentativa, com o intuito de manter uma eventual homogeneidade, a temperatura foi elevada até 1200°C e

depois reduzida para 1100°C quando, então, foi realizado o choque térmico com o molde a uma temperatura de 360°C. O resultado foi nova separação de fases.

Uma checagem visual no material fundido chamou bastante atenção. Ao retirar o cadinho do forno para verificar a fluidez do vidro já fundido, percebeu-se a formação núcleos esféricos brancos, que surgiam e cresciam rapidamente em um curto intervalo de tempo. Levantou-se hipótese de que essa amostra apresentava especial facilidade de cristalização.

A quarta e última tentativa foi realizada tendo como prioridade melhorar o choque térmico sem, entretanto, levar o fundido a temperaturas muito elevadas. Nesse caso, deixou-se o material por mais tempo em 950°C até a fusão de todos os reagentes, em seguida, elevou-se a temperatura até 1000°C para melhorar a fluidez do fundido. O choque térmico foi realizado com o molde a 200°C e posterior tratamento térmico em 400°C, dessa forma a amostra obtida apresentou-se transparente e posteriormente o caráter vítreo foi confirmado por meio da difração de raios-X.

4.1.2 Caracterização estrutural

4.1.2.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios-X apresentados na **Figura 16** mostram que todas as amostras base produzidas apresentam um comportamento totalmente amorfo mesmo para concentrações de ZnO de até 70% em mol.

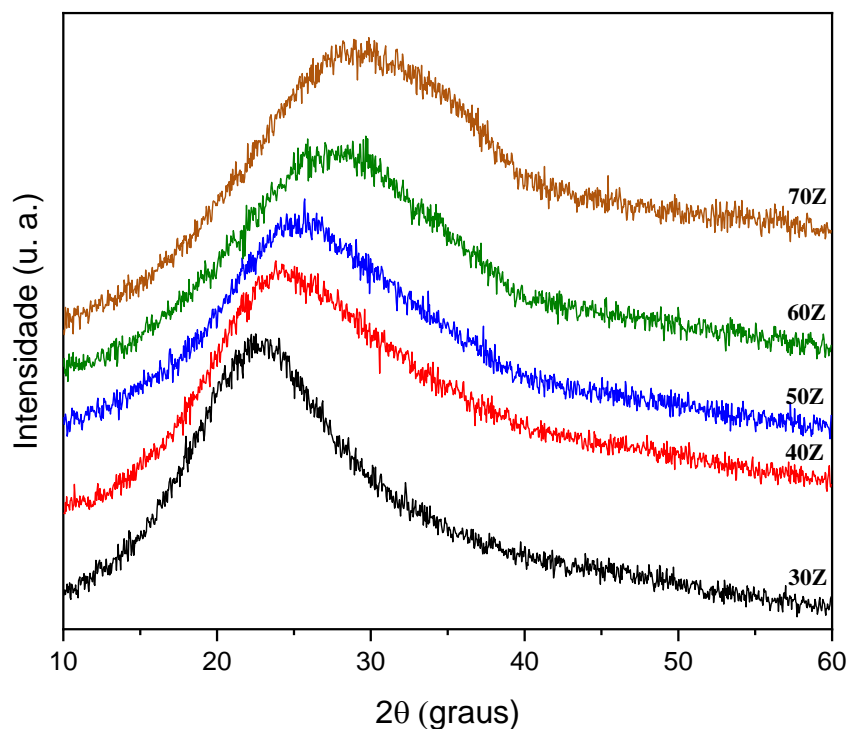


Figura 16: Espectro de raios-X nos vidros zinco borofosfatos das bases produzidas no trabalho, com a concentração de B_2O_3 fixa e variando o ZnO de 30 a 70% em mol.

Na **Figura 16**, é possível observar inicialmente uma banda mais estreita, centrada em torno de 23° . O aumento no teor de ZnO promove simultaneamente, um deslocamento no centro da banda para aproximadamente 30° , bem como um alargamento da banda. Entretanto, eventuais modificações estruturais na matriz vítrea não podem ser identificadas por DRX.

4.1.2.2 Densidade volumétrica e volume molar

Os dados da densidade e do volume molar estão apresentados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Dados de densidade e volume molar para o grupo de amostras base.

Código	Densidade (g/cm^3)	Volume molar (cm^3/mol)
30Z	$2,75 \pm 0,03$	$41,1 \pm 0,4$
40Z	$2,94 \pm 0,03$	$36,3 \pm 0,4$
50Z	$3,26 \pm 0,03$	$31,0 \pm 0,3$
60Z	$3,70 \pm 0,04$	$25,6 \pm 0,3$
70Z	$3,93 \pm 0,04$	$22,6 \pm 0,2$

Os valores de densidade variaram entre 2,75g/cm³ e 3,93g/cm³, o que corresponde a um aumento de ~43%. Já para o volume molar, a variação foi de 41,1cm³/mol para 22,6cm³/mol, o que corresponde a uma redução de ~45%. Os dados são mostrados na **Figura 17** e apresentam comportamento aproximadamente linear considerando a barra de erro. Foram incluídos dois guias para os olhos, sendo um azul de menor inclinação e um vermelho, de maior inclinação, com a finalidade de destacar um comportamento diferente na taxa de crescimento dos valores da densidade.

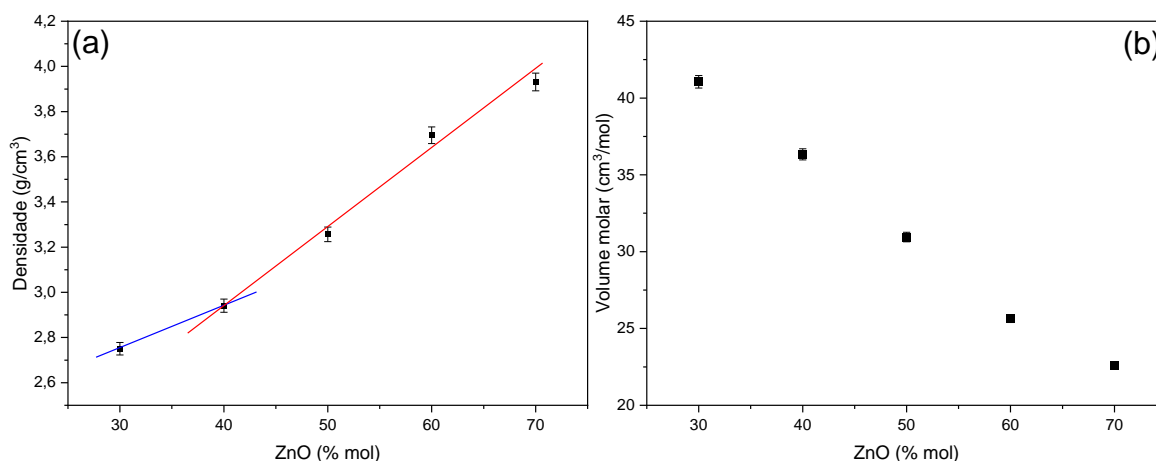


Figura 17: Valores de densidade (a) e volume molar (b) em função da concentração de ZnO para as bases.

O aumento na densidade e redução no volume molar, da mesma forma que no grupo de amostras preliminares, provavelmente estão associadas a uma mudança na compactação rede vítrea. O aumento na concentração de ZnO promove a quebra de ligações de cadeias maiores das redes do boro e do fósforo e formam ligações mais compactas com o Zn²⁺ ocupando espaços intersticiais e promovendo uma maior compactação na rede. Os tipos de estruturas presentes nesse conjunto de amostras serão discutidos nas medidas de Raman, FTIR e RMN.

4.1.2.3 Espectroscopia Raman

Os vidros fosfatos têm sua estrutura básica formada por tetraedros de PO₄. Os tetraedros são classificados usando a notação Q_n , em que " n " representa o número de oxigênios ligados a outros átomos de fósforo, ou seja, cada oxigênio que conecta dois átomos de fósforo vizinhos é denominado BO, caso contrário, NBO. [24].

Na **Figura 18**, são mostrados os espectros Raman de vidros do sistema ZBF, das bases produzidas no trabalho, ou seja, com concentração fixa de B_2O_3 e variando o teor de ZnO de 30 até 70% em mol.

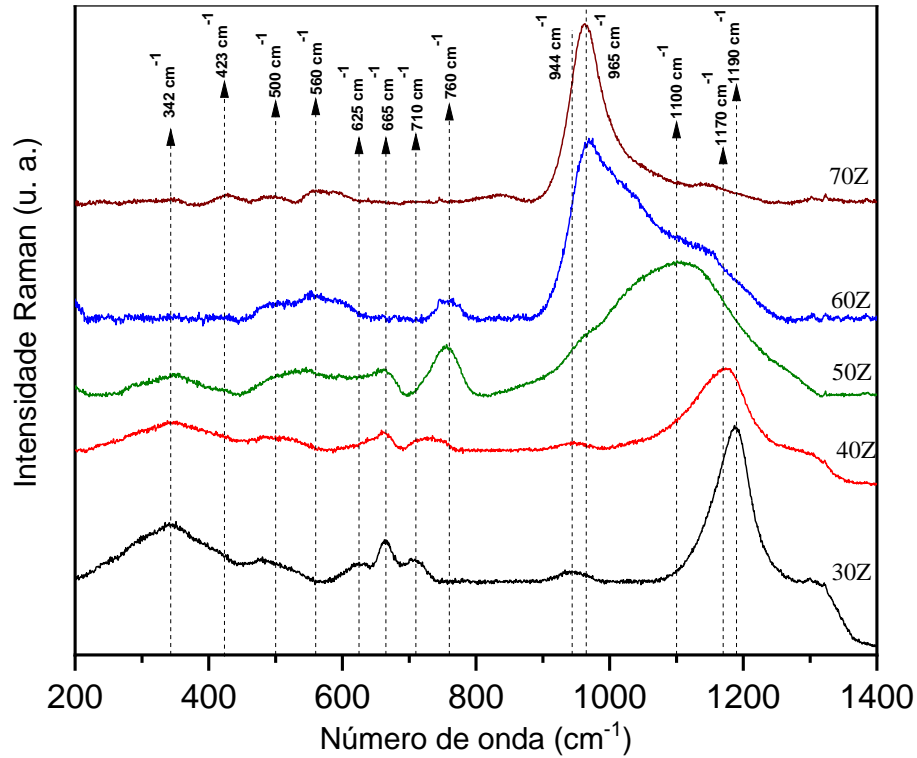


Figura 18: Medidas de espalhamento Raman para as amostras do sistema ZnO- P_2O_5 - B_2O_3 .

Na **Figura 18** estão assinaladas bandas em diversas regiões. Essas bandas sofrem modificações com o aumento no percentual de ZnO. Para cada amostra foram identificadas bandas presentes e suas intensidades. Na **Tabela 5** foram feitas atribuições de estruturas relacionadas com essas bandas, baseadas em dados da literatura.

Tabela 5: Bandas de Raman assinaladas nos vidros Zinco Borofosfatos. As intensidades das bandas foram comparadas entre si, e estão identificadas como: MF (muito fraca), F (fraca), M (média) e FO (forte).

Número de onda (cm ⁻¹)	Amostra					Bandas de Raman assinaladas
	30Z	40Z	50Z	60Z	70Z	
~342	M	M	F	-	-	Modos de vibrações tipo “ <i>Bending</i> ” em ligações P – O terminais [123]
~423	-	-	-	-	MF	Presença de diferentes grupos de ZnO e B ₂ O ₃ [124]
~500	F	F	F	F	MF	Combinação de estiramentos simétricos e assimétricos do tipo “ <i>stretching</i> ” em unidades isoladas BO ₄ [125] Vibrações tipo “ <i>stretching</i> ” em ligações B–O–B de unidades BO ₄ [125]
~560	-	-	F	F	F	Vibrações tipo “ <i>stretching</i> ” em ligações B-O-B com átomos de oxigênio fora dos anéis da rede do boro [126] Anéis aniônicos em unidades BO ₄ [127]
~625	MF	-	-	-	-	Vibrações simétricas em ligações P-O-P de oxigênios ligados em grupos Q ₂ [128] Vibrações simétricas em ligações B-O-P em grupos metaboratos [125]
~665	M	F	F	-	-	Vibrações simétricas em ligações B-O-P [129] Vibrações tipo “ <i>stretching</i> ” em ligações B–O–B em anéis de metaborato [130]
~710	F	MF	-	-	-	Vibrações simétricas do tipo “ <i>stretching</i> ” em ligações P-O-P de grupos Q ₂ [131] Vibrações simétricas tipo “ <i>breathing</i> ” em cadeias de metaborato [132]
~760	-	MF	M	M	-	Vibrações em diferentes grupos BO ₄ [125] Vibrações simétricas do tipo “ <i>stretching</i> ” em ligações P-O-P entre dois grupos Q ₁ [133]
~944	MF	MF	M	FO	M	Vibrações simétricas tipo “ <i>stretching</i> ” de estruturas PO ₄ em grupos Q ₀ [131,134] Vibrações simétricas tipo “ <i>stretching</i> ” em grupos ortoboratos BO ₃ ³⁻ [135]
~965	MF	MF	M	FO	FO	Vibrações simétricas tipo “ <i>stretching</i> ” em estruturas PO ₄ de grupos Q ₀ [73,128,131]
~1100	MF	MF	FO	M	MF	Modos de alongamento de grupos terminais de dímeros pirofosfato em unidades Q ₁ [123]

						Vibrações assimétricas tipo “ <i>stretching</i> ” em unidades PO ₃ de grupos Q ₁ [134] Grupos diboratos [132]
~1170	FO	FO	M	M	F	Bandas atribuídas a vibrações simétricas tipo “ <i>stretching</i> ” de ligações P-O-P em grupos Q ₂ [128,131,134]
~1190	FO	M	M	M	F	

Para a amostra 30Z, pode-se observar a presença de uma banda larga, de intensidade média, localizada na região de aproximadamente 200 cm⁻¹ a 440 cm⁻¹, centrada em 342 cm⁻¹. A intensidade da banda diminui com o aumento do teor de ZnO e desaparece para as amostras de 60Z e 70Z. Esta banda pode ser associada a modos de vibração tipo “*bending*” em ligações terminais P – O em cadeias fosfato[123]. A redução dessa banda pode indicar uma redução na quantidade de estruturas terminais P-O, devido à redução no percentual de fósforo presente na amostra e devido à despolimerização da rede vítrea, o que causa a quebra de anéis e cadeias na rede do vidro fosfato.

Uma banda muito fraca, centrada a 423 cm⁻¹ aparece somente na amostra 70Z. A presença desta banda pode indicar pequenas vibrações em várias estruturas associadas ao zinco e boro [124]. Vibrações em torno de 500 cm⁻¹ diminuem de intensidade com o aumento do teor de zinco. Essas vibrações estão associadas à presença de unidades BO₄. A intensidade dessa banda diminui com o aumento do teor de zinco, o que indica uma redução gradual do BO₄. Para a amostra 70Z esta banda aparece muito fraca. Esse comportamento indica que as unidades de boro tetra-coordenados diminuem com o aumento do teor de zinco[125].

Pequenas vibrações em torno de ~560 cm⁻¹ são observadas nas amostras 50Z, 60Z e 70Z. Estas vibrações também estão associadas a grupos boratos tetra-coordenados e confirmam a presença de uma pequena quantidade de estruturas do tipo BO₄ para maiores concentrações de ZnO[126,127].

Vibrações na região de ~625 cm⁻¹, ~665 cm⁻¹ e ~710 cm⁻¹ são associadas à presença de ligações do tipo P-O-B em estruturas Q₂ presentes em grupos metaboratos. Estas bandas apresentam maior intensidade na amostra 30Z e têm sua intensidade reduzida para as amostras 40Z e 50Z, em seguidas desaparecem nas amostras de 60Z e 70Z. O desaparecimento das bandas nessa região indica a ausência de ligações P-O-B detectáveis para maiores concentrações de zinco, bem como a ausência de estruturas Q₂ para amostras 60Z e 70Z [129–131].

Uma banda centrada em ~760 cm⁻¹ aparece na amostra 40Z, tem sua intensidade aumentada na amostra 50Z, posteriormente diminui na amostra 60Z e desaparece na amostra

70Z. Esta banda pode estar associada a vibrações de diferentes grupos BO_4 ou com vibrações simétricas do tipo “stretching” em ligações P-O-P presentes em estruturas Q_1 . Como as bandas citadas anteriormente confirmam a presença, embora fraca, de unidades BO_4 para amostras com maior teor de zinco, e como essa banda não aparece na amostra 70Z, acreditamos que, para as amostras estudadas, essa vibração está exclusivamente associada às estruturas do grupo Q_1 . Desse modo podemos inferir que não temos presença significativa de estruturas do tipo Q_1 na amostra 70Z. Entretanto, é prudente analisar os dados FTIR e RMN para confirmar essa suposição.

Uma banda centrada em 944 cm^{-1} aparece com baixa intensidade nas amostras 30Z e 40Z. Na amostra 50Z inicia um deslocamento em direção à região de 965 cm^{-1} . Na amostra 60Z, a vibração em 965 cm^{-1} aumenta muito sua intensidade e é predominante e mais estreita na amostra 70Z. Ambas as regiões de vibração estão associadas às estruturas do grupo de fosfato Q_0 e a região a 944 cm^{-1} também pode estar associada com vibrações do grupo ortoborato BO_3 . O aumento dessas bandas sugere que o aumento da concentração de zinco promove o aparecimento de grupos de boratos e fosfatos isolados (BO_3^{3-} e PO_4^{3-}) ortoboratos e ortofosfatos, respectivamente [73,128,131,134,135]. Essas estruturas apresentam uma grande quantidade de NBO e indicam a forte presença de cátions modificadores da rede vítrea.

Uma banda centrada em 1100 cm^{-1} tem sua intensidade aumentada com o aumento na concentração do ZnO e é predominante na amostra 50Z. Seguindo com o aumento do ZnO ela diminui na amostra 60Z e praticamente desaparece na amostra 70Z. Vibrações em 1100 cm^{-1} podem ser associadas com vibrações assimétricas do tipo “stretching” em ligações P-O-P presentes nos grupos Q_1 ou vibrações BO_4 em grupos diboratos [123,132,134]. Deste modo, podemos sugerir que grupos Q_1 são predominantes na amostra 50Z, presentes na amostra 60Z e praticamente ausentes na amostra 70Z.

Para a amostra 30Z, a vibração centrada em 1190 cm^{-1} é muito mais intensa do que as demais. Parece haver um deslocamento dessa banda para 1170 cm^{-1} na amostra 40Z com intensidade ligeiramente menor. Ambas as bandas estão associadas a vibrações simétricas do tipo “stretching” em ligações P-O-P dos grupos Q_2 [128,131,134].

Por meio dos dados de Raman constatou-se que somente na amostra de 70Z foi possível observar vibrações de bandas associadas às estruturas ZnO, entretanto, sua intensidade é muito fraca. Para todas as amostras estudadas, podem ser observadas vibrações dos grupos BO_3 e BO_4 . As intensidades das vibrações relacionadas às estruturas BO_3 aumentam e as vibrações relacionadas às estruturas BO_4 diminuem com o teor de zinco. A amostra 30Z

apresenta vibrações intensas dos grupos Q_2 e anéis de metaboratos, essas vibrações diminuem com o aumento do teor de zinco e mudam para vibrações associadas a grupos Q_1 . Na amostra 50Z, vibrações associadas ao grupo Q_1 são as mais intensas. Vibrações associadas ao grupo Q_0 começam a aparecer e, também é possível notar bandas relacionadas às estruturas Q_0 e Q_2 de fosfatos e unidades BO_4 de vidros boratos. Na amostra 60Z esse comportamento se inverte. A predominância é das bandas associadas aos grupos Q_0 e unidades BO_3^{3-} , porém ainda é possível perceber a presença de bandas associadas aos grupos Q_2 , Q_1 , bem como unidades BO_4 . Na amostra de 70Z, há uma predominância muito forte de vibrações relacionadas ao grupo Q_0 e unidades BO_3^{3-} . Esse comportamento pode estar associado à quebra das ligações P-O-P e B-O-B das redes fosfato e borato e à consequente formação de ligações P-O-Z, B-O-Z e P-O-B, são responsáveis pela formação de NBO's e dos grupos Q_0 (PO_4^{3-}) e BO_3^{3-} . Essas estruturas são conhecidas como ortofosfato e ortoborato, respectivamente. O aumento das unidades Q_0 provoca uma redução na higroscopicidade do vidro devido à redução da polaridade nas estruturas do grupo fosfato que são os maiores responsáveis pela absorção de água que é polar [127].

Como o teor de ZnO chega a 70% em mol, concluímos que os espectros de Raman não foram capazes de fornecer informações associadas às estruturas relacionadas ao ZnO, entretanto, o aparecimento de oxigênios não ligados na rede dos fosfatos indicadas pela presença e aumento de unidades Q_1 e Q_0 , bem como a formação de BO_3^{3-} na rede dos boratos, é consequência direta da presença dos íons de ZnO na rede do vidro o que pode justificar o aumento na densidade e a redução do volume molar com o aumento no teor de zinco.

4.1.2.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na **Figura 19** são mostrados os espectros normalizados de FTIR das amostras base produzidas no trabalho. Nos vidros ZBF, a sobreposição de bandas de absorção torna difícil uma análise baseada somente em espectros de FTIR [87], deste modo, esses dados serão usados para complementar os dados de Raman e RMN.

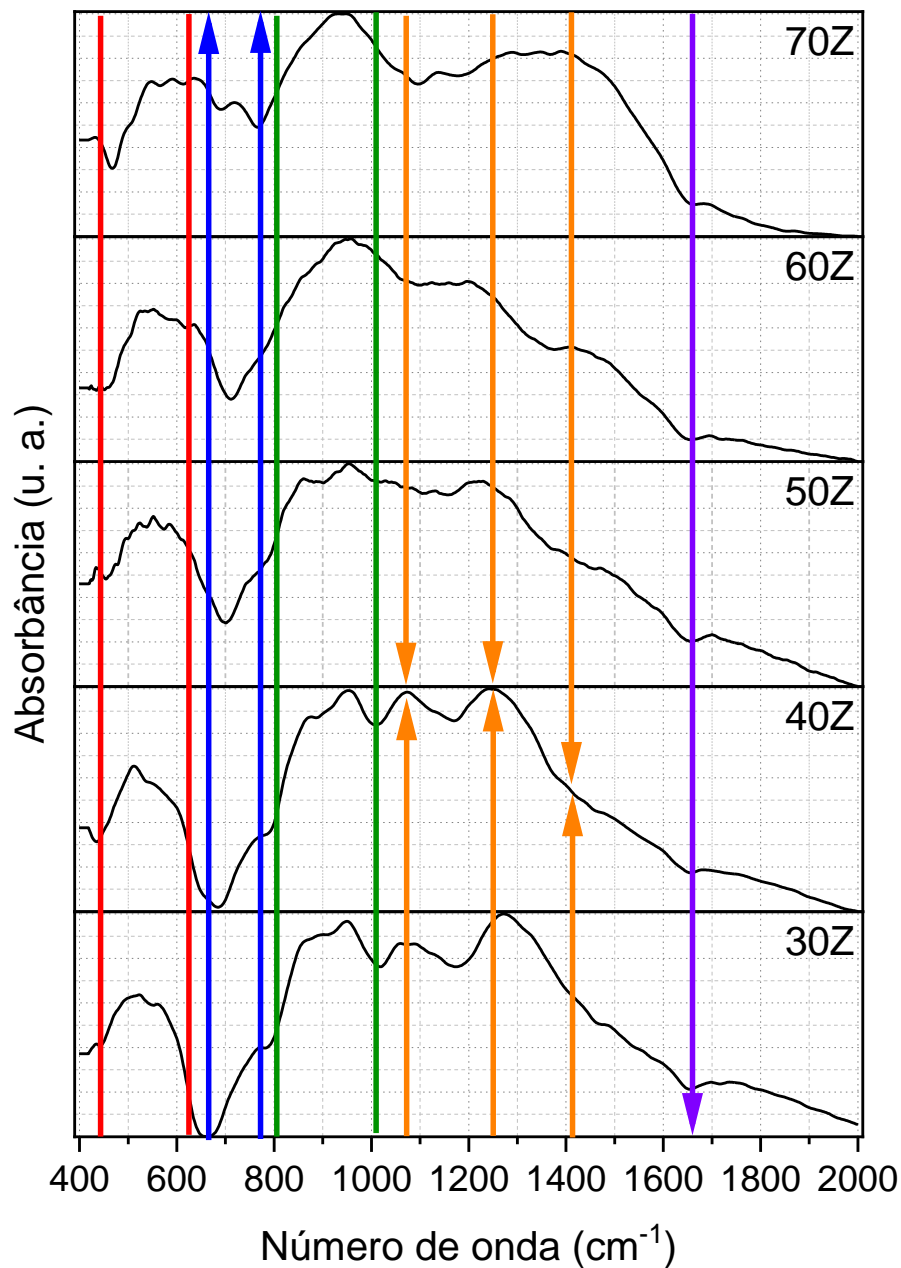


Figura 19: Espectros de FTIR das bases produzidas no trabalho. Os segmentos de reta verticais delimitam regiões de sobreposição de bandas nas quais a intensidade permanece aproximadamente constante. As setas indicam aumento ou redução de intensidade em determinadas bandas com o aumento no teor de zinco.

Em vidros boratos, os espectros de FTIR são geralmente caracterizados por três regiões de absorção distintas. A primeira região é situada entre 600 e 800 cm^{-1} e aparece devido à flexão das ligações B–O–B que corresponde a oxigênios ligados em diversas estruturas dos boratos. A segunda estende-se de aproximadamente 800 a 1200 cm^{-1} e está relacionada a vibrações tipo *stretching* em ligações B–O das unidades BO_4 . A terceira região, compreendida entre aproximadamente 1200 e 1600 cm^{-1} aparece devido a vibrações tipo *stretching* em ligações B–

O de unidades BO_3 [136]. Para todas as amostras estudadas neste trabalho, é possível perceber duas bandas largas de absorvência, sendo a primeira localizada aproximadamente entre ~ 400 e $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ e a segunda uma região larga de sobreposição de diversas bandas da rede dos fosfatos e boratos compreendida entre $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ e 2000 cm^{-1} . Na **Tabela 6** são apresentadas as bandas de vibração e sua atribuição correspondente disponível na literatura.

Na região compreendida entre 400 e $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ é possível identificar diversas vibrações associadas a ligações Zn-O presentes em estruturas tetraédricas ZnO_4 [136–139]. Essas informações são muito significativas para as amostras estudadas tendo em vista que não foi possível identificar com clareza presença de ligações Zn-O por meio de dados de Raman e RMN.

Ainda nessa região (400 a $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$), é possível localizar vibrações associadas a estruturas dos vidros fosfato com oxigênios ligados e não ligados. Entretanto devido à sobreposição das bandas do boro, fósforo e zinco não é possível fazer inferência sobre essas bandas.

Na região compreendida entre 800 e 1600 cm^{-1} é possível observar uma banda muito larga de absorção. Vibrações localizadas em 820 cm^{-1} e 830 cm^{-1} atingem sua intensidade máxima na amostra 50Z e posteriormente diminuem com a concentração de ZnO . Elas podem ser associadas respectivamente a vibrações do tipo *bending* em unidades BO_4 [139] e vibrações de ligações P-O-B [87]. Em $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ observa-se a banda de maior intensidade para todas as amostras. Essa banda praticamente não sofre alteração mesmo com mudanças significativas na estequiometria do vidro. Nessa região, encontram-se bandas geralmente presente em amostras com alto teor de ZnO em vidros zinco fosfatos, que resultam de um efeito combinado de vibração de alongamento de Zn-O e vibrações assimétrica P-O-P , além de estruturas do fosfato (PO_4^{3-}) ortofosfato, bem como vibrações assimétricas de BO [140,141]. Como a banda permanece com intensidade praticamente constante, e baseado nos dados de Raman, pode-se supor que está havendo uma substituição de unidades com oxigênios ligados do tipo P-O-P por NBO com o aumento do teor de ZnO .

Tabela 6: Bandas de FTIR e suas atribuições para os vidros do sistema zinco borofosfato.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição das bandas	Ref.
440 - 620	Vibrações de ligações Zn-O, Zn ²⁺ -O ²⁻ , Zn-O-Zn em tetraedros ZnO ₄ . Vibrações de flexão das unidades O-P-O e grupos (P-O) ⁻ sobrepostas à vibração de cátions metálicos.	[88,136,138,140,142-146]
650 – 780	Vibrações tipo <i>bending</i> em ligação B-O-B em vários grupos boratos. Vibrações tipo simétricas <i>stretching</i> em ligações P-O-P de cadeias de fosfatos	[139,143,147]
820 - 1010	Vibrações tipo <i>bending</i> em ligações B-O-B de unidades BO ₄ . Vibrações tipo <i>stretching</i> em ligações B-O de unidades BO ₄ e/ou modo de alongamento assimétrico de ligações P-O-P. Vibrações de ligações P-O-B. Resulta de um efeito combinado de vibração de alongamento de Zn-O e vibrações assimétrica P-O-P.	[87,139,140,147]
1060 - 1250	Vibração de alongamento simétrico e assimétrico de oxigênios não ligados (NBO) na cadeia dos fosfatos. Vibrações em ortofosfatos (PO ₄) ⁻³ Q ₀ . Vibrações tipos <i>stretching</i> em estruturas (PO ₃) ²⁻ (grupos Q ₁). Vibrações simétricas tipos <i>stretching</i> em estruturas (PO ₃) ¹⁻ (grupos Q ₂)	[139,140,145]
1250-1600	Vibrações associadas a relaxações assimétricas de vibrações tipo <i>stretching</i> em ligações B-O assimétricas em unidades trigonais BO ₃ . Vibrações assimétricas de ligações P-O-P de átomos com oxigênios não ligados “NBO” em cadeias de fosfatos	[88,139,147]
1646	Banda associada a presença de água em ligações O-H, P-O-H e B-O-H	[139]

É possível observar ainda que há um aumento na intensidade da banda na região de 1060 cm⁻¹ para as amostras 30Z e 40Z e posterior redução da intensidade desta banda para as amostras 50Z, 60Z e 70Z. Esse comportamento é acompanhado de um aumento da banda na região entre 1450 cm⁻¹ e 1550 cm⁻¹. A primeira banda pode ser atribuída a vibrações B-O em grupos BO₄, enquanto que a banda ao redor de 1500cm⁻¹ pode ser atribuída a vibrações em grupos isolados de BO₃[130,139]. Deste modo, pode-se confirmar os dados de Raman que indicam um aumento nas estruturas BO₄ e posterior substituição dessas estruturas por unidades BO₃ isoladas. A banda ao redor de 1300 cm⁻¹ é atribuída a oxigênios não ligados nas estruturas Q₂ de vidros fosfatos [88,145]. A banda em 1357 cm⁻¹ aumenta com o teor de ZnO e pode ser associada a vibrações tipo *stretching* em ligações B-O de unidades isoladas do tipo (BO₃)³⁻ [147], e é possível perceber uma redução na intensidade da banda em 1646 cm⁻¹. Esta banda está associada a presença de água em ligações O-H, P-O-H e B-O-H [139].

Os dados de FTIR mostram a presença de ligações do tipo Zn-O e indicam um possível aumento dessas ligações com o aumento do teor de ZnO. Associado a isso, percebe-se a

presença de unidades BO_4 que são substituídas por unidades BO_3 isoladas e o aumento de unidades Q_0 das estruturas dos vidros fosfatos.

4.1.2.5 Ressonância Magnética Nuclear

Na **Figura 20** são apresentados os espectros experimentais de ^{31}P MAS NMR (curvas pretas) e deconvoluções em gaussianas (curvas coloridas). As atribuições mostradas são baseadas em dados de literatura para vidros fosfato de zinco e borofosfatos [148–151]. A notação $\text{P}^n_{m\text{B}}$ corresponde a unidades de fosfato com n oxigênios ligados em ligações P-O-P e m ligações do tipo P-O-B. A especificação dos grupos fosfatos foi determinada com base nas áreas relativas do espectro e também é mostrada na **Figura 20**.

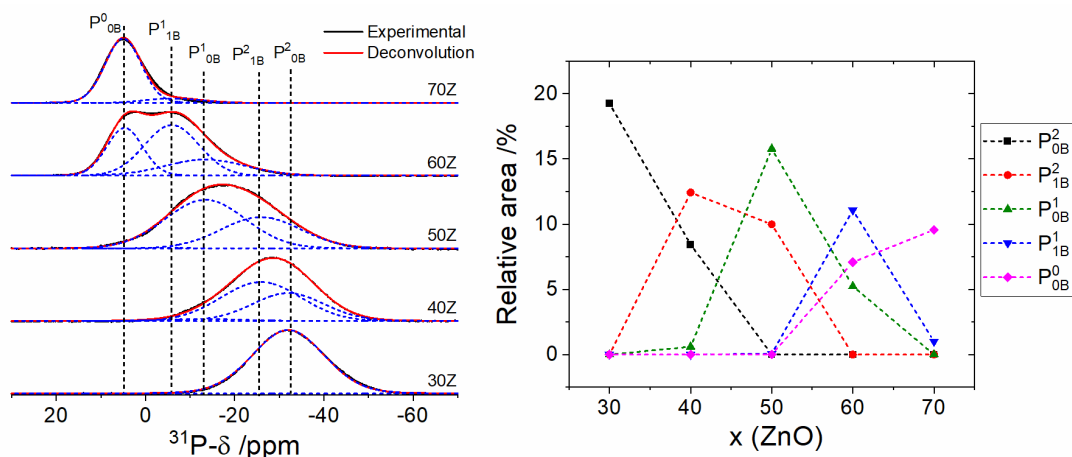


Figura 20: À esquerda: Espectro de ^{31}P MAS RMN das bases produzidas no trabalho, obtidos por meio de um campo magnético de 5,64 T e suas deconvoluções Gaussianas. À direita: especificação de espécies fosfatos, com base nas áreas relativas dos espectros.

Na **Figura 20** (esquerda) é possível observar que na amostra 30Z o espectro de ^{31}P MAS RMN mostra a presença de unidades do grupo Q_2 que não compartilham oxigênios com átomos de boro; desta forma o oxigênio não ligado a outro fósforo forma uma ligação do tipo P-O-Zn. Na amostra 40Z é possível observar a presença de unidades Q_2 que compartilham um oxigênio com átomos de boro e que formam ligações P-O-B em maior quantidade do que as unidades que não compartilham (P-O-Zn). A comparação entre as unidades baseia-se nas áreas relativas das bandas e apresentada na **Figura 20** (à direita). Para a amostra 50Z, observa-se a presença de unidades Q_1 que não compartilham oxigênio com boro. Nesse caso, os dois oxigênios não ligados formam ligações P-O-Zn, e os grupos Q_2 que compartilham um oxigênio

com átomos de boro, conseqüentemente cada estrutura deve ter uma conexão tipo P-O-B e P-O-Zn, com as unidades Q_1 presentes em maior quantidade do que as unidades Q_2 . A maior diversidade de estruturas é observada na amostra 60Z, sendo possível identificar unidades Q_1 que compartilham e que não compartilham oxigênios com átomos de boro, bem como estruturas Q_0 que não compartilham oxigênios com boro, nesse caso, cada estrutura faz três ligações do tipo P-O-Zn. Para a amostra 70Z observa-se a presença de grupos ortofosfatos sem compartilhamento de oxigênios com átomos de boro. Entretanto, para descartar esse compartilhamento é prudente analisar os dados de ^{11}B MAS RMN.

Os espectros de ^{11}B MAS RMN são mostrados na **Figura 21**. As atribuições mostradas são baseadas em dados de literatura para vidros fosfato de zinco e borofosfato [150,151]. A notação B^n_{mP} corresponde a unidades de boro com coordenação n (3 ou 4), com m ligações P-O-B. As unidades B^4_{0P} foram designadas devido à falta de conexões P-O-B, indicadas por ^{31}P RMN. As outras atribuições foram feitas com base em variações de deslocamento químico.

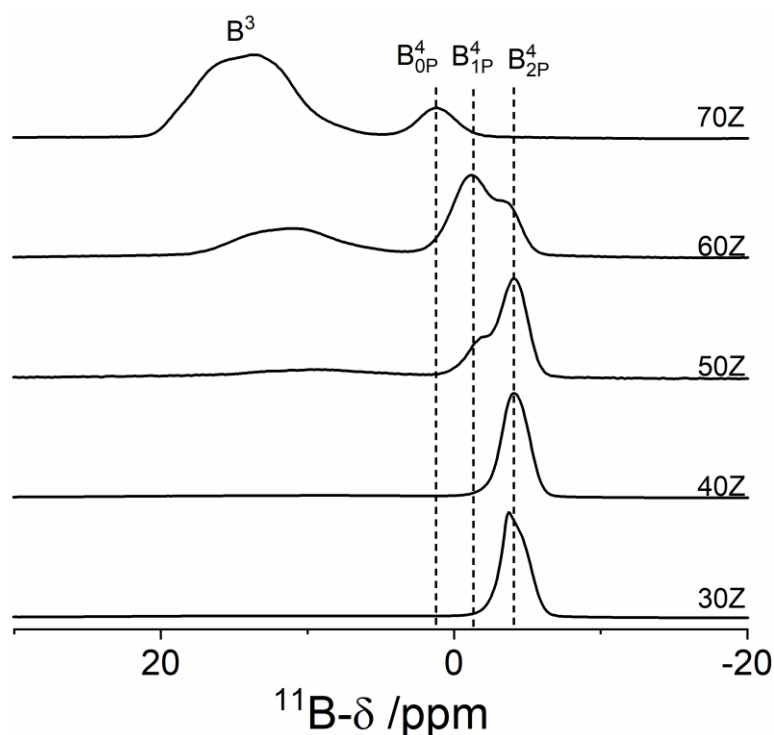


Figura 21: Espectro de ^{11}B MAS RMN das bases produzidas no trabalho, obtidos por meio de um campo magnético de 14,1 T.

Na **Figura 21** é possível observar que nas amostras 30Z e 40Z o espectro de ^{11}B MAS RMN indicam resultados semelhantes. Ambos mostram a presença de estruturas BO_4 em que dois oxigênios se conectam com átomos de fósforo vizinhos (B-O-P). Na amostra de 50Z, a

banda correspondente à estrutura do BO_4 com dois oxigênios compartilhados com átomos de fósforo permanece mais intensa. No entanto, observa-se o surgimento de uma banda de baixa intensidade que indica a presença de estruturas do BO_4 que compartilham apenas um oxigênio com um átomo de fósforo vizinho. Na amostra de 60Z, a banda correspondente às estruturas BO_4 que compartilham um oxigênio com um átomo de fósforo vizinho torna-se mais intensa do que a banda que indica o compartilhamento de dois oxigênios com átomos de fósforo. Na amostra de 70Z é possível observar bandas associadas às estruturas de BO_3 em maior quantidade e BO_4 sem compartilhamento de oxigênio com átomos de fósforo vizinhos como foi sugerido pelas medidas ^{31}P MAS RMN.

Os dados de Raman, FTIR e RMN comprovam que a substituição de P_2O_5 por ZnO promove alterações nos grupos de boratos e fosfatos presentes no vidro. Para menores concentrações de ZnO, observa-se a presença de grupos Q_2 , BO_4 e tetraedros ZnO_4 . À medida que a concentração de ZnO aumenta, as estruturas dos grupos fosfato são modificadas principalmente para grupos Q_1 e nas amostras com maior concentração de ZnO são predominantemente grupos tetraédricos isolados Q_0 . Essas unidades apresentam um maior número de oxigênios do tipo NBO. Nas estruturas de boro, o aumento do conteúdo ZnO promove a conversão de unidades BO_4 neutras para unidades aniônicas BO_3 , para que haja compensação de carga. Também é possível constatar que a quantidade de ligações do tipo P-O-Zn e B-O-Zn aumentam com o teor de zinco ao passo em que ligações que indicam a presença de água diminui.

4.1.3 Caracterização térmica

4.1.3.1 Medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os dados da temperatura de transição vítrea (T_g) obtidos por meio de DSC para as bases produzidas no trabalho são mostrados na **Figura 22** e apresentados na **Tabela 7**.

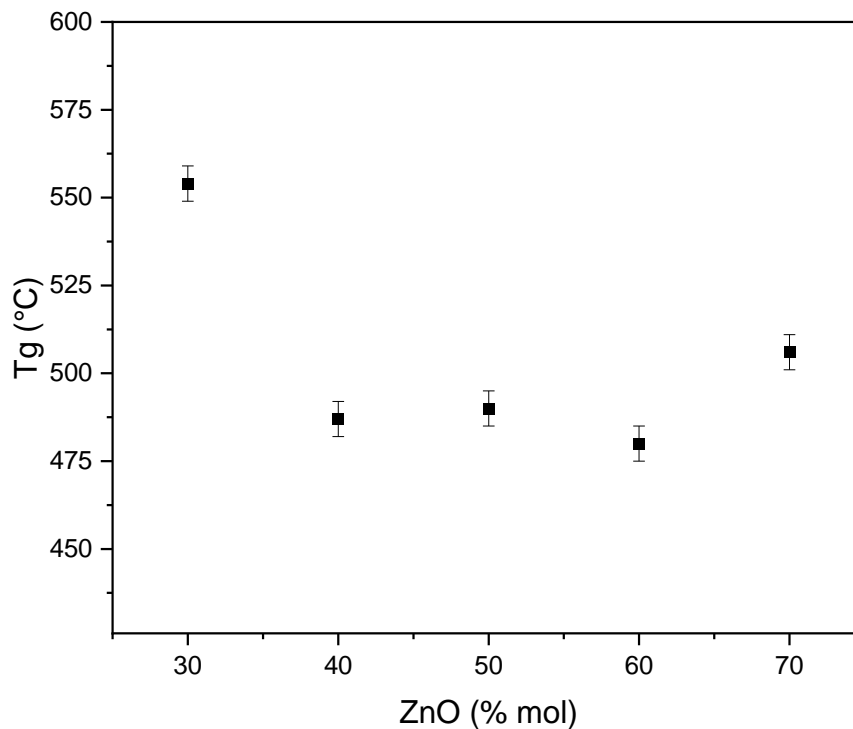


Figura 22: Valores da temperatura de transição vítrea em função do percentual de ZnO para as bases produzidas no trabalho.

Na **Figura 22** é possível observar que o valor da Tg sofre uma redução da amostra 30Z para a amostra 40Z. Os valores da Tg para as amostras 40Z, 50Z e 60Z, permanecem aproximadamente constantes dentro do erro. Na amostra 70Z observa-se um pequeno aumento em relação ao grupo anteriormente citado.

Tabela 7: Dados de temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de início de cristalização (Tx), estabilidade térmica dos vidros (Tx-Tg), coeficiente de expansão térmica e calor específico das bases produzidas no trabalho.

Código	Tg (°C) ±5°C	Tx (°C) ±6°C	Tx-Tg ±11°C	Coeficiente de expansão térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹) ± 5,0%	Calor específico (J/g°C) ± 5,0%
30Z	554	658	104	8,0 ± 0,4	0,70 ± 0,03
40Z	487	656	169	7,4 ± 0,4	0,66± 0,03
50Z	490	646	156	7,5 ± 0,4	0,65± 0,03
60Z	480	597	117	8,0 ± 0,4	0,59± 0,03
70Z	506	651	145	8,4 ± 0,4	0,60± 0,03

Os dados de Tx, apresentados na **Tabela 7** mostram valores praticamente constantes dentro do erro, com exceção da amostra 60Z, que apresenta um valor cerca de 8,5% menor

quando comparado com as demais amostras. Todas as amostras apresentam valores de estabilidade térmica dos vidros, superior a 100°C, sendo que nas amostras 40Z e 50Z esse valor supera 150°C. Esses valores são superiores aos relatados para vidros zinco fosfatos puros e zinco fosfatos compostos com sódio e lítio [152] e por esse motivo, esses vidros apresentam maior facilidade de fabricação e ampla faixa de temperatura de operação.

No estudo de vidros zinco fosfatos, Brown e colaboradores [148] relataram que com o aumento da concentração de ZnO, observou-se um valor mínimo para a Tg dos vidros e associaram esse mínimo a transição das estruturas metafosfatos (Q₂) para pirofosfatos (Q₁).

Koudelka e Mosner[88] estudaram a influência do boro e do fósforo em um sistema zinco borofosfato. Eles relatam que, para vidros com elevado teor de fósforo em relação ao boro, há uma preferência por estruturas BO₄ na rede dos boratos e que vidros com predominância de BO₄ em relação a BO₃ apresentam maior valor de Tg e menor coeficiente de expansão térmica.

Para as amostras deste trabalho, os dados de Raman e RMN indicam a presença de unidades metafosfato (Q₂) e BO₄ na amostra 30Z. Para a amostra 40Z há uma modificação em parte das estruturas para o surgimento de unidades pirofosfato (Q₁), o que pode explicar a redução no valor da Tg da amostra 30Z para 40Z, sendo que os dados de ¹¹B MAS RMN indicam que as quantidades de BO₄ permanecem praticamente inalteradas para as duas amostras. Para as amostras 50Z, 60Z e 70Z, o aumento no teor de ZnO provoca inicialmente uma redução e posterior desaparecimento das unidades metafosfato (Q₂), acompanhada de um aumento de pirofosfato (Q₁) e posterior surgimento de unidades ortofosfato (Q₀). Nos vidros zinco fosfatos estudados por Brown e colaboradores [148], o valor da Tg aumenta para composições de pirofosfatos e ortofosfatos. Entretanto, no sistema estudado no presente trabalho, com o aumento de ZnO, há uma substituição gradativa de BO₄ por BO₃, o que promove uma redução na conectividade da rede e tende a reduzir a Tg. Deste modo, acreditamos que a redução no valor da Tg observada da amostra 30Z para 40Z está associada à predominância do efeito das estruturas da rede dos fosfatos sobre a rede dos boratos tendo em vista a composição da amostra. Para as demais amostras, o percentual de fósforo se aproxima do percentual de boro ao passo em que as estruturas do vidro borato migram das unidades BO₄ para BO₃, que apresentam menor conectividade. Então a tendência de aumento da Tg provocada pelas estruturas do fosfato é compensada pela tendência de redução da Tg provocada pelas estruturas do borato, mantendo assim a Tg tendendo à estabilidade, mesmo com alterações estruturais significativas.

4.1.3.2 Expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica foi estudado para as bases produzidas no trabalho; o comportamento dos dados está mostrado na **Figura 23** e os valores são apresentados na **Tabela 7**.

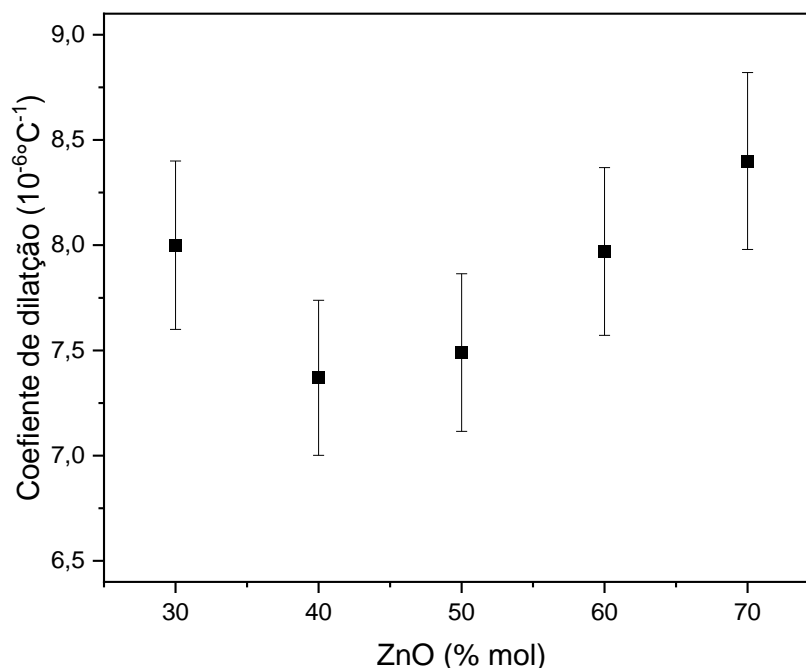


Figura 23: Coeficiente de expansão térmica em função do percentual de ZnO das amostras do sistema ZBF das bases produzidas no trabalho.

Por meio dos dados apresentados na **Figura 23**, é possível observar que o valor do coeficiente de expansão linear apresenta uma anomalia para 40% em mol de ZnO. O valor do coeficiente de expansão linear é $8,0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra 30Z. Para a amostra 40Z, o valor do coeficiente de expansão linear é o menor valor dentre as amostras estudadas, $7,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, para as demais amostras o valor do coeficiente de expansão aumenta atingindo o máximo, $8,4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para a amostra 70Z. A redução no valor do coeficiente de expansão está associada a redução dos grupos metafosfatos (Q_2) e ao pequeno aumento nas unidades BO_4 presentes. O posterior aumento no valor do coeficiente de dilatação está diretamente associado ao surgimento de estruturas com maior número de NBO na rede dos fosfatos (Q_1 e Q_0), o preenchimento de espaços intersticiais comprovado pela redução do volume molar bem como a substituição de unidades BO_4 , mais conectadas, por unidades BO_3 ortofosfato que são menos conectadas.

Conforme descrito na seção 2.2.6, o comportamento do coeficiente de expansão térmica dos vidros varia muito de acordo com o teor de boro usado na composição do mesmo. O comportamento observado na **Figura 23** é oposto ao comportamento encontrado para o mesmo sistema com 10% em mol de boro. Esta inversão pode estar relacionada com a aparente anomalia no coeficiente de expansão térmica observada em outros vidros para esse percentual de boro. Também é possível destacar que no vidro estudado neste trabalho, o percentual de boro é de 15% em mol que corresponde a um valor 50% superior ao estudado no outro trabalho, e desse modo, as estruturas dos boratos têm uma participação mais ativa na determinação do coeficiente de expansão térmica do vidro.

De forma complementar, Shelby relata que vidros com ligações entre um ânion e dois cátions vizinhos de intensidade de campo diferente apresentam um maior coeficiente de expansão em relação aos vidros com ligações envolvendo cátions vizinhos de intensidade de campo igual. Outros fatores que provocam o aumento do coeficiente de expansão são o aumento do número de NBO, bem como o preenchimento de espaços intersticiais presentes na rede do vidro. Além disso, especificamente em vidros boratos, a conversão de BO_4 em BO_3 reduz a conectividade da rede e também pode contribuir para o aumento no coeficiente de expansão térmica [21].

O coeficiente de expansão térmica dos vidros estudados neste trabalho tem valores semelhantes àqueles encontrados para vidros zinco fosfato [94], são superiores aos valores encontrados para vidros cálcio boratos e cálcio alumínio boratos [153]. Esses valores também são semelhantes aos encontrados para muitos metais [73] e por esse motivo esse vidro pode ser usado como soldas entre partes vítreas e metálicas e podem ser aplicados como selantes na junção vidro-metal [72,154].

4.1.3.3 Calor específico (c_p)

Os dados do calor específico à pressão constante (c_p) estão apresentados na **Tabela 7** e o comportamento dos valores em função da concentração de ZnO é mostrado na **Figura 24**. Pela análise dos dados é possível observar que o valor de c_p apresenta redução com o aumento no teor de ZnO. Ele varia de 0,70 J/gK na amostra 30Z para 0,60 J/gK para a amostra 70Z. Esses valores de c_p são ligeiramente menores que os valores encontrados para vidros cálcio boroaluminato [130] e cálcio aluminosilicatos [155] e comparáveis com valores encontrados em sistemas cálcio boroteluretos [156].

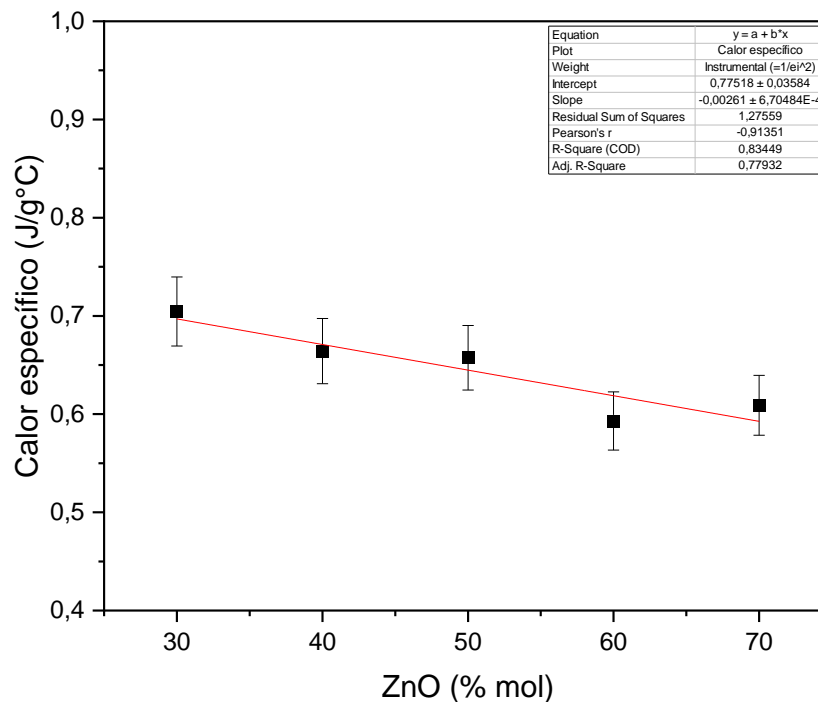


Figura 24: Calor específico das amostras do Sistema Zinco Borofosfato em função do percentual de ZnO acompanhado do ajuste linear.

Essa redução no valor de c_p pode estar associada à redução do número de osciladores da rede, tendo em vista que houve a substituição de estruturas com 7 osciladores (P_2O_5) por estruturas com 2 osciladores (ZnO) [157]. Um outro fator que pode estar associado à redução do calor específico é a redução na força das ligações presentes no vidro e aumento no número de NBO [156].

Brown e colaboradores [148] relatam que a força da ligação $P-O^-$ varia de acordo com o grupo fosfato presente no vidro, sendo maior para a estrutura Q_2 , intermediária para a estrutura Q_1 e menor para a estrutura Q_0 . Os dados de Raman, FTIR e RMN, indicam uma progressiva substituição de Q_2 por Q_1 e posteriormente por Q_0 , ao passo em que grupos BO_4 são substituídos por grupos BO_3 isolados com o aumento no teor de ZnO.

Atribuímos à redução do valor de c_p para as amostras deste trabalho principalmente a redução das forças de ligação $P-O^-$ nos grupos fosfatos e ao aumento do número de oxigênios não ligados na estrutura dos boratos devido a substituição de unidades BO_4 por BO_3 , que torna a rede dos boratos menos conectada.

4.1.4 Parâmetros de atenuação da radiação de alta energia

Com base na composição dos vidros e nas medidas de densidade foram realizadas simulações no software PHY-X [115] para determinar parâmetros associados a habilidade do vidro em fornecer proteção contra radiações de alta energia tais como raios-X e radiação Gama.

A fração de peso (P_i), peso molecular médio (M_i) e a secção de remoção rápida de nêutrons (Σ_R) das amostras foram calculadas por meio das respectivas composições químicas. Para o cálculo de Σ_R , foram usados os dados experimentais da densidade e o resultado está apresentado na **Tabela 8**.

Tabela 8: Fração de peso (P_i), peso molecular médio (M_i) e a secção de remoção rápida de nêutrons (Σ_R) para as amostras do sistema.

Amostra	Fração de peso dos elementos (P_i)				M_i g/mol	Σ_R cm ⁻¹
	Zn	O	P	B		
30Z	0,1737	0,4959	0,3017	0,0287	112,93	0,092
40Z	0,2447	0,4641	0,2608	0,0303	106,87	0,095
50Z	0,3243	0,4285	0,2151	0,0322	100,82	0,101
60Z	0,4140	0,3883	0,1634	0,0342	94,76	0,110
70Z	0,5160	0,3427	0,1048	0,0366	88,71	0,112

É possível observar que ao substituir o P_2O_5 pelo ZnO há uma redução significativa no percentual de peso do fósforo e do oxigênio e um aumento no percentual de peso do zinco e do boro, mesmo com o percentual em mol fixo para o caso do B_2O_3 .

Nossos resultados mostram que a inserção de ZnO aumenta a eficácia do bloqueio de nêutrons em cerca de 20%, de 0,092 para 0,112 cm⁻¹. Os valores Σ_R para o concreto comercial estão entre 0,07 e 0,08 cm⁻¹ [158], o que confirma que os vidros estudados nesse trabalho apresentam maior eficiência como bloqueador de nêutrons, quando comparado ao concreto comercial.

Além do bloqueio de nêutrons, é de extrema importância o bloqueio de diferentes radiações de alta energia. A **Figura 25** apresenta os valores do coeficiente de atenuação de massa (MAC) em função da energia do fóton para os vidros zinco borofosfatos das bases produzidas no trabalho. Para efeitos de comparação foi adicionado o MAC do concreto comercial.

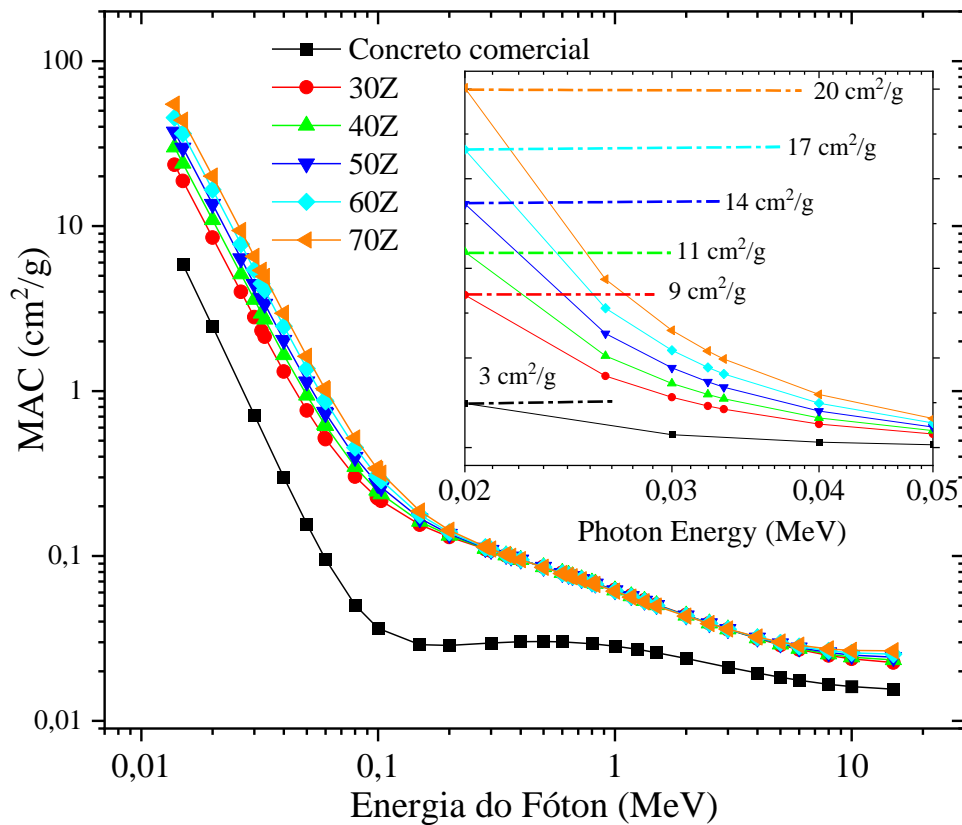


Figura 25: Coeficiente de atenuação de massa (MAC) das amostras em estudo e concreto convencional usado na atenuação de radiação. No *inset* destaca-se o valor do MAC para energia entre 0,02 e 0,05 MeV.

Para o bloqueio radiação gama específica, 662 KeV, todos os vidros produzidos apresentam MAC próximo de $0,075 \text{ cm}^2/\text{g}$, este valor é muito superior ao concreto comercial e comparáveis com os valores para vidros nocivos Pb-borofosfatos [15].

Na **Figura 26**, foram realizadas comparações entre os valores do MAC das amostras de vidro produzidas nesse trabalho com o concreto comercial para diferentes faixas de energia. Para raios-X de baixa energia (40 KeV), o valor do MAC para o vidro com menor concentração de ZnO (30% mol) é cerca de 330% o valor do MAC para o concreto comercial. O aumento no teor de ZnO aumenta significativamente essa atenuação e a amostra com maior concentração de ZnO (70% mol) tem o valor do MAC aproximadamente dez vezes maior, quando comparado ao concreto comercial. Esses valores de MAC são comparáveis aos encontrados para vidros nocivos, à base de Pb [159] e superiores a vidros zinco borotelureto [160].

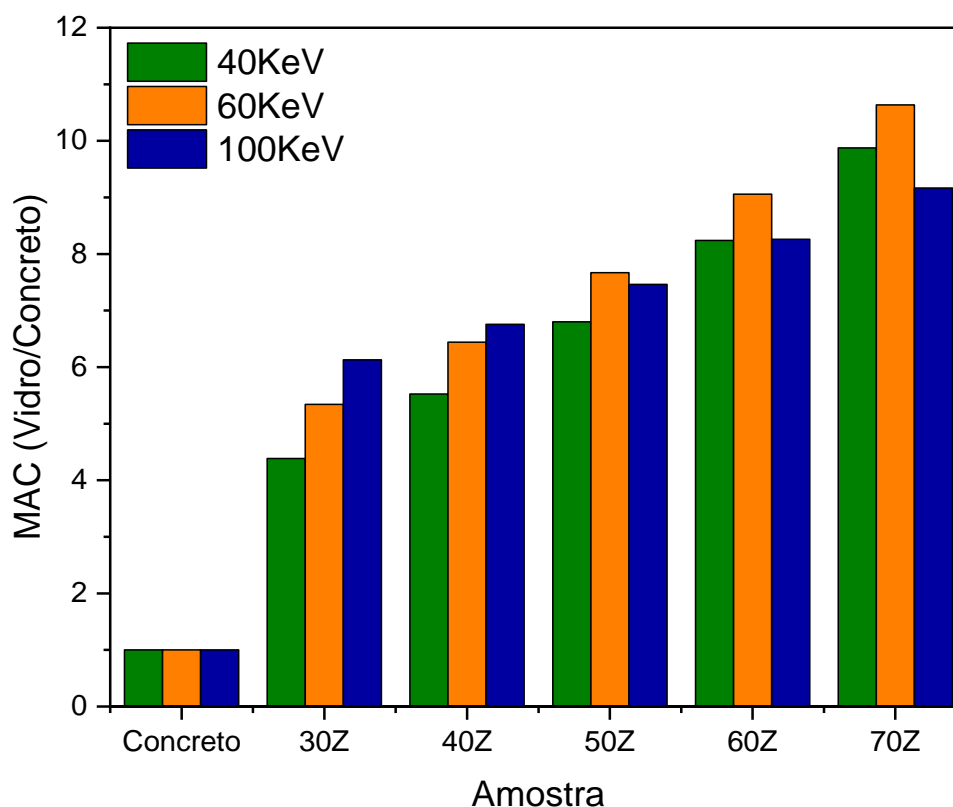


Figura 26: Razão do MAC entre o vidro e o concreto normalizado para o valor do MAC do concreto para energias de 40 KeV, 60 KeV e 100 KeV.

A variação dos valores do livre caminho médio (MFP) para os vidros deste trabalho estão mostrados na **Figura 27**. Nela, é possível observar que para todas as energias dos fótons estudadas o MFP diminui com o aumento da concentração de ZnO. Observa-se ainda que os valores do livre caminho médio aumentam em função da energia do fóton e que tendem a se estabilizar para maiores valores de energia. Para a energia de 662KeV por exemplo o MFP variou de aproximadamente 4,8 cm na amostra 30Z para 3,4 cm na amostra 70Z. Esses valores de MFP são comparáveis ou até mais baixos que os valores encontrados para vidros borofosfatos com alto teor de chumbo [110] e vidros comercializados como atenuadores de radiação, RS360 (MFP = 3,1 cm); RS253 (MFP = 5 cm) [11].

O chumbo é um metal pesado, tóxico que pode causar sérios danos à saúde humana, e ao meio ambiente quando não é gerenciado adequadamente. Vidros livres de chumbo apresentam uma série de vantagens quando comparados a vidros que contém chumbo em sua composição. Dentre elas destacam-se a grande redução de impactos ambientais inerentes ao seu uso e descarte tendo em vista a facilidade de manuseio e reciclagem. Além disso, em muitas regiões, há regulamentações rigorosas relacionadas ao uso de materiais contendo chumbo

devido aos riscos à saúde e ao meio ambiente. Vidros livres de chumbo são mais propensos a estar em conformidade com essas regulamentações.

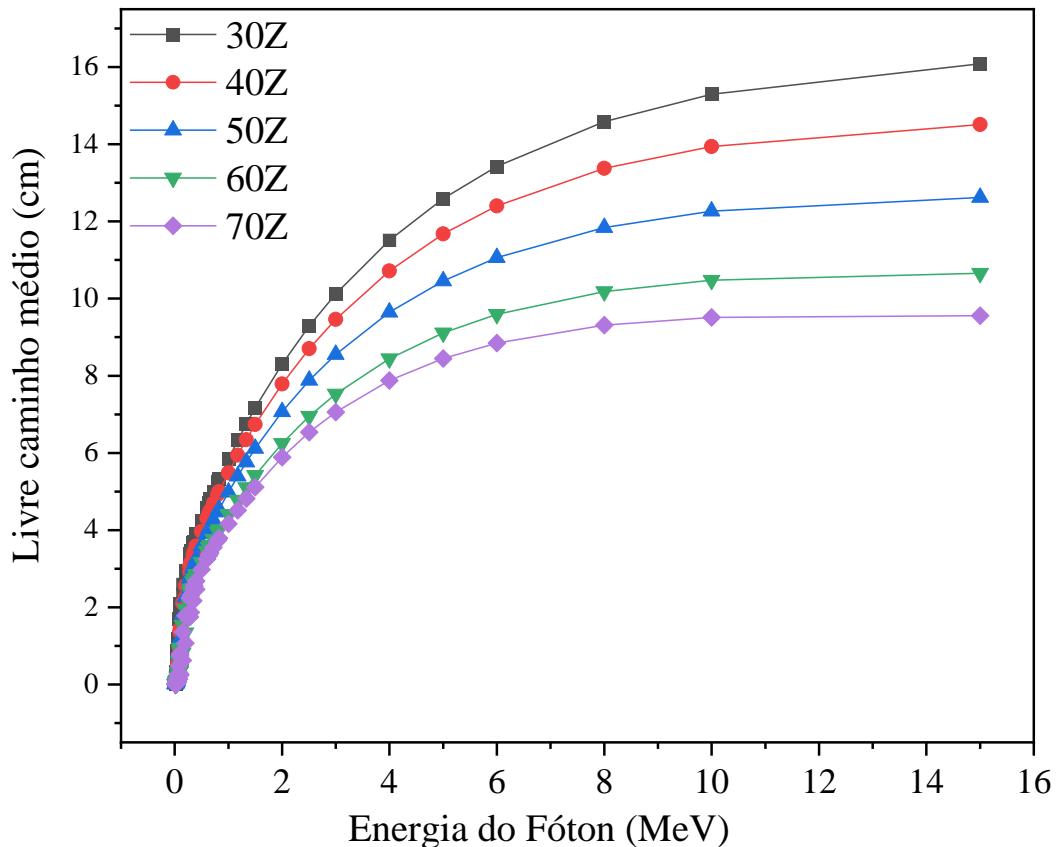


Figura 27: Variação do livre caminho médio (MFP) com energia em vidros Zinco Borofosfato.

Os valores da variação da camada semi-redutora (HVL) são mostrados na **Figura 28**. De forma semelhante ao MFP, os valores de HVL aumentam em função da energia para todas as amostras. Também se observa que as amostras com maior teor de ZnO apresentam menores valores de HVL para todas as faixas de energia. Para a radiação de raios-X (40KeV), o HVL diminui de 20 para 6mm de espessura para as amostras 30Z e 70Z respectivamente. Para radiação γ , em 662 KeV, o valor de HVL tem redução de 1 cm, variando de 3,3 para 2,3 cm. Portanto, as espessuras necessárias para reduzir as intensidades de radiação pela metade, diminuem mais de três vezes para raios-X e 30 % para radiação γ .

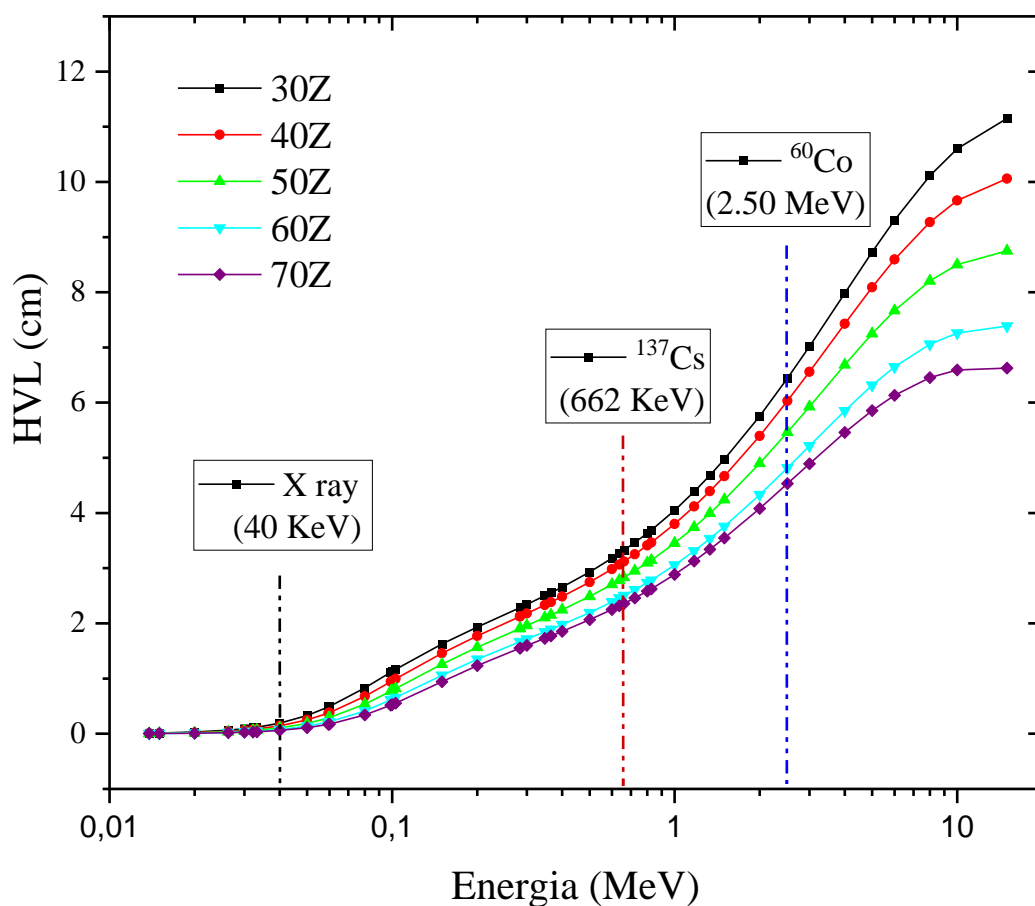


Figura 28: Variação da camada semi-redutora (HVL) com concentração de ZnO no sistema vítreo.

4.1.5 Caracterização óptica e espectroscópica

Os dados experimentais e calculados para as caracterizações ópticas tais como de índice de refração, polarizabilidade eletrônica total, *band gap* óptico e *cut-off*, são apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9: Dados das caracterizações ópticas das amostras base produzidas no trabalho.

Código	Índice de refração (n)	Polarizabilidade eletrônica média (10^{-24} cm^{-3})	Cut-Off (nm)		Janela de transparência (nm)	Band gap Óptico (eV)
			UV	IV		
30Z	1,55±0,03	5,2±0,1	254±2	2770±27	2516±29	5,2±0,1
40Z	1,56±0,03	4,71±0,09	226±2	2758±27	2532±29	6,3±0,1
50Z	1,60±0,03	4,23±0,08	223±2	2772±27	2549±29	6,1±0,1
60Z	1,64±0,03	3,69±0,07	246±2	2803±28	2557±30	5,7±0,1
70Z	1,68±0,03	3,39±0,06	258±2	2785±27	2527±29	5,0±0,1

4.1.5.1 Índice de refração

Por meio da **Tabela 9** é possível observar uma variação no índice de refração de 1,55, para amostra com 30% de ZnO (30Z), para 1,68, para a amostra com 70% de ZnO (70Z), o que corresponde a uma variação de aproximadamente 8,4%. Esses valores são menores que os encontrados para o cristal Yag [161] e vidros do sistema zinco teluretos [162], são comparáveis aos encontrados para cristais de quartzo e vidros BK7 e maiores que aqueles encontrados para a sílica fundida [161]. A variação no índice de refração e da polarizabilidade eletrônica média das amostras em função da concentração de ZnO está mostrada na **Figura 29**.

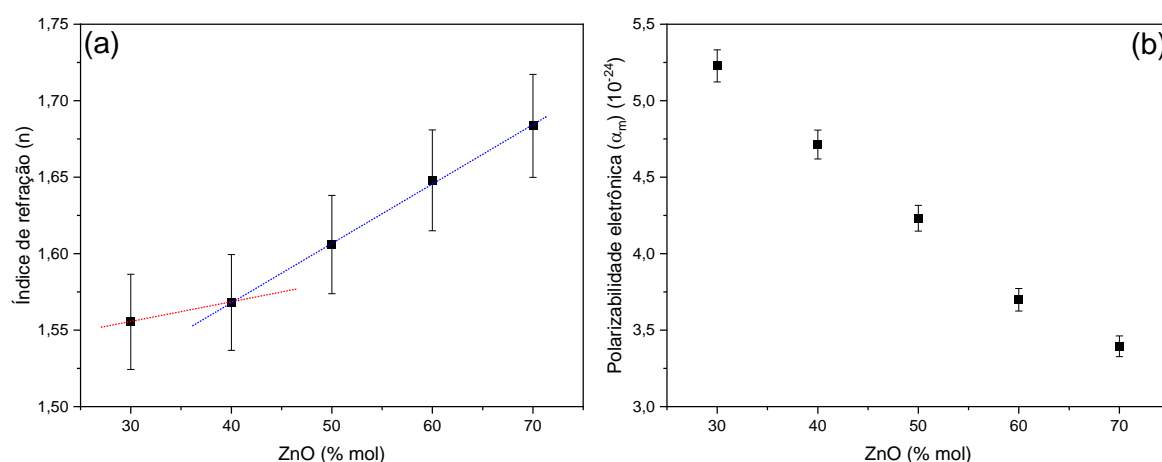


Figura 29: Índice de refração e polarizabilidade eletrônica das bases produzidas no trabalho em função do teor de ZnO.

Na **Figura 29(a)** são apresentados dois guias para os olhos com a finalidade de destacar a diferença na taxa de crescimento nos valores do índice de refração. Por meio do guia

vermelho, verifica-se que para as amostras 30Z e 40Z, a taxa de variação no índice de refração é menor que a obtida para o grupo de amostras de 40Z a 70Z, representada pelo guia azul. Diferenças associadas a esses dois grupos de amostras também foram observados em medidas como Tg, e coeficiente de expansão térmica e podem estar associadas ao fato de que na amostra 40Z há uma transição de grupos fosfatos Q₂ para Q₁.

Segundo Brown, essa descontinuidade pode estar associada a uma conhecida anomalia presente em vidros fosfatos que provoca uma descontinuidade na taxa de variação do índice de refração de vidros [148]. As refratividades do oxigênio nos vidros de polifosfato são maiores do que as dos vidros de metafosfato porque os primeiros têm uma fração maior de oxigênios não ligados, mais polarizáveis [163].

O aumento no teor de ZnO provoca uma redução na polarizabilidade eletrônica, tendência oposta àquela apresentada pelo índice de refração. Esse comportamento também foi observado em vidros zinco teluretos [164].

Na **Figura 29(b)**, foram apresentados os dados de polarizabilidade eletrônica. No presente trabalho, o aumento da concentração de ZnO promove uma diminuição de $5,22 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$ para $3,39 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$, o que representa uma redução de aproximadamente 35% em seu valor.

Índice de refração e volume molar das amostras estão relacionados com a polarizabilidade eletrônica molar (α_m), por meio da **equação 8** de Lorentz–Lorenz:

$$\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \frac{3V_m}{4\pi N_A} = \alpha_m \quad (8)$$

nesta equação, N_A representa o número de Avogadro, n corresponde ao índice de refração medido no material, V_m é o volume molar do material, que é apresentado na **Tabela 4**. A polarizabilidade eletrônica molar (α_m) também é conhecida como polarizabilidade eletrônica média e seus valores estão relacionados apenas com as polarizabilidades dipolares e não quadrupolares[165]. Os valores para a razão $(n^2-1)/(n^2+2)$ aumentam em aproximadamente 20% para o grupo de amostras estudadas, entretanto, a redução de aproximadamente 46% no valor do volume molar é predominante sobre o valor de α_m e promove uma redução na polarizabilidade média em função do teor de ZnO.

A polarizabilidade eletrônica média pode ser considerada como a soma das contribuições das polarizabilidades eletrônicas dos íons e pode ser calculada pela seguinte **equação 9**:

$$\alpha_m = N_o \alpha_o^{2-} + \sum_i N_i \alpha_i \quad (9)$$

na qual N_o representa o número de oxigênios por fórmula, N_i representa o número de cátions por fórmula, α_o^{2-} e α_i representam respectivamente a polarizabilidade dos íons de oxigênio e a polarizabilidade dos cátions. N_o e N_i são obtidos da composição química do material [142]. Os valores para as polarizabilidades dos íons de Zn, P e B foram obtidos na referência [166].

A polarizabilidade eletrônica do íon óxido, α_o^{2-} , e dos cátions $\sum \alpha_i$ aumentam com o teor de ZnO, entretanto, a polarizabilidade média diminui. Os valores apresentados na **Tabela 10** mostram que a polarizabilidade dos cátions praticamente dobra, entretanto seus valores absolutos são baixos quando comparados aos valores da polarizabilidade do íon óxido que tem um aumento de aproximadamente 14,6%.

Tabela 10: Polarizabilidade eletrônica dos cátions, íons óxidos e número de oxigênios por fórmula em função da concentração de ZnO.

Código	Polarizabilidade eletrônica dos cátions ($\sum \alpha_i$)	Polarizabilidade eletrônica dos íons óxidos (α_o^{2-})	Número de oxigênios por fórmula (N_o)
	(10^{-24} cm^{-3})	(10^{-24} cm^{-3})	-
30Z	0,120±0,002	1,46±0,03	3,5
40Z	0,142±0,002	1,47±0,03	3,1
50Z	0,165±0,003	1,50±0,03	2,7
60Z	0,187±0,003	1,52±0,03	2,3
70Z	0,210±0,004	1,67±0,03	1,9

O fator mais importante na redução da polarizabilidade média é a redução de aproximadamente 48% na quantidade de oxigênios por fórmula. Deste modo, o aumento de 8,4% no valor do índice de refração parece ser o resultado de uma competição entre as componentes da polarizabilidade média. Nesta competição, o aumento no índice de refração está melhor correlacionado com o aumento nas polarizabilidades dos íons e cátions, que estão associados ao aumento de NBO, se sobrepondo à redução na polarizabilidade média.

4.1.5.2 Absorção óptica

Na **Figura 30** são mostrados os espectros de absorção das amostras do sistema zinco borofosfato em função da concentração de ZnO. Todas as amostras apresentam ampla janela de

transparência que varia de aproximadamente 250 nm até 2750 nm. A absorção em torno de 2400 nm está associada a presença de grupos OH e é relatada em diversos vidros óxidos [167].

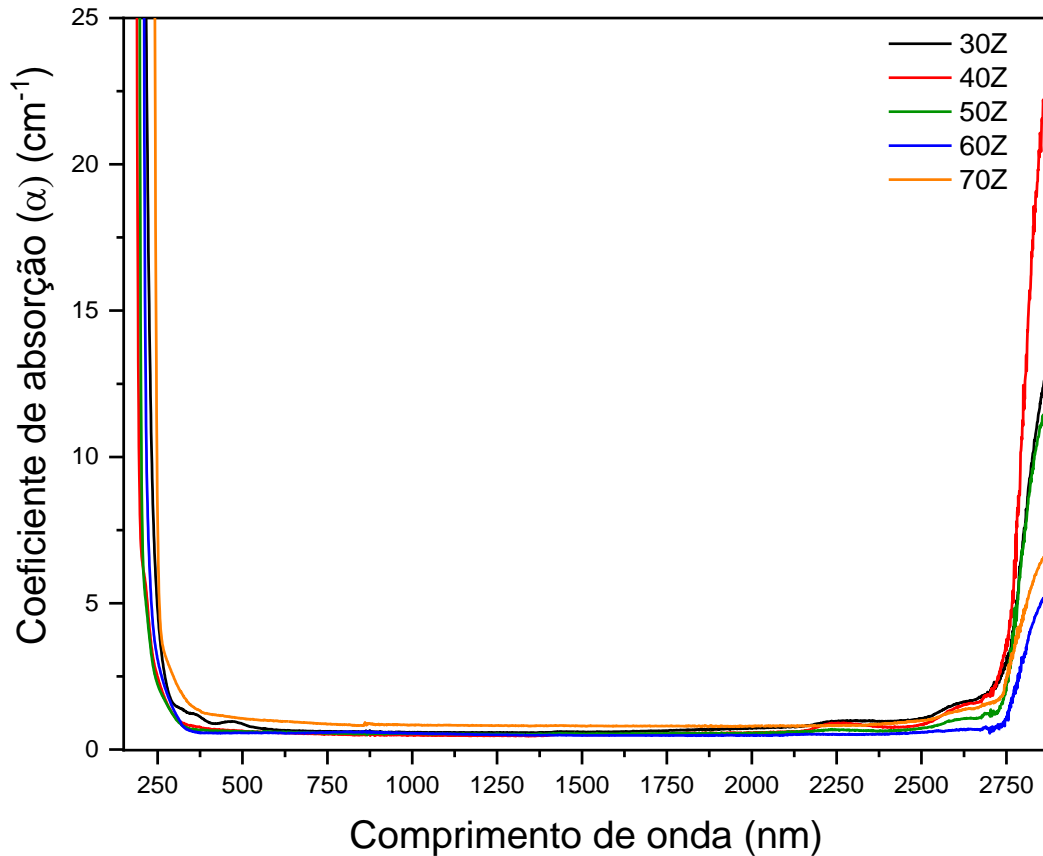


Figura 30: Coeficiente de absorção das bases produzidas no trabalho.

Os dados de coeficiente de absorção mostram que as bases do sistema ZBF apresentam maior transparência no UV que vidros cálcio aluminoboratos [168], cálcio fluoroaluminatos [169], zinco boratos [124], zinco aluminossilicatos [170], cálcio boroteluretos [167], lítio boratos [171] entre outros. Essa característica faz desse, um excelente para produção de matrizes candidatas a hospedeiras de íons terras-raras, pois não apresenta absorção na região de absorção e emissão desses íons, além disso, abre possibilidades para diversas outras aplicações tecnológicas.

4.1.5.3 Band gap óptico e cut-off

Para identificar o tipo de transição predominante no vidro foram plotadas as curvas do coeficiente de absorção e $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$. Os melhores ajustes com o coeficiente de absorção foram observados para as transições indiretas e estão mostradas na **Figura 31**.

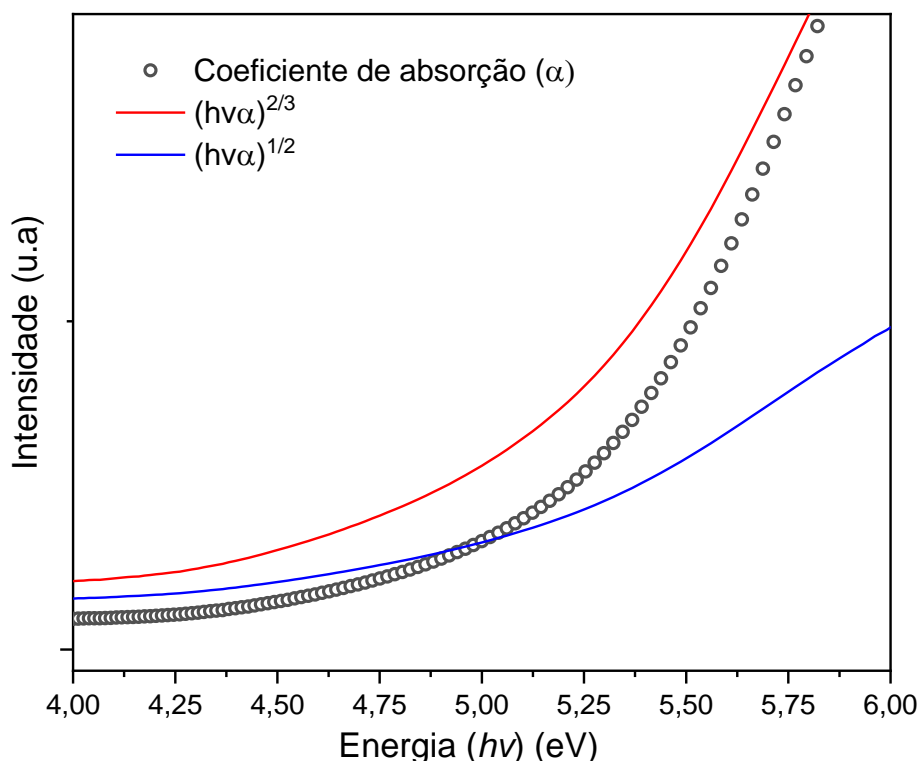


Figura 31: Representação do coeficiente de absorção e ajuste das curvas $(\alpha h\nu)^n \times h\nu$ para $n=2/3$ e $n=1/2$.

Como pode ser observado na **Figura 31** o melhor ajuste associado ao coeficiente de absorção é obtido para a extrapolação de $(\alpha h\nu)^{2/3} \times h\nu$, desse modo a transição predominante é do tipo indireta e com $n=2/3$.

Os valores de *band gap* óptico são mostrados na **Tabela 9**. A forma como o valor do *band gap* óptico das bases foi obtido está ilustrado na **Figura 32**. O comportamento dos valores em função da concentração de ZnO para o *band gap* é mostrado no *inset* da **Figura 32**. Todas as amostras apresentam elevados valores de *band gap* quando comparados a outras bases vítreas tais como vidros zinco fosfatos [172], outros vidros zinco borofosfatos [143], boratos de chumbo [173], vidros boroteluretos [167], borosilicatos [174] e fósforos [175].

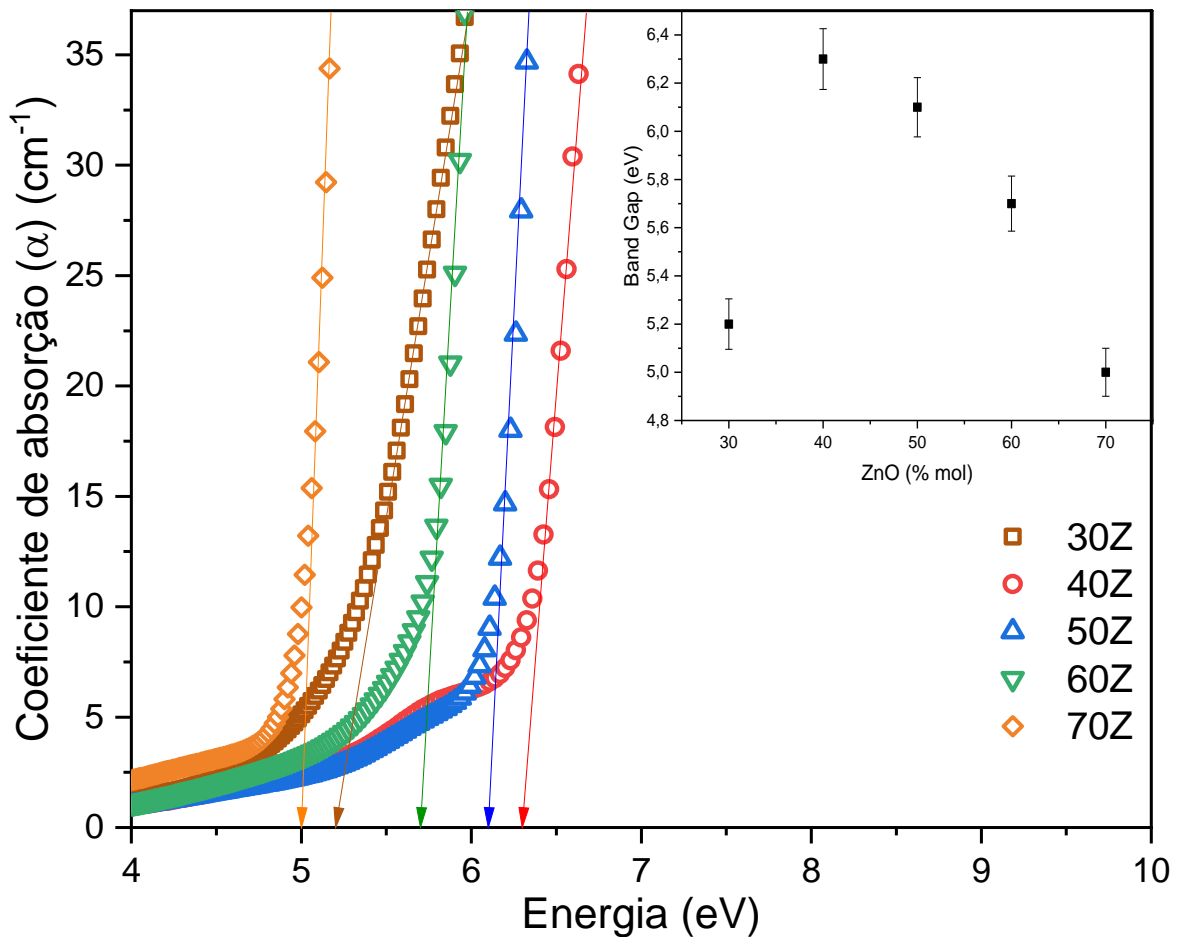


Figura 32: Determinação do *band gap* óptico das amostras do sistema ZBF em função do percentual de ZnO. No *inset*, o valor do *band gap* em função da concentração de ZnO.

Os valores de *band gap* em vidros fosfatos estão associados à quantidade de oxigênios não ligados e nos vidros boratos dependem fortemente do tipo de estrutura, BO₃ ou BO₄. Em um sistema vítreo zinco borotelureto, Pavani [176] relatou que o aumento no teor de ZnO provoca uma redução no valor do *band gap* óptico. Ele atribui essa redução ao aumento da aleatoriedade na rede dos vidros provocada pelo aumento do número de oxigênios não ligados. Zaid e colaboradores [177] relataram que a inclusão de ZnO em vidros silicatos reduz o valor do *band gap* óptico e essa redução é praticamente linear com o aumento no teor de ZnO e é atribuída ao aumento no número de oxigênios não ligados. Em vidros binários zinco fosfato [178], o valor do *band gap* óptico inicialmente aumenta com o teor de ZnO e atinge o valor máximo para 50% em mol, posteriormente o valor é reduzido. Em vidros do sistema zinco boratos [179,180] o aumento no teor de ZnO promoveu o aumento simultâneo no valor do *band gap* óptico. Esse aumento foi associado ao aumento no número de oxigênios ligados e na conversão de estruturas BO₃ para BO₄.

Os valores de *band gap* dos vidros estudados neste trabalho apresentam uma descontinuidade em seu comportamento de forma semelhante ao observado para valores de T_g , índice de refração, coeficiente de expansão térmica e na mesma faixa de composição, entre 40 e 50% em mol de ZnO. Para a amostra com 30% de ZnO (30Z) o valor encontrado foi de 5,0 eV. Para a amostra com 40% de ZnO (40Z) o valor de *band gap* foi o máximo observado para o grupo de amostras, 6,3 eV. Para as amostras com maiores percentuais de ZnO, o valor do *band gap* diminui e chega a 5,2 eV para a amostra com 70% de ZnO (70Z).

O máximo valor atingido para os valores do *band gap* medido para a amostra 40Z sugerem que o vidro atinge o seu maior caráter covalente e com a predominância de grupos fosfatos Q_2 e presença de estruturas BO_4 conforme indicados por dados de Raman e RMN. A redução subsequente indica que o vidro passa a ter maior caráter iônico pois o aumento no teor de ZnO promove quebra das ligações covalentes P-O-P e o conseqüente surgimento de oxigênios não ligados à rede dos fosfatos, bem como a conversão de unidades BO_4 em unidades BO_3 com oxigênios não ligados. Esta descontinuidade é considerada como uma anomalia para os vidros fosfatos e pode ser observada em praticamente todas as caracterizações ópticas estudadas nesse trabalho.

Para analisar a janela de transparência, foi determinado para cada amostra o *cut-off*. Os valores estão apresentados na **Tabela 9**. O comportamento do *cut-off* na região do ultravioleta (UV) e na região do infravermelho (IV) em função do percentual de ZnO estão mostrados na **Figura 33**.

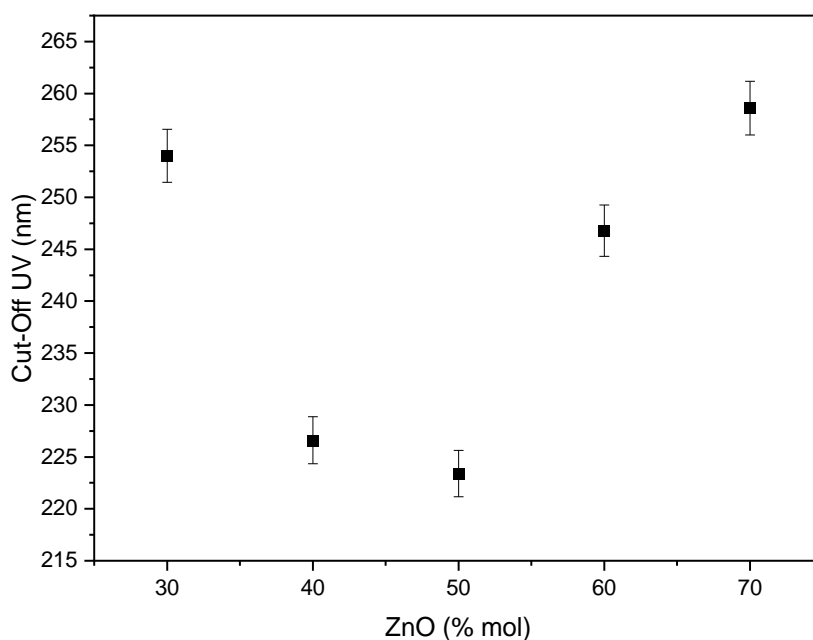


Figura 33: *Cut-off* UV das amostras do sistema ZBF em função do percentual de ZnO.

Esses valores mostram uma ampla janela de transparência para as matrizes do sistema ZBF. Os valores para a janela de transparência em função da concentração de ZnO são mostrados na **Tabela 9**.

Geralmente, valores do *cut-off* UV e de *band gap* óptico apresentam comportamentos opostos [180]. Esse padrão também foi observado no sistema estudado. Os valores do *cut-off* UV inicialmente diminuem, atingem um mínimo e em seguida aumentam com o teor de ZnO, entretanto, todos valores são inferiores a 260 nm, sendo que o mínimo alcançado é de 223 nm na amostra 50Z. Esses valores são muito inferiores aos de vidros zinco boroteluretos [176], lítio zinco boratos [171] e ligeiramente inferior aos valores de vidros cálcio alumínio silicatos na região do UV [181]. O aumento nos valores do *cut-off* UV e a redução no *band gap* óptico indicam um aumento de NBO [182].

O *cut-off* IV para todas as amostras apresentam valores superiores a 2750 nm, e apresentam-se constantes dentro do erro em função do teor de ZnO.

Todos os dados das caracterizações ópticas confirmam uma anomalia mostrada pela descontinuidade no comportamento das propriedades estudadas na região entre 40 e 50% de ZnO. Essas mudanças foram confirmadas por dados de Raman, FTIR e RMN e estão associadas a substituição de estruturas Q₂ por estruturas Q₁ na rede dos fosfatos e pelo início da conversão de unidades BO₄ em BO₃ na rede dos vidros boratos.

4.2 Resultados para as amostras codopadas

4.2.1 Amostras produzidas

Devido a características como: baixa temperatura de fusão, ausência de bolhas e estrias, boa estabilidade térmica, baixo valor de *cut-off* UV e ampla janela de transparência, a amostra 50Z foi escolhida para servir de base para as amostras codopadas. A base usada para a produção das amostras codopadas é resultado da inclusão de Al₂O₃ na amostra 50Z produzida no grupo de amostras base e tem a seguinte composição: 50ZnO – 33P₂O₅ – 15B₂O₃ – 2Al₂O₃. Na **Figura 34** estão apresentadas a amostra base e as amostras codopadas que foram produzidas de acordo com a composição apresentada na **Tabela 3**.



Figura 34: Foto de fatias polidas das amostras base, dopadas com Tb^{3+} , Eu^{3+} e codopadas usadas no estudo de luminescência.

Por meio de uma análise visual, constatou-se uma qualidade óptica muito boa tendo em vista que elas apresentam aparência transparente e incolor e não exibem cristalitos ou bolhas aparentes.

4.2.2 Caracterização estrutural

4.2.2.1 Densidade e volume molar

Os valores da densidade e volume molar das amostras codopadas estão mostradas na **Tabela 11**.

Tabela 11: Densidade e volume molar das amostras produzidas na terceira parte do trabalho medidos na amostra base, dopadas e codopadas com Tb_4O_7 e Eu_2O_3 .

Código	Densidade (g/cm^3)	Volume molar (cm^3/mol)
Base	$3,25 \pm 0,03$	$30,7 \pm 0,3$
Eu050	$3,28 \pm 0,03$	$30,8 \pm 0,3$

Tb050	$3,33 \pm 0,03$	$30,9 \pm 0,3$
Tb05Eu025	$3,36 \pm 0,03$	$30,9 \pm 0,3$
Tb05Eu050	$3,39 \pm 0,03$	$30,7 \pm 0,3$
Tb05Eu075	$3,40 \pm 0,03$	$30,8 \pm 0,3$
Tb05Eu100	$3,41 \pm 0,03$	$30,8 \pm 0,3$

Comparando a amostra base 50Z, com a amostra base do grupo de amostras codopadas, observa-se uma pequena alteração no valor da densidade enquanto os valores de volume molar permanecem aproximadamente constantes dentro do erro. Esse comportamento está mostrado na **Figura 35**.

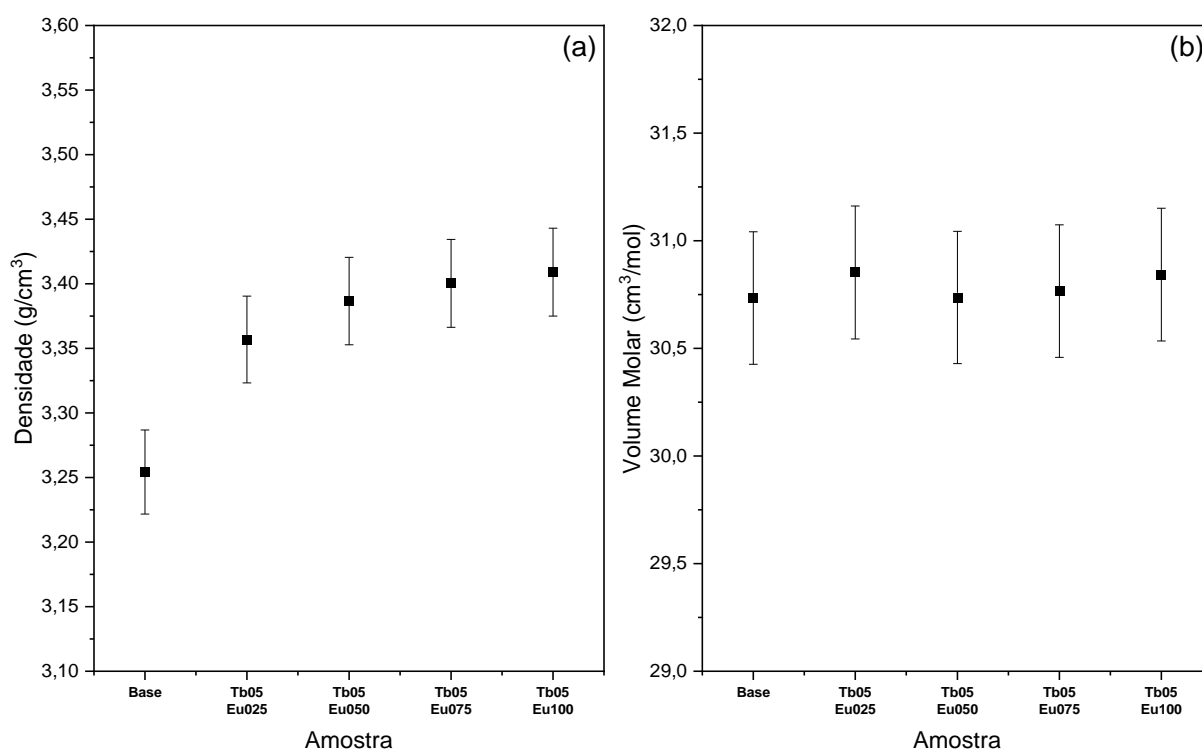


Figura 35: Densidade (a) e volume molar (b) para a base e amostras codopadas.

Para esse grupo de amostras é possível observar que a densidade apresenta um crescimento de $3,25\text{g/cm}^3$ para $3,41\text{g/cm}^3$, o que corresponde a aproximadamente 5%. Os valores de volume molar apresentam-se constantes dentro do erro.

O aumento na densidade ocorre porque a massa molar dos elementos terras-raras inseridos na base é muito superior à massa molar do elemento da base que foi substituído (P_2O_5), tendo em vista que a substituição foi feita em % mol. A estabilidade no comportamento do volume molar sugere que a inclusão desses elementos não modifica a compactação da rede e, portanto, deve ter ocorrido a ocupação dos espaços intersticiais presentes na base. Os dados

de densidade e volume molar, serão de grande importância na determinação da distância interiônica que pode ser um fator que influencia no tempo de vida das amostras dopadas.

Essas pequenas alterações, sugerem que a inclusão de Tb_4O_7 e Eu_2O_3 promove pequenas modificações na estrutura do vidro, entretanto, não justificam uma análise estrutural mais completa para o momento.

4.2.2.2 Concentração iônica e distância interiônica.

Os valores da concentração iônica de Eu^{3+} e Tb^{3+} além das distâncias interiônicas Eu – Eu e Tb – Tb estão apresentados na **Tabela 12**.

Tabela 12: Concentração iônica Eu^{3+} , distância interiônica Eu – Eu, concentração iônica Tb^{3+} , e distância interiônica Tb - Tb para as amostras codopadas.

Código	Concentração iônica Eu^{3+} (10^{20} íons/cm ³)	Distância interiônica Eu - Eu (Å)	Concentração iônica Tb^{3+} (10^{20} íons/cm ³)	Distância interiônica Tb - Tb (Å)
Tb050	-	-	$3,90 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,1$
Tb05Eu025	$0,98 \pm 0,02$	$21,7 \pm 0,2$	$3,90 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,1$
Tb05Eu050	$1,96 \pm 0,04$	$17,2 \pm 0,2$	$3,92 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,1$
Tb05Eu075	$2,94 \pm 0,06$	$15,1 \pm 0,1$	$3,92 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,1$
Tb05Eu100	$3,90 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,1$	$3,91 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,1$

Os dados mostram que a concentração iônica de íons Tb^{3+} e distância interiônica Tb – Tb não apresentam variação dentro do erro. Esse comportamento está associado ao fato de que a concentração de Tb_4O_7 permaneceu constante para todas as amostras. Esses resultados estão em conformidade com os resultados de volume molar, que não variou mesmo com o aumento da densidade. A concentração iônica de íons Eu^{3+} e distância interiônica Eu – Eu, apresentam alterações significativas. O aumento no teor de Eu_2O_3 promove um aumento na concentração iônica (Eu^{3+}) de $0,98 \times 10^{20}$ para $3,90 \times 10^{20}$ íons/cm³; um aumento de aproximadamente 300%. O comportamento da concentração iônica Eu^{3+} e da distância interiônica para as amostras codopadas está apresentado na **Figura 36**.

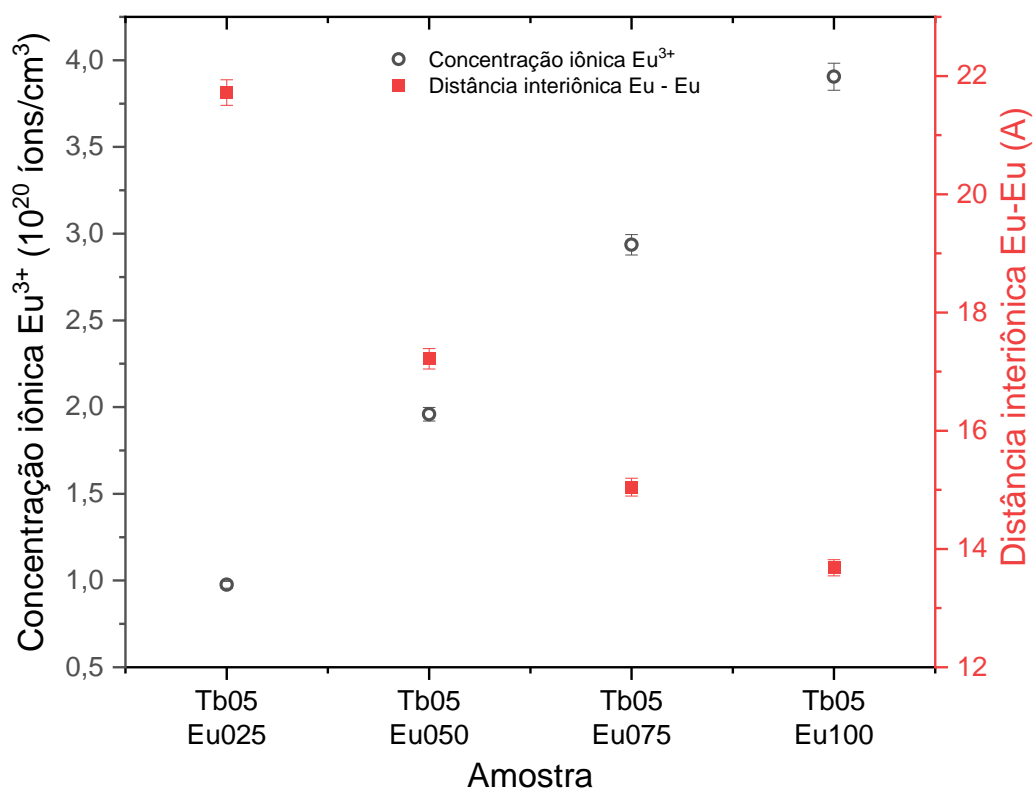


Figura 36: Concentração iônica de Eu^{3+} e distância interiônica Eu - Eu para as amostras codopadas.

A distância interiônica Eu – Eu apresenta uma redução de 21,72Å para 13,68 Å. Essa redução corresponde a aproximadamente 37% do seu valor. Como o teor de Tb_4O_7 e o volume molar das amostras não sofrem alteração, a concentração iônica do íon Tb^{3+} permanece inalterada. Acreditamos que as alterações associadas ao íon Eu^{3+} estão relacionadas apenas com o aumento no teor de Eu_2O_3 , tendo em vista que o volume molar não foi alterado. A distância interiônica Tb-Eu será apresentada juntamente com os dados de tempo de vida.

4.2.2.3 Difração de raios-X

Na **Figura 37** é mostrado o difratograma de raios-X para as amostras codopadas. Tanto a base quanto as amostras dopadas e codopadas não apresentam indícios de cristalização ou de estruturas organizadas de longo alcance. Nesse caso pode-se afirmar que, mesmo para a concentração total de 1,5% em mol de elementos terras-raras, as amostras mantêm o caráter amorfo.

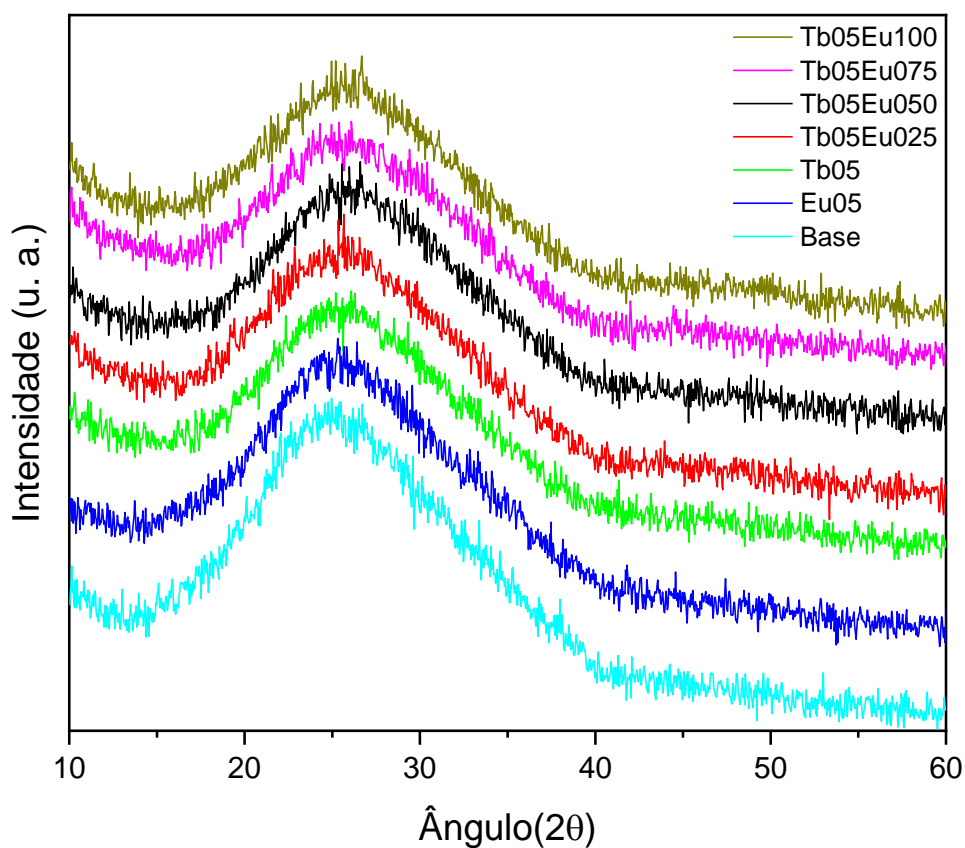


Figura 37: DRX para as amostras codopadas.

Observa-se ainda que as bandas apresentadas no espectro de DRX apresentam forma, pico e largura de banda semelhantes, o que sugere que a inclusão de dopantes não promove alterações estruturais significativas.

4.2.3 Caracterização óptica e espectroscópica

4.2.3.1 Índice de refração

Os valores dos índices de refração medido para todas as amostras é constante dentro do erro e aproximadamente 1,6. Esse valor é exatamente o mesmo valor encontrado para a amostra base 50Z. Esse comportamento é mais um indicativo de que as alterações estruturais promovidas pela modificação da base e pela inclusão de dopantes é praticamente desprezível.

4.2.3.2 Absorção

Para o estudo do coeficiente de absorção das amostras apresentamos separadamente os dados para as amostras Base, Tb050 e Eu050 para melhor visualização da região de transparência da base e das bandas de absorção dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Na **Figura 38** está apresentado o coeficiente de absorção da amostra Base.

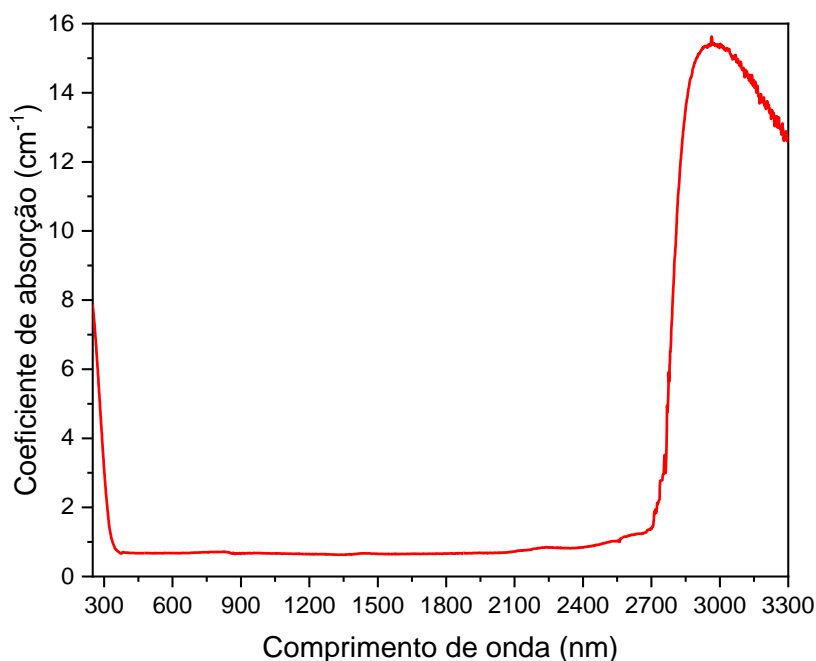


Figura 38: Coeficiente de absorção do vidro base utilizado como matriz hospedeira dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} para as amostras codopadas, na região do espectro de 250 nm até 3300 nm.

Observa-se que a Base para as amostras codopadas apresenta ampla região de transparência a partir de aproximadamente 350 nm até aproximadamente 2700 nm. Comparando com o coeficiente de absorção da base preliminar, amostra 50Z, percebe-se que a inclusão de Al_2O_3 desloca a absorção da Base para as amostras codopadas para o visível, entretanto, ainda com uma faixa de transparência no UV de aproximadamente 50 nm. Já na região do IV, não foram notadas alterações significativas. Desse modo, a amostra pode ser usada para dopagem com elementos terras-raras com excitação na região do UV e emissão desde o UV até o IV.

Na **Figura 39** está apresentado o coeficiente de absorção da amostra Tb05 para a região compreendida entre 300 nm e 650 nm.

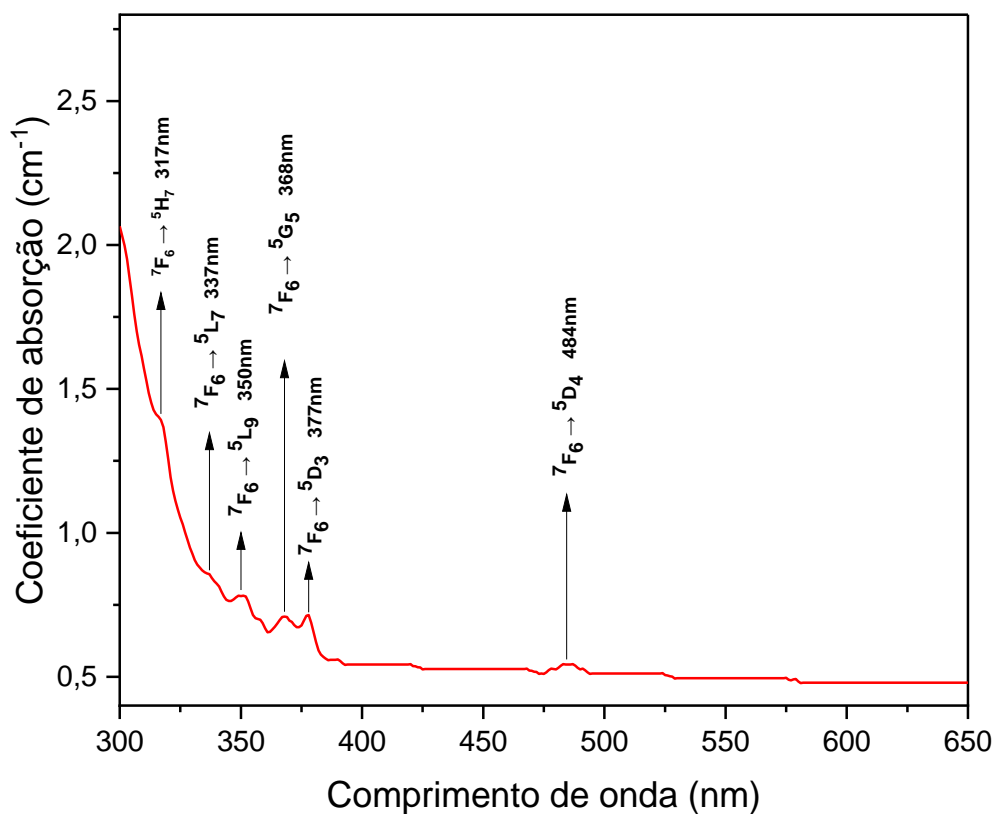


Figura 39: Coeficiente de absorção para a amostra Tb05.

Observa-se por meio da **Figura 39** que a amostra absorve radiação até aproximadamente 390 nm, entretanto, seis bandas de absorção características do íon Tb^{3+} se destacam. Elas correspondem às transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$ (317 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_7$ (337 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$ (350 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_5$ (368 nm), ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ (375 nm) e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ (484 nm).

Na **Figura 40** é apresentado o coeficiente de absorção para a amostra Eu05, onde é possível observar absorção em toda região UV e em pequenas regiões no visível.

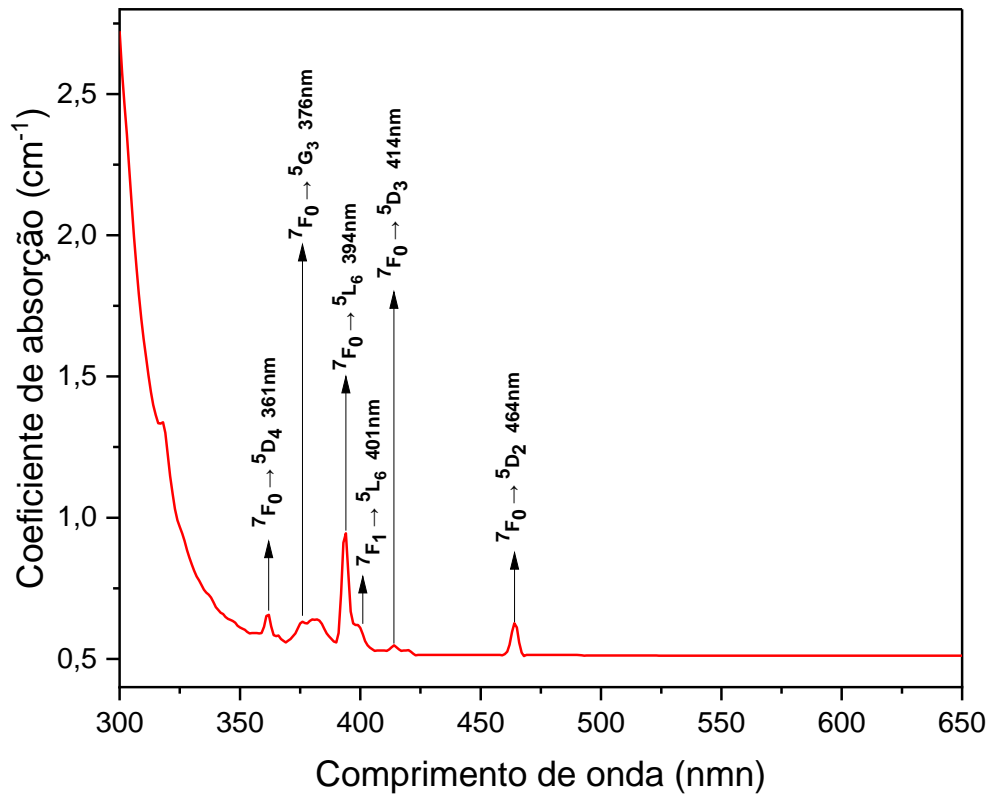


Figura 40: Coeficiente de absorção para a amostra Eu05.

A associação das bandas às transições, para o íon Eu^{3+} foi feita com base em valores de energias de cada nível calculadas para o íon livre [183] e em vidros fluorofosfatos [184]. Por meio da **Figura 40** é possível observar que a amostra absorve em toda região do UV, e seis bandas de absorção características do íon Eu^{3+} se destacam. Essas bandas estão associadas às transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (361 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_3$ (376 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (401 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (414 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (464 nm). A partir de 350 nm, o coeficiente de absorção mais intenso é observado para o comprimento de onda de 394 nm.

Na **Figura 41** são apresentados os dados do coeficiente de absorção para as amostras codopadas.

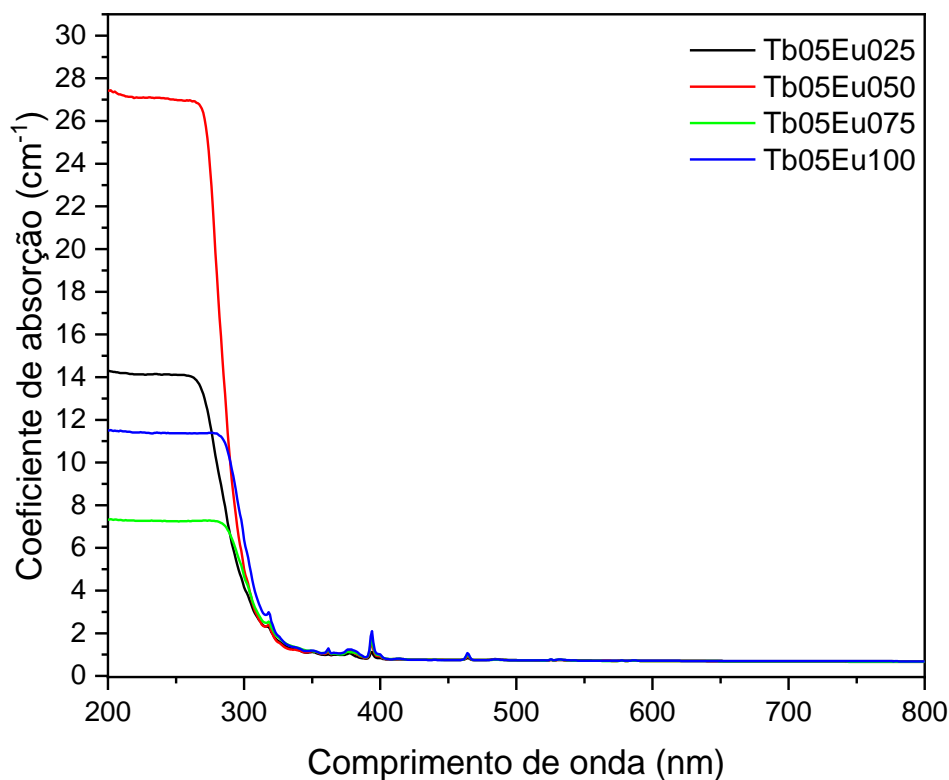


Figura 41: Coeficiente de absorção para as amostras codopadas na região do UV-visível.

Com base nos dados apresentados na **Figura 41**, é possível observar a presença de bandas de absorção na região do UV. Dentre elas, observa-se o pico em 350 nm que é associada exclusivamente ao íon Tb^{3+} . As bandas em 361 nm, 394 nm, 401 nm são exclusivas do íon Eu^{3+} e aumentam com o teor de Eu_2O_3 . A banda em torno 375 nm é resultado da sobreposição de absorções dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} e seu valor aumenta com o teor de Eu_2O_3 . Na faixa do visível observa-se apenas um pico de absorção característico do íon Eu^{3+} em torno de 464 nm, para os demais comprimentos de onda o vidro é transparente.

Para visualizar melhor a absorção na região do UV, na **Figura 42**, é destacado o coeficiente de absorção entre 350 nm e 420 nm.

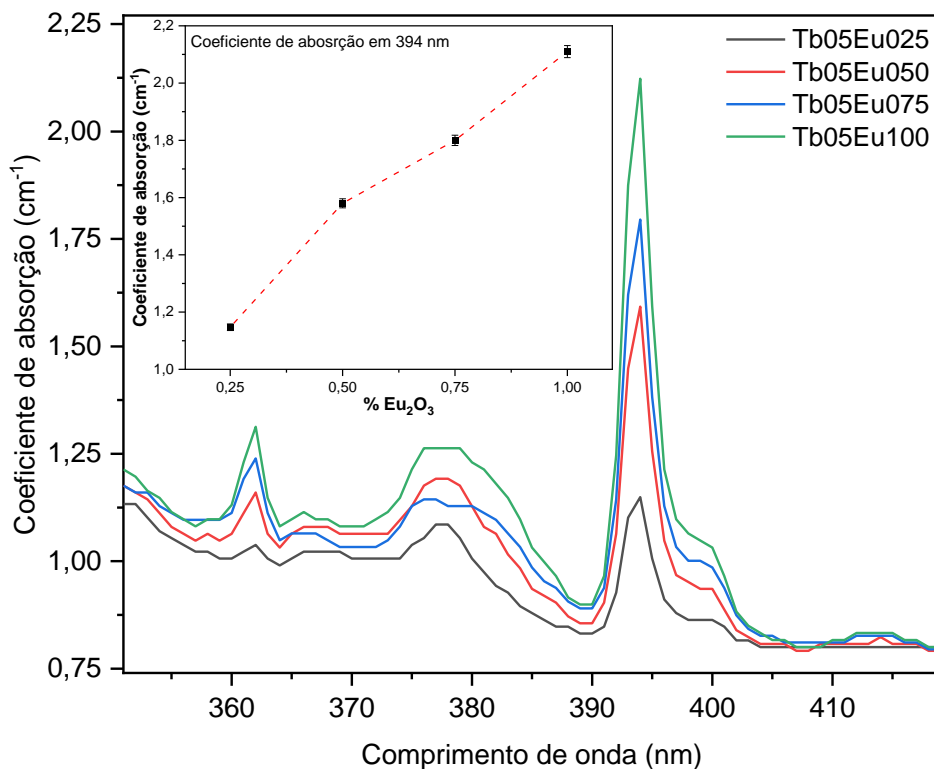


Figura 42: Coeficiente de absorção das amostras codopadas na região do UV. No *inset* é mostrado a variação do coeficiente de absorção em 394 nm, com erro de 1%, em função do teor de Eu_2O_3 .

No *inset* da **Figura 42**, é mostrado o valor do coeficiente de absorção em 394 nm em função da concentração de Eu_2O_3 . É possível observar que o coeficiente de absorção aumenta de maneira semelhante ao que ocorre com a concentração do íon Eu^{3+} mostrado na **Figura 36**. O aumento, praticamente linear, no valor do coeficiente de absorção indica que o dopante foi incorporado ao vidro na mesma proporção em que foi adicionado à composição do vidro. O aumento da densidade reforça essa constatação e o comportamento do volume molar, que se manteve constante, indica que os íons Eu^{3+} devem ter ocupado espaços intersticiais na rede, bem como não provocam alterações significativas entre os constituintes da rede, o que também é reforçado pelo valor constante no índice de refração.

4.2.3.3 Mapas de excitação

Os mapas de excitação e emissão mostrados abaixo, associam a região de emissão e sua intensidade com os comprimentos de onda de excitação. Esses resultados possibilitam uma

maior assertividade na escolha do comprimento de onda de excitação visando a seleção de comprimento de onda e intensidade da radiação emitida.

Na **Figura 43** é mostrado o mapa de excitação para a amostra Tb05. Observa-se que a emissão mais intensa nessa amostra está na região compreendida entre 544 e 550 nm e pode ser associado à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Um guia horizontal para os olhos foi traçado para o comprimento de onda de emissão de 545 nm por meio de uma linha tracejada branca.

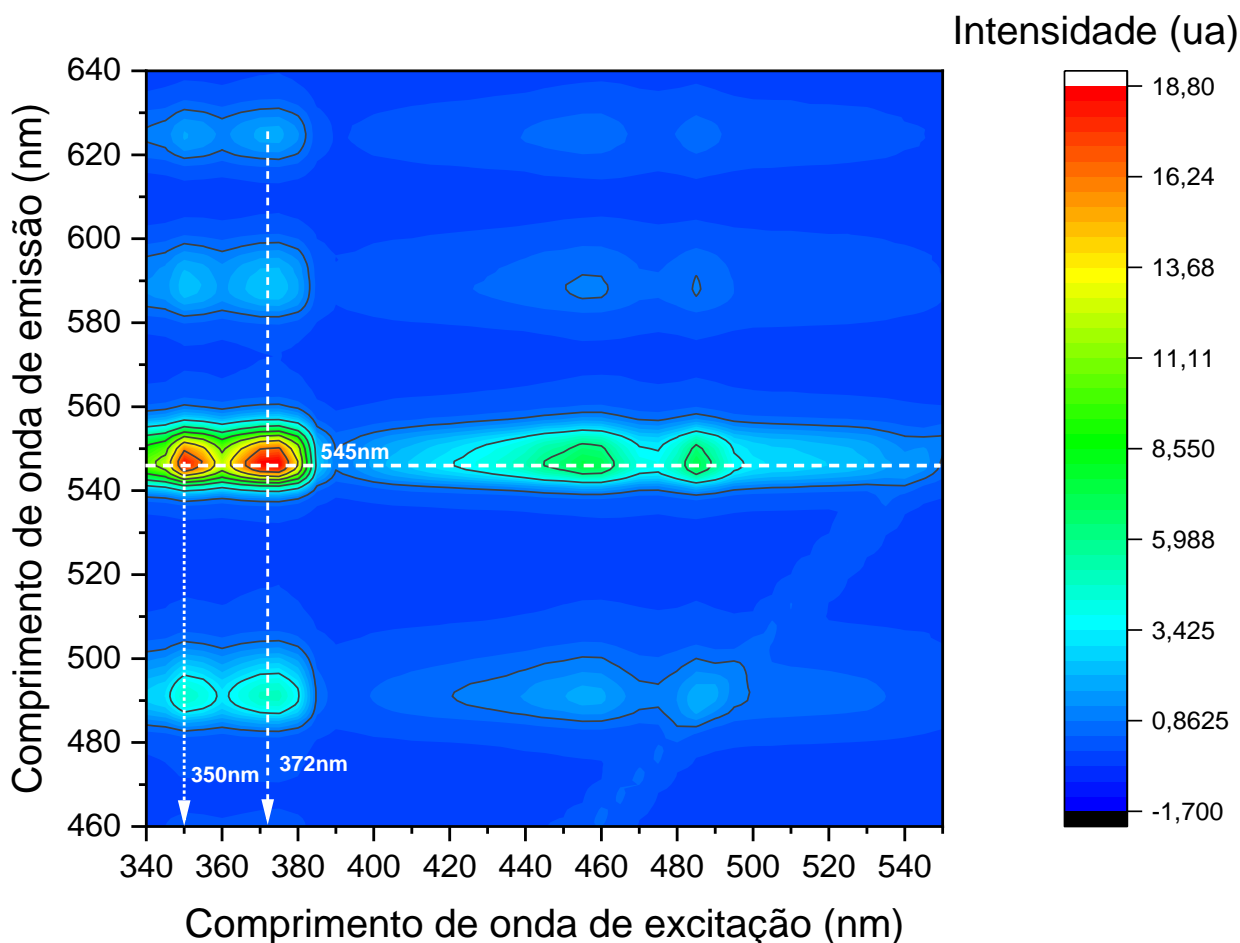


Figura 43: Mapa 2D de excitação da amostra Tb050.

De acordo com a **Figura 43** a emissão nessa região pode ser obtida com excitação variando de 347 a 354 nm e de 366 a 378 nm e são associados às transições $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ e $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ respectivamente. Dois guias verticais para os olhos foram traçados nos comprimentos de onda de 350 nm e 372 nm, respectivamente. Esses dados estão de acordo com o espectro de absorção apresentado na **Figura 39**. Na linha de excitação em 372 nm, além da emissão em

torno de 545 nm também é possível observar uma emissão intensa na região entre 487 e 496 nm e emissões menos intensas entre 585 e 593 nm e entre 622 e 627 nm.

Na **Figura 44** é mostrado o mapa de excitação para a amostra Eu05. Nela é possível observar que a emissão mais intensa ocorre entre 615 e 620 nm e está associada a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} . Um guia horizontal para os olhos foi traçado por meio de uma linha preta contínua no comprimento de onda de emissão de 615 nm. A emissão observada nessa região é mais intensa para excitação em uma região característica do íon Eu^{3+} , compreendida entre 393 e 396 nm que é associada à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$. Essa emissão também pode ser observada para outros comprimentos de onda de excitação, tais como 380 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5G_4$) e 464 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5D_2$). Foram traçados guias verticais para os olhos nas três principais regiões de excitação, nos comprimentos de onda 380 nm, 394 nm e 464 nm.

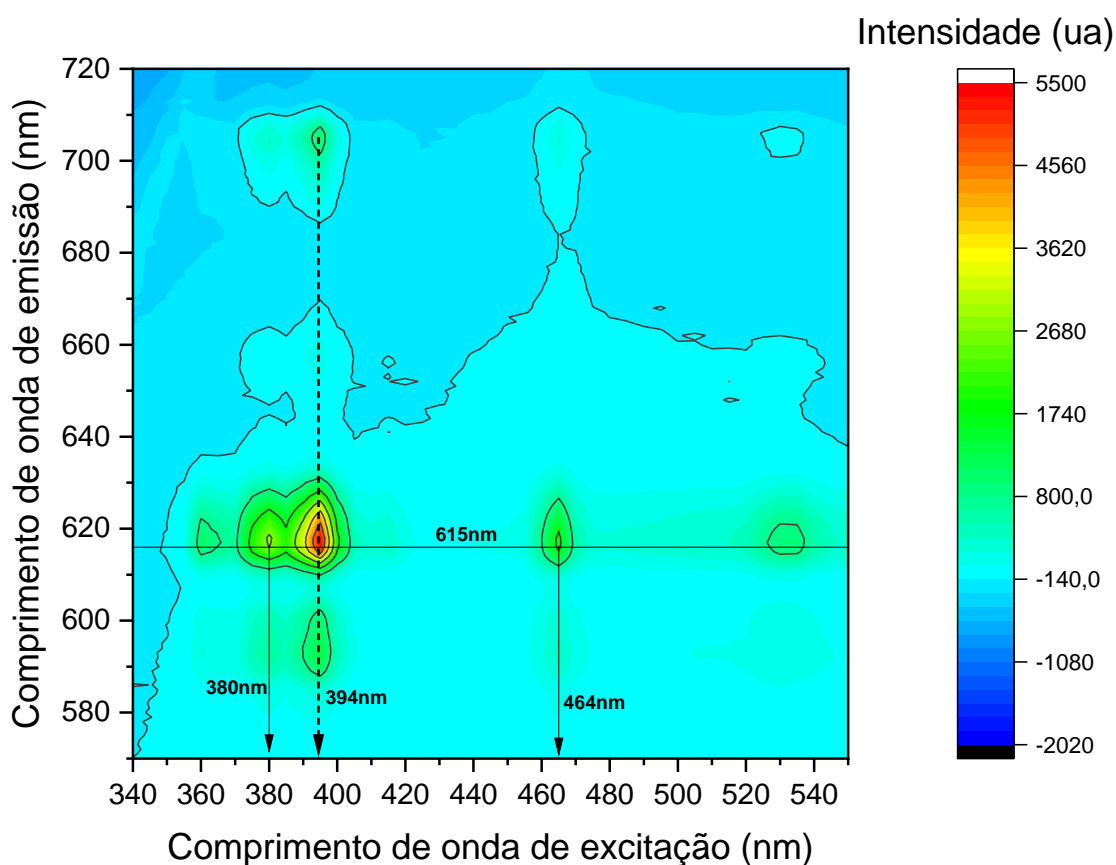


Figura 44: Mapa 2D de excitação para a amostra Eu050.

No mapa de excitação da **Figura 44**, é possível observar ainda que para a excitação em 394 nm há emissões intensas e simultâneas nas regiões em torno de 590 nm e 700 nm. Diante do exposto, é possível afirmar que os dados de excitação estão em total concordância

com os dados de absorção mostrados na **Figura 40** e os detalhes das transições envolvidas serão discutidas no estudo da luminescência das amostras.

Na **Figura 45** é mostrado o mapa de excitação para a amostra codopada Tb05Eu050. Nesta figura, é possível observar regiões de emissão características dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} simultaneamente.

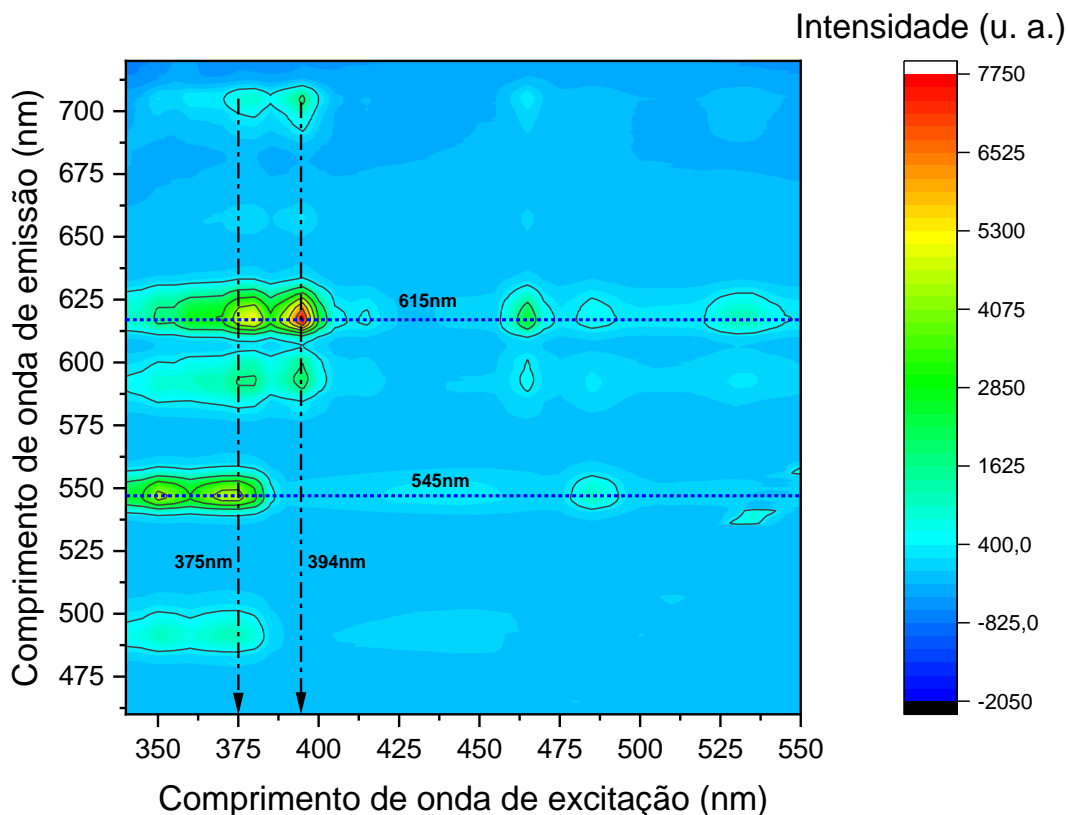


Figura 45: Mapa 2D de excitação para a amostra Tb05Eu050.

Um guia horizontal para os olhos foi traçado para o comprimento de onda de emissão em 615 nm. Como mostrado na **Figura 44**, trata-se de uma região de emissão característica do íon Eu^{3+} . Nesse comprimento de onda, a emissão é a mais intensa na amostra e observada para uma faixa de excitação que varia de aproximadamente 350 nm a 410 nm.

Um segundo guia horizontal para os olhos foi traçado para o comprimento de onda de 545 nm. Como mostrado na **Figura 43**, a emissão nesse comprimento de onda é característica do íon Tb^{3+} . Ela é observada para excitação que varia de aproximadamente 340 nm até 385 nm, sendo mais intensa na região próxima de 375 nm, na qual foi traçado um guia vertical para os olhos.

É importante observar que há uma região de sobreposição entre a emissão dos íons para excitação compreendida entre 375 nm e 380 nm. Para essa faixa de comprimentos de onda

observa-se emissões intensas na região de 545 nm e 615 nm, o que sugere que radiação nesses comprimentos de onda pode promover excitação dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} simultaneamente.

Um segundo guia vertical para os olhos foi traçado para excitação em 394 nm. Para esse comprimento de onda observa-se a emissão mais intensa no mapa de excitação. Essa emissão é observada na região ao redor de 615 nm e é característica do íon Eu^{3+} . Apesar de muito relevantes, o comportamento dos dados previstos para o mapa de excitação será confirmado pela excitação das amostras com LEDs e lasers que serão realizadas na próxima seção.

4.2.4 Luminescência e cromaticidade

4.2.4.1 Emissão em temperatura ambiente

Para estudar a luminescência das amostras foram utilizados dois LEDs de comprimentos de onda centrados em 372 nm e 394 nm, respectivamente, e um laser de diodo comercial com comprimento de onda de 405 nm.

4.2.4.1.1 Emissão para excitação em 372 nm.

Na **Figura 46** é mostrado uma foto das amostras sob excitação de um LED com comprimento de onda centrado em 372 nm.



Figura 46: Foto das amostras sob luz de LED de 372 nm. Da direita para a esquerda, respectivamente Tb050, Tb05Eu025, Tb05Eu050, Tb05Eu075, Tb05Eu100 e Eu050.

Na imagem é possível observar que a amostra Tb050 (direita) apresenta coloração verde, e a amostra Eu050 (esquerda) apresenta coloração vermelha. Também é possível observar, para as amostras codopadas, colorações intermediárias tendendo ao vermelho com o aumento no teor de Eu_2O_3 . Essa observação sugere um estudo detalhado da luminescência por meio do espectro de emissão, coloração por meio do diagrama de cromaticidade CIE 1931 e transferência de energia por meio dos dados de tempo de vida, os quais estão apresentados nas próximas seções.

Na **Figura 47** são mostrados os espectros de emissão para as amostras dopadas, Tb050 e Eu050 excitadas em 372 nm. Na **Figura 47a** observa-se emissão das bandas correspondentes ao íon Tb^{3+} que estão com os comprimentos de onda e as transições devidamente identificadas.

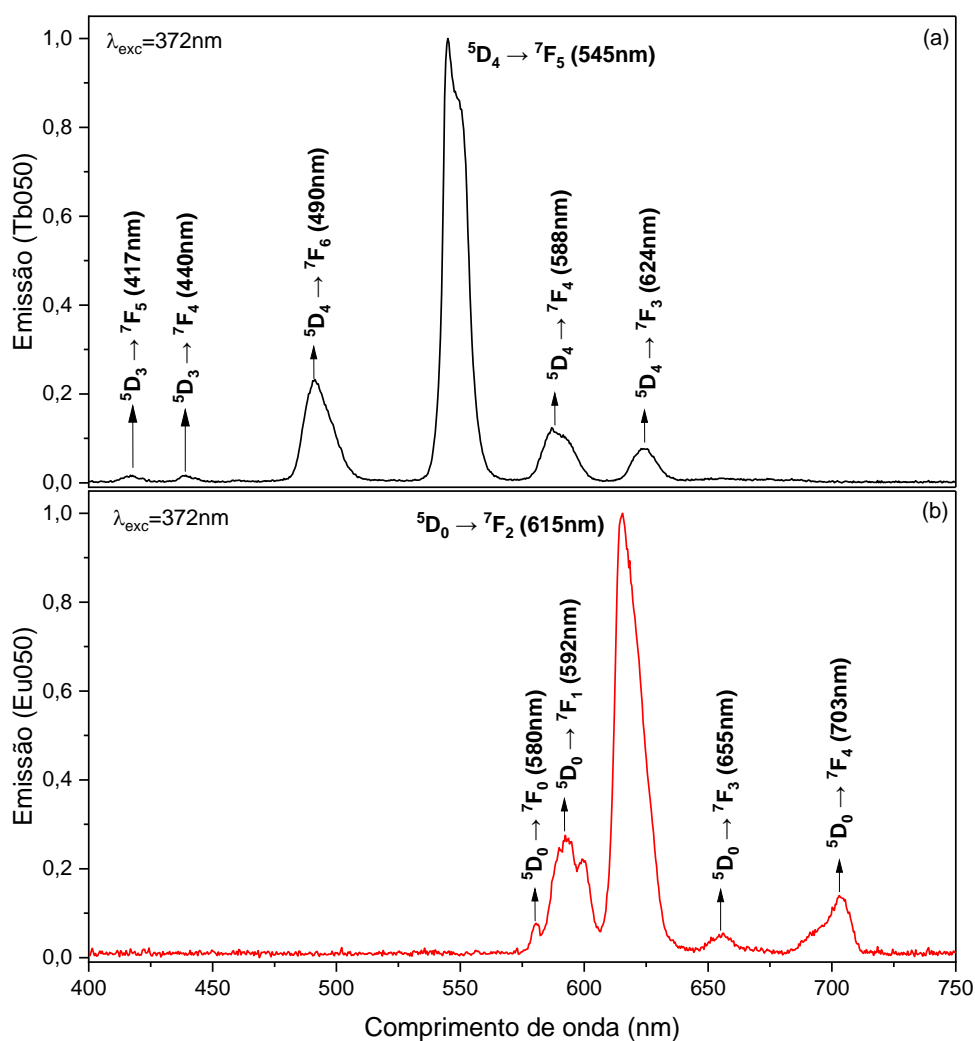


Figura 47: Espectro normalizado da emissão das amostras (a) Tb050 e (b) Eu050 excitadas em 372 nm.

Na **Figura 47b** observa-se a emissão da amostra dopada apenas com Eu_2O_3 quando submetida à excitação em 372 nm. É possível identificar as bandas correspondentes ao íon Eu^{3+} que têm os comprimentos de onda de emissão e as transições devidamente associadas. Duas dessas transições merecem destaque, por serem as de maior intensidade, sendo uma de dipolo elétrico em 615 nm e uma de dipolo magnético em 592 nm.

Na **Figura 48** são mostrados os espectros de emissão associados aos comprimentos de onda, o íon ao qual ele está relacionado e a transição que origina essa emissão quando as amostras são excitadas em 372 nm.

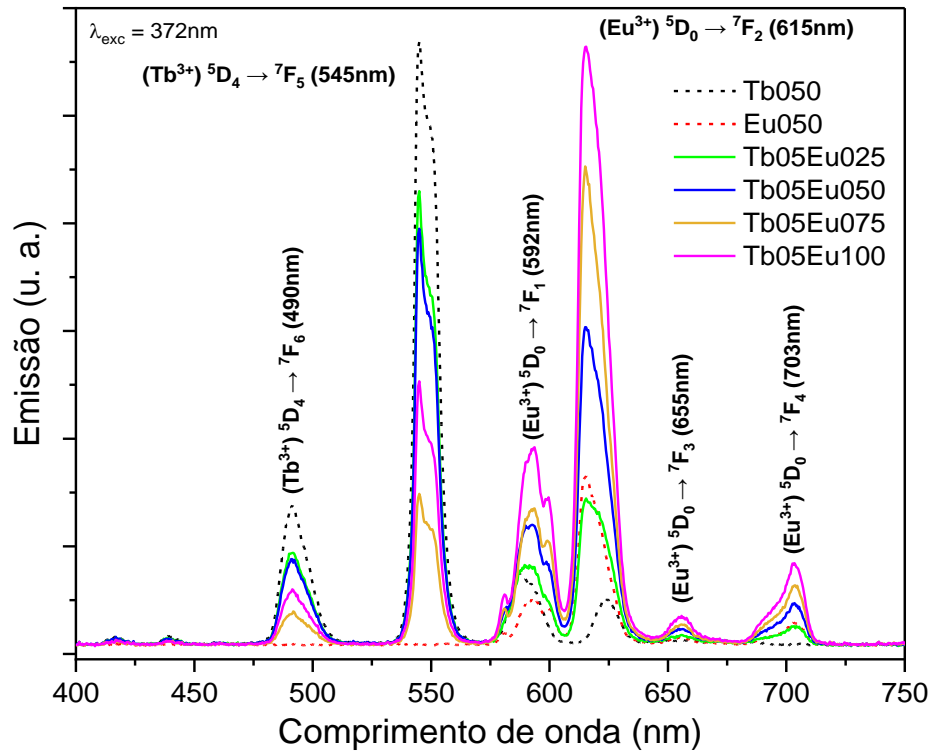


Figura 48: Emissão das amostras dopadas e codopadas para excitação em 372 nm.

Emissões em 490 nm e 545 nm estão associadas ao íon Tb^{3+} enquanto emissões em 592 nm, 615 nm, 655 nm e 703 nm estão associadas ao íon Eu^{3+} . Variações nas emissões em todos os comprimentos de onda são observados ao variar o teor de Eu_2O_3 nas amostras. Para melhor compreender as variações na intensidade de emissão, foram plotadas as intensidades em determinado comprimento de onda para cada amostra. Nas **Figura 49 (a) e (b)** foram plotadas as emissões associadas aos íons Tb^{3+} (490 nm e 545 nm) e Eu^{3+} (592 nm e 615 nm) para as amostras dopadas e codopadas, excitadas em 372 nm.

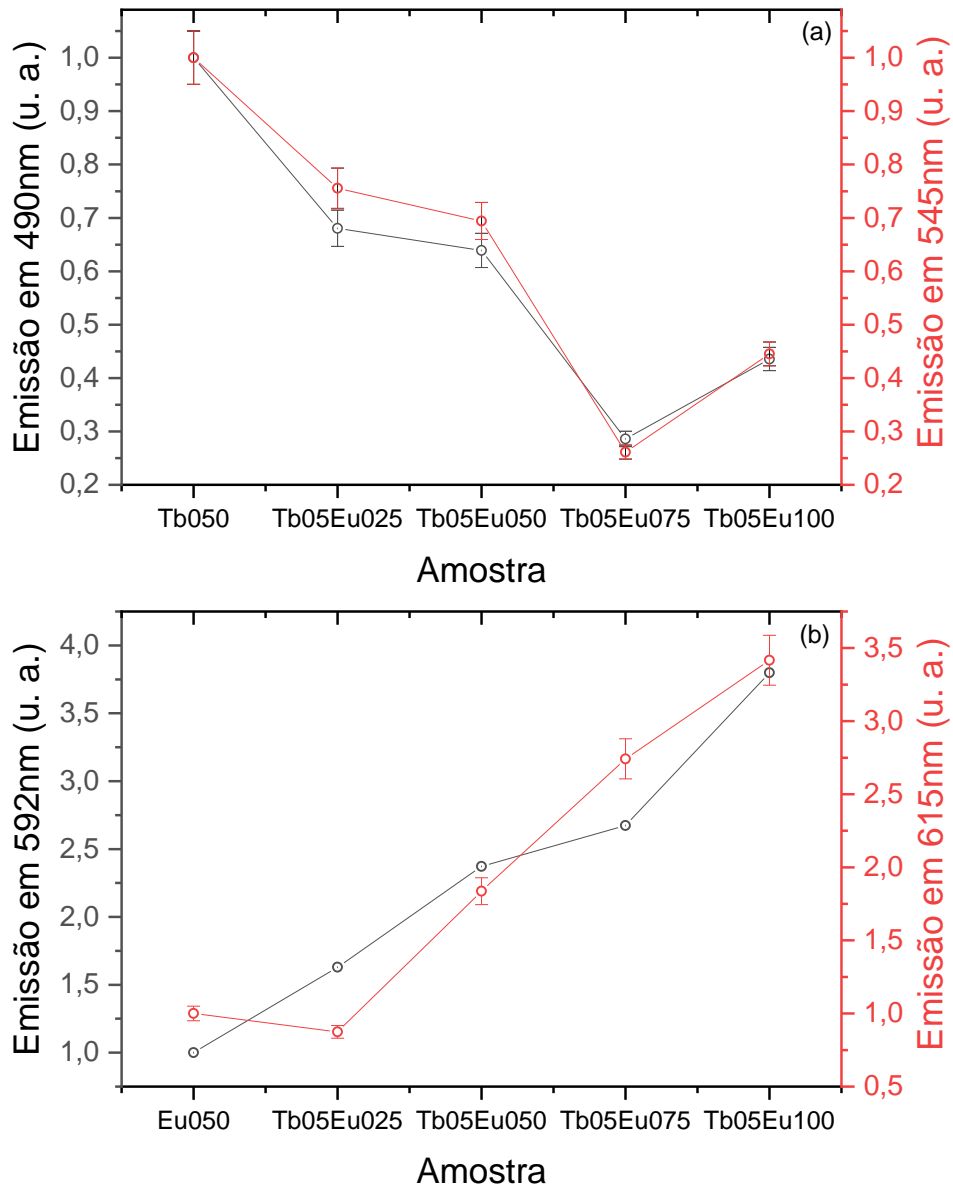


Figura 49: Intensidades das emissões dos íons (a) Tb³⁺ normalizado na amostra Tb050 e (b) Eu³⁺ normalizado na amostra Eu050 quando submetidos a excitação em 372 nm. A barra de erro é de $\pm 5\%$.

Na **Figura 49b** é possível comparar as intensidades de emissão das bandas em 592 nm e 615 nm, características do íon Eu³⁺, para amostras com mesmo teor de Eu₂O₃ (Eu050 e Tb05Eu050). Para o comprimento de onda de 592 nm a intensidade de emissão na amostra Tb05Eu050 é cerca de 240% maior que na amostra Eu050, enquanto para o comprimento de onda de 615 nm essa intensidade de emissão é 183% maior. Esses dados sugerem que há uma transferência de energia significativa do íon Tb³⁺ para o íon Eu³⁺. Além disso, como pode ser observado na **Figura 49a**, as bandas Tb³⁺ tem sua intensidade reduzida cerca de 75% da amostra Tb050 para a amostra Tb05Eu075 e logo em seguida, a intensidade volta a aumentar para a

amostra Tb05Eu100. Essa informação sugere que, para a excitação em 372 nm, pode estar acontecendo uma máxima transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} na amostra Tb05Eu075. Esse comportamento também foi observado em vidros germanatos de bário [185]. De forma simultânea, a intensidade de emissão das bandas relativas ao íon Eu^{3+} aumentam com o teor de Eu_2O_3 até 1,00% em mol, como pode ser observado na **Figura 49b**.

Esse comportamento parece contraditório tendo em vista que a redução na emissão para os íons Tb^{3+} apresentam valores mínimos para a amostra Tb05Eu075. Entretanto, como visto na **Figura 47**, para excitação em 372 nm há emissão simultânea dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , o que indica que parte da radiação incidente é absorvida tanto pelo íon Tb^{3+} quanto pelo íon Eu^{3+} . Desse modo, o aumento contínuo na intensidade das bandas do íon Eu^{3+} pode ser relacionada com uma maior absorção da radiação por parte do íon Eu^{3+} de acordo com o aumento da concentração desse íon.

As observações destacadas acima sugerem que, com excitação em 372 nm, a luminescência para as bandas do íon Tb^{3+} pode ser fortemente influenciada pelas transferências de energia para o íon Eu^{3+} enquanto as emissões das bandas de Eu^{3+} são afetadas pela transferência de energia e pela absorção direta da radiação de excitação.

4.2.4.1.2 Emissão para excitação em 394 nm.

Como visto no mapa de excitação mostrado na **Figura 44**, a emissão associada ao íon Eu^{3+} é mais intensa quando a amostra é excitada em torno de 394 nm. Na **Figura 43** é possível observar que para excitação em 394 nm há uma pequena emissão associada ao íon Tb^{3+} . Na **Figura 50**, são mostradas as emissões das amostras Tb050 e Eu050 sob excitação de 394 nm, normalizadas para a emissão em 615 nm na amostra Eu050.

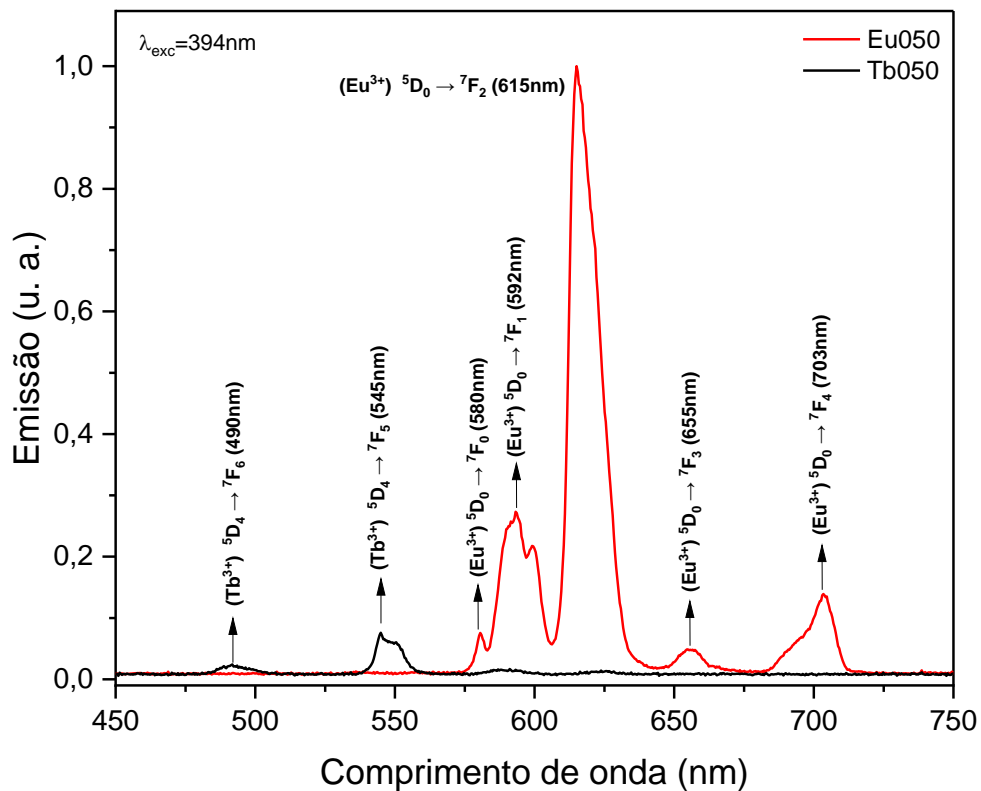


Figura 50: Emissão das amostras dopadas Tb050 e Eu050 com excitação em 394 nm, normalizadas pela amostra Eu050 em 615 nm.

Na amostra Eu050 é possível observar emissões em 580 nm, 592 nm, 615 nm, 655 nm e 703 nm, todas características do íon Eu^{3+} . Essas emissões são semelhantes, em posição e largura de banda àquelas observadas para excitação em 372 nm. Conforme observado na **Figura 43**, é possível perceber que para excitação na região ao redor de 394 nm, a amostra Tb050 apresenta uma emissão de baixa intensidade associadas à excitação do íon Tb^{3+} . Esse comportamento foi confirmado excitando a amostra em 394 nm, mostrado na **Figura 50**, onde foram registradas emissões de baixa intensidade para a amostra Tb050 nos comprimentos de onda 490 nm e 545 nm.

As amostras codopadas foram excitadas em 394 nm e os espectros de emissão são mostrados na **Figura 51**.

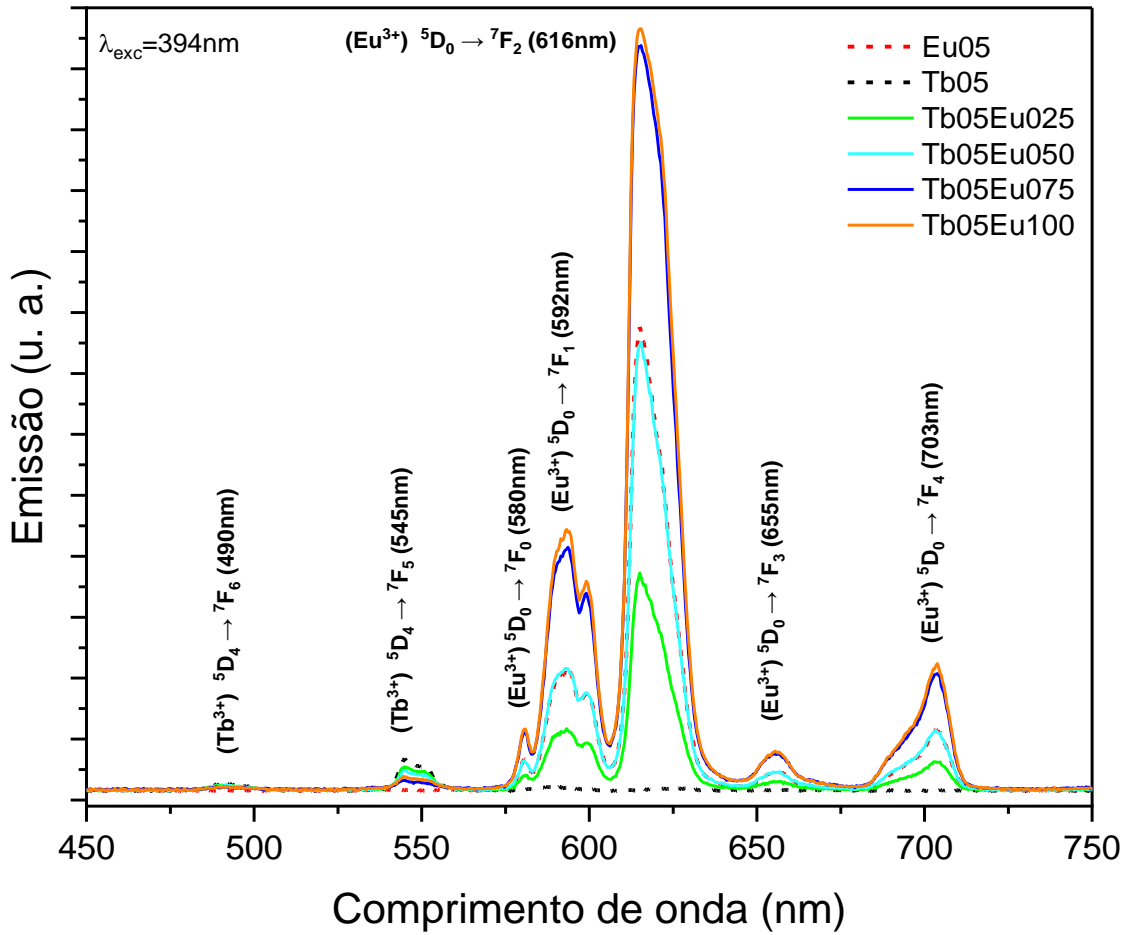


Figura 51: Emissão para as amostras dopadas e codopadas excitadas em 394 nm.

Para todas as amostras codopadas, é possível observar a presença de pequena emissão correspondente ao íon Tb^{3+} e uma emissão muito intensa nas regiões associadas ao íon Eu^{3+} . Para comparar as intensidades de emissão, foram plotados a intensidade das bandas em 545 nm e 615 nm para todas as amostras codopadas. Os resultados são apresentados na **Figura 52**.

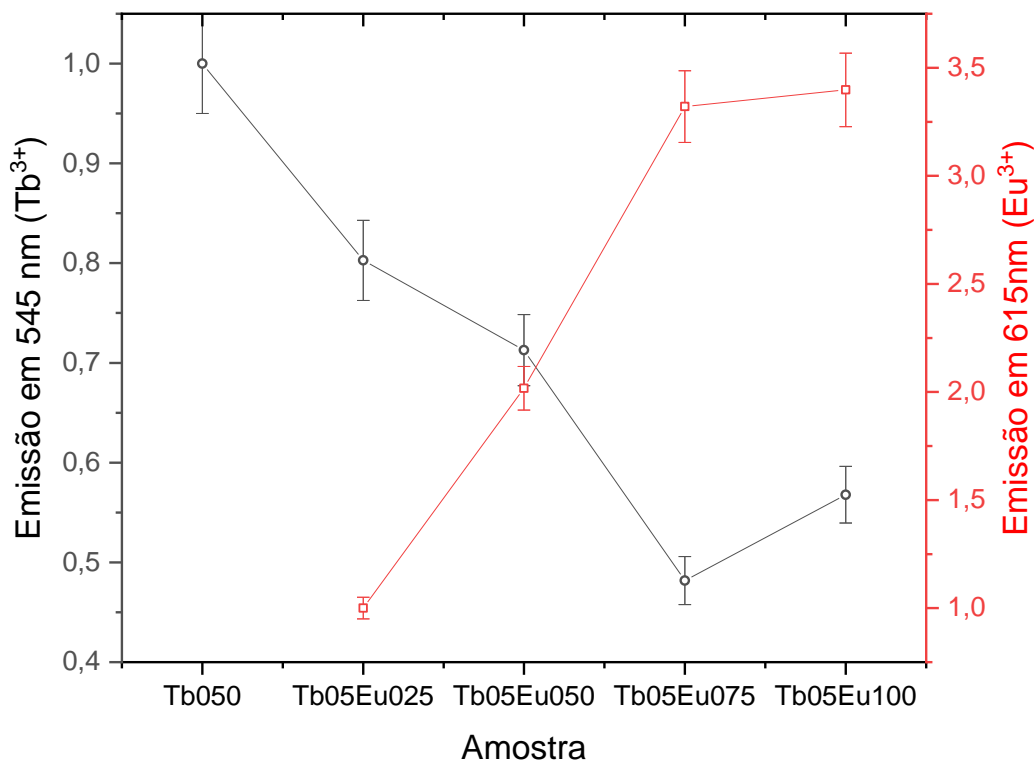


Figura 52: Intensidade de emissão para as amostras codopadas sob excitação em 394 nm. Em preto a intensidade da emissão do íon Tb³⁺ em 545 nm, normalizada pela amostra Tb050 e em vermelho, a intensidade da emissão do íon Eu³⁺ em 615 nm normalizada pela amostra Tb05Eu025.

A emissão em 545 nm apresenta comportamento semelhante àquele observado para excitação em 372 nm como foi mostrado na **Figura 49a**. A intensidade é reduzida com o aumento do teor de Eu₂O₃ e atinge um mínimo para a amostra Tb05Eu075 que corresponde a aproximadamente 48% da emissão da amostra Tb050. Essa redução indica que há transferência de energia do íon Tb³⁺ para o íon Eu³⁺.

A emissão em 615 nm mostra-se crescente com o teor de Eu₂O₃, entretanto, a taxa de crescimento maior ocorre até a amostra Tb05Eu075, sendo para essa amostra a intensidade cerca de 333% maior que para a amostra Tb05Eu025. A amostra Tb05Eu100 apresenta intensidade de emissão cerca de 340% maior que a amostra Tb05Eu025.

Comparando o comportamento observado da emissão em 615 nm, mostrados nas **Figura 49b** e **Figura 52**, é possível observar que para excitação em 372 nm, a emissão da amostra Tb05Eu100 é cerca de 24,5% maior que para da Tb05Eu075, enquanto para excitação em 394 nm a emissão da amostra Tb05Eu100 é cerca de 2,3% maior da amostra Tb05Eu075.

A emissão em 615 nm resulta da excitação direta do íon Eu³⁺ combinada com a transferência de energia do íon Tb³⁺ para o íon Eu³⁺, desse modo, pode-se supor que a diferença

entre os percentuais de aumento da emissão em 615 nm para as amostras Tb05Eu075 e Tb05Eu100, quando as amostras são excitadas em 372 nm e 394 nm (24,5% e 2,3% respectivamente), está associada ao fato de que excitada em 372 nm há uma maior transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} quando comparada com as amostras excitadas em 394 nm e nesse caso, o efeito da transferência de energia contribui mais para a emissão em 615 nm que a absorção direta pelo íon Eu^{3+} .

4.2.4.1.3 Emissão para excitação em 405 nm.

Conforme mostrado nas seções anteriores, quando as amostras foram excitadas em comprimentos de onda que promovem emissão dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , verificou-se um processo de transferência de energia do Tb^{3+} para o Eu^{3+} . Entretanto, verificou-se uma redução no percentual de crescimento da intensidade emissão em 615 nm da amostra Tb05Eu075 para a amostra Tb050Eu100. Foi observado que para excitação em 372 nm que promove maior intensidade de luminescência para bandas do íon Tb^{3+} essa taxa de crescimento foi maior que para a excitação em 394 nm, que excita prioritariamente o íon Eu^{3+} .

Com a finalidade de estudar o comportamento das amostras quando submetidas a excitação exclusiva do íon Eu^{3+} decidiu-se investigar a emissão com excitação em 405 nm. A **Figura 53**, mostra a emissão das amostras Tb050 e Eu050 quando submetidas a excitação de 405 nm.

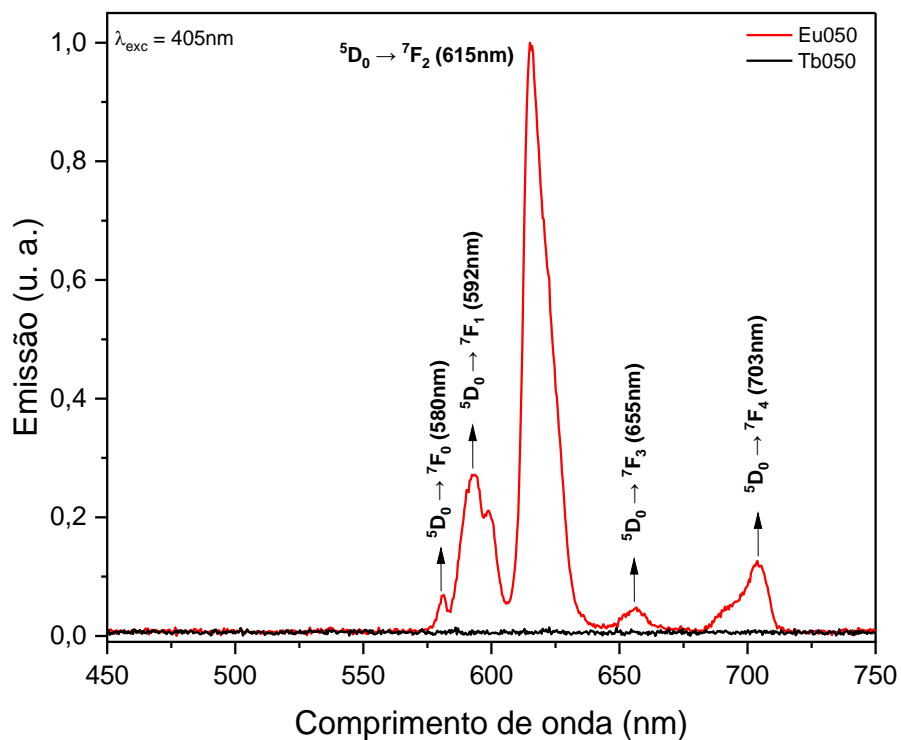


Figura 53: Espectro normalizado da emissão das amostras Tb050 e Eu050 excitadas em 405 nm.

É possível perceber que a amostra Tb050 não apresenta emissão sob essa excitação enquanto que a amostra Eu050 apresenta as emissões características do íon Eu^{3+} de forma semelhante àquela observada quando excitada em 372 nm e 394 nm, conforme mostrado na **Figura 47**, e na **Figura 50**, respectivamente.

Na **Figura 54**, são mostrados os espectros de emissão das amostras codopadas excitadas em 405 nm e no *inset*, as intensidades de emissão normalizadas pela amostra com menor teor de Eu_2O_3 .

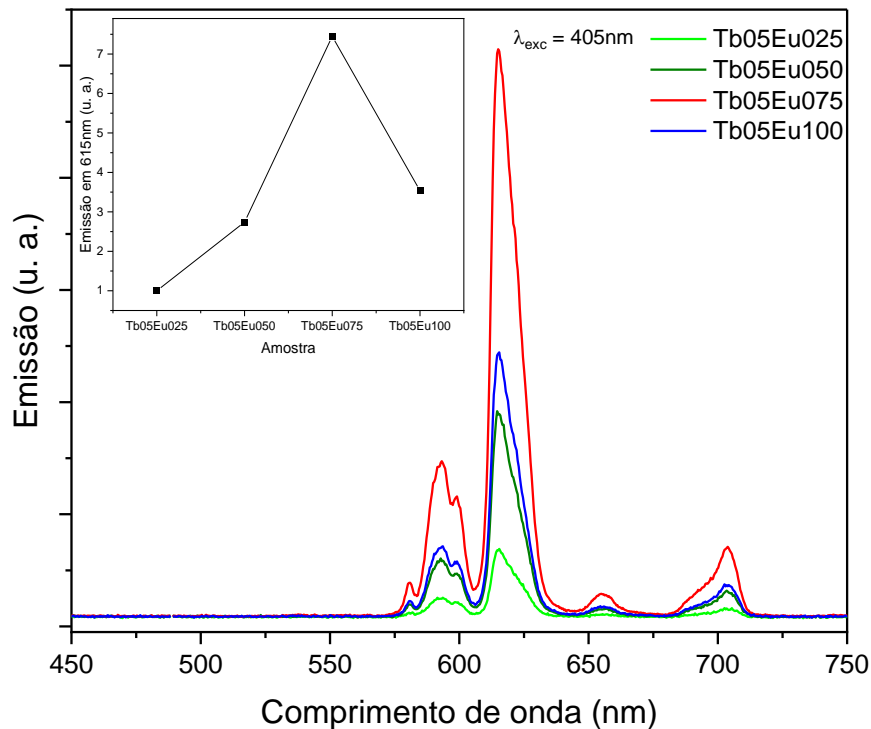


Figura 54: Emissão das amostras codopadas para excitação em 405 nm. No *inset* é mostrada a intensidade de emissão em 615nm normalizado pela intensidade na amostra Tb05Eu025.

Primeiramente é importante destacar que para essa excitação não há transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} tendo em vista que não há emissão do íon Tb^{3+} . Desse modo é possível investigar o comportamento referente apenas ao íon Eu^{3+} . Na **Figura 54**, é possível observar um aumento na intensidade de emissão de todas as bandas com o aumento do teor de Eu_2O_3 até a amostra Tb05Eu075, que chega a ser mais de 700% superior à intensidade de emissão da amostra Tb05Eu025 para emissão em 615 nm. Da amostra Tb05Eu075 para a amostra Tb05Eu100 há uma redução significativa na emissão em 615 nm.

Comportamento semelhante, inclusive para o mesmo percentual de mol, foi observado em outro trabalho [185]. A redução na intensidade foi atribuída ao *quenching* na concentração do íon Eu^{3+} , por esse motivo, o tempo de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} adjacentes diminui devido a menor distância interiônica. Quando a taxa de emissão Eu^{3+} é menor que a taxa de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} , a energia dos íons é transferida antes de ser emitida, o que aumenta muito a probabilidade de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} e resulta em uma diminuição na intensidade luminosa.

Essa redução não é observada para a excitação em 372 nm devido a uma compensação da transferência de energia realizada pelo íon Tb^{3+} , o que manteve o crescimento da intensidade praticamente constante até 1,0% em mol de Eu_2O_3 . Para a excitação em 394 nm, ocorre um

efeito combinado de redução de intensidade devido ao aumento de Eu_2O_3 e uma redução na quantidade de energia transferida devido à menor emissão do íon Tb^{3+} , fazendo com que o aumento fosse menor que para a excitação em 372 nm. Desse modo, quando a transferência de energia $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ cessa, observa-se apenas a redução na emissão da amostra.

4.2.4.2 Cromaticidade CIE

Conforme discutido nas seções anteriores, a emissão das amostras varia muito em função do comprimento de onda de excitação. Para melhor visualizar a influência da excitação na emissão das amostras, decidiu-se usar o diagrama CIE 1931 para observar a cromaticidade da amostra Tb05Eu050 , variando-se o comprimento de onda de excitação. O resultado está mostrado na **Figura 55**.

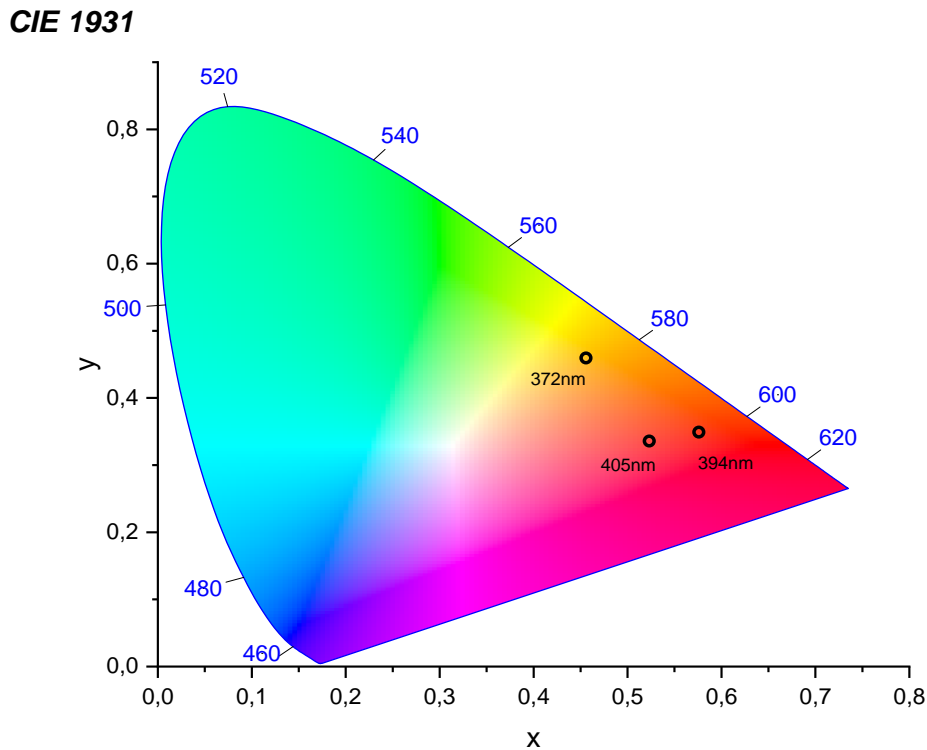


Figura 55: Diagrama CIE 1931 para a amostra Tb05Eu050 excitada em diferentes comprimentos de onda.

Para excitação em 372 nm a amostra apresenta coloração alaranjada, tendendo ao amarelo, e para excitações em 405 nm e 394 nm observa-se coloração alaranjada mais intensa, tendendo ao vermelho. Para melhor descrição da cromaticidade, as coordenadas no diagrama CIE 1931 estão mostradas na **Tabela 13**.

Tabela 13: Coordenadas do diagrama CIE 1931 para a amostra Tb05Eu050 para diferentes comprimentos de onda de excitação.

Excitação	Coordenada X	Coordenada Y
372 nm	0,455	0,459
394 nm	0,576	0,345
405 nm	0,526	0,339

Para investigar a cromaticidade das amostras sob excitação de 372 nm foram usados os dados de emissão apresentados na **Figura 48**. O diagrama CIE 1931 é apresentado na **Figura 56**.

CIE 1931

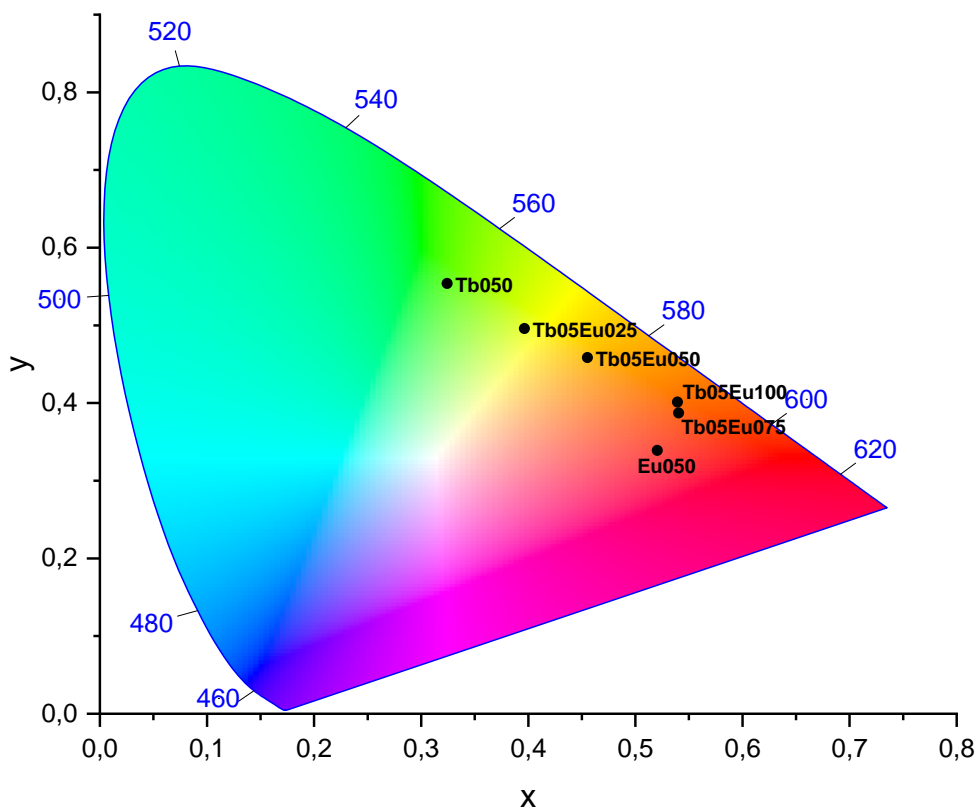


Figura 56: Diagrama CIE 1931 das amostras codopadas com excitação em 372 nm.

Observa-se que para a amostra Tb050 a cromaticidade encontra-se na região do verde e com a inclusão de Eu_2O_3 ela tende ao alaranjado, passando pelo amarelo. O deslocamento no diagrama CIE 1931 pode ser observado por meio das coordenadas mostradas na **Tabela 14**.

Tabela 14: Coordenadas de cromaticidade do diagrama CIE 1931 para as amostras codopadas quando submetidas a diferentes excitações.

Amostra	Excitação em 372 nm		Excitação em 394 nm		Excitação em 405 nm	
	X	Y	X	Y	X	Y
Eu050	0,520	0,520	0,586	0,341	0,525	0,340
Tb050	0,324	0,554	0,331	0,380	-	-
Tb05Eu025	0,396	0,495	0,523	0,355	0,443	0,338
Tb05Eu050	0,455	0,459	0,576	0,345	0,526	0,339
Tb05Eu075	0,540	0,387	0,607	0,345	0,593	0,341
Tb05Eu100	0,539	0,401	0,609	0,346	0,548	0,341

O diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras excitadas em 394 nm foi obtido utilizando os dados de emissão apresentados na **Figura 51** e é apresentado na **Figura 57**.

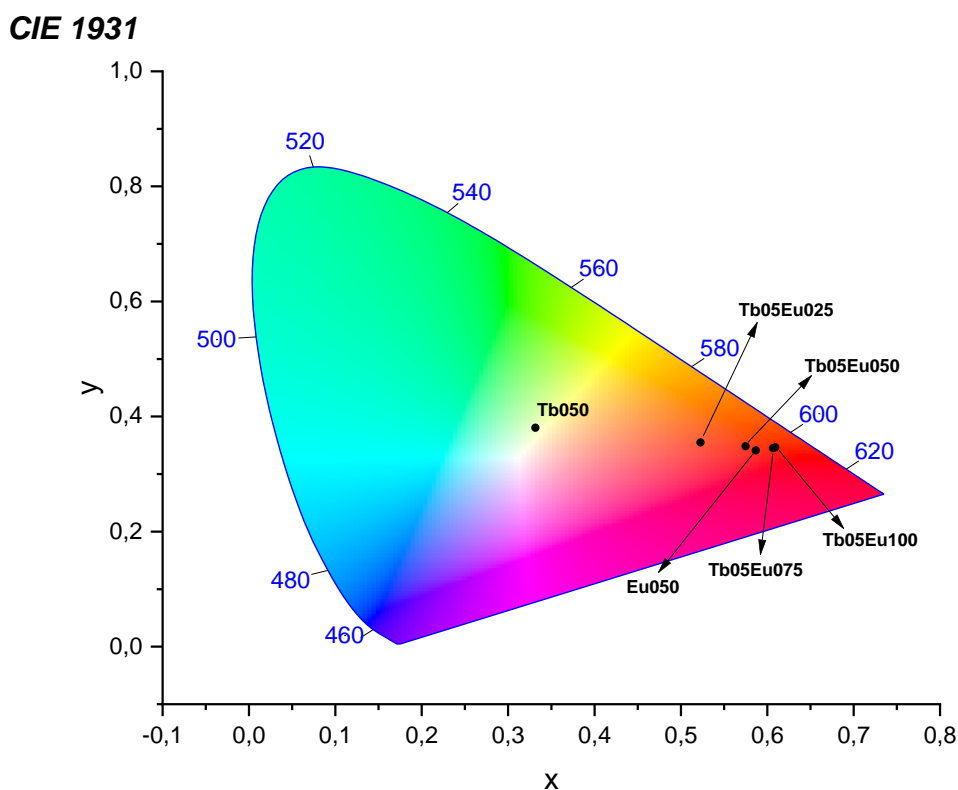


Figura 57: Diagrama CIE 1931 para as amostras codopadas com excitação em 394 nm.

A amostra Tb050 tem a posição de suas coordenadas no diagrama deslocada na direção do centro, quando comparado com a excitação em 372 nm. Também é possível observar que há um distanciamento das coordenadas da amostra Tb050 para as coordenadas da amostra Tb050Eu025 e uma menor distância no diagrama entre as coordenadas das amostras que contém Eu_2O_3 . As coordenadas do diagrama CIE 1931 para excitação em 394 nm estão mostradas na **Tabela 14**.

O diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras excitadas em 405 nm está mostrado na **Figura 58**.

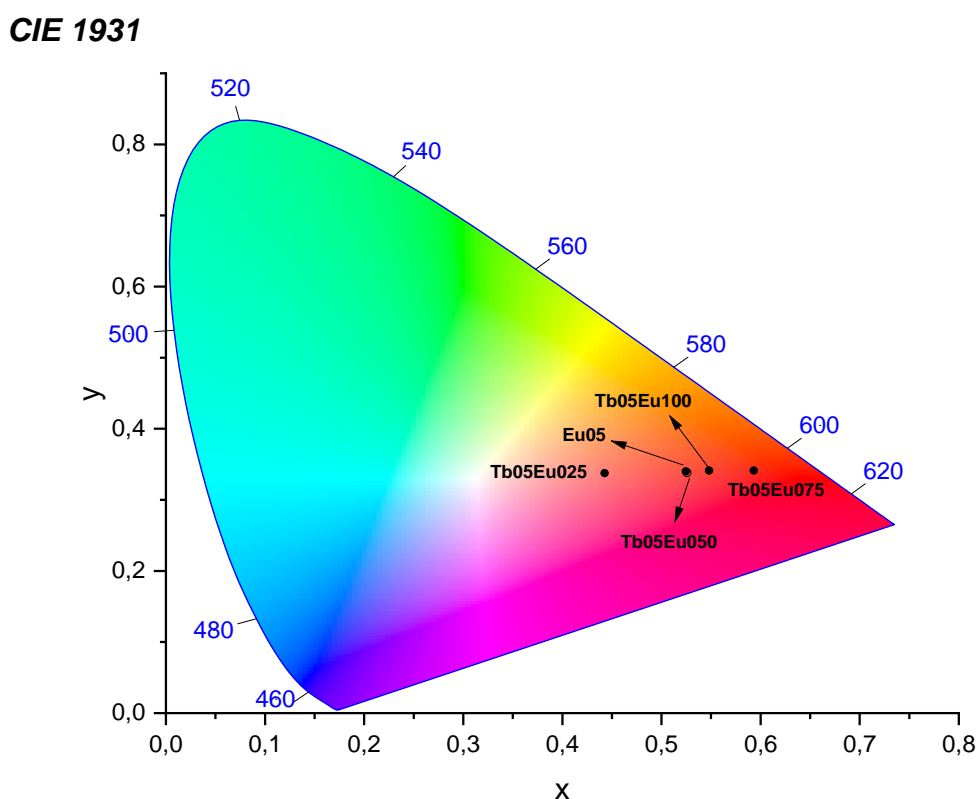


Figura 58: Diagrama CIE 1931 com excitação em 405 nm.

Como observado na **Figura 53**, não há emissão para a amostra Tb050, por esse motivo ela não foi colocada no diagrama para excitação em 405 nm. Para as demais amostras observa-se um deslocamento praticamente horizontal no diagrama. As coordenadas do diagrama CIE 1931 são apresentadas na **Tabela 14** e mostram pequena variação para os valores do eixo Y ao passo em que há um distanciamento considerável para os valores do eixo X. Um outro detalhe importante é que as amostras Eu050 e Tb05Eu050 apresentam-se praticamente com as mesmas coordenadas, o que reforça o fato de que não há influência do íon Tb^{3+} para excitação em 405 nm.

4.2.4.3 Cromaticidade das amostras compostas com diferentes excitações LED

Na seção anterior é possível observar que as coordenadas de cromaticidade das amostras podem variar muito de acordo com a composição e com o comprimento de onda de excitação das amostras. Esse comportamento indica que esse grupo de amostras pode ser usado para aplicações na produção de LEDs com emissões na região do verde, amarelo, alaranjado e vermelho.

É possível ainda, obter luz branca sintonizável por meio de composições com LED azul. Para essa aplicação, foram feitas simulações baseadas na emissão sob excitação em 372 nm para as amostras Tb05Eu025, Tb05Eu050 e Tb05Eu100.

Na **Figura 59** são mostradas composições da emissão das amostras sob excitação em 372 nm com o LED cuja emissão é centrada em 448 nm, bem como as posições da cromaticidade das amostras no diagrama CIE 1931 em função da intensidade de emissão do LED.

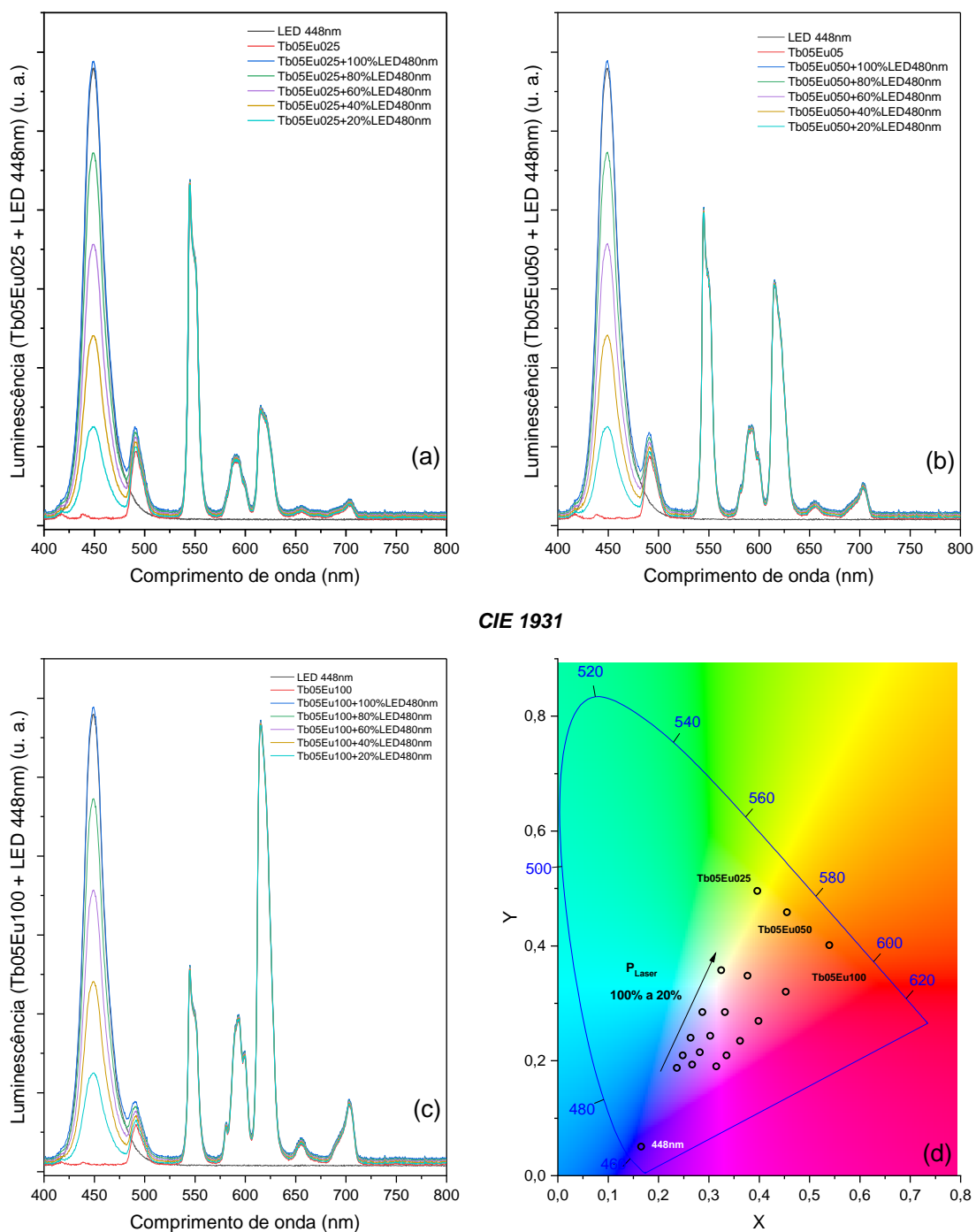


Figura 59: Composição do sinal do LED centrado em 448 nm com a luminescência das amostras excitadas com LED de 372 nm para a amostra (a) Tb05Eu025; (b) Tb05Eu050 e (c) Tb05Eu100. Em (d) é apresentado o diagrama de cromaticidade CIE 1931 simulando as coordenadas para os espectros de emissão das amostras para diversas intensidades do LED.

Na **Figura 59(a)** é possível observar a luminescência para a amostra Tb05Eu025. Quando composta com a emissão do LED, observa-se que as coordenadas de cromaticidade

mostradas na **Figura 59(d)** deslocam-se no diagrama, da região amarela para região azul, passando pelo branco a depender da potência usada no LED.

Na **Figura 60**, são mostradas composições da emissão das amostras sob excitação em 372 nm com o LED cuja emissão é centrada em 480 nm, bem como as posições da cromaticidade das amostras no diagrama CIE 1931 em função da potência do LED.

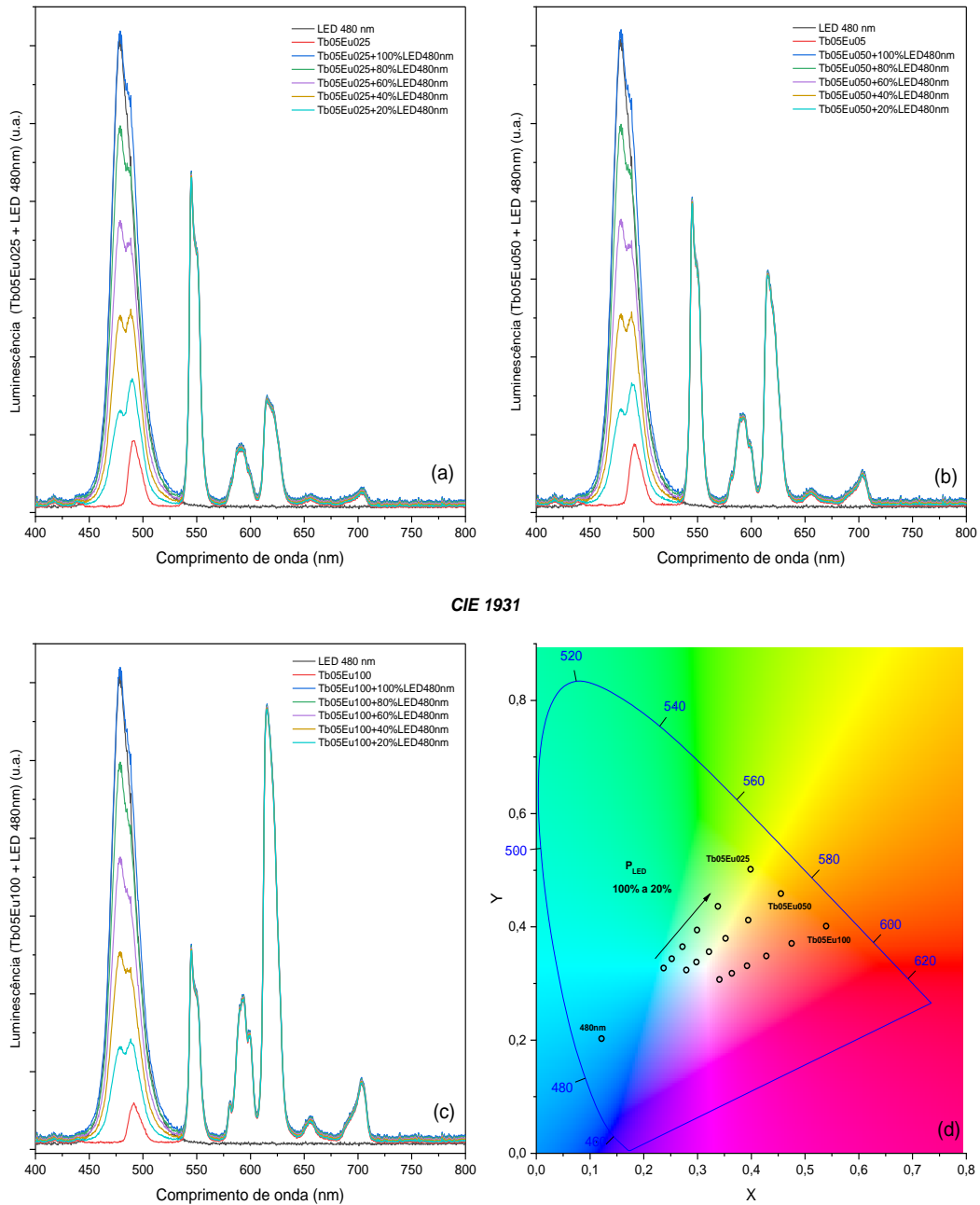


Figura 60: Composição do sinal do LED centrado em 480 nm com a luminescência das amostras excitadas com LED de 372 nm para a amostra (a) Tb05Eu025; (b) Tb05Eu050 e (c) Tb05Eu100. Em (d) é apresentado o diagrama de cromaticidade CIE 1931 simulando as coordenadas para os espectros de emissão das amostras variando a potência do LED.

Na **Figura 60(a)** é possível observar a luminescência para a amostra Tb05Eu050. Quando composta com a emissão do LED, observa-se que as coordenadas de cromaticidade mostradas na **Figura 60(d)** deslocam-se no diagrama, da região alaranjada para região azul, passando pelo branco a depender da potência usada no LED.

Desse modo, é possível constatar a grande versatilidade para esse grupo de amostras na obtenção de luz em diferentes comprimentos de onda, seja apenas sob excitação de um LED ou em composição com outras fontes de luz para emissão sintonizável.

4.2.4.4 Emissão em função da temperatura

A luminescência em função da temperatura é de grande importância para materiais cuja finalidade seja produção de luz, uma vez que LEDs e outros dispositivos podem trabalhar em temperaturas acima da temperatura ambiente. Nesta seção, foi realizado o estudo da emissão em função da temperatura para as amostras Eu050, Tb050, Tb05Eu025 e Tb05Eu075, com temperaturas variando entre 300K e 480K. O critério para a escolha das amostras codopadas foi baseado na emissão do íon Tb^{3+} em 545 nm, sendo que as amostras Tb05Eu025 e Tb05Eu075 apresentam maior e menor intensidade de emissão, respectivamente.

Na **Figura 61**, é mostrado a emissão da amostra Eu050 em função da temperatura.

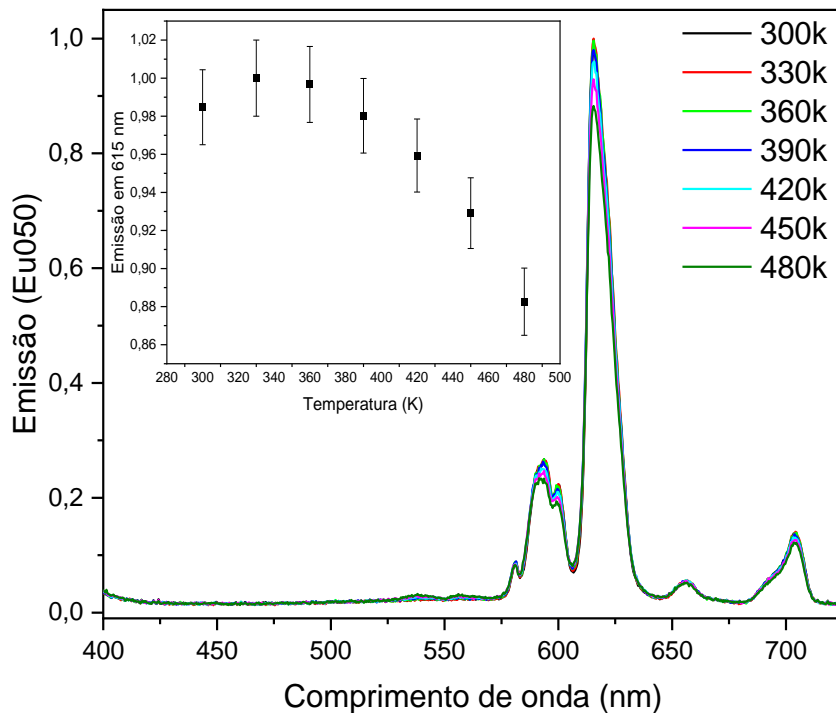


Figura 61: Emissão da amostra Eu050 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No *inset* é apresentado a intensidade normalizada da emissão em 615nm.

É possível observar um aumento de aproximadamente 1,5% na emissão em 615 nm quando a temperatura passa de 300 K para 330 K. A partir daí, o aumento da temperatura promove uma redução na luminescência, sendo que a intensidade de emissão em 480K chega a ser cerca de 12% menor que a emissão em 330 K. Comportamento semelhante foi observado em vidros CaBAI dopados com Eu_2O_3 para excitação em 405 nm [186]. Os estudos de absorção e o mapa de excitação mostrado na **Figura 44** indicam que a amostra Eu050 absorve em toda região do UV. O LED usado para excitação é centrado em 372 nm ($\sim 26885 \text{ cm}^{-1}$), essa energia não está exatamente em ressonância com a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_5$ ($\sim 26835 \text{ cm}^{-1}$), entretanto observa-se uma emissão característica do íon Eu^{3+} , bem definida para excitação nesse comprimento de onda. Na **Figura 62** está representado o diagrama de energia para o íon Eu^{3+} , e transições associadas a absorção e emissão são representadas. As setas pretas ascendentes indicam transição em decorrência da absorção de fonons enquanto as setas pretas descendentes indicam emissão de energia por meio de processos não radiativos.

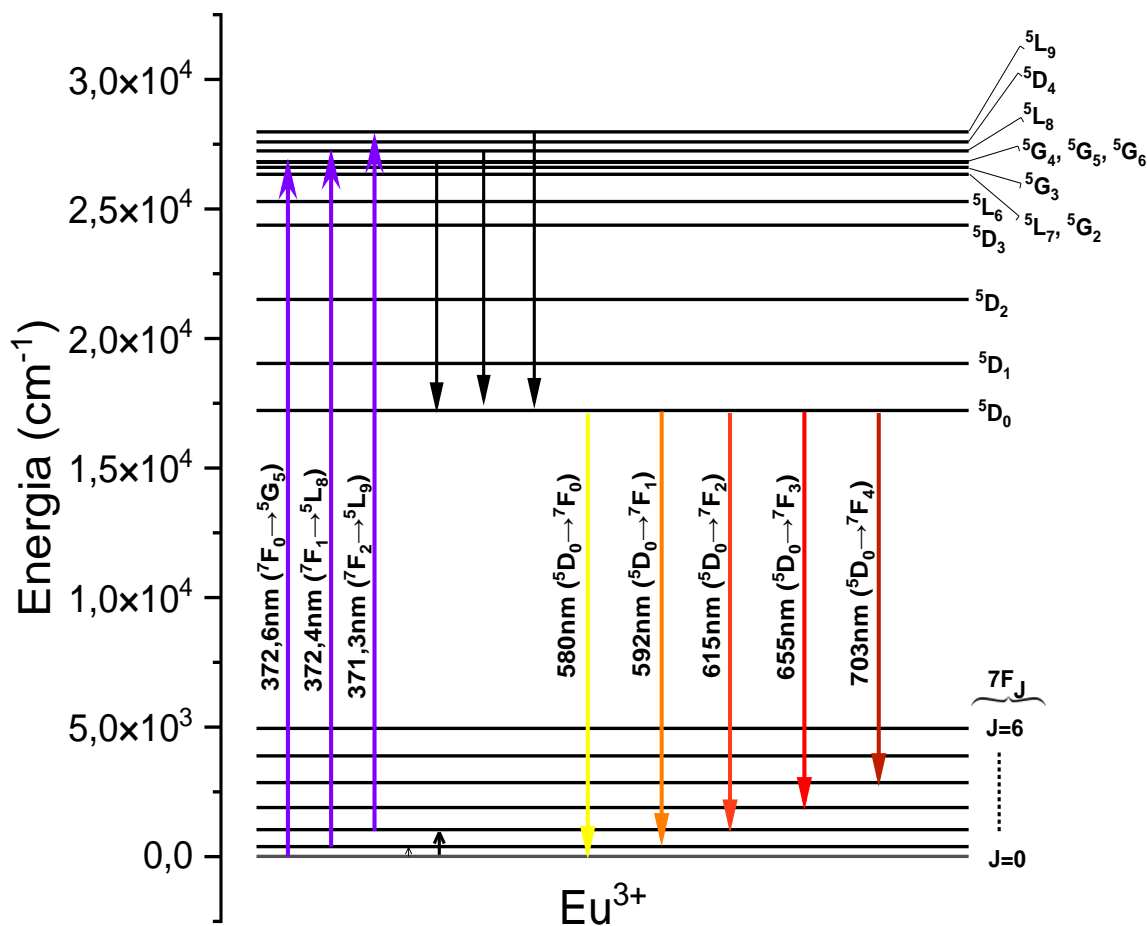


Figura 62: Diagrama de energia para o íon Eu^{3+} com possíveis transições assistidas por fonôns.

Observa-se ainda a existência de transições com energias de valores muito próximos aos valores da energia de excitação, tais como a transição ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_8$ ($\sim 26855 \text{ cm}^{-1}$) e ${}^7F_2 \rightarrow {}^5L_9$ ($\sim 26931 \text{ cm}^{-1}$), sendo que esses valores podem variar de acordo com a intensidade do campo cristalino [183]. Acreditamos que o aumento na temperatura, de 300 K para 330 K promove a transição de elétrons do nível 7F_0 para o nível 7F_1 - cuja diferença de energia está em torno de 374 cm^{-1} - e do nível 7F_0 para o nível 7F_2 - cuja diferença de energia é de aproximadamente 1032 cm^{-1} . Essa mudança de nível favorece às absorções associadas às transições ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_8$ e ${}^7F_2 \rightarrow {}^5L_9$. Essa absorção assistida por fonôns pode promover a excitação de uma pequena parte dos elétrons antes não excitados do nível 7F_0 , o que acaba promovendo um pequeno aumento na intensidade de emissão. Para valores de temperatura superiores a 330 K, pode estar ocorrendo a promoção de elétrons para níveis de maior energia, que não estão em ressonância com a energia de excitação, diminuindo assim a absorção das amostras e consequentemente a emissão em todas as bandas associadas ao íon Eu^{3+} [186,187]. Uma outra possibilidade é que a

redução da intensidade com o aumento da temperatura pode ser resultado de canais de *quenching* de temperatura que podem estar associados às transições não radiativas de 5D_0 para algum nível 7F_J e a transferência de energia de um íon Eu^{3+} excitado para os outros íons Eu^{3+} ou para outros centros próximos, desse modo, a intensidade de emissão do íon Eu^{3+} deve diminuir [188].

Na **Figura 63**, é mostrado a emissão da amostra Tb050 em função da temperatura.

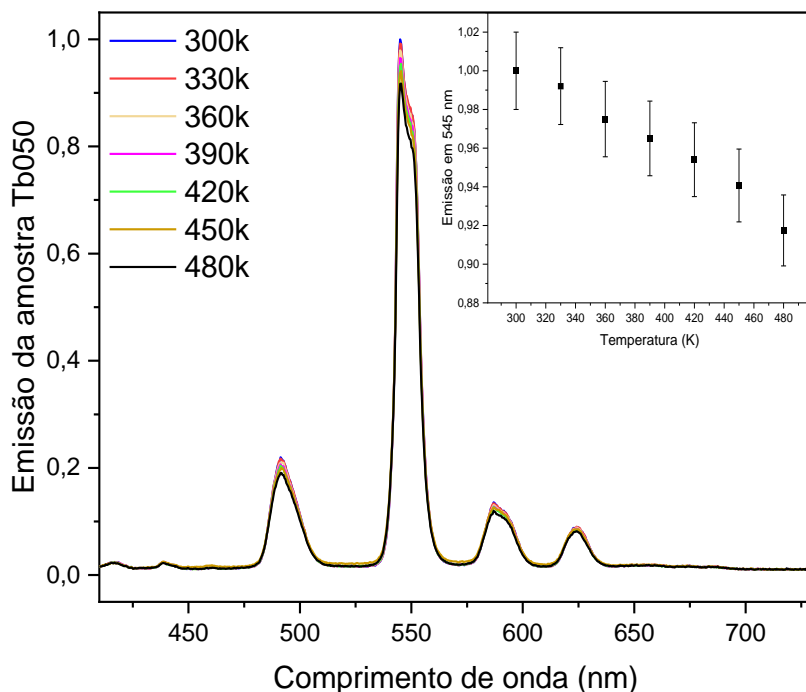


Figura 63: Emissão da amostra Tb050 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No *inset*, a emissão normalizada em 545 nm em função da temperatura.

O aumento da temperatura promove uma redução na intensidade de emissão da amostra para praticamente todos os comprimentos de onda. Em 545 nm a redução ultrapassa 8% em 480 K quando comparada com a emissão em 300 K, como pode ser visto no *inset* da **Figura 63**. Comportamento semelhante foi observado em vidros borosilicatos dopados com Tb^{3+} [189].

Na **Figura 64** é mostrado o diagrama de energia referente ao íon Tb^{3+} e suas principais transições que foram assinaladas com base em trabalhos anteriores [190]. As setas em preto representam transição dos elétrons do nível 7F_6 para o nível 7F_5 promovidos por absorção de fonôns.

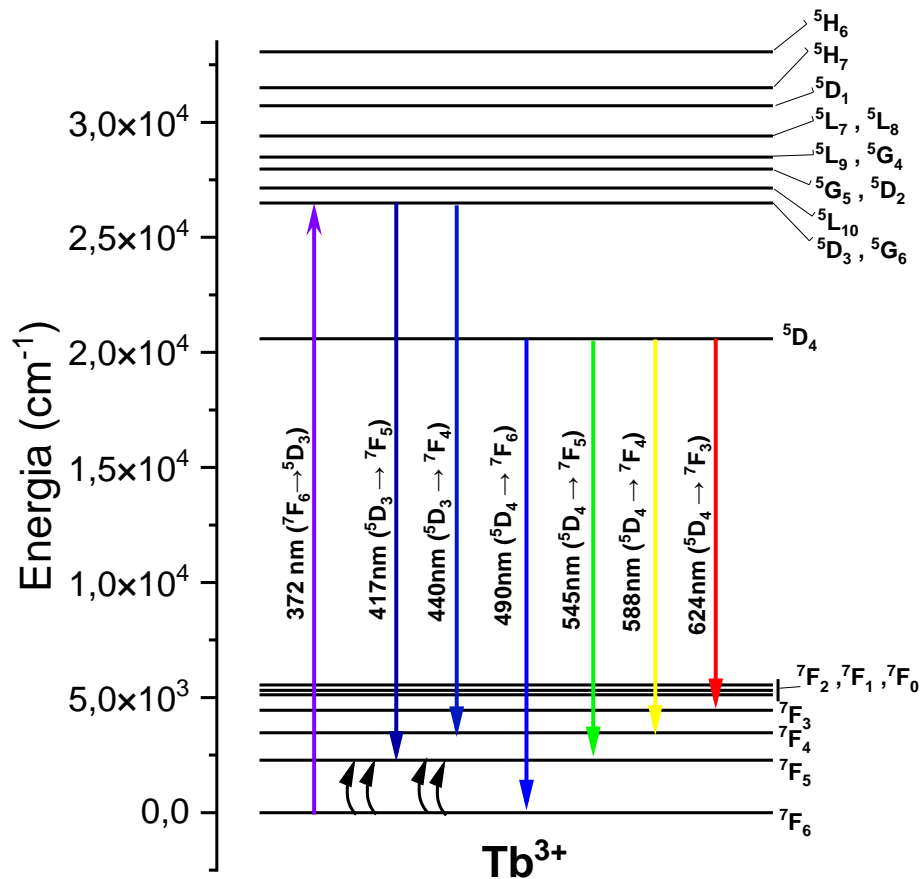


Figura 64: Diagrama de energia do íon Tb^{3+} com possível transferência do estado fundamental para o primeiro estado excitado por meio da absorção de fonons.

A redução na intensidade da emissão em 545 nm com o aumento da temperatura, pode ser atribuída a diminuição da população de elétrons no nível fundamental $7F_6$, que são promovidos pela absorção de fônons ao nível $7F_5$, não ressonante com o comprimento de onda de excitação. Esse mecanismo foi observado para o íon Tb^{3+} em trabalhos anteriores [191].

A emissão em função da temperatura também foi estudada para as amostras codopadas. Na **Figura 65** são apresentados os dados de emissão para a amostra $Tb_0.05Eu_{0.25}$ e no *inset* é mostrada a emissão para as principais bandas de emissão do Tb^{3+} (545 nm) e Eu^{3+} (615 nm) em função da temperatura.

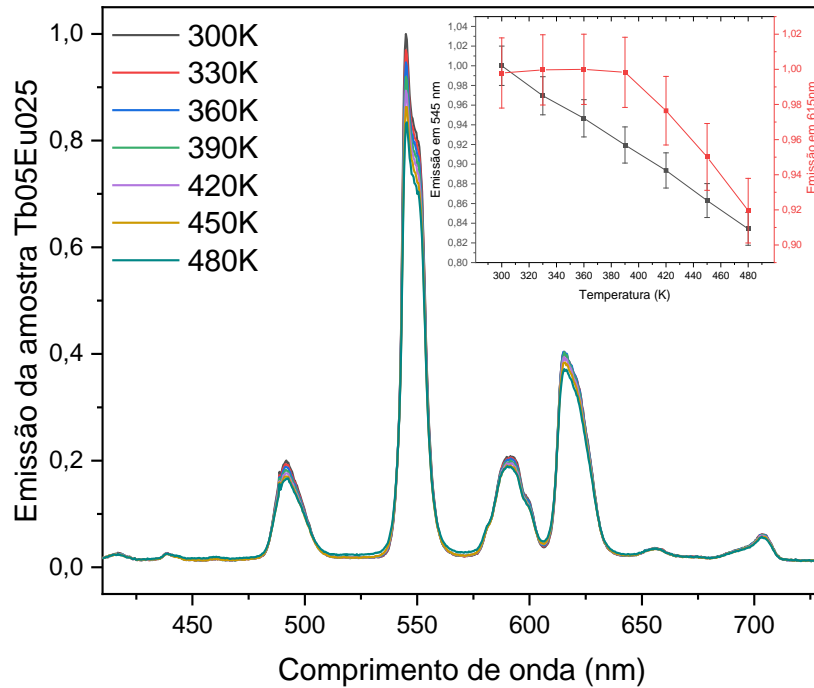


Figura 65: Emissão da amostra Tb05Eu025 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No *inset* são mostradas as intensidades de emissão normalizadas para os comprimentos de onda 545 nm e 615 nm.

No *inset* da **Figura 65** é possível observar que a emissão em 615 nm permanece constante com a temperatura variando de 300 K até 390 K. Para valores maiores de temperatura há uma redução de 8% na emissão com o aumento da temperatura até 480 K. Simultaneamente é possível observar que o aumento da temperatura promove uma redução praticamente linear na emissão em 545 nm, sendo que em 480 K a emissão tem intensidade aproximadamente 17% menor que a 300 K.

Na **Figura 66** são apresentados os dados de emissão para a amostra Tb05Eu075 e no *inset* é mostrada a intensidade de emissão para as principais bandas de emissão do Tb^{3+} (545 nm) e Eu^{3+} (615 nm) em função da temperatura.

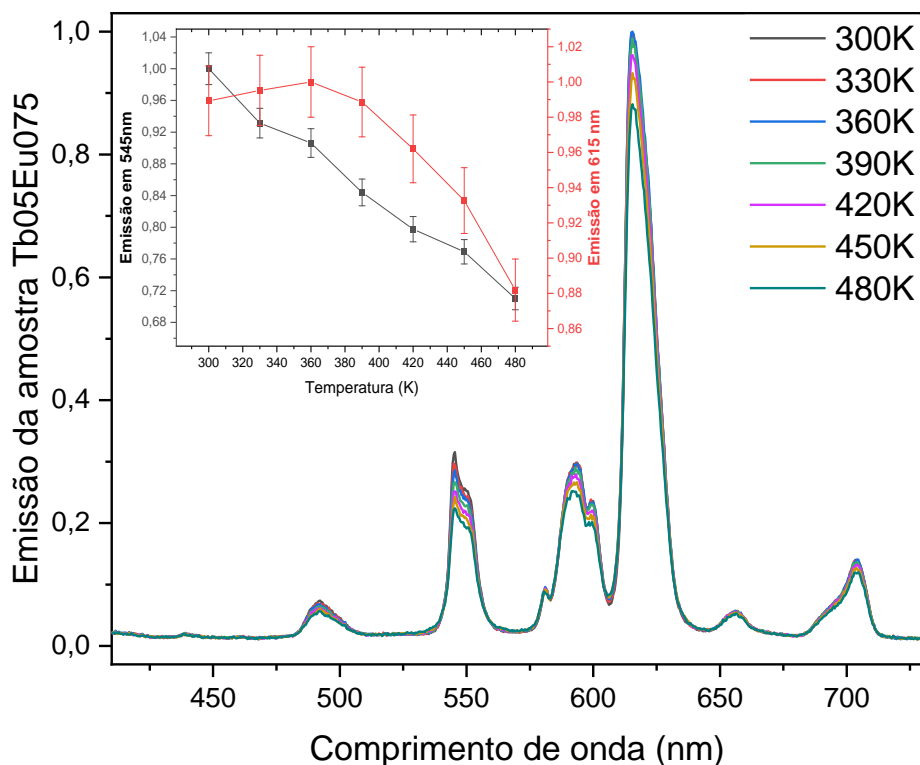


Figura 66: Emissão da amostra Tb05Eu075 com excitação em 372 nm em função da temperatura. No *inset* são mostradas as intensidades de emissão normalizadas para os comprimentos de onda 545 nm e 615 nm.

A emissão em 545 nm apresenta redução, praticamente linear, de aproximadamente 29% com a temperatura aumentando de 300K para 480K. Essa redução é significativamente maior que a observada para a amostra Tb05Eu025.

A emissão em 615 nm tem um aumento de aproximadamente 4,5% na intensidade para temperatura variando de 300K a 360K. O aumento da temperatura também promove redução na emissão em 615 nm. Em 480K a emissão é cerca de 12% menor que em 360K. Essa redução também é superior à observada para a amostra Tb05Eu025 e reforça a tese de que pode estar ocorrendo a formação de canais de *quenching* de temperatura associados às transições não radiativas de 5D_0 para algum nível 7F_J e a transferência de energia de um íon Eu^{3+} excitado para os outros íons Eu^{3+} ou para outros centros próximos, visto que a concentração iônica na amostra Tb05Eu075 é maior que na amostra Tb05Eu025.

As três amostras que possuem o mesmo teor de Tb^{3+} apresentam diferentes percentuais de redução na emissão em 545 nm com o aumento da temperatura de 300K até 480K. Para a amostra dopada apenas com Tb^{3+} a redução é de aproximadamente 8%, esse valor chega a 17% para a amostra dopada com 0,25% de európio e 29% para a amostra dopada com 0,75% de európio. Esses dados sugerem que o aumento do teor de Eu^{3+} intensifica a redução da emissão

em 545 nm com o aumento da temperatura, e comprova que o padrão de variação da emissão em função da temperatura, muda, não apenas em função da composição da base mas também da concentração do íon Eu^{3+} [192]

A intensidade de emissão em 615 nm praticamente constante na amostra Tb05Eu025 sugere que a transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} compensa a redução na emissão devido ao aumento de temperatura, além disso, a menor concentração de Eu^{3+} , quando comparada às demais amostras, não há um aumento na emissão para valores entre 300K e 330K como observado na amostra Eu050. Na amostra com maior teor de európio, a emissão em 615 nm apresenta um comportamento semelhante àquele observado para a amostra Eu050.

Desse modo pode-se afirmar que o aumento da temperatura favorece a transferência de energia entre os íons nas amostras codopadas, entretanto, observa-se de forma global a redução na emissão para ambos os íons para o aquecimento de 300K até 480K. É importante destacar ainda que embora as intensidades dos espectros diminuam ligeiramente, o comportamento espectral não muda, ou seja, a aparência da cor é estável na faixa de temperatura investigada [193].

A redução na emissão em vidros codopados $\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ com o aumento da temperatura foi relatada em vidros bário boratos[194], sódio zinco borofosfato[195] e fluoretos de zircônio e bário[193].

4.2.5 *Tempo de vida*

Os tempos de vida para as amostras codopadas foram analisados. O melhor ajuste foi obtido por meio de uma exponencial de primeira ordem, de acordo com a **equação 10**

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} + y_0 \quad (10)$$

na qual $I(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, τ é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida), t é a variável que representa o tempo e I_0 e y_0 são constantes.

Conforme mostrado na **Figura 43**, o ajuste obteve um valor de $R^2=0,99972$, quando o ajuste perfeito seria 1.

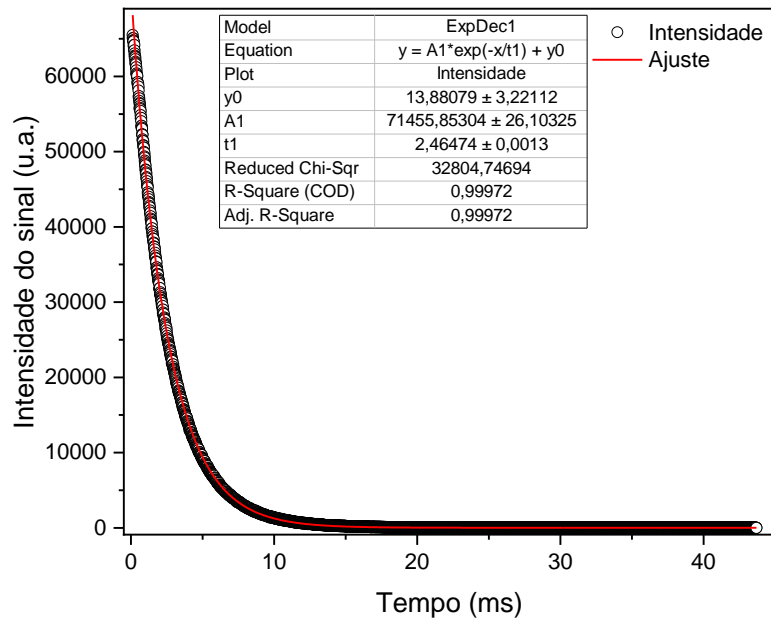


Figura 67: Ajuste aos dados experimentais obtidos na amostra Tb05Eu050

Na **Figura 68** são mostradas as curvas de decaimento para a transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (545 nm) para as amostras excitadas em 372 nm.

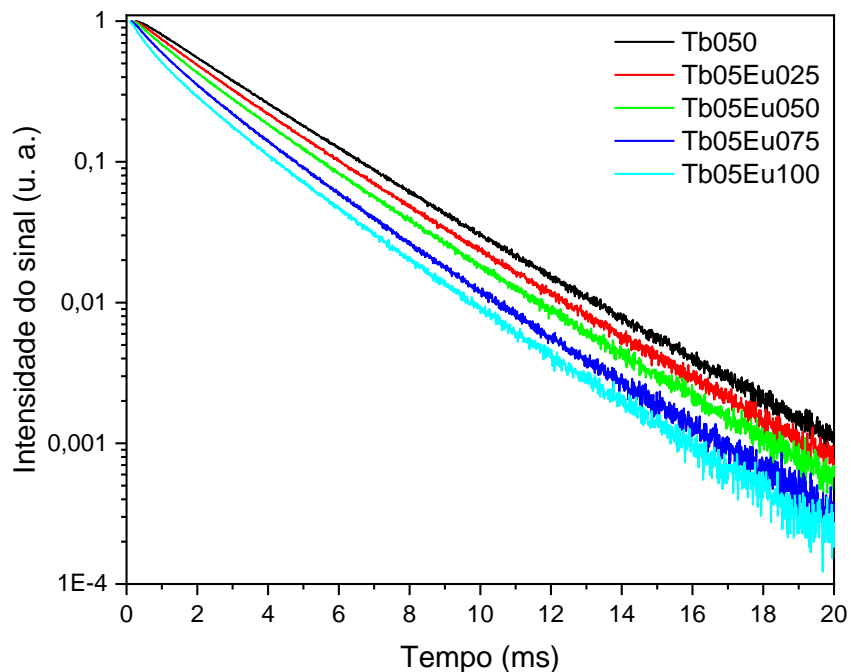


Figura 68: Curva de decaimento normalizada em escala logarítmica da intensidade de emissão das amostras monitorada em 545 nm sob excitação de 372 nm.

Na **Figura 69**, é mostrado o comportamento do tempo de vida e distância interiônica em função do teor de Eu_2O_3 . Ambos apresentam comportamento aproximadamente linear e decrescente com o teor de Eu_2O_3 .

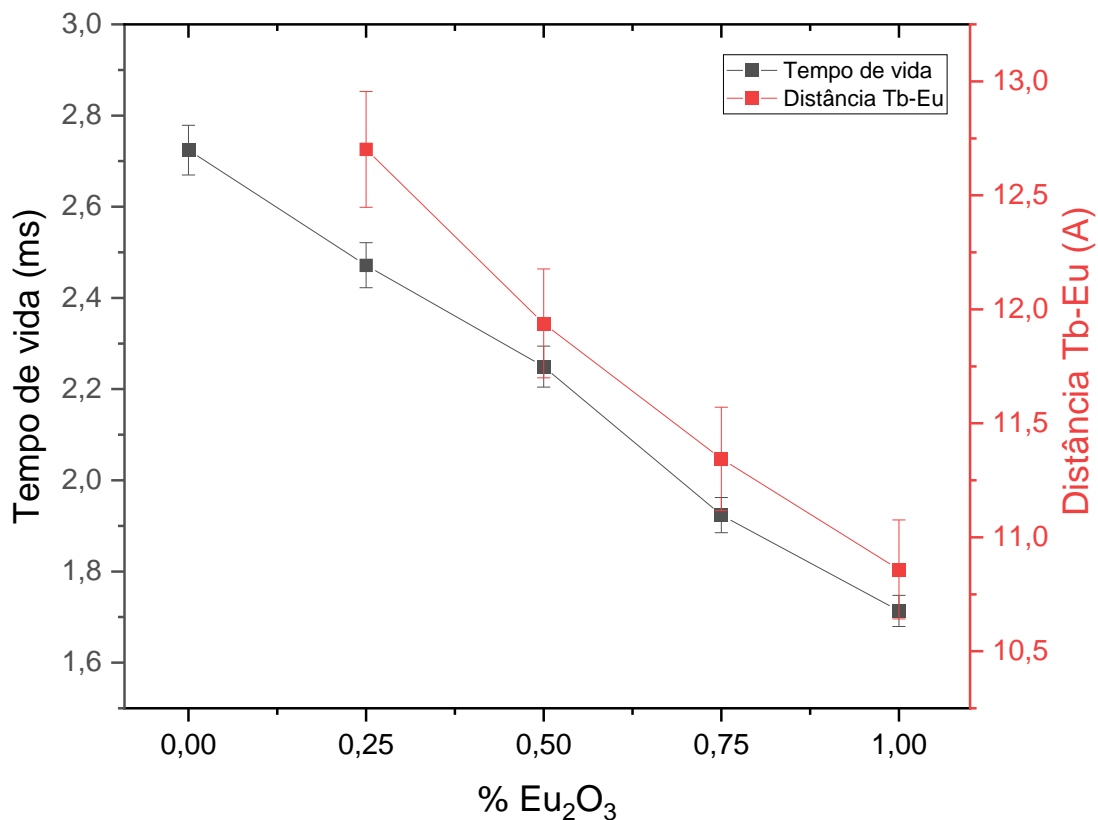


Figura 69: Distância interiônica $\text{Tb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ e tempo de vida radiativo para o comprimento de onda 544 nm monitorado sob excitação de 372 nm em função da concentração de Eu_2O_3 .

Os valores de tempo de vida e distância interiônica $\text{Tb}^{3+} - \text{Eu}^{3+}$ são apresentados na **Tabela 15**.

Tabela 15: Distância interiônica Tb³⁺ - Eu³⁺, tempo de vida da transição ⁵D₄ → ⁷F₅, probabilidade de transferência de energia do íon Tb³⁺ para o íon Eu³⁺ e eficiência da transferência de energia do íon Tb³⁺ para o íon Eu³⁺.

Código	Distância interiônica Tb-Eu (Å)	Tempo de vida da transição ⁵D₄ → ⁷F₅ (ms)	Probabilidade de transferência Tb-Eu (s⁻¹)	Eficiência da transferência Tb-Eu (%)
Tb050	-	2,72± 0,05	-	-
Tb05Eu025	12,7± 0,1	2,47± 0,05	0,037± 0,008	9,3± 0,2
Tb05Eu050	11,9± 0,1	2,25± 0,04	0,077± 0,002	17,4± 0,3
Tb05Eu075	11,3± 0,1	1,92± 0,04	0,153± 0,003	29,4± 0,6
Tb05Eu100	10,8± 0,1	1,71± 0,04	0,217± 0,04	37,1± 0,8

Na **Tabela 15**, é possível observar que o tempo de vida para a amostra contendo apenas Tb³⁺ é de 2,72ms. Esse valor é reduzido gradativamente com a inclusão de Eu³⁺ e chega a 1,71ms para a amostra Tb05Eu100. Essa redução corresponde a 37% do valor do tempo de vida. Comparando apenas as amostras codopadas essa redução chega a aproximadamente 31%, da amostra Tb05Eu025 para Tb05Eu100, ao passo em que a distância interiônica diminui cerca aproximadamente 14,5%.

Para a amostra Tb050, o valor do tempo de vida é comparável ao de outros vidros fosfatos e zinco fosfatos dopados com Tb³⁺ [96,97], superior ao tempo de vida observado em vidros oxifluoroboratos [196] e inferior ao tempo de vida observado em silicatos com concentrações próximas de Tb³⁺[197].

A redução do tempo de vida com a inclusão e posterior aumento do íon aceitador foi relatada em outros trabalhos que estudaram codopagens Tb-Eu [195,198,199]. Esse comportamento confirma a transferência de energia do íon Tb³⁺ para o íon Eu³⁺ e pode indicar um aumento nos valores de eficiência quântica e na probabilidade de transferência de energia [200].

A probabilidade de transferência de energia foi determinada pela **equação 11** [195]:

$$P = \frac{1}{\tau_{Tb-Eu}} - \frac{1}{\tau_{Tb}} \quad (11)$$

na qual P representa a probabilidade de transferência de energia, τ_{Tb-Eu} representa o tempo de vida medido para as amostras codopadas com Tb₄O₇ e Eu₂O₃ e τ_{Tb} representa o tempo de vida medido para a amostra contendo somente Tb₄O₇.

Na **Tabela 15** são apresentados os valores da probabilidade de transferência de energia para excitação em 372 nm e emissão em 545 nm e na **Figura 70** é mostrado o seu comportamento em função da concentração de Eu_2O_3 .

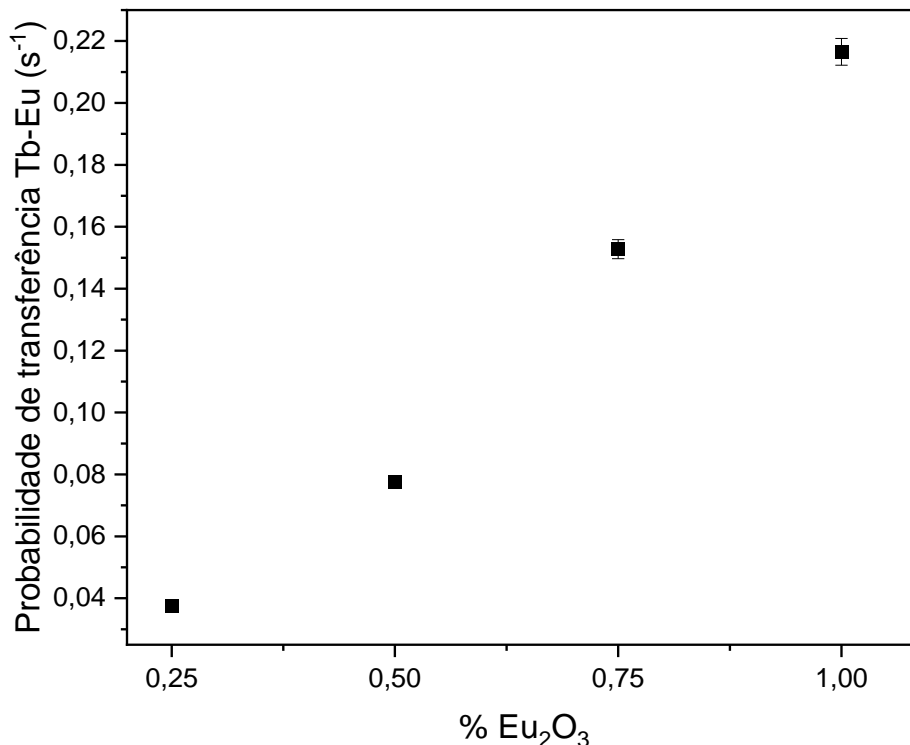


Figura 70: Probabilidade de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} monitorada pelo comprimento de onda de emissão 544 nm excitado em 372 nm, em função da concentração de Eu_2O_3 .

No grupo de amostras estudadas, um aumento de 4 vezes no teor de Eu_2O_3 promove um aumento de aproximadamente 5,6 vezes na probabilidade de transferência de energia. Como pode ser observado, o aumento na probabilidade de transferência é superior ao aumento na concentração do aceitador.

A eficiência quântica e a eficiência de transferência de energia são conceitos importantes em óptica física e em tecnologias que envolvem vidros luminescentes e são usadas para investigar os processos de transferência de energia, entretanto, apresentam características diferentes. A eficiência quântica se refere à proporção da energia absorvida pelo material que é convertida em radiação luminescente. É uma medida da eficiência da emissão de luz pelo material. É determinada de forma teórica, entretanto, uma determinação precisa da eficiência quântica não é óbvia, e no caso específico dos vidros, a simples noção de eficiência quântica

costuma ser enganosa em termos de aplicações práticas, pois não fornece uma medida do ganho de emissão gerado.

Para fins de aplicação, a eficiência de transferência de energia em vidros luminescentes é uma característica mais interessante que a eficiência quântica, pois já leva em consideração a eficiência de emissão de luz e a ocorrência de reabsorção. Esses fatores influenciam diretamente a intensidade de emissão da luz. Ela é determinada com base em dados experimentais de tempo de vida radiativo do material e se refere à fração da energia luminescente que é transferida a partir do material para a superfície externa do vidro onde a luz pode ser utilizada para fins de práticos [201].

A eficiência de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} ($\eta_{Tb \rightarrow Eu}$) pode ser calculada a partir da **equação 12** [202]:

$$\eta_{Tb \rightarrow Eu} = 1 - \frac{\tau_{Tb-Eu}}{\tau_{Tb}} \cdot 100\% \quad (12)$$

Na **Tabela 15** e são apresentados os valores da eficiência de transferência de energia. Seu comportamento em função do teor de Eu_2O_3 é apresentado na **Figura 71**.

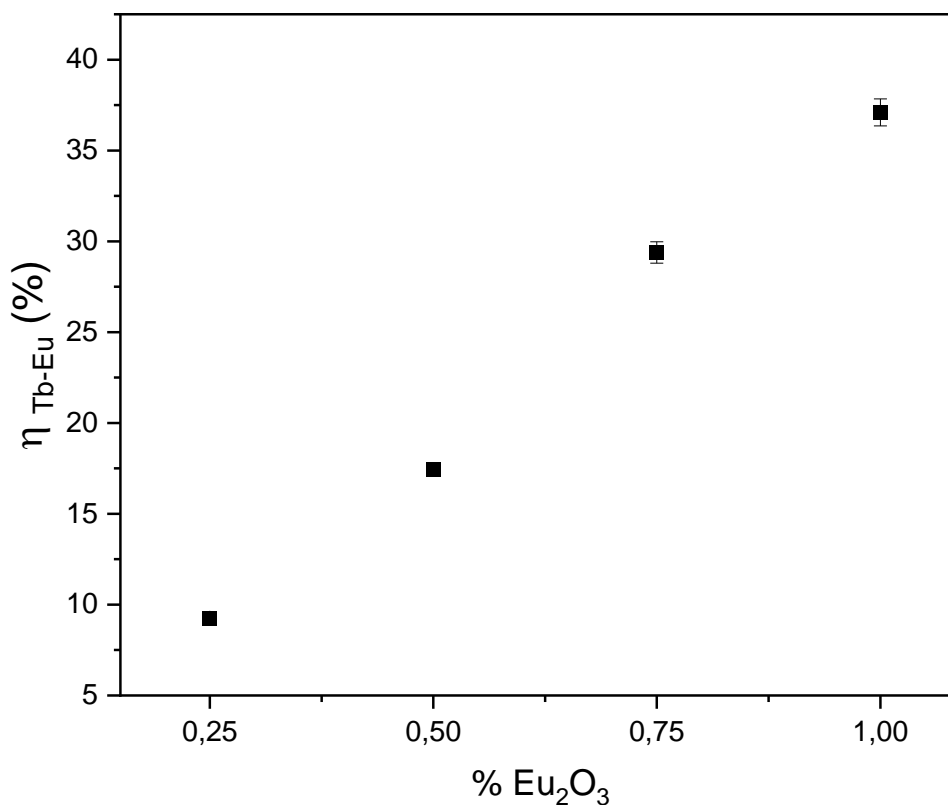


Figura 71: Eficiência de transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} monitorada pelo comprimento de onda de emissão 545 nm excitado em 372 nm em função da concentração de Eu_2O_3 .

A eficiência de transferência de energia para a amostra Tb05Eu025 é cerca de 10%, esse valor aumenta com o teor de Eu_2O_3 e chega a aproximadamente 37% para a amostra Tb05Eu100. A eficiência de transferência de energia, bem como a probabilidade de transferência de energia para vidros estudados nesse trabalho, com mesmo percentual de doador e de aceitador, apresentam maiores valores que os encontrados para vidros sódio zinco borofosfato[195], germano bário silicatos[185] e valores próximos dos apresentados em vidros bário boratos e fluorozirconato [203].

Redução no tempo de vida, aumento na probabilidade de transferência e aumento na eficiência quântica com o aumento no teor de Eu_2O_3 , estão diretamente relacionados com a redução na distância entre os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} [204] e também foram observados em vidros sódio zinco borofosfato[195], zinco aluminoborosilicatos [187], vidros fluoroboratos alcalinos[205], germano bário silicatos[185] entre outros.

O aumento na probabilidade e na eficiência de transferência de energia pode favorecer a emissão em determinados comprimentos de onda. Amostras que apresentam maior eficiência favorecem bandas associadas à emissão do íon aceitador, minimizando a perda de energia por processos não radiativos.

5 CONCLUSÃO

O trabalho apresentado estudou a formação de vidros no sistema zinco borofosfato com até 70% em mol de zinco. As amostras foram obtidas pelo método de fusão/resfriamento, em atmosfera a ar e com baixa temperatura de síntese, quando comparadas a vidros silicatos e algumas composições de vidros fosfatos. O material obtido foi um vidro transparente e incolor.

A substituição do fósforo pelo zinco provocou mudanças estruturais na rede do boro e do fósforo. Medidas de RMN, Raman e FT-IR comprovaram que a substituição de P_2O_5 por ZnO converte unidades Q_2 em Q_1 e posteriormente em Q_0 nos grupos fosfatos, e o aumento de BO_4 seguido de conversão para BO_3 nos boratos. Essas mudanças promovem alterações observadas em praticamente todas as propriedades do vidro. Devido a uma anomalia na rede dos fosfatos, que é observada na transição de estruturas Q_2 para Q_1 , é possível observar nas amostras com teor de zinco entre 40 e 50% uma maior estabilidade térmica, maior band gap óptico, menor *cut off* UV, menor Tg e menor coeficiente de expansão térmica. Densidade, volume molar, índice de refração, polarizabilidade eletrônica e calor específico variaram de forma praticamente linear com o aumento do teor de zinco. O aumento na densidade associado à composição do vidro proporcionou melhorias de todos os parâmetros de atenuação de radiação de alta energia estudados, destacando-se a atenuação de raios-X, na faixa de 40 KeV para a qual o vidro chega a ser cerca de 900% mais eficiente que o concreto comercial.

Os vidros codopados produzidos são transparentes e incolores sob luz do sol. Nesses vidros é possível sintonizar a emissão predominante variando a excitação. O maior equilíbrio entre as intensidades das bandas de emissão verde e vermelha referentes ao térbio e európio, respectivamente, é favorecida pela excitação em 372 nm, sendo que a predominância da coloração depende do teor de Eu_2O_3 . Composição com LEDs comerciais de coloração azul foram capazes de deslocar as coordenadas do diagrama CIE 1931 para diferentes regiões, incluindo a região do branco. As simulações da sobreposição da emissão das emissões das amostras com os LEDs, mostraram que é possível usar esses vidros como meio de estado sólido para produção de dispositivos produtores de luz branca e de iluminação inteligente, capazes de simular diferentes distribuições espectrais a depender da potência e do comprimento de onda do LED utilizado.

A transferência de energia do íon Tb^{3+} para o íon Eu^{3+} foi estudada com base nos dados de tempo de vida radiativo para emissão em 545 nm associada ao íon Tb^{3+} . Foi observado um aumento da probabilidade e da eficiência da transferência de energia, com o aumento da concentração de Eu^{3+} . Quando aquecidos, os vidros apresentam redução na emissão dos íons

Tb³⁺ e Eu³⁺, sendo a redução do primeiro, devido a diminuição da população de elétrons no nível fundamental, que são promovidos pela absorção de fônons à níveis não ressonantes com o comprimento de onda de excitação, e a redução na emissão do Eu³⁺ devido à transferência de energia de um íon Eu³⁺ excitado para os outros íons Eu³⁺ ou para outros centros próximos.

Os resultados apresentados indicam que este tipo de vidro é bastante versátil para diferentes aplicações, além de extremamente promissor para aplicações na atenuação de radiação de alta energia, apresenta boa transparência e excelente habilidade de incorporação de dopante para aplicações em luminescência. A codopagem específica Tb-Eu apresenta características muito apropriadas para composição de luz branca sintonizável e o baixo tempo de vida de luminescência mostra que o material pode ser usado em painéis luminescentes entre outras aplicações.

6 PERSPECTIVAS

- 1- As amostras base podem ser melhoradas ainda mais para aplicações em atenuação de radiação de alta energia por meio da inclusão de elementos como bário e telúrio.
- 2- Devido a elevada janela de transparência da base desenvolvida, estudos de dopagem podem ser realizados com grande diversidade de íons terras-raras como Disprósio, Európio, Samário, Cério, Itérbio, entre outros.
- 3- Dopagem das bases com mesmo percentual de um elemento terra-rara podem ser estudadas com a finalidade de investigar a influência da estrutura do vidro nas luminescências associadas aos dipolos elétricos que variam fortemente com o arranjo local ao redor do íon.
- 4- Codopagens entre dois ou mais terras-raras podem ser estudadas visando diferentes aplicações.
- 5- Diferentes concentrações de Tb^{3+} e Eu^{3+} podem ser testadas visando melhorar os processos de transferência de energia Tb-Eu.

7 PRODUÇÕES DURANTE O DOUTORADO

Trabalho apresentado:

Structural properties and radiation shielding parameters in rich zinc borophosphate glasses.
(SBPMat 2022)

Patente depositada:

Número do processo: BR 10 2022 020824 7

Título da invenção: VIDRO EM SISTEMA ZINCO BORO FOSFATO PARA USO NA BLINDAGEM DE RADIAÇÃO IONIZANTE, PRODUÇÃO DE FIBRAS ÓPTICAS E DISPOSITIVOS FOTÔNICOS.

Artigo publicado

G.H.A. Melo, N.F. Dantas, F.R. Muniz, D. Manzani, M.D.O. Jr, F. Pedrochi, A. Steimacher, The effect of ZnO on the structural and radiation shielding properties in borophosphate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 618 (2023) 122528. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122528>.

8 APÊNDICE

8.1 Amostras preliminares.

Na produção de amostras preliminares, investigou-se a formação do vidro do sistema zinco borofosfato ($\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$) nas diversas partes de seu diagrama de fases. Observou-se composição, temperatura de síntese, facilidade de fabricação e o comportamento de propriedades como densidade e índice de refração. Deste modo, identificou-se a faixa do diagrama que melhor associava essas características.

As amostras produzidas acompanhadas de sua respectiva nomenclatura e composição, bem como a temperatura de síntese observada no processo de fusão e a aparência das amostras obtidas estão mostradas na **Tabela 16**.

Tabela 16: Composição das amostras preliminares do trabalho.

Código	ZnO		P ₂ O ₅		B ₂ O ₃		Temperatura de síntese	Aparência da amostra
	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso		
ZPB 1	68,00	63,07	14,00	22,64	18,00	14,27	950°C	Transparente e incolor
ZPB 2	33,34	27,80	33,33	48,40	33,33	23,28	1100°C	Transparente e incolor
ZPB 3	15,00	14,80	15,00	25,90	70,00	59,30	1200°C	Opaca
ZPB 4	15,00	10,00	70,00	81,40	15,00	8,60	-	Não fundiu
ZPB 5	42,50	32,80	42,50	57,30	15,00	9,90	1100°C	Transparente e incolor
ZPB 6	42,50	40,47	15,00	24,91	42,50	34,62	1200°C	Opaca
ZPB 7	50,00	43,49	25,00	37,91	25,00	18,59	1000°C	Separação de fase
ZPB 8	55,00	51,5	15,00	24,50	30,00	24,00	1000°C	Separação de fase
ZPB 9	55,00	45,8	30,00	43,50	15,00	10,70	1000°C	Transparente e incolor
ZPB 10	70,00	64,2	15,00	24,00	15,00	11,80	1000°C	Transparente e incolor

8.2 Resultados para as amostras preliminares

Nesta seção serão apresentados os resultados para as amostras preliminares produzidas nesse trabalho. Para as amostras preliminares, foi relatado os detalhes no processo de produção, medidas de densidade, índice de refração, DRX e cálculos de volume molar e polarizabilidade eletrônica.

8.2.1 Produção das amostras

As amostra foram produzidas conforme descrito na seção 3.1, de acordo com a composição apresentada na **Tabela 16**, e as imagens das mesmas são apresentadas na **Figura 72**.

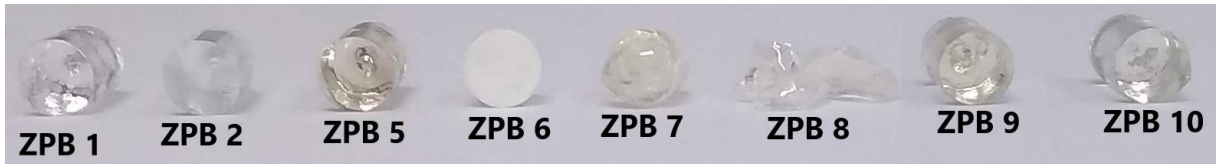


Figura 72: Fotos das amostras preliminares produzidas no trabalho.

Na **Figura 73** é apresentado o diagrama de fases do sistema $\text{ZnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ com as amostras preliminares. As amostras ZPB 1, ZPB 2, ZPB 5, ZPB 9 e ZPB 10 apresentaram aparência transparente e incolor.

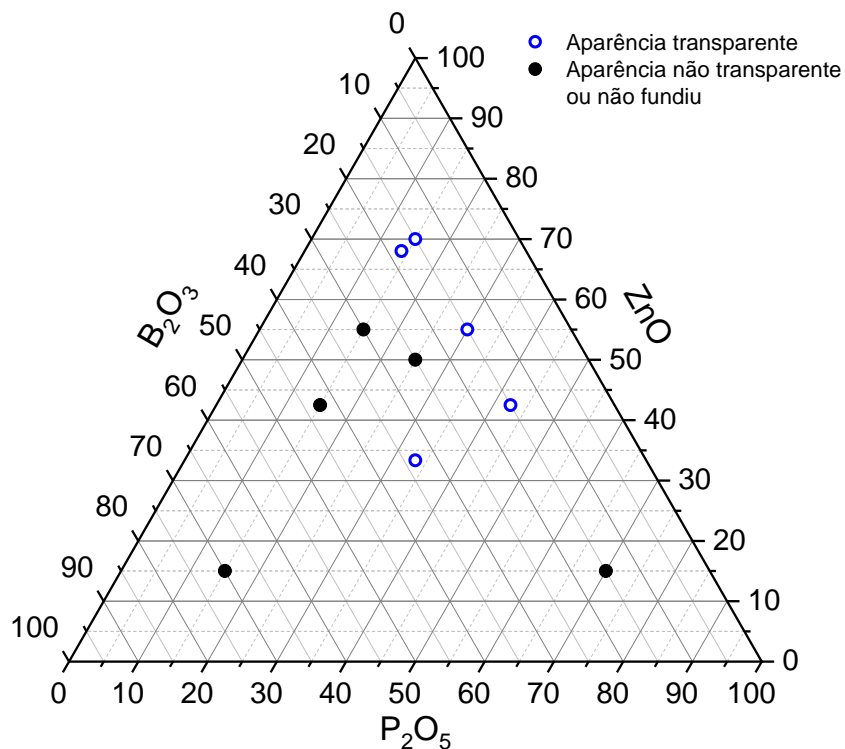


Figura 73: Diagrama de fases das amostras preliminares produzidas no trabalho.

Usando como critério aparente ausência de fase cristalina e a facilidade de obtenção dos vidros, dentre as amostras preliminares, foram escolhidas as amostras ZPB 2, ZPB 5, ZPB

9 e ZPB 10 para serem estudadas e comparadas entre si. As amostras foram caracterizadas por meio de medidas de densidade, índice de refração. Também foi realizada difração de raios-X para comprovar o caráter amorfo das mesmas.

8.2.2 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X apresentado na **Figura 74**, mostra que as amostras de diferentes partes do diagrama de fases do sistema Zinco Borofosfatos que foram escolhidas por sua transparência no visível não apresentam indícios de cristalização, devido à ausência de picos estreitos, evidenciando que o material obtido é completamente amorfo.

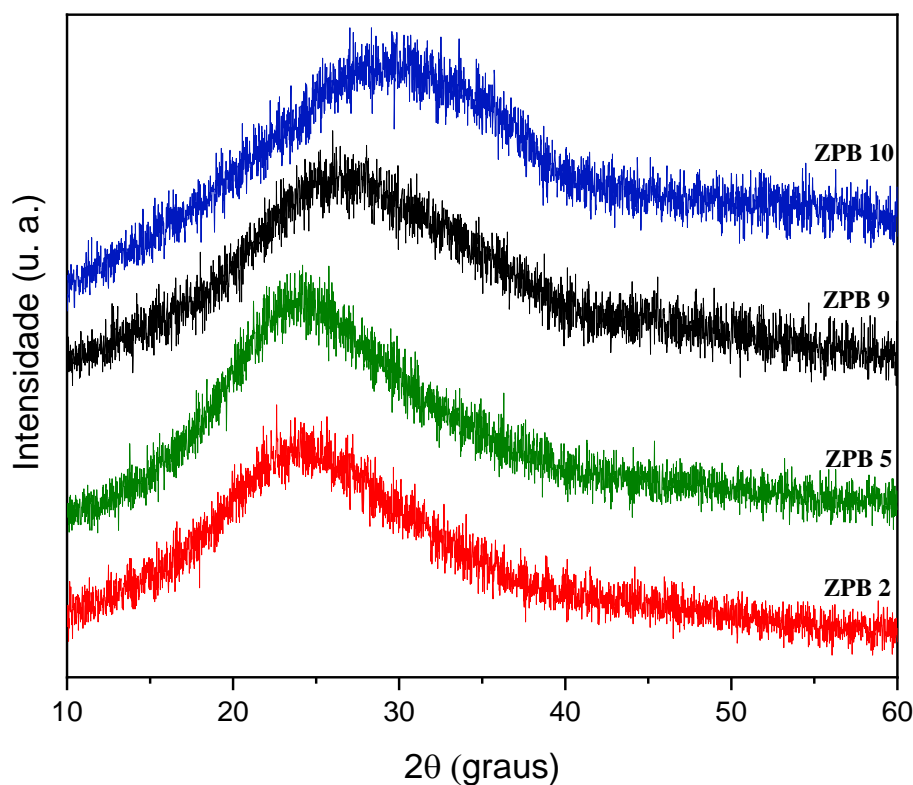


Figura 74: Espectro de raios-X nos vidros Zinco Borofosfatos das amostras preliminares.

É possível observar uma modificação na largura e posição das bandas, o que indica que as mudanças na composição promovem mudanças significativas na estrutura do vidro, entretanto, não é possível por meio de DRX identificar ou quantificar essas alterações.

8.2.3 Densidade e Volume molar

A densidade de todas as amostras foi obtida pelo princípio de Arquimedes conforme descrito na seção 3.2.1. Os dados de densidade e volume molar para as amostras preliminares do trabalho são mostrados na **Tabela 17**.

Tabela 17: Densidade e volume molar das amostras do sistema ZPB das amostras preliminares produzidas no trabalho.

Código	Densidade (g/cm ³)	Volume molar (cm ³ /mol)
ZPB 2	2,88 ± 0,03	33,8 ± 0,3
ZPB 5	3,02 ± 0,03	34,8 ± 0,3
ZPB 9	3,42 ± 0,03	28,5 ± 0,3
ZPB 10	3,94 ± 0,04	22,4 ± 0,3

Na **Figura 75** os valores de densidade e volume molar são mostrados em função da concentração de ZnO.

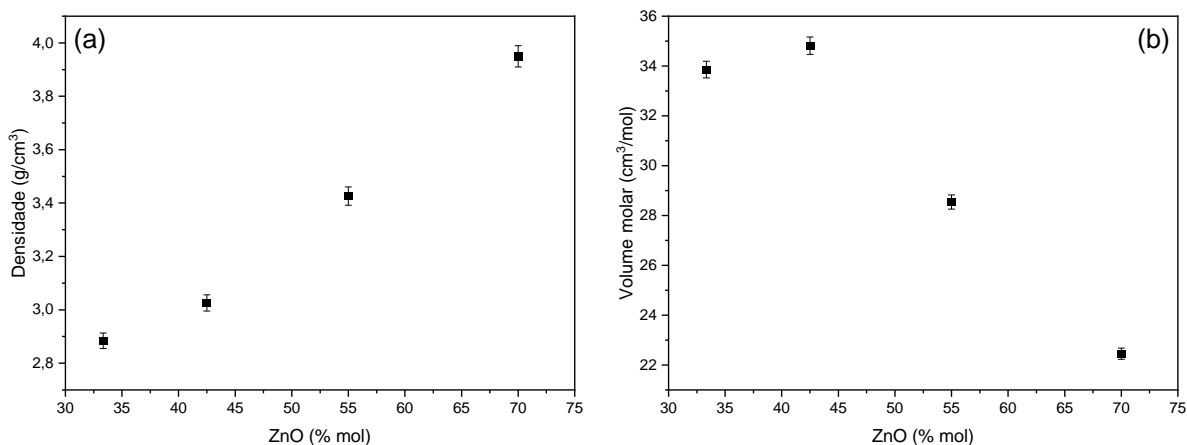


Figura 75: (a) Densidade; (b) Volume molar das amostras preliminares apresentados em função da concentração de ZnO.

Por meio da **Figura 75** é possível observar que o aumento da densidade é acompanhado de uma redução no volume molar com o aumento da concentração de ZnO. Na **Figura 76** é apresentado um mapa de cores indicativas dos valores de densidade em diferentes regiões do diagrama de fases.

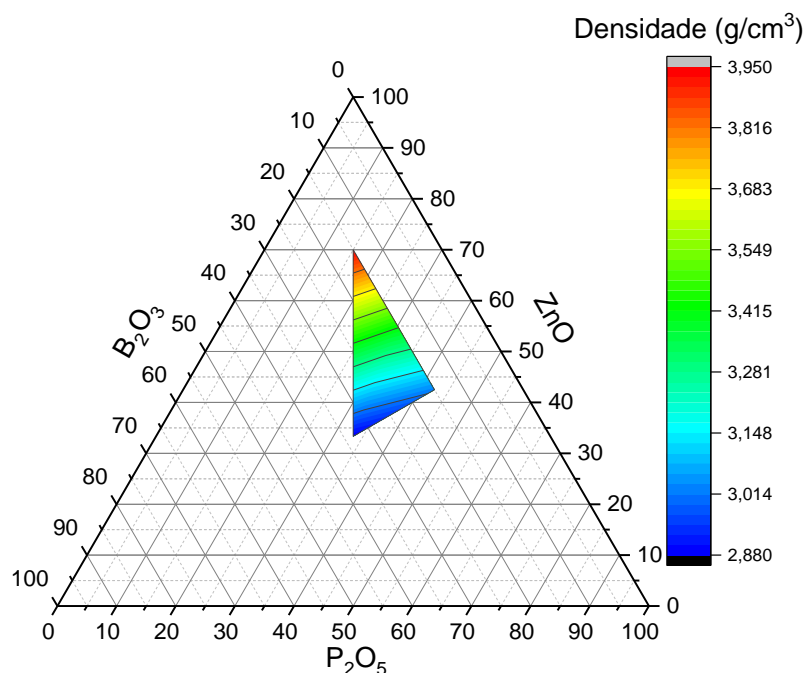


Figura 76: Representação do mapa de cores indicando variações nos valores da densidade para as diferentes regiões do diagrama de fases.

Analisando o mapa de cores da **Figura 76**, é possível observar um padrão de aumento na densidade em função, da concentração de ZnO. Esse comportamento sugere que um trabalho de investigação das características do material em função da concentração de ZnO pode ser bastante útil para esclarecer a maneira como a inclusão de ZnO promove alterações na rede vítrea e conseqüentemente em outras propriedades do material

A densidade (ρ) é uma ferramenta útil para detectar variações na estrutura do vidro causadas pela compactação estrutural, tamanho do espaço intersticial e variações no número de coordenação nas estruturas do vidro. A densidade das amostras estudadas variou de $2,98\text{g/cm}^3$ para $3,94\text{g/cm}^3$ com o aumento da fração molar de ZnO. O que pode estar acontecendo é um aumento na conectividade da rede do boro e do fósforo presentes no vidro com o aumento do teor de ZnO, bem como a ocupação dos espaços intersticiais pelos íons Zn^{2+} . Comportamento semelhante foi observado em vidros zinco teluretos [64]. Essas alterações e os tipos de estrutura presentes na rede vítrea poderão ser confirmadas por meio de medidas de Raman, FTIR e RMN.

Na **Figura 75(b)** são mostrados os valores do volume molar das amostras em função da concentração de ZnO. O mapa de cores da **Figura 77** indica os valores do volume molar em diferentes regiões do diagrama de fases.

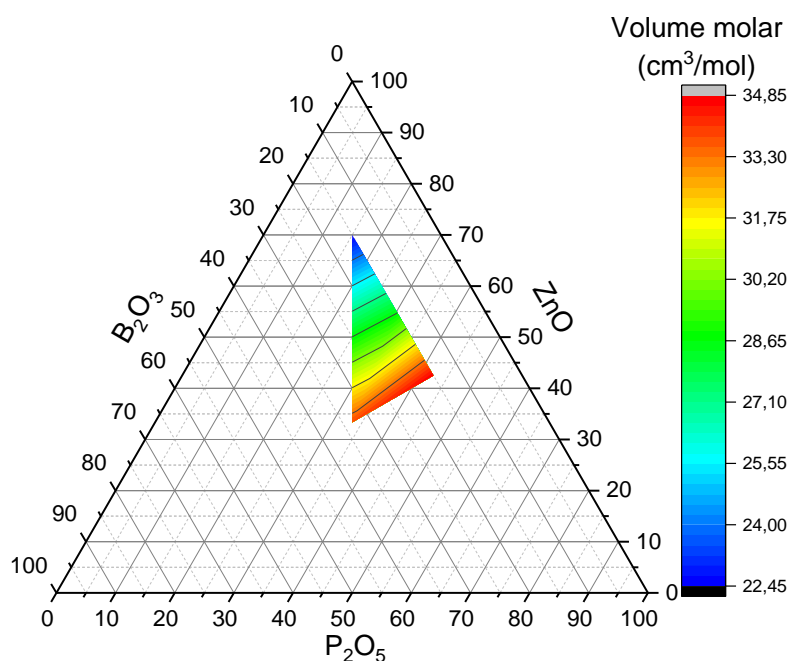


Figura 77: Representação do mapa de cores indicando variações nos valores do volume molar para as diferentes regiões do diagrama de fases.

Por meio da análise do mapa de cores da **Figura 77**, é possível observar um padrão diferente do observado para a densidade, mas não se pode afirmar que os comportamentos da densidade e volume molar sejam exatamente opostos. O aumento no volume molar ocorre com a redução da concentração de ZnO, entretanto, é possível perceber uma ligeira diferença nesse comportamento ao observar diferentes linhas do diagrama de fase nas quais a concentração de B₂O₃ permanece constante.

Para as amostras estudadas, o volume molar apresenta uma redução aproximadamente 33%, variando de 33,8cm³/mol para 22,4cm³/mol. Para as amostras ZPB 2 e ZPB 5, o volume molar apresenta-se constante dentro da margem de erro. Para maiores concentrações de ZnO observa-se uma redução no volume molar. Essa redução pode estar associada a ocupação dos espaços intersticiais da rede por cátions Zn²⁺ que apresentam menor raio iônico bem como por um menor comprimento de ligação nas estruturas da rede vítrea [64].

8.2.4 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica.

O índice de refração foi determinado pelo método do ângulo de Brewster conforme descrito na seção 3.5.1. Os valores para as amostras em diferentes composições são apresentados na **Tabela 18**.

Tabela 18: Índice de refração e polarizabilidade eletrônica para as amostras preliminares.

Código	Índice de refração(n)	Polarizabilidade e eletrônica (α_m) (10^{-24} cm^{-3})
ZPB 2	$1,58 \pm 0,02$	$4,32 \pm 0,05$
ZPB 5	$1,59 \pm 0,02$	$4,51 \pm 0,05$
ZPB 9	$1,63 \pm 0,02$	$4,00 \pm 0,04$
ZPB 10	$1,68 \pm 0,02$	$3,40 \pm 0,03$

Os valores do índice de refração e da polarizabilidade eletrônica em função da concentração de ZnO são apresentados na **Figura 78**.

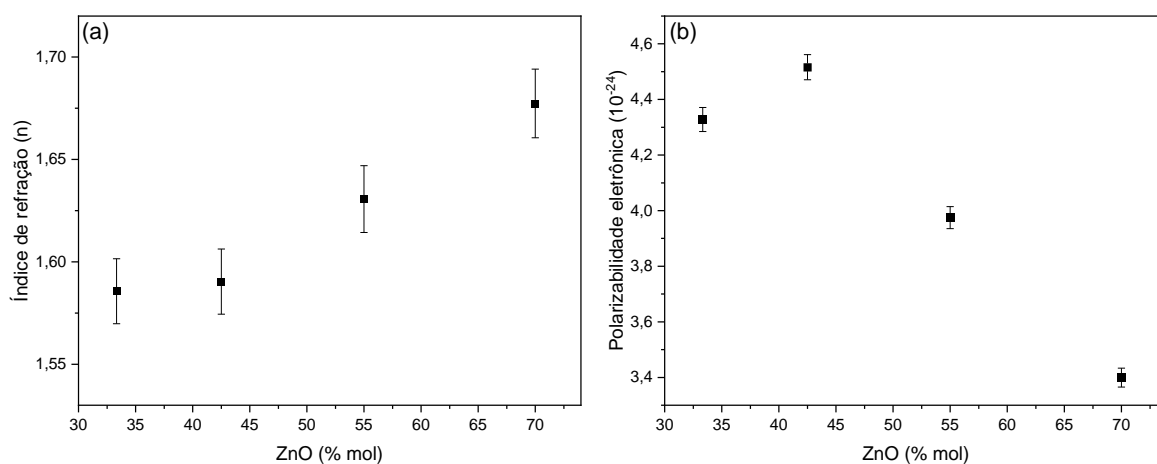


Figura 78: Índice de refração (a) e polarizabilidade eletrônica (b) em função da concentração de ZnO para as amostras preliminares.

Por meio dos dados apresentados **Figura 78** é possível observar que o índice de refração e a polarizabilidade eletrônica apresentam comportamentos inversos em função do teor

de ZnO. Para melhor ilustrar esse comportamento para variadas concentrações, os dados são apresentados em um mapa de cores mostrado na **Figura 79**.

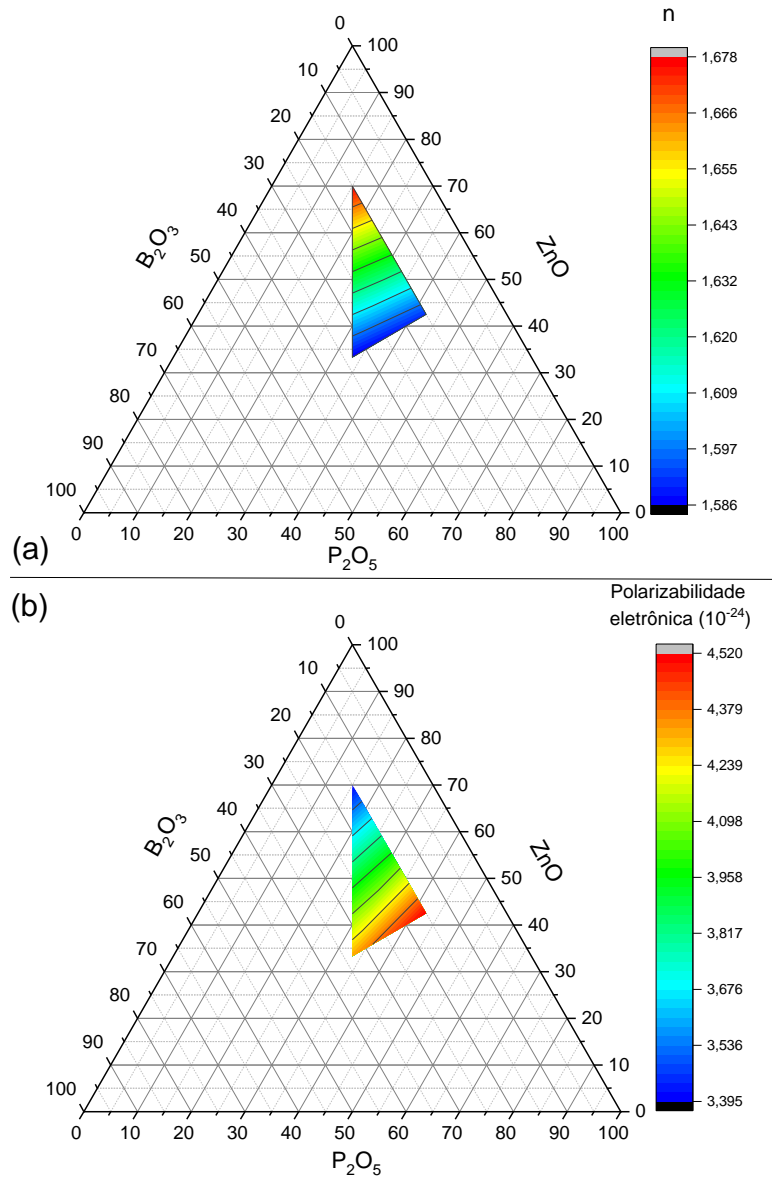


Figura 79: Mapa de cores ilustrando os valores de índice de refração (a) e polarizabilidade eletrônica (b) em diferentes regiões do diagrama de fases do sistema ZnO-P₂O₅-B₂O₃.

Por meio da **Figura 79** é possível observar que há uma tendência de aumento do índice de refração e redução da polarizabilidade eletrônica com o percentual de ZnO.

Diante dos dados mostrados nos mapas de cores para as propriedades estudadas, é possível constatar que praticamente todas as caracterizações apresentadas, apresentam variações em seus valores que podem ser melhor observadas no diagrama quando se adota uma linha paralela ao eixo ZnO e, portanto, o teor de B₂O₃ é fixo. Deste modo resolveu-se produzir

amostras com o teor de B_2O_3 fixo em 15% em mol e fazer um estudo do efeito da substituição de P_2O_5 por ZnO .

9 REFERÊNCIAS

- [1] Ford Burkhart, Photonics in the early days of the quantum age, PHOTONICS WEST. (2022) 32. <https://optics.org/showdaily>.
- [2] ABRAVIDRO, 2022 é o Ano Internacional do Vidro pela ONU, Rev. O Vidro Plano. (2022). <https://abravidro.org.br/punoticias/2022-e-o-ano-internacional-do-vidro-pela-onu> (accessed July 31, 2022).
- [3] SBPMat, XIII BRAZGLASS - Brazilian Symposium on Glass and Related Materials, (2022) 1. <https://www.sbpmat.org.br/20encontro/>.
- [4] Q. Fu, M.N. Rahaman, H. Fu, X. Liu, Silicate, borosilicate, and borate bioactive glass scaffolds with controllable degradation rate for bone tissue engineering applications. I. Preparation and in vitro degradation., J. Biomed. Mater. Res. A. 95 (2010) 164–71. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.32824>.
- [5] I.Y.O.G. 2022, International Year Of Glass 2022, Int. Year Glas. 2022. (2022). <https://www.iyog2022.org/> (accessed May 22, 2022).
- [6] NASA, James Webb Space Telescope, NASA. (n.d.). <https://webb.nasa.gov/content/observatory/ote/mirrors/index.html>.
- [7] E. Cattaruzza, V.M. Caselli, M. Mardegan, F. Gonella, G. Bottaro, A. Quaranta, G. Valotto, F. Enrichi, Ag⁺ Na⁺ ion exchanged silicate glasses for solar cells covering: Down-shifting properties, Ceram. Int. 41 (2015) 7221–7226. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.060>.
- [8] D.L. Morse, J.W. Evenson, Welcome to the Glass Age, 2016. <https://doi.org/10.1111/ijag.12242>.
- [9] J.D. Seixas, Celebrando a transparência, Rev. O Vidro Plano. 589 (2022) 32–34.
- [10] M.I. Sayyed, M.K. Hamad, M.H. Abu Mhareb, K.A. Naseer, K.A. Mahmoud, M.U. Khandaker, H. Osman, B.H. Elesawy, Impact of Modifier Oxides on Mechanical and Radiation Shielding Properties of B₂O₃-SrO-TeO₂-RO Glasses (Where RO = TiO₂, ZnO, BaO, and PbO), Appl. Sci. 11 (2021) 10904. <https://doi.org/10.3390/app112210904>.
- [11] A. Kumar, A. Jain, M.I. Sayyed, F. Laariedh, K.A. Mahmoud, J. Nebhen, M.U. Khandaker, M.R.I. Faruque, Tailoring bismuth borate glasses by incorporating PbO/GeO₂ for protection against nuclear radiation, Sci. Rep. 11 (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87256-1>.
- [12] F. Akman, M.R. Kaçal, M.I. Sayyed, H.A. Karataş, Study of gamma radiation

- attenuation properties of some selected ternary alloys, *J. Alloys Compd.* 782 (2019) 315–322. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.221>.
- [13] S. Elbers, W. Strojek, L. Koudelka, H. Eckert, Site connectivities in silver borophosphate glasses: New results from $^{11}\text{B}\{^{31}\text{P}\}$ and $^{31}\text{P}\{^{11}\text{B}\}$ rotational echo double resonance NMR spectroscopy, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 27 (2005) 65–76. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.08.007>.
- [14] N. Chopra, N.P. Singh, S. Baccaro, G. Sharma, UV–vis spectroscopic Investigation on γ -irradiated alkali aluminoborate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 1209–1213. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.01.096>.
- [15] R. Singh, A. Singh, D. Singh, M. Tyagi, Studies of photon interaction and shielding parameters of lead alumino-borophosphate glass system, *Radiat. Phys. Chem.* 161 (2019) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.013>.
- [16] D. Singh, K. Singh, G. Singh, Manupriya, S. Mohan, M. Arora, G. Sharma, Optical and structural properties of ZnO-PbO-B₂O₃ and ZnO-PbO-B₂O₃-SiO₂ glasses, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/7/075228>.
- [17] L. Koudelka, P. Mošner, J. Šubčík, Study of structure and properties of modified borophosphate glasses, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2 (2009) 2–6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012015>.
- [18] G. Lakshminarayana, S.O. Baki, K.M. Kaky, M.I. Sayyed, H.O. Tekin, A. Lira, I. V. Kityk, M.A. Mahdi, Investigation of structural, thermal properties and shielding parameters for multicomponent borate glasses for gamma and neutron radiation shielding applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 222–237. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.001>.
- [19] S. R. Elliott, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Group UK Limited, New York, Usa, 1990.
- [20] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter : Its de fi nition and ultimate fate, *J. Non. Cryst. Solids.* 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [21] J.E. Shelby, *Introcution to Glass Science and Technology*, 2^a, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2005. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010316\)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010316)40:6<9823::AID-ANIE9823>3.3.CO;2-C).
- [22] S. Kabi, A. Ghosh, Silver ion dynamics in mixed network former glasses: Evidence of correlation with characteristic lengths and network structure, *Epl.* 100 (2012) 1–6.

- <https://doi.org/10.1209/0295-5075/100/26007>.
- [23] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 196 (1932) 3841–3851.
- [24] R.K. Brow, Review : The structure of simple phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 264 (2000) 1–28.
- [25] L. Zhang, H. Eckert, Synthesis and structural evolution of $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ gels and glasses, (2005) 1640–1653. <https://doi.org/10.1039/b416191m>.
- [26] T. Takebe, H.; Suzuki, Y.; Uemura, The effects of B_2O_3 and Al_2O_3 additions on the structure of phosphate glasses, *Phys. Chem. Glas. Eur. J. Glas. Sci. Technol. Part B.* 55 (5) (2014) 207–210.
- [27] W. Vogel, *Glass Chemistry*, Second, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-78723-2>.
- [28] D.W.J. Cruickshank, 1077. The rôle of 3d-orbitals in π -bonds between (a) silicon, phosphorus, sulphur, or chlorine and (b) oxygen or nitrogen, *J. Chem. Soc.* (1961) 5486–5504. <https://doi.org/10.1039/JR9610005486>.
- [29] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: A review, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 5 (1995) 9–21. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)00042-O](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)00042-O).
- [30] M. Hu, C. Editors, *Springer Hand Book of Glass*, Springer, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>.
- [31] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R.Grimmer, Structural studies of silicates by solid-state high-resolution silicon-29 NMR, *J. Am. Chem. Soc.* Am. 102 (1980) 4889–4893.
- [32] R.K. Brow, C.W. Kim, S.T. Reis, Iron polyphosphate glasses for waste immobilization, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 11 (2020) 4–14. <https://doi.org/10.1111/ijag.13565>.
- [33] A.K.; J.C.M. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 3rd ed., Elsevier, New York, Usa, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04281-7>.
- [34] K. Vosejpková, L. Koudelka, Z. Černošek, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structural studies of boron and tellurium coordination in zinc borophosphate glasses by ^{11}B MAS NMR and Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. Solids.* 73 (2012) 324–329. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.10.015>.
- [35] L.B. Fletcher, J.J. Witcher, N. Troy, S.T. Reis, R.K. Brow, R.M. Vazquez, R. Osellame, D.M. Krol, Femtosecond laser writing of waveguides in zinc phosphate glasses [Invited],

- Opt. Mater. Express. 1 (2011) 845. <https://doi.org/10.1364/OME.1.000845>.
- [36] H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, Dissolution behavior of ZnO-P₂O₅ glasses in water, J. Non. Cryst. Solids. 352 (2006) 3088–3094. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.002>.
- [37] B.C. Sales, L.A. Boatner, J.O. Ramey, Chromatographic studies of the structures of amorphous phosphates: a review, J. Non. Cryst. Solids. 263 (2000) 155–166. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00644-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00644-4).
- [38] F. Funabiki, S. Matsuishi, H. Hosono, Local structure around rare-earth ions in B₂O₃ glass at high pressure Local structure around rare-earth ions in B₂O₃ glass at high pressure, J. Appl. Phys. 223508 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4811185>.
- [39] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, J. Mol. Struct. 1020 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.053>.
- [40] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of Bi₂O₃ – B₂O₃ glasses, J. Phys. Condens. Matter. 155108 (2008) 9. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/15/155108>.
- [41] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 18 (1975) 307–331.
- [42] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, J. Alloys Compd. 588 (2014) 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.181>.
- [43] H. Li, Y. Su, L. Li, D.M. Strachan, Raman spectroscopic study of gadolinium (III) in sodium-aluminoborosilicate glasses, 292 (2001).
- [44] D. Maniua, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, Raman study on B₂O₃-CaO glasses, J. Mol. Struct. 651–653 (2003) 485–488. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(03\)00129-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(03)00129-7).
- [45] B.N. Meera, A. k. Sood, N. Chandrabhas, J. Ramakrishna, Raman Study of lead borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 126 (1990) 224–230.
- [46] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 355 (2009) 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008>.
- [47] H. Doweidar, G. El-damrawi, M. Al-zaibani, Distribution of species in Na₂O – CaO – B₂O₃ glasses as probed by FTIR, Vib. Spectrosc. 68 (2013) 91–95.

- <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2013.05.015>.
- [48] I. Wadawska, Glass transition effect of amorphous, *Thermochim. Acta.* 270 (1995) 457–464.
- [49] E.-S. Lim, B.-S. Kim, J.-H. Lee, J.-J. Kim, Characterization of the low temperature firing BaO–B₂O₃–SiO₂ glass: The effect of BaO content, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 825–829. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.014>.
- [50] D. Aboutaleb, B. Safi, A. Ayadi, A. Iratni, Effect of the Al₂O₃ and BaO Addition on the Thermal and Physical Properties of Ternary Glass System (B₂O₃-BaO-Al₂O₃), *J. Mater. Sci. Eng. B.* 3 (2013) 291–297.
- [51] Q. Jiao, X. Yu, X. Xu, D. Zhou, J. Qiu, Phenomenon of Eu³⁺ self-reduction induced by B₂O₃ configuration structure in sodiumborate glasses, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 043107. <https://doi.org/10.1063/1.4816445>.
- [52] N. Wada, K. Kojima, Glass composition dependence of Eu³⁺ ion red fluorescence, *J. Lumin.* 126 (2007) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.05.002>.
- [53] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.07.001>.
- [54] G.D. Chryssikos, J.A. Kapoutsis, E.I. Kamitsos, A.P. Patsis, A.J. Pappin, Lithium-sodium metaborate glasses : structural aspects and vitrification chemistry, *J. Non. Cryst. Solids.* 167 (1994) 92–105.
- [55] T.G.V.M. Rao, A. Rupesh Kumar, K. Neeraja, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, Optical and structural investigation of Eu³⁺ ions in Nd³⁺ co-doped magnesium lead borosilicate glasses, *J. Alloys Compd.* 557 (2013) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.162>.
- [56] 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, *J. Non. Cryst. Solids.* 401 (2014) 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.038>.
- [57] B.N. Meera, J. Ramakrishna, Raman spectral studies of borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 159 (1993) 1–21. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)91277-A](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)91277-A).
- [58] M. Subhadra, P. Kistaiah, Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect, *Vib. Spectrosc.* 62 (2012) 23–27. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.07.001>.

- [59] G.H.A. de Melo, Estudo de vidros Calcio Boroaluminato dopados com Eu_2O_3 , UFMA, 2015.
- [60] N.L. Marana, J.R. Sambrano, A.R. De Souza, Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO, *Quim. Nova.* 33 (2010) 810–815. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000400009>.
- [61] M.S. Gaafar, N.S.A. El-Aal, O.W. Gerges, G. El-Amir, Elastic properties and structural studies on some zinc-borate glasses derived from ultrasonic, FT-IR and X-ray techniques, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 535–542. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.114>.
- [62] J. de Clermont-Gallerande, M. Dutreilh-Colas, F. Célarié, Y. Gueguen, M. Bergler, D. de Ligny, T. Hayakawa, P. Thomas, Correlation between mechanical and structural properties as a function of temperature within the TeO_2 – TiO_2 –ZnO ternary system, *J. Non. Cryst. Solids.* 528 (2020) 119716. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119716>.
- [63] A.B. Rosenthal, S.H. Garofalini, Structural Role of Zinc Oxide in Silica and Soda-Silica Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1987) 821–826. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb05634.x>.
- [64] N. Effendy, H.A.A. Sidek, M.K. Halimah, M.H.M. Zaid, Enhancement on thermal, elastic and optical properties of new formulation tellurite glasses: Influence of ZnO as a glass modifier, *Mater. Chem. Phys.* 273 (2021) 125156. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125156>.
- [65] P. Rajbhandari, S. Anan, Effect of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ substitution on the properties and structure of tin boro-phosphate glasses, *Mater. Chem. Phys. J.* 150 (2015) 648–656. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.11.021>.
- [66] N. Sdiri, H. Elhouichet, H. Dhaou, F. Mokhtar, Effects of the substitution of P_2O_5 by B_2O_3 on the structure and dielectric properties in $(90-x) \text{P}_2\text{O}_5$ - $x\text{B}_2\text{O}_3$ - $10\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 117 (2014) 309–314. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.08.017>.
- [67] B. Alhasni, Insight into the structure of magnesium and sodium mixed phosphate glasses: A molecular dynamics study, *J. Non. Cryst. Solids.* 578 (2022) 121338. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121338>.
- [68] R.F. E Kordes, W Vogel, Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Eigenschaften und den Feinbau von Phosphatgläsern, *Zeitschrift Für Elektrochemie.* 21

- (1953) 282–289. <https://doi.org/10.1002/bbpc.195300062>.
- [69] C. Hermansen, J.C. Mauro, Y. Yue, A model for phosphate glass topology considering the modifying ion sub-network, *J. Chem. Phys.* 140 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4870764>.
- [70] T. Kanazawa, Structural characteristics of MgO-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 52 (1982) 187–194. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(82\)90293-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(82)90293-9).
- [71] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz, The dependence of structural peculiarities in binary phosphate glasses on their network modifier content, *J. Non. Cryst. Solids.* 192–193 (1995) 28–31. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00325-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00325-8).
- [72] V. Sudarsan, D. Jain, R.K. Vatsa, C.G.S. Pillai, Optical properties of (ZnO)_{0.5} - (P₂O₅)_{0.5} glasses doped with Gd₂O₃ : Eu nanoparticles and Eu₂O₃, *J. Lumin.* 130 (2010) 1379–1383. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.02.050>.
- [73] B. Tischendorf, J.U. Otaigbe, J.W. Wiench, M. Pruski, B.C. Sales, A study of short and intermediate range order in zinc phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 282 (2001) 147–158. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00350-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00350-7).
- [74] R.K. Brow, An XPS study of oxygen bonding in zinc phosphate and zinc borophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 194 (1996) 267–273. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00500-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00500-5).
- [75] E. Kordes, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern, *Zeitschrift Für Phys. Chemie.* 50B (1941) 194–212. <https://doi.org/10.1515/zpch-1941-5013>.
- [76] E. Matsubara, Y. Waseda, M. Ashizuka, E. Ishida, Structural study of binary phosphate glasses with MgO, ZnO, and CaO by x-ray diffraction, *J. Non. Cryst. Solids.* 103 (1988) 117–124. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90423-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90423-1).
- [77] G. Walter, U. Hoppe, J. Vogel, G. Carl, P. Hartmann, The structure of zinc polyphosphate glass studied by diffraction methods and ³¹P NMR, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 252–262. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.12.054>.
- [78] H. Takebe, T. Harada, M. Kuwabara, Effect of B₂O₃ addition on the thermal properties and density of barium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 709–713. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.066>.
- [79] J.F. Duce, J.J. Videau, Physical and chemical characterizations of sodium borophosphate glasses, *Mater. Lett.* 13 (1992) 271–274. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(92\)90230-H](https://doi.org/10.1016/0167-577X(92)90230-H).

- [80] N.J. Kim, S.H. Im, D.H. Kim, D.K. Yoon, B.K. Ryu, Structure and properties of borophosphate glasses, *Electron. Mater. Lett.* 6 (2010) 103–106. <https://doi.org/10.3365/eml.2010.09.103>.
- [81] A. Marotta, A. Buri, F. Branda, P. Pernice, A. Aronne, Structure and devitrification behaviour of sodium, lithium and barium borophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 95–96 (1987) 593–599. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(87\)80162-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(87)80162-X).
- [82] D.F. Ushakov, N.F. Baskova, Y.P. Tarlakov, Glass formation in the system ZnO–B₂O₃–P₂O₅, *Fiz. Khim. Stekla.* 1 (1975) 151–156.
- [83] M. Anastasopoulou, K.C. Vasilopoulos, D. Anagnostopoulos, I. Koutselas, D.K. Papayannis, M.A. Karakassides, Structural and Theoretical Study of Strontium Borophosphate Glasses Using Raman Spectroscopy and ab Initio Molecular Orbital Method, *J. Phys. Chem. B.* 121 (2017) 4610–4619. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01563>.
- [84] 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, *J. Rare Earths.* 32 (2014) 585–592. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60112-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60112-5).
- [85] U. Sedmale, G. Vaivads, J.; Sedmalis, Formation of borophosphate glass structure within the system BaO-B₂O₃-P₂O₅, *J. Non. Cryst. Solids.* 129 (1991) 284–291.
- [86] J.W. Lim, M.L. Schmitt, R.K. Brow, S.W. Yung, Properties and structures of tin borophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 1379–1384. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.02.019>.
- [87] D.A. Kose, N. Aydogmus, B. Zumreoglu-Karan, Bioactive glasses prepared from organic-mediated BOP bonded materials, *J. Non. Cryst. Solids.* 402 (2014) 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.06.003>.
- [88] L. Koudelka, P. Mošner, Borophosphate glasses of the ZnO–B₂O₃–P₂O₅ system, *Mater. Lett.* 42 (2000) 194–199. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(99\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00183-4).
- [89] Y.S. Kim, W.G. Choi, B.K. Ryu, Effect of ZnO Content Change on the Structure and Properties of Zinc Borophosphate Glasses 1, *Glas. Phys. Chem.* 40 (2014) 408–414. <https://doi.org/10.1134/S1087659614040142>.
- [90] S. Li, P. Chen, Y. Li, Structural and physical properties in the system ZnO-B₂O₃-P₂O₅-R_nO_m, *Phys. B Condens. Matter.* 405 (2010) 4845–4850. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.09.016>.
- [91] R.K. Brow, Nature of Alumina in Phosphate Glass: I, Properties of Sodium

- Aluminophosphate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 913–918. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05315.x>.
- [92] H. Liu, Y. Lu, Y. Qu, H. Lu, Y. Yue, Effect of the content of Al_2O_3 on structure and properties of calcium-phosphate glasses: Two experimental case studies, *J. Non. Cryst. Solids*. 450 (2016) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.043>.
- [93] X. Li, H. Yang, Glass forming region, structure and properties of zinc iron phosphate glasses, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.08.014>.
- [94] Y. Onodera, S. Kohara, H. Masai, A. Koreeda, S. Okamura, T. Ohkubo, Formation of metallic cation-oxygen network for anomalous thermal expansion coefficients in binary phosphate glass, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms15449>.
- [95] D.F. Franco, Y. Ledemi, W. Correr, S. Morency, C.R.M. Afonso, S.H. Messaddeq, Y. Messaddeq, M. Nalin, Magneto-optical borogermanate glasses and fibers containing Tb^{3+} , *Sci. Rep.* 11 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-89375-1>.
- [96] J. Juárez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G.H. Muñoz, I. Camarillo, U. Caldiño, Luminescence properties of Tb^{3+} -doped zinc phosphate glasses for green laser application, *Opt. Mater. (Amst.)* 58 (2016) 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.06.022>.
- [97] K. Linganna, S. Ju, C. Basavapoornima, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, Luminescence and decay characteristics of Tb^{3+} -doped fluorophosphate glasses, *J. Asian Ceram. Soc.* 6 (2018) 82–87. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1442674>.
- [98] K. Okamoto, T. Ebina, N. Fujii, K. Konishi, Y. Sato, T. Kashima, R. Nakano, H. Hioki, H. Takeuchi, J. Yumoto, M. Matsuzaki, Y. Ikegaya, Tb^{3+} -doped fluorescent glass for biology, *Sci. Adv.* 7 (2021) 1–9. <https://doi.org/10.1126/sciadv.abd2529>.
- [99] S.N.C. Santos, G.F.B. Almeida, J.M.P. Almeida, A.C. Hernandez, C.R. Mendonça, Waveguides fabrication by femtosecond laser in $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ doped CaLiBO glasses, *Opt. Laser Technol.* 140 (2021) 107030. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107030>.
- [100] C. Zhu, S. Chaussedent, S. Liu, Y. Zhang, A. Monteil, N. Gaumer, Y. Yue, Composition dependence of luminescence of Eu and Eu/Tb doped silicate glasses for LED applications, *J. Alloys Compd.* 555 (2013) 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.052>.
- [101] D.F. Amaral, Uso da luminescência do 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.

- [102] T.T.V. Tran, T.M.D. Cao, Q.V. Lam, V.H. Le, Emission of Eu^{3+} in SiO_2 - ZnO glass and SiO_2 - SnO_2 glass-ceramic: Correlation between structure and optical properties of Eu^{3+} ions, *J. Non. Cryst. Solids.* 459 (2017) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.040>.
- [103] R. Priyanka, S. Arunkumar, C. Basavapoornima, R. Mary Mathelane, K. Marimuthu, Structural and spectroscopic investigations on Eu^{3+} ions doped boro-phosphate glasses for optical display applications, *J. Lumin.* 220 (2020) 116964. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116964>.
- [104] X.Y. Sun, M. Zhang, X.G. Yu, Luminescence properties of Tb^{3+} -activated silicate glass scintillator, *Int. J. Mater. Res.* 102 (2011) 104–108. <https://doi.org/10.3139/146.110452>.
- [105] L. Huang, X. Wang, H. Lin, X. Liu, Luminescence properties of Ce^{3+} and Tb^{3+} doped rare earth borate glasses, *J. Alloys Compd.* 316 (2001) 256–259. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01432-8](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01432-8).
- [106] G.R.S. Mattos, C.D.S. Bordon, O.C. Vilela, L.A. Gómez-Malagón, L.R.P. Kassab, Enhancement of multijunction solar cell efficiency using a cover layer of Eu^{3+} , Tb^{3+} and $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ doped GeO_2 - PbO - Al_2O_3 glasses as spectral converter of solar radiation, *Opt. Mater. (Amst).* 132 (2022) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112833>.
- [107] J. Singh, H. Singh, J. Sharma, T. Singh, P.S. Singh, Fusible alloys: A potential candidate for gamma rays shield design, *Prog. Nucl. Energy.* 106 (2018) 387–395. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2018.04.002>.
- [108] F. Akman, M.I. Sayyed, M.R. Kaçal, H.O. Tekin, Investigation of photon shielding performances of some selected alloys by experimental data, theoretical and MCNPX code in the energy range of 81 keV–1333 keV, *J. Alloys Compd.* 772 (2019) 516–524. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.177>.
- [109] F. Akman, Z.Y. Khattari, M.R. Kaçal, M.I. Sayyed, F. Afaneh, The radiation shielding features for some silicide, boride and oxide types ceramics, *Radiat. Phys. Chem.* 160 (2019) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.03.001>.
- [110] M.H. Abdel-Wahed, S.M. Abdou, A.S. El-Bayoumi, S.M. Salem, A.A. Bendary, Structural, optical properties and γ -ray shielding parameters of PbO embedded Li_2O borophosphate glass systems, *J. Non. Cryst. Solids.* 543 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120135>.
- [111] B. Tellili, Y. Elmahroug, C. Souga, Investigation on radiation shielding parameters of cerrobend alloys, *Nucl. Eng. Technol.* 49 (2017) 1758–1771.

- <https://doi.org/10.1016/j.net.2017.08.020>.
- [112] A.A. Suresh, P. Vinothkumar, M. Mohapatra, M. Dhavamurthy, P. Murugasen, The effect of rare earth on the radiation shielding properties of transparent lead-free Aluminoborophosphate glass system, *Radiat. Phys. Chem.* 193 (2022) 109941. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2021.109941>.
- [113] 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>.
- [114] A. Steimacher, Desenvolvimento e caracterização de vidros aluminosilicato de cálcio dopados com Nd^{3+} , Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [115] E. Şakar, Ö.F. Özpolat, B. Alim, M.I. Sayyed, M. Kurudirek, Phy-X / PSD: Development of a user friendly online software for calculation of parameters relevant to radiation shielding and dosimetry, *Radiat. Phys. Chem.* 166 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.108496>.
- [116] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*, 7th ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [117] A.M. Farias, Influência da composição nas propriedades termo-ópticas e espectroscópicas de vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Er:Yb, Universidade Estadual de Maringá, 2010.
- [118] L. Prod'Homme, A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses., *Phys. Chem. Glas.* 1 (1960) 119–122.
- [119] J.G. Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons Ltd, Madrid, 2005.
- [120] R.P. Sreekanth Chakradhar, K.P. Ramesh, J.L. Rao, J. Ramakrishna, Mixed alkali effect in borate glasses - EPR and optical absorption studies in $x\text{Na}_2\text{O} - (30-x)\text{K}_2\text{O} - 70\text{B}_2\text{O}_3$ glasses doped with Mn^{2+} , *J. Phys. Chem. Solids.* 64 (2003) 641–650. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(02\)00365-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(02)00365-7).
- [121] D.L. Wood, J. Tauc, Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Phys. Rev. B.* 5 (1972) 3144–3151. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>.
- [122] M. Rezvani, L. Farahinia, Structure and optical band gap study of transparent oxyfluoride glass-ceramics containing CaF_2 nanocrystals, *Mater. Des.* 88 (2015) 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.159>.
- [123] Y.B. Xiao, Y. Ji, Y.C. Ye, L.D. Kuang, W.C. Wang, Enhancing the structure and properties of fluoro-sulfo-phosphate laser glass via $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ incorporation, *J. Non.*

- Cryst. Solids. 571 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121074>.
- [124] M. Farouk, A. Samir, A. Ibrahim, M.A. Farag, A. Solieman, Raman, FTIR studies and optical absorption of zinc borate glasses containing WO_3 , Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 126 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03890-y>.
- [125] J.F. Duce!l, J.J. Videau, M. Couzi, Effect of calcium hydroxyapatite on sodium borophosphate glasses: Raman-scattering study, Mater. Sci. Eng. B. 27 (1994) 159–164. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0921-5107(94)90137-6).
- [126] J.F. Duce!l, J.J. Videau, M. Couzi, Structural study of borophosphate glasses by raman and infrared spectroscopy, Phys. Chem. Glas. 34 (1993) 212–218.
- [127] A. Saitoh, K. Nakata, G. Tricot, Y. Chen, N. Yamamoto, H. Takebe, Zero photoelastic and water durable $\text{ZnO-SnO-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, APL Mater. 3 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4917347>.
- [128] A. Mogoš-Milanković, A. Šantić, S.T. Reis, K. Furić, D.E. Day, Studies of lead-iron phosphate glasses by Raman, Mössbauer and impedance spectroscopy, J. Non. Cryst. Solids. 351 (2005) 3246–3258. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.006>.
- [129] L. Koudelka, P. Mosner, J. Petrik, M. Zeyer, C. Jager, Study of the structure of mixed lead borophosphate glasses by NMR, Raman and IR spectroscopy, Phosphorus Res. Bull. 13 (2002) 165–170. https://doi.org/10.3363/prb1992.13.0_165.
- [130] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Thermal and structural properties of Nd_2O_3 -doped calcium boroaluminate glasses, J. Rare Earths. 34 (2016). [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60057-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60057-1).
- [131] M.A. Karakassides, A. Saranti, I. Koutselas, Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content, J. Non. Cryst. Solids. 347 (2004) 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.111>.
- [132] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, RSC Adv. 5 (2015) 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/c5ra13043c>.
- [133] L. Koudelka, A. Račický, P. Mošner, I. Rösslerová, L. Montagne, B. Revel, Behavior of indium oxide in zinc phosphate and borophosphate glasses, J. Mater. Sci. 49 (2014) 6967–6974. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8402-1>.
- [134] D. Pugliese, A. Veber, A. Lemiè!re, N.G. Boetti, L. Petit, Effect of post-heat-treatment on the structural, spectroscopic and dissolution properties of a highly stable Er^{3+} -doped multi-component phosphate glass, J. Alloys Compd. 883 (2021) 160878.

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160878>.
- [135] A.A. Osipov, R.T. Zainullina, L.M. Osipova, M. V. Shtenberg, P. V. Khvorov, S.M. Lebedeva, Study of the Structure of Iron-Containing Zinc Borate Glass, *Glas. Phys. Chem.* 44 (2018) 211–221. <https://doi.org/10.1134/S1087659618030112>.
- [136] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Role of oxygen on the optical properties of borate glass doped with ZnO, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2762–2769. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.015>.
- [137] J.C. HURT, C.J. PHILLIPS, Structural Role of Zinc Oxide in Glasses in the System Na₂O - ZnO -SiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970) 269–273. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12091.x>.
- [138] G.. Exarhos, W.. Risen, Vibrational motion of cations in ionic glasses, *Chem. Phys. Lett.* 10 (1971) 484–486. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(71\)80340-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)80340-8).
- [139] S.H. Bindu, T.R. Rao, C.L. Raju, Spectroscopic and radiative properties of Sm³⁺ ions in zinc borophosphate glasses, *Phys. Scr.* 90 (2015). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/6/065802>.
- [140] J. Bae, J. Cha, D. Kim, Y. Kim, B. Ryu, Structure and Antibacterial Property of ZnO - B₂O₃ - P₂O₅ Glasses, *J. Korean Ceram. Soc.* 55 (2018) 135–139. <https://doi.org/doi.org/10.4191/kcers.2018.55.2.03>.
- [141] W. Thomazini Neto, Preparação e caracterização estrutural de vidros fosfato dopados com érbio, Universidade de São Paulo, 2005. <https://doi.org/10.11606/D.88.2005.tde-27042015-162102>.
- [142] S. Ibrahim, M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Zinc borophosphate glasses for infrared-based optical applications, *Opt. Eng.* 51 (2012) 093401–1. <https://doi.org/10.1117/1.oe.51.9.093401>.
- [143] Y.S. Rammah, F.I. El-Agawany, K.A. Mahmoud, R. El-Mallawany, E. Ilik, G. Kilic, FTIR, UV–Vis–NIR spectroscopy, and gamma rays shielding competence of novel ZnO-doped vanadium borophosphate glasses, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 9099–9113. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03440-5>.
- [144] A.M. Abdelghany, G. El-Damrawi, A.H. Oraby, M.A. Madshal, Optical and FTIR structural studies on CoO-doped strontium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 499 (2018) 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.022>.
- [145] C.G.S. Pillai, V. Sudarsan, M. Roy, A.K. Dua, Structural aspects of PbO-P₂O₅ glasses containing ThO₂, *J. Nucl. Mater.* 321 (2003) 313–317. [162](https://doi.org/10.1016/S0022-</p></div><div data-bbox=)

3115(03)00300-3.

- [146] H.S. Liu, T.S. Chin, S.W. Yung, FTIR and XPS studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ glasses, *Mater. Chem. Phys.* 50 (1997) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(97\)80175-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(97)80175-7).
- [147] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceram.* 2012 (2012) 1–17. <https://doi.org/10.5402/2012/428497>.
- [148] R.K. Brow, D.R. Tallant, S.T. Myers, C.C. Phifer, The short-range structure of zinc polyphosphate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 191 (1995) 45–55. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00289-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00289-8).
- [149] L. Koudelka, J. Jiráček, P. Mošner, L. Montagne, G. Palavit, Study of lithium-zinc borophosphate glasses, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 4636–4642. <https://doi.org/10.1007/S10853-006-0031-X/FIGURES/10>.
- [150] D. Larink, H. Eckert, M. Reichert, S.W. Martin, Mixed Network Former Effect in Ion-Conducting Alkali Borophosphate Glasses: Structure/Property Correlations in the System [M₂O]_{1/3} [(B₂O₃)_x (P₂O₅)_{1-x}]_{2/3} (M = Li, K, Cs), *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 26162–26176. <https://doi.org/10.1021/jp307085t>.
- [151] L.M. Funke, H. Eckert, Charge Compensation in Sodium Borophosphate Glasses Studied by ¹¹B{²³Na} and ³¹P{²³Na} Rotational Echo Double Resonance Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 3196–3205. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11608>.
- [152] G. Tricot, B. Revel, S. Wegner, Thermal stability of a low T_g phosphate glass investigated by DSC, XRD and solid state NMR, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2708–2712. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.02.020>.
- [153] V.P. Klyuev, B.Z. Pevzner, Thermal Expansion and Glass Transitions Temperature of Calcium Borate and Calcium Aluminoborate Glasses, *Glas. Phys. Chem.* 29 (2003) 127.
- [154] J. Sułowska, I. Waclawska, M. Szumera, Comparative study of zinc addition effect on thermal properties of silicate and phosphate glasses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 123 (2016) 1091–1098. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-5044-8>.
- [155] A. Steimacher, M.J. Barboza, A.M. Farias, O. a. Sakai, J.H. Rohling, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, C.M. Lepienski, Preparation of Nd₂O₃-doped calcium aluminosilicate glasses and thermo-optical and mechanical characterization, *J. Non. Cryst. Solids.* 354 (2008) 4749–4754. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.031>.
- [156] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J.

- Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system, *Mater. Chem. Phys.* 178 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.080>.
- [157] R. El-Mallawany, Specific heat capacity of semiconducting glasses: Binary vanadium tellurite, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 177 (2000) 439–444. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(200002\)177:2<439::AID-PSSA439>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(200002)177:2<439::AID-PSSA439>3.0.CO;2-B).
- [158] V.P. Singh, H.O. Tekin, N.M. Badiger, T. Manici, E.E. Altunsoy, Effect of Heat Treatment on Radiation Shielding Properties of Concretes, *J. Radiat. Prot. Res.* 43 (2018) 20–28. <https://doi.org/10.14407/jrpr.2018.43.1.20>.
- [159] K.J. Singh, S. Kaur, R.S. Kaundal, Comparative study of gamma ray shielding and some properties of PbO-SiO₂-Al₂O₃ and Bi₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ glass systems, *Radiat. Phys. Chem.* 96 (2014) 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.09.015>.
- [160] M.I. Sayyed, Bismuth modified shielding properties of zinc boro-tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.153>.
- [161] VLOC Catalog - VLOC - PDF Catalogue | Technical Documentation | Brochure, (n.d.). <http://pdf.directindustry.com/pdf/vloc/vloc-catalog/37314-184831.html> (accessed May 19, 2015).
- [162] J. Li, X. Xiao, S. Gu, Y. Xu, Z. Zhou, H. Guo, Preparation and optical properties of TeO₂ – BaO – ZnO – ZnF₂ fluoro-tellurite glass for mid-infrared fiber Raman laser applications, *Opt. Mater. (Amst.)* 66 (2017) 567–572. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.03.006>.
- [163] C.E. Smith, R.K. Brow, The properties and structure of zinc magnesium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 390 (2014) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.02.010>.
- [164] H. Gangwar, V. Singh, B.S. Tewari, H. Gupta, L.P. Purohit, Study of zinc doped tellurite glasses using XRD, UV-Vis and FTIR, *Mater. Today Proc.* 17 (2019) 329–337. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.437>.
- [165] R.D. Shannon, R.X. Fischer, Empirical electronic polarizabilities in oxides, hydroxides, oxyfluorides, and oxychlorides, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 73 (2006) 1–28. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.235111>.
- [166] V. Dimitrov, T. Komatsu, An Interpretation of Optical Properties of Oxides and Oxide Glasses in Terms of the Electronic Ion Polarizability and Average Single Bond Strength,

- J. Univ. Chem. Technol. Metall. 45 (2010) 219–250.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.014>.
- [167] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, *Solid State Sci.* 55 (2016) 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014>.
- [168] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, E.C. Paz, T.A. Lodi, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Optical, spectroscopic, and thermo-optical properties of Nd₂O₃-doped CaBAI glasses, *Int. J. Appl. Glas. Sci.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1111/ijag.12345>.
- [169] J.E. Shelby, C.M. Shaw, M.S. Spess, Calcium fluoroaluminate glasses, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 1149. <https://doi.org/10.1063/1.343455>.
- [170] S. Yoo, U.-C. Paek, W.-T. Han, Development of a glass optical fiber containing ZnO – Al₂O₃ – SiO₂ glass-ceramics doped with Co²⁺ and its optical absorption characteristics, *J. Non. Cryst. Solids.* 315 (2003) 180–186. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01425-4](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01425-4).
- [171] M. Abdel-Baki, F.A. Abdel-Wahab, F. El-Diasty, One-photon band gap engineering of borate glass doped with ZnO for photonics applications, *J. Appl. Phys.* 111 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.3698623>.
- [172] K. Jha, M. Jayasimhadri, Spectroscopic investigation on thermally stable Dy³⁺ doped zinc phosphate glasses for white light emitting diodes, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.024>.
- [173] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing Eu³⁺ ions, *Phys. B Condens. Matter.* 416 (2013) 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.02.022>.
- [174] T.G.V.M. Rao, a. Rupesh Kumar, K. Neeraja, N. Veeraiah, M. Rami Reddy, Optical and structural investigation of Eu³⁺ ions in Nd³⁺ co-doped magnesium lead borosilicate glasses, *J. Alloys Compd.* 557 (2013) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.162>.
- [175] Y. Deng, S. Yi, J. Huang, J. Xian, W. Zhao, White light emission and energy transfer in Dy³⁺/Eu³⁺ co-doped BaLa₂WO₇ phosphors, *Mater. Res. Bull.* 57 (2014) 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.05.035>.
- [176] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 406 (2011) 1242–1247. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.01.006>.

- [177] M.H.M. Zaid, K.A. Matori, S.H. Abdul Aziz, A. Zakaria, M.S.M. Ghazali, Effect of ZnO on the physical properties and optical band gap of soda lime silicate glass, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 7550–7558. <https://doi.org/10.3390/ijms13067550>.
- [178] M. Altaf, M.A. Chaudhry, M.S. Bilal, and M.A. Ahmad, Variation of band gap with composition in Zinc Phosphate glasses., *J. Res.* 13 (2002) 93.
- [179] M.A.C. M. Altaf, M. Zahid, Study of optical band gap of Zinc-Borate glasses., *J. Res.* 14 (2003) 253–259.
- [180] V. Bhatia, D. Kumar, A. Kaur, D. Singh, A. Singh, S.P. Singh, Investigation of optical and physical properties of zinc sodium bismuth borate glass system, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 1033 (2021). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1033/1/012073>.
- [181] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 352 (2006) 3613–3617. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.091>.
- [182] S.L.S. Rao, G. Ramadevudu, A. Hameed, Optical properties of alkaline earth borate glasses, 4 (2012) 25–35.
- [183] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [184] C.R. Kesavulu, K.K. Kumar, N. Vijaya, K.S. Lim, C.K. Jayasankar, Thermal, vibrational and optical properties of Eu³⁺-doped lead fluorophosphate glasses for red laser applications., *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 903–911. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.021>.
- [185] L. He, D. Wang, M. Chen, R. Liu, Z. Su, C. Li, H. Lin, S. Li, Y. Zhou, L. Liu, F. Zeng, Luminescence properties of Tb³⁺/Eu³⁺ co-doped glass based on GSB system, *Opt. Mater. (Amst).* 122 (2021) 111754. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111754>.
- [186] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T.A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAI glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 54 (2016) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.015>.
- [187] X. Zheng, M. Yang, G. Wang, W. Zhou, J. Zhang, L. Yu, P. Wang, Z. Qiu, C. Li, S. Lian, Luminescence tuning of Tb/Eu Co-doped zinc aluminoborosilicate glasses for white LED applications, *Ceram. Int.* 46 (2020) 26608–26615. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.129>.
- [188] J. Wang, H. Song, X. Kong, H. Peng, B. Sun, B. Chen, J. Zhang, W. Xu, H. Xia, J. Wang,

- H. Song, X. Kong, H. Peng, B. Sun, Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses, 1482 (2012) 3–8. <https://doi.org/10.1063/1.1536726>.
- [189] M. Kumar, A.S. Rao, Influence of Tb³⁺ ions concentration and temperature on lithium bismuth alumino borosilicate glasses for green photonic device applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 120 (2021) 111439. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111439>.
- [190] N. Duhamel-Henry, J.L. Adam, B. Jacquier, C. Linarès, Photoluminescence of new fluorophosphate glasses containing a high concentration of terbium (III) ions, *Opt. Mater. (Amst)*. 5 (1996) 197–207. [https://doi.org/10.1016/0925-3467\(95\)00064-X](https://doi.org/10.1016/0925-3467(95)00064-X).
- [191] Z. Yuan, P. Lixin, T. Peng, Z. Zhiguo, Luminescence intensity ratio thermometry based on combined ground and excited states absorptions of Tb³⁺ doped CaWO₄, *Opt. Express*. 29 (2021) 22805. <https://doi.org/10.1364/OE.432415>.
- [192] J. Wang, H. Song, X. Kong, W. Xu, H. Xia, Temperature dependence of the fluorescence of Eu³⁺-ion doped in various silicate glasses, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 9466–9470. <https://doi.org/10.1063/1.1476962>.
- [193] S. Loos, F. Steudel, B. Ahrens, R. Lee Leonard, J.A. Johnson, S. Schweizer, Temperature-dependent luminescence of Tb³⁺ and Eu³⁺ single-doped glasses for LED applications, *Phys. Status Solidi C*. 12 (2015) 1359–1364. <https://doi.org/10.1002/pssc.201510104>.
- [194] S. Loos, F. Steudel, B. Ahrens, S. Schweizer, Temperature-dependent luminescence and energy transfer properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ doped barium borate glasses, *J. Lumin.* 181 (2017) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.066>.
- [195] Y. Chen, G. Chen, X. Liu, J. Xu, T. Yang, C. Yuan, C. Zhou, Down-conversion luminescence and optical thermometric performance of Tb³⁺/Eu³⁺ doped phosphate glass, *J. Non. Cryst. Solids*. 484 (2018) 111–117. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.027>.
- [196] K.K. Mahato, S.B. Rai, Laser spectroscopic studies of Tb³⁺-doped oxyfluoroborate glass, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 56 (2000) 2333–2340. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(00\)00283-3](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(00)00283-3).
- [197] L.I.P.I.N.G.C. Hen, X.I.N.Y.U.A.N.S. Un, H.A.I.G. Uo, Highly efficient Na₅Gd₉F₃₂ : Tb³⁺ glass ceramic as nanocomposite scintillator for X-ray imaging, 8 (2018) 127–130.
- [198] D. Wileńska, K. Szczodrowski, S. Mahlik, B. Kukliński, M. Grinberg, A.M. Kłonkowski, White emitting phosphors based on glasses of the type 10AlF₃-10TiO₂-39PbO-30H₃BO₃-10SiO₂-xEu₂O₃-(1-x)Tb₂O₃: An energy transfer study, *J. Lumin.* 166

- (2015) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.002>.
- [199] M.E.A. Ramos, J.A. Rivera, F.F. Domínguez, R.C.C. Torres, Multicolor green to orange - red emission of Tb^{3+} and $-Eu^{3+}$ - codoped tellurite glasses : Eu^{3+} concentration and $Tb^{3+} \rightarrow -Eu^{3+}$ energy transfer, *Appl. Phys. A.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-06347-6>.
- [200] W. Bao, X. Yu, T. Wang, H. Zhang, C. Su, Tb^{3+}/Eu^{3+} co-doped $Al_2O_3-B_2O_3-SrO$ glass ceramics: Preparation, structure and luminescence properties, *Opt. Mater. (Amst)*. 122 (2021) 111772. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111772>.
- [201] M. Moshinsky, *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, Wiley, 2021. <https://doi.org/10.1002/9781118801017>.
- [202] V. Naresh, S. Buddhudu, Energy transfer based enhanced red emission intensity from (Eu^{3+}, Tb^{3+}) :LFBCd optical glasses, *J. Lumin.* 137 (2013) 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.12.060>.
- [203] S. Loos, M. Mungra, B. Ahrens, R.L. Leonard, A. Evans, J.A. Johnson, F. Steudel, S. Schweizer, Concentration-dependent luminescence and energy transfer in Tb^{3+}/Eu^{3+} doped borate and fluorozirconate glasses, *J. Lumin.* 187 (2017) 298–303. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.030>.
- [204] M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 1978–1989. <https://doi.org/10.1063/1.1697063>.
- [205] S. Gopi, S.K. Jose, E. Sreeja, P. Manasa, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph, P.R. Biju, Tunable green to red emission via Tb sensitized energy transfer in Tb/Eu co-doped alkali fluoroborate glass, *J. Lumin.* 192 (2017) 1288–1294. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.009>.