



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO  
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 - São Luís – MA  
Centro de Ciências de Imperatriz – CCIM  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM

---



MARCOS AURÉLIO RODRIGUES SOUSA JÚNIOR

ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE VIDROS ZINCO  
BOROFOSFATO (ZBP) TRIDOPADOS COM  $Tm_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  E  $Sm_2O_3$

Imperatriz – MA, 2024

MARCOS AURÉLIO RODRIGUES SOUSA JÚNIOR

ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DE VIDROS ZINCO  
BOROFOSFATO (ZBP) TRIDOPADOS COM  $Tm_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  E  $Sm_2O_3$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

**Área de concentração:** Ciência dos materiais

**Orientador:** Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz – MA, 2024

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

Sousa Júnior, Marcos Aurélio Rodrigues.

Estudo das propriedades luminescentes de vidros zinco borofosfato ZBP tridopados com Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> e Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /  
Marcos Aurélio Rodrigues Sousa Júnior. - 2024.

93 p.

Orientador(a): Alysson Steimacher.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em  
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do  
Maranhão, Imperatriz, 2024.

1. Emissão de Luz Branca. 2. Codopagem. 3.  
Luminescência. 4. Vidro Zinco Borofosfato. I.  
Steimacher, Alysson. II. Título.



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - UFMA**  
**Centro de Ciências de Imperatriz - CCIM**

**Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM**



Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno Marcos Aurélio Rodrigues Sousa Júnior apresentada e aprovada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), em 18/12/2024.

**COMISSÃO JULGADORA:**

- Prof. Dr. Alysson Steimacher (PPGCM/UFMA)- Presidente e Orientador.
- Prof. Dr. Glauco Hebert Almeida de Melo (IFMA)- Avaliador externo.
- Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Franciana Pedrochi (PPGCM/UFMA)-Avaliadora interna.

OBS.: Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se na coordenação do programa da unidade.

*“N3o desistimos, n3o nos escondemos, n3o  
corremos. N3s suportamos e conquistamos.”*

**Kobe Bryant**

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela minha vida e por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da minha jornada.

Ao meu querido marido, João Vitor, por todo o amor, dedicação e apoio, estando sempre ao meu lado, tanto nos momentos desafiadores quanto nas alegrias da vida.

Aos meus pais, Maritônia e Marcos Aurélio, por todos os ensinamentos e valores que foram determinantes para a minha construção como cidadão.

À minha irmã, Juliana, por sempre acreditar no meu potencial e representar uma das minhas melhores alegrias.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) pelo excelente curso oferecido e por toda a vivência acadêmica.

Ao meu orientador, prof. Dr. Alysson Steimacher, expressei minha mais profunda gratidão pelos ensinamentos, paciência, incentivo e amizade ao longo desta jornada. Obrigado por acreditar no meu potencial e por me guiar com sabedoria, sendo essencial para o meu crescimento como pesquisador.

À professora Franciana Pedrochi agradeço imensamente por sua disponibilidade, amizade e valiosas contribuições ao longo deste trabalho. Sua visão e conhecimentos foram fundamentais para enriquecer esta pesquisa e me proporcionar novas perspectivas.

Aos amigos do PPGCM-UFMA, João Gomes, Ailda, Taís, Andrea, Ronilson, Nayane, Natacya, Josemária, Sandriel, Letícia, Marcelo, Francisco Wallis, Hellen entre outros, pelos momentos e aprendizados compartilhados.

Por fim, agradeço de forma especial ao Otávio pelas colaborações, pela prontidão, pela parceria e por todas as vezes em que esteve ao meu lado, estendendo a mão para me ajudar.

## RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo de vidros zinco borofosfato ( $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopados e triplamente dopados com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . As amostras foram sintetizadas com dopagem individual de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (0,25 %mol),  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (0,50 %mol) ou  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (0,35 %mol) e triplamente dopadas com estes elementos em diferentes concentrações de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (0,25, 0,5 e 0,75 % mol) pelo método de fusão e resfriamento em fornos de atmosfera a ar, e os dopantes foram incorporados substituindo a concentração do  $\text{P}_2\text{O}_5$ . As tridopagens foram realizadas para investigar as alterações nas propriedades ópticas, luminescentes e espectroscópicas do material e a possibilidade de transferência de energia entre os íons estudados. Os resultados de DRX comprovam a natureza amorfa dos vidros estudados. Os valores da densidade volumétrica mostraram um aumento à medida que se aumentou a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  para as amostras tridopadas. Os espectros de FTIR apresentaram aspectos semelhantes, revelando para todos os vidros estudados a presença de vibrações das unidades de  $\text{BO}_3$  e  $\text{BO}_4$  ligadas aos grupos boratos, além de vibrações relacionadas a grupos fosfatos e  $\text{ZnO}_4$ . Os resultados de índice de refração ( $n$ ) dos vidros tridopados apresentaram um aumento com a inserção dos dopantes na matriz vítrea. Os espectros de absorção óptica apresentam os picos característicos dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  e o aumento de intensidade das bandas de absorção em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Os espectros de excitação dos três íons mostraram que o comprimento de onda 357 nm é o mais adequado para a excitação das amostras tridopadas. Sob excitação em 357 nm, foi possível a produção de luz branca pela combinação das cores azul, verde e vermelho emitidas pelos íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente (combinação RGB). Com base no diagrama CIE, foi possível obter coordenadas na região do branco para todas as amostras tridopadas, com melhor resultado para o vidro tridopado com 0,5% em mol de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (ZBP – 0,5TTS). Os cálculos do índice de reprodução de cores (CRI) mostraram que a amostra ZBP – 0,5TTS atingiu um valor de 56, o maior entre as amostras tridopadas para este parâmetro, sendo comparável a alguns LEDs comerciais, que são de 22 e 38. A eficiência de transferência de energia ( $\eta$ ) confirmou o processo de transferência de energia entre  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , e  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ . Todos os valores de tempo de vida das amostras tridopadas diminuíram quando a concentração de túlio aumentou de 0,25-0,75 % mol. Os resultados sugerem que os vidros estudados apresentam potencial para aplicações em dispositivos emissores de luz branca (W-LEDs).

## ABSTRACT

This work presents the study of zinc borophosphate glasses doped and tri-doped with  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . The samples were prepared by the melt-quenching technique in air atmosphere furnaces. The samples were single-doped with  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (0.25 mol%),  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  (0.50 mol%) and  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (0.35 mol%), and tri-doped with different concentrations of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (0.25, 0.5 and 0.75 mol%). The changes in optical, luminescent, and spectroscopic properties by codoping and the possibility of energy transfer between the ions studied were investigated. The results of XRD confirmed the amorphous nature of the glasses studied. The values of the volumetric density show an increase with  $\text{Tm}^{3+}$  content for the tri-doped samples. The FTIR results showed that the vitreous network is formed by  $\text{BO}_3$  and  $\text{BO}_4$  structures, in addition to vibrations related to phosphate groups and  $\text{ZnO}_4$ . The refractive index ( $n$ ) results of the tri-doped glasses showed an increase with the insertion of dopants in the glass matrix. The absorption spectra present characteristic peaks of  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}$  and the increasing of  $\text{Tm}^{3+}$  bands intensity as a function of  $\text{Tm}^{3+}$  concentration. The excitation spectra of the three ions demonstrate that the wavelength of 357 nm is the most suitable for the excitation of the tri-doped samples. Under excitation at 357 nm, it was possible to produce white light by combining the blue, green and red colors emitted by the ions  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ , respectively (RGB combination). Based on the CIE diagram, it was possible to obtain coordinates in the white region for all tri-doped samples, with the best result for the ZBP – 0.5TTS glass. The color rendering index (CRI) calculations showed that the ZBP – 0.5TTS sample reached the highest value (56) among the triply doped samples for this parameter, which is comparable to commercial with LEDs, which are 22 and 38. The energy transfer efficiency ( $\eta$ ) confirmed the energy transfer process between  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ . The excited state lifetime values show a decrease with increasing  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  concentration for the concentrations of 0,25 to 0,75 mol% of  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . The results suggest that the studied glasses have potential applications in white light emitting diodes.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> A: representação bidimensional do arranjo de um cristal; B: representação bidimensional do arranjo de um vidro com a mesma composição. Adaptado de [26].	17
<b>Figura 2.</b> Esquema do processo de formação de materiais cristalinos e não cristalinos por análise do volume específico em função da temperatura. Adaptado de [36].	20
<b>Figura 3.</b> Esquema das quatro unidades tetraédricas possíveis presentes nos vidros fosfatos [44].	21
<b>Figura 4.</b> Desenho esquemático de uma rede de vidros P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> baseada em tetraedros PO <sub>4</sub> [41]	22
<b>Figura 5.</b> Estrutura do vidro borato conhecida como anel boroxol. Adaptado de [53].	23
<b>Figura 6.</b> Ilustração dos grupos estruturais dos vidros boratos com a inclusão de óxidos alcalinos. Adaptado de [55].	24
<b>Figura 7.</b> Diagrama de energia do íon Tm <sup>3+</sup> . Adaptado de [73].	27
<b>Figura 8.</b> Diagrama de energia do íon Tb <sup>3+</sup> . Adaptado de [76].	28
<b>Figura 9.</b> Espectros de absorção dos vidros LSCAS dopados com x% mol de Tb <sup>3+</sup> na região UV-Vis. Adaptado de [79].	29
<b>Figura 10.</b> Espectros de emissão dos vidros ABS-BGP:xTb <sup>3+</sup> sob excitação em 378 nm. Adaptado de [80].	30
<b>Figura 11.</b> Diagrama dos níveis de energia do Sm <sup>3+</sup> . Adaptado de [81].	31
<b>Figura 12.</b> Espectro de luminescência dos vidros LiBiAlBSi dopados com Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sob excitação em 400 nm. Adaptado de [86].	32
<b>Figura 13.</b> Desenho esquemático dos quatro processos de transferência de energia entre o íon doador (D) e o íon aceitador (A): (a) transferência radiativa ressonante, (b) transferência não radiativa ressonante, (c) transferência não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada [91].	33
<b>Figura 14.</b> Diagrama de níveis de energia para os íons Tm <sup>3+</sup> , Tb <sup>3+</sup> e Sm <sup>3+</sup> esquematizando o processo de transferência de energia entre eles [14].	34
<b>Figura 15.</b> Padrão de DRX para (a) materiais parcialmente cristalinos (b) materiais amorfos [94].	37
<b>Figura 16.</b> Representação do fenômeno de difração de Raios-X - Lei de Bragg [36].	37

<b>Figura 17.</b> Representação dos modos vibracionais do tipo Stretching (deformações axiais) e Bending (deformações angulares). Adaptado de [102].	40
<b>Figura 18.</b> Exemplo de curvas a partir do monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.	42
<b>Figura 19.</b> Diagrama de cromaticidade CIE 1931 [115].	45
<b>Figura 20.</b> Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra ZBP - 0,5TTS.	46
<b>Figura 21.</b> Fotografia de fatias das amostras sintetizadas após etapas de corte e polimento óptico.	47
<b>Figura 22.</b> Difratogramas dos vidros ZBP base e ZBP dopados e tridopados com $Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$ .	47
<b>Figura 23.</b> A) Densidade volumétrica dos vidros ZBP base e tridopados; B) Volume molar das amostras ZBP base e tridopadas.	48
<b>Figura 24.</b> Espectros de FTIR das amostras ZBP, ZBP dopadas e tridopadas. Os espectros foram divididos em regiões: (I) $420-800\text{ cm}^{-1}$ ; (II) $800-1400\text{ cm}^{-1}$ ; (III) $1400-2000\text{ cm}^{-1}$ .	50
<b>Figura 25.</b> Deconvolução do espectro de FTIR da amostra ZBP base por meio de funções gaussianas.	52
<b>Figura 26.</b> Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de $Tm_2O_3$ para as amostras ZBP e ZBP tridopadas.	53
<b>Figura 27.</b> Energias de fônons dos vidros ZBP e ZBP tridopados em função da concentração de $Tm_2O_3$ .	54
<b>Figura 28.</b> Termograma de DTA para a amostra ZBP, indicando os pontos de $T_g$ , $T_x$ e $T_p$ .	55
<b>Figura 29.</b> A) Índice de refração em função da concentração de $Tm_2O_3$ para os vidros ZBP base e tridopados; B) Polarizabilidade eletrônica das amostras ZBP base e tridopadas em função da concentração de $Tm_2O_3$ .	56
<b>Figura 30.</b> Espectro de absorção óptica do vidro ZBP (Base).	57
<b>Figura 31.</b> Espectros de absorção óptica dos vidros ZBP-Tm, ZBP-Tb e ZBP-Sm.	58
<b>Figura 32.</b> Coeficiente de absorção óptica dos vidros ZBP tridopados com os íons $Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$ .	59

<b>Figura 33.</b> Coeficiente de absorção em função da concentração de $Tm_2O_3$ . A variação do coeficiente de absorção está ilustrada para as bandas localizadas em 357 e 1212 nm, relacionadas as transições ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ e ${}^3H_6 \rightarrow {}^3H_5$ , respectivamente. ....	60
<b>Figura 34.</b> Espectros de excitação das amostras ZBP dopadas individualmente com 0,25% em mol de $Tm_2O_3$ (linha azul), 0,50% em mol de $Tb_4O_7$ (linha verde) e 0,35% em mol de $Sm_2O_3$ (linha laranja).....	61
<b>Figura 35.</b> Espectros de emissão dos vidros ZBP dopados individualmente com os íons $Sm^{3+}$ , $Tm^{3+}$ e $Tb^{3+}$ sob excitação em 357 nm. As fotos mostram que as amostras dopadas com $Sm^{3+}$ , $Tm^{3+}$ e $Tb^{3+}$ excitadas neste comprimento de onda apresentam a coloração da luz emitida no laranja, azul e verde, respectivamente.....	62
<b>Figura 36.</b> Espectros de emissão dos vidros ZBP tridopados com os íons $Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$ sob excitação em 357 nm. A foto destaca a coloração da luz emitida na região do branco para as amostras tridopadas com os íons $Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$ .....	63
<b>Figura 37.</b> As intensidades de emissão de $Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$ em 453, 543 e 597 nm, respectivamente, em função da concentração de $Tm_2O_3$ .....	64
<b>Figura 38.</b> Diagrama de nível de energia dos íons $Tm^{3+}$ , $Tb^{3+}$ e $Sm^{3+}$ . As rotas de transferência de energia entre eles são ilustradas pela seta vermelha. ....	65
<b>Figura 39.</b> Valores de rendimento quântico dos vidros ZBP triplamente dopados. ....	67
<b>Figura 40.</b> Diagrama CIE 1931 dos vidros ZBP dopados e tridopados com excitação em 357 nm. ....	67
<b>Figura 41.</b> Tempo de vida radiativo das amostras ZBP tridopadas. a) intensidade emissão de 454 nm correspondente aos ions $Tm^{3+}$ ; b) intensidade de emissão de 544 nm correspondente aos íons $Tb^{3+}$ ; c) intensidade de emissão de 600 correspondente aos íons $Sm^{3+}$ .....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Definições de vidros publicadas na literatura científica [27–32].....	18
<b>Tabela 2.</b> Elementos lantanídeos e as suas respectivas configurações eletrônicas em estado neutro e de oxidação. Adaptado de [61].....	25
<b>Tabela 3.</b> Composição em mol da amostra matriz, das dopagens e tridopagens. É mostrado também o grau de pureza dos reagentes em porcentagem (P).....	35
<b>Tabela 4.</b> Densidade volumétrica e volume molar dos vidros ZBP e ZBP dopadas e tridopadas.....	48
<b>Tabela 5.</b> Atribuições dos modos vibracionais dos vidros ZBP. ....	50
<b>Tabela 6.</b> Dados de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ) e estabilidade térmica dos vidros ( $T_x-T_g$ ).....	55
<b>Tabela 7.</b> Coordenadas do diagrama CIE 1931 para as amostras dopadas e tridopadas quando submetidas a excitação em 357 nm.....	68
<b>Tabela 8.</b> Índice de reprodução de cores (CRI) para as amostras tridopadas quando submetidas a excitação em 357 nm. ....	68
<b>Tabela 9.</b> Tempos de vida das emissões em 454, 544 e 600 nm ( $\tau$ ) para os vidros ZBP e valores de probabilidade de transição de energia ( $\omega$ ) para os vidros ZBP tridopados. ....	70

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- $\Delta T$  - Estabilidade térmica do material vítreo
- $Al_2O_3$  - Alumina
- $B_2O_3$  - Óxido de boro
- BOs - Oxigênios ligados
- CIE - Commission Internationale l'Eclairage
- CRI - Índice de reprodução de cores
- DRX - Difração de raios-X
- DTA - Análise Térmica Diferencial
- FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
- LABFARMA - Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos
- LEOF - Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica
- LDRX - Laboratório de Difração de Raios-X
- LEMAF - Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais
- n - Índice de refração
- $N_4$  - Fração de boros tetracoordenados
- NBOs - Oxigênios não ligados
- NR - Transição não radiativa
- $P_2O_5$  - Pentóxido de fósforo
- $Q^n$  - Nomenclatura utilizada para representar as estruturas nos vidros fosfatos
- QY - Rendimento quântico de emissão
- RGB - Combinação de cores vermelha, verde e azul
- $Sm_2O_3$  - Óxido de samário
- $Tb_4O_7$  - Óxido de térbio
- $T_f$  - Temperatura de fusão
- $T_g$  - Região de transição vítrea
- $Tm_2O_3$  - Óxido de túlio
- $T_p$  - Temperatura de pico de cristalização
- TR - Elementos terras-raras
- $T_x$  - Temperatura de início de cristalização
- UFMA - Unidade Federal do Maranhão
- $V_m$  - Volume molar
- W-LEDs - Diodos emissores de luz branca
- ZBP - Sistema vítreo zinco borofosfato
- ZnO - Óxido de zinco
- $\beta$  - Coeficiente de absorção óptica
- $\gamma$  - Polarizabilidade eletrônica
- $\eta$  - Eficiência de transferência de energia
- $\tau$  - Tempo de vida radiativo
- $\omega$  - Probabilidade de transição de energia

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>17</b>
<b>2.1 Vidros.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2 Composição do vidro .....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Vidro Zinco Borofosfato (ZBF) .....	21
<b>2.3 Terras-raras .....</b>	<b>24</b>
2.3.1 Túlio (Tm) .....	26
2.3.2 Térbio (Tb) .....	28
2.3.3 Samário (Sm).....	30
<b>2.4 Transferência de energia entre os íons .....</b>	<b>32</b>
<b>2.5 A tri-dopagem <math>Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}</math> .....</b>	<b>33</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
<b>3.1 Preparação das amostras .....</b>	<b>35</b>
<b>3.2 Técnicas de caracterização .....</b>	<b>36</b>
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	36
3.2.2 Densidade volumétrica e volume molar .....	38
3.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	39
3.2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	40
3.2.5 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica .....	41
3.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica .....	42
3.2.7 Espectroscopia de Excitação .....	43
3.2.8 Luminescência e Cromaticidade.....	44
3.2.9 Tempo de vida radiativo .....	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>47</b>
<b>4.1 Difração de Raios-X .....</b>	<b>47</b>
<b>4.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar .....</b>	<b>48</b>

<b>4.3</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</b>	<b>49</b>
<b>4.4</b>	<b>Análise térmica diferencial (DTA)</b>	<b>54</b>
<b>4.4</b>	<b>Índice de refração e polarizabilidade eletrônica</b>	<b>56</b>
<b>4.5</b>	<b>Coefficiente de absorção óptica</b>	<b>57</b>
<b>4.6</b>	<b>Espectroscopia de Excitação</b>	<b>60</b>
<b>4.7</b>	<b>Luminescência com excitação em 357 nm</b>	<b>62</b>
<b>4.8</b>	<b>Diagrama CIE 1931 e CRI</b>	<b>67</b>
<b>4.9</b>	<b>Tempo de vida radiativo</b>	<b>69</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>71</b>
<b>6.</b>	<b>PATENTES E ARTIGOS SUBMETIDOS</b>	<b>72</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>75</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um crescente interesse científico e tecnológico pelo desenvolvimento de vidros dopados com íons terras-raras, visando suprir a demanda por materiais luminescentes de alta qualidade e com propriedades controladas. Dentre a categoria de dispositivos voltados para a iluminação, os diodos emissores de luz branca (W-LEDs) apresentam-se como uma alternativa interessante para a substituição de lâmpadas incandescentes e fluorescentes devido a características como: maior vida útil, alto brilho, baixo consumo de energia, além de serem menos agressivos ao meio ambiente [1–3]. Essas características permitem que sejam produzidos dispositivos de iluminação ecologicamente viáveis, contornando o problema relacionado às altas demandas energéticas relacionados à produtividade humana, além de diminuir o uso de materiais com metais pesados e tóxicos em suas constituições.

A grande maioria dos W-LEDs comercialmente disponíveis são obtidos por encapsulamento de uma camada de fósforos de emissão amarela em uma resina epóxi, excitada por um *chip* de LED, que emite luz azul. No entanto, a temperatura de trabalho do LED pode causar uma deterioração da resina, reduzindo a qualidade e a intensidade da luz emitida. Portanto, a substituição destes fósforos comuns por vidros dopados com íons terras-raras se apresenta como uma excelente alternativa para os W-LEDs devido a alta transparência, elevada estabilidade térmica e procedimento de fabricação simples [4–7].

Os elementos terras-raras, pertencentes ao grupo dos lantanídeos da tabela periódica, podem comumente ser empregados em bases vítreas, agindo como os responsáveis pelas propriedades luminescentes devido às suas transições eletrônicas  $4f-4f$  e  $4f-4d$  [8,9]. Vidros dopados ou codopados com estes elementos, como por exemplo os íons  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ , são candidatos adequados para a produção de lasers e W-LEDs [10–12].

A combinação dos íons  $Tm^{3+}$ , com emissão no azul,  $Tb^{3+}$ , com emissão no verde, e  $Sm^{3+}$ , com emissão no vermelho, garante, não apenas uma combinação de cores (RGB, vermelho, verde e azul) que pode levar à luz branca, como também um bom índice de reprodução de cores, o CRI, que mede quanto uma fonte de luz reproduz fielmente as cores de um objeto [13–15].

As propriedades dos íons terras-raras em vidros dopados são influenciadas significativamente pela matriz utilizada. Os vidros borofosfatos pertencem a uma família

de vidros a base de  $B_2O_3$  e  $P_2O_5$ . Sua associação com modificadores tem revelado resultados promissores para aplicações em fotônica por possuírem qualidades especiais, como boa qualidade óptica, alta compatibilidade com elementos terras-raras, elevada estabilidade térmica e alta transparência na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) [16–18]. O ZnO, adicionado aos vidros borofosfatos desempenha um papel de modificador de rede e confere ao vidro maior resistência mecânica, melhora a higroscopicidade, aumenta a região de formação do vidro, além de reduzir a energia de fônons desses materiais [19–21].

Diante do exposto, o objetivo de pesquisa deste trabalho é a preparação e investigação de uma série de vidros zinco borofosfato, dopados e triplamente dopados com íons terras-raras  $Tb^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ . O estudo busca avaliar a emissão destes materiais e entender os mecanismos de transferência de energia entre os íons na matriz vítrea escolhida, visando sua possível aplicação em dispositivos emissores de luz branca.

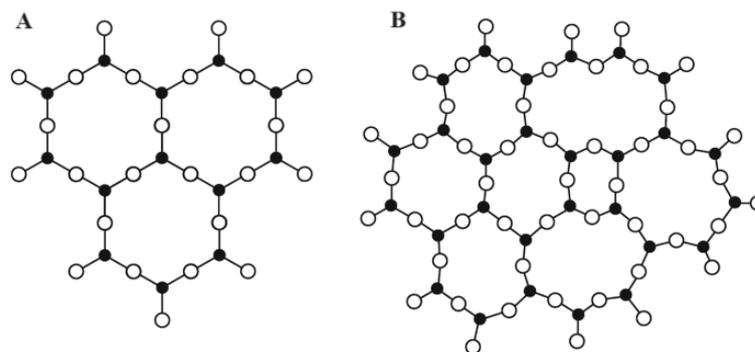
## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Vidros

O vidro é um material versátil que está presente desde utensílios domésticos a dispositivos de alta tecnologia. Esse material tem recebido enfoque no meio científico e tecnológico devido às suas diversas aplicabilidades. Uma aplicação significativa envolve o uso desses vidros na fabricação de instrumentos fotônicos, possibilitando a criação de dispositivos com propriedades distintas, influenciadas pelos componentes químicos presentes na rede vítrea [22–25].

A variedade de usos dos vidros está ligada à sua estrutura e à incorporação de diferentes elementos dopantes em suas composições. Conhecer um pouco sobre o processo de formação e a disposição dos átomos na estrutura dos materiais vítreos são aspectos fundamentais para pesquisas e análises desses materiais. Estes conhecimentos foram sendo aprimorados com o tempo e em 1932, por exemplo, um trabalho publicado por W. H. Zachariasen propôs que os vidros possuem um arranjo atômico caracterizado por uma rede tridimensional estendida, com ausência de simetria e periodicidade; esta característica seria determinante para diferenciar um vidro de um cristal.

Na Figura 1 são mostradas duas representações: A) uma ilustra um arranjo cristalino, caracterizado pela simetria e periodicidade, típico de um cristal; enquanto a outra (B) representa um material amorfo (vidro) com a mesma composição, destacando a falta de periodicidade e simetria [26].



**Figura 1.** A: representação bidimensional do arranjo de um cristal; B: representação bidimensional do arranjo de um vidro com a mesma composição. Adaptado de [26].

Com base nas contribuições de vários outros pesquisadores, a definição do vidro tem evoluído ao longo do tempo, porém ainda não há um consenso universalmente aceito sobre ela. A definição mais aceita pela comunidade científica é que são sólidos amorfos que não possuem uma ordem estrutural de longo alcance, exibem uma região de transição vítrea ( $T_g$ ) e podem ser formados a partir de componentes orgânicos, inorgânicos ou metálicos [27]. Na Tabela 1, são mostradas algumas das definições mais recentes que contribuíram para chegar à mais aceita.

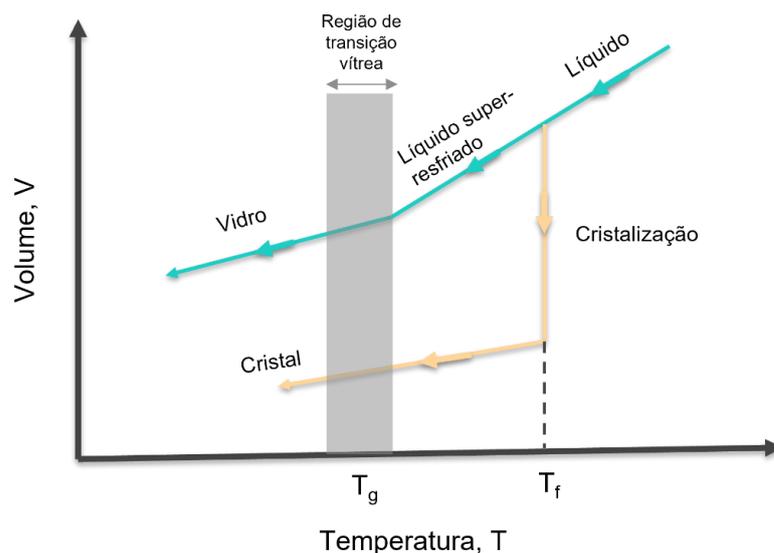
**Tabela 1.** Definições de vidros publicadas na literatura científica [27–32].

<b>Autor e ano</b>	<b>Conceito</b>
<b>Elliott (1990)</b>	“Vidros são materiais amorfos que não possuem ordem translacional a longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea.”
<b>Zarzycki (1992)</b>	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea.”
<b>Doremus (1994)</b>	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem a longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em uma escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção entre as palavras vítreo e amorfo.”
<b>Varshneya (1994)</b>	“Vidro é um sólido que tem a estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica, evidenciada pela técnica de difração de raios-X.”
<b>Shelby (1997)</b>	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”

<b>Zanotto (2017)</b>	<p>“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exhibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.”</p>
-----------------------	---

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas na produção de vidros, porém, o método de produção mais empregado é chamado de fusão e resfriamento [33]. Em resumo, este método consiste na mistura dos reagentes na forma de pós. Em seguida, a mistura é fundida em um forno de atmosfera a ar e o material fundido é vertido em moldes, com formatos variados, previamente aquecidos e geralmente em temperaturas abaixo da região de  $T_g$ . Na grande maioria dos casos, é necessário realizar o tratamento térmico para remover as tensões internas ocasionadas pelo choque térmico na etapa de conformação [34,35].

A  $T_g$  corresponde a uma faixa de temperatura que indica o início da região de transformação do material vítreo durante o seu aquecimento. Quando um determinado material é aquecido acima da temperatura de fusão ( $T_f$ ), sendo assim, encontra-se no estado líquido, ao ser resfriado, ele pode se organizar em uma forma cristalina ou amorfa (vítrea). Para se tornar um cristal, o material fundido passa por um resfriamento lento, permitindo que os átomos se arranjam na estrutura. Diferentemente dos cristais, para formar um vidro ocorre um resfriamento rápido, em que o material vai se tornando mais viscoso, até atingir a  $T_g$  e se tornar sólido [27]. Desse modo, para criar vidros é necessário resfriá-los a uma taxa de resfriamento alta o suficiente para evitar que as moléculas se organizem em uma estrutura ordenada. Após o choque térmico, o material vítreo se solidifica com propriedades semelhantes a um líquido super-resfriado. Na Figura 2 está apresentado o gráfico de volume específico em função da temperatura que mostra a diferença no processo de obtenção de um material vítreo e de um material cristalino.



**Figura 2.** Esquema do processo de formação de materiais cristalinos e não cristalinos por análise do volume específico em função da temperatura. Adaptado de [36].

## 2.2 Composição do vidro

A fabricação de vidros envolve a mistura de diferentes componentes, que podem ser divididos em formadores de rede, modificadores de rede, agentes intermediários e finalizadores. Os formadores são essenciais para criar a estrutura tridimensional inicial dos vidros e são identificados na nomenclatura desses materiais. Por exemplo, vidros silicatos contêm sílica ( $\text{SiO}_2$ ) como formador, vidros boratos têm  $\text{B}_2\text{O}_3$  como componente principal e vidros fosfatos são baseados em  $\text{P}_2\text{O}_5$  como formador [37,38].

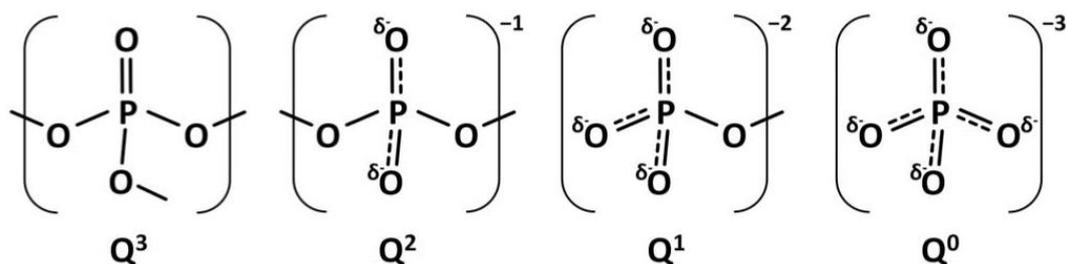
Os modificadores de rede são responsáveis por mudar as propriedades dos vidros, alterando ou ajustando suas propriedades pela adição de óxidos alcalinos, alcalino-terrosos ou metais de transição. Suas principais funções incluem reduzir/aumentar a temperatura de fusão, estabilizar a fase amorfa do material para evitar a cristalização rápida e restaurar a neutralidade eletrostática ao romper as ligações de oxigênio com os cátions do formador de rede [39]. É importante notar que um mesmo componente pode ser classificado em categorias diferentes, dependendo da sua aplicabilidade. Por exemplo, a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é considerada um agente intermediário, pois é capaz de formar ligações na rede, como ocorre nos vidros alumino-silicatos. No entanto, ela atua como um modificador em muitos vidros silicatos, boratos ou fosfatos, apresentando finalidades diferentes em cada caso [27].

Por último, os agentes finalizantes são adicionados aos vidros para ajudar na eliminação de bolhas do fundido, vale comentar que geralmente estão presentes em quantidades muito pequenas [27,40].

### 2.2.1 Vidro Zinco Borofosfato (ZBF)

O fósforo é um elemento químico que possui a configuração eletrônica  $[\text{Ne}]3s^23p^3$  e é comumente encontrado nos estados de oxidação III e V. Quando combinado com o oxigênio, pode formar seis estruturas de óxido diferentes, sendo o  $\text{P}_2\text{O}_5$  (conhecido como pentóxido de fósforo), a mais relevante delas [41].

O pentóxido de fósforo é o componente formador do vidro fosfato. Sistemas a base de fósforo são formados por unidades tetraédricas, sendo que estas são diferenciadas de acordo com o número de átomos de oxigênios ligados (conhecidos como BOs) ou oxigênios não ligados (NBOs). Desse modo, as unidades de fosfatos são classificadas em termos de  $Q^n$ , em que “n” corresponde ao número de átomos de oxigênios ligados ao átomo central de fósforo e a uma outra unidade estrutural (tetraedro) [42,43]. A Figura 3 apresenta diferentes estruturas tetraédricas de fosfatos.



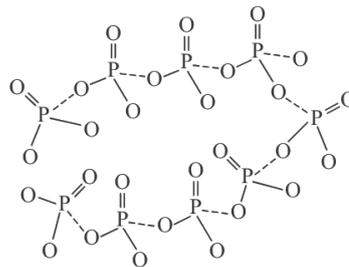
**Figura 3.** Esquema das quatro unidades tetraédricas possíveis presentes nos vidros fosfatos [44].

A formação estrutural dos vidros formulada por Zachariasen [26] descreve como a rede vítrea se forma e como as unidades básicas podem influenciar no grau de polimerização da rede. Ele destaca as regras para a formação dos vidros, sendo que algumas das condições necessárias para a formação os vidros são:

- Um oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois átomos centrais;
- O número de átomos de oxigênio ao redor de um átomo central deve ser pequeno;

- Poliedros de oxigênio compartilham vértices, não arestas nem faces; pelo menos três vértices em cada poliedro de oxigênio devem ser compartilhados.

Dessa forma, os vidros formados a partir do  $P_2O_5$  podem ter diferentes graus de polimerização dependendo das unidades básicas presentes na estrutura. A presença de unidades estruturais com maior quantidade de BOs favorece a maior polimerização da rede, deste modo, o grau de polimerização é maior para a ordem de  $Q^3 > Q^2 > Q^1 > Q^0$ . A Figura 4 mostra um arranjo tridimensional de tetraedros  $PO_4$  conectados formando a estrutura de vidros fosfatos [45–47].

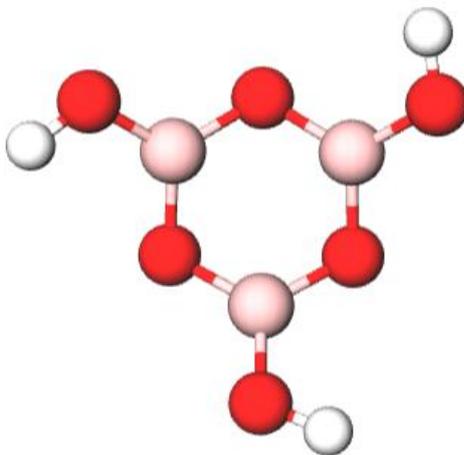


**Figura 4.** Desenho esquemático de uma rede de vidros  $P_2O_5$  baseada em tetraedros  $PO_4$  [41].

Os vidros fosfatos podem ser utilizados para uma grande variedade de aplicações ópticas, isso porque são materiais que possuem propriedades importantes como: baixa temperatura de fusão (em comparação aos vidros à base de sílica), facilidade em hospedar diferentes tipos de íons terras-raras, alto índice de refração e alta transparência à luz ultravioleta. [16,48,49].

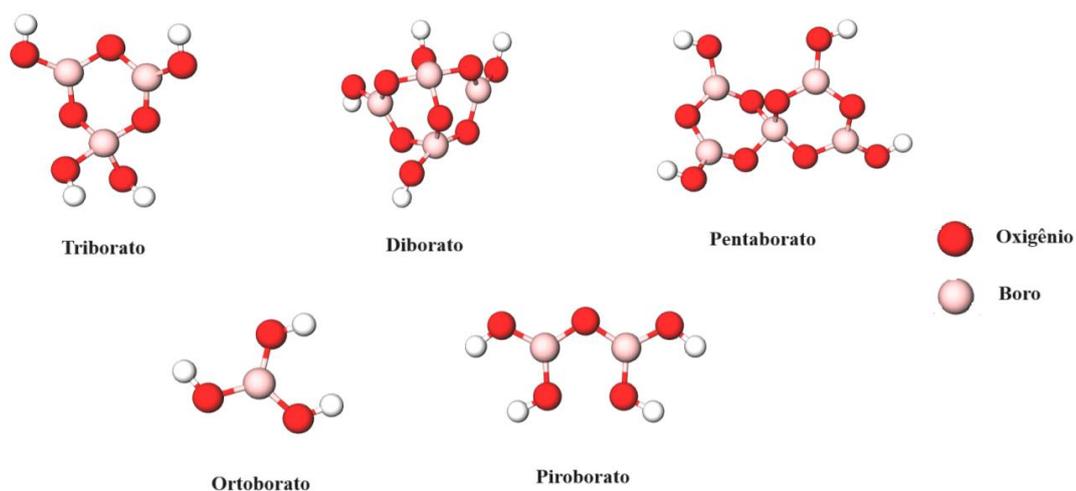
Apesar de possuir excelentes propriedades, os vidros fosfatos apresentam desvantagens que podem limitar as suas aplicações, como por exemplo, a sua natureza higroscópica e a baixa durabilidade química [50]. Isso ocorre porque as ligações entre fósforo e oxigênio (P-O-P) da matriz são afetadas por ambientes aquosos, pois a água pode quebrar essas ligações, formando ligações do tipo P-OH. Isso torna o material altamente instável e suscetível à degradação quando exposto a ambientes úmidos [51,52]. No entanto, este problema pode ser contornado com a adição de modificadores à composição dos vidros fosfatos. É interessante, em muitas situações, combinar componentes formadores, por exemplo, utilizar o óxido de boro ( $B_2O_3$ ) com o  $P_2O_5$  pode favorecer propriedades, pois estes agem modificando as cadeias poliméricas das unidades de fosfato, ou seja, as ligações P-O-P são substituídas pela formação de ligações do tipo P-O-B, devido à interação com os grupos boratos [17].

Os vidros boratos puros, que têm o  $B_2O_3$  como formador de rede, possuem uma estrutura constituída por átomos de boro que estão rodeados por três átomos de oxigênio, formando o anel de boroxol, conforme mostra a Figura 5 [53].



**Figura 5.** Estrutura do vidro borato conhecida como anel boroxol. Adaptado de [53].

A inserção de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos na composição dos vidros boratos provoca mudanças estruturais, desse modo, o átomo de boro poderá sofrer mudanças em sua coordenação, podendo ser encontrado com número de coordenação igual a 3 (estruturas  $BO_3$ ) e 4 (estruturas  $BO_4$ ). A conversão das estruturas  $BO_3$  trigonal planar para estruturas  $BO_4$  tetraédricas, na presença desses óxidos, é feita com todos os oxigênios ligados e promove modificações nas propriedades do vidro, como por exemplo, aumento na  $T_g$ , aumento na conectividade da rede e redução do coeficiente de expansão térmica [54]. A seguir estão apresentadas as estruturas estáveis para os vidros boratos formadas com a inclusão de óxidos alcalinos, além do anel de boroxol (Figura 6).



**Figura 6.** Ilustração dos grupos estruturais dos vidros boratos com a inclusão de óxidos alcalinos. Adaptado de [55].

Os vidros boratos possuem características importantes que os tornam possíveis candidatos para aplicações em dispositivos de alta tecnologia. Essas características incluem alta transparência, um baixo ponto de fusão em comparação aos vidros silicatos, baixa temperatura de  $T_g$ , elevada estabilidade térmica e alta compatibilidade com elementos terras-raras. Entretanto, os vidros boratos puros são pouco produzidos devido ao seu alto caráter higroscópico e baixa durabilidade química. Dessa forma, a combinação entre os boratos e os fosfatos pode melhorar as propriedades de durabilidade do material vítreo final [40].

Além do  $P_2O_5$  e  $B_2O_3$ , os vidros sintetizados neste estudo contêm uma concentração significativa de óxido de zinco (ZnO). Nos vidros, o ZnO pode desempenhar o papel de modificador de rede, contribuindo para uma melhoria na durabilidade dos vidros borofosfatos e redução da temperatura de  $T_g$  [21,40]. Vale destacar que o ZnO é uma opção de baixo custo e ecologicamente adequado devido à sua natureza não tóxica, o que abre espaço para sua investigação em sistemas vítreos bioativos [56,57]. Além destes, a alumina ( $Al_2O_3$ ), utilizada na matriz vítreo estudada, é conhecida por melhorar a durabilidade química em ambientes que possuem alto teor de água e reduzir o coeficiente de expansão térmica [58,59].

### 2.3 Terras-raras

Os terras-raras (TR) são compostos por quinze elementos da família dos lantanídeos na tabela periódica, cujos números atômicos variam de 57 a 71, além de dois membros do grupo IIIB: o escândio ( $Z = 21$ ) e ítrio ( $Z = 39$ ). Eles recebem esse nome, terras-raras, porque a maioria deles é encontrada na forma de minerais e são notoriamente difíceis de separar dos demais constituintes do minério [60]. Na Tabela 2 estão listados os lantanídeos, juntamente com suas configurações eletrônicas tanto para o átomo neutro quanto para o estado de oxidação na forma trivalente, que é a forma mais comum para esses elementos (podendo apresentar também valências de  $2+$  e  $4+$ ).

**Tabela 2.** Elementos lantanídeos e as suas respectivas configurações eletrônicas em estado neutro e de oxidação. Adaptado de [61].

<b>Elemento (símbolo)</b>	<b>Número Atômico (Z)</b>	<b>Configuração eletrônica neutra</b>	<b>Configuração eletrônica na forma trivalente (TR<sup>3+</sup>)</b>
<b>Lantânio (La)</b>	57	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>0</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>0</sup>
<b>Cério (Ce)</b>	58	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
<b>Praseodímio (Pr)</b>	59	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>3</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
<b>Neodímio (Nd)</b>	60	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>4</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
<b>Promécio (Pm)</b>	61	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>5</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
<b>Samário (Sm)</b>	62	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>6</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
<b>Európio (Eu)</b>	63	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
<b>Gadolínio (Gd)</b>	64	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
<b>Térbio (Tb)</b>	65	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>9</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
<b>Disprósio (Dy)</b>	66	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>10</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
<b>Hólmio (Ho)</b>	67	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>11</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
<b>Érbio (Er)</b>	68	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>12</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
<b>Túlio (Tm)</b>	69	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>13</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
<b>Itérbio (Yb)</b>	70	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
<b>Lutécio (Lu)</b>	71	[Xe] 6s <sup>2</sup> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>

Os elementos terras-raras tendem a ser mais estáveis no estado de valência  $3+$ . A formação desses íons geralmente envolve a remoção de elétrons dos orbitais  $6s$  e  $5p$ , resultando em uma distribuição eletrônica semelhante à do xenônio (Xe), com a única diferença sendo a quantidade de elétrons no orbital  $4f$  [62,63].

Entre os 17 elementos terras-raras, apenas 4 não exibem propriedades luminescentes, ou seja, são opticamente inativos: escândio, ítrio, lantânio e lutécio. Os elementos escândio e ítrio têm camadas incompletas (3d e 4d, respectivamente), permitindo a participação em ligações químicas. O lantânio não tem elétrons na camada 4f, enquanto o lutécio tem sua subcamada completamente preenchida. Por outro lado, os restantes têm níveis 4f incompletos, possibilitando que elétrons nessa camada sejam promovidos para esses níveis pela absorção de radiação eletromagnética [64].

A presença da camada 4f incompleta nos íons terras-raras resulta em um grande número de níveis de energia, podendo assim ser responsáveis pela geração de bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta. As propriedades de fotoluminescência dos íons lantanídeos trivalentes ( $\text{TR}^{3+}$ ) são investigadas principalmente devido às transições *f-f* nos orbitais 4f, que são blindados do ambiente por camadas mais externas de  $5s^2$  e  $5p^6$ . Estas transições dos íons  $\text{TR}^{3+}$  são frequentemente caracterizadas por emissões de bandas estreitas e longos tempos de vida de luminescência [65].

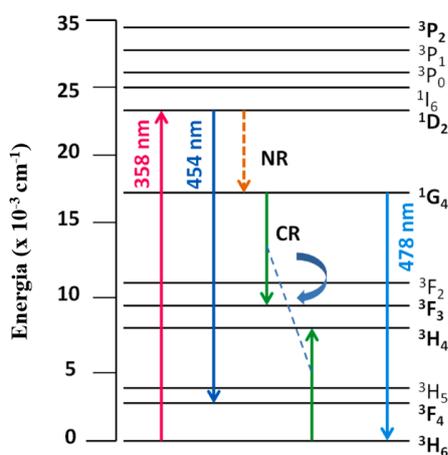
Nas últimas décadas, a dopagem de vidros com terras-raras tem sido amplamente utilizada na área da fotoluminescência, especialmente em fibras ópticas, amplificadores, diodos emissores de luz (LEDs), lasers e guias de onda [66–68]. No presente trabalho, foram preparados vidros zinco borofosfato, dopados e triplamente dopados com os íons terras-raras túlio ( $\text{Tm}^{3+}$ ), térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ) e samário ( $\text{Sm}^{3+}$ ). A seguir estão descritas as características destes íons lantanídeos.

### 2.3.1 Túlio (Tm)

O óxido de túlio ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) foi descoberto em 1879 pelo químico sueco Per Theodor Cleve, que conseguiu extraí-lo por meio da remoção de impurezas presentes em outros óxidos de terras-raras, tais como o óxido de érbio ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ). O óxido de túlio tem uma massa molecular de 385,86 g/mol, com ponto de fusão em torno de 2341°C. O túlio, com número atômico 69, é um dos elementos menos abundantes dentro do grupo dos terras-raras. Em relação ao estado de oxidação, ele pode se apresentar na forma 2+ e 3+ em seus compostos [69,70].

O íon túlio na forma trivalente ( $\text{Tm}^{3+}$ ) possui uma configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 4f^{12}$  e contém propriedades luminescentes bem interessantes devido à sua emissão na região do azul, possibilitando a participação em codopagens em sistemas vítreos e cristalinos [71]. Este íon possui níveis de emissão no espectro visível correspondentes às

transições eletrônicas  $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$  e  $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ , além de algumas transições no infravermelho. A maioria dos íons  $Tm^{3+}$  decaem do nível excitado  $^1D_2$  para o nível  $^3F_4$ , por meio de transição radiativa, com uma forte emissão azul em torno de 455 nm. Enquanto os outros íons de  $Tm^{3+}$  decaem para o estado fundamental  $^3H_6$ , com uma transição de baixa intensidade, também de cor azul, em 480 nm. Isso torna os materiais dopados com  $Tm^{3+}$  promissores para aplicações em diodos emissores de luz branca (wLEDs), lasers, LEDs e sensores ópticos [72]. As duas principais transições do íon  $Tm^{3+}$  para emissão no azul estão apresentadas no diagrama de energia destacado na Figura 7.



**Figura 7.** Diagrama de energia do íon  $Tm^{3+}$ . Adaptado de [73].

No estudo conduzido por Monisha et al. [73], destaca-se que os elétrons excitados demonstram uma preferência de transitar do estado  $^1D_2$  para o nível  $^1G_4$  por meio de uma transição não radiativa (NR), conforme ilustrado na Figura 7. Quando há altas concentrações de  $Tm^{3+}$ , observa-se a ocorrência de processos não-radiativos de transferência de energia, como a relaxação cruzada. Isso se deve ao fato de que os íons  $Tm^{3+}$  passam a ter uma menor distância interiônica, resultando em um estado metaestável de energia ( $^3F_3$ ), que atua como doador. Simultaneamente, os elétrons desses íons no estado fundamental  $^3H_6$  transitam para um estado de excitação metaestável ( $^3H_4$ ), atuando como aceitadores. Neste contexto, a transferência de energia ocorre de  $^3F_3$  para  $^3H_4$  por meio do mecanismo de relaxação cruzada, conforme documentado em diversos estudos envolvendo dopagens de vidros com  $Tm^{3+}$  [9,74].

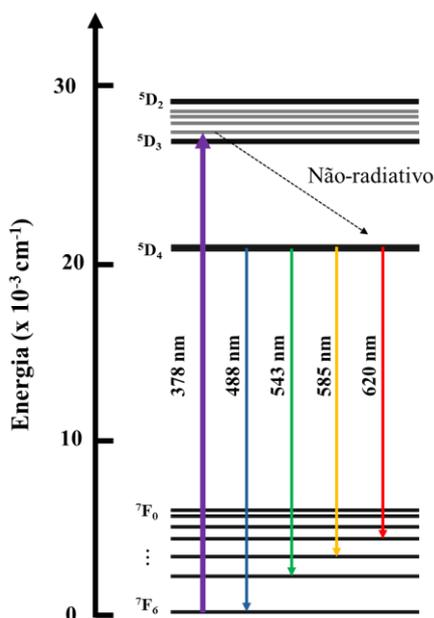
O túlio desempenha um papel proeminente entre os dopantes de terras-raras com suas fortes linhas de absorção em 785 nm e 685 nm, que são adequadas para bombeamento por diodos laser padrão, e tem sido frequentemente a escolha preferida

como íon ativo para ação do laser no infravermelho e conversão ascendente para azul [75].

### 2.3.2 Térbio (Tb)

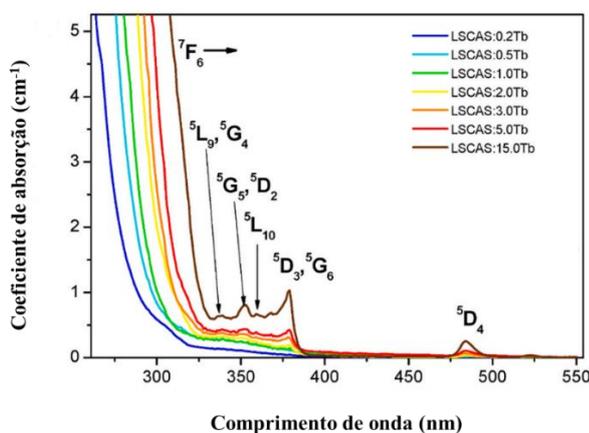
O óxido de térbio ( $Tb_4O_7$ ) foi descoberto pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander em 1843, que o detectou como uma impureza no mineral “yttria” óxido de ítrio,  $Y_2O_3$ . O  $Tb_4O_7$  se funde a uma temperatura de aproximadamente  $2340^\circ C$ , com uma massa molecular de  $747,67$  g/mol. O térbio (Tb), com número atômico 65, possui a configuração eletrônica  $[Xe] 4f^9 6s^2$ . Ele pode apresentar estados de oxidação +3 e +4, sendo o estado de oxidação +3 o mais estável [69].

A fluorescência do íon  $Tb^{3+}$  é caracterizada por quatro linhas principais de emissão na região do visível: 488 nm (azul), 543 nm (verde), 585 nm (alaranjado) e 620 nm (vermelho). Em vidros óxidos, a emissão mais intensa geralmente é de luz verde, que corresponde à transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  [76]. Por essa razão, os vidros dopados com íons  $Tb^{3+}$  vêm sendo utilizados em diversas aplicações, como fósforos emissores de luz verde, lasers, displays, cintiladores, fibras ópticas e W-LEDs [6,77,78]. O diagrama de energia dos íons  $Tb^{3+}$  é apresentado a seguir, na Figura 8.



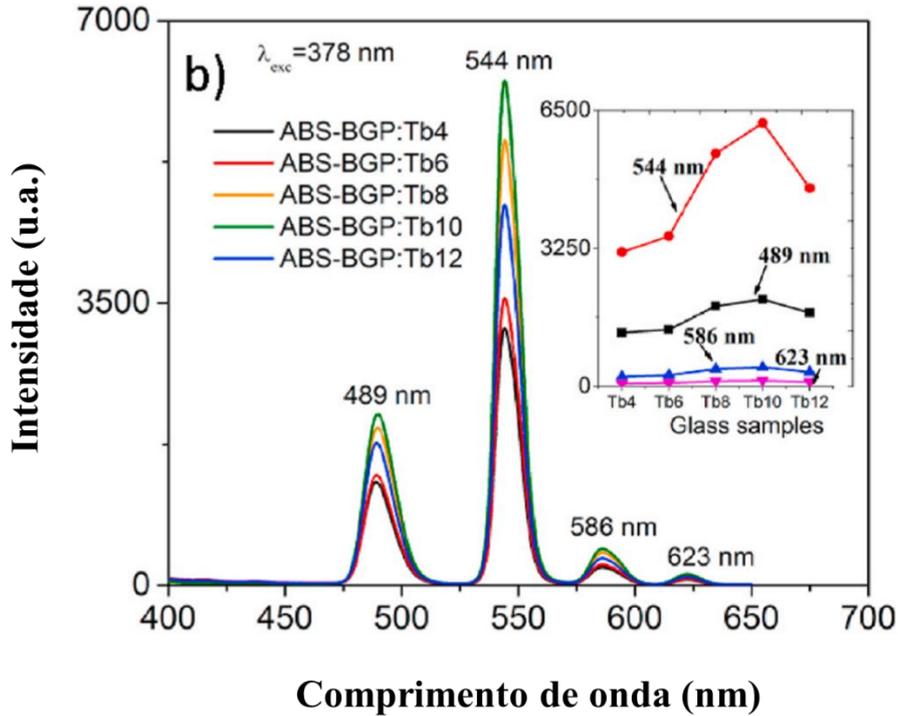
**Figura 8.** Diagrama de energia do íon  $Tb^{3+}$ . Adaptado de [76].

Diversos trabalhos têm se proposto a investigar as propriedades ópticas do íon  $Tb^{3+}$ . Dos Santos e colaboradores [79] estudaram a dopagem do vidro aluminossilicato de cálcio com diferentes concentrações em peso de  $Tb^{3+}$ . A Figura 9 mostra as principais bandas de absorção do íon, na região do UV e visível, para todas as concentrações de  $Tb^{3+}$ . Os seis picos centrados em 483, 378, 369, 352, 336 e 317 nm são atribuídos a transições do estado fundamental ( $^7F_6$ ) para os níveis excitados  $^5D_4$ , ( $^5D_3$ ,  $^5G_6$ ),  $^5L_{10}$ , ( $^5G_5$ ,  $^5D_2$ ), ( $^5G_4$ ,  $^5L_9$ ) e ( $^5G_2$ ,  $^5L_6$ ), respectivamente. A partir dos dados, observa-se que há um aumento da intensidade de absorção com o aumento da concentração do  $Tb^{3+}$ .



**Figura 9.** Espectros de absorção dos vidros LSCAS dopados com x% mol de  $Tb^{3+}$  na região UV-Vis. Adaptado de [79].

Na Figura 10 é possível observar os espectros de emissão dos vidros estudados por Guanpeng Yao e colaboradores no trabalho intitulado “The luminescence performance of  $Tb^{3+}$  doped ABS-BGP glasses excited by different type of energy sources”, no qual foi elaborada uma série de amostras com diferentes concentrações de íon térbio. Monitorando a excitação em 378 nm, observou-se a existência de quatro bandas de emissão do íon  $Tb^{3+}$ . Quando a concentração do íon  $Tb^{3+}$  aumenta de 0% a 10% em peso, a intensidade da luminescência aumenta gradativamente. No entanto, para concentrações maiores que 10% em mol houve uma diminuição na intensidade das bandas de emissão, revelando que, em elevadas concentrações, os íons  $Tb^{3+}$  transferem energia entre si. Esse comportamento foi associado a um “*quenching* de concentração” atribuído a uma interação multipolo-multipolo não radiativa e o processo de relaxação cruzada [80].



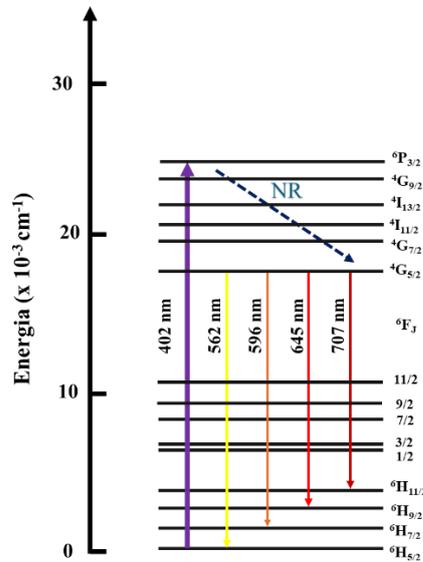
**Figura 10.** Espectros de emissão dos vidros ABS-BGP: $x\text{Tb}^{3+}$  sob excitação em 378 nm.

Adaptado de [80].

### 2.3.3 Samário (Sm)

O samário foi descoberto em 1853 por Jean Charles Galissard de Marignac, mas só foi extraído em 1879 pelo químico francês Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran a partir do minério de samaria. Este elemento possui número atômico 62, tem configuração eletrônica  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$ . O samário, na forma de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , possui uma massa molecular de 348,70 g/mol e ponto de fusão de 2335° C, aproximadamente. Ele pode existir nos estados de oxidação +2 e +3, sendo o estado trivalente (+3) o mais estável [69].

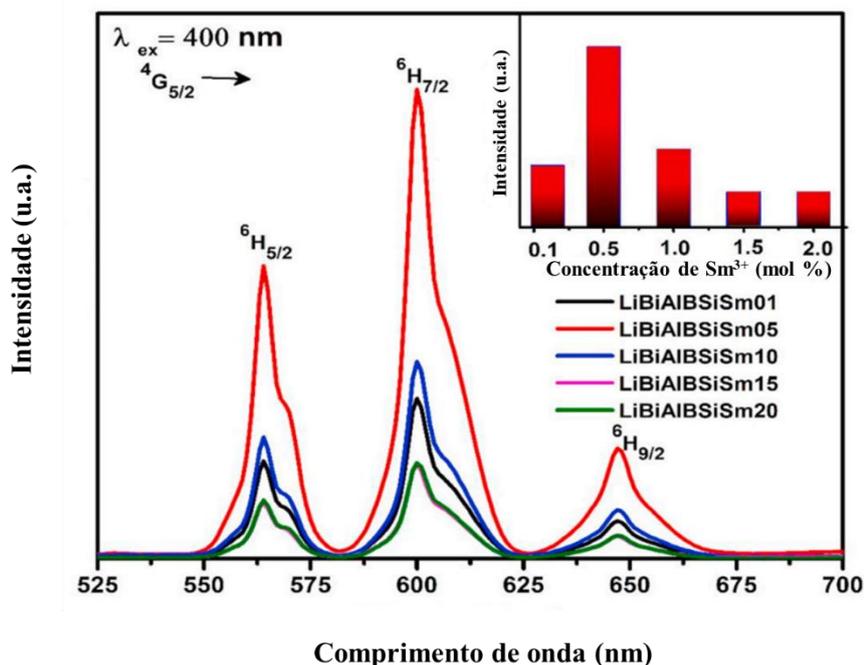
O íon  $\text{Sm}^{3+}$  se caracteriza por transições do tipo  $f-f$ . Este íon apresenta vários níveis de absorção correspondentes às transições na região do infravermelho e na região do visível e do ultravioleta, no entanto, a absorção mais intensa ocorre em torno de 400 nm. As emissões deste íon se devem às transições do nível de energia  $^4\text{G}_{5/2}$  para os níveis  $^6\text{H}_{5/2}$  (564 nm),  $^6\text{H}_{7/2}$  (600 nm),  $^6\text{H}_{9/2}$  (646 nm) e  $^6\text{H}_{11/2}$  (707 nm). Dentre estas, a transição  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  é a mais intensa com emissão em torno de 600 nm [81,82]. A Figura 11 reporta um diagrama de energia relacionado aos íons  $\text{Sm}^{3+}$ .



**Figura 11.** Diagrama dos níveis de energia do  $\text{Sm}^{3+}$ . Adaptado de [81].

O íon  $\text{Sm}^{3+}$  é considerado um dos mais eficientes íons emissores, devido à sua intensa fluorescência na região espectral de cor laranja ou vermelha [83]. Portanto, os vidros dopados com  $\text{Sm}^{3+}$  têm sido estudados para diversas aplicações, como lasers visíveis de estado sólido, dispositivos ópticos de alta intensidade, comunicações de fibras ópticas e LEDs [84,85].

Vários trabalhos se propuseram a investigar a dopagem de diversas matrizes vítreas com o íon samário em sua forma trivalente e avaliar suas propriedades ópticas e espectroscópicas. A Figura 12 apresenta os espectros de emissão de um vidro borossilicato ( $\text{LiBiAlBSi}$ ) dopado em diferentes concentrações de  $\text{Sm}^{3+}$  estudados por Kumar e Rao no trabalho intitulado “Concentration-dependent reddish-orange photoluminescence studies of  $\text{Sm}^{3+}$  ions in borosilicate glasses”. Sob excitação de 400 nm, todos os vidros mostram as três principais bandas de emissão, no entanto, houve uma diminuição na intensidade a partir da amostra dopada com 0,5% em mol de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Este comportamento de queda de intensidade a partir de determinada concentração foi associado a um *quenching* de concentração, produzido pelo processo de transferência de energia de relaxação cruzada entre um centro ativador e outro [86].



**Figura 12.** Espectro de luminescência dos vidros LiBiAlBSi dopados com  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sob excitação em 400 nm. Adaptado de [86].

## 2.4 Transferência de energia entre os íons

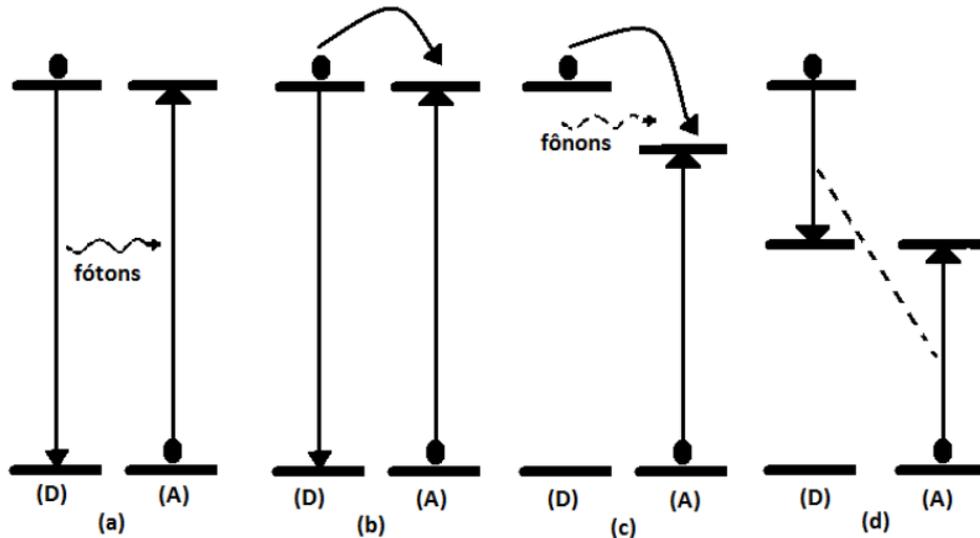
A transferência de energia (TE) é um fenômeno que está diretamente ligado à fluorescência. Este processo é utilizado para explicar a transferência de energia relacionada à emissão e excitação eletrônica de uma espécie química para outra, podendo ser átomo, molécula, íon ou radical, tanto similar quanto diferente. Desse modo, a luminescência dos íons terras-raras pode ser justificada pela transferência de energia proveniente do ligante, que amplifica a intensidade luminescente do íon central devido à eficiente absorção de energia por parte do ligante [87].

No que diz respeito à transferência de energia entre íons, há dois processos principais: o radiativo e o não radiativo. No processo radiativo, ocorrem duas etapas distintas e consecutivas: a emissão de radiação pelo íon doador seguida pela absorção dessa radiação pelo íon receptor. Por outro lado, o processo não radiativo ocorre em uma única etapa, em que o doador decai e o receptor é excitado simultaneamente [88,89].

É importante compreender esses processos de interação entre as duas espécies, uma vez que a presença do receptor durante a interação influencia tanto a eficiência da emissão do doador, quanto o tempo de vida da emissão. Para os íons terras-raras, existem

quatro maneiras possíveis de TE de um íon doador (D) para um íon aceitador (A): radiativa ressonante, não radiativa ressonante, não radiativa assistida por fônons e relaxação cruzada [90,91].

A transferência radiativa ressonante acontece quando um íon doador emite uma radiação (fóton) que é absorvida por um íon aceitador. Na transferência de energia não radiativa ressonante, a transferência ocorre por meio de uma interação eletromagnética entre os níveis do doador e do aceitador, sem a emissão de fótons. A transferência não radiativa assistida por fônons ocorre quando a emissão não radiativa não apresenta as condições de ressonância e exige a interação com fônons para fornecer ou absorver energia, permitindo que a transferência de energia ocorra. Por último, a relaxação cruzada ocorre quando parte da energia do doador é transferida para o aceitador, podendo ser íons de mesma espécie ou não, resultando em ambos assumindo um estado excitado intermediário [92]. A Figura 13 apresenta uma representação esquemática com esses processos de transferência de energia entre doador e aceitador.



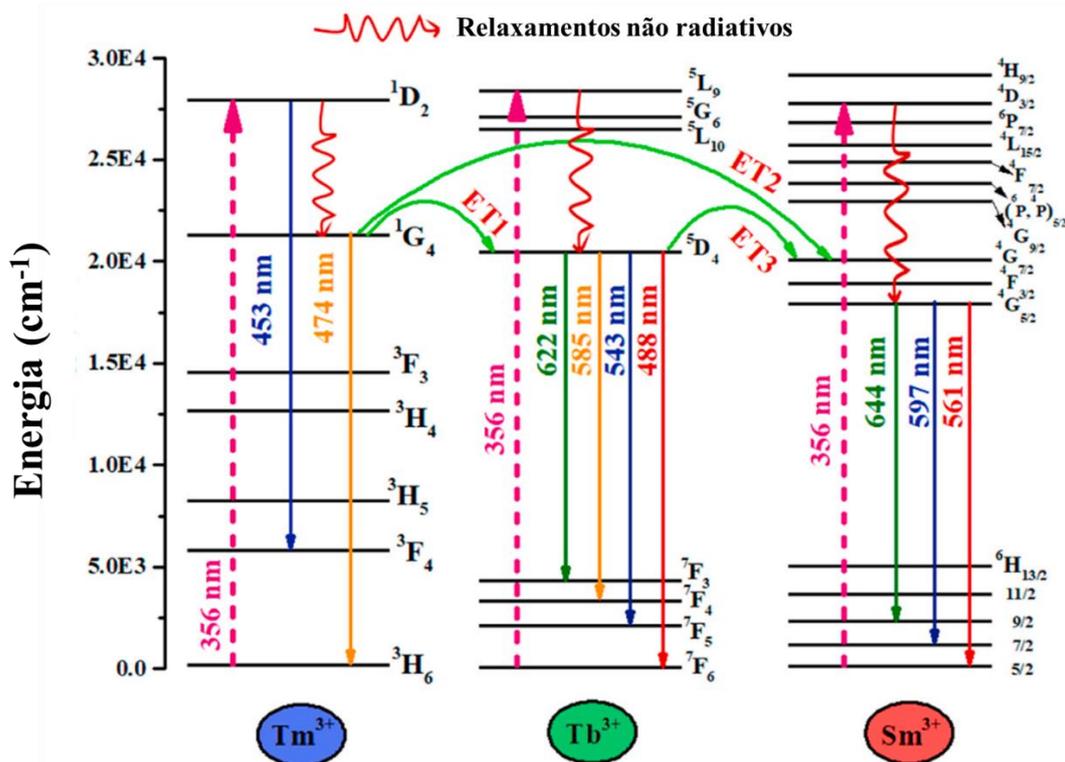
**Figura 13.** Desenho esquemático dos quatro processos de transferência de energia entre o íon doador (D) e o íon aceitador (A): (a) transferência radiativa ressonante, (b) transferência não radiativa ressonante, (c) transferência não radiativa assistida por fônons e (d) relaxação cruzada [91].

## 2.5 A tri-dopagem $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$

Atualmente, existem alguns estudos reportados na literatura que investigam sistemas vítreos tridopados com túlio ( $Tm^{3+}$ ), térbio ( $Tb^{3+}$ ) e samário ( $Sm^{3+}$ ), analisando as suas propriedades ópticas e espectroscópicas e o seu uso na área da fotônica.

Em linhas gerais, os vidros tri-dopados com  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  podem ser utilizados na produção de materiais luminescentes por meio da combinação de cores vermelha, verde e azul (RGB), em que são explorados para produção de dispositivos W-LEDs [13,14].

O diagrama de energia, com as possíveis transferências entre os íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , é mostrado na Figura 14. As emissões na região do visível estão ilustradas sob excitação em 356 nm.



**Figura 14.** Diagrama de níveis de energia para os íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  esquematizando o processo de transferência de energia entre eles [14].

A partir do diagrama, é possível visualizar as três rotas distintas, em que ET1, ET2 e ET3 referem-se aos processos de transferência de energia do íon  $\text{Tm}^{3+}$  para o íon  $\text{Tb}^{3+}$ , do íon  $\text{Tm}^{3+}$  para o íon  $\text{Sm}^{3+}$  e do íon  $\text{Tb}^{3+}$  para o íon  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente. Isso inclui vários relaxamentos de transferência de energia não radiativa envolvidos no processo [14].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Preparação das amostras

A série de vidros zinco borofosfatos ( $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) dopados e triplamente dopados com íons terras-raras  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  foi sintetizada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da Unidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus Imperatriz.

Para a obtenção das amostras foram utilizados os seguintes reagentes: óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), trióxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), trióxido de túlio ( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ), heptóxido de térbio ( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) e trióxido de samário ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). A composição das amostras em porcentagem molar (% mol) e o grau de pureza dos reagentes em porcentagem (P) são mostrados na Tabela 3.

As amostras foram preparadas pelo método de fusão e resfriamento (*melt-quenching*) em fornos de atmosfera a ar. A primeira etapa consistiu na pesagem dos componentes em uma balança analítica, da marca SHIMADZU e modelo AUW220D. Em seguida, os reagentes pesados foram homogeneizados manualmente em um almofariz de ágata e posteriormente foram transferidos para um cadinho de platina que foi levado ao forno, da marca JUNG, modelo LF0061401, para fusão em 1200 °C.

**Tabela 3.** Composição em mol da amostra matriz, das dopagens e tridopagens. É mostrado também o grau de pureza dos reagentes em porcentagem (P).

Nome	ZnO (P ≥ 99)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P ≥ 99)	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P ≥ 99,98)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P ≥ 99,5)	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P ≥ 99,99)	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (P ≥ 99,9)	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (P ≥ 99,9)
ZBP	50	33	15	2	0	0	0
ZBP – Tm	50	32,75	15	2	0,25	0	0
ZBP – Tb	50	32,5	15	2	0	0,5	0
ZBP – Sm	50	32,65	15	2	0	0	0,35
ZBP - 0,25TTS	50	31,9	15	2	0,25	0,5	0,35
ZBP - 0,5TTS	50	31,65	15	2	0,5	0,5	0,35
ZBP - 0,75TTS	50	31,4	15	2	0,75	0,5	0,35

Após permanecer em temperatura de fusão por 20 minutos, a massa líquida foi vertida em um molde de aço inoxidável previamente aquecido, que estava em uma

temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, especificamente em 400 °C, a fim de provocar o choque térmico e consequentemente vitrificação do material. Em seguida, a amostra passou por tratamento térmico em outro forno, também da marca JUNG, à temperatura de 430 °C por um período de 6 horas, seguido de resfriamento lento até a temperatura ambiente (25°C), com a finalidade de remover as tensões internas geradas pelo choque térmico.

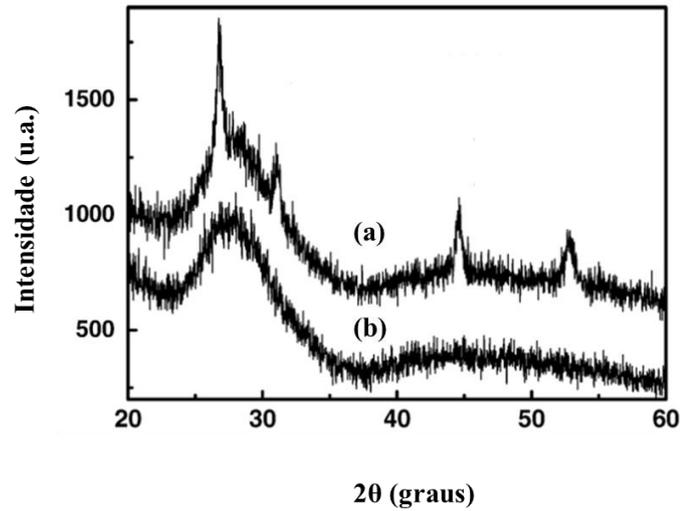
Para a realização das caracterizações ópticas e espectroscópicas, as amostras foram cortadas com serra diamantada da marca NITROCUT, em seguida, foram polidas opticamente em equipamento politriz PANTEC PANLIPAN U.

## **3.2 Técnicas de caracterização**

### **3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)**

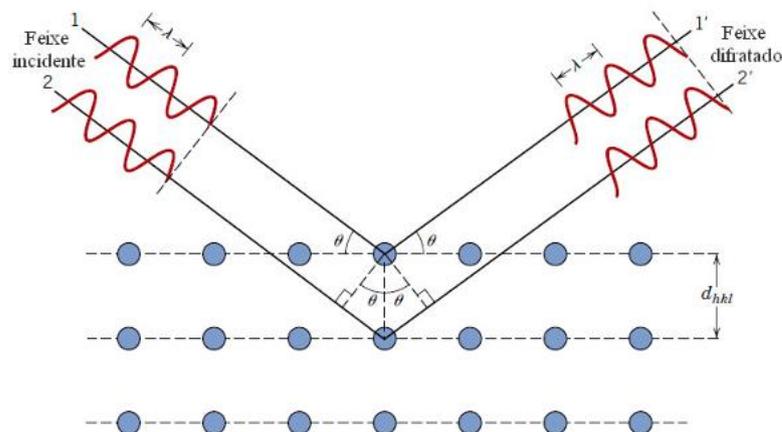
A difração de raios-X é o fenômeno que ocorre quando um feixe incidente de raios-X interage com os elétrons dos átomos de um material específico, sendo posteriormente detectados os fótons difratados, que constituem o feixe difratado [93].

Essa técnica é utilizada para determinar a ordem estrutural em longo alcance dos materiais, ou seja, como eles estão organizados. Para materiais cristalinos, que são materiais com organização atômica de longo alcance, os perfis da difração são picos estreitos capazes de informar sobre o tipo de estrutura cristalina e outras características do material. Por outro lado, em estruturas como o vidro, a rede atômica é desorganizada a longo alcance, com ausência de picos estreitos e bem definidos no difratograma, evidenciando o caráter amorfo do material, conforme ilustrado na Figura 15 [36].



**Figura 15.** Padrão de DRX para (a) materiais parcialmente cristalinos (b) materiais amorfos [94].

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação incidente e os espaçamentos interatômicos do material em análise são da ordem de Angstroms. Além disso, as interferências de onda nas difrações devem ser em fase, ou seja, de forma construtiva. Desse modo, materiais cristalinos, em que os átomos estão dispostos exibindo uma periodicidade de longo alcance, possuem planos de difração que permitem que as interferências das ondas difratadas ocorram construtivamente [95]. A difração de raios-X obedece a Lei de Bragg, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que o geram. A fim de facilitar a compreensão da lei de Bragg, a Figura 16 é apresentada a seguir:



**Figura 16.** Representação do fenômeno de difração de Raios-X - Lei de Bragg [36].

Considerando-se dois planos, A e B, separados por uma distância chamada espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ), quando a radiação incide sobre os átomos desses planos produz espalhamento da radiação em várias direções. Haverá difração se a diferença de caminho entre a radiação incidente e a radiação difratada, ambas com o mesmo ângulo, for um múltiplo inteiro de  $n$ . A equação que representa a lei de Bragg é:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (1)$$

em que  $n$  é a ordem da difração e um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d_{hkl}$  é o espaçamento entre os planos adjacentes e  $\theta$  é o ângulo de incidência [96].

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com as amostras em pó, no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX), da UFMA em Imperatriz-MA. As análises de DRX foram obtidas utilizando um difratômetro EMPYREAN da marca PANALYTICAL com varredura angular entre 10 e 60° em  $2\theta$ , utilizando uma velocidade de passo de 0,02, com tempo de 2 segundos por passo.

### 3.2.2 Densidade volumétrica e volume molar

As medidas de densidade podem fornecer informações relevantes relacionadas às mudanças estruturais dos materiais vítreos, indicando alterações na estrutura do material ocasionadas por mudanças na composição, como a substituição de um componente ou adição de um dopante, por exemplo. Juntamente com o volume molar, é capaz de indicar como os íons ou grupos iônicos estão empacotados na rede vítrea. Além disso, as medidas de densidade podem ajudar a determinar outras propriedades como índice de refração, condutividade térmica, dentre outras [97].

As medidas de densidade das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) pelo método baseado no princípio de Arquimedes. Este método consiste na pesagem das amostras em ar e, em seguida, imersas em um líquido com temperatura e densidade previamente conhecidas [98]. O líquido de imersão utilizado foi a água destilada, que possui uma densidade de 0,9971 g/cm<sup>3</sup> a 25° C. A partir disso, é calculado a densidade volumétrica pela Equação 2:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad (2)$$

em que  $\rho_{vidro}$  é a densidade a ser descoberta,  $m_{ar}$  é a massa da amostra em ar,  $m_{\acute{a}gua}$  é a massa da amostra imersa na água e  $\rho_{\acute{a}gua}$  é a densidade do líquido de imersão. As

medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando uma balança analítica da marca SHIMADZU, modelo ATX224, com precisão de  $\pm 0,1$  mg.

A partir dos valores de densidade volumétrica foi possível determinar o volume molar ( $V_m$ ) dos vidros estudados. O cálculo é realizado pela Equação 3:

$$V_m = \frac{M}{\rho_{vidro}} = \frac{\sum X_i M_i}{\rho_{vidro}} \quad (3)$$

em que  $M$  é a massa molecular média do vidro,  $X_i$  é a fração molar de cada componente,  $M_i$  é a massa molar de cada componente e  $\rho_{vidro}$  é a densidade volumétrica do vidro calculada por meio da Equação 2.

### 3.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR utiliza a absorção de energia na faixa do infravermelho para identificar grupos estruturais em materiais, sendo uma ferramenta valiosa para entender a composição e estrutura molecular de substâncias. Ela se baseia na absorção de energia pelos níveis vibracionais das moléculas, o que gera espectros com picos ou bandas que indicam as modificações nos ângulos e comprimentos das ligações químicas. A Figura 17 mostra alguns tipos de modos vibracionais que podem ocorrer nos materiais [99,100].

A detecção dos modos vibracionais pelo espectrômetro ocorre a partir da variação do momento de dipolo da molécula durante a vibração. Os diferentes grupos químicos presentes das moléculas apresentam bandas de absorção com números de onda específicos. Portanto, cada grupo químico possui uma assinatura única no espectro infravermelho. Isso permite comparar o espectro de um grupo químico desconhecido com os espectros de grupos já identificados na literatura para determinar sua composição e estrutura molecular [101].



ou explicar a tendência à cristalização de um material. Valores baixos para Tx-Tg indicam que o vidro possui unidades estruturais com uma elevada tendência à cristalização, o que não é desejável para a formação de vidros [105].

A medida de DTA foi realizada no Laboratório de Análises Térmicas da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da UFMA, em Imperatriz-MA. Um equipamento DTA-TGA simultâneo, modelo DTG-60, da marca SHIMADZU, foi utilizado para analisar a amostra base (ZBP). Para esta caracterização, a amostra vítrea foi triturada até obter um pó fino, do qual cerca de 20 mg foram inseridos em um cadinho de platina. A amostra foi então aquecida de 26 °C até 900 °C, a uma taxa de 10°C/min, em uma atmosfera inerte de nitrogênio.

### 3.2.5 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica

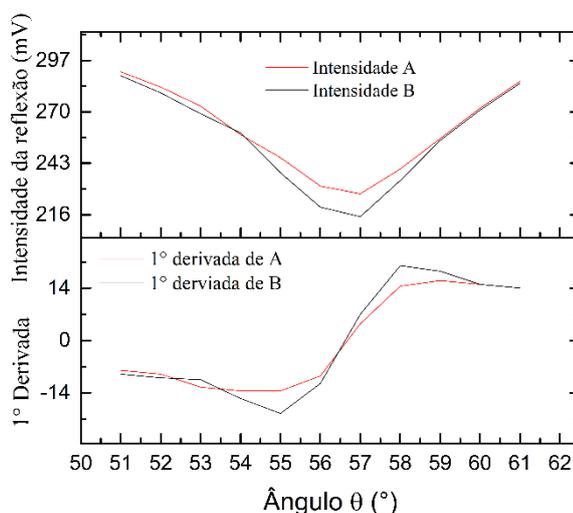
A luz transmitida para o interior de materiais transparentes, como os vidros, tem sua velocidade reduzida, resultando em um desvio na direção ao atravessar a interface. Esse fenômeno é conhecido como refração [36]. O índice de refração ( $n$ ), que corresponde à razão entre as velocidades da luz no vácuo e no meio em quem se propaga, é uma propriedade essencial dos vidros. Ele é considerado uma das principais medidas ópticas para determinar as possíveis aplicações desses materiais [106].

O índice de refração foi obtido utilizando o ângulo de Brewster ( $\theta_i$ ), também chamado de ângulo de polarização. Este ângulo é definido como aquele em que a reflexão da luz com polarização se torna nula. O índice de refração do material é determinado calculando-se a tangente deste ângulo, de acordo com a equação 4 [107,108]:

$$\operatorname{tg}\theta_i = n \quad (4)$$

As medidas de índice de refração foram realizadas utilizando um laser de He-Ne não polarizado da marca THORLABS, com comprimento de onda de 632,8 nm, incidindo em uma amostra fixada verticalmente sobre uma mesa giratória graduada. Entre o laser e a amostra, foi posicionado um polarizador. O feixe refletido pela amostra foi monitorado por um fotodiodo conectado a um microvoltímetro (modelo 2100, da marca KEITHLEY). Os valores obtidos (em mV) em função do ângulo de incidência foram usados para gerar curvas, cuja primeira derivada permitiu determinar o ângulo de Brewster. Com base na Equação 4, o índice de refração foi então calculado. A Figura 18 apresenta um exemplo

das curvas geradas pelo monitoramento da intensidade do feixe refletido e de sua primeira derivada.



**Figura 18.** Exemplo de curvas a partir do monitoramento da intensidade do feixe refletido e sua primeira derivada. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.

A partir dos dados de densidade volumétrica e índice de refração, foi possível calcular a polarizabilidade eletrônica ( $\gamma$ ) das amostras estudadas por meio da equação de Lorentz-Lorenz (Equação 5) [109,110]:

$$R_m = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left( \frac{M}{\rho} \right) = \left[ \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m = \frac{4\pi\gamma N}{3} \quad (5)$$

na qual,  $R_m$  representa a refratividade molar para substâncias isotrópicas (vidros, cristais e líquidos),  $n$  é o índice de refração,  $M$  é a massa molar (g/mol),  $\rho$  é a densidade volumétrica (g/cm<sup>3</sup>),  $V_m$  é o volume molar (cm<sup>3</sup>/mol) e  $N$  o número de Avogadro.

### 3.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica

Quando a radiação eletromagnética entra em contato com a matéria, ela pode ser absorvida, refletida, transmitida ou espalhada. Quando ocorre absorção, os elétrons presentes nos átomos e moléculas do material realizam saltos quânticos entre suas camadas eletrônicas. Essa interação da luz com a matéria é intimamente ligada à estrutura química do material, influenciando como a radiação é absorvida e como o material responde à sua presença [111].

A absorção óptica ocorre quando a diferença de energia entre dois níveis eletrônicos de um material coincide com a energia do fóton incidente. A lei de Lambert-Beer estabelece como a intensidade luminosa de um raio de luz é atenuada ao atravessar por um material por meio da seguinte equação [112]:

$$I = I_0 e^{-\beta x} \quad (6)$$

na qual  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente sobre o material,  $I$  é a intensidade da radiação transmitida,  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica, que é característico de cada material, e  $x$  é a distância que a luz deve percorrer.

Os espectrofotômetros normalmente apresentam os dados de absorbância em relação ao comprimento de onda. A absorbância ( $A$ ) estabelece a relação entre a radiação incidente e a transmitida e pode ser determinada utilizando a equação (7).

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

O coeficiente de absorção óptica é obtido pela razão entre a absorbância e a espessura da amostra por meio da equação (8):

$$\beta = 2,303 \frac{A}{x} \quad (8)$$

em que  $A$  é a absorbância,  $\beta$  é o coeficiente de absorção óptica e  $x$  é a espessura da amostra.

As medidas de absorção óptica das amostras foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II) utilizando um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da SHIMADZU, modelo UV-3600, no intervalo entre 300 e 3200 nm. Os espectros foram obtidos nas regiões do Ultravioleta (UV) e do visível (VIS).

### 3.2.7 Espectroscopia de Excitação

Os espectros de excitação são obtidos ao realizar uma varredura no espectro enquanto um determinado comprimento de onda de emissão é monitorado. A escolha do comprimento de onda ideal para excitar as amostras varia conforme a aplicação e, geralmente, é baseada no pico ou banda mais intensa no espectro gerado.

Em outras palavras, ao adquirir o espectro em um espectrofluorímetro, o monocromador de emissão é ajustado para um comprimento de onda fixo de emissão da amostra. Enquanto isso, o monocromador de excitação varre uma faixa de comprimentos de onda que corresponde à faixa de absorção da amostra. Essa abordagem prática permite a obtenção de dados abrangentes sobre a excitação e a emissão de luz pela amostra [113].

Os espectros de excitação das amostras foram obtidos com um espectrofluorímetro SHIMADZU RF-6000 no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA), da UFMA em Imperatriz-MA.

### 3.2.8 Luminescência e Cromaticidade

A luminescência é o processo no qual um material absorve energia e emite radiação luminosa. Quando um elétron absorve energia, ele é promovido a um nível de energia mais elevado. Em seguida, ao retornar a um nível inferior, essa energia pode ser liberada na forma de luz, que, dependendo da diferença de energia, pode ou não estar na faixa visível [36].

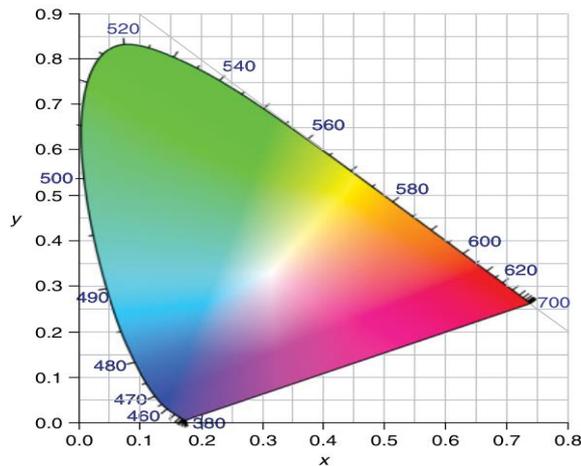
As medidas de luminescência foram realizadas no LABFARMA, da UFMA em Imperatriz-MA, utilizando um espectrofluorímetro da marca SHIMADZU e modelo RF-6000. As amostras foram excitadas no comprimento de onda de 357 nm. A partir dos espectros de luminescência dos vidros ZBP, foi possível gerar o diagrama de cromaticidade CIE 1931. Esse diagrama permite avaliar a coloração da luz emitida pelo material.

A *Commission Internationale l'Eclairage* (CIE) criou um diagrama de cromaticidade que exibe a cor correspondente a uma resposta fotônica que pode ser percebida pelo olho humano. O diagrama CIE foi adotado internacionalmente a partir de 1931 e considera os valores triestímulos, denominados de X, Y e Z, como sendo os representantes espectrais das três cores primárias, o azul, o verde e o vermelho, respectivamente [114].

A partir dos valores dos triestímulos, foi possível obter as coordenadas de cromaticidade (x, y, z) através das seguintes equações:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (9)$$

A cor é completamente definida pelas coordenadas x e y. A coordenada z pode ser calculada a partir dos valores de x e y, já que a soma de x, y e z é igual a um. No entanto, a coordenada z não fornece nenhuma informação relevante e, por isso, não é utilizada. Desse modo, o diagrama CIE é representado em uma projeção bidimensional [115]. A Figura 19 mostra um exemplo de diagrama CIE.



**Figura 19.** Diagrama de cromaticidade CIE 1931 [115].

### 3.2.9 Tempo de vida radiativo

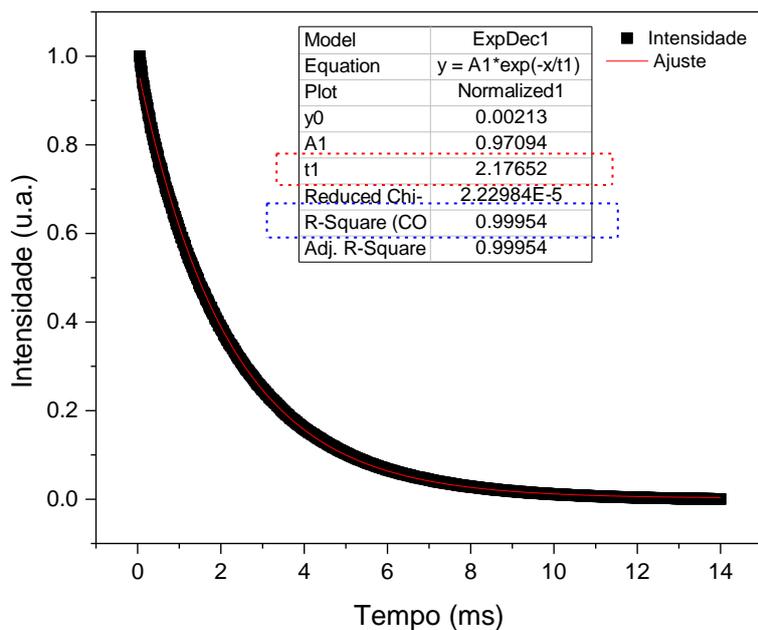
Ao lidar com diferentes elementos terras-raras dentro da mesma matriz, é essencial compreender as relações entre os tempos de vida dos processos desde a excitação do doador até o retorno do receptor ao estado fundamental. Isso é crucial para determinar a probabilidade de transferência de energia em um sistema específico [90].

Quando os elétrons são energizados, eles permanecem em um estado excitado por um período de tempo específico, ou seja, eles mantêm uma alta energia por um intervalo finito. Após esse período, as moléculas têm uma tendência natural de retornar ao seu estado inicial, que é a sua condição mais estável [116].

O tempo de vida radiativo ( $\tau$ ) refere-se ao período em que os elétrons excitados permanecem no nível de energia mais elevado antes de retornarem ao seu estado fundamental. Esse tempo é calculado por meio das curvas de decaimento seguindo a equação:

$$I(t) = Y_0 + A_1 \exp\left(\frac{-x}{\tau}\right) \quad (10)$$

em que  $I(t)$  é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo,  $Y_0$  e  $A_1$  são constantes,  $x$  é a variável que representa o tempo e  $\tau$  é o tempo característico de decaimento do sinal (tempo de vida) [117].



**Figura 20.** Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra ZBP - 0,5TTS.

A Figura 20 apresenta uma curva característica de decaimento do tempo de vida radiativo. O valor do tempo de vida, destacado com uma linha tracejada vermelha, foi obtido por meio do ajuste de uma exponencial de primeira ordem. O coeficiente de determinação,  $R^2=0,99954$  (*R-Square, COD*), destacado com uma linha tracejada azul, indica o quão bem os resultados observados são replicados pelo modelo matemático aplicado, em que um ajuste perfeito teria um valor de 1.

As medidas do tempo de vida foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em São Carlos – SP, utilizando espectrofluorímetro FLUOROLOG-3 da marca HORIBA JOBIN.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 21 estão exibidas as amostras cortadas em fatias de aproximadamente 1,2 mm de espessura e polidas opticamente.

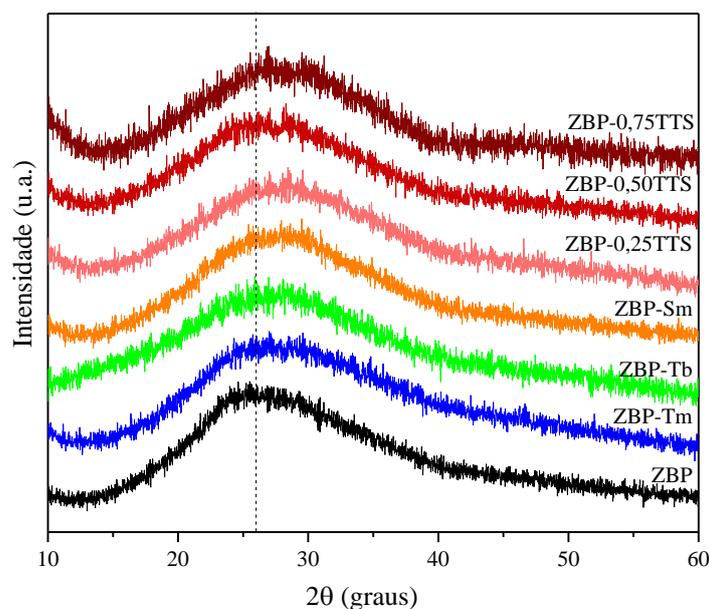


**Figura 21.** Fotografia de fatias das amostras sintetizadas após etapas de corte e polimento óptico.

As amostras obtidas apresentam uma boa qualidade óptica, pois não exibem trincas, estrias ou cristalitos visíveis, além de apresentarem alta transparência. É importante destacar também que a adição dos dopantes não alterou significativamente a coloração das amostras.

##### 4.1 Difração de Raios-X

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas de raios-X dos vidros ZBP base, dopados e tridopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ .

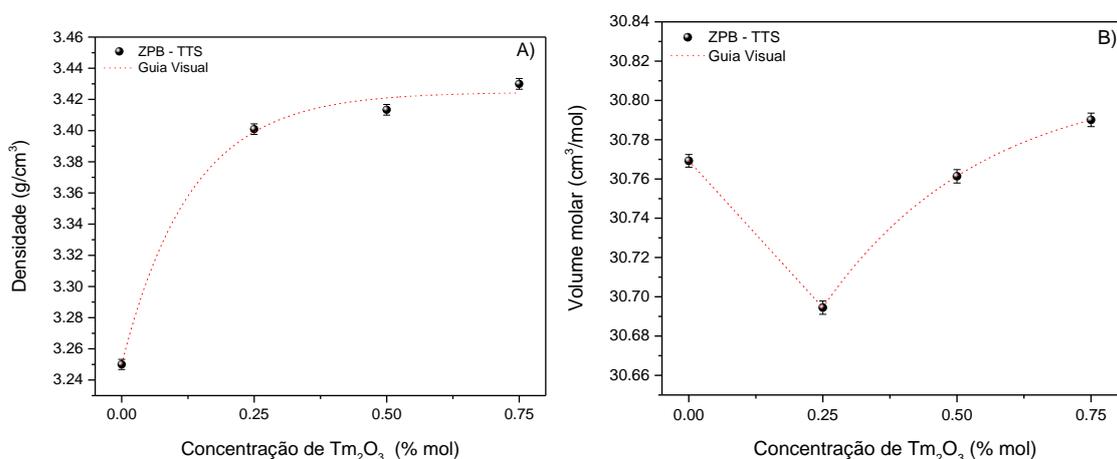


**Figura 22.** Difratogramas dos vidros ZBP base e ZBP dopados e tridopados com  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ .

Os difratogramas confirmam o caráter completamente amorfo do material, visto que não exibem picos estreitos característicos de estruturas cristalinas. Verifica-se também que há uma semelhança no padrão de DRX dos vidros sintetizados, que apresentam uma banda larga centrada em torno de  $26^\circ$  ( $2\theta$ ), que se desloca ligeiramente para ângulos maiores com a adição de dopantes. Esta banda é característica de vidros zinco borofosfatos, como relatado em trabalhos presentes na literatura científica [3,19]. É possível confirmar que os vidros produzidos não apresentaram sinais de cristalização mesmo com a adição máxima de 1,6% em mol de dopantes (0,75% mol de  $Tm_2O_3$  + 0,5% mol de  $Tb_4O_7$  + 0,35% mol de  $Sm_2O_3$ ), o que equivale a 7,4 % em peso.

#### 4.2 Densidade Volumétrica e Volume Molar

A Figura 23 mostra os resultados de densidade (A) e de volume molar (B) dos vidros ZBP base e tridopados. Além disso, a Tabela 4 reúne os valores de densidade e volume molar para todos os vidros sintetizados.



**Figura 23.** A) Densidade volumétrica dos vidros ZBP base e tridopados; B) Volume molar das amostras ZBP base e tridopadas.

**Tabela 4.** Densidade volumétrica e volume molar dos vidros ZBP e ZBP dopados e tridopados.

Nome das amostras	Densidade ( $\pm 0,1\%$ ) ( $g/cm^3$ )	Volume molar ( $\pm 0,1\%$ ) ( $cm^3/mol$ )
ZBP	3,25	30,78
ZBP – Tm	3,27	30,78
ZBP – Tb	3,32	31,04

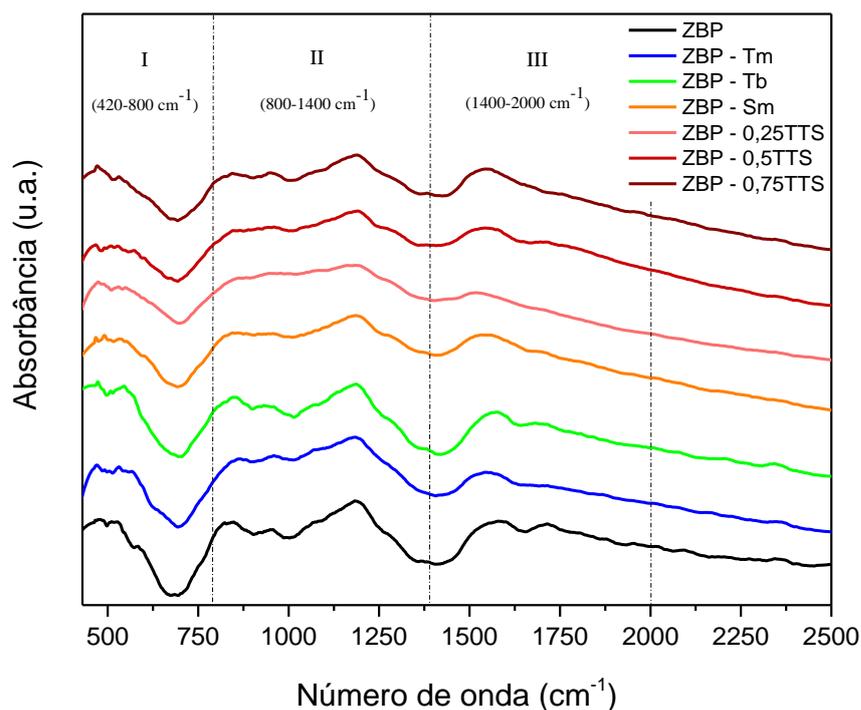
ZBP – Sm	3,27	30,80
ZBP - 0,25TTS	3,40	30,69
ZBP - 0,5TTS	3,41	30,76
ZBP - 0,75TTS	3,44	30,79

Como mostrado na Figura 23-A), ao inserir os dopantes na matriz vítrea, a densidade dos vidros ZBP tridopados aumentou em comparação à base ZBP. O valor de densidade foi de 3,25 g/cm<sup>3</sup> para amostra base e 3,44 g/cm<sup>3</sup> para a amostra com maior concentração de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um aumento de aproximadamente 6%. Este aumento é esperado pela contribuição da massa molecular dos óxidos terras-raras (385,86 g/mol para o Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 747,67 g/mol para o Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>; 348,69 g/mol para o Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em relação à massa molecular do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (141,94 g/mol), uma vez que para as amostras dopadas e tridopadas é feita a substituição de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Percebe-se que para a variação de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,25-0,75 %mol, as mudanças nos valores de densidade acontecem de uma forma tênue. Vale ressaltar que a Tabela 4 apresenta os valores das amostras dopadas individualmente, que também aumentam os valores de densidade em relação à substituição química do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [118–120].

É possível observar na Figura 23-B) que houve inicialmente uma diminuição no volume molar da amostra ZBP – 0,25TTS ( $V_m = 30,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) em comparação com o volume molar da base ZBP, que apresentou o valor de 30,78 cm<sup>3</sup>/mol. A presença dos óxidos de terras-raras pode provocar alterações estruturais ao ocupar os espaços intersticiais na matriz vítrea e essas ocupações podem provocar mudanças consideráveis nas unidades estruturais do vidro [121,122]. Já a adição gradual do conteúdo de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provocou um aumento nos valores de volume molar. Este comportamento também pôde ser observado no trabalho de Barik S. K e colaboradores [123], em que estudaram vidros fosfatos com diferentes óxidos de lantanídeos, que destaca que os óxidos lantanídeos podem agir como modificadores de rede, contribuindo com o aumento do número de átomos de oxigênio na matriz vítrea.

### 4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 24 mostra os espectros normalizados de FTIR das amostras estudadas.



**Figura 24.** Espectros de FTIR das amostras ZBP, ZBP dopadas e tridopadas. Os espectros foram divididos em regiões: (I) 420-800  $\text{cm}^{-1}$ ; (II) 800-1400  $\text{cm}^{-1}$ ; (III) 1400-2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Os vidros ZBP foram divididos em três regiões de absorção distintas. A Região I, localizada entre 420 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , exibe vibrações atribuídas às ligações Zn–O, presentes em estruturas tetraédricas  $\text{ZnO}_4$ . Ainda nesta região, também são identificadas vibrações do tipo flexão das ligações O–P–O, bem como vibrações de flexão B–O–B em diversos grupos boratos [19,124,125]. A Região II, abrangendo de 800 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ , está associada às vibrações de alongamento de Zn–O, às vibrações assimétricas P–O–P, às vibrações em estruturas de ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), além das vibrações do tipo estiramento em ligações B–O das unidades  $\text{BO}_4$  [124,126]. A Região III, de aproximadamente 1400 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , aparece devido a vibrações tipo estiramento em ligações B–O em unidades de  $\text{BO}_3$  e a vibrações assimétricas de ligações P–O–P em cadeias de fosfatos [21,125,127]. Na Tabela 5 são apresentadas as bandas de vibração e suas respectivas atribuições conforme descrito na literatura. Os espectros de FTIR para todas as amostras sintetizadas apresentaram características semelhantes.

**Tabela 5.** Atribuições dos modos vibracionais dos vidros ZBP.

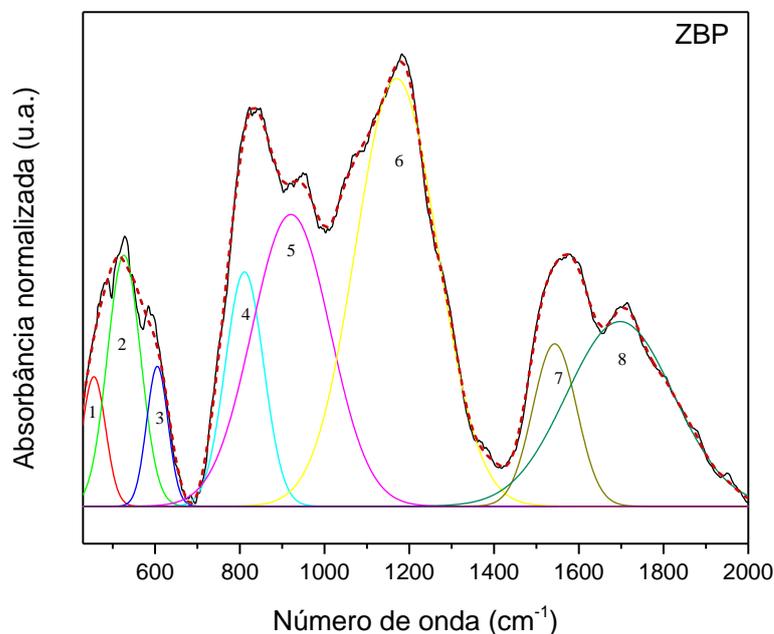
Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrações	Referência
----------------------------	-----------	------------

440 – 620	Vibrações de ligações Zn-O-Zn em unidades ZnO <sub>4</sub> ; Vibrações de flexão das unidades O-P-O e grupos (P-O) <sup>-</sup>	[21,124,126,128]
650 – 780	Vibrações do tipo flexão em ligação B-O-B em grupos boratos; Vibrações simétricas do tipo estiramento em ligação P-O-P de cadeias de fosfatos	[125,127,129]
820 – 1010	Vibrações do tipo flexão em ligações B-O-B das unidades de BO <sub>4</sub> ; Vibrações do tipo estiramento de B-O em grupos BO <sub>4</sub> e estiramento simétrico de ligações P-O-P; Vibração de alongamento de Zn-O e vibrações assimétricas P-O-P.	[125–127]
1060 – 1250	Vibrações do tipo estiramento em estruturas (PO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup> dos grupos Q <sub>1</sub> ; Vibrações em ortofosfatos (PO <sub>4</sub> ) <sup>-3</sup> em grupos Q <sub>0</sub> ; Vibrações simétricas do tipo estiramento em estruturas (PO <sub>3</sub> ) <sup>-1</sup> em grupos Q <sub>2</sub> .	[125,126,130]
1250 – 1600	Vibrações relacionadas a relaxações assimétricas de vibrações do tipo estiramento em ligações B-O em unidades trigonais de BO <sub>3</sub> ; Vibrações assimétricas de ligações P-O-P de oxigênios não ligados (NBO) em cadeias de fosfatos.	[21,125,127]
1646	Banda relacionada a presença de água em ligações O-H, P-O-H e B-O-H.	[125]

Para melhor entender as mudanças estruturais causadas pela dopagem com os terras-raras, os espectros de FTIR foram deconvoluídos por meio de funções Gaussianas, o que permitiu estimar a fração de boros tetracoordenados (N<sub>4</sub>). O cálculo de N<sub>4</sub> consiste em dividir a área das bandas referentes as unidades de BO<sub>4</sub> (A<sub>BO<sub>4</sub></sub>) pelo somatório de todas as áreas (A<sub>total</sub>). A fração de N<sub>4</sub> foi estimada de acordo com a equação 11:

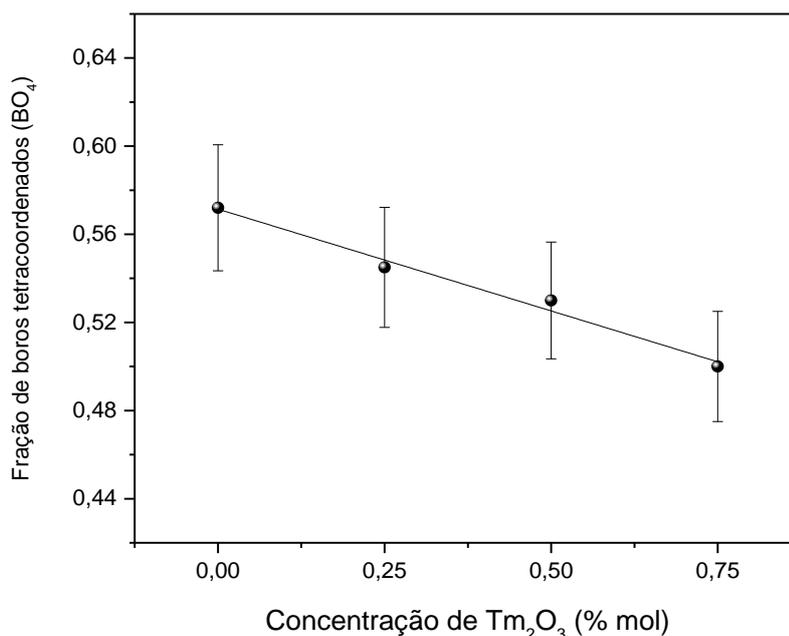
$$N_4 = \frac{A_{BO_4}}{A_{total}} \quad (11)$$

na qual os valores de  $A_{BO_4}$  correspondem a área das gaussianas 4, 5 e 6 e  $A_{total}$  corresponde a área das gaussianas de 1 a 8 (Figura 24) [131,132] Na Figura 25 é apresentado um exemplo desta deconvolução para a base ZBP com 8 bandas, sendo o procedimento realizado de forma semelhante para todos as amostras.



**Figura 25.** Deconvolução do espectro de FTIR da amostra ZBP base por meio de funções gaussianas.

Por meio da Equação 11, foi possível calcular o  $N_4$  para as amostras ZBP base e ZBP tridopadas com diferentes concentrações de  $Tm_2O_3$ , e os resultados estão apresentados na Figura 26.



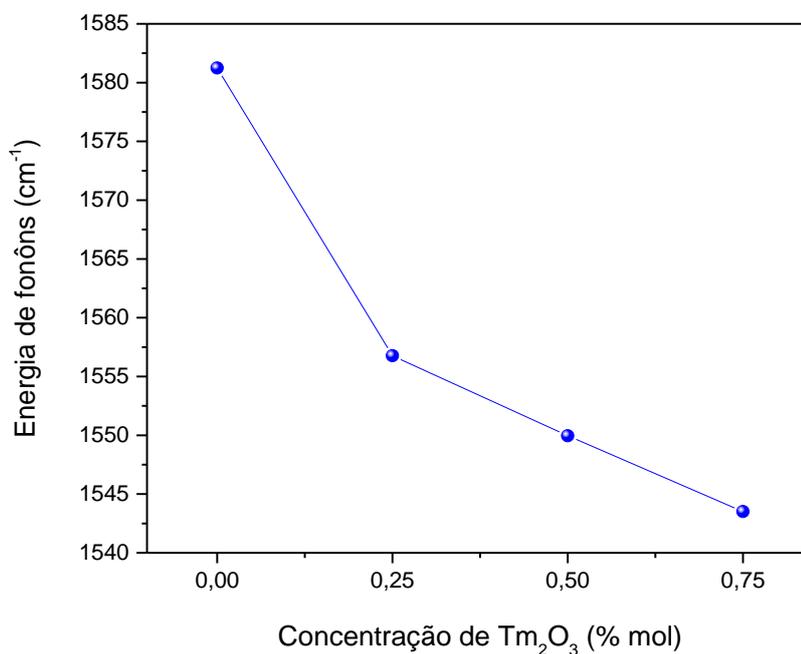
**Figura 26.** Fração de boro tetracoordenado em função da concentração de  $Tm_2O_3$  para as amostras ZBP e ZBP tridopadas.

A Figura 26 evidencia a diminuição nos valores de  $N_4$ , indicando que o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$  favoreceu a conversão de unidades  $BO_4$  (tetraedros) para  $BO_3$  (triangulares) nas amostras ZBP tridopadas. As mudanças nas unidades de boro podem ser encontradas em outros trabalhos com vidros borofosfatos, sendo a conversão entre as frações de  $BO_4$  e  $BO_3$  comum ao inserir componentes adicionais na composição dos vidros boratos e borofosfatos [133–136].

#### 4.3.1 - Energia de fônons

A energia de fônons é uma propriedade fundamental para vidros luminescentes, pois valores mais baixos podem favorecer a luminescência dos dopantes, ampliando o potencial de aplicação desses materiais. Isso ocorre porque o processo de decaimento multifônico dos íons de terras-raras em um vidro está diretamente relacionado à energia máxima de fônons do material hospedeiro [137]. Conforme demonstrado nos estudos de Som et al. [138] e Murata et al. [139], a energia de fônons da matriz vítrea pode ser determinada a partir do pico principal de vibração de estiramento no espectro FTIR. A Figura 27 apresenta os valores de energia de fônons obtidos para vidros ZBP,

considerando a amostra não dopada e as triplamente dopadas, variando de acordo com a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

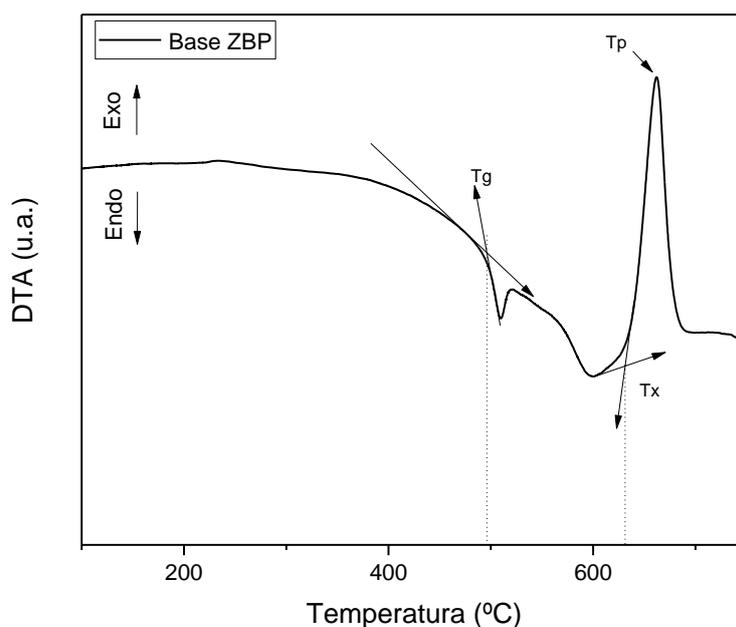


**Figura 27.** Energias de fônons dos vidros ZBP e ZBP tridopados em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

A energia de fônons analisada apresentou uma redução de  $1581 \text{ cm}^{-1}$  para  $1543 \text{ cm}^{-1}$  com o aumento da concentração de dopantes, concordando com os resultados encontrados por Reddy et al. [140] e Soltys et al. [141]. Essa diminuição foi associada a modificações estruturais e à despolimerização da matriz vítrea, ocasionadas pela conversão das unidades  $\text{BO}_4$  para  $\text{BO}_3$ . A correlação entre essas unidades alterou a energia máxima de fônons na matriz vítrea, o que pode contribuir para uma emissão de luz mais eficiente.

#### 4.4 Análise térmica diferencial (DTA)

Os valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_p$  para a base ZBP, obtidos por meio da análise DTA, foram determinados pela extrapolação das curvas, conforme mostrado na Figura 28.



**Figura 28.** Termograma de DTA para a amostra ZBP, indicando os pontos de Tg, Tx e Tp.

O valor de Tp foi de 662 °C, aproximadamente. A partir dos dados de Tg e Tx, é possível determinar a estabilidade térmica do material vítreo ( $\Delta T$ ), sendo a diferença entre estas temperaturas (Tx-Tg) [105]. A Tabela 6 apresenta os valores das temperaturas Tg, Tx e  $\Delta T$  do vidro ZBP, além de dados correspondentes a outros sistemas vítreos para comparação.

**Tabela 6.** Dados de temperatura de transição vítrea (Tg), temperatura de início de cristalização (Tx) e estabilidade térmica dos vidros (Tx-Tg).

Amostra	Tg (°C)	Tx (°C)	Tx-Tg (°C)
Base ZBP	496	631	135
GP10 [142]*	390	510	120
PbBPO <sub>5</sub> [143]**	461	568	107
LLBP [144]***	516	558	69
S1 [145]****	480	629	149

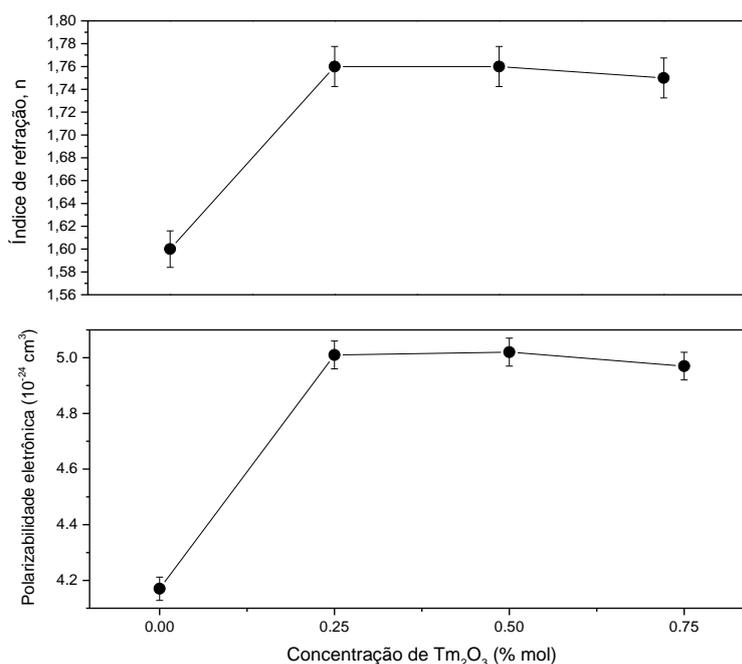
\*Vidro zinco fosfato \*\*Vidro borofosfato \*\*\*Vidro lítio borofosfato \*\*\*\*Vidro borossilicato

O vidro ZBP apresentou uma estabilidade térmica superior quando comparado a outros sistemas vítreos relatados na literatura. Por exemplo, o vidro zinco fosfato estudado por Jha, K. e Jayasimhadri, M. [142] possui uma estabilidade térmica inferior, de 120 °C. Além disso, os vidros do sistema borofosfato investigados por Hana et al.[143]

e Meena et al. [144] também exibiram uma faixa de estabilidade térmica menor em relação ao vidro ZBP. A alta estabilidade térmica do vidro ZBP possibilita sua utilização em uma ampla faixa de trabalho, proporcionando maior facilidade de fabricação e menor tendência à desvitrificação [146].

#### 4.4 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica

A Figura 29 apresenta os valores do índice de refração (A) e da polarizabilidade eletrônica (B) para os vidros ZBP base e tridopados.



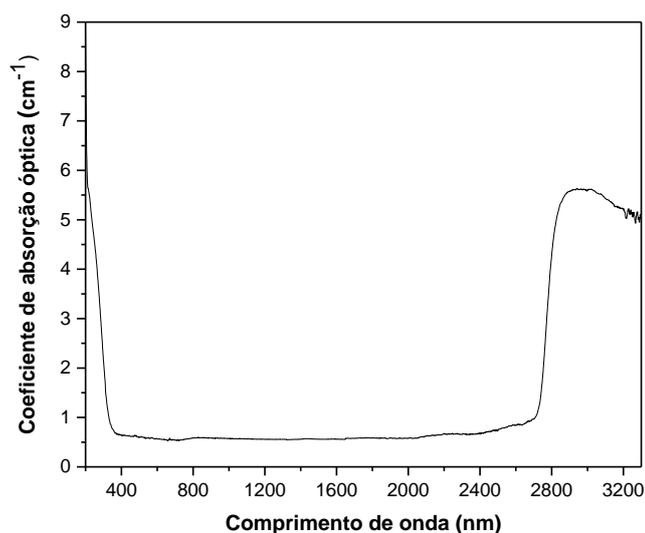
**Figura 29.** A) Índice de refração em função da concentração de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para os vidros ZBP base e tridopados; B) Polarizabilidade eletrônica das amostras ZBP base e tridopadas em função da concentração de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na Figura 29-A), observa-se um aumento no índice de refração com a inserção dos dopantes na matriz vítrea. O índice de refração passou de 1,60 para a amostra base para 1,76 na amostra ZBP - 0,25TTS, representando um aumento aproximado de 10%. Este aumento pode estar diretamente associado aos resultados obtidos para a densidade volumétrica dos vidros, a qual apresenta relação direta com o índice de refração [147,148]. É possível notar que não houve variação significativa no índice de refração entre as amostras ZBP tridopadas, uma vez que os seus valores permaneceram dentro da margem de erro ( $\pm 1\%$ ) mesmo com a adição máxima de 1,6% em mol de dopantes (0,75% mol de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,5% mol de Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> + 0,35% mol de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

De forma semelhante à densidade e ao índice de refração, a polarizabilidade eletrônica está diretamente ligada a modificações causadas na estrutura vítrea, exibindo um comportamento similar aos resultados do índice de refração dos vidros estudados, conforme mostrado na Figura 29-B). O aumento da polarizabilidade eletrônica entre a base ZBP e as três amostras tridopadas pode ser justificado pela substituição do  $P_2O_5$ , com polarizabilidade inferior de  $1,35 \text{ \AA}^3$  [149], pelos dopantes  $Tm_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  e  $Sm_2O_3$ , que possuem polarizabilidades de 2,87, 3,35 e  $3,7 \text{ \AA}^3$ , respectivamente [150]. Além disso, o aumento observado nos valores do índice de refração e da polarizabilidade eletrônica pode estar relacionado a um acréscimo no número de oxigênios não-ligados, que possuem maior polarizabilidade eletrônica em comparação aos oxigênios ligados [151,152].

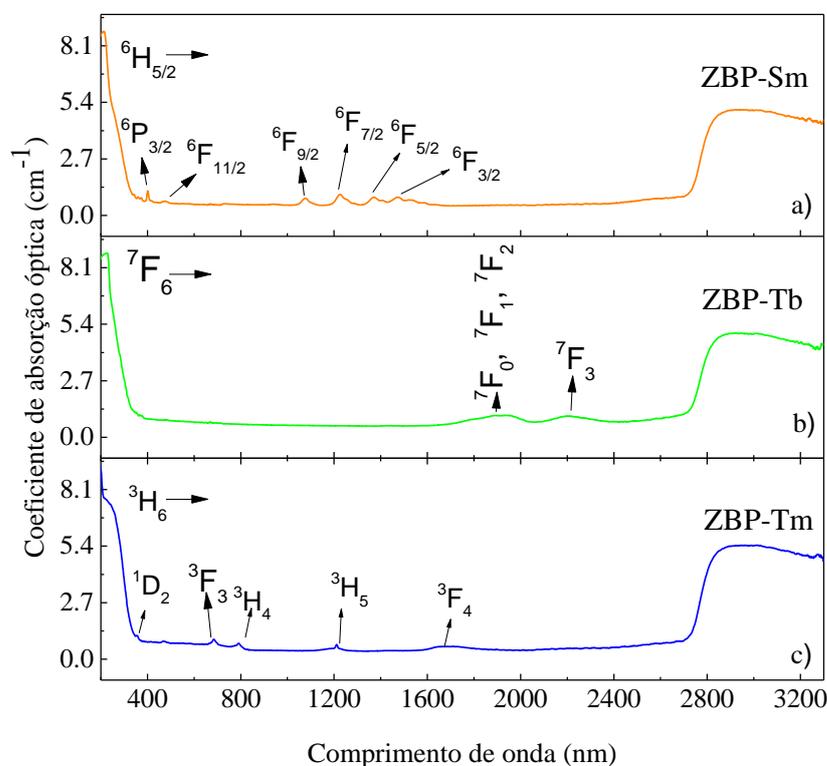
#### 4.5 Coeficiente de absorção óptica

A Figura 30 apresenta o espectro de absorção óptica UV-VIS-NIR do vidro ZBP base. É possível observar uma ampla região de transparência numa faixa de 320 a 2700 nm, estendendo-se, portanto, desde o ultravioleta até parte do infravermelho médio do espectro eletromagnético. Esta característica é considerada desejável para muitas aplicações na área da fotônica, isso porque a ampla janela de transparência do vidro Zinco Borofosfato (ZBP) sugere seu potencial para dopagem com elementos terras-raras que exibam transições de absorção e luminescência nesta região específica [153,154].



**Figura 30.** Espectro de absorção óptica do vidro ZBP (Base).

As bandas de absorção características dos íons dopantes,  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ , foram então identificadas e são mostradas na Figura 31.



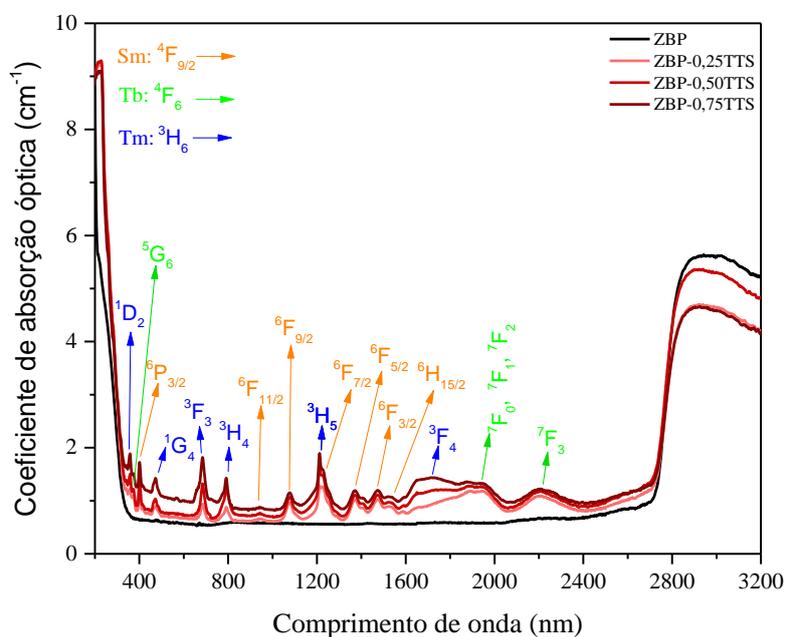
**Figura 31.** Espectros de absorção óptica dos vidros a) ZBP-Tm, b) ZBP-Tb e c) ZBP-Sm.

No espectro de absorção óptica do vidro ZBP-Tm (Figura 31.c) foi possível identificar cinco bandas características das transições eletrônicas do íon  $Tm^{3+}$ , estas bandas estão localizadas nos comprimentos de onda de 357, 688, 789, 1212 e 1674 nm e são transições eletrônicas que partem do estado fundamental  $^3H_6$  para os níveis excitados  $^1D_2$ ,  $^3F_3$ ,  $^3H_4$ ,  $^3H_5$  e  $^3F_4$ , respectivamente, conforme referências [155–157].

Foram identificadas as principais bandas características das transições do íon  $Tb^{3+}$  para o vidro ZBP-Tb, como é possível observar na figura (Figura 31.b). Elas partem do estado fundamental  $^7F_6$  para os níveis excitados  $^7F_0$ ,  $^7F_1$ ,  $^7F_2$  (1890 nm) e  $^7F_3$  (2200 nm) [158,159].

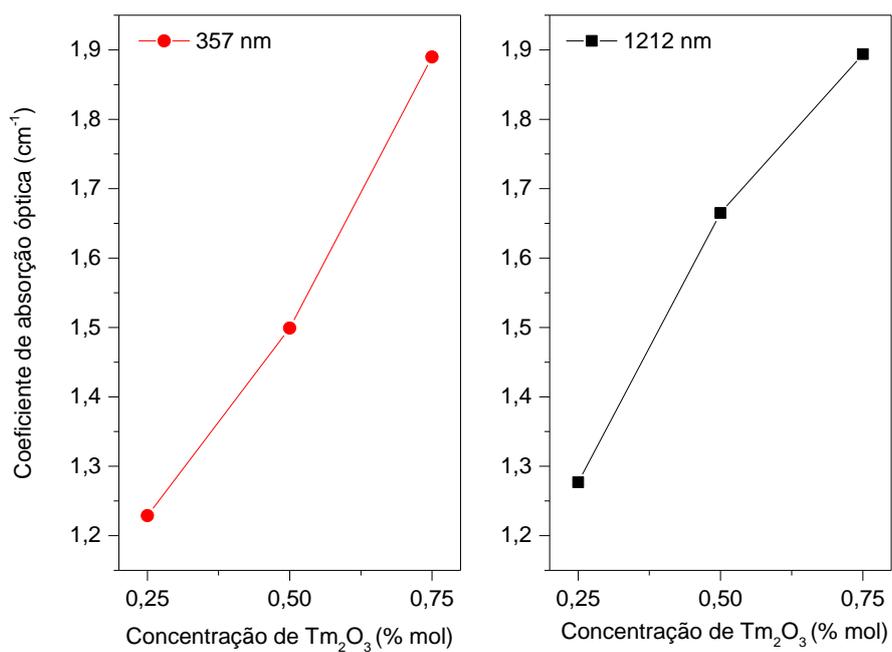
Já para o vidro ZBP-Sm (Figura 31.a) foi possível identificar bandas centradas em 400, 480, 1075, 1225, 1370, 1475 nm correspondentes às transições do samário do nível fundamental  $^6H_{5/2}$  para os níveis excitados  $^6P_{3/2}$ ,  $^6F_{11/2}$ ,  $^6F_{9/2}$ ,  $^6F_{7/2}$ ,  $^6F_{5/2}$  e  $^6F_{3/2}$ , respectivamente [83,160].

A Figura 32 apresenta os espectros de absorção óptica das três amostras tridopadas com variação na concentração do íon de túlio (0,25, 0,5 e 0,75 % mol de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ) e da base ZBP.



**Figura 32.** Coeficiente de absorção óptica dos vidros ZBP e ZBP tridopados com os íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ .

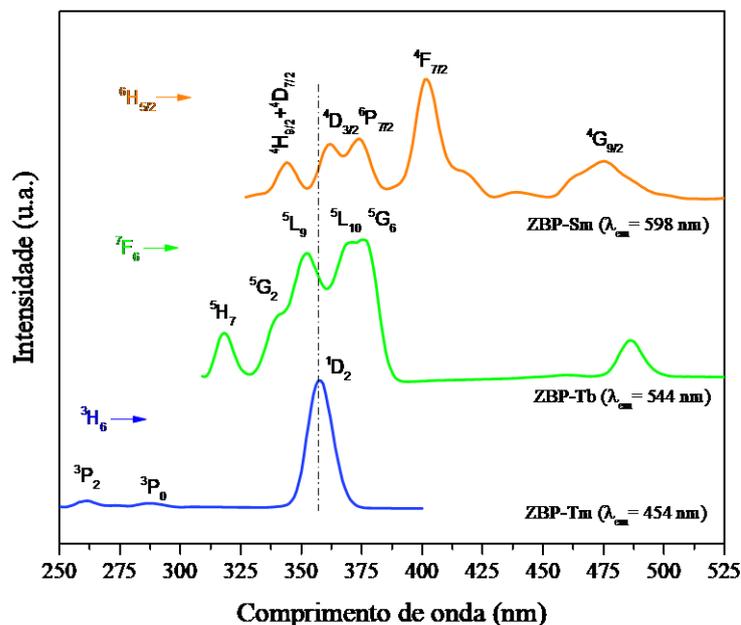
É possível observar na Figura 32 as principais bandas características dos íons citadas anteriormente. Os estados excitados do  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  estão destacados em azul, verde e vermelho, respectivamente. Identifica-se ainda que há um aumento na intensidade das bandas de absorção com o aumento da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , principalmente daqueles referentes ao íon  $\text{Tm}^{3+}$ [2]. Para melhor visualização, na Figura 33, os valores dos coeficientes de absorção óptica das bandas centradas em 357 e 1212 nm das amostras ZBP tridopadas são apresentados em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .



**Figura 33.** Coeficiente de absorção em função da concentração de Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A variação do coeficiente de absorção está ilustrada para as bandas localizadas em 357 e 1212 nm, relacionadas as transições  $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$  e  $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$ , respectivamente.

#### 4.6 Espectroscopia de Excitação

A Figura 34 mostra os espectros de excitação dos vidros ZBP dopados individualmente com os íons Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup>.



**Figura 34.** Espectros de excitação das amostras ZBP dopadas individualmente com 0,25% em mol de  $Tm_2O_3$  (linha azul), 0,50% em mol de  $Tb_4O_7$  (linha verde) e 0,35% em mol de  $Sm_2O_3$  (linha laranja).

O espectro de excitação da amostra ZBP-Tm apresentado na Figura 34 (linha azul) foi obtido ao monitorar o comprimento de onda em que o íon  $Tm^{3+}$  emite com maior intensidade, em 454 nm. O espectro mostra a banda mais intensa de excitação centrada em 357 nm, associada à transição eletrônica de  ${}^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$  [161,162].

O espectro de excitação da amostra ZBP-Tb apresentado na Figura 34 (linha verde), monitorando a emissão em 544 nm, apresenta cinco bandas características do íon  $Tb^{3+}$  e correspondem às transições eletrônicas  ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_7$  (318 nm),  ${}^5G_2$  (340 nm),  ${}^5L_9$  (352 nm),  ${}^5L_{10}$  (370 nm) e  ${}^5G_6$  (375 nm). O espectro mostra que a banda de excitação mais intensa está localizada em 375 nm [163–165].

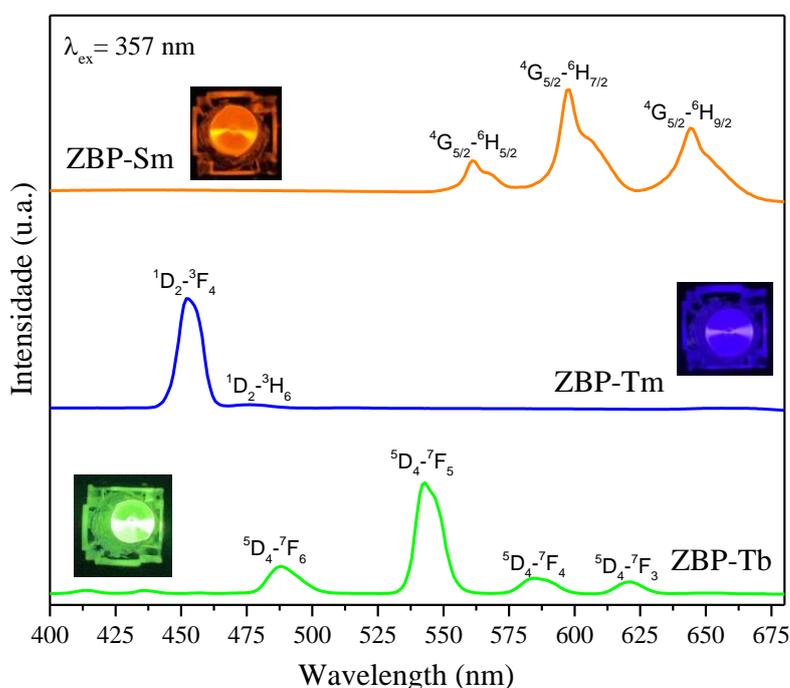
A amostra dopada com 0,35% em mol de  $Sm_2O_3$  possui um espectro de excitação, destacado na Figura 34 (linha laranja), que foi obtido ao monitorar a emissão em 598 nm. O espectro apresenta as principais bandas de excitação correspondentes às transições do nível fundamental  ${}^6H_{5/2}$  para os níveis excitados  ${}^4H_{9/2}$ ,  ${}^4D_{7/2}$  (344 nm),  ${}^4D_{3/2}$  (362 nm),  ${}^6P_{7/2}$  (374 nm),  ${}^4F_{7/2}$  (402 nm) e  ${}^4G_{9/2}$  (475 nm). É possível identificar na figura que a banda centrada em 402 nm é a mais intensa [166,167].

Analisando os espectros de excitação das amostras, verificou-se que o comprimento de onda de 357 nm é o mais favorável para a excitação das amostras

tridopadas, pois ele pode ser usado para excitar os três íons terra-raras estudados, simultaneamente. Na Figura 34 é mostrada uma linha tracejada como referencial. Os espectros de emissão foram mensurados utilizando este comprimento de onda e serão apresentados na próxima seção.

#### 4.7 Luminescência com excitação em 357 nm

A Figura 35 mostra os resultados de luminescência dos vidros ZBP que foram dopados isoladamente com térbio, túlio e samário com a excitação em 357 nm. Além disso, a figura inclui fotos das amostras quando excitadas por um LED com este comprimento de onda.



**Figura 35.** Espectros de emissão dos vidros ZBP dopados individualmente com os íons  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  sob excitação em 357 nm. As fotos mostram que as amostras dopadas com  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  excitadas neste comprimento de onda apresentam a coloração da luz emitida no laranja, azul e verde, respectivamente.

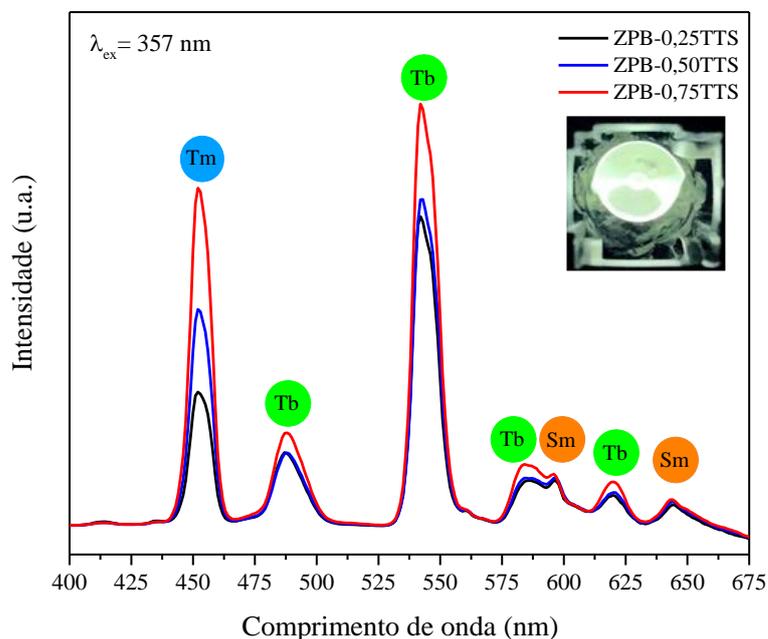
Na imagem é possível observar que a amostra dopada com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  apresenta coloração azul, a amostra dopada com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  apresenta coloração na cor verde e a amostra dopada com  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  apresenta emissão na região do laranja/vermelho. Desse modo, essa observação também pode ser comprovada com o estudo da coloração realizado por meio do diagrama de cromaticidade CIE 1931, que será apresentado na próxima seção.

O espectro de luminescência da amostra dopada com 0,5% em mol de  $Tb_4O_7$  apresentado na Figura 35 (linha verde) apresenta quatro das principais bandas de emissão do íon  $Tb^{3+}$ . Tais bandas centradas em 488, 543, 585 e 620 nm correspondentes às transições do estado excitado  $^5D_4$  para os estados fundamentais  $^7F_6$ ,  $^7F_5$ ,  $^7F_4$  e  $^7F_3$ .

O espectro de emissão da amostra dopada com 0,25% em mol de  $Tm_2O_3$ , representado pela Figura 35 (linha azul), revela as principais bandas de emissão do íon  $Tm^{3+}$  correspondentes ao decaimento dos elétrons do nível excitado  $^1D_2$  para os níveis  $^3F_4$  (453 nm) e  $^3H_6$  (476 nm), sendo que a primeira banda é a mais intensa.

A amostra dopada com 0,35% em mol de  $Sm_2O_3$  possui um espectro de emissão destacado na Figura 35 (linha laranja), que mostra as três principais bandas de emissão do íon  $Sm^{3+}$  centradas em 561, 597 e 644 nm. Estas bandas correspondem às transições do estado excitado  $^4G_{5/2}$  para os estados fundamentais  $^6H_{5/2}$ ,  $^6H_{7/2}$  e  $^6H_{9/2}$ , respectivamente.

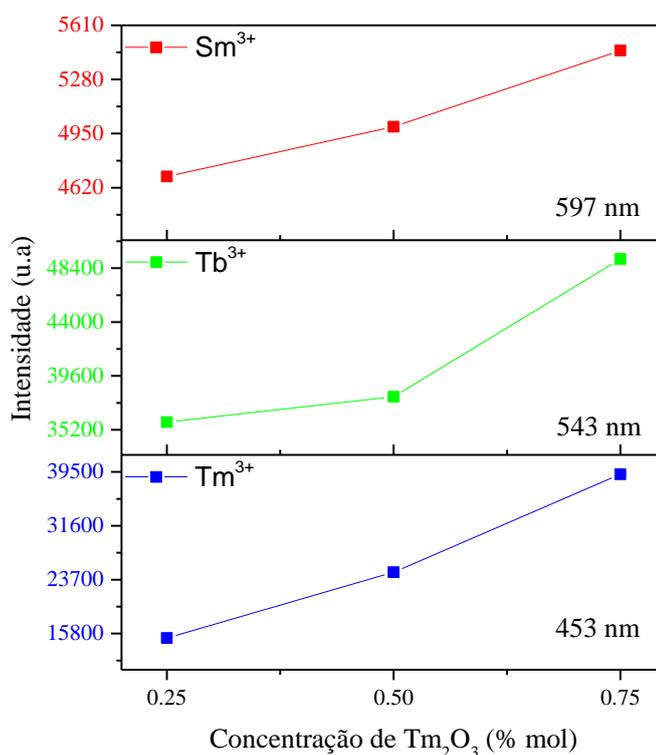
A Figura 36 apresenta os espectros de emissão das amostras tridopadas com  $Tm_2O_3$ ,  $Tb_4O_7$  e  $Sm_2O_3$  excitadas em 357 nm (no detalhe da figura, a foto mostra a cor da luz emitida na região branca para a amostra ZBP-0,50TTS).



**Figura 36.** Espectros de emissão dos vidros ZBP tridopados com os íons  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$  sob excitação em 357 nm. A foto destaca a coloração da luz emitida na região do branco para as amostras tridopadas com os íons  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ .

As bandas de emissão características dos íons dopantes são destacadas na Figura 36, em que se observa que as intensidades de emissão relacionadas aos íons  $\text{Tm}^{3+}$  aumentam à medida que cresce a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ . Além disso, embora as concentrações de  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  tenham sido mantidas constantes nas amostras tridopadas, verifica-se um aumento na intensidade das bandas de emissão características dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , em função do aumento do conteúdo de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , sob a excitação em 357 nm. Isso sugere uma transferência de energia entre os íons terras-raras, em que há uma provável doação de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  para os íons  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ .

Para melhor compreender as variações na intensidade de luminescência entre as amostras tridopadas, foram plotadas as intensidades das bandas dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  localizadas em 453, 543 e 597 nm, respectivamente, em função do conteúdo de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  (Figura 37).

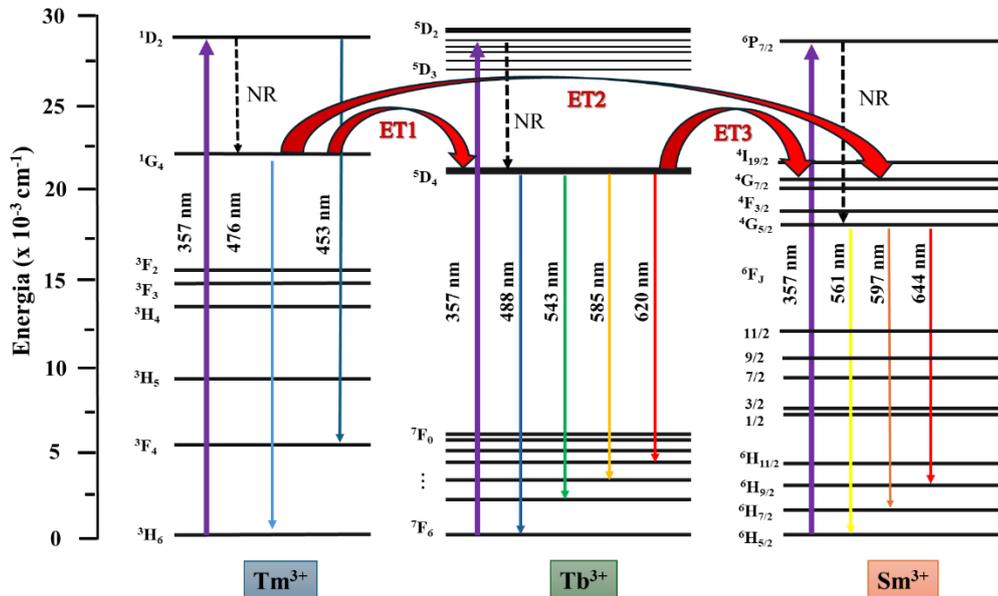


**Figura 37.** As intensidades de emissão de  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  em 453, 543 e 597 nm, respectivamente, em função da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ .

A Figura 37 permite observar que houve um aumento da intensidade em 453 e 543 nm, este aumento pode ser explicado por meio de dois processos de transferência de energia entre os íons de terras-raras:  $\text{Tm}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  para  $\text{Sm}^{3+}$ , conforme discutido nos trabalhos que investigaram esta tridopagem na literatura [168,169]. No

entanto, é possível observar que as bandas de emissão de samário não aumentaram significativamente em comparação com Tm e Tb. Um estudo semelhante de vidros TeZn tridopados com Tm/Tb/Sm foi realizado por R.T. Alves e colaboradores (2020) [15], sob comprimento de onda de excitação de 356 nm, sugerindo que ocorreu a transferência de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  para os íons  $\text{Sm}^{3+}$ .

Para explicar o processo de transferência de energia entre os íons de terras-raras estudados, a Figura 38 mostra o diagrama de níveis de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ . As rotas de transferência de energia ET1 ( $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ ), ET2 ( $\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ) e ET3 ( $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$ ) foram representadas pela seta vermelha no diagrama. É possível observar que os íons de  $\text{Tm}^{3+}$  são excitados do nível  $^3\text{H}_6$  para  $^1\text{D}_2$  pela absorção da energia em 357 nm, e então relaxam não radiativamente (NR) para o nível de energia  $^1\text{G}_4$ . A energia presente no nível de energia  $^1\text{G}_4$  de  $\text{Tm}^{3+}$  decai parcialmente para os níveis  $^3\text{F}_4$  e  $^3\text{H}_6$ , emitindo radiação em 476 e 453 nm, respectivamente. Além disso, parte dos fótons do nível  $^1\text{G}_4$  é transferida para o nível  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$  (ET1) e para o nível  $^4\text{G}_{7/2}$  de  $\text{Sm}^{3+}$  (ET2). A rota ET3 representa a transferência parcial de energia dos íons  $\text{Tb}^{3+}$  do nível  $^5\text{D}_4$  para o nível  $^4\text{G}_{7/2}$  do íon  $\text{Sm}^{3+}$ . Essas transferências de energia podem ser explicadas por meio da pequena diferença de energia entre os estados aceitadores e os estados doadores e a proximidade dos íons dopantes [14].



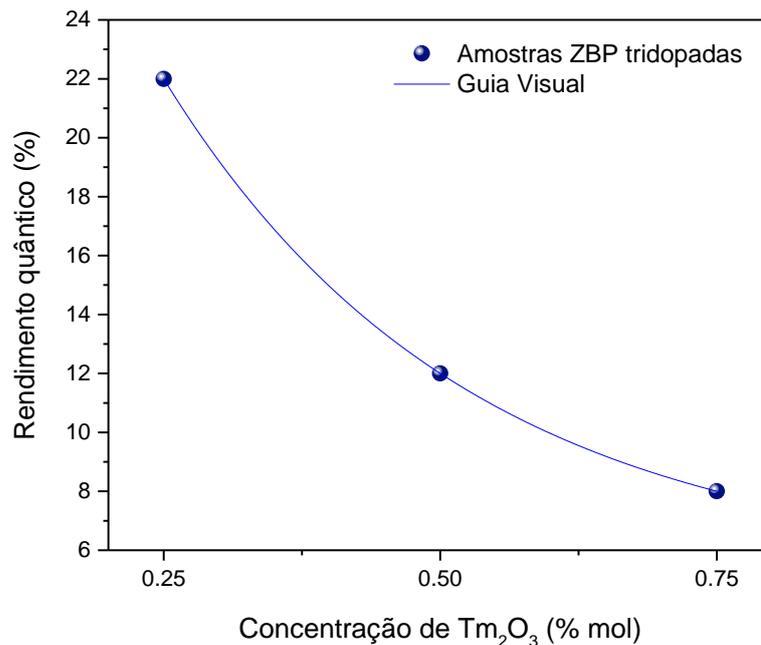
**Figura 38.** Diagrama de nível de energia dos íons  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ . As rotas de transferência de energia entre eles são ilustradas pela seta vermelha.

Com base nos espectros de emissão das amostras ZBP tridopadas (Figura 32), as eficiências de transferência de energia de  $Tm^{3+}$  para  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ , e de  $Tb^{3+}$  para  $Sm^{3+}$  são obtidas usando as seguintes equações [170]:

$$\eta_1 = \left(1 - \frac{I_{Tm}}{I_{Tm} + I_{Tb}}\right) \times 100 \quad 12) \quad \eta_2 = \left(1 - \frac{I_{Tm}}{I_{Tm} + I_{Sm}}\right) \times 100 \quad 13) \quad \eta_3 = \left(1 - \frac{I_{Tb}}{I_{Tb} + I_{Sm}}\right) \times 100 \quad 14)$$

em que  $I_{Tm}$ ,  $I_{Tb}$  e  $I_{Sm}$  são as intensidades dos picos situados em 453, 543 e 597 nm, respectivamente. Portanto, as eficiências de transferência de energia da amostra ZBP – 0,5TTS, relacionadas às rotas ET1 ( $\eta_1$ ), ET2 ( $\eta_2$ ) e ET3 ( $\eta_3$ ), são 60, 17 e 12%, respectivamente.

O rendimento quântico de emissão (QY) foi medido para as amostras ZBP triplamente dopadas, definido como a razão entre fótons emitidos ( $N_{em}$ ) e fótons absorvidos ( $N_{abs}$ ) [171]. Os valores de QY obtidos das amostras foram medidos sob excitação a 357 nm e são mostrados na Figura 39. Conforme observado, houve uma diminuição em QY com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$  (de 22 para 8%); o mesmo comportamento também foi encontrado em outros estudos [172,173]. Esta diminuição em QY pode estar relacionada a uma maior quantidade de íons  $Tm^{3+}$  presentes na matriz do vidro e transferência de energia de relaxação cruzada, o que pode favorecer os processos de perda de luminescência.

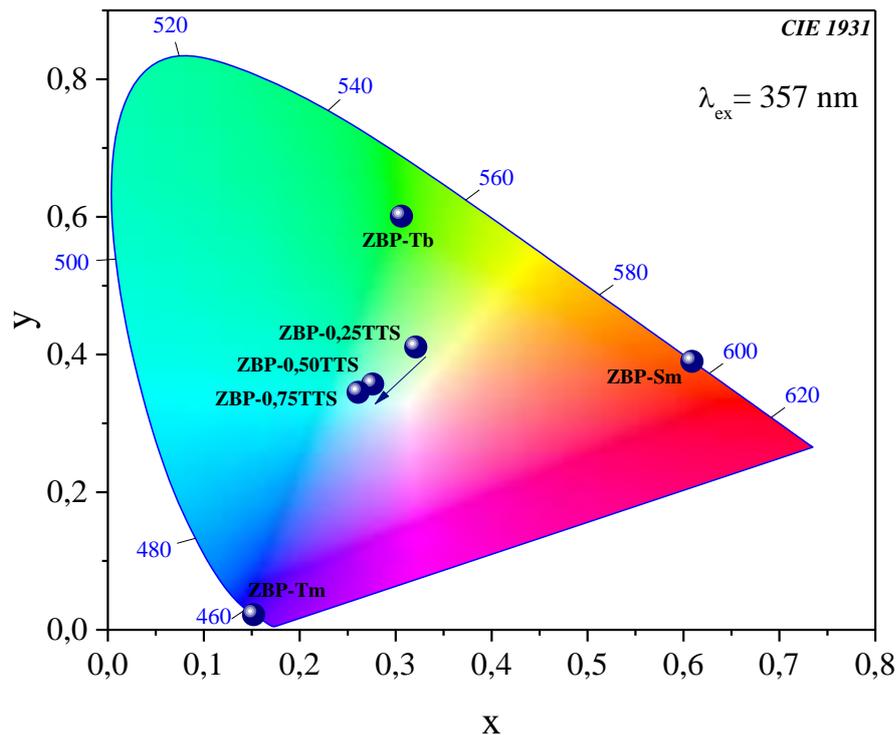


**Figura 39.** Valores de rendimento quântico dos vidros ZBP triplamente dopados.

O vidro ZBP - 0,25TTS tem um valor de QY maior do que o encontrado para o cristal  $\text{Na}_5\text{Y}_9\text{F}_{32}$  triplamente dopado com  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  (14,39%) [174]. Os valores de QY obtidos para todas as amostras preparadas também são maiores do que aqueles encontrados para vidros de fosfato triplamente dopados com  $\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ , que têm um valor de QY de 6,86% [175].

#### 4.8 Diagrama CIE 1931 e CRI

Para analisar a coloração da luz emitida, utilizou-se do diagrama CIE 1931 para obter as coordenadas (x, y) de cromaticidade de cada amostra sintetizada. A Figura 40 apresenta o diagrama de cromaticidade das seis amostras preparadas, sob excitação de 357 nm.



**Figura 40.** Diagrama CIE 1931 dos vidros ZBP dopados e tridopados com excitação em 357 nm.

É possível observar na Figura 40 que o vidro dopado com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  apresenta uma coloração de emissão intensa na região do azul (0,15;0,03). Já a cor emitida pelo vidro dopado com  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  está situada na região do verde (0,30;0,60). Verifica-se também que a cromaticidade do vidro ZBP dopado com  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  está localizada na região do laranja (0,60;0,38).

Além disso, a Figura 40 apresenta também a coloração emitida pelas três amostras tridopadas próximas da região do branco ideal do diagrama (em que as coordenadas x e y são iguais a 0,33, correspondendo ao branco ideal). A amostra ZBP - 0,5TTS é a que mais se aproxima deste ponto, com coordenadas (0,28;0,36). Como está indicado no diagrama, houve um deslocamento em função da concentração de  $Tm_2O_3$  para a região de cor azul. Para melhor descrição da cromaticidade, as coordenadas dos pontos no diagrama CIE 1931 estão mostradas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Coordenadas do diagrama CIE 1931 para as amostras dopadas e tridopadas quando submetidas a excitação em 357 nm.

Amostra	Coordenada X	Coordenada Y
ZBP – Tm	0,15	0,03
ZBP – Tb	0,30	0,60
ZBP – Sm	0,60	0,38
ZBP - 0,25TTS	0,32	0,41
ZBP - 0,5TTS	0,28	0,36
ZBP - 0,75TTS	0,26	0,34

Para avaliar a qualidade da cor emitida para as amostras ZBP tridopadas, calculou-se o CRI (índice de reprodução de cores), em função da intensidade de emissão das amostras excitadas em 357 nm. O CRI é um número de 0 a 100 usado para medir a capacidade de uma fonte de luz de reproduzir com precisão as cores de pessoas ou objetos. Um CRI mais alto é considerado um importante indicativo para aplicação em dispositivos de iluminação W-LEDs [176–179]. Os resultados do CRI estão apresentados na tabela 8.

**Tabela 8.** Índice de reprodução de cores (CRI) para as amostras tridopadas quando submetidas a excitação em 357 nm.

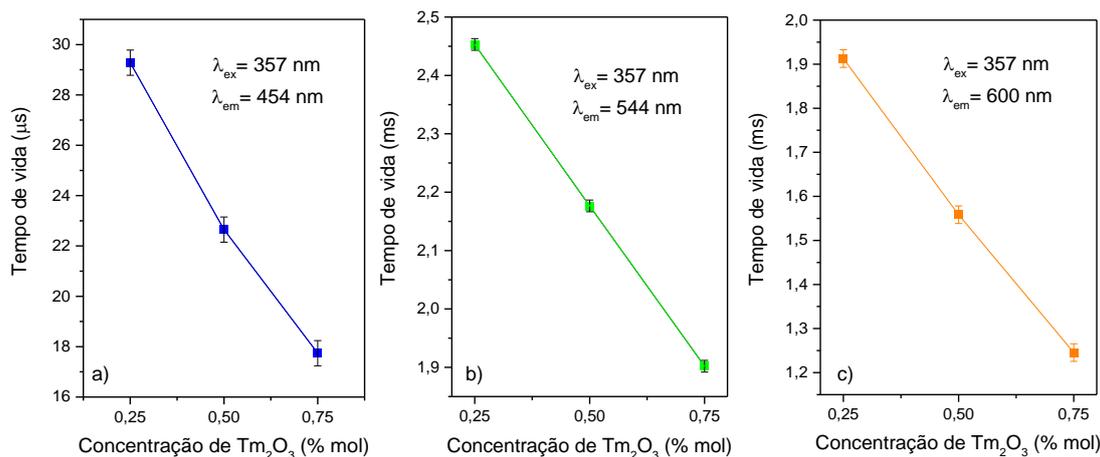
Amostra	CRI
ZBP - 0,25TTS	41
ZBP - 0,5TTS	56
ZBP - 0,75TTS	53

A Tabela 8 mostra que a amostra ZBP - 0,5TTS atingiu um CRI de 56, o mais alto entre as três amostras tridopadas e consideravelmente superior aos CRIs encontrados para alguns LEDs brancos, que são de 22 e 38 [180]. É importante destacar que o valor do CRI

para a amostra ZBP - 0,5TTS está de acordo com suas coordenadas no diagrama CIE, que estão mais próximas do branco ideal. Isso se deve a uma melhor correlação entre as intensidades de emissão das cores azul, verde e vermelho.

#### 4.9 Tempo de vida radiativo

O tempo de vida radiativo das amostras ZBP das amostras tridopadas estão mostrados na Figura 41.



**Figura 41.** Tempo de vida radiativo das amostras ZBP tridopadas. a) intensidade emissão de 454 nm correspondente aos íons  $Tm^{3+}$ ; b) intensidade de emissão de 544 nm correspondente aos íons  $Tb^{3+}$ ; c) intensidade de emissão de 600 correspondente aos íons  $Sm^{3+}$ .

Observou-se que os valores de tempo de vida para os vidros ZBP tridopados diminuem com o aumento da concentração de  $Tm_2O_3$ , para diferentes comprimentos de onda de emissão. Para o comprimento de onda de emissão em 454 nm, o tempo de vida reduziu de 29,28  $\mu s$  para 17,94  $\mu s$ , equivalente ao aumento da concentração de  $Tm_2O_3$  de 0,25% para 0,75% em mol, representando uma redução de 39%. Já para a emissão no comprimento de onda de 600 nm correspondente aos íons  $Sm^{3+}$ , o tempo de vida diminuiu de 1,91 ms para 1,24 ms, uma redução de 35%. Para a emissão no comprimento de onda de 544 nm (emissão principal do íon  $Tb^{3+}$ ), o tempo de vida diminuiu de 2,45 ms para 1,9 ms, uma redução de cerca de 22%. A diminuição do tempo de vida é comum pelas interações entre os íons de mesma espécie, com possíveis processos de relaxação cruzada [165,181,182], entretanto, a diminuição maior do tempo de vida da emissão de 454 e 544 nm, e uma diminuição menor em relação à emissão de 600 nm, sugere que a transferência de energia entre os íons  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$  é mais proeminente nos comprimentos de onda

em 454 e 544 nm do que 600 nm, o que condiz com os resultados encontrados por Revita, A. S. R. [14]. A probabilidade de transição de energia entre íons de terras-raras é obtida de acordo com a seguinte expressão:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0 + \omega} \quad (15)$$

na qual  $\omega$  é a probabilidade de transição de energia,  $\tau$  é o tempo de vida para os vidros  $Tm^{3+}$  (ou  $Tb^{3+}$ ) dopados individualmente, e  $\tau_0$  é o valor do tempo de vida para os  $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$  triplamente dopados. Os valores de  $\omega$  são listados na Tabela 9 e estão próximos aos valores encontrados no estudo dos vidros SrO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tridopados com os mesmos terras-raras realizado por Zhong et al. (2015) [2].

**Tabela 9.** Tempos de vida das emissões em 454, 544 e 600 nm ( $\tau$ ) para os vidros ZBP e valores de probabilidade de transição de energia ( $\omega$ ) para os vidros ZBP tridopados.

Amostra	$\tau_{454} (\pm 1 \mu s)$	$\tau_{544} (\pm 1 ms)$	$\tau_{600} (\pm 1 ms)$	$\omega (\mu s)^{-1}$	$\omega (ms)^{-1}$
ZBP – Tm	43,97	-	-	-	-
ZBP – Tb	-	2,91	-	-	-
ZBP – Sm	-	-	2,38	-	-
ZBP – 0,25TTS	29,28	2,45	1,91	$1,14 \times 10^{-2}$	0,06
ZBP – 0,5TTS	22,65	2,18	1,56	$2,14 \times 10^{-2}$	0,11
ZBP – 0,75TTS	17,94	1,90	1,24	$3,36 \times 10^{-2}$	0,18

## 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram estudadas as propriedades ópticas, espectroscópicas e luminescentes dos vidros do sistema zinco borofosfato dopados e tridopados com  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . As amostras obtidas apresentaram excelente qualidade óptica, não exibindo trincas, cristalitos e/ou estrias visíveis.

A densidade e o volume molar mostram que a inclusão de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  e  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sugere uma modificação nas unidades estruturais presentes no vidro. Os resultados de FTIR revelaram a presença de unidades tetragonais do boro e vibrações de grupos fosfatos e de grupos ligados ao zinco. Além disso, a conversão de espécies de  $\text{BO}_4$  para  $\text{BO}_3$  ocorre à medida que a concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  aumenta, conforme indicado pelos valores de  $N_4$  obtidos para os vidros ZBP triplamente dopados. A absorção óptica das amostras confirmou a inserção dos íons terras-raras na matriz vítrea pela presença das bandas de absorção características do  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$ , revelando ainda um aumento de intensidade do coeficiente de absorção com o aumento da concentração de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$  para as amostras tridopadas.

Os espectros de luminescência das amostras tridopadas mostraram que, à medida que a concentração de  $\text{Tm}^{3+}$  aumenta, a intensidade das bandas de emissão do  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  também aumentam. A transferência de energia é confirmada e indica que as eficiências de transferência de energia estimadas são 60, 17 e 12% para os processos ET1 ( $\text{Tm}^{3+}$  para  $\text{Tb}^{3+}$ ), ET2 ( $\text{Tm}^{3+}$  para  $\text{Sm}^{3+}$ ) e ET3 ( $\text{Tb}^{3+}$  para  $\text{Sm}^{3+}$ ), respectivamente. As coordenadas de cor das amostras tridopadas, quando excitadas em 357 nm, revelaram que a luz emitida possui uma coloração na região próxima ao branco ideal do diagrama de cromaticidade CIE. A amostra ZBP-0,50TTS é a mais próxima deste ponto, com coordenadas (0,28;0,36) e CRI de 56, maior do que para alguns modelos de WLED. Os valores decrescentes do tempo de vida radiativo, em função do conteúdo de  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , apoiam a transferência de energia entre íons da mesma espécie.

Os resultados obtidos sugerem que os vidros ZBP tridopados com  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Sm}^{3+}$  podem ser aplicados na produção de dispositivos emissores de luz branca (W-LEDs).

## 6. PATENTES E ARTIGOS SUBMETIDOS

- Patente de Invenção *SEMICONDUTOR DE BANDA LARGA A BASE DE*  
 *$(NH_4)_2Fe_{0,5}Ni_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$* ;



19/07/2024 870240060923  
09:58  
29409162323272825

Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2024 014825 8

### Dados do Pedido

Natureza Patente: 10 - Patente de Invenção (PI)

Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54): SEMICONDUTOR DE BANDA LARGA A BASE DE  $(NH_4)_2Fe_{0,5}Ni_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$

Resumo: A presente invenção corresponde a um cristal inorgânico semicondutor com composição  $(NH_4)_2Fe_{0,5}Ni_{0,5}(SO_4)_2(H_2O)_6$  obtido via evaporação isotérmica. O produto além de apresentar natureza semicondutora de banda larga com um gap em torno de 2,8 eV, exibe alta energia de rede entre suas moléculas, elevada entalpia de desidratação ( $\approx 431,65$  kJ/mol) e densidade energética significativa (2,08 GJ/m<sup>3</sup>). Tais propriedades, o tornam um candidato promissor para dispositivos que armazenam energia sob a forma de calor e sistemas de alta tecnologia. A amostra foi sintetizada utilizando 40 mL de água deionizada com razão molar de 2:1:1 dos compostos de partida  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4Fe(SO_4)_2(H_2O)_{12}$  e  $NiSO_4(H_2O)_7$ , respectivamente. Estes reagentes foram dispersos em meio aquoso sob agitação magnética com temperatura controlada, e em seguida a solução foi deixada em repouso em condições ambiente. Após 4 semanas, pequenos cristais prismáticos verdes foram obtidos com faceta definida, transparência óptica e poucos defeitos interfaciais. A metodologia de síntese permitiu obter sais hidratados cristalinos, com reprodutibilidade e fidedignidade do método. Adicionalmente, os cristais apresentaram propriedades estruturais, térmicas e eletrônicas de interesse comercial. Vale ressaltar, o baixo custo do processo e o caráter inovador da amostra, inerente a ocupação de íons  $Fe^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  em um mesmo sítio na rede estrutural.

Figura a publicar: 1

**PETICIONAMENTO  
ELETRÔNICO**

Esta solicitação foi enviada pelo sistema Peticionamento Eletrônico em 19/07/2024 às 09:58, Petição 870240060923

- Artigo submetido intitulado *White light and energy transfer of Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> in zinc borophosphate glass*;

14/10/24, 10:33

E-mail de UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - Submission Confirmation



MARCOS AURELIO RODRIGUES SOUSA JUNIOR <marcos.arsj@discente.ufma.br>

## Submission Confirmation

Ceramics International <em@editorialmanager.com>

3 de outubro de 2024 às 15:42

Responder a: Ceramics International <info@technagroup.it>

Para: Marcos Aurelio Rodrigues Sousa Junior <marcos.arsj@discente.ufma.br>

Dear Marcos,

We have received your article "White light and energy transfer of Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup> in zinc borophosphate glass" for consideration for publication in Ceramics International.

Your manuscript will be given a reference number once an editor has been assigned.

To track the status of your paper, please do the following:

1. Go to this URL: <https://www.editorialmanager.com/ceri/>

2. Enter these login details:

Your username is: [marcos.arsj@discente.ufma.br](mailto:marcos.arsj@discente.ufma.br)

If you need to retrieve password details, please go to: <https://www.editorialmanager.com/ceri/l.asp?i=2252304&l=8073AAY0>.

3. Click [Author Login]

This takes you to the Author Main Menu.

4. Click [Submissions Being Processed]

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

Editorial Manager  
Ceramics International

\*\*\*\*\*

Please note that the editorial process varies considerably from journal to journal. To view a sample editorial process, please click here:

[http://ees.elsevier.com/eeshelp/sample\\_editorial\\_process.pdf](http://ees.elsevier.com/eeshelp/sample_editorial_process.pdf)

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EM via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.

At Elsevier, we want to help all our authors to stay safe when publishing. Please be aware of fraudulent messages requesting money in return for the publication of your paper. If you are publishing open access with Elsevier, bear in mind that we will never request payment before the paper has been accepted. We have prepared some guidelines (<https://www.elsevier.com/connect/authors-update/seven-top-tips-on-stopping-apc-scams>) that you may find helpful, including a short video on Identifying fake acceptance letters (<https://www.youtube.com/watch?v=o5l8thD9XtE>). Please remember that you can contact Elsevier's Researcher Support team (<https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>) at any time if you have questions about your manuscript, and you can log into Editorial Manager to check the status of your manuscript ([https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/29155/c/10530/supporthub/publishing/kw/status/)).

In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Use the following URL: <https://www.editorialmanager.com/ceri/login.asp?a=r>). Please contact the publication office if you have any questions.

<https://mail.google.com/mail/u/1/?ik=3e7dbe1c4f&view=pt&search=all&permmsgid=msg-f:1811919354990777191&simpl=msg-f:18119193549907...> 1/1

- Artigo submetido denominado *Optical, structural and spectroscopic properties of CrO<sub>3</sub>-doped P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses*.

29/10/24, 20:34

E-mail de UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO - Please verify your contribution to Optical, structural and spectroscopic...



MARCOS AURELIO RODRIGUES SOUSA JUNIOR <marcos.arsj@discente.ufma.br>

## Please verify your contribution to Optical, structural and spectroscopic properties of CrO<sub>3</sub>-doped P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses

1 mensagem

**Optical Materials** <em@editorialmanager.com>

25 de outubro de 2024 às 10:42

Responder a: Optical Materials <support@elsevier.com>

Para: Marcos Aurelio Rodrigues Sousa Junior <marcos.arsj@discente.ufma.br>

\*This is an automated message.\*

Journal: Optical Materials

Title: Optical, structural and spectroscopic properties of CrO<sub>3</sub>-doped P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses

Corresponding Author: Dr. Otávio Silva Neto

Co-Authors: Franciana Pedrochi; Joao Gomes de Oliveira Neto; Marcos Aurelio Rodrigues Sousa Junior; Thiago

Augusto Lodi; Alysson Steimacher

Manuscript Number: **OM-D-24-04697**

Dear Marcos Aurelio Rodrigues Sousa Junior,

The corresponding author Dr. Otávio Silva Neto has listed you as a contributing author of the following submission via Elsevier's online submission system for Optical Materials.

Submission Title: Optical, structural and spectroscopic properties of CrO<sub>3</sub>-doped P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-KF-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses

Elsevier asks all authors to verify their co-authorship by confirming agreement to publish this article if it is accepted for publication.

Please read the following statement and confirm your agreement by clicking on this link: [Yes, I am affiliated](#).

I irrevocably authorize and grant my full consent to the corresponding author of the manuscript to: (1) enter into an exclusive publishing agreement with Elsevier on my behalf (or, if the article is to be published under a CC BY license, a non-exclusive publishing agreement), in the relevant form set out at [www.elsevier.com/copyright](http://www.elsevier.com/copyright); and (2) unless I am a US government employee, to transfer my copyright or grant an exclusive license of rights (or for CC BY articles a non-exclusive license of rights) to Elsevier as part of that publishing agreement, effective on acceptance of the article for publication. If the article is a work made for hire, I am authorized to confirm this on behalf of my employer. I agree that the copyright status selected by the corresponding author for the article if it is accepted for publication shall apply and that this agreement is subject to the governing law of the country in which the journal owner is located.

If you did not co-author this submission, please contact the corresponding author directly at [otavio.csn@hotmail.com](mailto:otavio.csn@hotmail.com).

Thank you,  
Optical Materials

More information and support

FAQ: What is copyright co-author verification?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28460/supporthub/publishing/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28460/supporthub/publishing/)

FAQ: How can I reset a forgotten password?

[https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a\\_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/](https://service.elsevier.com/app/answers/detail/a_id/28452/supporthub/publishing/kw/editorial+manager/)

For further assistance, please visit our customer service site: <https://service.elsevier.com/app/home/supporthub/publishing/>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about Editorial Manager via interactive tutorials. You can also talk 24/7 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

*In compliance with data protection regulations, you may request that we remove your personal registration details at any time. (Remove my information/details). Please contact the publication office if you have any questions.*

<https://mail.google.com/mail/u/0/?ik=3e7dbe1c4f&view=pt&search=all&permthid=thread-f:1813893619715938679&simpl=msg-f:18138936197159...> 1/1

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] N. Narendran, L. Deng, Color Rendering Properties of LED Light Sources, *Solid State Lighting II* (Vol. 4776, pp. 61-67). SPIE, 2002. <https://doi.org/10.1117/12.452574>.
- [2] H. Zhong, G. Chen, L. Yao, J. Wang, Y. Yang, R. Zhang, The white light emission properties of  $Tm^{3+}/Tb^{3+}/Sm^{3+}$  triply doped SrO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass, *J Non Cryst Solids* 427 (2015) 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.032>.
- [3] K. Jha, M. Jayasimhadri, Structural and emission properties of  $Eu^{3+}$ -doped alkaline earth zinc-phosphate glasses for white LED applications, *Journal of the American Ceramic Society* 100 (2017) 1402–1411. <https://doi.org/10.1111/jace.14668>.
- [4] T.A. Lodi, M. Sandrini, A.N. Medina, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Dy:Eu doped CaBAI glasses for white light applications, *Opt Mater (Amst)* 76 (2018) 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.12.043>.
- [5] J. Qiao, J. Zhao, Q. Liu, Z. Xia, Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence, *Journal of Rare Earths* 37 (2019) 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.001>.
- [6] S. Kaur, N. Deopa, A. Prasad, R. Bajaj, A.S. Rao, Intense green emission from  $Tb^{3+}$  ions doped zinc lead alumino borate glasses for laser and w-LEDs applications, *Opt Mater (Amst)* 84 (2018) 318–323. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.020>.
- [7] N. Deopa, A.S. Rao, Photoluminescence and energy transfer studies of  $Dy^{3+}$  ions doped lithium lead alumino borate glasses for w-LED and laser applications, *J Lumin* 192 (2017) 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.052>.
- [8] C. Zhu, Y. Yang, X. Liang, S. Yuan, G. Chen, Rare earth ions doped full-color luminescence glasses for white LED, *J Lumin* 126 (2007) 707–710. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.10.028>.
- [9] X. Zhang, W. Yang, J. Zhang, J. Li, L. Jiang, X. Qi, High hardnesses of  $Tm^{3+}$ -doped  $La_2O_3-Al_2O_3$  luminescent glasses fabricated by containerless solidification, *J Non Cryst Solids* 525 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119599>.
- [10] I.E. Orozco Hinostroza, H. Desirena, J. Hernandez, J. Molina, I. Moreno, E. De la Rosa,  $Eu^{3+}$ -doped glass as a color rendering index enhancer in phosphor-in-glass,

- Journal of the American Ceramic Society 101 (2018) 2914–2920.  
<https://doi.org/10.1111/jace.15464>.
- [11] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, Tailoring the luminescence of Eu<sup>3+</sup> co-doped Dy<sup>3+</sup> incorporated aluminofluoro-borophosphate glasses for white light applications, *J Lumin* 178 (2016) 414–424.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.016>.
- [12] M. Mungra, F. Steudel, B. Ahrens, S. Schweizer, Tm/Tb/Eu triple-doped lithium aluminoborate glass for white light generation, *J Lumin* 192 (2017) 71–76.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.06.028>.
- [13] C. Zhu, X. Liang, Y. Yang, G. Chen, Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications, *J Lumin* 130 (2010) 74–77.  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.07.023>.
- [14] Ravita, A.S. Rao, Tunable photoluminescence studies of KZABS: RE<sup>3+</sup> (RE<sup>3+</sup> = Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>) glasses for w-LEDs based on energy transfer, *J Lumin* 251 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119194>.
- [15] R.T. Alves, C.M. Trindade, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.S. Gouveia-Neto, White light generation and energy transfer in Tm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> -doped 60TeO<sub>2</sub>. 40ZnO glasses, *J Lumin* 227 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117543>.
- [16] R. Vijayakumar, G. Venkataiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence studies on Dy<sup>3+</sup> doped boro-phosphate glasses for white LED's and laser applications, *J Alloys Compd* 652 (2015) 234–243.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.219>.
- [17] D. Carta, D. Qiu, P. Guerry, I. Ahmed, E.A. Abou Neel, J.C. Knowles, M.E. Smith, R.J. Newport, The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 354 (2008) 3671–3677.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.009>.
- [18] R. Singh, A. Singh, D. Singh, M. Tyagi, Studies of photon interaction and shielding parameters of lead alumino-borophosphate glass system, *Radiation Physics and Chemistry* 161 (2019) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2019.04.013>.
- [19] M.H. Wan, P.S. Wong, R. Hussin, H.O. Lintang, S. Endud, Structural and luminescence properties of Mn<sup>2+</sup> ions doped calcium zinc borophosphate glasses, *J Alloys Compd* 595 (2014) 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.153>.

- [20] L. Koudelka, P. Mosner, Study of the structure and properties of  $Pb\pm Zn$  borophosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00765-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00765-7).
- [21] L. Koudelka, P. Mosner, Borophosphate glasses of the  $ZnO-B_2O_3-P_2O_5$  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).
- [22] Y. Zhou, C. Zhu, M. Zhang, J. Liu, Optical properties of Eu- and Dy-doped calcium aluminoborosilicate glasses for LED applications, *J Alloys Compd* 688 (2016) 715–720. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.073>.
- [23] A. Zakery, S.R. Elliott, Optical properties and applications of chalcogenide glasses: A review, *J Non Cryst Solids* 330 (2003) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064>.
- [24] I.I. Oprea, H. Hesse, K. Betzler, Optical properties of bismuth borate glasses, *Opt Mater (Amst)* 26 (2004) 235–237. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.10.006>.
- [25] W.C. Wang, B. Zhou, S.H. Xu, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers, *Prog Mater Sci* 101 (2019) 90–171. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.11.003>.
- [26] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J Am Chem Soc* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [27] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology - 2nd edition*, The Royal Society of Chemistry, New York, 2005. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [28] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J Non Cryst Solids* 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [29] R.H. Doremus, G.H. Sigel Jr., Glass Science, *Phys Today* 47 (1994) 63. <https://doi.org/10.1063/1.2808752>.
- [30] A.K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, Academic Press, 1994. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04281-7>.
- [31] S.R. Elliott, *Physics of amorphous materials*, (No Title) (1990). <https://doi.org/10.1002/crat.2170200922>.
- [32] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge university press, 1991. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(92\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0254-0584(92)90237-3).
- [33] G. Kaur, G. Pickrell, N. Sriranganathan, V. Kumar, D. Homa, Review and the state of the art: Sol–gel and melt quenched bioactive glasses for tissue engineering, *J*

- Biomed Mater Res B Appl Biomater 104 (2016) 1248–1275.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33443>.
- [34] Z. Wang, L. Cheng, Effects of doping CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> on structure and properties of silicate glass, *J Alloys Compd* 597 (2014) 167–174.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.232>.
- [35] Z. Khurshid, S. Husain, H. Alotaibi, R. Rehman, M.S. Zafar, I. Farooq, A.S. Khan, Novel techniques of scaffold fabrication for bioactive glasses, in: *Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses*, Elsevier, 2018: pp. 497–519. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102196-5.00018-5>.
- [36] W. Callister, D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 2007. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90343-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90343-0).
- [37] D.S. Brauer, Bioactive glasses - Structure and properties, *Angewandte Chemie - International Edition* 54 (2015) 4160–4181.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201405310>.
- [38] M.I. Ojovan, Glass formation, *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture* 1 (2021) 249–259.  
<https://doi.org/10.1002/9781118801017.ch3.1>.
- [39] Z. Hong, Z. Lin, H. Yue, X. Luo, H.L. Hou, F. Lai, W. Wang, W. You, J. Huang, Effect of network modifiers on spectroscopic properties of Sm<sup>3+</sup> ions doped gallium silicate glasses, *Opt Mater (Amst)* 152 (2024).  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115445>.
- [40] M. Bengisu, Borate glasses for scientific and industrial applications: a review, *J Mater Sci* 51 (2016) 2199–2242. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9537-4>.
- [41] J. D. Musgraves, J. Hu, L. Calvez, *Springer Handbook of Glass*, Springer, 2019.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1>.
- [42] D. Möncke, H. Eckert, Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids: X* 3 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
- [43] R.K. Brow, Section 1. Structure Review: the structure of simple phosphate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [44] C. Hermansen, J.C. Mauro, Y. Yue, A model for phosphate glass topology considering the modifying ion sub-network, *Journal of Chemical Physics* 140 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4870764>.

- [45] R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, SOLID STATE Nuclear Magnetic Resonance ELSEVIER Nuclear magnetic resonance investigation of the structures of phosphate and phosphate-containing glasses: a review, 1995. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)00042-O](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)00042-O).
- [46] E. Abou Neel, D. Pickup, S. Valappil, R. Newport, J. Knowles, Phosphate based glasses: A Perspective, *J. Materials Chem* 6 (2009) 690–706.
- [47] D. Möncke, D. Ehrt, L. Velli, C.P.E. Varsamis, E.I. Kamitsos, Structural investigation of fluoride phosphate glasses, *Proc. 20th Int. Congr. on Glass* (2004).
- [48] K.S. Shaaban, E.S. Yousef, S.A. Mahmoud, E.A.A. Wahab, E.R. Shaaban, Mechanical, Structural and Crystallization Properties in Titanate Doped Phosphate Glasses, *J Inorg Organomet Polym Mater* 30 (2020) 4655–4663. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01574-x>.
- [49] M.M. Ismail, I.K. Batisha, L. Zur, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Lukowiak, Optical properties of Nd<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses, *Opt Mater (Amst)* 99 (2020) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109591>.
- [50] H. Takebe, Y. Baba, M. Kuwabara, Dissolution behavior of ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses in water, *J Non Cryst Solids* 352 (2006) 3088–3094. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.04.002>.
- [51] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: An Introduction*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781118346457>.
- [52] M.E. Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, Springer, 2001. [https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8\\_10](https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8_10).
- [53] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses studied by Raman scattering, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1975. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(75\)90137-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(75)90137-4).
- [54] M.K. Halimah, W.M. Daud, H.A.A. Sidek, A.S. Zainal, A.H. Zainul, H. Jumiah, Structural Analysis of Borotellurite Glass, *Am J Appl Sci* 4 (2007) 323–327. <https://doi.org/10.3844/ajassp.2007.323.327>.
- [55] 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>.
- [56] 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>.
- [57] M. Jayasimhadri, K. Jang, H.S. Lee, B. Chen, S.S. Yi, J.H. Jeong, White light generation from Dy<sup>3+</sup>-doped ZnO- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *J Appl Phys* 106 (2009). <https://doi.org/10.1063/1.3159899>.
- [58] R.K. Brow, Nature of alumina in phosphate glass: I, properties of sodium aluminophosphate glass, *Journal of the American Ceramic Society*, 1993. <https://doi.org/doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05315.x>.
- [59] A.A. Osipov, V.E. Eremyashev, A.S. Mazur, P.M. Tolstoi, L.M. Osipova, Coordination state of aluminum and boron in barium aluminoborate glass, *Glass Physics and Chemistry* 42 (2016) 230–237. <https://doi.org/10.1134/S1087659616030111>.
- [60] V. Zepf, Rare earth elements: a new approach to the nexus of supply, demand and use: exemplified along the use of neodymium in permanent magnets, Springer Science & Business Media, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-35458-8>.
- [61] R.A. Scott, C.M. Lukehart, Applications of Physical Methods to Inorganic and Bioinorganic Chemistry, Wiley, 2013.
- [62] Q. Li, B. Yan, Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials, *Journal of Rare Earths* 37 (2019) 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.001>.
- [63] D.H. Cornell, Rare earths from supernova to superconductor, *Pure and Applied Chemistry* 65 (1993) 2453–2464. <https://doi.org/10.1351/pac199365122453>.
- [64] I. Gupta, S. Singh, S. Bhagwan, D. Singh, Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review, *Ceram Int* 47 (2021) 19282–19303. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.308>.
- [65] Q. Li, B. Yan, Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials, *Journal of Rare Earths* 37 (2019) 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.001>.
- [66] C. Madhukar Reddy, B. Deva Prasad Raju, N. John Sushma, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble, A review on optical and photoluminescence studies of RE<sup>3+</sup> (RE=Sm, Dy, Eu, Tb and Nd) ions doped LCZSFB glasses, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (2015) 566–584. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.025>.

- [67] S. Balaji, P. Abdul Azeem, R.R. Reddy, Absorption and emission properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in Sodium fluoroborate glasses, *Physica B Condens Matter* 394 (2007) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.02.009>.
- [68] S. Arunkumar, K. Venkata Krishnaiah, K. Marimuthu, Structural and luminescence behavior of lead fluoroborate glasses containing  $\text{Eu}^{3+}$  ions, *Physica B Condens Matter* 416 (2013) 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.02.022>.
- [69] J.H.L. Voncken, The Rare Earth Elements—A Special Group of Metals, in: 2016: pp. 1–13. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26809-5_1).
- [70] INTRODUCTION TO THE RARE EARTHS, in: The Structure of Rare-Earth Metal Surfaces, PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., 2001: pp. 1–19. [https://doi.org/doi:10.1142/9781848161733\\_0001](https://doi.org/doi:10.1142/9781848161733_0001).
- [71] M. Li, F. Lu, F. Xu, Z. Jiang, X. Wang, H. Lou, Z. Ma, L. Zheng, Realization of modulating broadband emission from Er-Tm codoped calcium borosilicate glasses by dual-wavelength pumping, *Mater Chem Phys* 137 (2012) 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.020>.
- [72] R. Sharma, A. Prasad, S. Kaur, N. Deopa, R. Rani, M. Venkateswarlu, A.S. Rao, Spectroscopic properties of deep red emitting  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{ZnPbWTe}$  glasses for optoelectronic and laser applications, *J Non Cryst Solids* 516 (2019) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.032>.
- [73] M. Monisha, N.S. Prabhu, A. Nancy D'Souza, S. Bharadwaj, R.J. Chowdary, M.I. Sayyed, A.M.S. Alhuthali, Y. Al-Hadeethi, S.D. Kamath, Structural, dielectric, optical and photoluminescence studies of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO-MgO-Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-LiF}$  glasses featuring strong blue emission, *J Non Cryst Solids* 560 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120733>.
- [74] K. Han, P. Zhang, S. Wang, Y. Guo, D. Zhou, F. Yu, Optical characterization of  $\text{Tm}^{3+}$  doped  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2\text{-Ga}_2\text{O}_3$  glasses in absence and presence of  $\text{BaF}_2$ , *Sci Rep* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep31207>.
- [75] V. Sudesh, J.A. Piper, E.M. Goldys, R.S. Seymour, Growth, characterization, and laser potential of  $\text{Tm}:\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ , 1998. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.15.000239>.
- [76] F. Xie, J. Li, Z. Dong, D. Wen, J. Shi, J. Yan, M. Wu, Energy transfer and luminescent properties of  $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7:\text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$  as a green-to-red color

- tunable phosphor under NUV excitation, *RSC Adv* 5 (2015) 59830–59836. <https://doi.org/10.1039/c5ra08680a>.
- [77] J.F.M. dos Santos, N.G.C. Astrath, M.L. Baesso, L.A.O. Nunes, T. Catunda, The effect of silica content on the luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-doped calcium aluminosilicate glasses, *J Lumin* 202 (2018) 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.008>.
- [78] A.D. Sontakke, K. Biswas, K. Annapurna, Concentration-dependent luminescence of Tb<sup>3+</sup> ions in high calcium aluminosilicate glasses, *J Lumin* 129 (2009) 1347–1355. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.06.027>.
- [79] J.F.M. dos Santos, V.S. Zanuto, A.C.C. Soares, E. Savi, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, T. Catunda, Evaluating the link between blue-green luminescence and cross-relaxation processes in Tb<sup>3+</sup>-doped glasses, *J Lumin* 240 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118430>.
- [80] G. Yao, D. Valiev, S. Li, S. Stepanov, C. Li, H. Lin, L. Liu, Y. Zhou, F. Zeng, Z. Su, The luminescence performance of Tb<sup>3+</sup> doped ABS-BGP glasses excited by different type of energy sources, *J Lumin* 226 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117514>.
- [81] B.C. Jamalaiah, M. V. Vijaya Kumar, K. Rama Gopal, Fluorescence properties and energy transfer mechanism of Sm<sup>3+</sup> ion in lead telluroborate glasses, *Opt Mater (Amst)* 33 (2011) 1643–1647. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.04.030>.
- [82] I.I. Kindrat, B. V. Padlyak, A. Drzewiecki, Luminescence properties of the Sm-doped borate glasses, *J Lumin* 166 (2015) 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.05.051>.
- [83] K.S. Lim, N. Vijaya, C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, Structural and luminescence properties of Sm<sup>3+</sup> ions in zinc fluorophosphate glasses, *Opt Mater (Amst)* 35 (2013) 1557–1563. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.03.026>.
- [84] D. Bayoudhi, C. Bouzidi, E. Matei, M. Secu, A. Catalin Galca, Optical characterization of Sm<sup>3+</sup> doped phosphate glasses for potential orange laser applications, *J Lumin* 265 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120204>.
- [85] M. Rajesh, E. Kavaz, D.P.R. B., Photoluminescence, radiative shielding properties of Sm<sup>3+</sup> ions doped fluoroborosilicate glasses for visible (reddish-orange) display and radiation shielding applications, *Mater Res Bull* 142 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111383>.

- [86] M. Kumar, A.S. Rao, Concentration-dependent reddish-orange photoluminescence studies of Sm<sup>3+</sup> ions in borosilicate glasses, *Opt Mater (Amst)* 109 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110356>.
- [87] I. Berlman, *Energy transfer parameters of aromatic compounds*, Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-092640-4.x5001-1>.
- [88] S.D. Jackson, Review of the fundamentals of energy transfer in metal-ion-doped crystals and glasses, *Opt Mater (Amst)* 145 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2023.114405>.
- [89] R. Reisfeld, Excited states and energy transfer from donor cations to rare earths in the condensed phase, *Rare Earths (2005)* 65–97. [https://doi.org/10.1007/3-540-07887-8\\_2](https://doi.org/10.1007/3-540-07887-8_2).
- [90] U. Noomnarm, R.M. Clegg, Fluorescence lifetimes: Fundamentals and interpretations, *Photosynth Res* 101 (2009) 181–194. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9457-8>.
- [91] F. Auzel, Multiphonon processes, cross-relaxation and up-conversion in ion-activated solids, exemplified by minilaser materials, in: *Radiationless Processes*, Springer, 1980: pp. 213–286. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3174-2\\_6](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3174-2_6).
- [92] F. Auzel, Up-Conversion and Excited State Absorption in Laser Crystals and Glasses: Advantages and Disadvantages, *Nonlinear Spectroscopy of Solids: Advances and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1994. [https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1190-2\\_17](https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1190-2_17).
- [93] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, *X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems*, Springer Science & Business Media, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16635-8>.
- [94] C. Liu, J. Heo, Generation of white light from oxy-fluoride nano-glass doped with Ho<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> and Yb<sup>3+</sup>, *Mater Lett* 61 (2007) 3751–3754. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.12.042>.
- [95] W.L. Bragg, W.H. Bragg, The analysis of crystals by the X-ray spectrometer, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 89 (1917) 468–489. <https://doi.org/10.1098/rspa.1914.0015>.
- [96] J. F. Shackelford, W. Alexander, *CRC materials science and engineering handbook - third edition*, CRC Press, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781420038408>.

- [97] S. Inaba, S. Fujino, Empirical equation for calculating the density of oxide glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 93 (2010) 217–220. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03363.x>.
- [98] G.L. da Silva, I.F. Rodrigues, S.S.S. Pereira, G.M.G. Fontoura, A.S. Reis, F. Pedrochi, A. Steimacher, Bioactive antibacterial borate glass and glass-ceramics, *J Non Cryst Solids* 595 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121829>.
- [99] D.A. Skoog, F.J. Holler, R.S. Crouch, *Principles of instrumental analysis*, 6<sup>a</sup> Edition, 1983. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84936-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84936-3).
- [100] V. Arjunan, N. Puviarasan, S. Mohan, P. Murugesan, Fourier transform infrared and Raman spectral assignments and analysis of 7-amino-4-trifluoromethylcoumarin, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 67 (2007) 1290–1296. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.044>.
- [101] A. Subramanian, L. Rodriguez-Saona, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* (2009) 145–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374136-3.X0001-6>.
- [102] E. Mendes, N. Duarte, Mid-infrared spectroscopy as a valuable tool to tackle food analysis: A literature review on coffee, dairies, honey, olive oil and wine, *Foods* 10 (2021) 1–32. <https://doi.org/10.3390/foods10020477>.
- [103] M. Pomeroy, *Thermal Analysis Techniques for Technical Ceramics and Glasses*, in: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2021. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00059-X>.
- [104] I. Waclawska, Glass transition effect of amorphous borates, *Thermochim Acta* 269 (1995) 457–464. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02566-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02566-9).
- [105] Ajej. Hrubý, Evaluation of glass-forming tendency by means of DTA, *Czechoslovak Journal of Physics B* 22 (1972) 1187–1193. <https://doi.org/10.1007/BF01690134>.
- [106] Max. Born, A.B.. Bhatia, Emil. Wolf, *Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*, Cambridge University Press, 1999. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139644181>.
- [107] J. Walker, *Fundamentals of Physics - Halliday & Resnick 10th*, 2015. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [108] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, Thomson Brooks/Cole, 2007. <https://books.google.com.br/books?id=GrOsQgAACAAJ>.

- [109] M.K. Narayanan, H.D. Shashikala, Thermal and optical properties of BaO-CaF<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *J Non Cryst Solids* 422 (2015) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.038>.
- [110] K. Yoshimoto, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Mizuguchi, Impact of the O/P ratio on the optical properties and structures of fluoride–phosphate glass, *Journal of the American Ceramic Society* 106 (2023) 2852–2861. <https://doi.org/10.1111/jace.18973>.
- [111] F. Wooten, *Optical properties of solids*, Citeseer, 1972. <https://doi.org/doi.org/10.1016/C2013-0-07656-6>.
- [112] J. (José) García Solé, L.E. (Louisa E.) Bausá, D. (Daniel) Jaque, *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*, J. Wiley, 2005. <https://doi.org/10.1002/0470016043>.
- [113] Myer. Kutz, *Handbook of measurement in science and engineering*, John Wiley & Sons, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781119244752>.
- [114] I.I. Kindrat, B. V. Padlyak, Luminescence properties and quantum efficiency of the Eu-doped borate glasses, *Opt Mater (Amst)* 77 (2018) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.019>.
- [115] J. Andres, A. Chauvin, Lanthanides: Luminescence Applications, in: *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, Wiley, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2067>.
- [116] M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros, *Química Nova*, v. 21, p. 332-336, 1998. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000300015>.
- [117] Z. Wu, Y. Zhang, D. Bao, H. Li, X. hou, J. wang, Optical transition properties, energy transfer upconversion luminescence, and temperature-sensing characteristics of Tm<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> Co-doped oxyfluoride tellurite glass, *J Lumin* 245 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118766>.
- [118] N.F. Dantas, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and luminescent properties of Dy<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> doped and codoped Zinc Borophosphate glasses for W-LED application, *J Lumin* 270 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2024.120562>.

- [119] N. Chanthima, J. Kaewkhao, Properties of erbium luminescence in barium borophosphate glasses, in: *Mater Today Proc*, Elsevier Ltd, 2017: pp. 6099–6104. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.100>.
- [120] R. Chandra Chaunwal, A.L. Fanai, D.K. Upreti, H. Mishra, Physical, optical and spectral properties of Sm<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> ions doped zinc boro-phosphate glass, *Opt Mater (Amst)* 157 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.116115>.
- [121] U.B. Chanshetti, V.A. Shelke, S.M. Jadhav, S.G. Shankarwar, T.K. Chondhekar, A.G. Shankarwar, V. Sudarsan, M.S. Jogad, Density and molar volume studies of phosphate glasses, *Facta Universitatis - Series: Physics, Chemistry and Technology* 9 (2011) 29–36. <https://doi.org/10.2298/fupct1101029c>.
- [122] Y. Zhao, Y. Zhou, J. Yang, Y. Li, L. Cheng, K. Wang, X. Sun, C. Sun, Z. Qin, Optimized structural and mechanical properties of borophosphate glass, *Ceram Int* 46 (2020) 9025–9029. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.150>.
- [123] S.K. Barik, A. Senapati, S. Chakraborty, K. Ananthasivan, Structure and Optical Properties of Sodium Aluminium Phosphate Glass Matrix Containing Lanthanide Oxides (Ce, Pr, Nd and Gd), *J Inorg Organomet Polym Mater* 33 (2023) 2093–2110. <https://doi.org/10.1007/s10904-023-02645-5>.
- [124] 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>.
- [125] S.H. Bindu, T.R. Rao, C.L. Raju, Spectroscopic and radiative properties of Sm<sup>3+</sup> ions in zinc borophosphate glasses, *Phys Scr* 90 (2015). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/6/065802>.
- [126] J.H. Bae, J.M. Cha, D.S. Kim, Y.S. Kim, B.K. Ryu, Structure and antibacterial property of ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, *Journal of the Korean Ceramic Society* 55 (2018) 135–139. <https://doi.org/10.4191/kcers.2018.55.2.03>.
- [127] C. Gautam, A.K. Yadav, A.K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *ISRN Ceramics* 2012 (2012) 1–17. <https://doi.org/10.5402/2012/428497>.
- [128] S. Ibrahim, M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Zinc borophosphate glasses for infrared-based optical applications, *Optical Engineering* 51 (2012) 093401–1. <https://doi.org/10.1117/1.oe.51.9.093401>.
- [129] 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, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 (2020) 9099–9113. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03440-5>.
- [130] C.G.S. Pillai, V. Sudarsan, M. Roy, A.K. Dua, Structural aspects of PbO-P2O5 glasses containing ThO2, *Journal of Nuclear Materials* 321 (2003) 313–317. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(03\)00300-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00300-3).
- [131] S. Kaur, P. Kaur, G.P. Singh, D. Arora, S. Kumar, D.P. Singh, White light emission of Ce<sup>3+</sup> sensitized Sm<sup>3+</sup> doped lead alumino borate glasses, *J Lumin* 180 (2016) 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.027>.
- [132] A.A. Ali, Y.S. Rammah, R. El-Mallawany, D. Souri, FTIR and UV spectra of pentateryary borate glasses, *Measurement (Lond)* 105 (2017) 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.04.010>.
- [133] A.F.S. Pereira, O.C. da Silva Neto, T.G. Dias, A.S. Reis, F. Pedrochi, A. Steimacher, M.J. Barboza, The role of MgO on physical and bioactive properties of borophosphate glasses for biomedical applications, *Ceram Int* 50 (2024) 17532–17543. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.241>.
- [134] S. Patel, R.K. Samudrala, S. Palakurthy, B. Manavathi, R. Gujjala, A.A. P, In vitro evaluation and mechanical studies of MgO added borophosphate glasses for biomedical applications, *Ceram Int* 48 (2022) 12625–12634. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.130>.
- [135] H. Al-Ghamdi, N.A.M. Alsaif, F. Afaneh, Z.Y. Khattari, A.M. Abdelghany, Y.S. Rammah, Fabrication, structure, physical properties and FTIR spectroscopy of zirconate doped-borophosphate bioglasses, *Opt Quantum Electron* 55 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05362-y>.
- [136] A. Samir, M.A. Hassan, A. Abokhadra, L.I. Soliman, M. Elokr, Characterization of borate glasses doped with copper oxide for optical application, *Opt Quantum Electron* 51 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1819-7>.
- [137] X. Li, Q. Nie, S. Dai, T. Xu, L. Lu, X. Zhang, Energy transfer and frequency upconversion in Ho<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped bismuth-germanate glasses, *J Alloys Compd* 454 (2008) 510–514. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.143>.
- [138] T. Som, B. Karmakar, Infrared-to-red upconversion luminescence in samarium-doped antimony glasses, *J Lumin* 128 (2008) 1989–1996. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.06.011>.

- [139] T. Murata, H. Takebe, K. Morinaga, Compositional dependence of infrared-to-visible upconversion in Yb<sup>3+</sup>-and Er<sup>3+</sup>-codoped germanate, gallate, and tellurite glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 249–251. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02326.x>.
- [140] C. Parthasaradhi Reddy, V. Naresh, K.T. Ramakrishna Reddy, Li<sub>2</sub>O-LiF-ZnF<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: MnO glasses - Thermal, structural, optical and luminescence characteristics, *Opt Mater (Amst)* 51 (2016) 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.11.035>.
- [141] M. Sołtys, J. Janek, L. Zur, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Compositional-dependent europium-doped lead phosphate glasses and their spectroscopic properties, *Opt Mater (Amst)* 40 (2015) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.11.052>.
- [142] K. Jha, M. Jayasimhadri, Spectroscopic investigation on thermally stable Dy<sup>3+</sup>-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>.
- [143] N.A. Hana, M. Taibi, J. Aride, Thermal and spectroscopic characterization of glass system PbO-CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *J. Mater. Environ. Sci* 5 (2014) 2000–2007.
- [144] S.L. Meena, Thermal and Physical properties of Tm<sup>3+</sup> ions doped Lead Lithium Borophosphate Glasses, *IOSR Journal of Applied Physics (IOSR-JAP 12 (n.d.)* 27–33. <https://doi.org/10.9790/4861-1201012733>.
- [145] B.K. Abbas, S.O. Baki, F.W.F.W. Leng, H.K. Abbas, L. Al-Sarraj, M.A. Mahdi, Investigation of Structural, Thermal Properties and Shielding Parameters of Borosilicate Glasses Doped with Dy<sup>3+</sup>/ Tb<sup>3+</sup> Ions for Gamma and Neutron Radiation Shielding Applications, *Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences* 80 (2021) 51–60. <https://doi.org/10.37934/ARFMTS.80.1.5061>.
- [146] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M.G. Brik, G.A. Kumar, I. V. Kityk, Spectral analysis of RE<sup>3+</sup> (RE = Er, Nd, Pr and Ho):GeO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-LiF glasses, *Journal of Physics Condensed Matter* 20 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/37/375104>.
- [147] P. Mošner, O. Kupetska, L. Koudelka, P. Kalenda, Physical properties and structural studies of lithium borophosphate glasses containing TeO<sub>2</sub>, *J Solid State Chem* 270 (2019) 547–552. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.12.006>.

- [148] E.T.Y. Lee, E.R.M. Taylor, Compositional effects on the optical and thermal properties of sodium borophosphate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66 (2005) 47–51. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.08.030>.
- [149] 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.
- [150] R.D. Shannon, R.X. Fischer, Empirical electronic polarizabilities of ions for the prediction and interpretation of refractive indices: Oxides and oxysalts, *American Mineralogist* 101 (2016) 2288–2300. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5730>.
- [151] M.A. Khan, R.J. Amjad, M.A. Ahmad, A. Sattar, S. Hussain, S. Yasmeen, M.R. Dousti, Structural and optical study of erbium doped borophosphate glasses, *Optik (Stuttg)* 206 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163707>.
- [152] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of  $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbO-(}70 - X)\text{B}_2\text{O}_3$  glasses, *J Non Cryst Solids* 375 (2013) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015>.
- [153] T.A. Lodi, N.F. Dantas, T.S. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Dy<sup>3+</sup> doped calcium boroaluminate glasses and Blue Led for smart white light generation, *J Lumin* 207 (2019) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.045>.
- [154] B. Eraiah, S.G. Bhat, Optical properties of samarium doped zinc-phosphate glasses, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 581–585. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.032>.
- [155] X. Wen, G. Tang, Q. Yang, X. Chen, Q. Qian, Q. Zhang, Z. Yang, Highly Tm<sup>3+</sup> doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0  $\mu\text{m}$  laser, *Sci Rep* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep20344>.
- [156] J. Zmojda, D. Dorosz, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, White upconversion in Yb<sup>3+</sup>/Tm<sup>3+</sup>/Ho<sup>3+</sup> Co-Doped antimony-germanate glasses, in: *Acta Phys Pol A*, 2013: pp. 598–601. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.598>.
- [157] A. Marzuki, Riyatun, M. Larasati, G.T. Singgih, Radiative properties of Tm<sup>3+</sup> doped TeO<sub>2</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> glasses studied using Judd-Ofelt Theory, in: *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, Institute of Physics Publishing, 2019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/675/1/012070>.

- [158] J. Yang, L. Luo, Z. Chen, X. Chen, X. Tang, Tb-doped YPO<sub>4</sub> phosphors: Polyacrylamide gel synthesis and optical properties, *J Alloys Compd* 689 (2016) 837–842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.065>.
- [159] C. Zhu, J. Wang, M. Zhang, X. Ren, J. Shen, Y. Yue, Eu-, Tb-, and Dy-doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 854–861. <https://doi.org/10.1111/jace.12714>.
- [160] I. Khan, G. Rooh, R. Rajaramakrishna, N. Srisittipokakun, H.J. Kim, K. Kirdsiri, J. Kaewkhao, Luminescence characteristics of Sm<sup>3+</sup>-doped lithium barium gadolinium silicate glasses for Orange LED's, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 214 (2019) 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.01.086>.
- [161] Z. Xiao, J. Liu, S. Qin, X. Xu, H. Chang, J. Liu, T. Liu, L. Han, Q. Zhang, Structural and photoluminescence properties of Tm<sup>3+</sup>-Dy<sup>3+</sup>-codoped phosphate glasses, *J Non Cryst Solids* 597 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2022.121920>.
- [162] G.V.L. Reddy, P. Perumal, C.J. Bungala, Optical Characterization of YAl<sub>3</sub> (BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: Dy<sup>3+</sup> + Tm<sup>3+</sup> Phosphors Under Near UV Excitation, 3 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.038>.
- [163] A. Potdevin, G. Chadeyron, V. Briois, F. Leroux, C. V. Santilli, M. Dubois, D. Boyer, R. Mahiou, Modifications induced by acetylacetone in properties of sol-gel derived Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tb<sup>3+</sup> - I: Structural and morphological organizations, *Dalton Transactions* 39 (2010) 8706–8717. <https://doi.org/10.1039/c005452f>.
- [164] J. Yang, L. Luo, Z. Chen, X. Chen, X. Tang, Tb-doped YPO<sub>4</sub> phosphors: Polyacrylamide gel synthesis and optical properties, *J Alloys Compd* 689 (2016) 837–842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.065>.
- [165] J. Juárez-Batalla, A.N. Meza-Rocha, G.H. Muñoz, I. Camarillo, U. Caldiño, Luminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-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>.
- [166] D.D. Ramteke, V. Kumar, H.C. Swart, Spectroscopic studies of Sm<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> + co-doped lithium boro-silicate glasses, *J Non Cryst Solids* 438 (2016) 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2016.02.010>.
- [167] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm<sup>3+</sup> ions in CaBAI

- glasses, *Opt Mater (Amst)* 64 (2017) 114–120.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [168] L. qi Yao, G. hua Chen, T. Yang, C. lai Yuan, C. rong Zhou, Energy transfer, optical and luminescent properties in Tm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> tri-doped borate glasses, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 553–558.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-016-5558-2>.
- [169] Q. Wang, X. Yu, W. Bao, T. Wang, H. Zhang, C. Su, Color-tunable luminescence and temperature sensing in Tm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> tri-doped eulytite-type structure transparent glass ceramics, *Ceram Int* 49 (2023) 22118–22127.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.039>.
- [170] D. Ramachari, L.R. Moorthy, C.K. Jayasankar, Energy transfer and photoluminescence properties of Dy<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluorosilicate glass-ceramics for solid-state white lighting, *Ceram Int* 40 (2014) 11115–11121.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.136>.
- [171] B. Van Dam, B. Bruhn, I. Kondapaneni, G. Dohnal, A. Wilkie, J. Křivánek, J. Valenta, Y.D. Mudde, P. Schall, K. Dohnalová, Quantum yield bias in materials with lower absorptance, *Phys Rev Appl* 12 (2019) 1–10.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.12.024022>.
- [172] S.S. Li, H.P. Xia, L. Fu, Y.M. Dong, X.M. Gu, J.L. Zhang, D.J. Wang, Y.P. Zhang, H.C. Jiang, B.J. Chen, Optimum fluorescence emission around 1.8 μm for LiYF<sub>4</sub> single crystals of various Tm<sup>3+</sup>-doping concentrations, *Chinese Physics B* 23 (2014). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/10/107806>.
- [173] F. Steudel, S. Loos, B. Ahrens, S. Schweizer, Quantum efficiency and energy transfer processes in rare-earth doped borate glass for solid-state lighting, *J Lumin* 170 (2016) 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.032>.
- [174] Y. Qiao, X. Zhou, J. Zhang, H. Xia, H. Song, B. Chen, Photoluminescence properties of Tm<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> tri-doped Na<sub>5</sub>Y<sub>9</sub>F<sub>32</sub> single crystal with high thermal stability for white light-emitting diodes, *Journal of Rare Earths* 39 (2021) 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.005>.
- [175] W. Zhu, A. Yang, Z. Hao, C. Cai, J. Wei, Y. Zhang, Luminous properties of highly moisture-resistant Dy<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>-Eu<sup>3+</sup> co-doped phosphate glasses for W-LED, *Ceram Int* 50 (2024) 3101–3109.  
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.11.057>.

- [176] E. Erol, N. Vahedigharehchopogh, O. Kibrisli, M.C. Ersundu, A.E. Ersundu, Recent progress in lanthanide-doped luminescent glasses for solid-state lighting applications - A review, *Journal of Physics Condensed Matter* 33 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ac22d9>.
- [177] Y. Zhang, B. Chen, Y. Cao, X. Zhang, J. Zhang, S. Xu, X. Li, L. Li, H. Yu, D. Gao, X. Sha, L. Wang, D. Li, H. Lin, High-color-rendering white light and broadband optical gain of Ag-aggregates/Mn<sup>2+</sup> co-doped germanate glasses, *J Non Cryst Solids* 596 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121851>.
- [178] K. Han, S.H. Lee, Y.G. Choi, W. Bin Im, W.J. Chung, Improved color rendering index and thermal stability of white LEDs with phosphor-in-glass using the SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-Na<sub>2</sub>O glass system, *J Non Cryst Solids* 445–446 (2016) 77–80. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.011>.
- [179] M.R. Luo, The quality of light sources, *Coloration Technology* 127 (2011) 75–87. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2011.00282.x>.
- [180] P. Mottier, LED for lighting applications, John Wiley & Sons, 2010. <https://doi.org/10.1002/9780470612019>.
- [181] Y. Ma, X. Wang, L. Zhang, F. Huang, L. Hu, Increased radiative lifetime of Tm<sup>3+</sup>:3F<sub>4</sub> → 3H<sub>6</sub> transition in oxyfluoride tellurite glasses, *Mater Res Bull* 64 (2015) 262–266. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.066>.
- [182] E. Kaewnuam, H.J. Kim, C.K. Jayasankar, N. Chanthima, J. Kaewkhao, The photoluminescence, optical and physical properties of Sm<sup>3+</sup>-doped lithium yttrium borate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B* 57 (2016) 85–89. <https://doi.org/10.13036/17533562.57.2.036>.