



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, de 21/10/1966 – São Luís – MA Centro de
Ciências Sociais, da Saúde e Tecnologia – CCSST



Deckson Lacerda de Sousa Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO
BOROTELURETOS DOPADOS COM Eu_2O_3 SINTETIZADOS EM
ATMOSFERA DE ARGÔNIO.**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Imperatriz - MA

2022



Deckson Lacerda de Sousa Costa

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO
BOROTELURETOS DOPADOS COM Eu_2O_3 SINTETIZADOS EM
ATMOSFERA DE ARGÔNIO.**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza

Exame de defesa da dissertação de mestrado
apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Ciência dos Materiais como requisito
para a obtenção do título de mestre em
Ciência dos Materiais.

Imperatriz - MA

2022

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

Costa, Deckson Lacerda de Sousa.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS CÁLCIO BOROTELURETOS
DOPADOS COM Eu_2O_3 SINTETIZADOS EM ATMOSFERA DE ARGÔNIO /

Deckson Lacerda de Sousa Costa. - 2022.

83 p.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcio José Barboza.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em
Ciência dos Materiais/ccim, Universidade Federal do
Maranhão, Imperatriz, 2022.

1. Vidros Cálcio Boroteluretos. 2. Európio. 3.
Luminescência. I. Barboza, Prof. Dr. Marcio José. II.
Título.

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DE DECKSON LACERDA DE SOUSA COSTA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS (PPGCM), UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, EM 20/12/2022.

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Marcio José Barboza (Orientador e Presidente) - UFMA

Prof^a. Dr^a. Franciana Pedrochi – UFMA

Prof. Dr. Marcelo Sandrini - UTFPR

Dedico este trabalho a minha mãe Juscilene, ao meu pai Edvan e a minha esposa Juliana.

*“O gênio é um por cento de inspiração e
noventa e nove por cento de suor.”*
Thomas Edison

Agradecimentos

Primeiramente eu gostaria de agradecer a Deus, por tudo que ele fez por mim e por minha família. Deus é o principal motivo de eu estar hoje aqui e por tudo que conquistei até o momento, principalmente por essa oportunidade de estar concluindo esse mestrado.

Aos meus pais e minha família, que sempre foram minha base. Principalmente meu pai Edivan Lacerda e minha mãe Juscilene Alves que sempre foram minha inspiração e meu exemplo de vida. Gostaria também de mencionar meus irmãos Darlykson Lacerda e Derick Sousa que fazem parte da minha base familiar.

À minha esposa Juliana Carvalho, que está comigo desde 2015 vivenciando meu dia a dia e minhas constantes dificuldades, sempre me auxiliando e me dando apoio nos meus estudos.

Ao meu orientador, professor Marcio Barboza por toda paciência e todo auxílio na pesquisa. Gostaria de agradecer também aos outros professores do programa que se dedicaram para repassar da melhor maneira o conteúdo das disciplinas realizadas.

Por fim, a todos que foram citados aqui, não existe palavras para descrever o papel que vocês tiveram na minha vida e que sempre terão. Enfim, obrigado a todos.

Resumo

Neste trabalho, foi realizado um estudo de vidros Cálcio Borotelureto (CaBTe) dopados com o Eu_2O_3 , sintetizado em atmosfera de argônio, com o objetivo de estudar a influência da concentração de TeO_2 nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas, bem como a influência da atmosfera de argônio na mudança de valência do íon európio. Os resultados foram discutidos em função do teor de TeO_2 . A composição adotada foi $10\text{CaF}_2 - (29,5 - 0,4x)\text{CaO} - (60 - 0,6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $x = 10, 16, 22$ e 31% em mol; os vidros foram preparados pelo método fusão-resfriamento. Os resultados de difração de raios-X indicam que as amostras estudadas nesse trabalho possuem natureza amorfa. Os resultados de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier mostram que a rede vítrea é formada pelas estruturas TeO_3 , TeO_4 , BO_3 e BO_4 . Os resultados de análise térmica diferencial apresentaram uma diminuição da temperatura de transição vítrea de acordo com o aumento de TeO_2 , e boa estabilidade térmica das amostras vítreas dentro da margem de erro. Os resultados de índice de refração aumentaram de acordo com o aumento de TeO_2 . Nos resultados de coeficiente absorção óptica, foi constatado uma forte absorção na região do ultravioleta; a atmosfera de argônio não foi eficiente para a redução de Eu^{3+} em Eu^{2+} , e ocorreu um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda em função do aumento de TeO_2 . Os resultados de luminescência mostram que o vidro CaBTe dopado com Eu^{3+} possui uma boa fonte luminescente. No diagrama de cromaticidade, é observada, para todas as amostras, uma predominância da cor vermelho. Nos resultados de tempo de vida, foi observada sua diminuição de acordo com o aumento de TeO_2 .

Palavras-chave:

Vidros cálcio boroteluretos. Európio. Luminescência.

Abstract

In this study, glasses of Calcium Borotellurite (CaBTe) doped with Eu_2O_3 were synthesized in an argon atmosphere with the aim of examining the influence of TeO_2 concentration on structural, thermal, optical, and spectroscopic properties. Additionally, the impact of the argon atmosphere on the valence change of the europium ion was investigated. The results were discussed in relation to the TeO_2 content. The adopted composition was $10\text{CaF}_2 - (29.5 - 0.4x)\text{CaO} - (60 - 0.6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0.5\text{Eu}_2\text{O}_3$, with $x = 10, 16, 22$, and 31% in mol; the glasses were prepared using the melt-quenching method. X-ray diffraction results indicate that the samples studied in this work have an amorphous nature. Fourier-transform infrared spectroscopy results show that the vitreous network is formed by the TeO_3 , TeO_4 , BO_3 , and BO_4 structures. Differential thermal analysis results showed a decrease in the glass transition temperature with increasing TeO_2 , and good thermal stability within the margin of error. Refractive index results increased with the rise in TeO_2 content. In the results of the optical absorption coefficient, strong absorption in the ultraviolet region was observed; the argon atmosphere was not efficient in reducing Eu^{3+} to Eu^{2+} , and a shift in the absorption edge to longer wavelengths occurred with the increase of TeO_2 . Luminescence results showed that the Eu^{3+} doped CaBTe glass is a good luminescent source. In the chromaticity diagram, a predominance of the color red was observed for all samples. In the lifetime results, a decrease was observed with the increase of TeO_2 .

Keywords:

Calcium borotelluride glasses. Europium. Luminescence.

Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática da estrutura de silicatos: (a) estrutura cristalina bidimensional; (b) estrutura amorfa bidimensional [2].	17
Figura 2: Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura [32].	19
Figura 3: Representação esquemática da estrutura de um anel de boroxol [39].	20
Figura 4: Agrupamentos estruturais encontrados em compostos de borato alcalino e vidros, adaptado de [41].	21
Figura 5: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante, adaptado de [59].	24
Figura 6: Diagrama simplificado dos níveis eletrônicos do Eu^{2+} e Eu^{3+} [62].	25
Figura 7: Mudança de temperatura diferencial entre a amostra e a referência para a mesma quantidade de entrada de calor, adaptado de [85].	31
Figura 8: Curva de DTA da amostra 10Te mostrando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x).	32
Figura 9: Esquema da montagem utilizada para as medidas do índice de refração.	34
Figura 10: Determinação do band gap para a amostra 31Te.	36
Figura 11: Diagrama esquemático de níveis de energia mostrando várias transições para vidros dopados com Eu^{3+} adaptado de [105].	37
Figura 12: Diagrama de cromaticidade CIE [111].	38
Figura 13: Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra 10Te.	40
Figura 14: Fotografia das fatias polidas das amostras vítreas obtidas pelo método fusão/resfriamento.	41
Figura 15: Densidade e volume molar em função da concentração de TeO_2	42
Figura 16: Espectro de raios-X das amostras de vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	44
Figura 17: Espectros de FTIR dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	45
Figura 18: Espectros de FTIR dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	46
Figura 19: Energia de fônons dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 em função de TeO_2	47
Figura 20: Calor específico em vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	50
Figura 21: Índice de refração e polarizabilidade eletrônica de vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	51
Figura 22: Coeficiente de absorção das amostras 10, 16, 22 e 31Te na região do UV-VIS-NIR.	53

Figura 23: Espectros do coeficiente de absorção óptica dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	54
Figura 24: Band gap óptico dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3	55
Figura 25: Energia de band gap em função da concentração de TeO_2 das amostras 10, 16, 22 e 31Te.	56
Figura 26: Espectros de excitação das amostras CaBTe, emissão monitorada 611 nm. Os espectros foram normalizados no comprimento de onda de 466 nm.	57
Figura 27: Espectros de luminescência das amostras CaBTe, excitadas em 405 nm. Os espectros foram normalizados pela espessura de cada amostra.	58
Figura 28: Intensidade de emissão em 615 nm em função da concentração de TeO_2	59
Figura 29: Razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ correspondente as bandas 615 e 594 nm.	60
Figura 30: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3	61
Figura 31: Tempo de vida em função da concentração de TeO_2	62
Figura 32: Número de íons por cm^3 e distância interiônica das amostras CaBTe em função da concentração de TeO_2	63
Figura 33: Tempo de vida em função da distância interiônica dos íons Eu^{3+} dos vidros CaBTe.	64

Índice de tabelas

Tabela 1: Número atômico, símbolo químico, configuração eletrônica neutra e trivalente dos íons terras-raras [58].	23
Tabela 2: Número das amostras com suas respectivas nomenclaturas e concentração dos reagentes para cada amostra em porcentagem molar e em peso (%mol e %peso).	26
Tabela 3: Temperaturas de fusão, choque térmico e tratamento térmico das amostras.	27
Tabela 4: Densidade, volume molar e massa molar média das amostras de vidros.	41
Tabela 5: Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e estabilidade térmica ($T_x - T_g$) dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .	48
Tabela 6: Valores do calor específico das amostras vítreas.	49
Tabela 7: Valores do índice de refração e polarizabilidade eletrônica.	50
Tabela 8: Tempo de vida radiativo da emissão em 612 nm das amostras CaBTe dopados com Eu_2O_3 .	61

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	14
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Vidros	16
2.2	Princípio de Formação do Vidro	16
2.2.1	Teoria Estrutural	17
2.2.2	Teoria Cinética	18
2.3	Vidros boratos	20
2.4	Vidros teluretos	21
2.5	Boroteluretos	22
2.6	Terra-Rara	22
2.7	Terra-rara Európio	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1	Materiais	26
3.2	Metodologia de síntese de amostras	26
3.3	Técnicas de Caracterização	27
3.3.1	Caracterização Estrutural	28
3.3.1.1	Densidade volumétrica e volume molar	28
3.3.1.2	Difração de Raios-X (DRX)	29
3.3.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	29
3.3.2	Caracterização Térmica	30
3.3.2.1	Análise Térmica Diferencial (DTA)	30
3.3.2.2	Calor Específico	32
3.3.3	Caracterização Óptica e espectroscópica	33
3.3.3.1	Índice de refração e polarizabilidade eletrônica	33
3.3.3.2	Coeficiente de Absorção Óptica	35
3.3.3.3	Excitação	36

3.3.3.4	Luminescência e Cromaticidade	37
3.3.3.5	Tempo de vida radiativo	39
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Amostras sintetizadas	41
4.2	Densidade Volumétrica (ρ) e Volume Molar (V_m)	41
4.3	Difração de Raios-X (DRX)	43
4.4	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	44
4.5	Análise Térmica Diferencial (DTA).....	47
4.6	Calor Específico	49
4.7	Índice de Refração e Polarizabilidade Eletrônica	50
4.8	Coeficiente de Absorção Óptica	52
4.9	Excitação	56
4.10	Luminescência e Cromaticidade	57
4.11	Tempo de Vida.....	61
5.	CONCLUSÃO	65
6.	PERSPECTIVAS.....	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

O vidro foi descoberto por volta de 3000 a 2000 a. C nas regiões do Egito e da Mesopotâmia. Sua aplicabilidade é diversa, sendo utilizado para fins domésticos, comerciais, industriais e tecnológicos. Segundo Shelby (2005), o vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea [1, 2, 3].

Os estudos na área de vidros têm como objetivo desenvolver materiais com novas funcionalidades e propriedades, como alta resistência mecânica e excelentes propriedades ópticas, ou que combinem esses atributos. O avanço em relação a novas matrizes vítreas tem como meta a evolução desses materiais, para que possam ser utilizados em aplicações tecnológicas únicas e sofisticadas [3, 4, 5].

Os elementos que formam os vidros podem ser divididos em formadores e modificadores. Dentre os formadores de rede, destacam-se o óxido de boro (B_2O_3) e o óxido de telúrio (TeO_2), que, ao comporem uma matriz vítrea, podem resultar na formação de unidades estruturais que afetam as propriedades físicas da rede vítrea [6], como a redução de sua natureza higroscópica, diminuição da energia de fônons e aumento do índice de refração [7, 8, 9].

Modificadores de vidros, como o óxido de cálcio (CaO), podem ser usados para formar uma matriz hospedeira propícia para a luminescência, pela substituição de Ca^{2+} por íons terras-raras [9, 10]. Compostos de flúor, como o fluoreto de cálcio (CaF_2), são adotados, pois podem proporcionar baixa energia de fônons e melhorar a emissão do tempo de vida quando comparado com vidros de óxidos puros. Além disso, podem provocar mudanças nas propriedades espectrais das terras-raras, podendo assim ser favoráveis para um ganho na rede de transmissão óptica [9, 11].

Os vidros estudados neste trabalho pertencem à família do Cálcio Borotelureto ($CaBTe$). Esta composição exhibe muitos atributos para serem usados em vidros ópticos, como fácil formação de vidro [12], baixa energia de fônons, alto índice de refração, larga janela de transmitância (350-2200 nm) e boa estabilidade térmica [13]. São propícios para aplicações em dispositivos fotônicos, como fibra óptica e lasers [9, 14].

O estudo da base $CaBTe$ foi primeiramente desenvolvido no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica – LEOF, na Universidade Federal do Maranhão. Esse trabalho foi realizado por Edson Carvalho da Paz, sob orientação do Prof. Dr. Alysson Steimacher [9].

Outros trabalhos já foram produzidos usando essa base, como o trabalho de Lima (2022), que estudou as propriedades estruturais e térmicas do vidro CaBTe dopado com Yb_2O_3 em função de TeO_2 [14]. O trabalho de Gomes (2017), que fez um estudo óptico e espectroscópico do vidro CaBTe dopado com Er_2O_3 [13]. E o trabalho de Queiroz (2019), que fez uma investigação óptica e espectroscópica do vidro CaBTe dopado com Sm_2O_3 [15].

Devido aos bons resultados relacionados à dopagem da matriz CaBTe com íons terras-raras observados nos trabalhos acima, surge o interesse por utilizar o íon európio para avaliar propriedades luminescentes. Vidros dopados com európio podem ser empregados em diversas aplicações, como sensores de imagem de raios-X, lasers, dispositivos de memória de alta densidade, fósforos emissores de azul para painéis de tela de plasma e armazenamento óptico de alta densidade [16, 17].

O európio possui dois estados de oxidação, Eu^{3+} e Eu^{2+} [18]. Sua dopagem em vidros é normalmente realizada no estado Eu^{3+} , e posteriormente, é realizado algum tratamento sob forte atmosfera redutora ou radiação adequada para obter o íon Eu^{2+} [19]. Para a fusão dos reagentes, foi adotado o gás argônio, que se destaca por ser a terceira substância atmosférica mais abundante. Ele é utilizado como uma atmosfera quimicamente inerte [20].

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência do gás argônio na mudança de valência do íon európio. Além disso, visa estudar, sintetizar e caracterizar vidros de cálcio boroteluretos dopados com Eu_2O_3 , variando o TeO_2 , cuja composição é: $10\text{CaF}_2 - (29,5 - 0,4x)\text{CaO} - (60 - 0,6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $x = 10, 16, 22$ e 31% em mol, para avaliar a influência do conteúdo de TeO_2 nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas dos vidros.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Vidros

Um dos primeiros materiais usados pelo homem em sua trajetória foi o vidro, sendo muito útil desde o seu descobrimento. Os vidros naturais, resultantes de processos de resfriamento rápido, como o resfriamento do magma natural, são compostos por óxidos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e metais de transição, sendo a sílica o seu principal componente [3].

Os vidros podem ser empregados em inúmeras aplicações, como lentes, prismas, balcões, brinquedos, joias, vasos, recipientes, janelas e garrafas [1]. Na família dos vidros óxidos, encontram-se algumas classes significativas com diversas aplicações, como vidros à base de sílica (SiO_2) e vidros à base de óxidos de metais pesados (VOMP), tais como Sb, Bi, Pb, W, Ga, Ge, Te, etc [21].

As composições dos vidros podem ser selecionadas dependendo do tipo de aplicação desejada, razão pela qual têm se mostrando adequados para o uso como materiais hospedeiros de íons de terras-raras e em outras aplicações [22]. A relação entre as propriedades ópticas dos íons terras-raras, sua estrutura local e a interação com os ligantes é de valor fundamental para medir o seu desempenho [23].

2.2 Princípio de Formação do Vidro

Os vidros podem ser produzidos por alguns métodos, tais como fusão/resfriamento [24], sol/gel [25] e deposição de vapor químico [26]. O método de fusão/resfriamento envolve a fusão de uma mistura de materiais em altas temperaturas, seguida pelo resfriamento rápido do fundido [27]. Quando as matérias-primas estão sendo fundidas, sua estrutura se assemelha a um líquido. Contudo, à medida que ocorre o resfriamento, a estrutura do material fundido se altera, de acordo com a taxa de resfriamento adotada, assumindo assim a forma de um sólido em seu estágio final [3].

Até 1900, a maioria dos vidros conhecidos eram de silicatos. Com isso, as primeiras teorias sobre o vidro surgiram para explicar por que alguns materiais formavam vidros e outros não, baseadas no comportamento do vidro silicato. Essas teorias foram agrupadas sob o título de Teorias Estruturais da Formação do Vidro. Após a teoria estrutural, notou-se a importância do estudo da cinética para a formação do vidro, surgindo assim uma nova teoria conhecida como Teoria Cinética da Formação do Vidro [3].

2.2.1 Teoria Estrutural

Umas das primeiras teorias sobre a formação de vidros foi fundamentada nas observações de Goldschmidt, que verificou que vidros com a fórmula R_nO_m tinham uma formação vítrea quando a razão entre o raio iônico do cátion, R , e o íon oxigênio se encontrava na faixa entre 0,2 e 0,4. Uma vez que as razões nessa faixa tendem a produzir cátions circundados por quatro átomos de oxigênio, em uma configuração tetraédrica – característica comum a todos os vidros conhecidos naquela época – Goldschmidt acreditava que apenas os vidros com essa configuração poderiam ser formados durante o resfriamento (choque térmico) [3].

Pouco tempo depois, em 1932, Zachariasen [28] publicou um trabalho expandindo as ideias de Goldschmidt, no qual procurava esclarecer por que certas coordenações (número de oxigênios ao redor do cátion R) formavam vidros à base de óxidos. Em suas considerações, Zachariasen assumiu que os átomos nos vidros são mantidos juntos pelas mesmas forças que um cristal, oscilando sobre posições de equilíbrio definidas e que, como nos cristais, se estendiam numa estrutura de rede tridimensional, porém com ausência de periodicidade e simetria. Na Figura 1, tem-se a representação gráfica da estrutura de silicatos.

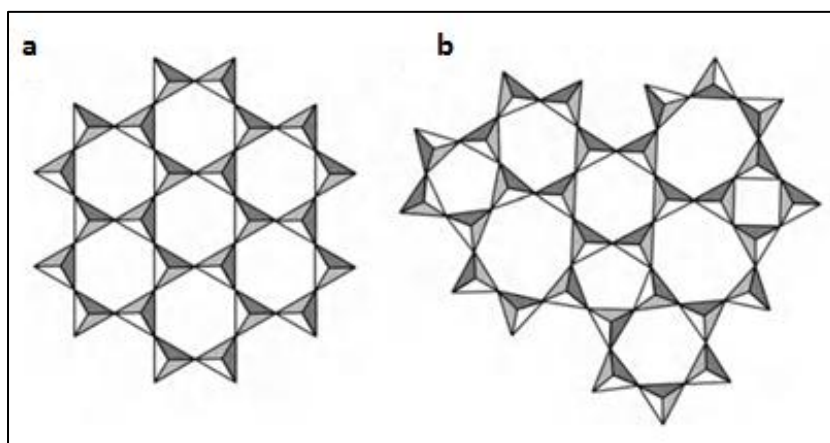


Figura 1: Representação esquemática da estrutura de silicatos: (a) estrutura cristalina bidimensional; (b) estrutura amorfa bidimensional [2].

Depois de considerar que uma rede aleatória era crucial para a formação dos vidros de óxidos simples, Zachariasen estabeleceu os arranjos estruturais que poderiam produzir tal rede, os quais estão listados abaixo [28]:

- 1 - O átomo de oxigênio não pode estar ligado a mais de dois cátions (átomos A);

- 2 - O número de átomos de oxigênio em torno dos cátions deve ser pequeno;
- 3 - O poliedro de oxigênio compartilha vértices, mas não faces e arestas;
- 4 - Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados (o que confere um caráter tridimensional à rede).

Zachariasen, ainda neste trabalho, divulgou suas regras para vidros óxidos em geral, acrescentando que um vidro óxido (complexo) pode ser formado se:

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

Finalmente, ainda de acordo com Zachariasen [28], foi observado que as condições acima citadas são requisitos para que um vidro possa se formar, mas ainda é necessário que o fundido seja resfriado de maneira correta para que isso ocorra, antecipando assim as teorias resultantes baseadas na cinética do processo de formação de vidros.

2.2.2 Teoria Cinética

A teoria cinética parte do princípio de que qualquer material formará um vidro se for resfriado tão rapidamente que não tenha tempo para reorganizar sua estrutura. A formação do vidro depende do aumento da viscosidade quando os fundidos são resfriados, até que a transição vítrea ocorra antes do desenvolvimento da cristalização. A indagação que permanece é: com qual velocidade o material deve ser resfriado para evitar a cristalização [3, 29].

A cristalização envolve dois fatores: a nucleação e o crescimento. A nucleação e o crescimento dependem da viscosidade do fundido; a nucleação é a etapa na qual as partículas constituintes se ordenam espontaneamente em pequenas unidades chamadas "núcleos". A prevenção da nucleação e do crescimento durante o resfriamento do material resulta na formação de um vidro [29, 30].

Variando a taxa de resfriamento do material, o arranjo estrutural interno do fundido pode seguir diferentes caminhos, podendo se tornar vidro ou não, como mostrado na figura 2 [31]. Na figura 2, tem-se o diagrama do processo de vitrificação e cristalização de um material, em função do volume e temperatura.

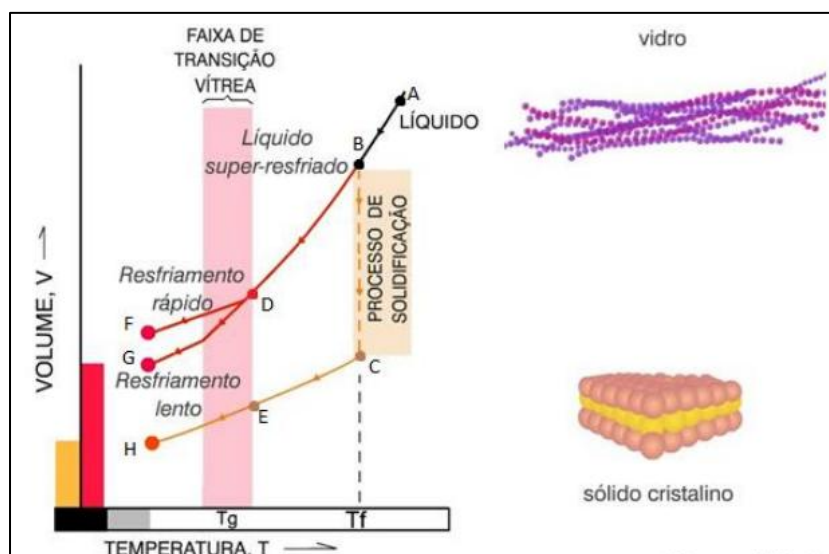


Figura 2: Processo de vitrificação e cristalização em função da temperatura [32].

Na figura 2, observa-se que podem ocorrer dois fenômenos: a formação de um cristal ou de um vidro. De acordo com Shelby [3], em ambos os casos, podemos imaginar um pequeno volume de um líquido a uma temperatura bem acima da temperatura de fusão dessa substância. À medida que esfriamos o líquido, a estrutura atômica do fundido mudará gradualmente.

Uma diminuição contínua na temperatura do material fundido a partir do ponto A resulta na redução do volume ao longo do percurso AB. Em seguida, se a taxa de resfriamento for lenta, resultará em uma diminuição abrupta do volume e ocorrerá a cristalização na temperatura de fusão ao longo da linha BC. Com o contínuo resfriamento, a amostra sofrerá uma mudança no volume com a formação de fases cristalinas ao longo de CH, conforme observado na figura 2 [33, 34].

Por outro lado, o resfriamento rápido diminui a chance de cristalização, resultando em um líquido super-resfriado, e a mudança de volume seguirá a linha BD. À medida que o fundido continua a esfriar até a temperatura ambiente, a viscosidade aumenta, de modo que os átomos não podem se reagrupar em um arranjo ordenado de longo alcance, resultando na formação de um vidro [33, 34].

A temperatura na qual ocorre o fenômeno descrito acima é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g) [35] e não corresponde a um ponto definido, mas a uma faixa de valores de temperatura, como observado na figura 2 [36].

2.3 Vidros boratos

O constante empenho para o desenvolvimento científico e tecnológico é a principal motivação para a busca de novos materiais com propriedades melhoradas ou otimizadas. Embora os vidros de sílica satisfaçam a maioria dos requisitos para uma ampla gama de aplicações, os vidros boratos estão sendo alvo de maior interesse pela comunidade científica devido às suas propriedades únicas [37].

Algumas das vantagens presente no vidro borato em relação aos vidros de sílica incluem suas temperaturas de fusão e de transição vítrea mais baixas [37]. O óxido de boro (B_2O_3) tem uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 260 °C [38] e uma temperatura de fusão (T_m) de 450 °C [39], que são significativamente inferiores às temperaturas correspondentes de T_g 1100 °C e T_m 1728 °C do óxido de silício (SiO_2) [38, 39].

Os vidros boratos são reconhecidos por possuírem uma dependência complexa das propriedades em relação à composição [39]. O trabalho de Krogh-Moe [40] mostra que a estrutura vítrea do B_2O_3 é formada por anéis de boroxol. Cada anel de boroxol consiste em três triângulos (BO_3) unidos por um átomo de oxigênio, conforme observado na figura 3. Na figura 3, tem-se a representação esquemática da estrutura de um anel de boroxol.

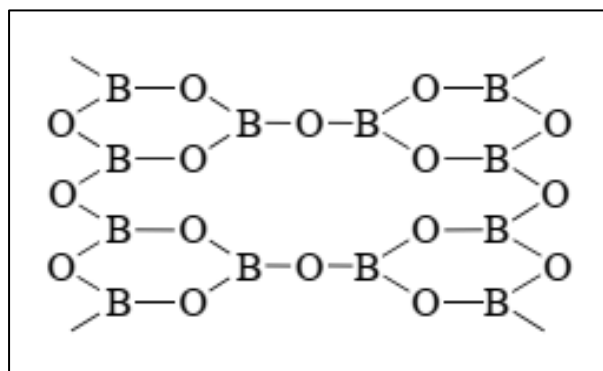


Figura 3: Representação esquemática da estrutura de um anel de boroxol [39].

Na figura 3, observa-se que um átomo de oxigênio liga dois anéis de boroxol adjacentes, levando à formação de ligações intermoleculares enfraquecidas entre eles. Esses anéis formam redes planares ligadas por ligações fracas de van der Waals [39].

O óxido de boro tem uma estrutura em camadas de cadeia em que os átomos de boro estão no estado triplo coordenado. A composição da unidade estrutural na estrutura em camadas de cadeia refere-se à estequiometria do B_6O_9 , que pode ser caracterizada como uma superposição de unidades repetitivas de $2B_2O_3$ [39]. Na figura 4, tem-se a representação de alguns agrupamentos estruturais do borato, como o anel de boroxol já citado.

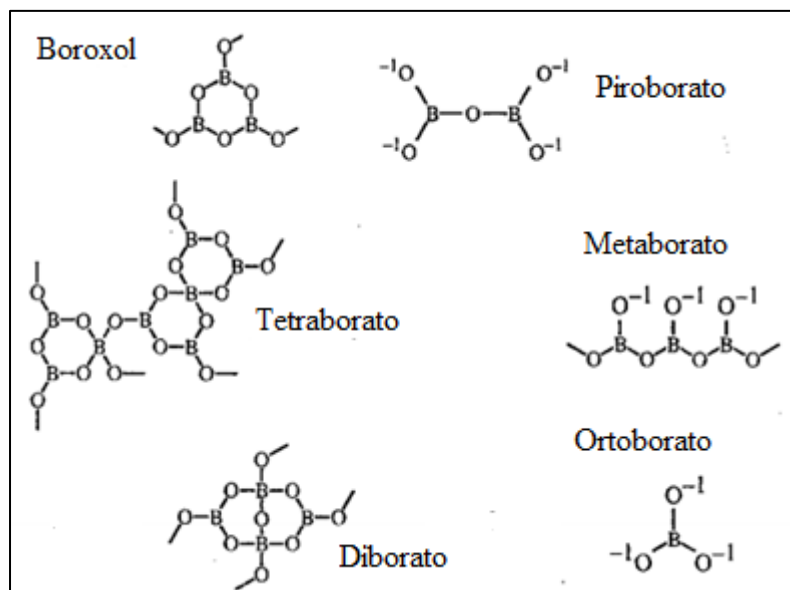


Figura 4: Agrupamentos estruturais encontrados em compostos de borato alcalino e vidros, adaptado de [41].

Entre os vários sistemas de vidros inorgânicos, o vidro borato é considerado adequado para ser usado como matriz hospedeira de luminescência ativada com íons terras-raras. Isso se deve ao seu baixo ponto de fusão, alto grau de transparência de ultravioleta (UV) às regiões infravermelhas, maior durabilidade, resistência térmica e forte dispersão de íons terras-raras. Além disso, o vidro borato pode ser adotado em dispositivos fotônicos [42, 43].

2.4 Vidros teluretos

O óxido de telúrio (TeO_2) é um formador de vidro utilizado na síntese de matriz vítrea [44]. Os vidros de telúrio possuem diversas aplicações, como armazenamento de dados ópticos, lasers e sensores, sendo adequados para uso em uma ampla faixa de temperatura [45, 46]. Estudos sobre os vidros de telúrio ocorrem há mais de 150 anos [47], e eles são preferidos devido ao baixo ponto de fusão, alta densidade e à ausência de propriedades higroscópicas [45].

Os vidros teluretos são considerados uma matriz vítrea excepcional, não apenas devido à sua baixa energia máxima de fônons ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$), mas também pela ampla transmitância no infravermelho e alta solubilidade de íons terras-raras (RE) ($10 \times 10^{20} \text{ íons/cm}^3$). No entanto, o óxido de telúrio apresenta desvantagens, como baixa estabilidade térmica e resistência mecânica reduzida, o que limita bastante o desenvolvimento de materiais e dispositivos relacionados a essas características [48, 49].

2.5 Boroteluretos

O óxido de boro apresenta características que o tornam um excelente formador de vidro, como uma elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion, valência +3 e baixo ponto de fusão [50]. O B_2O_3 é empregado em diversos sistemas vítreos para a obtenção de materiais com propriedades físicas e químicas exclusivas, adequadas para aplicações de alta tecnologia [51]. O óxido de boro tem despertado grande interesse na comunidade científica devido às suas características estruturais, podendo ser obtido tanto na fase vítrea quanto na fase cristalina [51, 52].

O óxido de telúrio (TeO_2) é um formador de vidro que requer outros componentes para sua formação, como álcalis, óxidos de metais pesados e halogênios. Os vidros teluretos apresentam grande potencial para aplicações ópticas, devido ao seu alto índice de refração. Essas propriedades tornam os vidros teluretos adequados para diversas áreas, como armazenamento de dados ópticos, lasers, sensores e aplicações espectroscópicas [46].

O sistema TeO_2 - B_2O_3 tem recebido considerável atenção dos pesquisadores devido à presença de uma ampla região de fases, o que é interessante para a análise do gap de imiscibilidade estável em dois sistemas contendo formadores de vidro. Assim, diversos estudos têm sido conduzidos para investigar a formação vítrea e o equilíbrio de fases do sistema TeO_2 - B_2O_3 , assim como suas propriedades ópticas e estruturais [46]. Além disso, o vidro borotelureto apresenta alta estabilidade térmica, baixa energia de fônons e facilidade de fabricação [53].

2.6 Terra-Rara

Terras-raras é um grupo de 17 elementos químicos listados na tabela periódica, compreendendo 15 lantanídeos, além de ítrio e escândio. O escândio e ítrio são categorizados como terras-raras, pois tendem a ocorrer nos mesmos depósitos minerais que os lantanídeos e exibem propriedades químicas semelhantes. Esses elementos ocorrem naturalmente, mas não na forma de metal puro, exceto pelo promécio, o mais raro, que só é encontrado em materiais naturais, uma vez que não possuem isótopos de longa duração ou estáveis [54, 55].

As terras-raras desempenham um papel fundamental em nosso mundo devido às suas propriedades únicas, como magnetismo, fosforescência e catalisação. Esses elementos são utilizados em diversas tecnologias, incluindo telefones celulares, televisores, lâmpadas LED e turbinas eólicas [56].

Na tabela 1, são apresentados 15 elementos que constituem os lantanídeos, excluindo o escândio e o ítrio. A tabela inclui o número atômico correspondente de cada elemento,

juntamente com seu símbolo, sua configuração eletrônica neutra e a configuração eletrônica do íon trivalente. Os lantanídeos possuem uma configuração eletrônica semelhante, resultando em um grupo de elementos com propriedades físico-químicas similares devido à sua estrutura eletrônica [57].

Tabela 1: Número atômico, símbolo químico, configuração eletrônica neutra e trivalente dos íons terras-raras [58].

Número atômico	Elemento químico	Símbolo químico	Configuração eletrônica neutra	Configuração eletrônica do íon trivalente
57	Lantânio	La	[Xe] 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	[Xe] 4f ⁰
58	Cério	Ce	[Xe] 6s ² 4f ¹	[Xe] 4f ¹
59	Praseodímio	Pr	[Xe] 6s ² 4f ³	[Xe] 4f ²
60	Neodímio	Nd	[Xe] 6s ² 4f ⁴	[Xe] 4f ³
61	Promécio	Pm	[Xe] 6s ² 4f ⁵	[Xe] 4f ⁴
62	Samário	Sm	[Xe] 6s ² 4f ⁶	[Xe] 4f ⁵
63	Európio	Eu	[Xe] 6s ² 4f ⁷	[Xe] 4f ⁶
64	Gadolínio	Gd	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	[Xe] 4f ⁷
65	Térbio	Tb	[Xe] 6s ² 4f ⁹	[Xe] 4f ⁸
66	Disprósio	Dy	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰	[Xe] 4f ⁹
67	Hólmio	Ho	[Xe] 6s ² 4f ¹¹	[Xe] 4f ¹⁰
68	Érbio	Er	[Xe] 6s ² 4f ¹²	[Xe] 4f ¹¹
69	Túlio	Tm	[Xe] 6s ² 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
70	Ítérbio	Yb	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
71	Lutécio	Lu	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴

Nos lantanídeos, a camada 4f é incompleta e confere aos íons grande número de níveis de energia, os quais são determinados por meio de três tipos de interações que permitem a degenerescência do nível 4f: a interação coulombiana, que desdobra cada nível em termos 2S+1L, sendo o termo L o momento angular total e S o momento angular de spin total; a interação spin-órbita, na qual as degenerescências do L são desdobradas em níveis J; e pela interação dos elétrons com o campo ligante, na qual cada nível J desdobra-se em 2J + 1 subníveis [59].

Na figura 6, é apresentado o diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de íons terras-raras devido às interações coulomb, spin-órbita e campo ligante.

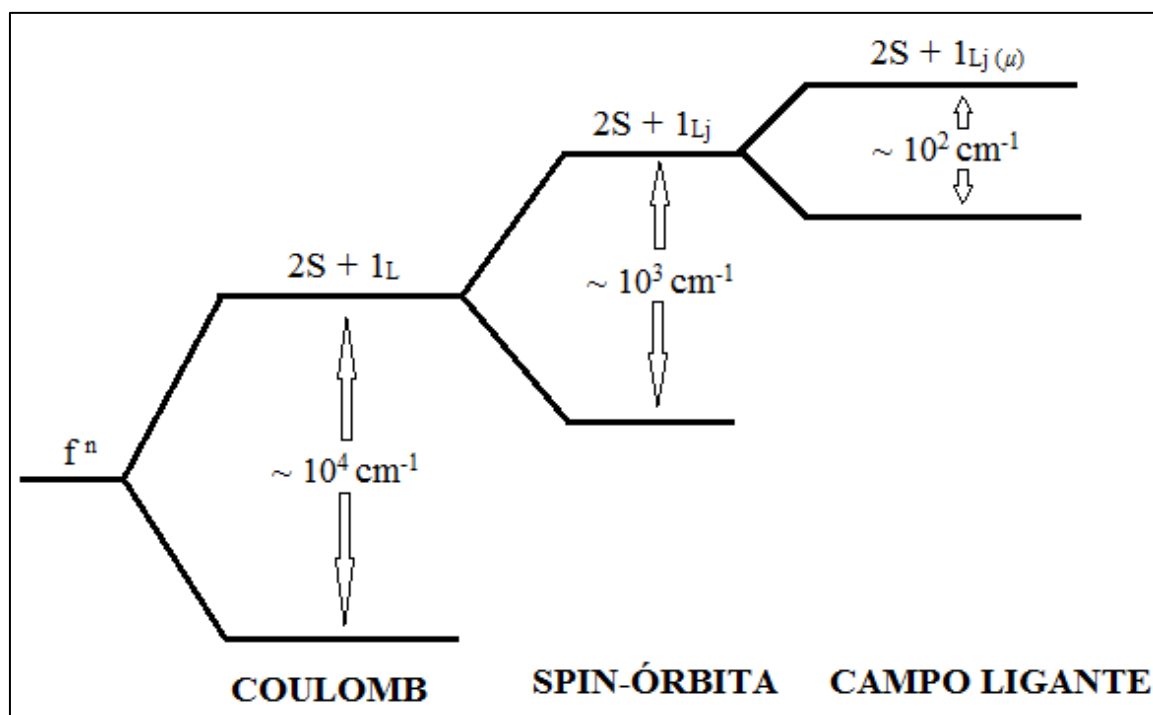


Figura 5: Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia dos íons terras-raras trivalentes devido às interações eletrostática, spin-órbita e campo ligante, adaptado de [59].

A absorção dos elementos de terras-raras no visível e nas regiões infravermelhas do espectro corresponde a transições dentro das configurações do tipo $4f$. A natureza das transições eletrônicas pode ser classificada como dipolo elétrico, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico [60].

2.7 Terra-rara Európio

O primeiro indício do elemento európio foi registrado em 1885 por Sir William Crookes, que identificou uma linha vermelha distinta no espectro de emissão de uma amostra de samário. Posteriormente, em 1896, Eugène-Anatole Demarçay, ao fracionar o óxido de samário, determinou a presença de um novo elemento terras-raras entre o samário e o gadolínio. Ele isolou esse novo elemento em 1901 e o nomeou de európio, com o símbolo Eu [61].

O európio, apresenta dois estados de oxidação, existindo em íons trivalentes e divalentes. Este elemento é notável devido à sua forte fluorescência em ambos os estados de oxidação. O Eu^{2+} exibe luminescência na região azul do espectro visível, enquanto que o Eu^{3+} mostra uma fluorescência muito intensa na faixa de laranja/vermelho [62].

O európio destaca-se como um excelente indicador da simetria local e das ligações químicas em vidros, pois íons Eu^{3+} , quando incorporados em regiões de baixa simetria,

apresentam probabilidades amplificadas de transição $f-f$. Devido à sua estrutura simples, é amplamente utilizado como sonda para investigar a estrutura local [63].

Na figura 6, é apresentado um diagrama simplificado dos níveis eletrônicos do Eu^{2+} e Eu^{3+} . Observa-se que íons divalente de európio têm fluorescência na região visível do espectro, especialmente na região do azul, o que é característico de transições $f-d$. Sua transição principal é $4f^65d \rightarrow 4f^7$, emitindo um comprimento de onda que pode atingir até 500 nm. O íon trivalente exibe cores que variam do vermelho ao amarelo, características das transições $f-f$, em que o nível eletrônico se origina em 5D_0 , com comprimentos de onda entre 500 e 750 nm [62, 64, 65].

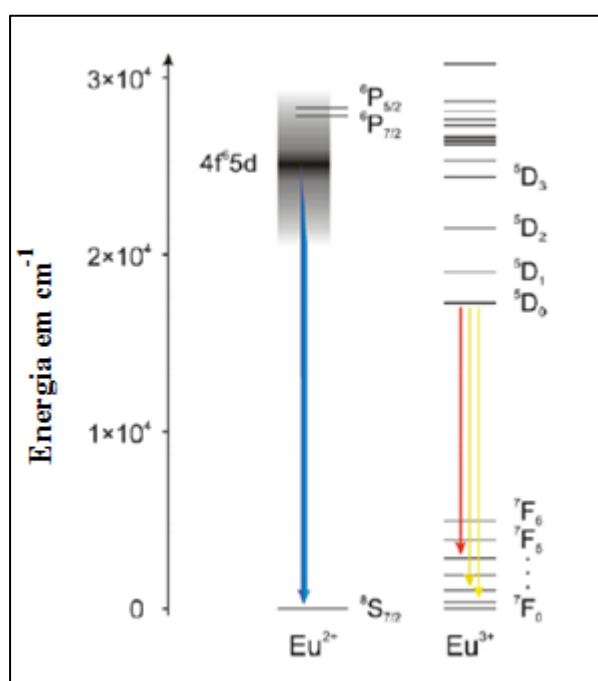


Figura 6: Diagrama simplificado dos níveis eletrônicos do Eu^{2+} e Eu^{3+} , adaptado de [62].

Os dispositivos que contêm európio são amplamente utilizados como substâncias fosforescentes, sendo empregados, por exemplo, na concepção de lâmpadas fluorescentes isentas de mercúrio, painéis de plasma, sensores de imagem bidimensional de raios-X, dispositivos de memória de alta densidade e emissão de luz azul em substâncias fosforescentes para painéis de plasma (Eu^{2+}) [66-69].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados na síntese das amostras foram fluoreto de cálcio (CaF_2), óxido de boro (B_2O_3), óxido de telúrio (TeO_2), carbonato de cálcio (CaCO_3) e óxido de európio (Eu_2O_3), todos da marca Sigma-Aldrich, com pureza superior a 99,98%.

3.2 Metodologia de síntese de amostras

A série de vidros $\text{CaO-CaF}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$, dopados com Eu_2O_3 , foi sintetizada na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz, no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica e Sala de Fornos. Para o carbonato de cálcio (CaCO_3), foi realizado o processo de calcinação, no qual ocorre a liberação de CO_2 , resultando na redução do reagente CaCO_3 para óxido de cálcio (CaO).

As composições das amostras, conforme o sistema vítreo: $10\text{CaF}_2 - (29,5 - 0,4x)\text{CaO} - (60 - 0,6x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{TeO}_2 - 0,5\text{Eu}_2\text{O}_3$, com $x = 10, 16, 22$ e 31% em mol, estão identificadas na tabela 2. Nessa tabela, estão registrados os códigos das amostras vítreas, a porcentagem em mol e peso utilizados de cada reagente. Os valores adotados para o TeO_2 em mol são baseados no trabalho de Lima (2022), que aborda um estudo estrutural e térmico do vidro CaBTe dopado com Yb_2O_3 [70].

Tabela 2: Número das amostras com suas respectivas nomenclaturas e concentração dos reagentes para cada amostra em porcentagem molar e em peso (%mol e %peso).

Número da Amostra	Código	CaO		B_2O_3		CaF_2		TeO_2		Eu_2O_3	
		%mol	% peso	%mol	% peso	%mol	% peso	%mol	% peso	%mol	% peso
1	10Te	25,5	18,5	54,0	48,6	10	10,1	10	20,6	0,5	2,3
2	16Te	23,1	15,6	50,4	42,2	10	9,4	16	30,7	0,5	2,1
3	22Te	20,7	13,1	46,8	36,7	10	8,8	22	39,5	0,5	2,0
4	31Te	17,1	9,8	41,4	29,6	10	8,0	31	50,8	0,5	1,8

Para obter as amostras vítreas, primeiramente os reagentes foram pesados em uma balança analítica (Modelo AUW220D, da marca SHIMADZU) para atingir uma massa total de 7 gramas. O primeiro reagente a ser pesado é o CaO , obtido pelo processo de redução de CaCO_3 . Esse processo ocorre ao colocar o reagente no forno (Modelo LF0061401 da marca JUNG) por

um período de 110 minutos, durante o qual é aquecido até atingir a temperatura de 900 °C para a eliminação do dióxido de carbono.

Os demais reagentes são pesados e misturados junto ao óxido de cálcio. A mistura é homogeneizada e colocada em um cadinho de platina, sendo então levada ao forno Jung, adequado para a síntese de amostras em atmosfera controlada. Todas as amostras produzidas neste trabalho foram fundidas em um forno com atmosfera de argônio, com um fluxo de gás de 10 l/min para a amostra 10Te, 5 l/min para as amostras 16Te, 22Te e 4 l/min na amostra 31Te. A diminuição do fluxo de gás argônio foi realizada para preservar o mesmo.

Após o processo de fusão, a massa líquida é vertida em um molde de aço inoxidável previamente aquecido para a realização do processo de choque térmico em uma temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea. Após o choque térmico, é realizado o desmolde, e a amostra é submetida a um tratamento térmico para evitar tensões causadas pelo choque térmico, a uma temperatura de 500 °C durante 4 horas.

Na tabela 3, foram registradas as temperaturas de fusão, choque térmico, tratamento térmico, tempo de uso do gás argônio e o tempo de fusão dos vidros produzidos neste trabalho. O gás foi ligado antes da fusão das amostras e desligado após a conclusão do processo.

Tabela 3: Temperaturas de fusão, choque térmico e tratamento térmico das amostras.

Amostras	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura de choque térmico (°C)	Temperatura de tratamento Térmico (°C)	Tempo de uso do gás argônio (h)	Tempo de fusão (h)
10Te	950	500	500	02:10	02:00
16Te	950	500	500	01:05	00:45
22Te	900	500	500	01:05	00:45
31Te	850	450	450	01:05	00:45

Para as caracterizações, as amostras foram cortadas utilizando uma cortadeira de serra diamantada da marca Nitrocut. Posteriormente, foram polidas com lixas d'água de diferentes granulometrias usando o equipamento politriz da marca Pantec, modelo Panlipan U. As amostras cortadas têm uma espessura de aproximadamente 1,3 mm. Além disso, foram utilizadas amostras em pó, nas quais as fatias foram moídas em um almofariz de ágata.

3.3 Técnicas de Caracterização

Os procedimentos de caracterização das amostras são descritos nos itens que seguem. As amostras, foram caracterizadas por meio da densidade volumétrica e o cálculo do volume

molar, difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, análise térmica diferencial, calor específico, índice de refração e o cálculo da polarizabilidade eletrônica, coeficiente de absorção óptica, excitação, luminescência e tempo de vida.

3.3.1 Caracterização Estrutural

3.3.1.1 Densidade volumétrica e volume molar

A densidade é empregada como técnica capaz de explorar as alterações na estrutura dos vidros, sendo influenciada pelo amolecimento/compacidade estrutural, mudança na configuração geométrica, número de coordenação, densidade de reticulação e dimensão do espaço intersticial do vidro [71].

As medidas de densidade para as amostras estudadas foram realizadas com base no método que utiliza o princípio de Arquimedes, o qual consiste em medir o peso aparente da amostra tanto em ar quanto imersa em um líquido com densidade previamente conhecida. O líquido utilizado foi a água destilada, que, a uma temperatura de 24 °C, possui densidade de 0,9973 g/cm³ [3].

A densidade das amostras foi calculada por meio da equação 1:

$$\rho = \frac{M_{ar}}{M_{ar}-M_l} * \rho_l \quad (1)$$

sendo ρ a densidade da amostra, M_{ar} a massa da amostra em ar, M_l a massa da amostra em líquido e ρ_l a densidade do líquido adotado. As amostras foram pesadas em uma balança analítica da marca SHIMADZU com precisão de 0,01 mg. A incerteza utilizada no valor da densidade foi de aproximadamente 0,01 g/cm³.

O volume molar (V_{mol}) é definido como o volume ocupado por 1 mol de um composto (ou elemento) a uma temperatura e pressão específicas. A expressão para V_{mol} é dada pela equação 2:

$$V_{mol} = \frac{M_w}{\rho} \quad (2)$$

onde M_w é o peso molecular e ρ é a densidade do composto [72].

A estrutura do vidro pode ser explicada em termos de volume molar em vez de densidade, uma vez que se trata da distribuição espacial dos íons que formam a estrutura. Alterações no volume molar indicam mudanças estruturais através de processos de formação ou modificação da rede vítrea [73].

As medidas de densidade volumétrica e o cálculo do volume molar foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da Universidade Federal do Maranhão - Campus Bom Jesus, localizado em Imperatriz, MA.

3.3.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X tem sido amplamente empregada para obter informações sobre a estrutura dos vidros [74], como os parâmetros de rede, por meio da posição dos picos e da intensidade relativa das bandas [75]. Por meio do padrão de DRX é possível determinar as fases cristalinas presentes na amostra, bem como a quantidade de cada fase e identificar a presença de fases amorfas no composto [76].

Os pesquisadores que utilizam a difração de raios-X observaram que um padrão de espalhamento, mostrando máximos e mínimos, pode ser gerado apenas pela existência de algumas distâncias interatômicas no material da amostra [77]. O padrão de difração de raios-X de um vidro, por sua vez, é caracterizado por uma ou mais bandas largas, diferenciando-se do padrão típico de um material cristalino, que exibe um grande número de picos.

As medidas de Difractometria de raios-X (DRX) foram realizadas no laboratório de raios-X (LDXR) da Universidade Federal do Maranhão, em Imperatriz – MA, campus Bom Jesus. Foi utilizado um difratômetro RIGAKU Miniflex II X-ray Diffractometer (Cu K α , λ = 1.54434 Å) a uma taxa de 0,02°/segundo, com 2 Θ variando de 10° até 80°.

3.3.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é baseada na absorção de luz devido a vibrações características de espécies moleculares na região espectral do infravermelho. Essa técnica identifica os modos vibracionais e os harmônicos associados às espécies químicas presentes em uma amostra na região do infravermelho do espectro eletromagnético, fornecendo medições precisas com altas resoluções espaciais e quantitativas [78, 79].

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) fornece informações sobre o ambiente das ligações locais [80] e a estrutura molecular de componentes orgânicos e inorgânicos, destacando-se como um dos métodos analíticos mais versáteis para a caracterização de amostras vítreas [81]. A partir dos dados de FTIR, é possível determinar a energia de fônons do material pelo ponto de maior absorção no espectro [82].

A técnica de FTIR está associada a transições entre vibrações quantizadas dos estados de energia [83]. Na análise FTIR, a absorção de radiação infravermelha (IR) ocorre quando um fóton é transferido para uma molécula, excitando-a para um estado de energia superior [84]. Esses estados excitados resultam em vibrações de ligações moleculares, manifestando-se em diferentes números de onda na região do espectro de luz no infravermelho. O número de onda de cada ponto de absorbância é determinado pelas propriedades físico-químicas intrínsecas da molécula correspondente [81].

As medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF), localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA) – Campus Avançado, em Imperatriz - MA. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70V.

Os espectros foram coletados a temperatura ambiente, com uma resolução de 4 cm^{-1} no intervalo de $3750\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Para a realização das medidas, foram utilizadas amostras em pó, dispersas em pastilhas de KBr, na proporção de 1% de vidro em pastilhas de 200 mg.

3.3.2 Caracterização Térmica

3.3.2.1 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) permite a investigação das propriedades térmicas em uma ampla faixa de temperatura, com uma pequena quantidade de amostra. O termo diferencial é utilizado porque as mudanças na amostra são medidas em relação a um material de referência padrão. Na DTA, é medida a mudança de temperatura diferencial entre a amostra e a referência para uma quantidade fixa de entrada de calor [85, 86].

Na figura 7, observa-se uma mudança de temperatura diferencial entre a amostra e a referência para a mesma quantidade de entrada de calor. Neste caso, a amostra passa por uma transição de fase.

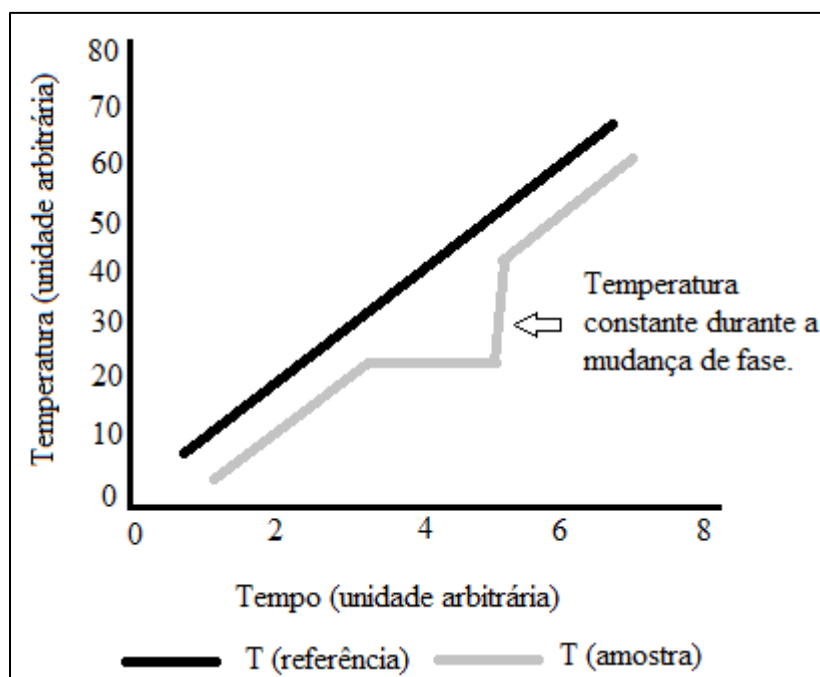


Figura 7: Mudança de temperatura diferencial entre a amostra e a referência para a mesma quantidade de entrada de calor, adaptado de [85].

Na DTA, a amostra e a referência são isoladas do ambiente em um calorímetro adiabático. A caracterização por DTA pode ser realizada para determinar a faixa de características térmicas com uma única amostra/ensaio [85]. Essa caracterização inclui determinações de perda por secagem, temperaturas de transição de fase e estabilidade térmica [87].

Os dados de DTA são derivados da resposta da amostra a um programa de aquecimento. Na DTA, a temperatura da amostra permanece constante durante uma transição endotérmica, enquanto a temperatura aumenta durante uma transição exotérmica [87]. Na figura 8, observa-se uma curva DTA e como são determinados os parâmetros térmicos de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x).

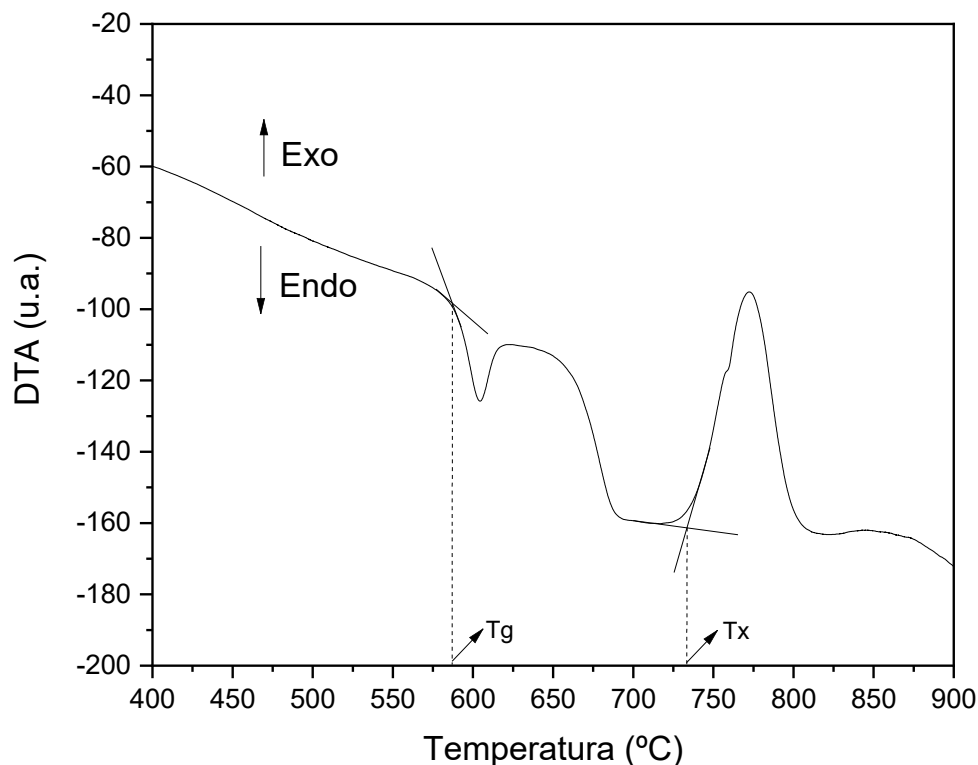


Figura 8: Curva de DTA da amostra 10Te mostrando as temperaturas de transição vítrea (T_g) e temperatura de início de cristalização (T_x).

As medidas de DTA foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais I, da Universidade Federal do Maranhão – Campus Bom Jesus, em Imperatriz – MA, utilizando o equipamento DTA-TG simultâneo, modelo DTG-60 da marca SHIMADZU. As amostras de vidro foram trituradas até a obtenção de um pó, e para esta medida, foi empregado um cadinho de platina.

A massa das amostras foi de aproximadamente 30 mg para cada medida. O aquecimento foi realizado de 26°C até 900°C, a uma taxa de 10°C/min em atmosfera inerte de nitrogênio.

3.3.2.2 Calor Específico

A medida do calor específico envolve medir a variação de temperatura em função do tempo [88]. É utilizada para a caracterização térmica e pode fornecer informações sobre a estrutura do vidro, energia de fônons [89, 90], e o efeito de íons terras-raras nas propriedades térmicas [91].

As medidas de calor específico foram realizadas em temperatura ambiente (~300K), utilizando um calorímetro baseado no método de relaxação térmica. A técnica adotada é baseada no artigo de Medina (2002), em que o sistema consiste em um recipiente térmico de

cobre em conjunto com um substrato de prata, no qual a amostra é colocada utilizando uma pasta térmica para assegurar o contato térmico entre a amostra e o substrato [91]. O substrato tem como característica absorver o feixe do laser e converter a energia em calor.

O método utilizado visa criar uma diferença de temperatura entre o sistema (substrato + amostra) e o recipiente térmico, permitindo a análise da variação de temperatura em função do tempo [91]. O controle da temperatura no recipiente térmico é realizado por um controlador de temperatura da marca Lakeshore, modelo 336. Utiliza-se um laser de diodo da marca Thorlabs, com comprimento de onda de 635nm e potência de 10mW, para induzir essa variação de temperatura.

As medidas de calor específico foram realizadas na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) da Universidade Federal do Maranhão – Campus Avançado Bom Jesus. As amostras utilizadas para essa caracterização foram cortadas em fatias com 1 mm de espessura e massa entre 40 e 50 mg.

3.3.3 Caracterização Óptica e espectroscópica

3.3.3.1 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica

O índice de refração (n) é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material. Este é um dos parâmetros físicos mais importantes para vidros ópticos, e com grande influência nas características de sistemas ópticos. Diversos métodos foram propostos para determinar o índice de refração [92], incluindo acoplamento de prisma [93], ângulo crítico [94], interferometria [95] e elipsometria [94].

Esses métodos são amplamente utilizados e capazes de atingir alta precisão de até 10^{-6} , mas estão disponíveis apenas para prismas e placas paralelas [94]. Neste trabalho, o índice de refração foi obtido por meio do método de Brewster. Conforme Sumer et al. (2018), o índice de refração do material é determinado calculando a tangente do ângulo de Brewster (θ_i), de acordo com a equação 3 [96].

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

O método de Brewster é uma abordagem de medida do índice de refração baseada na lei de Brewster [96], que descreve a refletividade da luz polarizada aproximando-se de zero quando incide no ângulo de Brewster. Nesse sistema, um feixe de laser polarizado incide na amostra e reflete em um fotodiodo para obter a intensidade [94].

O ângulo para o qual a intensidade refletida é mínima é encontrado pela varredura do ângulo de incidência. O método de Brewster proporciona uma medição simples e eficiente do

índice de refração. No entanto, a superfície refletora da amostra precisa ser plana para proporcionar uma área refletora com tamanho maior que o diâmetro do feixe [94].

Na figura 9, é apresentado o esquema da montagem utilizado neste trabalho para a determinação do índice de refração. Utilizou-se um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e um polarizador. O laser incide na amostra por meio de um polarizador, e a amostra é colocada sobre uma mesa giratório para permitir a incidência do laser em diferentes ângulos. Após isso, o sinal é captado por um sensor e transmitido para um microvoltímetro. O valor obtido é utilizado para calcular o índice de refração.

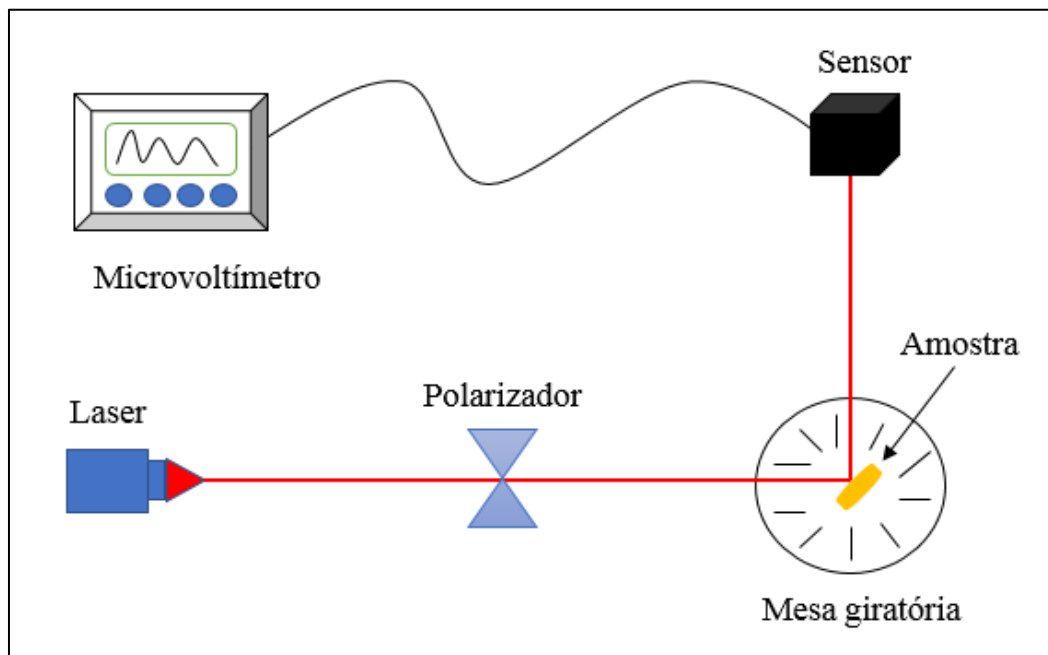


Figura 9: Esquema da montagem utilizada para as medidas do índice de refração.

A polarizabilidade eletrônica representa a magnitude da resposta eletrônica ao aplicar um campo eletromagnético às nuvens eletrônicas. Com base nos resultados do índice de refração e do volume molar, Lorentz-Lorenz desenvolveu uma relação expressa pela equação 4:

$$R_M = \frac{n_v^2 - 1}{n_v^2 + 2} V_m \quad (4)$$

onde R_M é a refração molar, n_v é o índice de refração linear, e V_m representa o volume molar em cm^3/mol [97].

A equação de Lorentz-Lorenz fornece a refração molar média para substâncias isotrópicas, como líquidos, vidros e cristais. A polarizabilidade eletrônica média pode ser

calculada a partir da equação de Lorentz-Lorenz introduzindo o número de Avogadro, conforme indicado pela equação 5:

$$\alpha_m = \frac{3}{4\pi N} * R_m \quad (5)$$

onde R_m é a refração molar, α_m é o valor da polarizabilidade eletrônica, e N é o número de Avogadro [97].

3.3.3.2 Coeficiente de Absorção Óptica

O processo de absorção de radiação por um material ocorre quando um quantum de radiação excita um centro de absorção em um determinado material de um nível de energia mais baixo para outro mais alto, sendo determinado pela equação de Planck, conforme apresentado pela equação 6:

$$\Delta E = h * \nu \quad (6)$$

onde ν é a frequência da radiação, h é a constante de Planck, e ΔE é a diferença de energia [98].

A equação 7 representa a lei de atenuação exponencial, relacionando a intensidade da luz inicial (I_0), intensidade da luz final (I), a espessura (x), e o coeficiente de absorção óptica (α) [99].

$$I = I_0 * e^{-\alpha x} \quad (7)$$

Na equação 8, tem-se a fórmula do coeficiente de absorção óptica (α):

$$\alpha = (A * 2,303)/l \quad (8)$$

onde 2,303 é o multiplicador utilizado para converter um logaritmo natural para um logaritmo de base 10, A é a absorbância, e l é a espessura da amostra [100].

O termo band gap refere-se à diferença de energia entre o primeiro nível da banda de valência e o último nível da banda de condução. Essa diferença representa a energia necessária para liberar um elétron da camada externa de sua órbita ao redor do núcleo, permitindo que ele se mova livremente dentro do material sólido. O band gap é um fator importante para determinar a condutividade elétrica de um material sólido [101].

Os valores de band gap podem ser determinados por meio dos espectros do coeficiente de absorção óptica. A energia de band gap e o tipo de transição (direta ou indireta) podem ser determinados com base na relação de Tauc, expressa pela equação 9.

$$\alpha hu = B(hu - E_g)^m \quad (9)$$

onde α é o coeficiente de absorção, hu é a energia de fóton, B é uma constante, m é o tipo de transição (2 para transição permitida direta e 1/2 para transição permitida indireta), e E_g é a energia de band gap [102].

Para transições proibidas, o valor de m pode ser $1/3$ ou 3 [103]. Foi adotado o melhor *plot* para os vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 , observado com $m = 2$ [15]. Os valores de band gap foram determinados utilizando uma semirreta tangente à borda da curva até $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, conforme representado na figura 10.

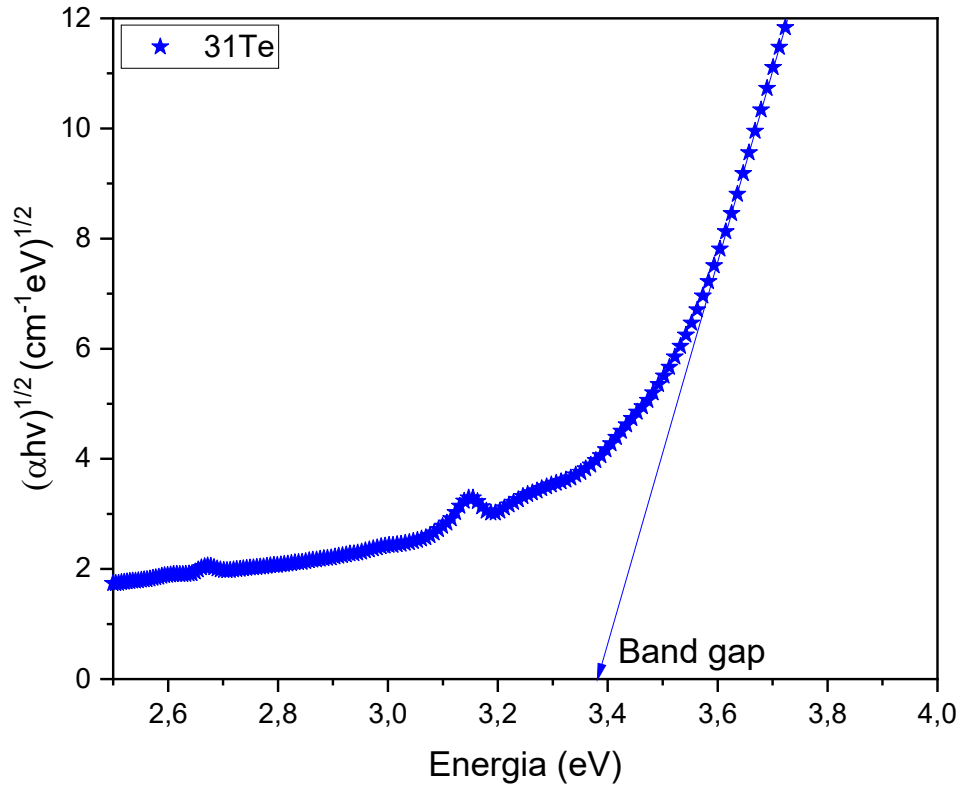


Figura 10: Determinação do band gap para a amostra 31Te.

Foi realizada a medida de coeficiente de absorção óptica e o cálculo de band gap no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), campus Bom Jesus, na faixa de 300 a 3300 nm. Os dados do coeficiente de absorção óptica foram obtidos por meio de um espectrofotômetro da marca Shimadzu UV-VIS-NIR, modelo UV-3600.

3.3.3.3 Excitação

O espectro de excitação possibilita a identificação do comprimento de onda de excitação mais eficaz para uma determinada emissão. Os espectros são registrados ao monitorar a intensidade de emissão [104]. No procedimento, é fixado o comprimento de onda de emissão, e a intensidade é monitorada enquanto varia o comprimento de onda de excitação.

Essas medidas foram realizadas no Labfarma da Universidade Federal do Maranhão (UFMA) no campus Bom Jesus, utilizando um espectrofluorímetro da série RF-6000 da marca

Shimadzu. O monitoramento de emissão foi realizado em 611 nm, no intervalo entre 300 e 500 nm, com uma precisão de 1 em 1 nm. A fonte utilizada foi uma lâmpada de xenônio.

3.3.3.4 Luminescência e Cromaticidade

Na Figura 11, apresenta-se o diagrama esquemático dos níveis de energia do Eu^{3+} . O diagrama mostra as diferenças entre os níveis de energia de absorção ($^5\text{D}_0$) e emissão ($^7\text{F}_0$), representando, respectivamente, os seus estados fundamentais.

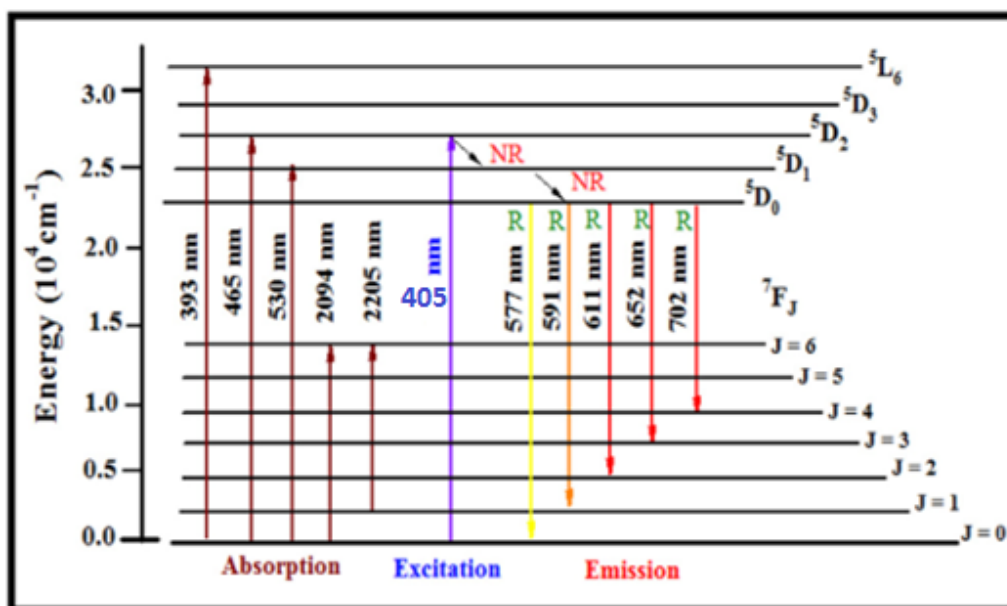


Figura 11: Diagrama esquemático de níveis de energia mostrando várias transições para vidros dopados com Eu^{3+} adaptado de [105].

Para a excitação de amostras, geralmente é adotado um laser que incide sobre o vidro em uma faixa de comprimento de acordo com os espectros de absorção da amostra. A investigação das propriedades de excitação e luminescência dos íons de terras-raras em vidros é crucial para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, como lasers de estado sólido, monitores, conversores e amplificadores de fibra óptica [106].

Com o intuito de padronizar as amostras em relação à emissão de suas cores, foi utilizado o modelo matemático do espaço de cores do dispositivo padrão CIE 1931. Este modelo relaciona os parâmetros X, Y e Z com as luminâncias R, G e B das cores primárias. O espaço de cores, enquanto modelo matemático, é representado por três ou quatro valores de componentes de cores, visando descrever as cores sob um padrão específico, como RGB e CIE [107, 108].

No espaço de cor $x * y * Y$, os eixos x e y formam um plano de cromaticidade, sendo perpendiculares entre si. Os pontos neste plano representam informação de cromaticidade da

cor, sendo x e y denominados coordenadas de cromaticidade, enquanto Y é o eixo de luminância da cor, perpendicular ao plano de cromaticidade [107].

Um espaço tridimensional formado por três eixos $x - y - Y$ contém características de luminância e cromaticidade da cor, sendo que cada ponto neste espaço expressa uma cor independente. Displays de LED, por exemplo, são compostos por muitos pixels de exibição, e cada pixel é formado por três chips emissores de luz (vermelho, verde e azul - RGB), que são definidos como cores padrão para exibir imagens coloridas em diferentes proporções [107, 109].

A Figura 12 ilustra o diagrama de cromaticidade CIE, onde diferentes tons de cores são mostrados e parametrizados com as coordenadas normalizadas x e y , para um valor de brilho específico [110].

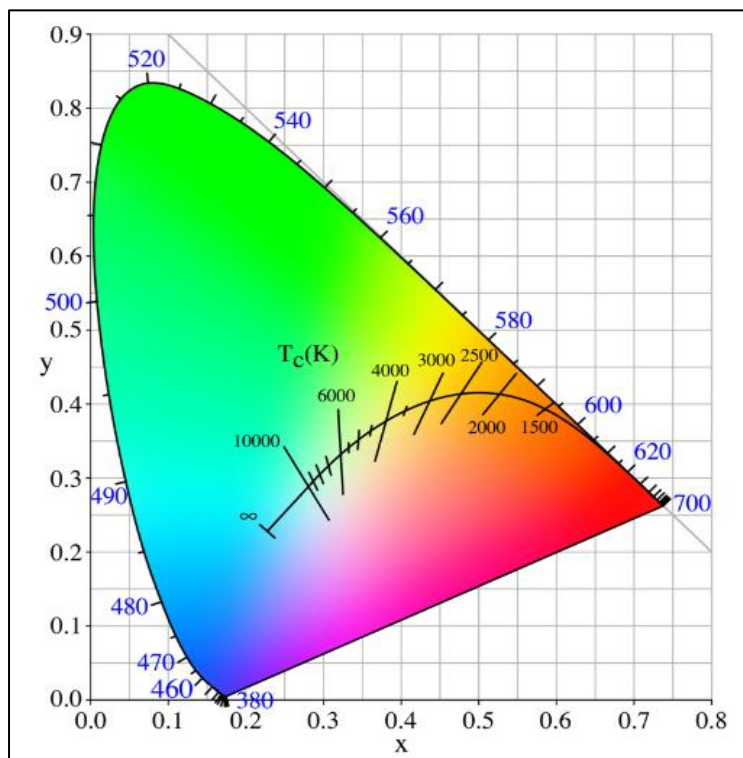


Figura 12: Diagrama de cromaticidade CIE [111].

As medidas de luminescência foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I (LEOF I) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), no campus Bom Jesus, em Imperatriz - MA. As amostras foram excitadas utilizando um laser comercial com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW.

O monitoramento da luminescência ocorreu na faixa de 550 a 750 nm, utilizando um espectrômetro portátil de alta resolução (modelo Ocean Optics USB 2000 + XR1-ES), com a

coleta de dados realizada por uma fibra óptica conectada a um detector CCD (charge-coupled device). As amostras utilizadas apresentavam uma espessura de aproximadamente 1,3 mm e foram polidas em ambas as faces.

3.3.3.5 Tempo de vida radiativo

O Tempo de vida refere-se ao período de transição dos estados de emissão de fótons por um íon, resultante da transição de seus elétrons de um nível mais excitado para um menos excitado. Esse fenômeno ocorre em vidros dopados com terras-raras e materiais que exibem luminescência, podendo variar na ordem de nano, micro e milissegundos [112, 113, 114].

A transição dos elétrons de um estado mais excitado para um de menor energia ocorre por meio de processos radiativo e não radiativo. No primeiro caso, o elétron, ao retornar para o estado fundamental, emite um fóton. Nos processos não radiativos, o elétron, ao retornar para o estado fundamental, libera energia vibrando a rede [113].

A análise do tempo de vida é utilizada para compreender o mecanismo de transferência de energia, a extinção da luminescência de íons terras-raras [110], a cinética do processo de luminescência, como a eficiência de fluorescência, e o processo de decaimento [115]. O tempo de vida experimental (τ_{exp}) é determinado utilizando a equação exponencial simples, conforme apresentado pela equação 10:

$$I(t) = I_0 * \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) + Y_0 \quad (10)$$

onde $I(t)$ e I_0 são as intensidades de luminescência nos tempos $t = t$ e $t = 0$, respectivamente, τ é o tempo de decaimento, e Y_0 é uma constante [110].

As medidas de tempo de vida foram realizadas monitorando o comprimento de onda de 612 nm, correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} . Para este experimento, utilizou-se um laser de diodo de 405 nm com potência nominal de 100 mW. Um modulador mecânico (chopper) da marca Thorlabs, operando a uma frequência de 73 Hz, foi empregado para modular o feixe do laser, criando um perfil de onda para a amostra.

Para a obtenção do sinal das amostras, foi utilizado um monocromador Oriel Cornestone 130 1/8 m. O sinal foi direcionado para a entrada do monocromador e coletado na saída por um detector. Em seguida, o sinal foi encaminhado para um osciloscópio da marca Tektronix, modelo TDS1012-EDU. Posteriormente, os dados foram transferidos para um computador conectado ao osciloscópio para análise dos resultados.

Na Figura 13, é possível observar a curva característica do tempo de vida radiativo da amostra 10Te. As medições do tempo de vida radiativo das amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3 foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF I), situado na Universidade Federal do Maranhão – campus Bom Jesus, em Imperatriz, MA.

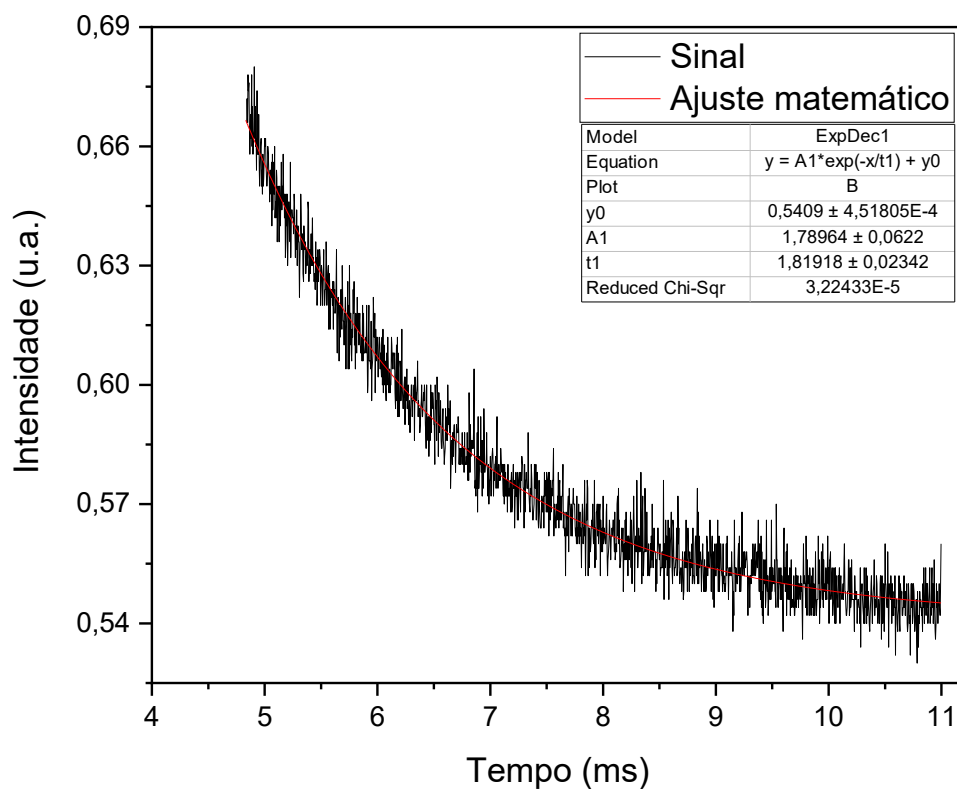


Figura 13: Curva de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra 10Te.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Amostras sintetizadas

As amostras vítreas, cujas composições estão listadas na tabela 2, foram sintetizadas pelo método convencional fusão/resfriamento. Na figura 14, é apresentada uma imagem das fatias polidas das amostras. Foram produzidas quatro amostras, todas apresentando uma tonalidade amarelada devido à presença de telúrio. Quanto maior o teor de TeO_2 , mais forte é a tonalidade amarela. Entretanto, como foram usadas fatias, a coloração amarelada não é visível na imagem. Não foram observadas estrias ou cristaltos visíveis, e as amostras exibiram alta transparência.

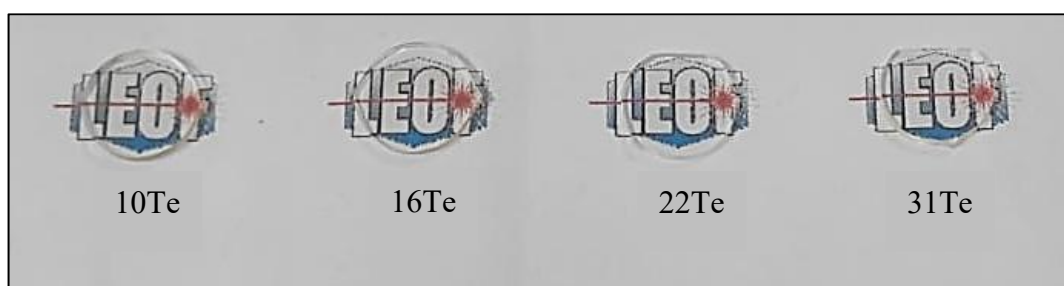


Figura 14: Fotografia das fatias polidas das amostras vítreas obtidas pelo método fusão/resfriamento.

4.2 Densidade Volumétrica (ρ) e Volume Molar (V_m)

Os valores de densidade das amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3 foram determinados pelo método do princípio de Arquimedes. O volume molar foi obtido utilizando dados de densidade volumétrica e massa molecular. A massa molecular média foi calculada considerando a estequiometria e as massas moleculares dos componentes dos vidros. Os resultados de densidade, volume molar e massa molar média são apresentados na tabela 4.

Tabela 4: Densidade, volume molar e massa molar média das amostras de vidros.

Código	Densidade (g/cm^3) ($\pm 0,03$)	Volume molar (cm^3/mol) ($\pm 0,2$)	Massa molar média (g/mol)
10Te	2,98	25,97	77,42
16Te	3,14	26,46	83,15
22Te	3,35	26,53	88,87
31Te	3,59	27,11	97,46

Os valores de densidade e volume molar em função da concentração de TeO_2 são apresentados na figura 15. O valor de densidade varia de $2,98 \text{ g/cm}^3$ na amostra 10Te para $3,59 \text{ g/cm}^3$ na amostra 31Te, isso representa um aumento de 17%.

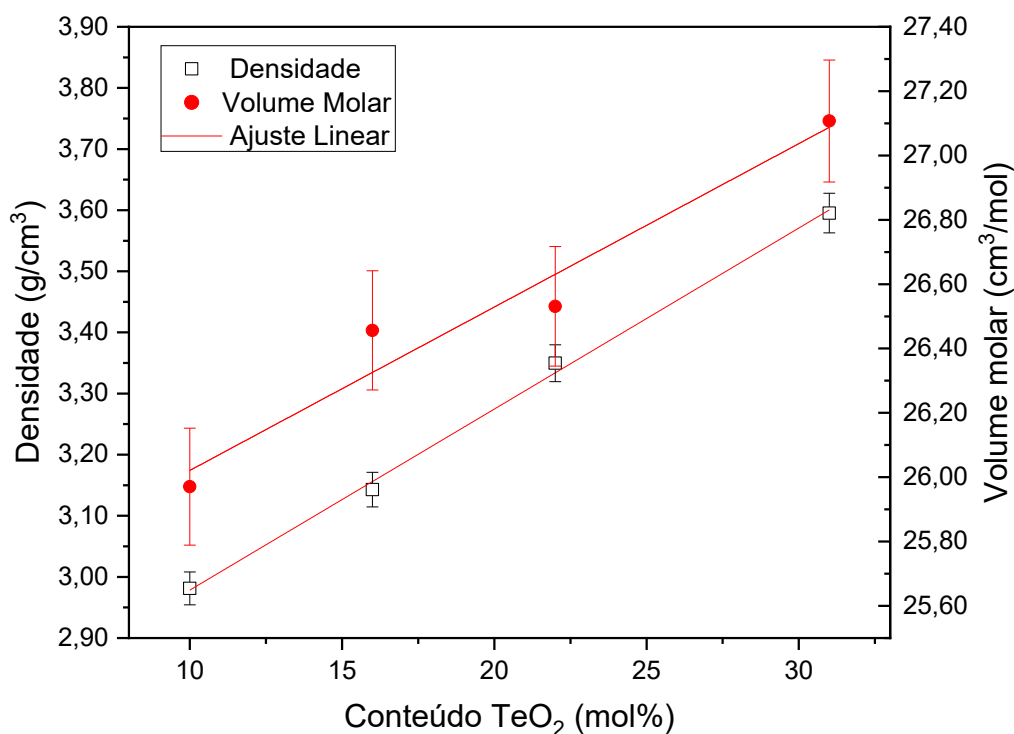


Figura 15: Densidade e volume molar em função da concentração de TeO_2 .

Na figura 15, podemos observar um aumento praticamente linear na densidade em função do acréscimo da concentração de TeO_2 nas amostras. Esse aumento de densidade pode ser justificado pela substituição do teor de CaO e B_2O_3 por TeO_2 , visto que a massa atômica do TeO_2 ($159,6 \text{ g/mol}$) é aproximadamente três vezes maior do que a do CaO ($56,08 \text{ g/mol}$) [116] e do B_2O_3 ($69,62 \text{ g/mol}$) [117].

Na mesma figura, nota-se que o valor do volume molar varia de $25,97 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para a amostra 10Te até $27,11 \text{ cm}^3/\text{mol}$ na amostra 31Te, representando um aumento de 4,20%. O valor da massa molar média também apresenta aumento, variando de $77,42 \text{ g/mol}$ na amostra 10Te para $97,45 \text{ g/mol}$ na amostra 31Te, representando um acréscimo de 20,55%.

O volume molar descreve o quão compactas ou expansivas as partículas constituintes estão na rede de vidro [117, 118]. O aumento do volume molar em função do acréscimo da concentração de TeO_2 é atribuído aos maiores valores de raios e comprimento de ligações de TeO_2 em relação aos de B_2O_3 [118, 119]. De acordo com Kaur et al. (2018), esse aumento também pode ser atribuído à formação de uma estrutura mais aberta devido à transformação de

unidades bipiramidais trigonais TeO_4 em unidades piramidais trigonais TeO_3 contendo oxigênios ligados e não ligados [117].

Os valores de densidade das amostras CaBTe dopado com Eu_2O_3 neste estudo são menores quando comparado com trabalhos que utilizaram a mesma base, porém, dopados com outros terras-raras. Por exemplo, no estudo de Lima (2022), que estudou vidros CaBTe dopados com Yb_2O_3 , o valor de densidade para a amostra Yb:CaBTe31 foi de $3,71 \text{ g/cm}^3$ [14].

Em outra pesquisa, realizada por Queiroz (2019), que abordou vidros CaBTe dopados com Sm_2O_3 , o valor de densidade para a amostra CaB29TeSm foi de $3,68 \text{ g/cm}^3$ [15]. Em contrapartida, os resultados de densidade apresentados neste trabalho são maiores do que os vidros de sílica ($2,7 \text{ g/cm}^3$) [120], vidros de borato ($2,47 \text{ g/cm}^3$) [121] e vidros de fosfato ($2,85 \text{ g/cm}^3$) [122].

4.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os dados de difração de raios-X das amostras estudadas são apresentados na Figura 16. Nela, podemos observar duas bandas largas centradas em aproximadamente $2\theta=28^\circ$ e $2\theta=45^\circ$, características de grupos estruturais de vidros boroteluretos [9]. Além disso, as amostras não exibem indícios de cristalização, evidenciados pela ausência de picos bem definidos, indicando desordem estrutural de longo alcance. Isso sugere que o vidro obtido é completamente amorfo e que não contém cristalitos no material [118].

Os vidros teluretos geralmente apresentam uma banda característica em $2\theta=28^\circ$ [13]. Na figura 16, observa-se um aumento na intensidade da banda em $2\theta=28^\circ$ conforme aumenta o teor de TeO_2 . Isso pode ser atribuído à mudança no fator de espalhamento atômico na rede vítrea, devido à substituição de B_2O_3 por TeO_2 , cujas massas atômicas são, respectivamente, $69,62 \text{ g/mol}$ e $159,6 \text{ g/mol}$ [105].

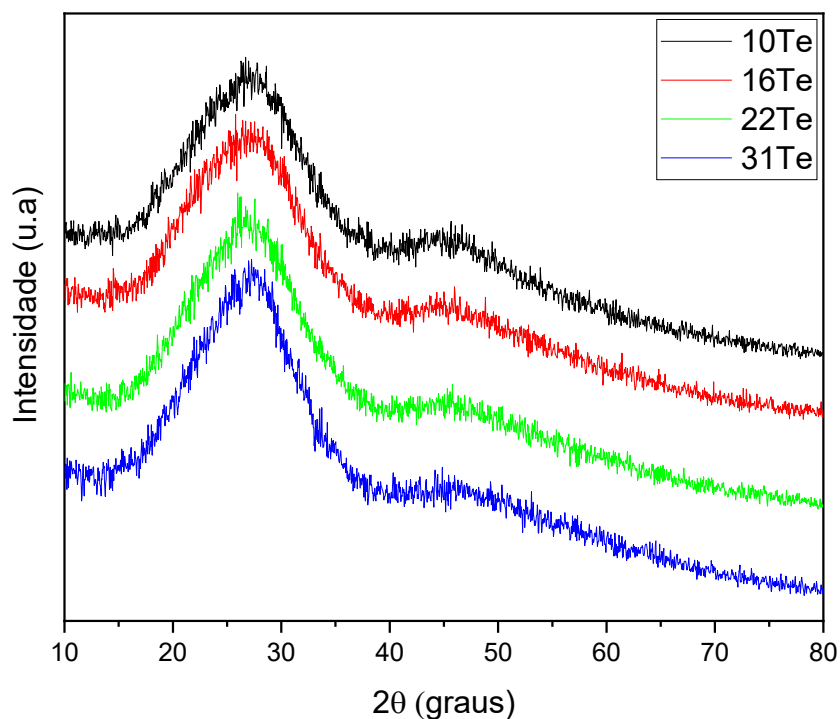


Figura 16: Espectro de raios-X das amostras de vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

4.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na figura 17, são apresentados os espectros FTIR dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 em função do número de onda. Esses espectros exibem bandas largas e foram divididos em quatro regiões bem definidas entre (A) $523\text{-}805\text{ cm}^{-1}$, (B) $805\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$, (C) $1200\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$ e (D) $3335\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$.

Observa-se, na figura 17, uma banda localizada entre 3335 e 3650 cm^{-1} , correspondente à hidroxila (OH^-). Essa banda forma fortes ligações de hidrogênio com átomos de oxigênio não ligados na estrutura do vidro [17, 123, 124]. O grupo hidroxila presente no vidro pode afetar adversamente as propriedades de luminescência [125].

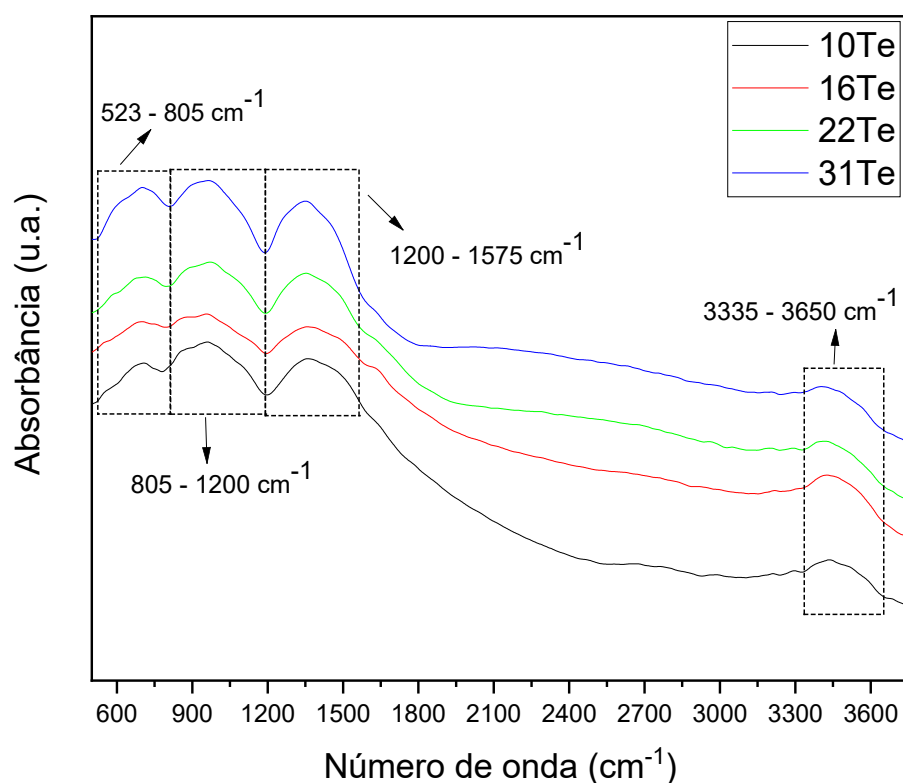


Figura 17: Espectros de FTIR dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

Na figura 18, são apresentados os espectros FTIR dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 no intervalo entre 500 a 1600 cm^{-1} . A banda cujo máximo está localizado em 700 cm^{-1} pode ser atribuída à curvatura das ligações B-O-B na rede de borato [27, 101]. A banda situada na região de 700–800 cm^{-1} indica a presença de unidades TeO_3 com oxigênios não ligados [9, 126].

A região compreendida entre 523 e 805 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de alongamento $\text{BO}_3\text{--O--BO}_3$ e vibrações de flexão de Te–O [127]. A banda localizada em 523 a 600 cm^{-1} é atribuída ao modo de alongamento de unidades estruturais TeO_4 com oxigênios ligados [126].

Observa-se na figura 18 um deslocamento de banda de acordo com o aumento do teor de TeO_2 , de 550 cm^{-1} na amostra 10Te para 597 cm^{-1} na amostra 31Te. Outro deslocamento de banda é observado, de 782 cm^{-1} na amostra 10Te para 807 cm^{-1} na amostra 31Te. Esses deslocamentos podem ser atribuídos à conversão de unidades bipiramidais trigonais (TeO_4) em unidades piramidais trigonais (TeO_3) [126].

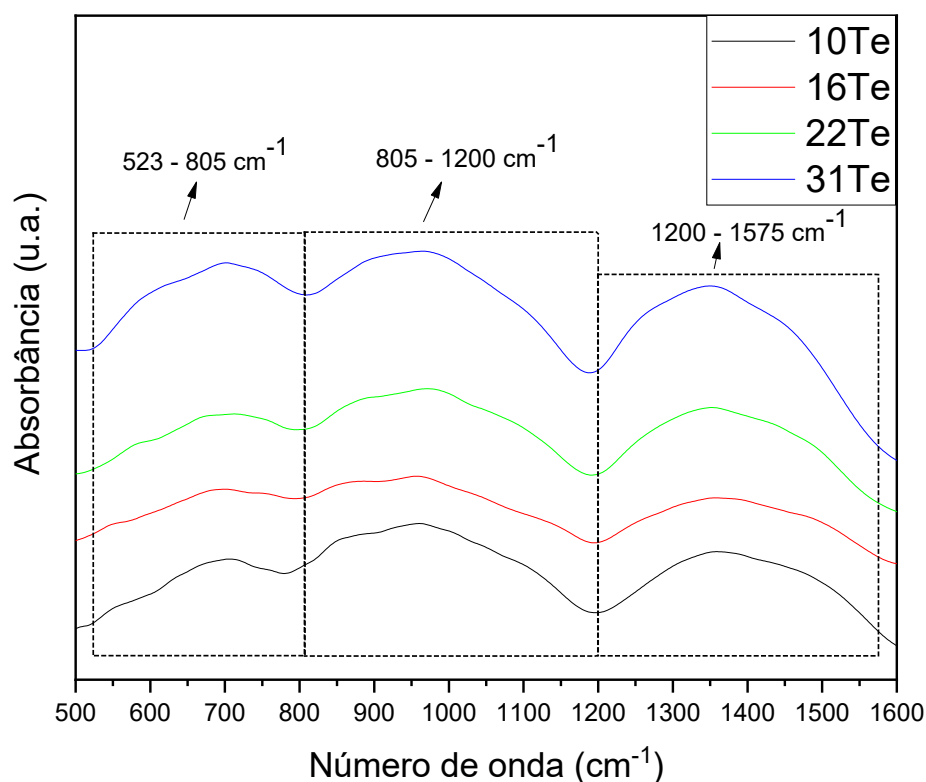


Figura 18: Espectros de FTIR dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

A região de $805\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída às vibrações de estiramento B-O das unidades BO_4 [101, 128]. A banda cujo máximo está localizado em 965 cm^{-1} é atribuída às vibrações B-O em unidades BO_4 de tri-, tetra- e penta de grupos boratos, contendo um grande número de oxigênios não ligados (NBOs) [127, 128, 129].

A região entre $1200\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ é devida às vibrações de alongamento assimétrico das ligações B-O e B-O^- das unidades BO_3 e BO_2O^- , respectivamente. A banda cujo máximo está localizado em 1350 cm^{-1} é devida às vibrações de alongamento de unidades BO_3 com oxigênios não ligados [130].

Observa-se na figura 18 que a amostra 31Te possui a maior intensidade de absorbância, que pode ser explicado pelo maior número de oxigênios não ligados presente nessa amostra. Com isso, podemos inferir que houve um aumento no número de oxigênios não ligados de acordo com o aumento do óxido de telúrio [13, 14, 15]. Os espectros de FTIR dos vidros estudados são compostos por unidades piramidais trigonais [TeO_3], bipiramidais trigonais [TeO_4], unidades trigonais de BO_3 e unidades tetraédricas de BO_4 .

Na figura 19, são apresentados os valores da energia de fônons dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 em função da concentração de TeO_2 . Como pode ser observado na figura,

a energia de fônons não teve mudanças dentro da margem de erro. Também não é possível observar um comportamento crescente ou decrescente para todas as amostras.

Os resultados de energia de fônons obtidos neste trabalho estão próximos aos valores encontrados por Lima (2022) até 31% em mol de TeO_2 , cujos resultados estão em torno de 960 cm^{-1} [14], e são menores que matrizes vítreas clássicas. Por exemplo, o trabalho de Wang (2017), que estudou os vidros silicatos, obteve um resultado de energia de fônons próximo de 1100 cm^{-1} [131]. A pesquisa de Narro-García (2015), que estudou vidros fosfatos codopados com $\text{Eu}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, obteve um valor de 1277 a 1317 cm^{-1} para energia de fônons [132].

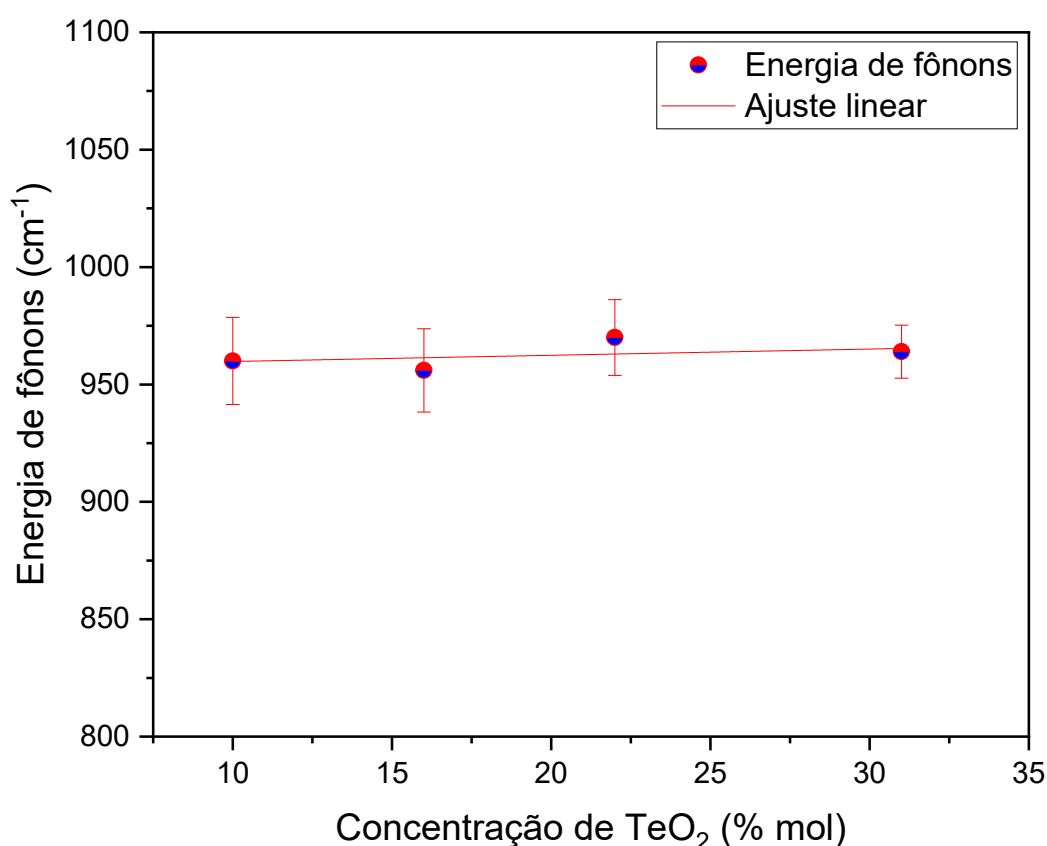


Figura 19: Energia de fônons dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 em função de TeO_2 .

4.5 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na tabela 5, são apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), de início de cristalização (T_x) e da estabilidade térmica dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 . Pode-se observar na tabela que houve uma diminuição dos valores de T_g e T_x conforme o aumento do teor de TeO_2 nas amostras. Na amostra 31Te, é observado que o valor de T_x diminuiu de forma abrupta.

Tabela 5: Valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e estabilidade térmica ($T_x - T_g$) dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

Amostra	T_g (°C) (± 5)	T_x (°C) (± 5)	($T_x - T_g$) (°C) (± 10)
10Te	583	730	147
16Te	553	709	156
22Te	520	706	186
31Te	467	564	97

A T_g é um critério importante no estudo das propriedades estruturais e está diretamente relacionada à conectividade da rede. A tendência de formação do vidro está relacionada com a estabilidade térmica do vidro, que é a diferença entre as temperaturas de transição vítrea e de início da cristalização [9].

A diminuição da T_g com o aumento da concentração de TeO_2 observado na tabela 5 pode ser explicada pelo conceito de entalpia em ligações simples da rede vítrea. A entalpia de ligação é definida como a energia necessária para a dissociação das ligações químicas. A entalpia de ligação é significativamente menor para as ligações de Te-O (391 ± 8 kJ/mol) em comparação com as de B-O (806 ± 5 kJ/mol) [9, 117].

A estabilidade térmica ($T_x - T_g$) dos vidros é a medida de resistência contra a desvitrificação (cristalização) no tratamento térmico [117]. É um forte indicador para investigar a tendência de formação do vidro. O vidro pode ser considerado estável e com boa capacidade térmica se a estabilidade térmica for maior que 100 °C [133].

Na tabela 5, podemos observar um aumento da estabilidade térmica até a amostra 22Te; na amostra 31Te, houve uma queda acentuada em relação às demais amostras. Pela tabela, observa-se que as quatro amostras de vidro apresentam ser estáveis e com boa capacidade térmica dentro da margem de erro, com ênfase na amostra 22Te.

A estabilidade térmica do vidro é um parâmetro importante para medir seu potencial no processo de fabricação de fibra óptica [134]. Quanto maior é o valor da estabilidade térmica, menor é a tendência de o vidro cristalizar [135]. Dessa forma, entre as composições estudadas, a amostra 22Te é a mais apta para esse tipo de aplicação, pois possui o maior valor de estabilidade térmica. Resultados semelhantes a essa pesquisa já foram publicados em outros trabalhos, como o de Kaur (2018) [117].

Os resultados de temperatura de transição vítrea observados neste trabalho são menores do que os encontrados em vidros silicatos, conforme demonstrado no trabalho de Bruning (2003), que estudou a transição vítrea em vidros silicatos e obteve um resultado em torno de 973 °C [136]. Entretanto, os valores de T_g são maiores do que os encontrados em vidros de borato puro (270 °C), conforme observado no trabalho de Kojima (2020) [137].

4.6 Calor Específico

Na tabela 6, encontram-se os valores de calor específico para as amostras CaBTe dopados com Eu₂O₃, com erro de $\pm 3,5\%$.

Tabela 6: Valores do calor específico das amostras vítreas.

Código	Calor específico (J/gK)	Erro $\pm 3,5\%$
10Te	0,76	$3 * 10^{-2}$
16Te	0,73	$3 * 10^{-2}$
22Te	0,66	$2 * 10^{-2}$
31Te	0,61	$2 * 10^{-2}$

A Figura 20 apresenta os resultados do calor específico para os vidros CaBTe dopados com Eu₂O₃. Para obter esses resultados, foi realizada uma média de quatro medidas para cada amostra. Conforme observado na figura, com o aumento do teor de TeO₂, nota-se que o calor específico diminui de 0,76 J/gK na amostra 10Te para 0,61 J/gK na amostra 31Te, representando uma diminuição de 24,60%.

A redução do calor específico em função da concentração de TeO₂ pode ser atribuída à diminuição do número de osciladores na rede, de 5 partículas de B₂O₃ para 3 partículas de TeO₂ [9]. Além disso, a substituição de ligações fortes B-O por ligações mais fracas Te-O [138] também pode ter influenciado para a diminuição do calor específico.

O aumento de unidades de BO₃ com o número de oxigênios não ligados (NBOs), devido à adição de TeO₂, conforme demonstrado pelo FTIR, também pode ser responsável pelo enfraquecimento da conectividade da rede de vidro [139].

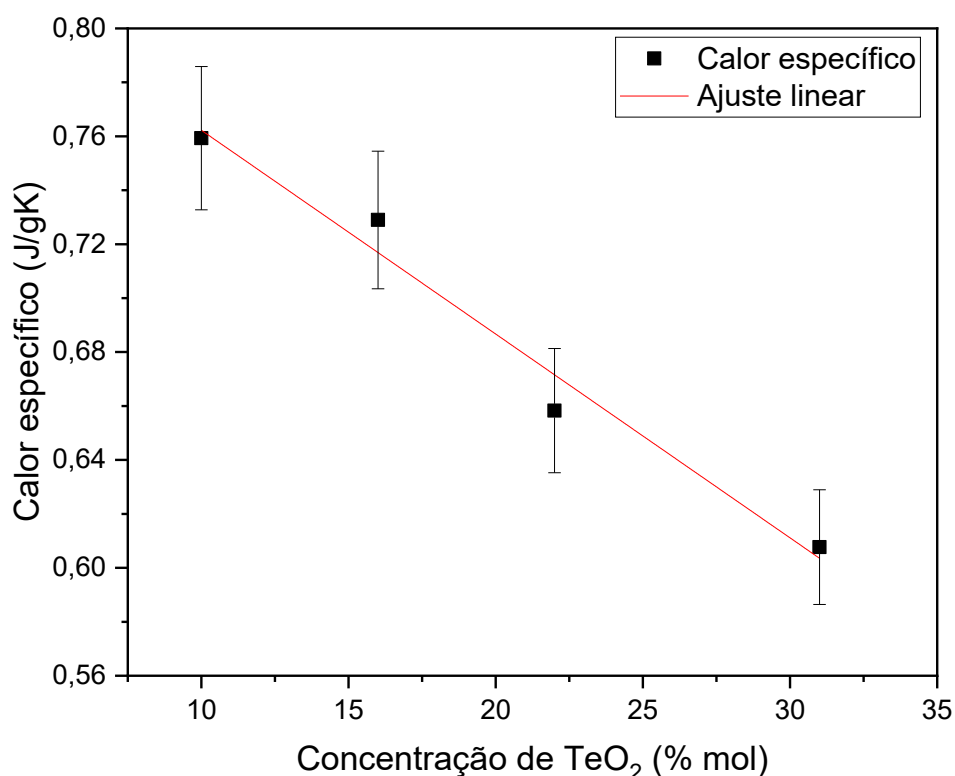


Figura 20: Calor específico em vidros CaBTe dopados com Eu₂O₃.

4.7 Índice de Refração e Polarizabilidade Eletrônica

Na tabela 7, encontram-se os valores do índice de refração e polarizabilidade eletrônica para as amostras CaBTe dopados com Eu₂O₃, com erros de ± 1 e $\pm 3\%$, respectivamente.

Tabela 7: Valores do índice de refração e polarizabilidade eletrônica.

Código	Índice de refração (n)	Erro $\pm 1\%$	Polarizabilidade eletrônica (10^{-24} cm^3)	Erro $\pm 3\%$
10Te	1,60	$2 * 10^{-2}$	3,52	$1 * 10^{-1}$
16Te	1,65	$2 * 10^{-2}$	3,83	$1 * 10^{-1}$
22Te	1,66	$2 * 10^{-2}$	3,88	$1 * 10^{-1}$
31Te	1,71	$2 * 10^{-2}$	4,20	$1 * 10^{-1}$

Na Figura 21, estão apresentados os valores do índice de refração e da polarizabilidade eletrônica dos vidros CaBTe dopados com Eu₂O₃ em relação à concentração de TeO₂. Os valores de índice de refração representam a média de quatro medidas para cada amostra, enquanto a polarizabilidade eletrônica foi obtida a partir dos resultados do índice de refração e do volume molar. Conforme observado na figura, o valor do índice de refração aumenta de 1,60 na amostra 10Te para 1,71 na amostra 31Te, representando um aumento de 6,87%.

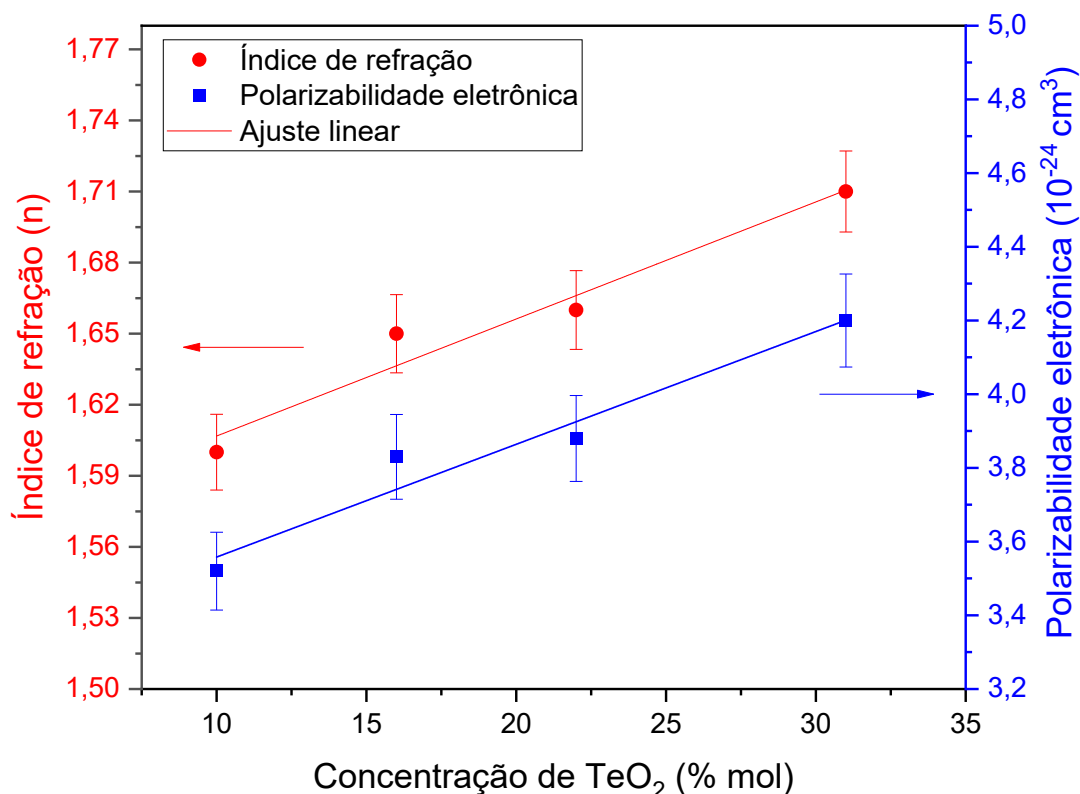


Figura 21: Índice de refração e polarizabilidade eletrônica de vidros CaBTe dopados com Eu₂O₃.

O aumento no índice de refração está associado ao aumento da densidade, indicando um aumento no número de oxigênios não ligados (NBOs) [140]. Esse aumento também pode estar relacionado com a substituição do B₂O₃ pelo TeO₂, devido ao maior peso molecular do TeO₂ [141], já que o índice de refração de vidros tende a aumentar com o aumento do peso atômico do íon formador de rede [18].

Na figura 21, observa-se que o valor da polarizabilidade eletrônica aumenta de acordo com o teor de TeO₂ nas amostras. Na amostra 10Te, o valor é de $3,54 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, enquanto na amostra 31Te, atinge um valor de $4,20 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$, representando um aumento de 16,20%.

A polarizabilidade eletrônica está relacionada à basicidade óptica e à não linearidade óptica, com aplicabilidade nos campos da óptica e eletrônica. A não linearidade óptica é causada pela polarização eletrônica do material após a exposição a feixes intensos de luz [142, 143]. O aumento da polarizabilidade eletrônica em função do aumento do óxido de telúrio está relacionado com o aumento de oxigênios não ligados, resultante da substituição de ligações de B₂O₃ por TeO₂ [144, 145].

O aumento de oxigênios não ligados indica o aumento de ligações iônicas, que possuem maior polarizabilidade em comparação com as ligações covalentes de oxigênio, contribuindo,

assim, para o aumento da polarizabilidade eletrônica conforme o aumento do óxido de telúrio [142, 143].

Esses resultados são semelhantes ao encontrado na literatura, como no trabalho de Yousef (2004), que fez um estudo sobre vidros teluretos sem dopagem de terra-rara. O resultado desse estudo mostrou um aumento do índice de refração e da polarizabilidade eletrônica em função do aumento de TeO_2 . [146].

Os valores de índice de refração observados neste estudo são superiores aos vidros de fosfato, como evidenciado no trabalho de Ohkawa (2008), que obteve um valor em torno de 1,52 [147]. Também são superiores quando comparado com os vidros borosilicatos; o estudo de Krzhizhanovskaya (2015) mostrou que, entre várias composições de B_2O_3 e SiO_2 , foi alcançado um valor máximo de 1,52 [148].

4.8 Coeficiente de Absorção Óptica

Na figura 22, estão apresentados os valores do coeficiente de absorção óptica das amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3 em função do comprimento de onda. Na figura, observa-se a região espectral compreendida entre 300 e 2300 nm, sendo possível notar sete bandas características do íon Eu^{3+} , centradas em 380, 394, 463, 533, 568, 2098 e 2205 nm. Essas bandas correspondem às transições $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ e $^7\text{F}_1 \rightarrow ^7\text{F}_6$, respectivamente.

Esses resultados estão em consonância com o diagrama de níveis de energia apresentado na figura 11. Na figura 22, observamos que a banda em 394 nm possui o coeficiente de absorção mais intenso na região UV-VIS. Esses resultados estão de acordo aos encontrados na literatura, como evidenciado pelo trabalho de Maheshvaran (2012), que estudou vidros boroteluretos dopados com Eu_2O_3 , utilizando a composição $(40-x)\text{B}_2\text{O}_3 + 30\text{TeO}_2 + 15\text{MgO} + 15\text{K}_2\text{O} + x\text{Eu}_2\text{O}_3$ [101].

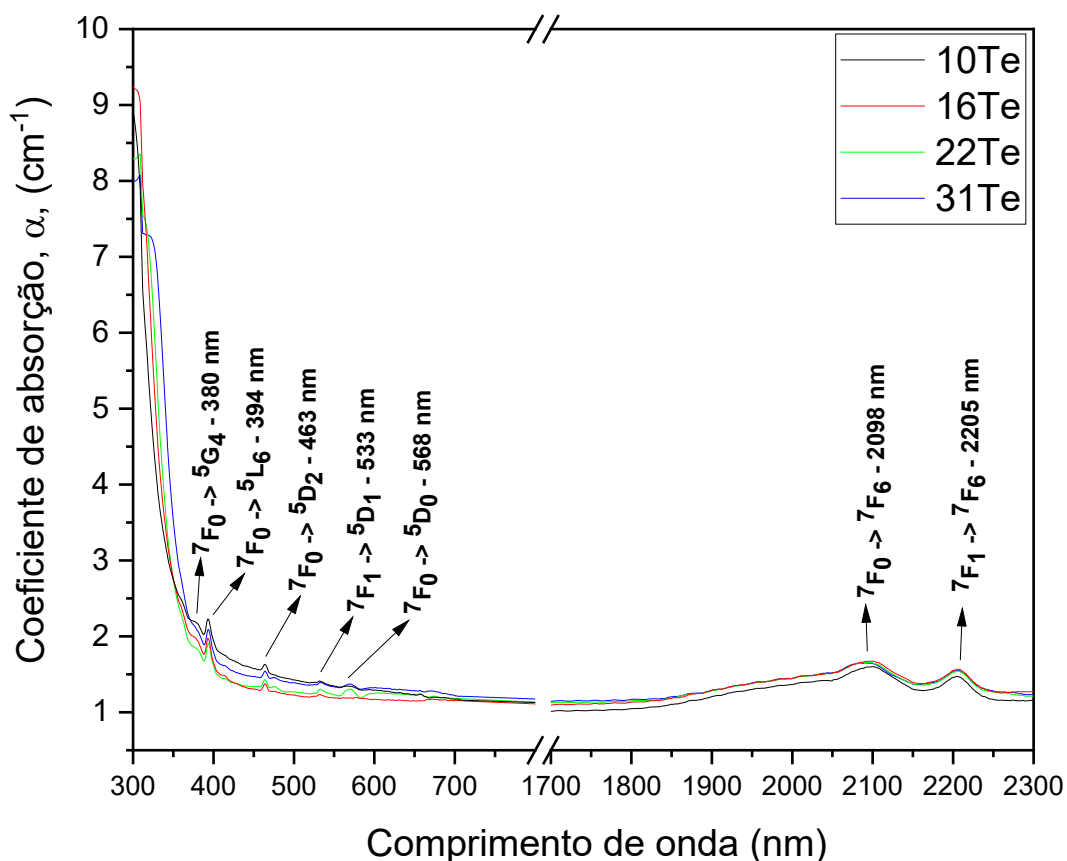


Figura 22: Coeficiente de absorção das amostras 10, 16, 22 e 31Te na região do UV-VIS-NIR.

Na figura 22, não é possível visualizar uma banda larga característica da presença do íon Eu^{2+} na região entre 350 e 450 nm, referente à transição $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d(t_{2g} \text{ e } e_g)$ [149], conforme esperado devido à utilização do argônio. Isso evidencia que a atmosfera inerte de argônio não foi eficaz na redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} nos vidros utilizados neste trabalho.

As bandas observadas são decorrentes de transições $f-f$ não homogêneas do nível 7F_0 e do nível 7F_1 dos estados excitados do íon Eu^{3+} . A região UV-VIS compreende as bandas entre 380 e 568 nm, enquanto a região próxima ao infravermelho (NIR) corresponde às bandas 2098 e 2205 nm [101].

Conforme mencionado, a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ é a mais intensa, embora não seja permitida pelas regras de seleção ΔS e ΔL , ela é permitida somente pela regra de seleção ΔJ . A transição hipersensível ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ é mais intensa do que a transição de dipolo magnético permitido ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ [101]. A transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$ é fraca, e a transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$ não pôde ser observada nos espectros, pois não é permitida pela regra de seleção $\Delta J=3$ [150].

As regras de seleção ΔS e ΔL estão associadas aos esquemas de acoplamento Russell-Saunders, onde S é o número quântico do spin total e L é o número quântico do momento angular orbital total. O termo com maior valor de L para a configuração $4f^6$ do Eu^{3+} é 12,

abrangendo valores de L de 0 a 12. A regra de seleção ΔJ está relacionada à teoria Judd-Ofelt, em que J é o número quântico angular total, variando de 0 a 6 [104, 151].

Na figura 22, observar-se que os vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 apresentam forte absorção na região UV, e que ocorre um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda em função da concentração de TeO_2 . Os valores do coeficiente de absorção óptica na região compreendida entre 2600 e 3300 nm das amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3 são apresentados na figura 23.

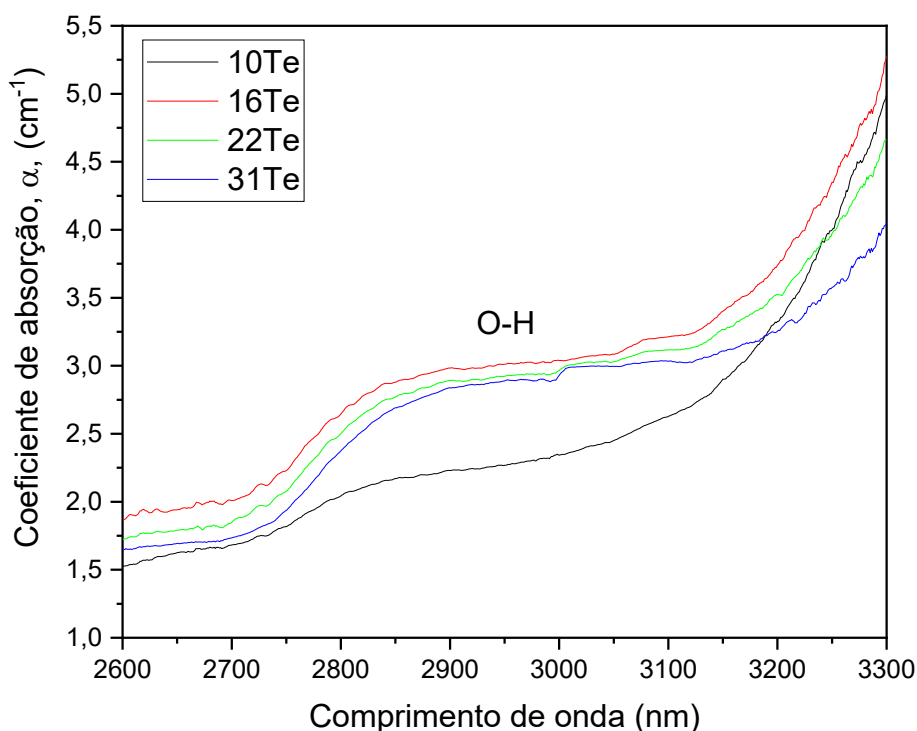


Figura 23: Espectros do coeficiente de absorção óptica dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

A banda entre 2750 e 3200 nm é atribuída à presença de hidroxila (OH^-) [152]. A redução dos grupos hidroxilas em matrizes vítreas podem aumentar a eficiência de transições radiativas de íons terras-raras [153]. Com base nos resultados do coeficiente de absorção óptica, foram calculados os valores da energia de band gap. Os valores de band gap foram calculados conforme descrito no trabalho de Abdel-baki [102].

Na figura 24, são apresentadas as bordas das bandas de absorção dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 em função da energia (eV). Dentre os possíveis valores de m ($1/3$, $1/2$, 2 e 3), o que melhor se ajustou à curva e utilizado para o *plot* foi $m = 2$, relacionado com as transições indiretas permitida [102, 103].

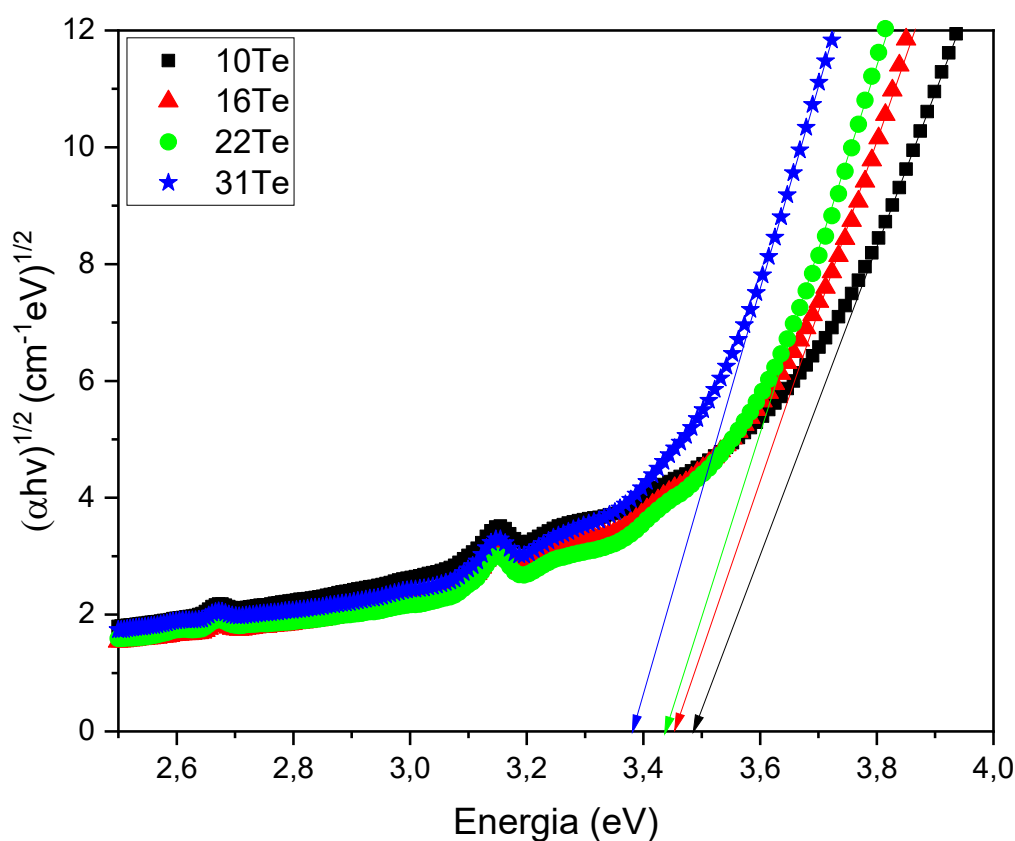


Figura 24: Band gap óptico dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

Na figura 25, são apresentados os valores de band gap em função da concentração de TeO_2 nas amostras. De acordo com a figura, verifica-se uma diminuição da energia de band gap com o aumento de TeO_2 . Na amostra 10Te, o valor de band gap é 3,48 eV, enquanto na amostra 31Te esse valor é de 3,38 eV, representando uma diminuição de aproximadamente 3%. Essa redução pode estar relacionada com o aumento de oxigênios não ligados (NBOs) na rede vítrea dos vidros estudados neste trabalho [53, 154].

A diminuição dos valores de band gap com o aumento da concentração de TeO_2 também pode estar relacionado a uma mudança do caráter covalente para um caráter mais iônico [155]. Além disso, a diminuição do band gap também pode estar associado ao aumento da polarizabilidade eletrônica [156].

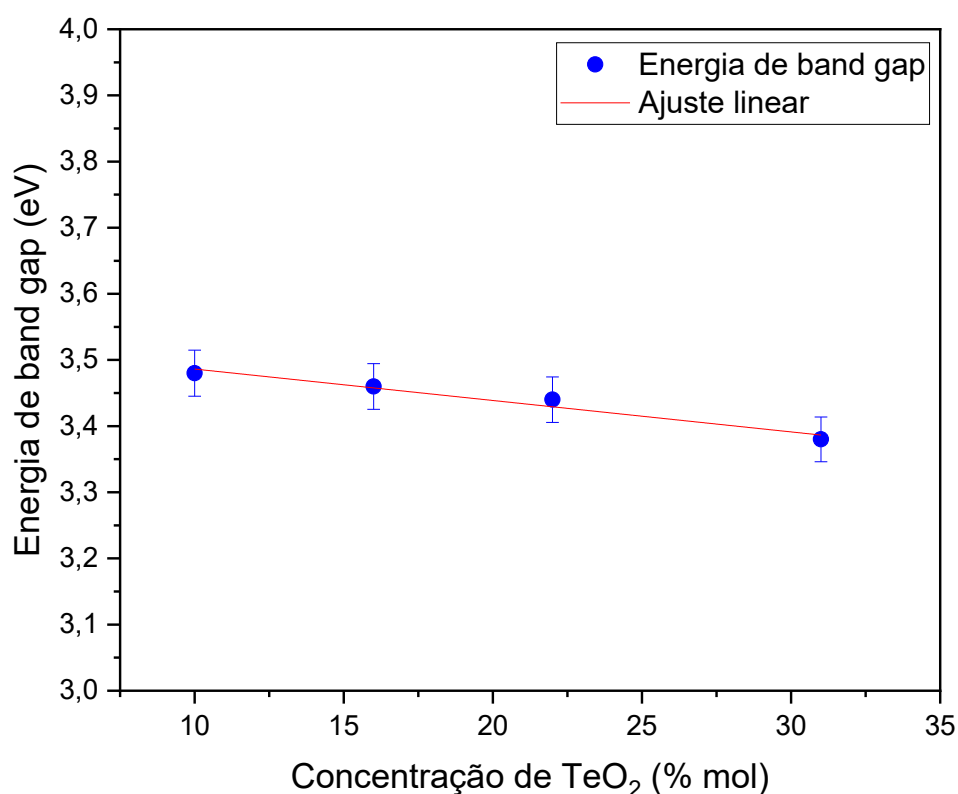


Figura 25: Energia de band gap em função da concentração de TeO₂ das amostras 10, 16, 22 e 31Te.

4.9 Excitação

Foi realizado o espectro de excitação dos vidros CaBTe dopados com Eu₂O₃ para obter o espectro do Eu³⁺, com monitoramento no comprimento de onda de emissão em 611 nm. Na figura 26, apresentam-se os espectros de excitação dos vidros CaBTe dopados com Eu₂O₃ em função do comprimento de onda.

De acordo com a figura 26, observa-se a presença de 7 bandas, centradas em torno de 300, 318, 362, 381, 394, 415 e 465 nm, correspondendo às transições 4f-4f do íon Eu³⁺. Esses resultados são consistente com a literatura, como evidenciado no trabalho de Atuchin (2014), que abordou propriedades luminescentes do Eu₂O₃ em vidros de telúrio com composição Li₂O – Y₂O₃ – TeO₂ – Eu₂O₃ [157], e na pesquisa de Pravinraj et al. (2017), que tratou de vidros boroteluretos dopados com Eu₂O₃, com a composição B₂O₃-TeO₂-K₂O-PbO-Al₂O₃-Eu₂O₃ [129].

A transição ⁷F₀ → ⁵L₆, correspondente ao comprimento de onda 394 nm, apresenta a maior intensidade dos espectros de excitação e é de natureza hipersensível ao íon Eu³⁺ [53, 104]. As bandas centradas em 300 e 318 nm referem-se à banda de transferência de carga (CTB) dos elétrons de valência da matriz hospedeira O²⁻ - Eu³⁺ [125, 124].

A transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ é conhecida como transição eletrônica pura (PET), também chamada de linha zero phonon (ZPL). Próximo a essa transição, podem surgir pequenas bandas devido à transferência do excesso de energia do fóton incidente para a rede na forma de fônons. Essas bandas refletem os ambientes vibracionais locais, visto que os fônons são gerados pelo vidro hospedeiro em torno dos íons terra-rara [129].

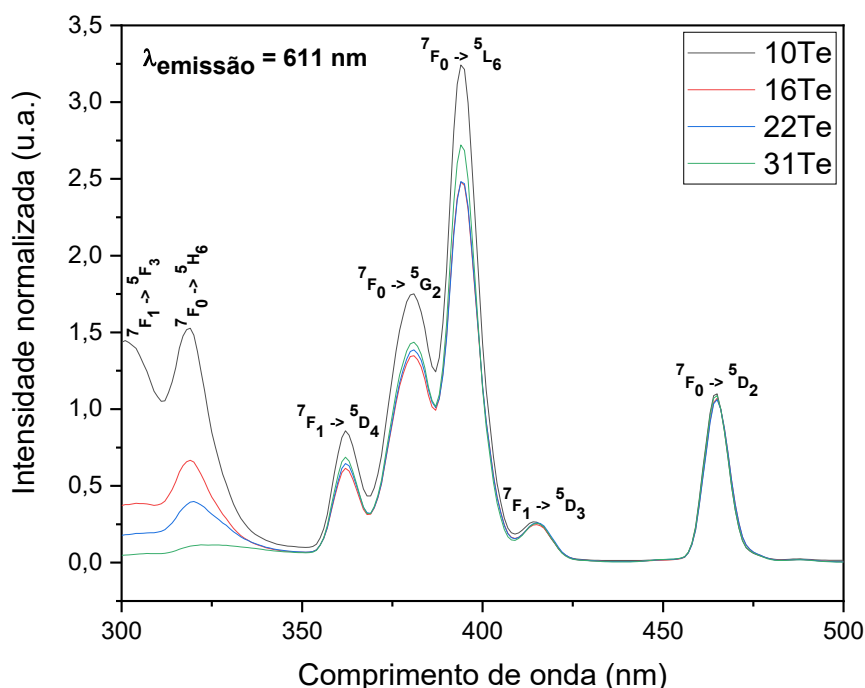


Figura 26: Espectros de excitação das amostras CaBTe, emissão monitorada 611 nm. Os espectros foram normalizados no comprimento de onda de 466 nm.

4.10 Luminescência e Cromaticidade

Na figura 27, apresentam-se os espectros de emissão para a excitação em 405 nm em função do comprimento de onda. A escolha do comprimento de 405 nm foi baseada na disponibilidade de LEDs comerciais de baixo custo. A intensidade de emissão foi normalizada pela espessura das amostras, dentro do intervalo entre 550 e 750 nm.

Na figura 27, são identificadas 5 bandas de emissão do Eu_2O_3 para todas as amostras, cujas intensidades máximas estão em torno de 582, 594, 615, 655 e 704 nm. Essas bandas correspondem às transições eletrônicas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, \text{ e } 4$) referentes ao íon Eu^{3+} . Esses resultados são consistentes com a literatura, como mostra no trabalho de Egorysheva (2010), que estudou vidros com a composição $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ dopados com Eu_2O_3 [158].

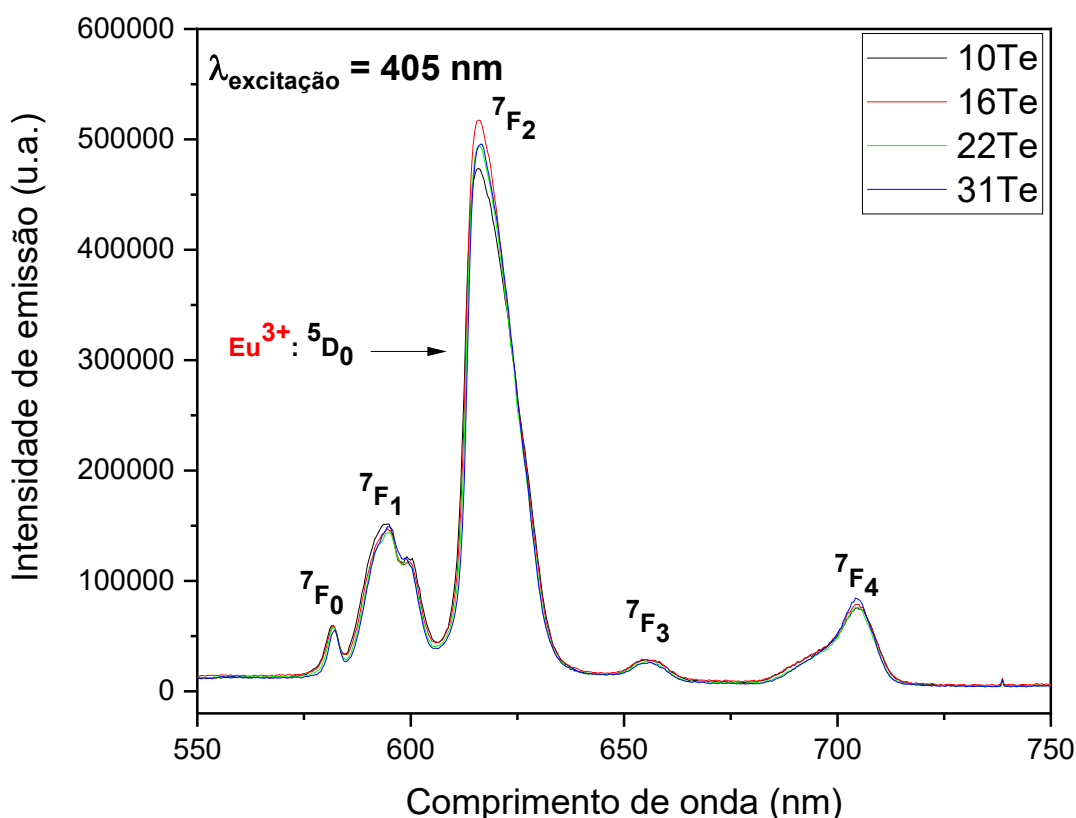


Figura 27: Espectros de luminescência das amostras CaBTe, excitadas em 405 nm. Os espectros foram normalizados pela espessura de cada amostra.

Entre as cinco bandas de emissão, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que ocorre no comprimento de 615 nm e possui a cor característica vermelha, apresenta maior intensidade em relação as demais bandas. Na figura 11, observa-se que as excitações decaem de forma não radiativa até a transição 5D_0 e, posteriormente, decaem para as transições radiativas 7F_j , resultando em cores específicas para cada comprimento de emissão.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é caracterizada como dipolo elétrico (ED) e é de natureza hipersensível, sendo fortemente influenciada pelo campo cristalino dos átomos [159]. A transição do dipolo elétrico $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é proibida por paridade, sendo atribuída aos componentes do campo cristalino de paridade ímpar. Apesar dessa proibição, sua intensidade é alta, tornando o vidro dopado com Eu^{3+} uma boa fonte luminescente [135]. Essa transição é maior em relação as demais, porque é considerada uma transição hipersensível [124].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, localizada em 594 nm e com cor característica laranja, é de natureza dipolo magnético (MD) [160]. Sua intensidade é independente do ambiente do íon Eu^{3+} [124], tornando-a apropriada para a normalização dos espectros de luminescência. A transição MD é independente da simetria local, pois é permitida por paridade. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, com comprimento de onda de 704 nm também exibe natureza de dipolo elétrico [160].

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, com comprimento de onda de 582 nm, é estritamente proibida pela regra de seleção ΔJ da teoria Judd-Ofelt (JO) e ganha intensidade apenas devido à mistura J e à mistura de estados de transferência de baixa carga nas funções de onda da configuração $4f^6$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, localizada no comprimento de 655 nm, é proibida pela teoria Judd-Ofelt (JO) [124] e é fracamente observada nos espectros de luminescência da figura 27.

Na Figura 28, apresentam-se as intensidades de emissão relativas à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 615 nm em função da concentração de TeO_2 . Observa-se que a intensidade de emissão aumenta até a amostra 16Te e, em seguida, há uma queda até a amostra 31Te, indicando uma diminuição da luminescência com o aumento de óxido de telúrio.

Esse resultado pode ser atribuído à substituição de B_2O_3 por TeO_2 , uma vez que o óxido de boro pode melhorar a intensidade de luminescência, como relatado por Kaur et al. [117] e Jião et al. [161].

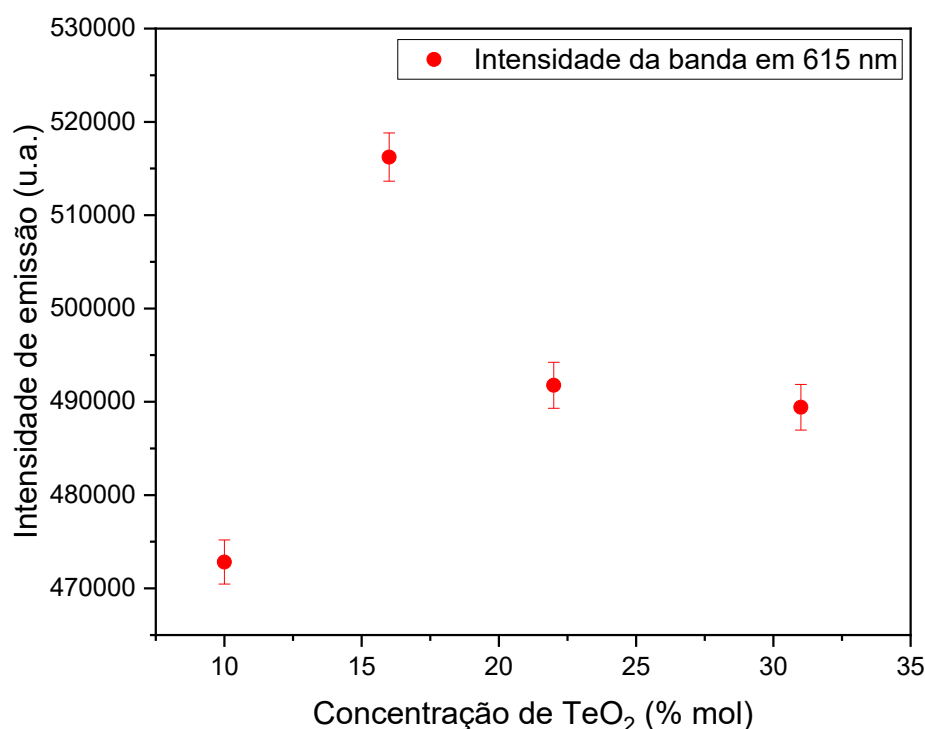


Figura 28: Intensidade de emissão em 615 nm em função da concentração de TeO_2 .

Na figura 29, é observada a razão entre as intensidades de emissão nas transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em função do teor de TeO_2 , correspondente aos comprimentos de onda 615 e 594 nm respectivamente. Essa razão, conhecida como razão de intensidade de dipolo elétrico

para magnético, R, é utilizada para determinar a simetria em torno do íon Eu^{3+} e a covalência da ligação Eu-O [43, 162].

De acordo com a figura 29, observa-se uma diminuição da razão R com o aumento de TeO_2 , a partir da amostra 16Te. A razão R aumenta de 3,12 na amostra 10Te para 3,50 na amostra 16Te e depois diminui para 3,28 na amostra 31Te. O aumento de R até a amostra 16Te indica um aumento das ligações covalentes Eu-O, seguido por uma diminuição do caráter covalente, sendo seu menor valor na amostra 10Te [22, 163].

O maior valor da razão R na amostra 16Te indica uma menor simetria dessa amostra em torno do íon Eu^{3+} . Em contrapartida, há um aumento de simetria em torno do íon Eu^{3+} nas amostras 10 e 31Te, respectivamente [43, 162]. O aumento do valor de R pode estar relacionado com o aumento no número de oxigênios não ligados e pela coordenação do oxigênio, devido à presença do óxido de boro [144, 163].

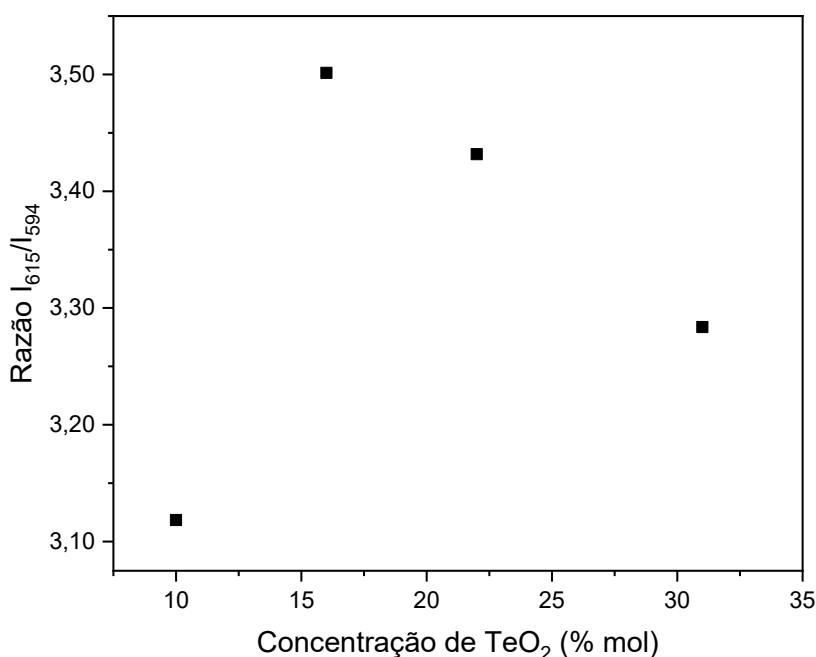


Figura 29: Razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/{}^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ correspondente as bandas 615 e 594 nm.

Na figura 30, é apresentada a coloração de todas as amostras discutidas neste estudo por meio do diagrama de cromaticidade CIE 1931. Na figura, é possível identificar a localização das regiões referentes às amostras 10, 16, 22 e 31Te. As coordenadas (x,y) indicam claramente que a coloração é predominantemente na região do vermelho.

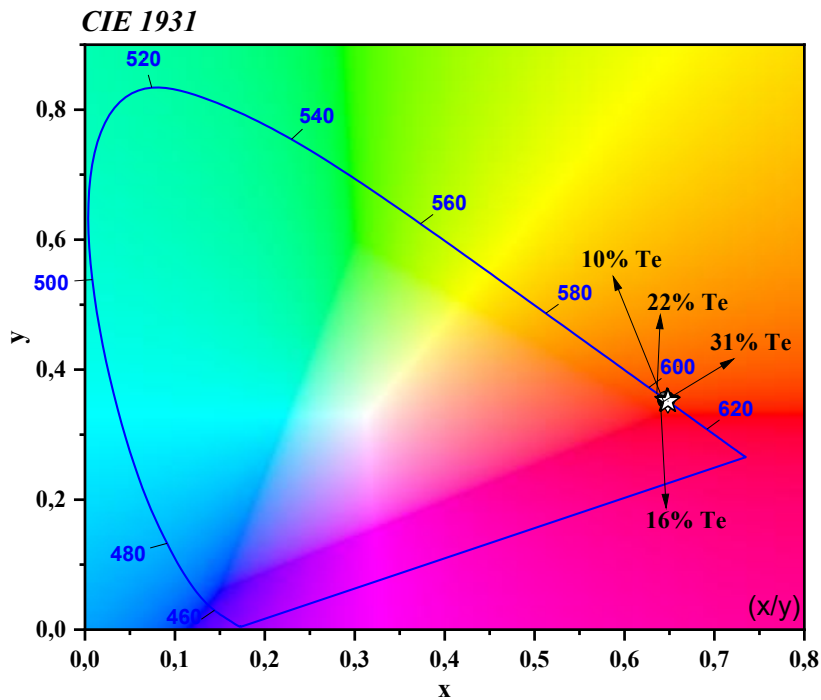


Figura 30: Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para as amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3 .

Todas as amostras apresentaram o mesmo valor de coordenadas, sendo ($x = 0,65$ e $y = 0,35$). Observa-se, assim, uma sobreposição de posições para todas as amostras. Os resultados apresentados ficaram próximo aos valores padrões do fósforo vermelho ($x = 0,67$, $y = 0,33$) e do fósforo vermelho comercial ($x = 0,62$, $y = 0,35$), usados em monitores ópticos [105].

4.11 Tempo de Vida

O tempo de vida dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 é apresentado na tabela 8. As medidas foram realizadas excitando-os com um laser de diodo no comprimento de 405 nm, e o tempo de vida observado foi registrado em uma emissão em 612 nm, correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} . Os valores do tempo de vida foram ajustados com uma exponencial simples.

Tabela 8: Tempo de vida radiativo da emissão em 612 nm das amostras CaBTe dopados com Eu_2O_3 .

Código	Tempo de vida (ms)	Erro $\pm 5\%$
10Te	1,82	0,09
16Te	1,67	0,08
22Te	1,50	0,08
31Te	1,47	0,07

Na figura 31, são apresentados os valores do tempo de vida dos vidros CaBTe dopados com Eu_2O_3 em função da concentração de TeO_2 . Pode-se observar na figura que o tempo de vida diminui com o aumento do teor de TeO_2 . Ele diminui de 1,82 ms na amostra 10Te para 1,47 ms na amostra 31Te, representando uma redução de 19,23%.

Os valores de tempo de vida apresentados neste trabalho são superiores aos relatados por Elkholy et al. (2019), que tratou de vidros teluretos dopados com Eu_2O_3 , onde obteve um tempo de vida em torno de 1,10 ms [164]. No entanto, são menores do que os do trabalho de Nandyala et al. (2021), que estudou vidros borosilicatos e obteve um tempo de vida em torno de 2,30 ms [165].

O tempo de vida pode estar relacionado com a distância interiônica, a presença de hidroxilas (OH^-) e a presença de oxigênios não ligados [130, 15, 166]. A diminuição do tempo de vida em função da concentração de TeO_2 pode ser atribuída aos processos de relaxação cruzada, relacionados com as distâncias interiônicas entre os íons Eu^{3+} , devido aos processos de transferência de energia não-radiativos [167, 168, 169].

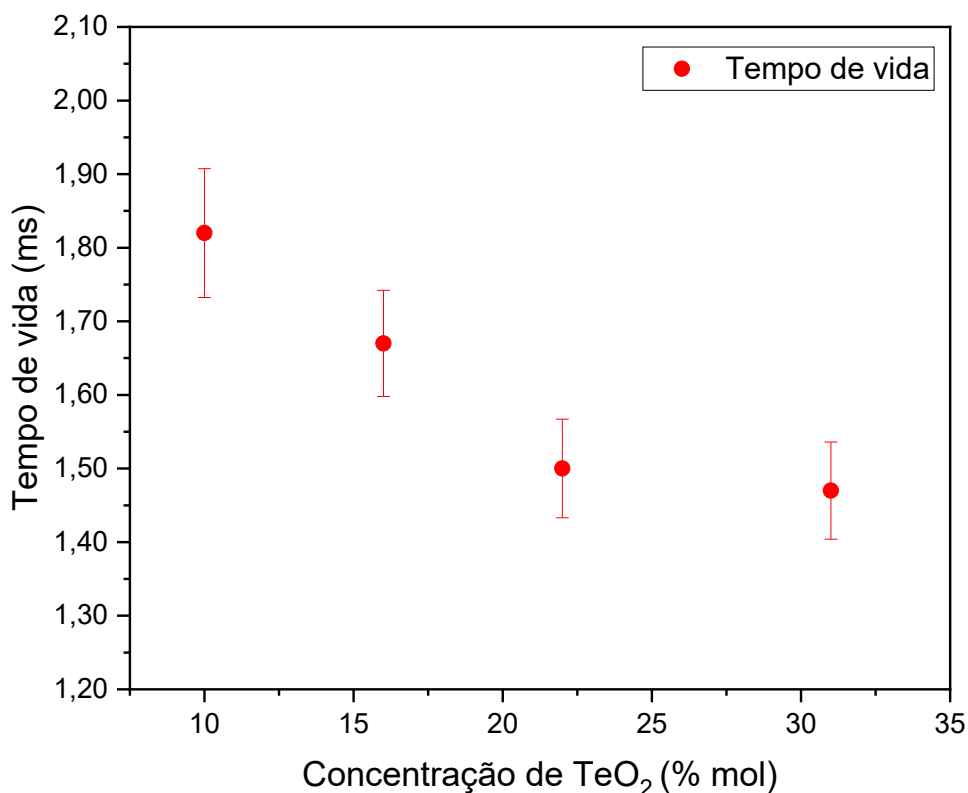


Figura 31: Tempo de vida em função da concentração de TeO_2 .

Os resultados de tempo de vida são semelhantes aos encontrados no trabalho de Annapoorani (2017), que trata de vidros de bário boroteluretos dopados com Eu_2O_3 [124]. Na

figura 32, observam-se os resultados do número de íons por cm^3 e da distância interiônica das amostras CaBTe dopadas com Eu_2O_3 em função da concentração de TeO_2 . Os valores de número de íons por cm^3 e distância interiônica foram obtidos pelas equações 11 e 12, respectivamente:

$$N = \% \text{mol}(\text{Eu}_2\text{O}_3) \frac{N_A \cdot \rho}{M} \quad (11)$$

onde N é o número de íons/ cm^3 , N_A é o número de Avogadro, ρ é o valor da densidade e M é a massa molar [144].

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad (12)$$

onde d é a distância interiônica entre os íons terras-raras e N é o valor do número de íons/ cm^3 [170].

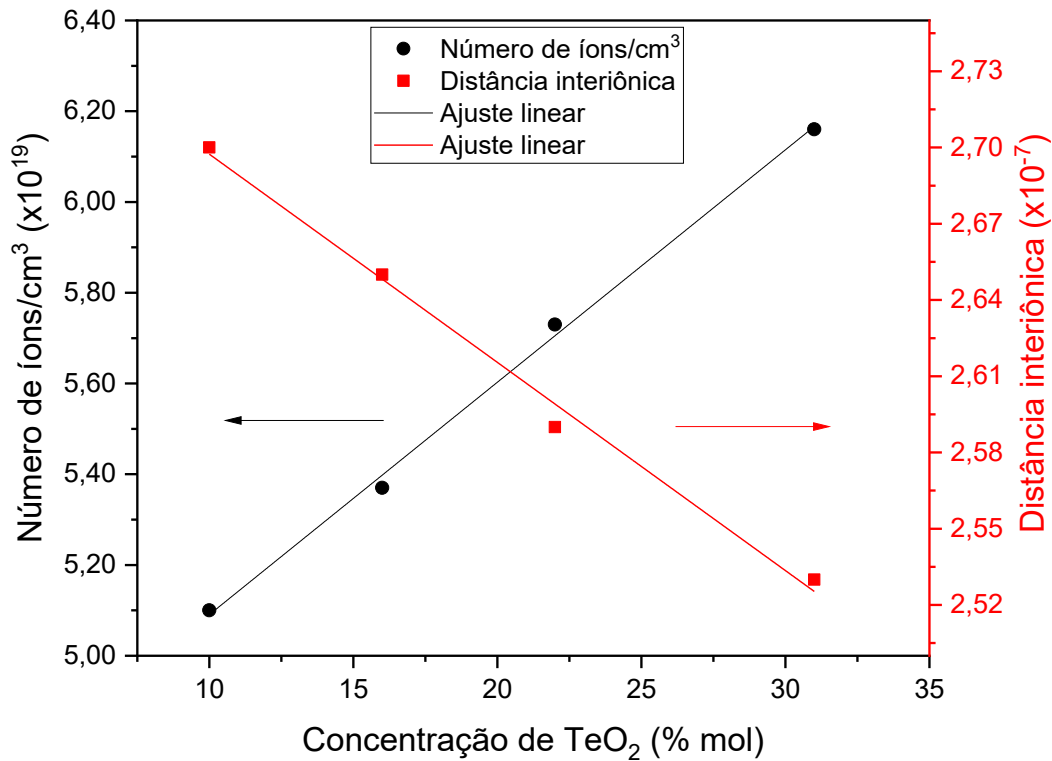


Figura 32: Número de íons por cm^3 e distância interiônica das amostras CaBTe em função da concentração de TeO_2 .

Na figura 32, observa-se que o número de íons/ cm^3 aumenta com a concentração de TeO_2 , enquanto a distância interiônica diminui com o aumento do óxido de telúrio. Na figura 33, são apresentados os valores do tempo de vida em função da distância interiônica das amostras produzidas neste trabalho.

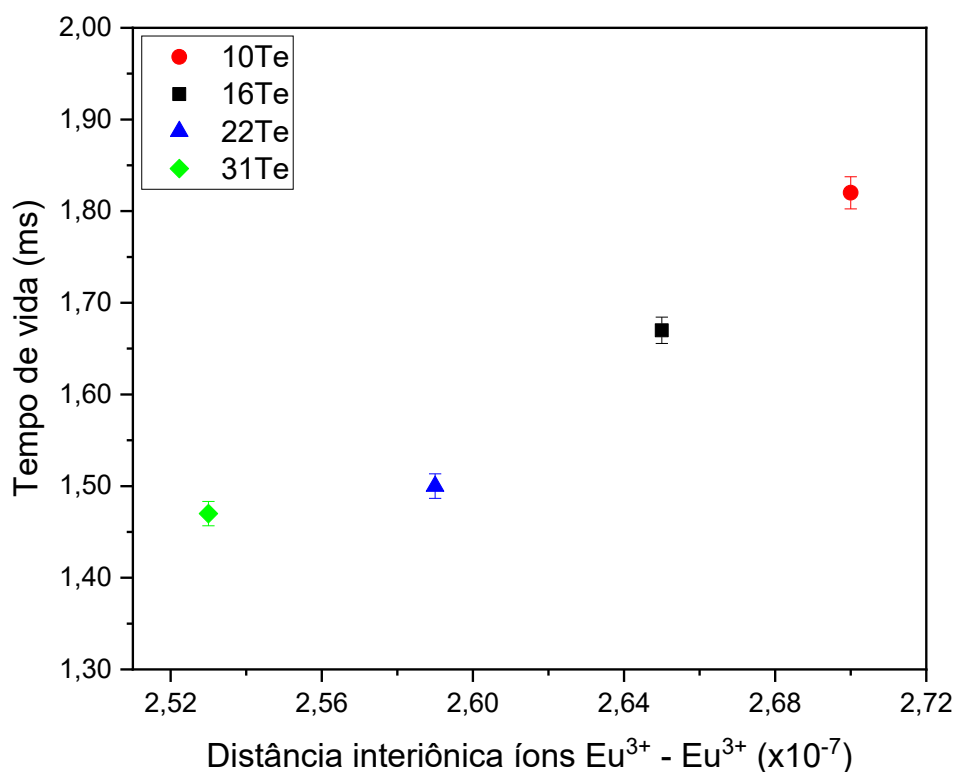


Figura 33: Tempo de vida em função da distância interiônica dos íons Eu^{3+} dos vidros CaBTe.

De acordo com a figura 33, observa-se que o tempo de vida aumenta com o aumento da distância interiônica dos íons Eu^{3+} . Na amostra 31Te, a distância interiônica é de $2,53 \times 10^{-7}$, enquanto na amostra 10Te o valor é de $2,70 \times 10^{-7}$, representando um aumento de 6,30%. Esses resultados confirmam que o processo de relaxação cruzada influenciou a diminuição do tempo de vida em função da concentração de TeO_2 [171].

Os resultados do tempo de vida em função da distância interiônica estão em concordância com a literatura, como, por exemplo, o trabalho de Gomes (2017), que trata de vidros cálcio boroteluretos dopados com Er_2O_3 [13].

5. CONCLUSÃO

Este trabalho foi dedicado ao estudo de vidros Cálcio Borotelureto (CaBTe) dopados com Eu_2O_3 , com o objetivo de investigar a influência da concentração de TeO_2 nas propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas, assim como a influência da atmosfera de argônio na mudança de valência do íon európio. Os resultados foram discutidos em função do teor de TeO_2 .

A natureza amorfa das amostras estudadas foi confirmada pela difração de Raios-X. Os resultados de densidade observados neste estudo aumentaram com o acréscimo de TeO_2 e superaram os valores de vidros clássicos, como os silicatos, boratos e fosfatos. A análise de FTIR revelou que a rede vítrea é composta por estruturas TeO_3 , TeO_4 , BO_3 e BO_4 . Os resultados de DTA indicaram uma redução da temperatura de transição vítrea com o aumento de TeO_2 , e que todas as amostras exibiram uma boa estabilidade térmica dentro da margem de erro, destacando-se a amostra 22Te.

Observou-se um aumento nos valores do índice de refração conforme o teor de TeO_2 aumentava, devido ao aumento no número de oxigênios não ligados. As amostras vítreas apresentaram uma forte absorção na região UV, com um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda em função do aumento de TeO_2 . Os resultados de luminescência evidenciaram que o vidro CaBTe dopado com Eu^{3+} constitui uma fonte luminescente eficaz. Com base na razão vermelho/laranja, a amostra 16Te indicou uma menor simetria em torno do íon Eu^{3+} e um aumento nas ligações covalentes Eu-O.

A cor vermelha foi observada em todas as amostras, conforme indicado pelo diagrama CIE. O tempo de vida diminuiu com o aumento do teor de TeO_2 , isso é atribuído à distância interiônica entre os íons Eu^{3+} . Não foi identificado a presença do íon Eu^{2+} , indicando que o uso de argônio como atmosfera inerte não foi eficaz na redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} . Os resultados apresentados fornecem informações relevantes sobre os vidros CaBTe dopado com Eu_2O_3 , tornando-os adequados para aplicações em fotônica, como em fibras ópticas.

6. PERSPECTIVAS

As perspectivas de trabalhos futuros proporcionam uma excelente continuidade para a pesquisa em vidros CaBTe dopados com Eu^{3+} em atmosfera de argônio. As perspectivas de trabalhos futuros incluem:

1. Análise Judd-Ofelt (JO).
2. Estudo comparativo da atmosfera de argônio.
3. Utilizar outras atmosferas para verificar sua eficiência na redução da valência Eu^{3+} para Eu^{2+} e sua influência nas bandas de OH^- .
4. Realizar um estudo da influência da atmosfera de argônio nas bandas de hidroxila, por meio de decovoluções, linha de base, normalizações e área da banda OH^- .
5. Fazer um estudo sobre o uso da atmosfera de argônio no tratamento térmico das amostras vítreas, para avaliar sua eficiência na redução de valência do európio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Macfarlane e G. Martin, “A World of Glass,” *Science*, vol. 305, 2004.
- [2] S. C. Rasmussen, *How Glass Changed the World*, Fargo: SpringerBriefs in Molecular Science, 2012.
- [3] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*, 2005.
- [4] H. E. Donya, H. M. El-samman, A. El-adawy, A. Hussein e A. R. El-sersy, “Optical Studies of Oxyfluoroborate Glasses,” *Tenth Radiat. Phys. Prot. Conf.*, vol. 4, pp. 27-30, 2010.
- [5] X. Wan, Y. Q. Lin, S. L. Tie e J. Y. Shen, “Luminescence and energy transfer in Dy³⁺/Tb³⁺ co-doped CaO-Al₂O₃-B₂O₃-Re₂O₃ glass,” *J. Non. Cryst. Solids.*, vol. 357, pp. 3424-3429, 2011.
- [6] M. A. Khaled, H. Elzahed, S. A. Fayek e M. M. El-Ocker, “Optical absorption, infrared and differential thermal analysis studies of borotellurite glass containing nickel,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 37, nº 4, pp. 329-332, 1994.
- [7] S. P. H. Syed Hashim, H. A. A. Sidek, M. K. Halimah, K. A. Matori, W. M. D. Wan Yusof e M. H. Mohd Zaid, “The effect of remelting on the physical properties of borotellurite glass doped with manganese,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, pp. 1022-1030, 2013.
- [8] Y. B. Saddeek e L. A. El Latif, “Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses,” *Physica B*, vol. 348, nº 1-4, p. 475–484, 2004.
- [9] E. C. Paz, J. D. M. Dias, G. H. Melo, T. Lodi, J. O. Carvalho, P. F. Façanha Filho, M. J. Barboza, F. Pedrochi e A. Steimacher, “Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system,” *Mater. Chem. Phys*, vol. 178, pp. 133-138, 2016.
- [10] J. Anjaiah, C. Laxmikanth e N. Veeraiah, “Spectroscopic properties and luminescence behaviour of europium doped lithium borate glasses,” *Physica B*, vol. 454, pp. 148-156, 2014.
- [11] V. Nazabal, S. Todoroki, A. Nukui, T. Matsumoto, S. Suehara, T. Hondo, T. Araki, S. Inoue, C. Rivero e T. Cardinal, “Oxyfluoride tellurite glasses doped by erbium: thermal analysis, structural organization and spectral properties,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 325, pp. 85-102, 2003.

- [12] Y. Zhang, Z. Zhu, W. Zhang e Y. Qiao, “Photoluminescence properties of Sm³⁺ ions doped oxyfluoride calcium borosilicate glasses,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 566, pp. 164-167, 2013.
- [13] J. F. Gomes, A. M. O. Lima, M. Sandrini, A. N. Medina, A. Steimacher, F. Pedrochi e M. J. Barboza, “Optical and spectroscopic study of erbium doped calcium borotellurite,” *Optical Materials*, vol. 66, pp. 211-219, 2017.
- [14] A. M. O. Lima, J. F. Gomes, F. L. Hegeto, A. N. Medina, A. Steimacher e M. J. Barboza, “Evaluation of TeO₂ content on the optical and spectroscopic properties of Yb³⁺-doped calcium borotellurite glasses,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 193, pp. 212-218, 2022.
- [15] M. N. QUEIROZ, N. F. DANTAS, D. R. N. BRITO, M. J. BARBOZA, A. STEIMACHER e F. PEDROCHI, “Optical and Spectroscopic Investigation of Sm³⁺-Doped Calcium Borotellurite Glasses,” *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 2019.
- [16] J. A. Sampaio, M. C. Filadelpho, A. A. Andrade, J. H. Rohling, A. N. Medina, A. C. Bento, L. M. da Silva, F. C. G. Gandra, L. A. O. Nunes e M. L. Baesso, “Study on the observation of Eu²⁺ and Eu³⁺ valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 22, 2010.
- [17] J. Wang, H. Song, X. Kong, H. Peng, B. Sun, B. Chen e et al, “Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses,” pp. 3-8, 2012.
- [18] A. Herrmann, S. Kuhn, M. Tiegel, C. Russel, J. Korner, D. Klopfel, J. Hein e M. C. Kaluza, “Structure and fluorescence properties of ternary aluminosilicate glasses doped with samarium and europium,” *Journal of Materials Chemistry C*, pp. 4328-4337, 2014.
- [19] J. A. Jiménez, M. Sendova e M. Mancini, “Eu²⁺/Eu³⁺ activated phosphate glasses synthesized via melting with multi-wall carbon nanotubes,” vol. 109, 2020.
- [20] M. Räsänen, “Argon out of thin air,” *Nature Chemistry*, vol. 6, n° 1, pp. 82-82, 2014.

- [21] B. A. Bregadiolli, E. R. Souza, M. Nalin, F. A. Sigoli, J. M. A. Caiut, M. A. S. Alencar e et al, "Preparation of glasses and glass ceramics of heavy metal oxides containing silver: optical, structural and electrochemical properties," *Química Nova*, vol. 35, pp. 755-761, 2012.
- [22] V. Venkatramu, P. Babu e C. K. Jayasankar, "Fluorescence properties of Eu^{3+} ions doped borate and fluoroborate glasses containing lithium, zinc and lead," *Spectrochimica Acta: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 63, nº 2, pp. 276-281, 2006.
- [23] V. Lavín, P. Babu, C. K. Jayasankar, I. R. Martín e V. D. Rodríguez, "On the local structure of Eu^{3+} ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses," *Journal of Chemical Physics*, vol. 115, pp. 10935-10944, 2001.
- [24] F. B. Costa, K. Yukimitu, L. A. O. Nunes, M. S. Figueiredo, L. H. C. Andrade, S. M. Lima e J. C. S. Moraes, "Spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped tungsten-tellurite glasses.," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 88, pp. 54-59, 2016.
- [25] Y. Zhang, A. Quaranta e G. D. Soraru, "Synthesis and luminescent properties of novel Eu^{2+} -doped silicon oxycarbide glasses," *Optical Materials*, vol. 24, pp. 601-605, 2004.
- [26] L. G. Levit, M. A. Eronyan e Y. N. Kondratiev, "Preparation of Silica Glass Doped with Nitrogen by Modified Chemical Vapor Deposition," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 26, nº 5, pp. 506-509, 2000.
- [27] G. Jagannath, M. I. Sayyed e A. M. S. Alhuthali, "Nanosecond nonlinear optical, optical limiting and gamma radiation shielding attributes of Eu^{3+} ions doped heavy metal borate glasses," *Ceramics International*, vol. 47, pp. 14330-14340, 2021.
- [28] W. H. Zachariasen, "The atomic arrangement in glass," *J. Am. Chem. Society*, vol. 54, pp. 3841-3851, 1932.
- [29] P. Richet, *Encyclopedia of Glass Science, Technology, History, and Culture*, Munich: The American Ceramic Society, 2021.
- [30] W. Bragg, "THE GLASSY STATE," em *Structural Chemistry of Glasses*, 2002, pp. 13-76.

- [31] J. W. P. Schmelzer e T. V. Tropin, “Glass Transition, Crystallization of Glass-Forming Melts, and Entropy,” *Entropy*, vol. 20, nº 2, 2018.
- [32] A. V. Cardoso, M. R. Aguilar Neto, M. Andreatta e E. Tolentino, “Ciência dos materiais,” Centro Tecnológico de Minas Gerais, 2005. [Online]. Available: <https://cienciadosmateriais.org/conteudo/?acao=exibir&cap=79&top=334>.
- [33] E. A. A. Neel e J. C. Knowles, “Biocompatibility and other properties of phosphate-based glasses for medical applications,” em *Cellular Response to Biomaterials*, Londres, Cellular response to biomaterials, 2009, pp. 156-182.
- [34] J. C. Dyre, “The glass transition and elastic models of glass-forming liquids,” *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 78, pp. 953-968, 2006.
- [35] R. Fulchiron, I. Belyamani, J. U. Otaigbe e V. Bounor-Legare, “A simple method for tuning the glass transition process in inorganic phosphate glasses,” *SCIENTIFIC REPORTS*, vol. 5, nº 1, 2015.
- [36] J. S. Langer, “Theories of glass formation and the glass transition,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 77, nº 4, 2014.
- [37] M. Bengisu, “Borate glasses for scientific and industrial applications: a review,” *Journal of Materials Science*, vol. 51, nº 5, pp. 2199-2242, 2015.
- [38] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015.
- [39] N. M. Bobkova, “Thermal Expansion of Binary Borate Glasses,” *Glass Physics and Chemistry*, vol. 29, nº 5, pp. 501-507, 2003.
- [40] J. Krogh-Moe, “The structure of vitreous and liquid boron oxide,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. I, nº 4, pp. 269-284, 1969.
- [41] A. C. Wright, S. A. Feller e A. C. Hannon, *Borate Glasses, Crystals and Melts*, The Society of Glass Technology Sheffield, 1997.
- [42] N. Fatima, K. N. Sathish, A. G. Pramod, V. Hegde, M. M. Hivrekar, K. Keshavamurthy, B. N. Swetha, P. Ramesh, B. Albarzan, A. H. Almuqrin, M. I. Sayyed, Y. F. Nadaf e G. Jagannath, “Optimising the Eu₂O₃ concentration and tuning the photoluminescence attributes of Eu₂O₃ doped borate glasses by Co-doping with silver nanoparticles,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 576, 2022.

- [43] V. Venkatramu, D. Navarro-Urrios, P. Babu, C. K. Jayasankar e V. Lavín, “Fluorescence line narrowing spectral studies of Eu^{3+} doped lead borate glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 929-935, 2005.
- [44] H. Gangwar, V. Singh, B. S. Tewari, H. Gupta e L. P. Purohit, “Study of zinc doped tellurite glasses using XRD, UV-Vis and FTIR,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 17, pp. 329-337, 2019.
- [45] P. Wang, S. Jia, X. Lu, Y. Jiang, J. Yu, X. Wang, S. Wang e E. Lewis, “Tellurite Glass and Its Application in Lasers,” *Advanced Functional Materials*, 2020.
- [46] D. Yardımcı, M. Çelikkilek, A. E. Ersundu e S. Aydın, “Thermal and microstructural characterization and crystallization kinetic studies in the TeO_2 - B_2O_3 system,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 137, n° 3, pp. 999-1006, 2013.
- [47] J. J. Berzelius, “Tellurite glasses,” *Annal Physike Chemie*, pp. 577-627, 1834.
- [48] J. L. Liu, Y. B. Xiao, S. J. Huang, L. Y. Mao, W. C. Wang e Q. Y. Zhang, “The glass-forming region and 2.7 μm emission of Er^{3+} -doped TeO_2 - Ta_2O_5 - ZnO tellurite glass,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 522, 2019.
- [49] J. Clermont-Gallerande, S. Saito, T. Hayakawa, M. Colas, J. Duclère e P. Thomas, “Optical properties of Nd^{3+} -doped TeO_2 - TiO_2 - ZnO glasses with lower hydroxyl content,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 528, 2020.
- [50] P. Kaur, G. P. Singh, S. Kaur e D. P. Singh, “Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1020, pp. 83-87, 2012.
- [51] E. R. Shaaban, M. Shapaan e Y. B. Saddeek, “Structural and thermal stability criteria of Bi_2O_3 - B_2O_3 glasses,” *Journal of physics: condensed matter*, vol. 20, n° 15, 2008.
- [52] J. K. Maranas, Y. Chen, D. K. Stillinger e F. H. Stillinger, “Polarization interactions and boroxol ring formation in boron oxide: A molecular dynamics study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, n° 14, pp. 6578-6589, 2001.
- [53] K. Maheshvaran, P. K. Veeran e K. Marimuthu, “Structural and optical studies on Eu^{3+} doped boro-tellurite glasses,” *Solid State Sciences*, vol. 17, pp. 54-62, 2013.

- [54] V. Balaram, "Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact," *Geoscience Frontiers*, vol. 10, n° 4, pp. 1285-1303, 2019.
- [55] F. Wall, "Rare earth elements," em *Critical Metals Handbook*, Penryn, John Wiley & Sons, 2013, pp. 312-339.
- [56] V. Zepf, "Rare Earth Elements: What and Where They Are," Springer Theses, 2013, pp. 11-39.
- [57] Q. Tan, J. Li e X. Zeng, "Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 45, n° 7, pp. 749-776, 2014.
- [58] J. D. Lee, Química Inorgânica não tão concisa, 5° ed., 2000.
- [59] D. C. Brown, High-Peak-Power Nd Glass Laser Systems, vol. 25, Berlin: Springer Series in Optical Sciences, 1981.
- [60] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," *Physical Review*, vol. 127, n° 3, pp. 750-761, 1 August 1962.
- [61] J. C. Bunzli, "Europium in the limelight," *Nature Chemistry*, vol. 2, n° 8, pp. 696-696, 2010.
- [62] A. Herrmann, S. Fibikar e D. Ehrt, "Time-resolved fluorescence measurements on Eu³⁺- and Eu²⁺-doped glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, 2009.
- [63] S. S. Babu, P. Babu, C. K. Jayasankar, W. Sievers, T. Troster e G. Wortmann, "Optical absorption and photoluminescence studies of Eu³⁺-doped phosphate and fluorophosphate glasses," *Journal of Luminescence*, vol. 126, n° 1, pp. 109-120, 2007.
- [64] D. Chen, M. Xu, S. Liu e X. Li, "Eu²⁺/Eu³⁺ dual-emitting glass ceramic for self-calibrated optical thermometry," *Sensors and Actuators B*, vol. 246, pp. 756-760, 2017.
- [65] M. A. Cherbib e I. Khattech, "Structure and peculiar luminescence of Eu³⁺-doped sodium/alkaline earths phosphate glasses," *Journal of Luminescence*, vol. 239, 2021.

- [66] H. M. Yang, J. X. Shi e M. L. Gong, “A novel red emitting phosphor $\text{Ca}_2\text{SnO}_4\text{:Eu}^{3+}$,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 178, nº 3, pp. 917-920, 2005.
- [67] R. P. Rao e D. J. Devine, “RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications,” *Journal of Luminescence*, Vols. 1 de 287-89, pp. 1260-1263, 2000.
- [68] W. F. Krupke, “Optically pumped 620 nm europium doped solid state laser,” 2006.
- [69] D. Ramachari, L. Rama Moorthy e C. K. Jayasankar, “Phonon sideband spectrum and vibrational analysis of Eu^{3+} -doped niobium oxyfluorosilicate glass,” *Journal of Luminescence*, vol. 143, pp. 674-679, 2013.
- [70] A. M. O. Lima, M. N. Queiroz, G. S. Bianchi, N. G. C. Astrath, F. Pedrochi, A. Steimacher e M. J. Barboza, “Structural and thermal properties of Yb:CaBTeX glasses as a function of TeO_2 ,” *Journal Of Non-Crystalline Solids*, vol. 595, 2022.
- [71] H. Doweidar e Y. B. Saddeek, “FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, nº 6, pp. 348-354, 2009.
- [72] S. C. Moldoveanu e V. David, “Properties of Analytes and Matrices Determining HPLC Selection,” em *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*, 2017, pp. 189-230.
- [73] U. B. Chanshetti, V. A. Shelke, S. M. Jadhav, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, A. G. Shankarwar, V. Sudarsan e M. S. Jogad, “DENSITY AND MOLAR VOLUME STUDIES OF PHOSPHATE GLASSES,” *FACTA UNIVERSITATIS Series: Physics, Chemistry and Technology*, vol. 9, nº 1, pp. 29-36, 2011.
- [74] C. J. Benmore, “A Review of High-Energy X-Ray Diffraction from Glasses and Liquids,” *International Scholarly Research Network*, 2012.
- [75] S. R. Falsafi, H. Rostamabadi e S. M. Jafari, “X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients,” em *Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients*, Gorgan, 2020, pp. 271-293.

- [76] G. V. Fetisov, "X-ray diffraction methods for structural diagnostics of materials: progress and achievements," *REVIEWS OF TOPICAL PROBLEMS*, vol. 63, nº 1, pp. 2-32, 2020.
- [77] B. E. Warren, "X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE STRUCTURE OF GLASS," *Chemical Reviews*, vol. 26, nº 2, pp. 237-255, 1940.
- [78] F. W. von Aulock, B. M. Kennedy, C. I. Schipper, J. M. Castro, D. E. Martin, C. Oze, J. M. Watkins , P. J. Wallace, L. Puskar, F. Bégué, A. R. L. Nichols e H. Tuffen, "Advances in Fourier transform infrared spectroscopy of natural glasses: From sample preparation to data analysis," *Lithos*, Vols. %1 de %2206-207, pp. 52-64, 2014.
- [79] W. F. Wolkers, A. E. Oliver, F. Tablin e J. H. Crowe, "A Fourier-transform infrared spectroscopy study of sugar glasses," *Carbohydrate Research*, vol. 339, nº 6, pp. 1077-1085, 2004.
- [80] C. AUBAUD, A. C. WITHERS, M. M. HIRSCHMANN, Y. GUAN, L. A. LESHIN, S. J. MACKWELL e D. R. BELL, "Intercalibration of FTIR and SIMS for hydrogen measurements in glasses and nominally anhydrous minerals," *American Mineralogist*, vol. 92, pp. 811-828, 2007.
- [81] Y. Chen, C. Zou, M. Mastalerz, S. Hu, C. Gasaway e X. Tao, "Applications of Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) in the Geological Sciences — A Review," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, nº 12, pp. 30223-30250, 2015.
- [82] D. Umamaheswari, B. C. Jamalaiah, T. Sasikala , I. Gon Kim e L. R. Moorthy, "Photoluminescence properties of Sm³⁺-doped SFB glasses for efficient visible lasers," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, nº 4, pp. 782-787, 2012.
- [83] P. R. Griffiths e J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [84] S. J. Parikh e J. Chorover, "FTIR Spectroscopic Study of Biogenic Mn-Oxide Formation by *Pseudomonas putida* GB-1," *Geomicrobiology Journal*, vol. 22, nº 5, pp. 207-218, 2005.
- [85] A. D. Micheals, *Materials Analysis and Failure Analysis*, San Francisco, California: Elsevier Ltd, 2013.

- [86] A. MAROTTA, A. BURI e F. BRANDA, “Nucleation in glass and differential thermal analysis,” *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, vol. 16, pp. 341-344, 1981.
- [87] P. J. PALERMO, “SOLID DOSAGE-FORM ANALYSIS,” em *Handbook of Modern Pharmaceutical Ana*, New York, Purdue Pharma, 2001.
- [88] H. G. E. Hentschel, V. Ilyin, I. Procaccia e N. Schupper, “Theory of specific heat in glass-forming systems,” *PHYSICAL REVIEW*, 2008.
- [89] J. Bodzenta, A. Kaźmierczak-Bałata e J. Mazur, “Photothermal methods for determination of thermal properties of bulk materials and thin films,” *Open Physics*, vol. 8, n° 2, pp. 207-220, 2010.
- [90] Y. Inamura, M. Arai, O. Yamamuro, A. Inaba, N. Kitamura, T. Otomo, T. Matsuo, S. M. Bennington e A. C. Hannon, “Peculiar suppression of the specific heat and boson peak intensity of densified SiO₂ glass,” *Physica B*, Vols. %1 de %2263-264, pp. 299-302, 1999.
- [91] A. N. Medina, A. M. F. Caldeira, A. C. Bento, M. L. Baesso, J. A. Sampaio, T. Catunda e F. G. Gandra , “Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 304, pp. 299-305, 2002.
- [92] S. Singh, “Refractive Index Measurement and its Applications,” *Physica Scripta*, vol. 65, n° 2, pp. 167-180, 2002.
- [93] J. Cardin e D. Leduc, “Determination of refractive index, thickness, and the optical losses of thin films from prism-film coupling measurements,” *Optical Society of America*, vol. 47, n° 7, pp. 894-900, 2008.
- [94] Y. Hu, J. Lv e Q. Hao, “Refractive Index Measurement of Glass with Arbitrary Shape Based on Brewster’s Law and a Focusing Probe Beam,” *Sensors*, 2021.
- [95] G. D. Gillen e S. Guha, “Use of Michelson and Fabry–Perot interferometry for independent determination of the refractive index and physical thickness of wafers,” *APPLIED OPTICS*, vol. 44, n° 3, 2005.
- [96] C. SUMER, A. KUSTEPELI e M. S. DINLEY’ICI, “Investigating the experimental limits of the Brewster’s angle method,” *Turkish Journal of Electrical Engineering & Computer Sciences*, vol. 26, pp. 1202-1213, 2018.

- [97] M. N. Azlan, M. K. Halimah, S. Z. Shafinas e W. M. Daud, “Electronic polarizability of zinc borotellurite glass system containing erbium nanoparticles,” *American Scientific Publishers*, vol. 5, nº 3, 2015.
- [98] A. C. Phillips, *Introduction to Quantum Mechanics*, Manchester: The Manchester Physics Series, 2003.
- [99] J. G. Solé, L. E. Bausá e D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley e Sons, 2005.
- [100] E. A. Floriano, L. V. A. Scalvi e J. R. Sambrano, “Determination of the band energy diagram and absorption fundamental edge in SnO₂, deposited via sol-gel, on quartz,” *Ceramica*, vol. 55, pp. 88-93, 2009.
- [101] K. Maheshvaran e K. Marimuthu, “Concentration dependent Eu³⁺ doped borotellurite glasses—Structural and optical investigations,” *Journal of Luminescence*, vol. 132, p. 2259–2267, 2012.
- [102] M. Abdel-baki, A. M. Mostafa, M. A. Azooz e A. M. Fayad, “Magnesium Fluoride Borate Glasses for Low Phonon Energy,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 51, pp. 5042-5049, 2022.
- [103] K. Nanda, R. S. Kundu, S. Sharma, D. Mohan, R. Punia e N. Kishore, “Study of Vibrational Spectroscopy, Linear and Non-Linear Optical Properties of Sm³⁺ ions doped BaO-ZnO-B₂O₃ Glasses,” *Solid State Sciences*, vol. 45, pp. 15-22, 2015.
- [104] K. Binnemans, “Interpretation of europium(III) spectra,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 295, pp. 1-45, 2015.
- [105] I. Bulus, R. Hussin, S. K. Ghoshal, A. R. Tamuri, I. M. Danmallam e Y. A. Yamusa, “Europium-doped boro-telluro-dolomite glasses for red laser applications: Basic insight into spectroscopic traits,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020.
- [106] H. Ebendorff-Heidepriem e D. Ehrt, “Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses,” *Optical Materials*, vol. 15, pp. 7-25, 2000.
- [107] X. Mao, X. Zheng, R. Wang, H. Cheng e Y. Chen, “Variation of LED Display Color Affected by Chromaticity and Luminance of LED Display Primary Colors,” *Mathematical Problems in Engineering*, p. 14, 2020.

- [108] M. S. Tooms, “Colour Measurement Standardisation – The CIE System of Colour Measurement,” em *Colour Reproduction in Electronic Imaging Systems: Photography, Television, Cinematography*, John Wiley & Sons, 2015, pp. 61-95.
- [109] S. Wen, “A method for selecting display primaries to match a target color gamut,” *Journal of the Society for Information Display*, vol. 15, nº 12, pp. 1015-1022, 2007.
- [110] K. Linganna, S. Ju, C. Basavapoornima, V. Venkatramu e C. K. Jayasankar, “Luminescence and decay characteristics of Tb³⁺-doped fluorophosphate glasses,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2018.
- [111] F. El-Diasty, M. Abdel-Baki e S. Ibraheem, “Glass Parameters Affecting Radiative Lifetime for Electronic Transitions of Luminescent Dopants: Case of Magnesium Phosphate Glass,” *International Journal of Optics and Applications*, vol. 7, nº 3, pp. 55-61, 2017.
- [112] A. j. Kenyon, “Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics,” Pergamon, Londres, 2002.
- [113] M. Gaft, R. Reisfeld e G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, 2^a ed., Lyon: Springer Mineralogy, 2015.
- [114] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*, Kurukshetra: Springer Science+Business Media, 1998.
- [115] Q. Zeng, Z. Pei, S. Wang e Q. Su, “Luminescent Properties of Divalent Samarium-Doped Strontium Hexaborate,” *Chem. Mater.*, vol. 11, pp. 605-611, 1999.
- [116] J. D. M. Dias, G. H. A. Melo, T. A. Lodi, J. O. Carvalho, P. F. Façanha Filho, M. J. Barboza, A. Steimacher e F. Pedrochi, “Thermal and structural properties of Nd₂O₃-doped calcium boroaluminate glasses,” *JOURNAL OF RARE EARTHS*, vol. 34, nº 5, pp. 521-528, 2016.
- [117] R. Kaur, A. Khanna, M. González-Barriuso, F. González e B. Chen, “Structural, optical and thermal properties of glass and anti-glass phases in strontium tellurite and borotellurite systems doped with europium,” *Materials Research Bulletin*, vol. 106, pp. 288-295, 2018.

- [118] A. Wagh, Y. Raviprakash, V. Upadhyaya e S. D. Kamath, “Composition dependent structural and optical properties of $\text{PbF}_2\text{--TeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ glasses,” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015.
- [119] P. Gayathri Pavani, S. Suresh e V. Chandra Mouli, “Studies on boro cadmium tellurite glasses,” *Optical Materials*, vol. 34, n° 1, pp. 215-220, 2011.
- [120] Y. Onodera, S. Kohara, P. Salmon e et al, “Structure and properties of densified silica glass: characterizing the order within disorder,” *NPG Asia Mater*, vol. 12, n° 85, 2020.
- [121] H. Doweidar, G. M. El-Damrawi, Y. M. Moustafa e R. M. Ramadan, “Density of mixed alkali borate glasses: A structural analysis,” *Physica B*, vol. 362, n° 1-4, pp. 123-132, 2005.
- [122] U. B. Chanshetti, V. A. Shelke, S. M. Jadhav, S. G. Shankarwar, T. K. Chondhekar, A. G. Shankarwar, V. Sudarsan e M. S. Jogad, “DENSITY AND MOLAR VOLUME STUDIES OF PHOSPHATE GLASSES,” *FACTA UNIVERSITATIS - Series: Physics, Chemistry and Technology*, vol. 9, n° 1, pp. 29-36, 2011.
- [123] J. Luo, S. Bae, M. Yuan, E. Schneider, M. T. Lanagan, C. G. Pantano e S. H. Kim, “Chemical structure and mechanical properties of soda lime silica glass surfaces treated by thermal poling in inert and reactive ambient gases,” *Journal American Ceramic Society*, vol. 101, p. 2951–2964, 2018.
- [124] K. Annapoorani e K. Marimuthu, “Spectroscopic properties of Eu^{3+} ions doped Barium telluroborate glasses for red laser applications,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 463, pp. 148-157, 2017.
- [125] P. Suthanthirakumar, S. Arunkumar e K. Marimuthu, “Investigations on the spectroscopic properties and local structure of Eu^{3+} ions in zinc tellurofluoroborate glasses for red laser applications,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 760, pp. 42-53, 2018.
- [126] S. Rada, A. Dehelean e E. Culea, “FTIR and UV–VIS spectroscopy investigations on the structure of the europium–lead–tellurate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 3070-3073, 2011.

- [127] G. V. Jagadeesha Gowda, D. Devaraja, B. Eraiah, A. Dahshan e S. N. Nazrin, “Structural, thermal and spectroscopic studies of Europium trioxide doped lead boro-tellurite glasses,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 871, 2021.
- [128] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca e E. Culea, “The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy,” *Journal of Materials Science*, vol. 19, n° 5, pp. 424-428, 2007.
- [129] S. Pravinraj, M. Vijayakumar e K. Marimuthu, “Enhanced luminescence behaviour of Eu^{3+} doped heavy metal oxide telluroborate glasses for Laser and LED applications,” *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 509, pp. 84-93, 2017.
- [130] K. Marimuthu, R. T. Karunakaran, S. Surendra Babu, G. Muralidharan, S. Arumugam e C. K. Jayasankar, “Structural and spectroscopic investigations on Eu^{3+} -doped alkali fluoroborate glasses,” *Solid State Sciences*, vol. 11, pp. 1297-1302, 2009.
- [131] Y. Wang, J. He, P. Barua, N. Chiodini, S. Steigenberger, M. I. M. Abdul Khudus, J. K. Sahu, M. Beresna e G. Brambilla, “Ultraviolet photoluminescence in Gd-doped silica and phosphosilicate fibers,” *APL PHOTONICS*, vol. 2, n° 4, 2017.
- [132] R. Narro-García, H. Desirena, T. López-Luke, J. Guerrero-Contreras, C. K. Jayasankar, R. Quintero-Torres e E. De la Rosa, “Spectroscopic properties of $\text{Eu}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$ co-doped phosphate glasses and opaque glass-ceramics,” *Optical Materials*, vol. 46, pp. 34-39, 2015.
- [133] M. R. Sahar, S. M. Aziz e K. Sulhadi, “Influence of Eu^{3+} on Physical and Thermal Properties of Borotellurite Glass Containing Manganese Oxides Nanoparticles,” *Solid State Phenomena*, vol. 268, pp. 124-127, 2017.
- [134] G. Lakshminarayana, J. Qiu, M. G. Brik, G. A. Kumar e I. V. Kityk, “Spectral analysis of RE^{3+} (RE = Er, Nd, Pr and Ho): $\text{GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-LiF}$ glasses,” *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, vol. 20, 2008.
- [135] K. Jha e 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*, vol. 100, n° 4, pp. 1402-1411, 2017.

- [136] R. Bruning, "On the glass transition in vitreous silica by differential thermal analysis measurements," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 330, n° 1-3, pp. 13-22, 2003.
- [137] S. Kojima, "Mixed-Alkali Effect in Borate Glasses: Thermal, Elastic, and Vibrational Properties," *Solids*, vol. 1, n° 1, pp. 16-30, 2020.
- [138] M. H. Bhat, M. Ganguli e K. J. Rao, "Investigation of the mixed alkali effect in borotellurite glasses e the role of NBO-BO switching in ion transport," *Current Science*, vol. 86, n° 5, pp. 676-691, 2004.
- [139] R. A. H. El-Mallawany, *Tellurite Glass Handbook*, 2^a ed., Physical Properties and Data, Second Edition, 2002.
- [140] H. Burger, W. Vogel, V. Kozhukharov e M. Marinov, "Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system," *J. Mater.*, vol. 19, pp. 403-412, 1984.
- [141] D. Kothandan, K. Chandra Babu Naidu e R. Jeevan Kumar, "Investigations on Optical and Physical Properties of Sm₂O₃, Dy₂O₃ and Eu₂O₃ Doped Zinc Strontium Bismuth Borate Glasses," *International Journal of Bioprocessing and Biotechniques*, 2018.
- [142] G. Upender, C. Sameera Devi e V. Chandra Mouli , "Role of WO₃ on DC conductivity and some optical properties of TeO₂ based glasses," *Materials Research Bulletin*, vol. 47, pp. 3764-3769, 2012.
- [143] I. S. Yahia, K. A. Aly, Y. B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska e L. Kilanski, "Optical constants and magnetic susceptibility of xLa₂O₃–30PbO–(70 – x) B₂O₃ glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 375, pp. 69-73, 2013.
- [144] G. H. A. Melo, J. D. M. Dias, T. A. Lodi, M. J. Barboza, F. Pedrochi e A. Steimacher, "Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAI glasses," *Optical Materials*, vol. 54, pp. 98-103, 2016.
- [145] Z. A. S. Mahraz, M. R. Sahar e S. K. Ghoshal, "Band Gap and Polarizability of Boro-tellurite Glass: Influence of Erbium Ions," *Journal of Molecular Structure*, 2014.

- [146] E. Yousef, M. Hotzel e C. Russel, “Linear and non-linear refractive indices of tellurite glasses in the system $\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--ZnF}_2$,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 342, pp. 82-88, 2004.
- [147] H. Ohkawa, K. M. Min, R. Akiyama, K. Yamamoto e N. Sugimoto, “Refractive index behavior in phosphate glass from the view point of B^{3+} and Al^{3+} coordination,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, n° 2-9, pp. 90-93, 2008.
- [148] M. G. Krzhizhanovskaya, P. Paufler, S. K. Filatov e R. S. Bubnova, “Density and refractive indices of alkali borate and borosilicate crystals and glasses: a comparative analysis,” *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 56, n° 5, pp. 183-188, 2015.
- [149] S. M. Lima, L. H. C. Andrade, A. C. P. Rocha, J. R. Silva, A. M. Farias, A. N. Medina, M. L. Baesso, L. A. O. Nunes , Y. Guyot e G. Boulon, “ Eu^{2+} -doped OH^- free calcium aluminosilicate glass: A phosphor for smart lighting,” *Journal of Luminescence*, vol. 143, pp. 600-604, 2013.
- [150] M. Shwetha e B. Eraiah, “Influence of europium (Eu^{3+}) ions on the optical properties of lithium zinc phosphate glasses,” *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 310, 2018.
- [151] C. W. Nielson e G. F. Koster, *Spectroscopic Coefficients for the pn, dn, and fn Configurations*, Cambridge: MIT Press, 1963.
- [152] F. Xu, R. Serna, M. Jiménez de Castro, J. M. Fernández Navarro e Z. Xiao, “Broadband infrared emission of erbium–thulium-codoped calcium boroaluminate glasses,” *Appl Phys B*, vol. 99, p. 263–270, 2010.
- [153] V. A. Klinkov, E. A. Tsimerman, A. S. Rokhmin, V. D. Andreeva, N. O. Tagil'tseva e A. N. Babkina, “1.53 μm luminescent properties of Er^{3+} -doped fluoroaluminate glasses,” *Optical Materials*, vol. 121, 2021.
- [154] Y. Yanmin, C. Baojiu, W. Cheng, R. Guozhong e W. Xiaojun, “Investigation of Modification Effect of B_2O_3 Component on Optical Spectroscopy of Er^{3+} + Doped Tellurite Glasses,” *JOURNAL OF RARE EARTHS*, vol. 25, n° 1, pp. 31-35, 2007.

- [155] G. Upender, C. Sameera Devi e V. C. Mouli , “Role of WO₃ on DC conductivity and some optical properties of TeO₂ based glasses,” *Materials Research Bulletin*, vol. 47, n° 11, pp. 3764-3769, 2012.
- [156] H. Fares, I. Jlassi, H. Elhouichet e M. Férid, “Investigations of thermal, structural and optical properties of tellurite glass with WO₃ adding,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vols. %1 de %2396-387, pp. 1-7, 2014.
- [157] V. V. Atuchin, A. P. Yelissev, E. N. Galashov e M. S. Molokeev, “Synthesis and luminescence properties of Li₂OeY₂O₃eTeO₂:Eu³⁺ tellurite glass,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 147, pp. 1191-1194, 2014.
- [158] A. V. Egorysheva, V. D. Volodin, A. A. Chistyakov, Y. A. Kuzishchin, V. M. Skorikov e T. D. Dudkina, “Luminescence of EuropiumDoped BaO–Bi₂O₃–B₂O₃ Glasses,” *Inorganic Materials*, vol. 46, n° 12, pp. 1384-1390, 2010.
- [159] G. Lakshminarayana, A. Wagh, S. D. Kamath, A. Dahshan, H. H. Hegazy , M. Marzec, I. V. Kityk, D. Lee, J. Yoon e T. Park, “Eu³⁺-doped fluoro-telluroborate glasses as red-emitting components for W-LEDs application,” *Optical Materials*, vol. 99, 2020.
- [160] R. Szal, J. Zmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, J. Dorosz, M. Lesniak, P. Jeleń, B. Starzyk, M. Sitarz, M. Kuwik, J. Pisarska, W. A. Pisarski, Y. Iijima, T. Mori e D. Dorosz, “Spectroscopic properties of antimony modified germanate glass doped with Eu³⁺ ions,” *Ceramics International*, vol. 45, pp. 24811-24817, 2019.
- [161] Q. Jiao, G. Li, D. Zhou e J. Qiu, “Effect of the Glass Structure on Emission of Rare-Earth-Doped Borate Glasses,” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, n° 12, pp. 4102-4106, 2015.
- [162] G. R. Dillip, S. J. Dhoble, L. Manoj, C. M. Reddy e B. D. Prasad Raju, “A potential red emitting K₄Ca(PO₄)₂: Eu³⁺ phosphor for white light emitting diodes,” *Journal of Luminescence*, vol. 132, pp. 3072-3076, 2012.
- [163] H. Inoue, K. Soga e A. Makishima, “Structure and optical properties of Eu³⁺-doped fluoroaluminate and fluorophosphate glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 222, pp. 212-220, 1997.

- [164] H. Elkholy, H. Othman, I. Hager, M. Ibrahim e D. de Ligny, “Europium-Doped Tellurite Glasses: The Eu^{2+} Emission in Tellurite, Adjusting Eu^{2+} and Eu^{3+} Emissions toward White Light Emission,” *Materials*, vol. 12, 2019.
- [165] S. H. Nandyala, G. Hungerford, J. D. Santos, B. M. Walsh, L. Di Silvio e A. Stamboulis, “Time-resolved and excitation-emission matrix luminescence behaviour of boro-silicate glasses doped with Eu^{3+} ions for red luminescent application,” *Materials Research Bulletin*, vol. 140, 2021.
- [166] X. Wang, K. Li, C. Yu, D. Chen e L. Hu, “Effect of Tm_2O_3 concentration and hydroxyl content on the emission properties of Tm doped silicate glasses,” *Journal of Luminescence*, vol. 147, pp. 341-345, 2014.
- [167] V. Hegde, A. Wagh, H. Hegde, S. C. Dwaraka Vishwanath e S. D. Kamath, “Spectroscopic investigation on europium doped heavy metal borate glasses for red luminescent application,” *Appl. Phys. A*, 2017.
- [168] S. Selvi, K. Marimuthu, N. Suriya Murthy e G. Muralidharan, “Red light generation through the lead boro–telluro–phosphate glasses activated by Eu^{3+} ions,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1119, pp. 276-285, 2016.
- [169] C. R. Kesavulu, H. J. Kim, S. W. Lee , J. Kaewkhao, N. Wantana, S. Kothan e S. Kaewjaeng , “Influence of Er^{3+} ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er^{3+} -doped gadolinium-calcium silica borate glasses,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 683, pp. 590-598, 2016.
- [170] R. R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, T. V. R. Rao, S. Buddhudu e N. Sooraj Hussain, “Absorption and emission spectral studies of Sm^{3+} and Dy^{3+} doped alkali -boroborate glasses,” *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, vol. 77, pp. 149-163, 2003.
- [171] V. Hegde, C. S. Dwaraka Viswanath, V. Upadhyaya, K. K. Mahato e S. D. Kamath, “Red light Emission from Europium doped Zinc Sodium Bismuth Borate Glasses,” *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2017.