

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Anna Luisa Aguiar Silva

Propriedades ópticas dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag

Juiz de Fora

2022

Anna Luisa Aguiar Silva

Propriedades ópticas dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora

2022

Aguiar Silva, Anna Luisa.

Propriedades ópticas dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag /
Anna Luisa Aguiar Silva. -- 2022.

90 p. : il.

Orientador: Virgílio de Carvalho dos Anjos

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz
de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação
em Física, 2022.

1. Co-dopagem. 2. Neodímio. 3. Prata. 4. Vidro. 5. Borato. I. de
Carvalho dos Anjos, Virgílio , orient. II. Título.

Anna Luisa Aguiar Silva

"Propriedades ópticas de vidros BBZP dopados com Nd e Ag"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 09 de maio de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Seshadri Meruva

Reddy College of Engineering & Technology, Índia

Prof.ª Dr.ª Maria José Valenzuela Bell

Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 26/04/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Virgilio de Carvalho dos Anjos, Professor(a)**, em 09/05/2022, às 12:26, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Jose Valenzuela Bell, Professor(a)**, em 09/05/2022, às 13:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Seshadri Meruva, Usuário Externo**, em 11/05/2022, às 01:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **0753258** e o código CRC **89A2DB32**.

Dedico este trabalho aos meus pais Ligia Maria de Paiva Aguiar e José pereira da Silva, assim como aos meus familiares e amigos que sempre me inspiram e me apoiam na jornada para obtenção do sucesso acadêmico e profissional.

RESUMO

O estudo de vidros de óxidos dopados com o terra-rara Nd^{3+} e com nanopartículas de Ag possui grande interesse tecnológico por conta da sua utilização em lasers no infravermelho, dispositivos de armazenamento óptico de alta densidade, etc. O impacto das nanopartículas de prata nos atributos de emissão de Nd^{3+} quando elas estão presentes na co-dopagem da matriz de vidro borato cuja estrutura é $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-P}_2\text{O}_5$ (BBZP) é o foco do presente trabalho. A tentativa de nucleação e crescimento de nanopartículas de prata em decorrência de tratamento térmico realizado nas amostras a 500°C foi estudada e discutida. Observou-se a diminuição na absorção e na emissão das amostras dopadas com Nd e Ag em comparação com as amostras que foram dopadas somente com Ag, através das medidas de absorção feitas no ultravioleta-visível, no infravermelho próximo (NIR) e das medidas de fotoluminescência. Estudou-se também as alterações estruturais da matriz vítrea por meio das técnicas de espectroscopia Raman e absorção no infravermelho médio (MIR) e de comparações com resultados previamente obtidos na literatura. Foram feitas análises de tempo de vida de decaimento radiativo das amostras através da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo que nos forneceu resultados de 0,16 ms para a transição do neodímio em 1060 nm. Em termos gerais a matriz de BBZP co-dopada com Nd e Ag não aumentou a emissão do neodímio que era o resultado esperado. No entanto, observamos uma emissão intensa em 1040 e 1084 nm quando a matriz dopada com prata foi bombeada com laser de 325 nm. Este aumento de emissão também foi verificado nas amostras co-dopadas com neodímio no que se refere a emissão de 1084 nm.

Palavras-chaves: Vidros, co-dopagem, Neodímio, Prata, Borato

ABSTRACT

The study of oxide glasses doped with rare-earth Nd³⁺ and with Ag nanoparticles is of great technological interest because of its use in infrared lasers, high-density optical storage devices etc. The impact of silver nanoparticles on Nd³⁺ emission attributes when they are present in the co-doping of the borate glass matrix whose structure is B₂O₃-Bi₂O₃-ZnO-P₂O₅ (BBZP) is the focus of the present work. The attempt to nucleate and grow silver nanoparticles as a result of heat treatment performed on the samples at 500°C was studied and discussed. It was observed a decrease in absorption and emission of samples doped with Nd and Ag in comparison with samples that were doped only with Ag, through absorption measurements made in ultraviolet-visible, near infrared (NIR) and measurements of photoluminescence. Structural changes in the glass matrix were also studied using Raman spectroscopy and mid-infrared absorption (MIR) techniques and comparisons with results previously obtained results from the literature. Analyzes of the radioactive decay lifetime of the samples were performed using the time-resolved photoluminescence technique that provided us with results of 0.16 ms for the neodymium transition at 1060 nm. In general terms, the BBZP matrix co-doped with Nd and Ag did not increase neodymium emission, which was the expected result. However, we observed intense emission at 1040 and 1084 nm when the silver-doped matrix was pumped with a 325 nm laser. This emission increase was also verified in the samples co-doped with neodymium regarding the emission of 1084 nm.

Keywords: Glass, co-doping, Neodymium, Silver, Borate

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido.	17
Figura 2 Representação estrutural atômica (A) cristalina e (B) vítrea.	19
Figura 3 Diagrama da estrutura plana do grupo BO_3 em vidros boratos.	23
Figura 4 Formação de oxigênios não ligados a partir da adição de óxido alcalino M_2O_3	24
Figura 5 Conversão do boro a partir do estado de coordenação BO_3 para um estado de coordenação BO_4 , como resultado da adição de um óxido M_2O_3	24
Figura 6 Elementos terras-raras na tabela periódica.	26
Figura 7 Diagrama de Carnall dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.	28
Figura 8 Estrutura atômica do íon terra rara inserido em uma matriz.	29
Figura 9 Alguns níveis de energia e transições de interesse do Nd^{3+}	30
Figura 10 Representação da interação da radiação com a matéria.	36
Figura 11 Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão.	41
Figura 12 Sistema de coordenadas usado para o cálculo da integral na equação para <i>Wespontânea</i>	43
Figura 13 Transições de estado de maior energia 2 para o de menor energia 1 por multifônons.	55
Figura 14 Transferência de energia radiativa ressonante.	56
Figura 15 Transferência de energia não radiativa ressonante.	57
Figura 16 Tipos de processos de relaxação cruzada.	58
Figura 17 Transferência de energia assistida por fóton.	58
Figura 18 Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,75P_2O_5 \cdot 0,25AgNO_3$	62
Figura 19 Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,90P_2O_5 \cdot 0,10Nd_2O_3$	62
Figura 20 Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,65P_2O_5 \cdot 0,25AgNO_3 \cdot 0,10Nd_2O_3$	63
Figura 21 Balança analítica Shimadzu, modelo AY220.	64
Figura 22 Espectrômetro UV-Vis da Shimadzu - LEM UFJF	66
Figura 23 Sistema óptico do Espectrômetro UV-Vis da Shimadzu - LEM UFJF	66
Figura 24 Espectrômetro VERTEX 70 FT MIR da fabricante Bruker - LEM UFJF	67
Figura 25 Espectrômetro MPA FT NIR da fabricante Bruker - LEM UFJF	68
Figura 26 Processos na fotoluminescência.	69
Figura 27 Esquema de montagem experimental para medidas de fotoluminescência do LEM-UFJF.	70
Figura 28 Gráfico esquemático do sinal de FL e modulação do laser de excitação	72
Figura 29 Montagem esquemática da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo do LEM-UFJF.	73

Figura 30 Microscópio Raman inVia da Renishaw, da Universidade Federal de Viçosa – UFV74	
Figura 31 Espectro Raman dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag bombeados por laser de 514nm.....	77
Figura 32 Gráfico de absorção MIR de vidros BBZP dopados com Nd e Ag.	80
Figura 33 Gráfico de absorção UV-Vis dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag	82
Figura 34 Absorção UV-Vis das amostras BBZP dopadas com Nd e Ag após recozimento a 500°C por 2h.	82
Figura 35 Energia de Band Gap direto de energia das amostras BBZP dopadas com Nd e Ag .	83
Figura 36 Energia de Band Gap indireto de energia amostras BBZP dopadas com Nd e Ag.....	83
Figura 37 Gráfico de absorção NIR vidros BBZP dopados com Nd e Ag.....	85
Figura 38 Luminescência com laser de 808 nm a grade 1, de 850 a 1000 nm, do espectrômetro DK-480 efetuada nas amostras BBZP dopadas com Nd e Ag.	86
Figura 39 Luminescência com laser de 808 nm na Grade 2, de 950 a 1500 nm, do espectrômetro DK-480 efetuada nas amostras BBZP dopadas com Nd e Ag.	86
Figura 40 Transições eletrônicas das amostras BBZP dopadas com Neodímio estudada por Fotoluminescência (SERQUEIRA, 2005).....	87
Figura 41 Luminescência com laser de 325 nm na Grade 2, de 950 a 1600 nm, com espectrômetro DK-480 efetuada nas amostras BBZP dopadas com Nd e/ou Ag.	87
Figura 42 Luminescência com laser de 532 nm na Grade 2, de 950 a 1600 nm, , com espectrômetro DK-480 efetuada nas amostras BBZP dopadas com Nd e/ou Ag.....	88
Figura 43 Espectro de Fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com Nd da banda de 1060nm.....	89
Figura 44 Espectro de Fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com Nd e Ag da banda de 1060nm.....	89
Figura 45 Espectro de Fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com Ag da banda de 1084nm.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Configuração eletrônica dos elementos terras-raras.....	27
Tabela 2 Resultados obtidos dos cálculos de densidade das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata.....	75
Tabela 3 Resultados obtidos dos cálculos de volume das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata.....	76
Tabela 4 Valores das energias de Band Gap das amostras BBZP+Nd, BBZP+Ag e BBZP+Nd+Ag.....	84

LISTA DE ABREVIACOES

BBZP	Boro-Bismuto-Zinco-Fósforo
UV-Vis	Ultravioleta e visível
NIR	Infravermelho próximo
MIR	Infravermelho médio
TV	Televisão
3D	Tridimensional
IR	Infravermelho
CET	Coefficiente de Expansão Térmica
R	Refletância
A	Absorção
T	Transmitância
Abs	Absorbância
TRN	Transio Não Radiativa
FL	Fotoluminescência
FLRT	Fotoluminescência Resolvida no Tempo
UFV	Universidade Federal de Viçosa
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada

Sumário

Introdução.....	12
1 Objeto de estudo.....	15
1.1 Vidros.....	15
1.1.1 Propriedades Vítreas.....	16
1.1.2 Tipos de vidros.....	19
1.1.3 Vidros Boratos.....	22
1.1.4 Adição do óxido modificador Bi a rede do vidro.....	25
1.2 Terras-raras ou Lantanídeos.....	25
1.2.1 Propriedades gerais.....	26
1.2.2 Neodímio.....	29
1.3 Nanopartículas.....	31
1.3.1 Nanopartícula de prata.....	31
1.4 Interação da Ag com o Nd.....	34
2 Fundamentação teórica.....	36
2.2 Absorção.....	36
2.2.1 Interação da radiação com a matéria.....	36
2.2.2 Absorção óptica e a lei de Lambert-Beer.....	37
2.2 Taxa de transição radioativa.....	38
2.2.1 Transição espontânea e induzida.....	39
2.2.2 Teoria de Judd-Ofelt.....	45
2.2.3 Parâmetros de Judd-Ofelt.....	49
2.2.4 Tempo de vida, Eficiência quântica e Razão de ramificação.....	51
2.3 Processos não radioativos.....	53
2.3.1 Processos multifônons.....	54
2.3.2 Transferência de energia.....	55
2.4 Fotoluminescência.....	59
2.4.1 Emissão induzida e espontânea.....	59
3 Procedimento experimental.....	61
3.1 Preparo das amostras.....	61
3.2 Técnica de densidade.....	63
3.3 Técnicas de absorção óptica.....	64
3.3.1 UV-Vis.....	65
3.3.2 MIR.....	67

3.3.3 NIR	67
3.4 Técnica de fotoluminescência	68
3.5 Técnica de fotoluminescência resolvida no tempo.....	71
4 Resultados e discussões	75
4.1 Densidade e espessura.....	75
4.2 Espectroscopia Raman.....	76
4.3 Absorção.....	78
4.3.1 MIR.....	78
4.3.2 UV-Vis	80
4.3.3 NIR	84
4.4 Luminescência	85
4.5 Luminescência resolvida no tempo	88
4.5.1 BBZP+Nd.....	88
4.5.2 BBZP+Ag e Nd	89
4.5.3 BBZP+Ag	90
5 Conclusões.....	91

Introdução

Diversos tipos de vidros encontram-se distribuídos na natureza e esse fato não se deve ao acaso. Possuindo valores altíssimos de temperatura e pressão, a parte mais interna da terra é simplesmente um enorme derretimento vítreo. Determinam-se de forma majoritária o curso dos processos geológicos, assim como, a estrutura e propriedades da Litosfera a partir dos processos de cristalização e formação vítrea que estão ligados à erupção e aos processos de resfriamento abruptos de parte do derretimento nessa camada da terra. Devido a investigações com amostras lunares trazidas à Terra, por expedições à Lua, evidenciou-se o fato de que vidros naturais são difundidos também na Lua e não somente na Terra.

Aplicações primitivas para o uso de vidro em um número limitado de propósitos foram sequenciadas por longas evoluções industriais e científicas no ramo vítreo. Se tratando da variedade de propriedades e dos tipos de aplicações possíveis de diferentes composições vítreas, dificilmente podemos estimar a importância do conhecimento de diferentes tipos de vidros. Isso se valida ao imaginarmos a quantidade de coisas que nos cercam cotidianamente que não funcionariam sem seus componentes feitos com materiais vítreos. Vidros mais técnicos como por exemplo os vidros quimicamente resistentes ou os vidros ópticos são também de importante conhecimento de todos. Dentre muitos exemplos importantes da utilização de vidros podemos citar: em fábricas de produtos químicos, em laboratórios físicos, em carros e em casas, mas podemos também pensar na importância dos vidros de silicato utilizados em dispositivos ópticos, em especial, na microscopia e na astronomia.

Os clássicos vidros de óxidos e particularmente os vidros de silicato vem dando espaço na atenção de pesquisadores, nas últimas décadas, pois uma nova classe de materiais, que são construídos por substâncias ou misturas de substâncias, pois para tal classe a possibilidade de existência no estado vítreo era considerada exótica ou até mesmo impossível. Exemplo disso são os vidros metálicos, que durante um período de 10 anos esse tipo de vidro passou de um estágio de pesquisa exótica para o estágio de produção e aplicação tecnológica mundial. Outros exemplos parecidos são os polímeros vítreos ou carbono vítreo, calcogenetos formadores de vidro ou sistemas haletos. Atualmente o desenvolvimento de métodos mais modernos de tecnologia da informação, como por exemplo a TV a cabo, está baseado em vidros, no caso em fibras vítreas que são extremamente puras e sem defeitos que possuem propriedades ópticas particulares.

O aumento da variedade de propriedades e possíveis aplicações que os materiais vítreos apresentam se deve ao aumento no número de substâncias que podem ser obtidas no estado vítreo. Além das aplicações mais conhecidas como na tecnologia e ciência, os vidros também

são utilizados para fazer substituição de órgãos ou de tecidos biológicos, como por exemplo em próteses oftalmológicas. Soluções líquidas que são formadoras de vidros que possuem composições biologicamente relevantes são utilizadas como meio transportador para congelamento de tecidos biológicos. Assim, parece até que a vida pode ser congelada em um pote, que é então a solução para problemas de anabiose, que é a interrupção temporária das funções vitais de um organismo, dentro de um estado vítreo. Utilizam-se partículas de vidro silicato poroso no fornecimento de soluções nutritivas para populações microbianas e utilizam-se vidros solúveis que contêm óxidos exóticos como forma que é ecologicamente compatível para fertilização com microelementos.

As vitrocerâmicas que são materiais parcialmente cristalinos formados a partir de vidros desvitrificantes tem ganhado importância além dos vidros puros, pois nesse tipo de materiais a transformação do fundido na estrutura vitrocristalina que se deseja conseguir é iniciada pelo processo de cristalização induzida que é geralmente causado pela introdução de dopantes que sejam insolúveis (núcleos de cristalização ou tensoativos) nesse fundido. Sendo assim então, formam-se materiais heterogêneos onde as propriedades vítreas e cristalinas são combinadas. Então, obtém-se assim uma grande variedade de novos materiais que possuem propriedades extremas e muitas possibilidades de aplicações incomuns, como exemplos a respeito disso temos os esmaltes clássicos, as vitrocerâmicas (como Pyroceram) e os materiais chamados de esmaltes vitrocerâmicos.

O amplo desenvolvimento, produção e conseqüentemente aplicação de diferentes materiais vítreos está associada a estudos aprofundados de aspectos científicos e tecnológicos relacionados, que resultam em publicações de uma série de monografias, dedicadas a classes especiais de materiais vítreos de diferentes composições ou a processos tecnológicos especiais, como por exemplo a tecnologia de vidros de silicato, polímeros vítreos ou vidros metálicos ¹. Neste trabalho de dissertação, foi feito um estudo dos vidros a base de Boro (ou vidro boratos) dopados com o terra-rara Neodímio e nanopartículas de Prata, através das técnicas de caracterização óptica de absorção, de fotoluminescência, de fotoluminescência resolvida no tempo e pela técnica de espectroscopia Raman. O objetivo principal deste trabalho é estudar a transferência energética das partículas de prata para o elemento terra-rara neodímio quando estes se encontram como dopantes em uma amostra de vidro borato.

No capítulo 1 são apresentadas as propriedades vítreas assim como um apanhado geral sobre os diferentes tipos de vidros com suas respectivas composições, com um enfoque especial nos vidros boratos que são o foco deste trabalho. São abordados também as propriedades gerais principais dos elementos terras-raras, com atenção principal para o elemento Neodímio. Um

apanhado geral sobre nanopartículas, mais especificamente a nanopartícula de prata, também está presente neste capítulo.

São apresentados no capítulo 2 os conceitos que regem toda a investigação experimental que foi feita neste trabalho. São abordados conceitos de absorção, como a interação da radiação com a matéria, absorção óptica e a Lei de Lambert-Beer, assim como conceitos de taxa de transição radioativa, espontânea e induzida, a teoria de Judd-Ofelt e seus parâmetros, além de conceitos de tempo de vida, eficiência quântica e razão de ramificação. São apresentados ainda conceitos de fotoluminescência com enfoque em emissão espontânea e induzida.

No capítulo 3 são mostradas as técnicas e seus devidos instrumentos necessários para a realização dos experimentos que foram utilizados para as caracterizações feitas no material estudado. É mostrado a forma de preparo de amostras; são explicadas as técnicas de absorção óptica no NIR, MIR e UV-Vis, a técnica de fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo, e por último a técnica de espectroscopia Raman.

O capítulo 4 explana os resultados das caracterizações das amostras com diferentes concentrações de dopantes. Por fim, o capítulo 5 nos traz os resultados obtidos neste trabalho e suas consequências para o avanço no estudo desse tipo de material.

Capítulo 1

Objeto de estudo

Neste trabalho há o estudo de sistemas vítreos dopados com íons de Neodímio com oxidação $3+$ e nanopartículas de prata, com o objetivo de identificar interações entre a nanopartícula metálica e semicondutora com o íon terra-rara quando inseridos separadamente e/ou juntos em sistemas vítreos. Para isso se faz necessário o conhecimento sobre os componentes que constituem as amostras. Os tipos constituintes das amostras serão discutidos neste primeiro capítulo.

A fundamentação teórica na qual está baseada todas as análises feitas neste trabalho será apresentada no Capítulo 2.

O conjunto de amostras que foram utilizadas para a realização desse trabalho juntamente com as técnicas experimentais utilizadas na caracterização dessas amostras estão apresentadas no Capítulo 3.

i. Conjunto denominado BBZP contendo amostras com concentração de Nd^{3+} e prata. O objetivo nesse conjunto é o estudo da variação da eficiência quântica dos íons de Nd^{3+} com a presença das nanopartículas de prata.

Será apresentado no Capítulo 4 os resultados obtidos com as técnicas experimentais, assim como as análises feitas a partir deles. Finalmente as conclusões obtidas e as considerações finais obtidas sobre esse trabalho estão apresentadas no Capítulo 5.

1.1 Vidros

A classe dos vidros é a classe de materiais mais versátil que existe no que diz respeito a confecção de objetos e isso se dá por conta da sua grande variedade de composição, forma e tamanho que são quase ilimitadas. A vasta gama de aplicações vítreas varia desde coisas mais simples e comuns, como por exemplo a fabricação de recipientes, até coisas mais tecnológicas, como por exemplo as telas sensíveis ao toque.

O principal objetivo do estudo de matrizes vítreas é a obtenção de materiais laser de estado sólido. O foco desse trabalho é o estudo de vidros com potencial aplicação fotônica^{2,3}

1.1.1 Propriedades Vítreas

Cotidianamente estamos cercados de objetos fabricados com matrizes vítreas, desde objetos mais simples, como por exemplo as janelas, lâmpadas e espelhos, até equipamentos eletrônicos, como por exemplo os aparelhos televisores, o micro-ondas e os aparelhos celulares. Esse é um dos motivos principais para a grande importância que esse tipo de material tem para a sociedade moderna⁴.

A forma como se define uma estrutura vítrea vem se atualizando cada vez mais com o passar do tempo por conta dos avanços de estudos feitos a respeito desse tipo de material. Atualmente a definição mais correta para vidro é a de que esse tipo de material está em um estado da matéria, em desequilíbrio, que se apresenta sólido em um curto intervalo de tempo, mas que está em processo contínuo de relaxação para o estado líquido⁵.

Os vidros possuem uma aparência externa sólida, e possuem propriedades mecânicas e térmicas além de sua densidade similares as do cristal correspondente, que são os cristais com mesmos componentes químicos, mas esses materiais não possuem ponto de fusão bem definido diferente dos sólidos cristalinos. Os vidros estão inclusos na classe de sólidos não cristalinos que apresentam transição vítrea. A relação de volume-temperatura que ocorre no processo de formação vítrea e cristalina a partir de um composto *melt*, ou seja, um líquido, está demonstrada no famoso diagrama (V-T) que está apresentado na figura 1.

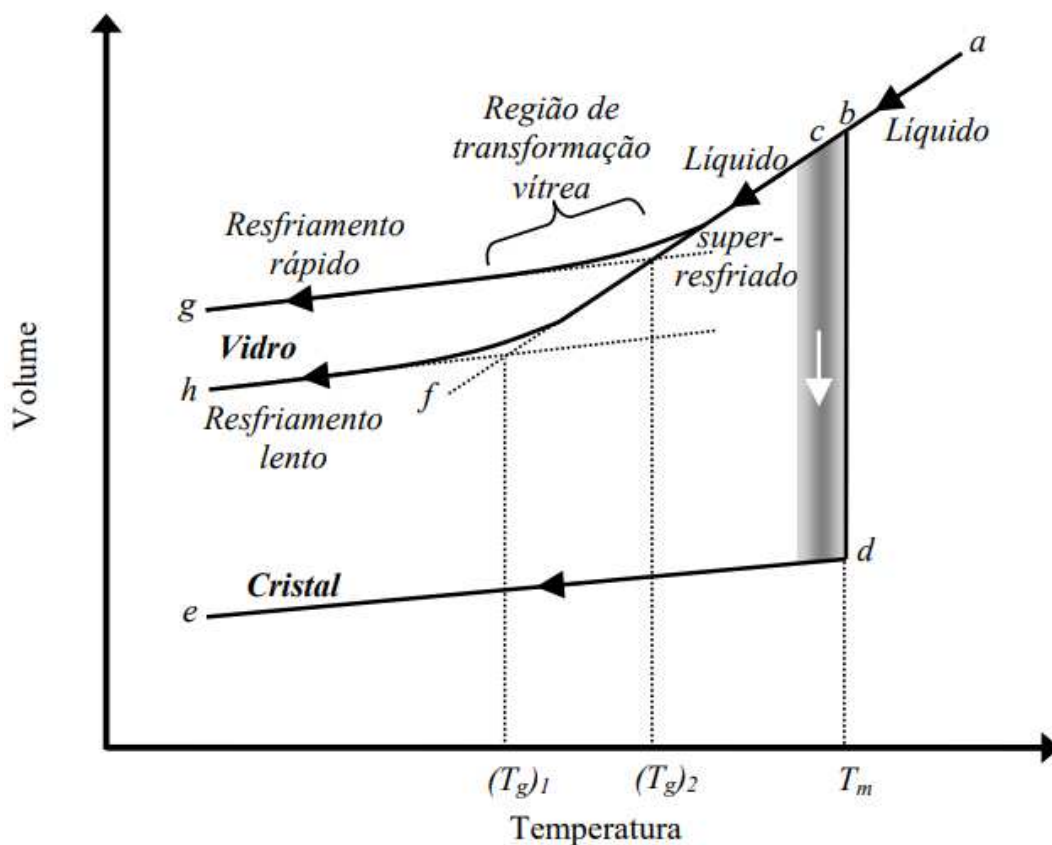


Figura 1: Diagrama volume-temperatura para vidro formado a partir de líquido².

Esse diagrama na figura 1 nos mostra um pequeno volume de um material no estado líquido que está em alta temperatura no ponto “a” que ao passar pelo processo de resfriamento decresce pelo caminho “abc”. O ponto “b” representa a temperatura de fusão do cristal (T_m), onde uma pequena quantidade de cristais encontra-se em equilíbrio termodinâmico com o líquido. Para que ocorra cristalização apreciável se faz necessário que a temperatura atinja valores abaixo de T_m , fazendo assim com que o sistema chegue no ponto “c”. É necessário que haja número suficientemente grande de núcleos presentes e que a taxa de crescimento de cristais seja grande o suficiente para que ocorra cristalização. Geralmente ocorre diminuição volumétrica no processo de cristalização, pois após o processo de resfriamento os cristais se contraem ao longo de “de”, finalmente alcançando o estado cristalino. Se o processo de cristalização não ocorre abaixo de T_m (isso ocorre principalmente por conta de altas taxas de resfriamento), esse líquido passa a ser um líquido super-resfriado e continua seu processo de contração no comprimento da linha “bcf”. Nesse instante a viscosidade do sistema aumenta muito rapidamente, então a linha de estado começa um processo de deslocamento suave da linha original “bcf” e passa a seguir agora uma linha quase reta, que muitas vezes é paralela a linha “de”, referente ao cristal, que termina em “g” quando essa taxa de resfriamento é mais rápida ou que termina em “h” quando essa taxa de resfriamento é mais lenta, alcançando assim finalmente o estado vítreo. A temperatura de transição vítrea é chamada T_g (também pode ser chamada de “faixa de

transição vítrea”) é obtida pela intersecção de duas linhas: a “bcf” e a linha do estado vítreo, ou seja, nos pontos “g” e “h”. A temperatura T_g carrega informações importantes sobre a composição e a forma de obtenção de determinado vidro por isso que a taxa de resfriamento de um material é uma característica superimportante sobre a sua composição vítrea. A diferença mais importante entre os processos de formação vítrea e cristalina é o tempo de resfriamento, ou seja, para que haja a formação de um vidro o processo de resfriamento deve ser mais rápido já para que haja a formação de um cristal o processo de resfriamento deve ser mais lento.

Existe semelhança entre os comportamentos da entropia (denominada S_s) e da entalpia (denominada H_s) dos vidros formados a partir do fundido (melt). Na fase cristalina percebem-se alterações discretas na entalpia (ΔH_s) e na entropia (ΔS_s) quando na temperatura de fusão T_m , mas para o vidro a mudança ocorre em torno de T_g , e essa mudança é apenas na inclinação. Ocorre também mudança na capacidade térmica (C_p) durante a transição vítrea, assim como mudanças do tipo degrau na expansividade térmica (κ) e compressibilidade volumétrica (β). Essas mudanças ocorrem devido as mudanças de inclinação em ΔH_s e S_s , todas em T_g .

Os valores resultantes da primeira derivada da energia livre de Gibbs (V e S_s) permanecem contínuas, já as resultantes da segunda derivada (C_p , κ e β) apresentam (aparentes) descontinuidades durante a transição que se comporta, então, como transição de segunda ordem de Ehrenfest. A transição vítrea pode ser descrita como *pseudo transição de segunda ordem* por conta da sutileza nas descontinuidades em um intervalo razoavelmente grande de temperatura ².

A teoria de rede aleatória (RNT), proposta por Zachariasen, define um vidro como uma substância que pode formar redes tridimensionais [3D] estendidas sem periodicidade com conteúdo de energia compatível ao da rede cristalina correspondente e estabelece quatro regras para formação de vidro em um composto hipotético A_mO_m : (i) Um átomo de oxigênio está ligado a não mais que dois átomos A; (ii) A coordenação do oxigênio em torno de A é pequena, tipo 3 ou 4; (iii) Os poliedros de cátion compartilham vértices, não arestas ou faces e (iv) Pelo menos 3 vértices são compartilhados. A figura 2 mostra a representação estrutural atômica cristalina e vítrea com base na teoria proposta por Zachariasen.

Phillips desenvolveu sua teoria de restrição topológica para a conformidade do vidro, que é a facilidade que o material tem em ser dobrado, prensado, estampado ou forjado sem prejuízos à sua integridade física; com base em sistemas ligados covalentemente. Ele então sugeriu que a tendência de formação de vidro é maximizada quando o número de restrições mecânicas N_c é igual ao número de graus de liberdade do sistema N_d ⁶.

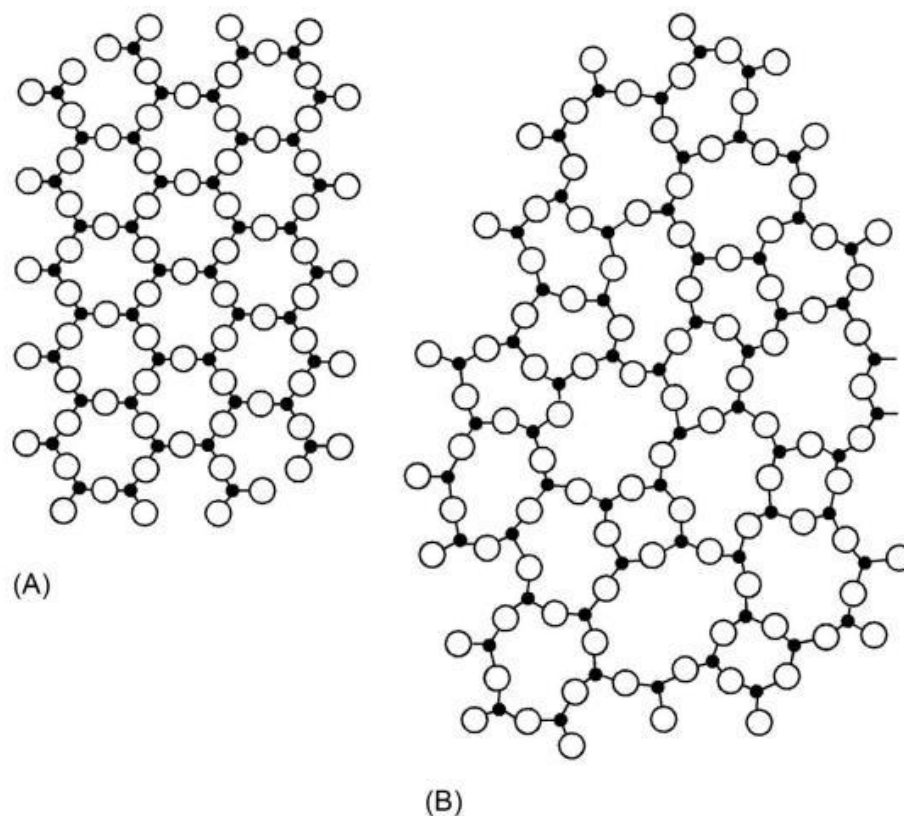


Figura 2 Representação estrutural atômica (A) cristalina e (B) vítrea.

1.1.2 Tipos de vidros

Mais de 95% da produção comercial de vidro consiste em composição de óxido onde maior parte deles é à base de sílica. Quando o termo “vidro” surge em discussões científicas, vidros de óxido estão geralmente implícitos. Porém, nas últimas décadas o estudo sobre vidros não óxidos foi se desencadeando devido a possibilidade de aplicações exóticas desse tipo de material nas áreas de saúde e tecnologia da informação. Portanto, é importante o conhecimento sobre as várias famílias de vidros, suas composições e seus usos.

A sílica vítrea é o vidro mais refratário em uso comercial, ele possui alta capacidade térmica, alta resistência à corrosão química, condutividade elétrica muito baixa, coeficiente de expansão térmica muito baixo e boa transparência ultravioleta, mas por conta do seu alto custo de fabricação esse tipo de vidro tem seu uso limitado.

O vidro de silicato de *Soda Lime* é o mais utilizado comercialmente, devido ao seu baixo custo, boa durabilidade química e alta transmissão óptica na região do visível e

devido ao seu coeficiente de expansão térmica relativamente alto esse tipo de material está propenso a falhas por choque térmico o que limita seu ramo de aplicações.

Pequenas quantidades de álcalis adicionados à sílica e óxido de boro produzem uma família de vidros, dos boro silicatos, comumente utilizada por seu baixo coeficiente de expansão térmica e especialmente por sua alta resistência química.

A família dos vidros de silicato de chumbo contém PbO e SiO_2 como componentes principais, com pequenas quantidades de carbonato de sódio ou potássio e eles são utilizados por seu alto grau de brilho, grande abrangência de trabalho e alta resistividade elétrica, são extensivamente utilizados em microeletrônica. Devido a toxicidade do chumbo, estão sendo exploradas formulações alternativas para uma variedade de produtos.

A resistência dos vidros de alumínio silicato se aproxima dos de sílica vítrea. Eles são intermediários entre os vidros de silicato de *Soda Lime* e a sílica vítrea para refratariedade e expansão térmica. Esse tipo de material geralmente possui altos valores de módulos elásticos e alta resistência à corrosão química.

Vidros bioativos incluem uma variedade de composições de silicatos e boratos que são projetados para serem reativos à superfície quando implantados no corpo, essa reação contribui com produtos químicos necessários para estimular a cicatrização de tecidos duros ou moles do corpo.

Existem muitas outras famílias de vidros à base de sílica, incluindo vidros ópticos usados em componentes e dispositivos ópticos. A inclusão de BaO , ZnO , La_2O_3 , Nd_2O_3 , ou outros óxidos, muitas vezes como constituintes principais, em vidros de silicato de *Soda Lime*, silicato de chumbo ou silicato de boro produz composições com índice de refração útil e propriedades de dispersão óptica.

Vidros que não possuem sílica como componente principal têm um uso comercial significativamente menor, porém seus estudos têm sido extremamente importantes para melhorar nossa compreensão da estrutura vítrea. Muitos desses vidros têm temperaturas líquidas, que é o estado de líquido superaquecido, muito baixas e são bastante fluidos em comparação com os vidros de silicato. Além disso, o índice de refração especialmente alto dos vidros de telúrio os torna úteis em sistemas ópticos.

Os vidros de haleto simples como BeF_2 , $ZnCl_2$ e suas misturas com haletos alcalinos têm pouco interesse comercial. Desses tipos de vidros conhecidos, aqueles baseados inteiramente em fluoretos inorgânicos de metias pesados atraíram mais atenção durante a década de 1980. Esse tipo de material é, em geral, extremamente propenso à cristalização, e sua prática na tecnologia de telecomunicações não é mais viável em relação às fibras de sílica vítrea.

Os semicondutores amorfos são dispositivos baseados em comportamento de comutação de pulsos elétricos e junto com dispositivos ópticos estão em produção comercial para memórias de computadores. Além disso, os semicondutores amorfos também são utilizados em energia fotovoltaica, possibilitando a tecnologia de células solares com menor custo em comparação ao silício cristalino.

Vidros obtidos a partir da fusão de elementos calcogênicos com um ou mais elementos dos grupos 15 e 14 são chamados de vidros calcogênicos. As composições modificadas pela adição de halogênios são chamadas de “calcohaletos”. O principal interesse nesses vidros vem de seu comportamento semicondutor, fotocondutividade e propriedades de transmissão de IR.

Vidros metálicos são materiais não cristalinos compostos de metais puros ou combinações de metais e metaloides. Eles são metais no sentido de que suas propriedades elétricas, magnéticas e ópticas são típicas dos metais. Não são semicondutores e nem opticamente transparente. Esses materiais têm perdas na curva de histerese magnética muito baixas. Além disso, eles têm cerca de três vezes maior resistividade elétrica do que suas contrapartes cristalinas. Vidros metálicos possuem resistências mecânicas extremamente altas, aproximando-se de valores teóricos.

Além das propriedades comuns ao carbono, como alta condutividade elétrica e térmica, os carbonos vítreos têm alta resistência, alta dureza, alta resistência à oxidação e reação com produtos químicos mesmo em altas temperaturas e baixíssima permeabilidade a gases, apesar da presença de porosidade finamente distribuída.

Vidros de ânions mistos, como o nome já diz, são famílias híbridas onde o oxigênio é substituído em parte por halogênio, N ou C. Muitos são materiais potencialmente de alto desempenho, mas permanecem laboratórios de pesquisa até agora. As viscosidades de fusão e as resistividades elétricas dos oxihaleto são geralmente menores que as dos óxidos. Esses vidros podem, de fato, ser compostos em nano escala de vidros de

carbono e óxido, dando-lhes uma aparência preta. A nitretação e a carbonetação de vidros aumentam muito as propriedades mecânicas e reológicas de alta temperatura; portanto, estes são de considerável interesse comercial.

A mais nova família de química de formação de vidro vem de uma classe de material orgânico-inorgânico híbrido conhecido como estruturas metal-orgânicas, que consiste em cátions metálicos ligados por moléculas orgânicas de ligantes. Em sua forma cristalina, as estruturas metal-orgânicas são conhecidas por seu alto grau de porosidade. Muito recentemente, descobriu-se que alguns desses cristais de estrutura metal-orgânica podem ser fundidos em um líquido estável e depois resfriados no estado vítreo. Quando isso acontece, o cristal poroso colapsa em um vidro sem porosidade com densidade significativamente maior do que o cristal original. Embora este campo de vidros de estrutura metal-orgânica ainda esteja em seu começo, eles já mostram uma interessante combinação de propriedades ópticas, mecânicas e químicas, o que pode levar a potenciais aplicações futuras.

Apesar de vários mecanismos de erosão, há uma abundância de vidros naturais na terra. A obsidiana, de origem vulcânica, talvez seja o exemplo mais familiar. A maioria das obsidianas geralmente tem menos de 65 milhões de anos, mas tenderia a desvitrificar por períodos mais longos. Exemplos de outros vidros encontrados na terra são os fulguritos, que são feitos por fusão quando um raio atinge o solo, vidros de origem meteorítica, vidros de impacto que podem ter sido formados durante um evento de impacto meteórico por “transformação de choque” ou por fusão de minerais e rochas locais devido ao calor absorvido e tectitas (VARSHNEYA; MAURO, 2019).

1.1.3 Vidros Boratos

Classificado na família de vidros mais utilizado e mais estudados, o vidro borato cujo componente principal é o Óxido de Boro que é um composto relativamente barato e que possui composição simples. Esse tipo de vidro é importante do ponto de vista tecnológico e desempenha papel fundamental em várias áreas. Ao contrário dos silicatos, germanatos, dentro outros, eles apresentam controvérsias quanto a sua estrutura atômica. Vidros boratos não apresentam células unitárias na forma tetraédrica. Estudos apontam que a evolução estrutural dos vidros boratos com a temperatura induz alterações nas estruturas, descritas como uma

abertura progressiva dos anéis boroxol, isso ocorre acima da temperatura de transição vítrea (T_g).

Alguns resultados de espalhamento Raman, propõem que os átomos de boro se apresentam com coordenação igual a 3 no vidro B_2O_3 puro. A estrutura vítrea desse tipo de material é constituída de anéis boroxol em que os triângulos BO_3 são ligados por um único oxigênio, ou seja, boro-oxigênio-boro. Assim, um átomo de oxigênio ligado a dois anéis boroxol vizinhos resultando na formação de fracas ligações intermoleculares. Além disso, estes anéis formam redes planares unidas por fracas ligações de Van der Waals. Ao tratarmos dos óxidos de boro observamos que eles têm um baixo ponto de fusão, baixa estabilidade e se desintegra rapidamente quando produzindo vidro, necessitando da introdução de óxidos modificados para obter as características desejadas, mostrado na figura 3.

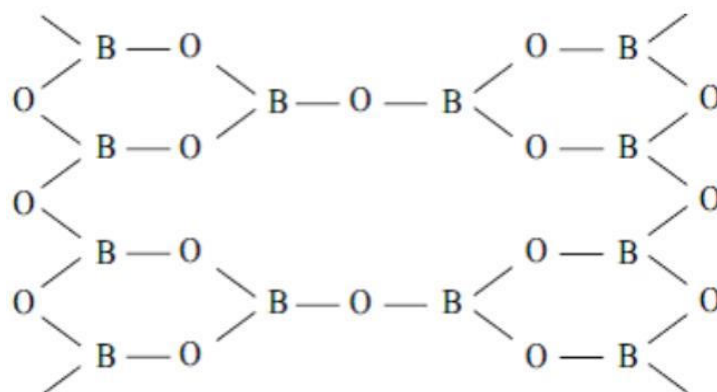


Figura 3 Diagrama da estrutura plana do grupo BO_3 em vidros boratos (SOUSA, 2013).

Zachariasen, Warren e colaboradores, através da análise de espectros de Raio-X, constataram que a adição de óxido alcalino na estrutura do boro B_2O_3 , converte a coordenação boroxol BO_3 em unidades BO_4 . A adição de compostos modificadores ao sistema B_2O_3 , de início proporciona o aumento do número de coordenação dos átomos de boro de 3 para 4, como consequência da conversão de triângulos BO_3 para tetraedros BO_4 . Assim, esta conversão de triângulos em tetraedros resulta na formação de oxigênios não-ligantes, ou seja, que não ligam duas unidades estruturais, o que provoca uma diminuição na conectividade do sistema. Isso acarreta a diminuição da viscosidade do vidro, a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g), bem como sua temperatura de trabalho, como mostra a figura 4 ^{7,8}.

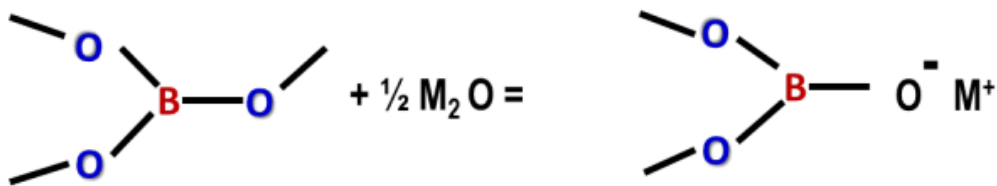


Figura 4 Formação de oxigênios não ligados a partir da adição de óxido alcalino M_2O_3 ⁷.

Outra probabilidade é a de converter o boro de um estado de coordenação BO_3 para um estado de coordenação BO_4 , dando origem a uma estrutura básica tetraédrica. Os íons de boro ligados a 4 oxigênios causam um desequilíbrio formando $[BO_4]^-$, ou seja, sobra uma carga negativa para ligar-se com outros íons positivos M^+ , como mostrado na figura 5.

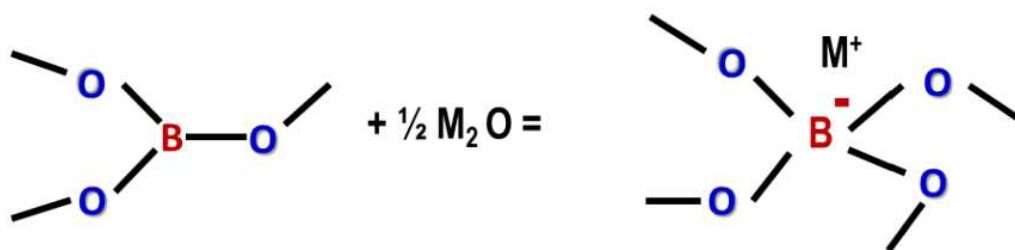


Figura 5 Conversão do boro a partir do estado de coordenação BO_3 para um estado de coordenação BO_4 , como resultado da adição de um óxido M_2O_3 ⁷.

É conhecido na literatura que a introdução de íons alcalinos, como por exemplo, Na, K, Li, Pb, Cs, leva a estrutura do borato a apresentar um comportamento anômalo, assim chamado porque algumas propriedades físicas dos vidros, como o coeficiente de expansão térmica, começam a mudar substancialmente. Segundo o modelo proposto por Minakova, se a presença do alcalino não formar oxigênios ligantes, a conectividade da rede diminui, entretanto, se o alcalino tornar o boro numa coordenação tetraédrica, a conectividade da rede aumenta, havendo um acréscimo também na temperatura de transição vítrea e diminuição do Coeficiente de Expansão Térmica (CET).

Ao considerar as mudanças causadas pela introdução de elementos modificadores, como por exemplo, o óxido de sódio (Na_2O), podemos observar que esta rede vítrea fica mais aberta devido ao surgimento de lacunas provocadas por esses modificadores, essa é uma das prováveis causas da maior solubilidade dos íons terras raras nesta estrutura vítrea, justificando assim, o uso destas matrizes como hospedeiras ⁷.

Os vidros boratos possuem algumas aplicações de cunho científico e industrial muito importantes, como por exemplo: em lâmpadas de vapor de sódio, baterias beta de sódio, baterias de lítio e vidros de solda. Além disso esse tipo de material possui também aplicações ópticas e optoeletrônicas, aplicações biomédicas como em entrega controlada de medicamentos, além disso é utilizado na imobilização de resíduos radioativos e blindagem de raios gama ⁹.

1.1.4 Adição do óxido modificador Bi a rede do vidro

A adição de PbO (óxido de chumbo) ao vidro pode fazer com que o vidro tenha boa transmitância de luz, estrutura estável, temperatura característica de vidro de baixa temperatura, excelentes propriedades ópticas, propriedades térmicas e propriedades elétricas, mas essa adição causa efeitos nocivos ao meio ambiente e o corpo humano. O desenvolvimento de vidro sem chumbo para substituir o vidro contendo chumbo é muito importante, para isso pode-se utilizar o óxido de bismuto (Bi_2O_3), pois sua propriedade Bi^{3+} é semelhante ao Pb^{2+} do óxido de chumbo (PbO), ambos têm a mesma configuração eletrônica e alta capacidade de polarização. Vidros que contenham esses óxidos modificadores também possuem baixa temperatura de fusão, alta densidade, alto índice de refração dentre outras características. Portanto, o vidro de bismuto é um dos vidros mais promissores como modificador de redes vítreas ^{10,11}.

Na teoria da força do campo catiônico da teoria da estrutura do vidro, porque a força do campo do Bi_2O_3 é fraca, ela pertence à natureza do vidro como agente intermediário e não pode formar vidro sozinho. A adição de Bi_2O_3 a ZnO , SiO_2 , B_2O_3 e outros materiais pode ajudar a rede de vidro a ser mais estável e promover a formação de estruturas de vidro. O vidro com Bi_2O_3 às vezes é apresentado como unidades estruturais $[\text{BiO}_3]$ e $[\text{BiO}_6]$ na estrutura do vidro ou como triângulos $[\text{BiO}_3]$ ou $[\text{BiO}_6]$ octaedro e outras unidades estruturais aparecem, e Bi_2O_3 pode ser usado como modificador de vidro ou agente formador de vidro, dependendo da proporção de Bi_2O_3 na composição geral do vidro. Quanto ao fenômeno de coloração do vidro de bismuto, a estrutura eletrônica da coloração está relacionada à valência Bi, originada de Bi^{3+} e Bi^{5+} e/ou aglomerados de Bi^0 de plasma em vidro colorido, pois para Bi^{3+} o bandgap de energia do estado de transição no domínio orbital s-p entre 3,6 e 4,7 eV, é a banda óptica e a banda de absorção visível entre 2,5 e 2,7 eV, que está relacionada ao fenômeno de coloração, o comportamento de redução iônica do vidro de bismuto. No sistema de vidro $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ o vidro Bi_2O_3 aumenta tanto o teor de Bi_2O_3 quanto a temperatura de fusão, o que faz com que o vidro mude gradualmente de amarelo claro para preto acastanhado. Como o Bi^{3+} é facilmente reduzido a Bi^{2+} , Bi^+ e Bi^0 , a reação de redução pode ser fortalecida com o aumento da temperatura de fusão e teor de Bi_2O_3 , que tornam a cor do vidro mais profunda e a transmitância da luz diminui ¹⁰.

1.2 Terras-raras ou Lantanídeos

O termo terra-rara é usado para se referir coletivamente aos elementos que vão desde o lantânio, cujo número atômico é 57, até o lutécio, cujo número atômico é 71, juntamente com o escândio (Sc) e o ítrio (Y), conforme está demonstrado na figura 6.

hydrogen 1 H 1.008																	helium 2 He 4.0026																														
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122											boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180																														
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305											aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948																														
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.798																														
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29																														
cesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33											hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	wolfram 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]																					
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]											rutherfordium 104 Rf [261]	dbrium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [277]	meitnerium 109 Mt [268]	darmstadtium 110 Ds [271]	roentgenium 111 Rg [272]																												
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>lanthanum 57 La 138.91</td> <td>cerium 58 Ce 140.12</td> <td>praseodymium 59 Pr 140.91</td> <td>neodymium 60 Nd 145.02</td> <td>promethium 61 Pm [145]</td> <td>samarium 62 Sm 150.36</td> <td>europium 63 Eu 151.96</td> <td>gadolinium 64 Gd 157.25</td> <td>terbium 65 Tb 158.93</td> <td>dysprosium 66 Dy 162.50</td> <td>holmium 67 Ho 164.93</td> <td>erbium 68 Er 167.26</td> <td>thulium 69 Tm 168.93</td> <td>ytterbium 70 Yb 173.05</td> <td>lutetium 71 Lu 174.97</td> </tr> <tr> <td>actinium 89 Ac [227]</td> <td>thorium 90 Th 232.04</td> <td>protactinium 91 Pa 231.04</td> <td>uranium 92 U 238.03</td> <td>neptunium 93 Np [237]</td> <td>plutonium 94 Pu [244]</td> <td>americium 95 Am [243]</td> <td>curium 96 Cm [247]</td> <td>berkelium 97 Bk [247]</td> <td>californium 98 Cf [251]</td> <td>einsteinium 99 Es [252]</td> <td>fermium 100 Fm [257]</td> <td>mendelevium 101 Md [258]</td> <td>nobelium 102 No [259]</td> <td>lawrencium 103 Lr [262]</td> </tr> </tbody> </table>																		lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 145.02	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	lutetium 71 Lu 174.97	actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]
lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 145.02	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.50	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	lutetium 71 Lu 174.97																																	
actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]																																	

Figura 6 Elementos terras-raras na tabela periódica.¹²

O nome desse grupo de elementos, terras-raras ou lantanídeos, é devido a sua descoberta tardia e por ser um novo e incomum minério e as dificuldades iniciais na sua separação. Os terras-raras são elementos escassos quando considerados em termos de sua abundância na crosta terrestre, sendo que o mais abundante dele é o cério, que é tão comumente encontrado quanto o zinco e o estanho, e o mais raro é o Túlio, que está presente no mesmo nível que a prata. Porém, abundância não necessariamente significa disponibilidade industrial. Dentre os mais de 150 minerais catalogados como contendo terras-raras, poucos podem ser processados industrialmente, pois a pequena quantidade de terras-raras nos minerais impede a exploração comercial⁴.

1.2.1 Propriedades gerais

Os elementos terras-raras (ou lantanídeos) são caracterizados pelo preenchimento progressivo da camada $4f$, com exceção do escândio e do ítrio. Os terras-raras da camada $4f$ neutros possuem a forma comum da estrutura eletrônica do gás nobre xenônio ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$) com dois ou três elétrons ($6s^2$ ou $5d^1 6s^2$) como está ilustrado na tabela 1⁴.

Tabela 1 Configuração eletrônica dos elementos terras-raras ⁴.

Z		Terras-Raras	Dist. Eletrônica	TR^{1+}	TR^{2+}	TR^{3+}
21	Sc	Escândio	[Ar] $4s^2 3d^1$			
39	Y	Ítrio	[Kr] $5s^2 3d^1$			
57	La	Lantânio	[Xe] $6s^2 5d^1$			$4f^0$
58	Ce	Cério	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	$4f^1 5d^1 6s^1$	$4f^2$	$4f^1$
59	Pr	Praseodímio	[Xe] $4f^3 6s^2$	$4f^3 6s^1$	$4f^3$	$4f^2$
60	Nd	Neodímio	[Xe] $4f^4 6s^2$	$4f^4 6s^1$	$4f^4$	$4f^3$
61	Pm	Promécio	[Xe] $4f^5 6s^2$	$4f^5 6s^1$	$4f^5$	$4f^4$
62	Sm	Samário	[Xe] $4f^6 6s^2$	$4f^6 6s^1$	$4f^6$	$4f^5$
63	Eu	Európio	[Xe] $4f^7 6s^2$	$4f^7 6s^1$	$4f^7$	$4f^6$
64	Gd	Gadolínio	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$4f^7 5d^1 6s^1$	$4f^7 5d^1$	$4f^7$
65	Tb	Térbio	[Xe] $4f^9 6s^2$	$4f^9 6s^1$	$4f^9$	$4f^8$
66	Dy	Dysprósio	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	$4f^{10} 6s^1$	$4f^{10}$	$4f^9$
67	Ho	Hólmio	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	$4f^{11} 6s^1$	$4f^{11}$	$4f^{10}$
68	Er	Érbio	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	$4f^{12} 6s^1$	$4f^{12}$	$4f^{11}$
69	Tm	Túlio	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	$4f^{13} 6s^1$	$4f^{13}$	$4f^{12}$
70	Yb	Itérbio	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s^1$	$4f^{14}$	$4f^{13}$
71	Lu	Lutécio	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$4f^{14} 6s^2$	$4f^{14} 6s^1$	$4f^{14}$

Os íons terras raras podem ser considerados como centros de impurezas. Essas impurezas causam bandas intermediárias entre o band gap (E_g), dentro de uma matriz hospedeira. Esses íons formam centros opticamente ativos que exibem luminescência quando excitados por uma fonte apropriada. Em sua emissão os íons terras-raras possuem um grande número de níveis energeticamente ativos podendo emitir fluorescências numa vasta faixa do espectro eletromagnético cobrindo a região desde o infravermelho (IV), passando pelo visível (VIS), até o ultravioleta (UV).

O diagrama de Carnall que descreve os níveis de energia para todos os íons lantanídeos trivalentes é uma ferramenta importante para fazer as atribuições das transições entre os níveis 4f em um espectro de um composto contendo esses íons, o diagrama está ilustrado na figura 7.

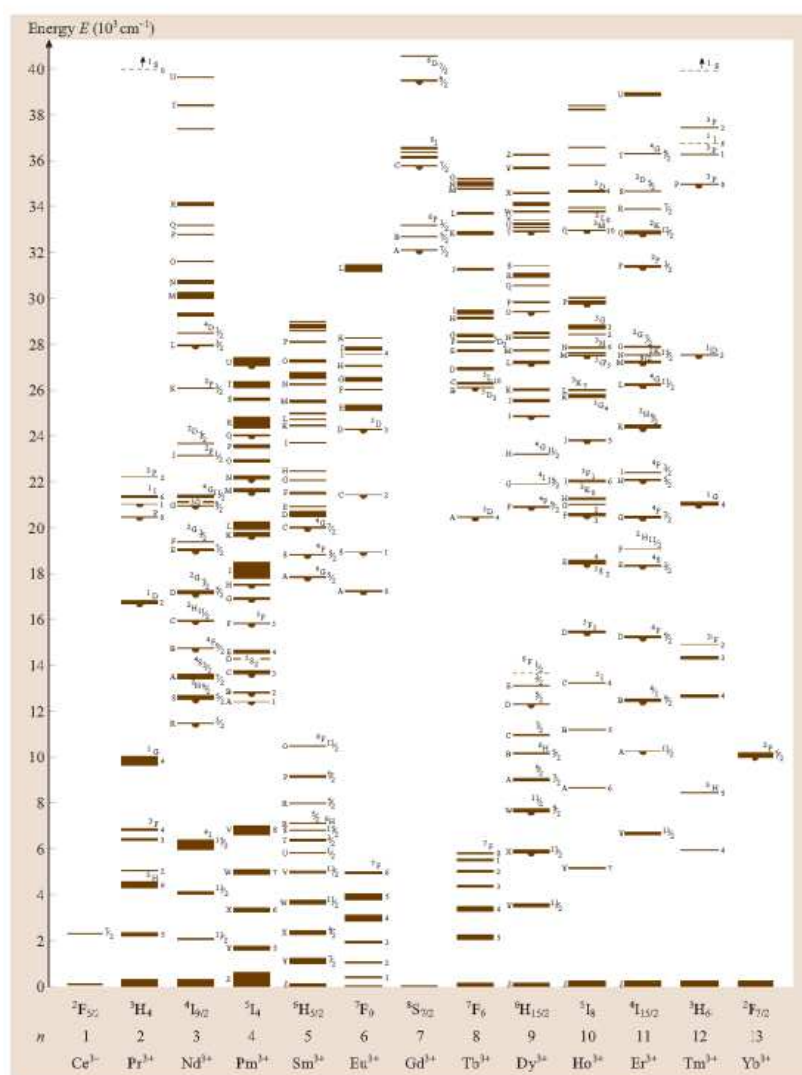


Figura 7 Diagrama de Carnall dos níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes ⁷.

Nos vidros as linhas observadas são largas devido à desordem característica destes materiais, que faz com que ocorram pequenas variações de um sítio onde estes íons estão localizados aleatoriamente, ocupando as vacâncias presentes na estrutura amorfa.

Nas propriedades espectroscópicas dos íons terras raras, os orbitais 4f semipreenchidos do estado trivalente encontram-se protegidos do ambiente químico devido a sua maior proximidade do núcleo e à blindagem realizada pelos elétrons dos orbitais 5s, 5p e 6s, que apresentam maior extensão radial que os elétrons 4f. Esse fato explica sua coordenação química, pois devido à proteção dos elétrons dos orbitais 4f, há um envolvimento pequeno desses orbitais com os orbitais dos ligantes, dando um alto caráter iônico a seus compostos, tornando o nível 4f opticamente ativo.

Como consequência, as características relevantes dos íons terras raras são que os elétrons 4f sofrem significativamente a presença do campo cristalino. Consequentemente, mesmo em materiais sólidos ou em líquidos, os íons Lantanídeos em princípio se comportam como íons

livres e a estrutura discreta dos níveis de energia são afetados moderadamente pelos átomos vizinhos. A figura 8 representa um íon terra rara inserido em uma matriz, a camada 4f não está totalmente preenchida, podendo os elétrons desta camada, serem promovidos pela absorção de fótons para os níveis mais energéticos ⁷.

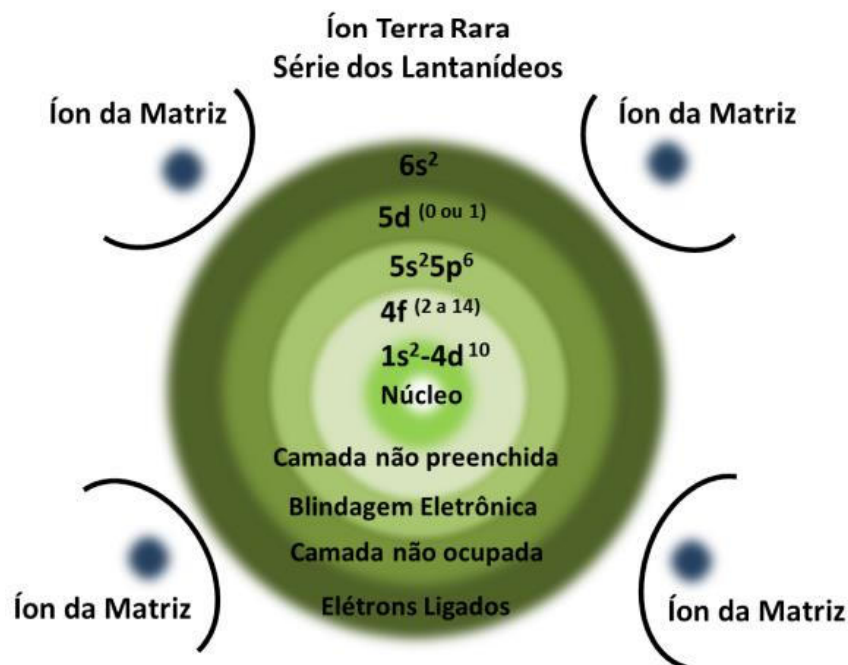


Figura 8 Estrutura atômica do íon terra rara inserido em uma matriz ⁷.

O efeito de blindagem dos elétrons reduz a ordem $s > p > d > f$. A contração de tamanho de um elemento para outro é relativamente pequena, mas no caso da série dos lantanídeos, a adição gradativa de 14 elétrons do Cério ao Lutécio, gera uma redução. A blindagem das camadas 5d e 6s é chamada contração de lantanídeos. ^{7,13}

As propriedades ópticas dos vidros dopados com terras raras são consideradas uma das áreas de pesquisa mais interessantes devido às suas diversas aplicações, por exemplo em lasers, sensores, telecomunicações, dispositivos de exibição etc. ¹⁴ As propriedades espectroscópicas dos íons de terras raras são fortemente afetadas pela estrutura local nos seus sítios e pela distribuição dos íons dopados na matriz de vidro. ^{15,16}

O elemento terra-rara que será utilizado nesse trabalho é o Neodímio cujas características principais estão apresentadas na seguinte subseção.

1.2.2 Neodímio

Descoberto em 1885 em Viena, Áustria, pelo Barão Carl Auer Von Welsbach, o neodímio é um elemento muito conhecido, fora da óptica, pelos imãs feitos de uma liga $Nd_2Fe_{14}B$. Imãs de Neodímio, como são conhecidos, são muito mais fortes, mais baratos e mais leves que os imãs de samário-cobalto. A aplicação em fotônica mais conhecida são os meios de ganho contendo Nd^{3+} , tanto em meios cristalinos quanto em meios vítreos, usados para geração de luz *laser* em 1064nm¹⁷.

O íon de neodímio tem um grande número de bandas de absorção espaçadas e intensas entre as regiões UV e IR próximo. Os níveis de energia do íon Nd^{3+} estão representados na figura 9.

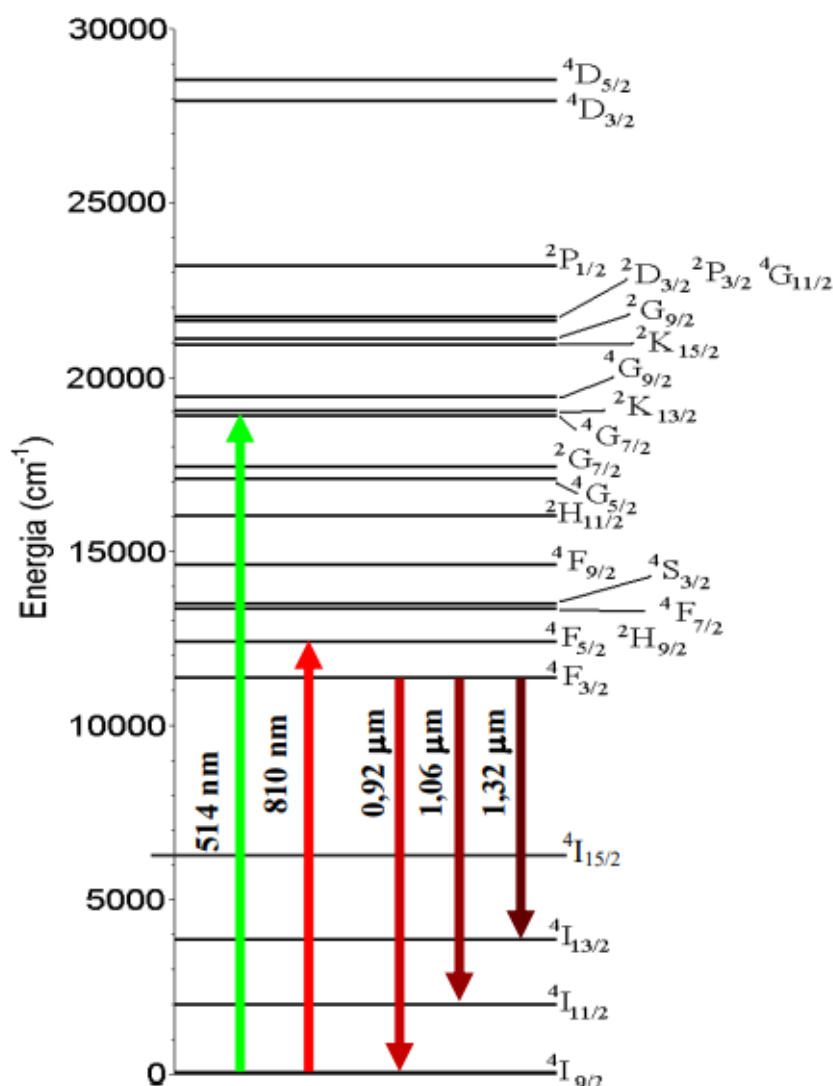


Figura 9 Alguns níveis de energia e transições de interesse do Nd^{3+} (CARMO, 2011).

O nível $⁴F_{3/2}$ é o único estado metaestável em vidros óxidos, devido à rápida taxa de decaimento não-radiativo dos níveis excitados mais altos, e nenhum outro nível apresenta emissão substancial em temperatura ambiente. É bem conhecido que a emissão em 1.06 μm do Nd^{3+} é uma emissão com grande eficiência para *laser*. As absorções do Nd^{3+} possibilitam o

uso de inúmeras fontes de excitação com alta eficiência, como lâmpadas de *flash*, *laser* de argônio (514,5 nm) e *laser* de semicondutores. Dopagens em sistemas que contém Nd^{3+} visam intensificar a emissão em 1064nm, através de transferência de energia ^{2,17}

A absorção em 810 nm ($^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2}, ^2H_{9/2}$) é importante para o bombeio com laser de diodos *AlGaAs* (que são estáveis e de baixo custo). Esta transição é extremamente eficiente para a excitação do estado metaestável $^4F_{3/2}$, levando a *lasers* Nd^{3+} muito mais eficientes, esse tipo de emissões tem diversas aplicações, como em *lasers* de alta potência, em amplificadores de fibras ópticas na banda em torno de 1,3 μm em sistemas de comunicação ^{2,18}.

1.3 Nanopartículas

Nanopartícula é um objeto discreto, onde todas as três dimensões cartesianas são menores que 100 nm. A norma define igualmente objetos bidimensionais (nanodiscos e nanoplacas) e unidimensionais (nanofibras e nanotubos). Comprimentos de ligação atômica são da ordem de 0,1 nm, e por essa razão, um limite inferior de 1 nm é frequentemente citado para nanopartículas. Esta gama de dimensões 1-100 nm se sobrepõe consideravelmente àquela que anteriormente era atribuída ao campo da ciência coloidal de 1 nm a 1000 nm, que às vezes é alternativamente chamada de *mesoescala*, então não é raro encontrar na literatura referências a nanopartículas e partículas coloidais em igualdade de condições. Embora o tamanho da maioria das moléculas individuais se encaixe no esquema de tamanhos acima, as moléculas individuais não são geralmente referidas como nanopartículas.

Neste trabalho, as nanopartículas utilizadas como dopantes em vidro borato são os *pontos quânticos* ou *nanocristais* de prata (Ag). Ao reduzir-se o tamanho das partículas, as propriedades físicas são alteradas; para sistemas de nanopartículas, efeitos de superfícies se tornam mais pronunciados, além de apresentarem efeitos de confinamento quântico ⁴.

1.3.1 Nanopartícula de prata

Nanopartículas de prata é um dos nanomateriais mais estudados e utilizadas no ponto de vista industrial e comercial, devido suas propriedades características como estabilidade química, maleabilidade, flexibilidade, alta condutividade elétrica e térmica, atividade catalítica, baixo custo para produção e ação antimicrobiana frente a bactérias, vírus, fungos e protozoários. O grande número de estudos que envolvem a produção

desses compostos está relacionando com a dificuldade do controle de tamanho, morfologia e a distribuição e composição química ¹⁹.

Dentre os inúmeros tipos de metais utilizados na preparação de nanopartículas, são de grande interesse os metais de transição, que são os elementos cujos átomos correspondentes não possuem orbital “d” mais energético totalmente preenchidos e que são capazes de formar cátions, especialmente por suas propriedades catalíticas. A prata é um dos metais de transição mais estudados na literatura, principalmente no estudo de desenvolvimento de novas metodologias de preparação de nanopartículas e por ser um material tecnologicamente importante. Esse composto mostra propriedades únicas normalmente atribuídas a metais nobres (excelente condutividade, estabilidade química e atividade catalítica), além de outras características que podem ser controladas dependendo do tamanho das partículas, da distribuição de tamanho e de seu formato, com um custo de produção aceitável. Conseqüentemente, há um interesse notável no desenvolvimento de processos para a obtenção de dispersões de nanopartículas de prata em larga escala. Outra propriedade interessante é que elas, em contato com bactérias, podem suprimir a sua respiração e seu crescimento. Esta atividade antibacteriana (nanobiocida) já é amplamente usada no mercado como aplicação em refrigeradores, celulares, roupas, entre outros ²⁰. Neste trabalho o método para obtenção de nanopartículas é o recozimento que é o processo de aquecimento do objeto em um campo monofásico seguido de resfriamento de equilíbrio para atingir microestruturas ou nanoestruturas de equilíbrio.

Em dimensões nanométricas, a nuvem de elétrons pode oscilar na superfície da partícula e absorver radiação eletromagnética em uma determinada energia. Esta ressonância conhecida como ressonância de plasmon de superfície ou absorbância de plasmon de nanopartículas é uma consequência de seu pequeno tamanho, mas pode ser influenciada por vários fatores, em particular, funcionalizações de solvente e superfície são os importantes contribuintes para a frequência e intensidade exatas da banda. Esta dependência dos efeitos de superfície torna o plasmon de superfície um monitor ideal de adsorção à superfície da partícula, o que permite que conjuntos de nanopartículas sejam usados como dispositivos de detecção. O tamanho e a forma das nanopartículas de metal determinam a posição espectral da absorção da banda de plasmon, bem como sua largura. Metais nanométricos, como ouro e prata, também demonstraram exibir propriedades ópticas dependentes do tamanho. A fotoluminescência visível de metais já

foi relatada. Os picos nos espectros de luminescência resultam da criação de buracos nas bandas d²¹. As mudanças dramáticas nas propriedades de foto emissão das amostras de vidro dopado com prata ocorrem em função da temperatura pós-recozimento. Acredita-se que as mudanças observadas sejam devidas aos rearranjos estruturais das ligações de prata e oxigênio durante os tratamentos térmicos da matriz de vidro. De fato, a espectroscopia de fotoelétrons revela essas transformações químicas de amostras de vidro dopadas com prata causadas pelos efeitos térmicos do recozimento em uma atmosfera de alto vácuo. Os picos de absorção da Ag são em 577 e 545 nm, referentes a absorção de ressonância de plasmon de superfície e em 3 eV devido às nanopartículas de prata no vidro de soda pós-cozido em várias temperaturas. Um pico dominante em 577 nm junto com o outro pico menos intenso em 545 nm para a amostra de vidro de soda por exemplo. Esses picos são atribuídos às fotoemissões excitônicas em AgO. Essas informações contidas na literatura são referentes a medidas feitas com laser de excitação de 488nm²². É relatado que nenhum pico de luminescência pode ser esperado da excitação abaixo de 354nm para Ag. A banda de absorção na região da luz visível é típica para nanopartículas de Ag. Foram registradas fotoluminescências de nanopartículas Ag reduzidas de citrato para excitações na faixa de 285 a 305 nm com excitação de 290 nm²¹. Para vidros de soda dopados com nanopartículas de prata, bandas largas de fotoemissão centradas em torno de 637 nm e 557 nm são exibidas para as amostras pós-cozidas a 380 C e 450 C. Enquanto as emissões (bandas vermelhas) inferiores a 620 nm são atribuídas à presença de pequenas nanopartículas de prata, emissões a 555 nm são atribuídas à transição radiativa banda a banda em Ag₂O^{22,23}.

Vidros dopados com Ag são materiais atraentes por conta de seu uso em monitores de estado sólido, comutação óptica, sensores biológicos e químicos, conversão descendente do espectro solar, dentre outras aplicações, inclusive na biomedicina.²⁴ Os nano aglomerados de prata (Ag) tem tamanho muito pequeno, de cerca de alguns nanômetros, e eles podem emitir intensa e ampla faixa de luminescência, característica essa, que não é vista para prata bulk. Já foi relatada na literatura a formação de nano aglomerados de Ag em vários tipos de hospedeiros, como em líquidos, polímeros e vidros, pelas técnicas de irradiação de raios X e raios γ , por irradiação iônica, por troca iônica e por escrita a laser. Porém, alguns desses métodos apresentam algum tipo de restrição quanto a dimensão e forma das amostras. Já existe também registro em literatura de estudos sobre a preparação de vidros SiO₂+Al₂O₃+CdF₂+PbF₂+ZnF₂

dopados com Ag pela técnica de têmpera por fusão. Concluiu-se a partir desses estudos que os vidros dopados com nano aglomerados de Ag abrem uma nova perspectiva para evitar os inconvenientes que ocorrem na fabricação de filmes bulk ou finos e de fibras com propriedades estruturais e ópticas melhoradas. É através do processo de redução química no tratamento térmico que ocorre a formação, por compostos nanométricos, de nanopartículas (NPs) em vidros opticamente transparentes. A história térmica dos compostos nanométricos é importante para determinar as propriedades ópticas como plasmons de superfície ou a fluorescência. O aprimoramento das propriedades de luminescência dos íons terras raras usando a Ag como co-dopante em vidros tem sido foco na maioria das investigações nesse ramo.^{25,26,27}

1.4 Interação da Ag com o Nd

A presença de nanopartículas metálicas em vidros dopados com íons de terras raras pode melhorar as propriedades de fotoluminescência dos vidros devido a três fatores: as amplitudes de campo óptico aumentadas nas proximidades das nanopartículas devido à incompatibilidade entre a função dielétrica delas com o vidro hospedeiro; ou devido a absorção de luz pelas nanopartículas seguida de transferência de energia para o íon terra-rara; e a última possibilidade é por conta do grande crescimento do campo óptico devido à excitação de plasmons de superfície localizados nas nanopartículas ²⁸.

A melhora da fotoluminescência depende da distância entre as nanopartículas e o íon terra-rara, a fração de volume da amostra ocupada pelas nanopartículas, o tamanho e a forma das nanopartículas e o comprimento de onda da luz. O comprimento de onda de ressonância dos plasmons de superfície localizados depende do tamanho e forma das nanopartículas, bem como do hospedeiro e das funções dielétricas do metal. Quando o comprimento de onda da luz é praticamente igual ao comprimento de onda de ressonância dos plasmons de superfície localizados, o aumento da fotoluminescência devido ao aumento do campo local, bem como a absorção de luz pelas nanopartículas seguida de transferência de energia para o terra-rara, pode ser muito grande. Quando o comprimento de onda da luz é muito diferente do comprimento de onda de ressonância dos plasmons de superfície localizados, a influência dos plasmons de superfície localizados e a taxa de absorção aumentada não são grandes e a contribuição mais importante das nanopartículas é devido ao efeito Purcell, que é o aumento na taxa de emissão espontânea de fótons em um material quando ele está em um sistema

ressonante, para as emissões com comprimentos de onda próximos ao comprimento de onda de ressonância dos plasmons de superfície localizados ²⁸.

Atualmente a busca por vidros que apresentem grande melhora de fotoluminescência devido à incorporação de nanopartículas metálicas é um assunto atual motivado por aplicações em dispositivos, como lasers, amplificadores ópticos, displays coloridos e células solares ²⁸. Os estudos sobre vidro de óxido dopado com neodímio (Nd^{3+}) incorporado com nanopartículas de prata têm recebido um interesse significativo recentemente devido à sua utilização em lasers infravermelhos, dispositivos de armazenamento óptico de alta densidade e diagnósticos médicos, além de outras aplicações ²⁹.

Embora na faixa do visível as nanopartículas de prata individuais forneçam uma contribuição importante para o aumento da fotoluminescência devido ao comprimento de onda de ressonância dos plasmons de superfície localizados na região verde azul, para a fotoluminescência no infravermelho outras contribuições podem ser mais importantes. Por exemplo, agregados de nanopartículas apresentam excitação de plasmons de superfície localizados desviada para o vermelho devido às interações coletivas de nanopartículas entre si, e podem fornecer importante contribuição para o aumento na fotoluminescência no infravermelho. Também a transferência de energia dos agregados de nanopartículas para os íons emissores pode ser muito importante, como demonstrado já foi demonstrado em trabalhos para vários sistemas físicos ²⁸.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.2 Absorção

2.1.1 Interação da radiação com a matéria

A radiação que incide em um certo material pode interagir com tal material de diferentes formas. Ao incidir sobre um objeto, um feixe luminoso incidente de intensidade I_0 é parcialmente refletido (I_R), parcialmente absorvido (I_A), parcialmente transmitido (I) e parcialmente espalhado (I_{Es}); isso está demonstrado na figura 10³⁰.

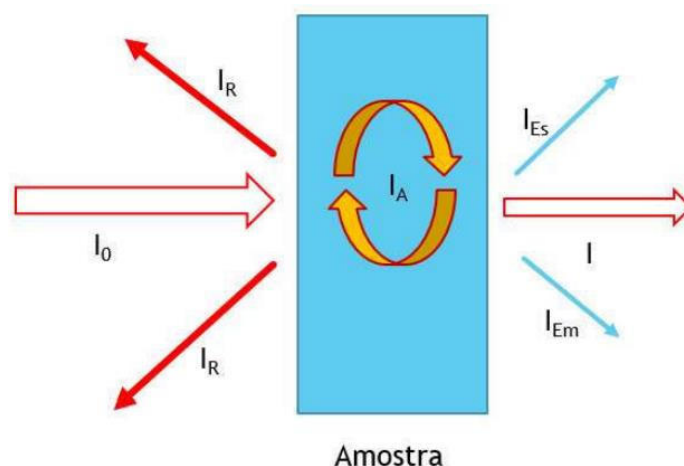


Figura 10 Representação da interação da radiação com a matéria.²⁰

A energia que foi absorvida pode ainda ser emitida gerando emissão de radiação de intensidade I_{Em} . As relações de refletância (R), absorção (A) e transmitância (T) estão definidas de acordo com as relações com as devidas intensidades como mostram as equações a seguir²⁰:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

$$A = \frac{I_A}{I_0}$$

Considerando os três processos como sendo os dominantes, temos então:

$$R + T + A = 1$$

2.1.2 Absorção óptica e a lei de Lambert-Beer

A lei de Lambert-Beer, que relaciona as intensidades transmitida (I) e incidente (I_0), com a distância percorrida d ($[d] = \text{cm}$) em um meio que tenha um coeficiente de absorção α ($[\alpha] = \text{cm}^{-1}$), é descrita da seguinte forma^{31,32}:

$$I = I_0 e^{-\alpha d}$$

Então o coeficiente de absorção linear (α) pode ser escrito como:

$$\alpha(E) = \frac{\log(I_0 / I)}{d \log e} = \frac{Abs}{d \log e}$$

Onde E é o número de onda ($[E] = \text{cm}^{-1}$), que está definido como inverso do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente, e o termo *Abs* se refere a grandeza *absorbância* ou *densidade óptica*, que é definida como:

$$Abs = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Essa grandeza é dependente da espessura da amostra (ou seja, ela depende da distância que o feixe atravessa). O coeficiente de absorção linear é útil para a comparação de diversas amostras pois ele não depende das suas espessuras. Este coeficiente representa o quanto que determinado material absorve em determinada região de comprimento de onda².

É através da absorção ou emissão de um fóton com uma energia muito bem definida que ocorrem as transições eletrônicas entre os níveis de energia na estrutura de cada elemento. Então, obtendo-se o espectro de absorção de um material que apresente banda de absorção óptica centrada em um certo comprimento de onda, pode ser identificado qual componente do material estudado está responsável por aquela absorção. Quando tratamos de material dopado com terra-rara, o coeficiente $\alpha(E)$ possui uma dependência com a concentração de íons, ou seja, quanto maior a intensidade da radiação absorvida

maior será o número de íons. O coeficiente $\alpha(E)$ também depende da seção de choque de absorção do elemento observador, denotada $\sigma_{ij}(E)$, que nada mais é que a área limite em que o fóton pode atingir para ser absorvido pelo íon. Essas relações estão expressas na seguinte equação:

$$\sigma_{ij}(E) = \frac{\alpha(E)}{N}$$

N é a concentração iônica ($[N] = \text{ions}/\text{cm}^3$) e os índices i e j referem-se aos estados inicial e final, respectivamente.

A seção de choque de absorção está relacionada a uma grandeza física que é adimensional e é denominada de força de oscilador experimental $P_{exp}(i, j)$ que é dada da seguinte forma:

$$P_{exp}(i, j) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2} \int \sigma_{ij}(E) dE$$

Onde m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron (no sistema cgs). Então, temos ⁴:

$$P_{exp}(i, j) = \frac{m_e c^2}{\pi e^2 N} \int \alpha_{ij}(E) dE$$

2.2 Taxa de transição radioativa

Radiação eletromagnética apresenta propriedades que são coerentes com a teoria ondulatória e, em certas situações, apresenta também propriedades típicas de partícula. Mas nem todas as interações existentes entre radiação eletromagnética e matéria podem ser explicadas em termos da teoria de ondas. É necessário que a radiação seja visualizada como uma partícula ou um pacote de energia, denominado *fóton*, para a compreensão de certas interações ².

O que nos interessa são os processos de absorção e emissão de fótons realizados pelas amostras que ocorrem apenas para específicos comprimentos de onda característicos, ou seja, para específicos valores de energia. Os processos de absorção e emissão podem ser explicados pelos cálculos das taxas de transições radioativas.

2.2.1 Transição espontânea e induzida

Consideremos então, o campo eletromagnético quantizado e que a teoria de perturbação depende do tempo em primeira ordem. Fenômenos como a emissão espontânea, referente a situação na qual o átomo faz a transição de um estado excitado para um de menor energia sem a presença de campos externos, emitindo um fóton com a diferença de energia durante o processo, poderão ser compreendidos.

Seja um átomo que se encontra inicialmente excitado no nível 2 colocado um meio óptico grande o suficiente para que os efeitos de borda sejam irrelevantes. A taxa para o processo no qual o átomo decai do estado 2 para o estado 1 devido a uma interação com um simples modo de radiação do meio óptico, l por exemplo, que simultaneamente faz a transição entre os estados $|n_l\rangle$ para o estado $|n_l + 1\rangle$, será estudada inicialmente.

Para um elétron interagindo com um campo eletromagnético temos o hamiltoniano, no calibre (*gauge*) de Coulomb, que é dado da seguinte forma:

$$H = \frac{1}{2m_e} (\vec{p} - e\vec{A})^2 + V(\vec{r})$$

m_e é a massa do elétron, e é a carga eletrônica, $\vec{p} = -i\hbar\nabla$ é o operador momento e $\vec{A}(\vec{r}, t)$ é o potencial vetor eletromagnético. Como \vec{r} depende do potencial vetor, \vec{A} e \vec{p} não comutam, mas para um resultado mais geral temos:

$$[p_i, F(\vec{q}, t)] = -i\hbar \frac{\partial F}{\partial q_i}$$

Então:

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p} - i\hbar \nabla \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}$$

Os índices repetidos representam soma na equação para $[p_i, F(\vec{q}, t)]$, e pelo calibre de Coulomb, $\nabla \cdot \vec{A} = 0$. Logo o hamiltoniano será:

$$H = \frac{p^2}{2m_e} - \frac{e}{m_e} (\vec{A} \cdot \vec{p}) + \frac{e^2}{m_e} A^2 + V(\vec{r})$$

Como o termo que contém A^2 corresponde a fenômenos que envolvem dois fótons, podemos negligenciá-lo. O hamiltoniano de interação é assim atingido, onde o modo k é correspondente a uma onda plana que se propaga ao longo de \vec{k} com polarização ϵ :

$$H' = ie \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\epsilon_m}} \left[a_{\vec{k},\epsilon}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k},\epsilon} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right] \hat{e}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}.$$

Através da expressão quantizada do potencial vetor eletromagnético foi possível a obtenção do hamiltoniano de interação. Então o potencial vetor é denotado em termos dos operadores de criação ($a_{\vec{k},\epsilon}^+$) e de aniquilação ($a_{\vec{k},\epsilon}$) de fótons. Os *termos de multipolos* para o potencial vetor são resultantes da expansão do termo $a^{\pm\vec{k}\cdot\vec{r}}$ em série de Taylor. Isso só é possível, porque em geral o comprimento do raio atômico ($\sim 1\text{\AA}$) é muito menor que o comprimento de onda envolvido. Considerando apenas o primeiro termo dessa expansão temos a aproximação de dipolo-dipolo. Todavia, o segundo termo da expressão pode tornar-se dominante, em algumas situações, porque o termo de dipolo elétrico é zero no cálculo do elemento de matriz, ou seja, a interação nessa situação é de dipolo-magnético. Mesmo que as interações de ordem superior sejam muito menores, sabemos que existem interações devido a todos os multipolos. Então, o erro referente a tomada apenas da primeira ordem como diferente de zero pode ser desprezado.

Consideremos a transição mostrada na figura 11, onde o estado inicial é $|2, n_k\rangle$ com o átomo no nível 2 e o modo (\vec{k}, ϵ) tem n_k *quanta*. O átomo estará no nível 1 no estado final, e o modo irá ganhar um *quantum* de radiação eletromagnética passando assim para o estado $(n_k + 1)$. A partir da teoria de perturbação dependente do tempo, obtemos a taxa de transição do sistema partindo do estado inicial $|2, n_k\rangle$ para o estado final $|1, n_k + 1\rangle$. A partir do hamiltoniano de interação descrito na equação anterior na aproximação de dipolo elétrico, temos:

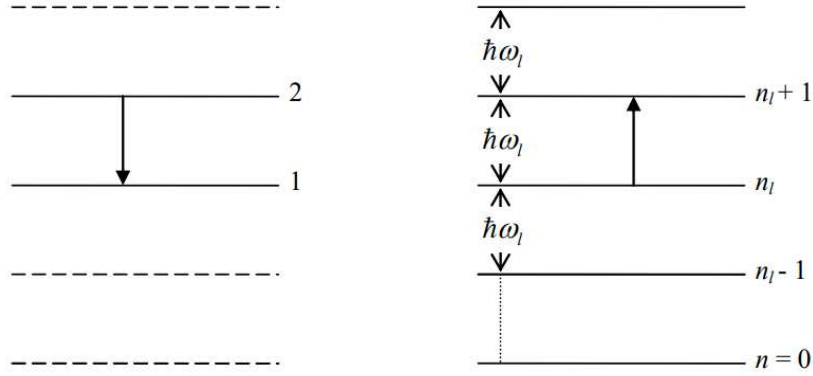


Figura 11 Níveis atômicos (esquerda) e dos modos de radiação (direita) envolvidos no processo de emissão³.

$$\begin{aligned}
 W &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 1, n_k + 1 | H' | 2, n_k \rangle|^2 \delta(E_{inicial} - E_{final}) = \\
 &= \frac{2\pi e^2}{\hbar} \left(\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2V \epsilon_m} \right) \left| \langle 1, n_k + 1 | (a_{\vec{k}, \epsilon}^+ - a_{\vec{k}, \epsilon}) \hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r} | 2, n_k \rangle \right|^2 \delta(E_2 - E_1 \\
 &\quad - \hbar \omega_{\vec{k}})
 \end{aligned}$$

Fazendo $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k}, \epsilon}^+ | n_k \rangle = \sqrt{n_k + 1}$ e $\langle n_k + 1 | a_{\vec{k}, \epsilon} | n_k \rangle = 0$ a equação acima se torna:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\langle 1 | \hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r} | 2 \rangle|^2 (n_k + 1) \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}})$$

Essa última equação é a representação da taxa de transição total para o modo (\vec{k}, ϵ) , mas com essa taxa dividida em dois termos: a taxa induzida que é descrita pela parte proporcional a n_k e a taxa espontânea que é descrita pelo termo independente n_k . Em outras palavras, para que ocorra a transição induzida é necessário que haja interação com um *quanta* de radiação n_k que já exista, enquanto a transição espontânea ocorre mesmo que não haja presença de outros *quantas* de radiação.

$$W_{induzida/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}}) n_k$$

$$W_{espontânea/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}})$$

$$W_{modo} = W_{espontânea/modo} + W_{induzida/modo}$$

onde $\vec{r}_{12} \equiv \langle 1 | \vec{r} | 2 \rangle$. A razão entre a taxa induzida e a taxa espontânea de um único modo é uma informação importante porque isso nos dá o número de *quanta* de radiação

eletromagnética n_k desse modo. Repetindo os cálculos para o caso onde o estado inicial agora é descrito como $|1, n_k + 1\rangle$ e o estado final está descrito por $|2, n_k\rangle$, ou seja, o campo eleva seu estado de energia perdendo um *quantum*. A taxa de transição agora será:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} \left| \langle 2, n_k | (a_{\vec{k}, \epsilon}^+ - a_{\vec{k}, \epsilon}) \hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r} | 1, n_k + 1 \rangle \right|^2 \delta(E_1 + \hbar \omega_{\vec{k}} - E_2)$$

Fazendo $\langle n_k | a_{\vec{k}, \epsilon} | n_k - 1 \rangle = \sqrt{n_k}$ e $\langle n_k | a_{\vec{k}, \epsilon}^+ | n_k + 1 \rangle = 0$ a equação acima se torna:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\langle 2 | \hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r} | 1 \rangle|^2 n_k \delta(E_1 + \hbar \omega_{\vec{k}} - E_2)$$

Esta última equação representa a taxa induzida onde $W_{espontânea} = 0$. Em outras palavras, é impossível que um sistema faça uma transição para um estado de maior nível de energia de forma espontânea. A taxa de transição induzida que ocorre entre dois pares de auto-estados é a mesma tanto para subir o nível de energia, no processo de absorção, quanto para diminuir o nível de energia, no processo de emissão. A expressão para $W_{espontânea/modo}$ nos dá a taxa de transição espontânea para simplesmente um modo de radiação. Somando todos os modos de radiação encontramos a taxa de transição espontânea total:

$$W_{espontânea} = \sum_{\vec{k}, \epsilon} \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \epsilon_m} |\hat{e}_{\vec{k}, \epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_{\vec{k}})$$

Quando há alta densidade de modos, devemos utilizar uma integral ao invés de um somatório:

$$\sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) = \iiint F(\vec{k}) \rho(\vec{k}) d\vec{k}$$

onde $\rho(\vec{k})$ é a densidade de modos. O número de modos eletromagnéticos dentro de um determinado volume $d\vec{k}$ com vetores \vec{k} é dado por:

$$\rho(\vec{k}) d\vec{k} = \frac{V}{8\pi^3} d\vec{k} = \frac{VK^2 dk \sin\theta d\theta d\phi}{8\pi^3}$$

Logo, a taxa de transição espontânea é:

$$\begin{aligned}
W_{\text{espontânea}} &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_m} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \omega_{\vec{k}} |\hat{\epsilon}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(\hbar\omega_0 - \hbar\omega_{\vec{k}}) k^2 dk \sin\theta d\theta d\phi \\
&= \frac{e^2 n^3}{8\pi^2 c^3 \hbar \epsilon_m} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\hat{\epsilon}_{\vec{k},\epsilon} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(\hbar\omega_0 \\
&\quad - \hbar\omega_{\vec{k}}) (\hbar\omega_{\vec{k}})^3 d(\hbar\omega_{\vec{k}}) \sin\theta d\theta d\phi
\end{aligned}$$

na qual utilizou-se $\hbar\omega_0 \equiv E_2 - E_1$ e $\omega_{\vec{k}} = kc/n$. Então a integração em $\hbar\omega_{\vec{k}}$ resulta em:

$$\begin{aligned}
W_{\text{espontânea}} &= \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 c^3 \hbar \epsilon_m} \sum_{\epsilon=1,2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\vec{r}_{12}|^2 (\cos\theta^\lambda)^2 \sin\theta d\theta d\phi \\
\cos\theta^\lambda &= \frac{|\hat{\epsilon}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r}_{12}|}{|\vec{r}_{12}|}
\end{aligned}$$

Somaremos agora sobre dois estados de polarização independente de \vec{k} e integraremos sobre todas as direções de propagação. Observando a figura 12 podemos concluir que:

$$\cos\theta^1 = \sin\theta \cos\phi, \quad \cos\theta^2 = \sin\theta \sin\phi$$

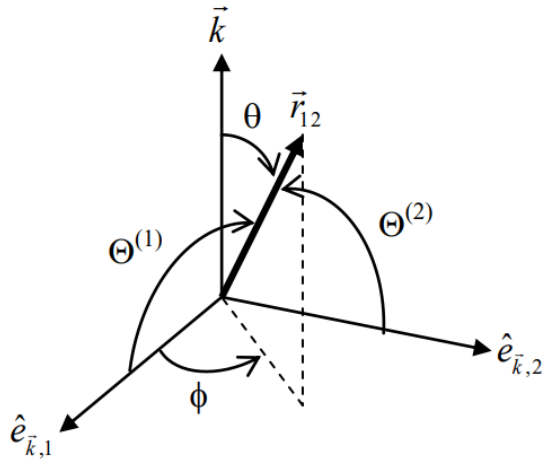


Figura 12 Sistema de coordenadas usado para o cálculo da integral na equação para $W_{\text{espontânea}}$

3.

Substituindo os valores de $\cos\theta^1$ e $\cos\theta^2$ na última equação para $W_{\text{espontânea}}$, temos a taxa de transição espontânea que é dada por:

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [(\text{sen}\theta \cos\phi)^2 + (\text{sen}\theta \text{sen}\phi)^2] \text{sen}\theta \, d\theta \, d\phi$$

Resolvendo essa integral chegamos finalmente ao valor da taxa de transição para a emissão espontânea:

$$W_{\text{espontânea}} = \frac{e^2 \omega_0^3 n^3}{8\pi^2 \epsilon_m c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2$$

onde:

$$|\vec{r}_{12}|^2 = |x_{12}|^2 + |y_{12}|^2 + |z_{12}|^2$$

Na literatura é mais comum a utilização do símbolo $A_{i,f}$ como *coeficiente de Einstein* de emissão espontânea ($W_{\text{espontânea}}$), uma vez que os resultados apresentados até aqui foram também obtidos por Einstein através dos argumentos clássicos em 1917, e consequentemente $B_{i,f}$ como coeficiente de emissão induzida (W_{induzida}) para uma transição que parte de um estado excitado i para um estado menos excitado de menor energia f . Para a absorção são utilizados os mesmos símbolos, mas com os significados de i e de f invertidos. Relacionando o coeficiente $A_{i,f}$ com a *força de oscilador* nas unidades cgs:

$$A_{i,f} = \frac{8\pi^2 e^2 n^2 E^2}{m_e c} P(i, f)$$

onde $P(i, f)$ é a força de oscilador que pode ser a força experimental ou a *força de oscilador teórica* $P_{\text{cal}}(i, f)$ do estado i para o estado f , em um sistema em que o estado inicial possui g_i estados degenerados, e é definida por:

$$P_{\text{cal}}(i, f) = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3 h e^2} \frac{1}{g_i} S(i, f)$$

A divisão por três se refere à orientação aleatória dos elementos observadores, ou seja, os elementos emissores. Define-se, por Condon e Shortley, a força de linha $S(i, f)$ entre os níveis i e f , que é dada da seguinte forma:

$$S(i, f) = \sum_{\alpha, \beta} |\langle \alpha | \hat{V} | \beta \rangle|^2$$

onde \hat{V} é o operador que interage na transição entre os estados inicial e final, α e β são as componentes desses respectivos estados i e f . A utilização da força de linha é para a simplificação da notação, em comparação com a força de oscilador.

O cálculo de $|\vec{r}_{12}|^2$, ou $S(i, f)$ de forma mais geral, pode se tornar muito difícil para sistemas complexos que são constituídos por vários átomos ou elétrons, por conta da descrição das funções de onda nos estados inicial e final. Os elementos do tipo terras-raras apresentam discordâncias entre o cálculo de $S(i, f)$ e os dados experimentais. Desse modo, B. R. Judd e G. S. Ofelt desenvolveram a teoria de Judd-Ofelt que descreve as transições desses elementos ³.

2.2.2 Teoria de Judd-Ofelt

Desenvolvida por Brian R. Judd e Georg S. Ofelt em 1962, a teoria de Judd-Ofelt considera contribuições dos termos de paridade ímpar da expansão do potencial cristalino nas funções de onda de configuração $4f^N$. Termos esses que misturam as funções de onda das configurações $4f^N$ e $4f^N 5d$. Focaremos apenas nossa atenção nas passagens mais importantes dessa teoria e utilizaremos seus resultados.

Cada estado possui sua função de onda que podem ter paridade ímpar (-1) ou par (+1), e o termo da expansão de multipolo envolvida na transição determina, por convenção, a paridade do fóton: dipolo elétrico tem paridade ímpar (-1); dipolo magnético tem paridade par (+1); e quadruplo elétrico possui paridade par (+1). A forma empírica da lei da conservação da paridade foi descoberta em 1924 por Otto Laporte, denominada como Lei de Laporte, que diz que:

Estados com paridade par podem ser conectados por dipolo elétrico apenas com estados de paridade ímpar, e os estados com paridade ímpar apenas conectam-se com estados de paridade par.

Em outras palavras, a paridade do estado final vezes a paridade do operador envolvido na transição deve nos dar a paridade do estado inicial.

Como as transições nos elementos terras-raras somente ocorrem em estados com configuração $4f^N$, as funções de onda dos estados possuem a mesma paridade nesse caso, então, em teoria não é possível que ocorram transições via dipolo elétrico.

Trabalhos de Van Vleck (1937) e Broer (1945), verificaram que as transições são predominantemente via dipolo elétrico nos elementos terras-raras, com transições de dipolo magnético muito menores e a do quadruplo elétrico quase inexistente. O problema então residia no cálculo de $S(i, f)$ e na explicação dos resultados de $P_{exp}(i, j)$, levando em consideração as transições por dipolo elétrico que têm o seguinte operador:

$$\hat{P} = -e \sum_i \vec{r}_i$$

Judd-Ofelt considera o potencial cristalino (V_C) na teoria de perturbação de primeira ordem para mesclar os estados da configuração $4f^N$ inicial ($|\phi_a\rangle$) e final ($|\phi_b\rangle$), com energias E_a e E_b , respectivamente, e com um estado excitado ($|\beta\rangle$) da configuração $4f^{N-1}5d$ com energia E_β . Esses estados com paridades mistas resultantes são dados por:

$$|\Psi_a\rangle = |\phi_a\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_a | V | \beta \rangle}{E_a - E_{\beta}} |\beta\rangle$$

$$|\Psi_b\rangle = |\phi_b\rangle + \sum_{\beta} \frac{\langle \phi_b | V | \beta \rangle}{E_b - E_{\beta}} |\beta\rangle$$

Aplicando $|\phi_a\rangle$ e $|\phi_b\rangle$ na expressão da força de linha $S(i, f)$, e considerando a transição por dipolo elétrico com o operador descrito por \hat{P} , encontramos:

$$\langle \Psi_a | \hat{P} | \Psi_b \rangle = \sum_{\beta} \left[\frac{\langle \phi_a | V | \beta \rangle \langle \beta | \hat{P} | \phi_b \rangle}{E_a - E_{\beta}} + \frac{\langle \phi_b | V | \beta \rangle \langle \beta | \hat{P} | \phi_a \rangle}{E_b - E_{\beta}} \right]$$

onde os termos estados finais e estados iniciais são pertencentes à mesma configuração ($4f^N$ ou $4f^{N-1}5d$), consequentemente possuem também mesma paridade, que são iguais a zero quando aplicados ao momento de dipolo elétrico.

Aproximações e presunções são feitas sobre a equação para $\langle \Psi_a | \hat{P} | \Psi_b \rangle$ pela teoria de Judd-Ofelt, são elas:

- Em J (número quântico do momento angular total) os estados $|\beta\rangle$ são completamente degenerados. Considera-se uma energia média para a configuração excitada;

- As energias, no denominador da equação, são iguais, ou seja $E_\alpha - E_\beta = E_b - E_\beta$. Acredita-se que todos os níveis *Stark* são ocupados de forma igual.
- Essa soma é feita sobre todas as orientações do dipolo. Acredita-se que a situação é opticamente isotrópica.

A partir dessas considerações, podemos retirar o somatório, pela relação de clausura $\sum_\beta |\beta\rangle\langle\beta| = 1$, e podem ser combinadas em um único tensor efetivo a parte angular do operador de dipolo magnético e do campo cristalino. Então, obtém-se assim as expressões que são utilizadas na teoria de Judd-Ofelt para as transições via dipolo elétrico com elementos terras-raras. Para a transição, a força de oscilador teoria é:

$$P_{cal}^{de}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J + 1)} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} S^{de}(J, J')$$

onde o termo $(2J + 1)$ é a degenerescência do estado inicial, o termo $(n^2 + 2)^2/9n$ é o fator de correção de *Lorentz*, onde n é o índice de refração do meio, e a força de linha $S^{de}(J, J')$ é dada por:

$$\begin{aligned} S^{de}(J, J') &= e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle (S, L)J | U^{(\lambda)} | (S', L')J' \rangle|^2 \\ &= e^2 \left(\Omega_2 |U^{(2)}|^2 + \Omega_4 |U^{(4)}|^2 + \Omega_6 |U^{(6)}|^2 \right) \end{aligned}$$

Essa equação depende dos três parâmetros de Judd-Ofelt $\Omega_\lambda (\lambda = 2, 4, 6)$, sendo que os elementos de matriz, que são $|U^{(\lambda)}|^2 = |\langle (S, L)J | U^{(\lambda)} | (S', L')J' \rangle|^2$, não dependem do material hospedeiro e são tabelados, e que além disso possuem as seguintes regras de seleção: $\Delta S = 0, \Delta L \leq 6, \Delta J \leq 6 (\Delta J = 2, 4, 6 \text{ se } J \text{ ou } J' = 0)$.

É possível o cálculo da probabilidade de transição por dipolo elétrico a partir dos parâmetros de Judd-Ofelt. Usando as equações para P_{cal}^{de} e $S^{de}(J, J')$ na equação para A_{if} , temos:

$$A_{J', J}^{de} = \frac{64\pi^4 e^2 E^3}{3h(2J' + 1)} \frac{n(n^2 + 2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle (S, L)J | U^{(\lambda)} | (S', L')J' \rangle|^2$$

Quando inseridos em um cristal, com estrutura cristalina conhecida, os íons terras-raras podem ter seus parâmetros de Judd-Ofelt calculados pelo método “*ab-initio*”. Mas como nosso foco é em íons terras-raras inseridos em vidro, isso não é possível, já que os vidros não possuem estrutura bem definida com periodicidade a longo alcance

como os cristais. Porém, a blindagem que as camadas mais externas fazem sobre a camada $4f^N$, onde ocorrem as transições, é uma característica importante dos terras-raras, pois as propriedades espectroscópicas deles não apresentam forte dependência com a matriz hospedeira. Podem ser utilizados valores dos elementos de matriz empregados na equação para $S^{de}(J, J')$, que já foram calculados para cristais de LaF_3 ⁴.

Considerando o acoplamento de *Russell-Saunders*, podemos calcular taxa de transição relacionada a interações em transições por dipolo magnético, uma vez que estas são possíveis. A expressão para o operador de dipolo magnético é:

$$\hat{M} = -\frac{e}{2m_e c} \sum_i (\hat{L}_i + 2\hat{S}_i)$$

Aplicando \hat{M} em $S(i, f)$ e depois em $P_{cal}(i, f)$ obtemos a expressão para a força de oscilador nessas transições, que será:

$$P_{cal}^{dm}[(S, L)J; (S', L')J'] = \frac{8\pi^2 m_e c E}{3h(2J + 1)} n S^{dm}(J, J')$$

onde $(2J + 1)$ decorre da degenerescência do estado inicial, n é o índice de refração do meio, e a força de linha para transição por dipolo magnético é escrita na forma:

$$S^{dm}(J, J') = \left(\frac{eh}{4\pi m_e c}\right)^2 |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2$$

Para as transições devido a dipolo-magnético, existem as seguintes regras:

$$\Delta S = 0,$$

$$\Delta L = 0,$$

$$\Delta J = 0, \pm 1.$$

Os elementos de matriz podem ser calculados por:

$$\begin{aligned} J' = J &\rightarrow |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 \\ &= \frac{2J + 1}{4J(J + 1)} [3J(J + 1) + S(S + 1) - L(L + 1)]^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} J' = J + 1 &\rightarrow |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 \\ &= \frac{[(S + L + 1)^2 - (J + 1)^2][(J + 1)^2 - (L - S)^2]}{4(J + 1)} \end{aligned}$$

$$J' = J - 1 \rightarrow |\langle (S, L)J | \hat{L} + 2\hat{S} | (S', L')J' \rangle|^2 = \frac{[(S + L + 1)^2 - J^2][J^2 - (L - S)^2]}{4J}$$

Obtemos a taxa de transição por dipolo magnético inserindo os resultados para P_{cal}^{dm} e S^{dm} na equação para $A_{i,f}$, obtendo assim:

$$A_{J',J}^{dm} = \frac{64\pi^4 E^3}{3h(2J' + 1)} n^3 S^{dm}(J', J).$$

As transições por dipolo magnético com a matriz hospedeira nos elementos terras-raras apresentam dependência menor que a de dipolo elétrico. Por esse motivo, existe a possibilidade de utilização de uma forma alternativa de obter o valor da força de oscilador entre os estados fundamental e excitado de interesse, por meio da expressão:

$$P_{cal}^{dm}[\text{fundamental}; (S', L')J'] = nP',$$

onde n é o índice de refração do meio hospedeiro e P' é um valor tabelado para estados excitados nos quais a transição por dipolo magnético ocorre nos íons terras-raras. Existe a possibilidade de obtenção da força de linha $S^{dm}(J, J')$ para a transição através do conhecimento da força de oscilação teórica, sendo assim, é possível obter então, a taxa de transição ⁴, onde

$$S^{dm}(J, J') = S^{dm}(J', J).$$

2.2.3 Parâmetros de Judd-Ofelt

Obtém-se os parâmetros de Judd-Ofelt a partir de espectros de absorção e pela equação para a força de oscilação experimental $P_{exp}(i, j)$ e esses parâmetros são característicos das matrizes onde os íons terras-raras são inseridos. As forças de oscilador experimental e teórica devem ser iguais, sendo que a força de oscilador experimental é a soma das contribuições correspondentes as transições de dipolo elétrico e dipolo magnético, ou seja,

$$P_{cal}^{de} + P_{cal}^{dm} = P_{exp}.$$

Definimos então a *força de linha média* devido a um dipolo elétrico, com base na equação anterior, nas forças de oscilador teórica dadas por $P_{cal}^{dm}[(S, L)J; (S', L')J']$ e na força de oscilador experimental $P_{exp}(i, j)$, obtendo assim

$$S_{med}^{de}(J, J') = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2} \left[\frac{3hc(2J + 1)}{8\pi^3 e^2 NE} \int \alpha_{J, J'}(E) dE - nS^{dm}(J, J') \right]$$

Igualando essa equação para a força de linha média com a equação para a força de linha por dipolo elétrico $S^{de}(J, J')$, que depende dos três parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$), temos um resultado em que o sistema possui os próprios parâmetros de Judd-Ofelt como incógnitas e define-se, pelo número de transições que foram observadas no espectro de absorvância, os números de equações (q), mas também pelo cálculo de $S_{med}^{de}(J, J')$.

Para que esse sistema tenha solução, q deve ser igual ou maior a três. Quando $q > 3$, o método dos mínimos quadrados é usado para a obtenção de Ω_λ

$$\frac{d}{d\Omega_\lambda} \sum_{i=1}^q \left(S_{med}^{de}(J, J'_i) \right)^2 = 0.$$

Obtendo-se assim um sistema com três incógnitas e três equações.

A utilização de matrizes é uma forma alternativa para o cálculo de Ω_λ , definindo a igualdade em forma de matrizes entre a força de linha teórica e a força de linha medida:

$$S_{de}^{med} = U \cdot \Omega,$$

onde S_{med}^{de} é a matriz com valores obtidos em $S_{med}^{de}(J, J')$, que possui q linhas e uma coluna, U é a matriz dos elementos de matriz $|U^{(\lambda)}|^2$, que são valores tabelados, com q linhas e três colunas (pois $\lambda = 2, 4, 6$) e Ω é a matriz dos parâmetros de Judd-Ofelt ($\Omega_2, \Omega_4, \Omega_6$) com três linhas e uma coluna. Obtém-se então os valores de Ω_λ com:

$$\Omega = (U^T \cdot U)^{-1} \cdot U^T \cdot S_{med}^{de},$$

onde U^T representa a matriz transposta de U .

Através do cálculo do erro quadrático médio, podemos checar a qualidade dos ajustes empregados na obtenção dos valores para Ω_λ :

$$\delta(rms) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^q \left[(S_{med}^{de})_i - (S^{de})_i \right]^2}{q - 3}}.$$

Com os resultados obtidos até agora da Teoria de Judd-Ofelt, conseguimos explicar as transições em íons terras-raras no estado de oxidação 3+. Existe ainda muita controversa na interpretação da forma isolada dos parâmetros de Judd-Ofelt. A interpretação de forma isolada de cada parâmetros relaciona o parâmetro Ω_2 com efeitos de curto alcance, simetria em torno do íon e devido a ligações covalentes na matriz, e os parâmetros Ω_4 e Ω_6 estão relacionados aos efeitos de longo alcance e com a rigidez do meio. Sendo assim, quanto maior for o valor de Ω_2 , maior será a covalência da ligação na matriz e menor será a simetrias em torno do íon. Então, a razão entre Ω_4 e Ω_6 que é definida como *qualidade espectroscópica* é dada por:

$$X = \frac{\Omega_4}{\Omega_6}.$$

Esta razão está relacionada com a capacidade que o sistema possui de apresentar emissão estimulada, capacidade essa que é extremamente importante para sistemas que utilizam *laser*, ou seja, quanto maior for a *capacidade espectroscópica* mais propício a *lasers* o sistema será. Para o caso do nosso trabalho, um sistema *laser Nd³⁺:YAG* possui $X = 2$, ².

Na literatura, uma interpretação aceita que faz a utilização dos parâmetros de Judd-Ofelt de forma conjunta são os cálculos de tempo de vida radioativo, da eficiência quântica e da razão de ramificação.

2.2.4 Tempo de vida, Eficiência quântica e Razão de ramificação

Quando um sistema se encontra no estado excitado J' e com um número de átomos $N_{J'}$, tem-se uma desocupação gradativa desse nível, e para que isso ocorra é necessário um certo tempo para que todos os átomos decaiam para um menor nível de energia J . A relação entre a taxa de desocupação e a probabilidade de transição eletrônica entre os níveis J' e J é:

$$\frac{dN_{J'}}{dt} = -A_{JJ'}N_{J'} ,$$

de onde podemos ver que:

$$N_{J'}(t) = N_{J'}(0) \exp(-A_{JJ'}t)$$

onde $N_{J'}(0)$ se refere ao número de átomos iniciais ($t=0$) no estado excitado J' . Observa-se dessa última equação que a taxa de transição espontânea deve estar associada a uma constante de tempo característico que é definida como o tempo mínimo necessário no qual o número de átomos no estado de maior excitação se reduza por um fator de $1/e$. Denomina-se então essa constante como tempo de vida radioativo, que é dado por:

$$\tau_{J'}^{cal} = \frac{1}{\sum_J A_{JJ'}} .$$

Geralmente as transições eletrônicas de um nível de maior energia para um de menor ocorre sem a emissão de fótons, ou seja, de forma radiativa ou por meios de relaxação não radioativos. Essa última expressão apresentada leva em consideração todas as transições que podem ocorrer por emissão de radiação, então, esta constante de tempo característico que se denomina tempo de vida calculado $\tau_{J'}^{cal}$. Porém, é possível a medição experimental do tempo de vida, mas essa leva em consideração todas as formas que são possíveis para tal desocupação do nível de energia. Logo, a diferença entre o tempo de vida experimental $\tau_{J'}^{exp}$ e o calculado $\tau_{J'}^{cal}$ é dada pela relação:

$$\frac{1}{\tau_{J'}^{exp}} = \frac{1}{\tau_{J'}^{cal}} + W_{JJ'}^{NR}$$

na qual, $W_{JJ'}^{NR}$ corresponde a taxa de transição não radiativa total.

Define-se como eficiência quântica (η) do sistema como a razão entre o tempo de vida experimental e o tempo de vida calculado que nos fornece a fração de energia emitida pelo sistema de forma radiativa. A eficiência quântica é dada por:

$$\eta = \frac{\tau_{J'}^{exp}}{\tau_{J'}^{cal}} .$$

Em aplicações para dispositivos fotônicos, principalmente para lasers de alta potência, deseja-se que o sistema apresente altos valores tanto de tempo de vida quanto de eficiência quântica, pois quanto maior é a eficiência quântica menor será a perda de energia do sistema após os processos não radioativos, e quanto maior for o tempo de

vida maior será também a densidade populacional eletrônica no estado de maior energia, ou seja, maior acúmulo energético que pode ser emitido de forma radioativa ³³.

Pode-se também calcular a razão de ramificação para cada uma dessas transições de decaimento através do que foi encontrado para as taxas de transição, que é dada por:

$$\beta_{JJ'} = \frac{A_{JJ'}}{\sum_J A_{JJ'}}$$

Essa equação nos fornece a fração do fluxo de fótons para cada nível de menor energia durante a transição radioativa, ou seja, ela nos fornece a proporção da intensidade para cada transição que possui mesmo nível excitado ⁴.

2.3 Processos não radioativos

Transições radioativas, onde ocorrem emissões de um estado de maior energia para um de menor energia, não são as únicas formas que um sistema possui para um sistema excitado voltar ao seu estado fundamental. Existem também as transições do tipo não radioativa que é qualquer transição de um sistema cuja energia não se converte em radiação eletromagnética, logo, não há emissão de fótons. Esses tipos de processos competem com os processos radioativos.

Existe a necessidade por busca de materiais novos com baixas probabilidades de processos não radioativos que desencadeiam perdas, mas existem os processos não radioativos que favorecem um aumento na luminescência da transição em que se tem interesse. Exemplos disso são as transições radioativas que aumentam a população de níveis com energias mais baixas, que podem efetuar transições radioativas; como também podem realizar transferências de energia entre os íons para obtenção de uma maior emissão do íon aceitador. As operações realizadas por *lasers* assim como suas características estão relacionadas de forma intrínseca à uma junção adequada entre processos radioativos e não radioativos.

Obter as taxas de transição radioativas ($W_{J'}^{NR}$) através de cálculos por mecânica quântica é geralmente um trabalho muito difícil, por conta desse problema envolver

sistemas complexos de muitas partículas com aspectos termodinâmicos envolvidos. A equação para $\tau_{j'}^{exp}$ é uma forma de obtenção da taxa de transição radioativa ².

2.3.1 Processos multifônons

No presente trabalho, o foco de estudo é a inserção de íons, terras-raras, em um sólido, no caso matrizes vítreas. Esses íons então fazem parte da estrutura desse sólido, mesmo sem causar interferências nas suas características, e vibram junto com o resto da estrutura. Consideram-se as vibrações dos sólidos como osciladores harmônicos, onde cada modo normal de vibração apresenta um oscilar independente dos demais.

Existindo um oscilador, cuja frequência é ω , que está no n -ésimo estado excitado, podemos dizer que existem \bar{n} fônons (referente a vibração quantizada da estrutura cristalina) e que sua energia é de $\hbar\omega$ no sólido. A temperatura ambiente, em um intervalo de ω até $\omega + d\omega$, o número de fônons para a vibração térmica é:

$$\bar{n}(\omega)\rho(\omega)d\omega,$$

onde $\bar{n}(\omega)$ é descrito pela estatística de Bose-Einstein da seguinte forma:

$$\bar{n}(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T_A} - 1},$$

e a densidade de ocupação é dada por:

$$\rho(\omega) \propto \frac{\omega^2}{c_s^3},$$

onde c_s é a velocidade do som no sólido em questão (que é aproximadamente $5 \times 10^5 \text{ cm/s}$). Comparando o número de fótons com o número de fônons percebe-se que o número de fônons é mais alto, por conta da utilização da velocidade da luz (que é aproximadamente $3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$) para o cálculo da densidade de ocupação.

A teoria dos processos multifônons é, na sua forma geral, complexa envolvendo inúmeras aproximações. Mostraremos ideias e resultados baseados nisso, fazendo uso de aproximações mais simples. Consideremos uma transição não radioativa de um estado eletrônico excitado $|2\rangle$ com energia E_2 para um estado $|1\rangle$ com energia E_1 , onde $E_2 > E_1$. Essa transição está esquematizada na figura 13.

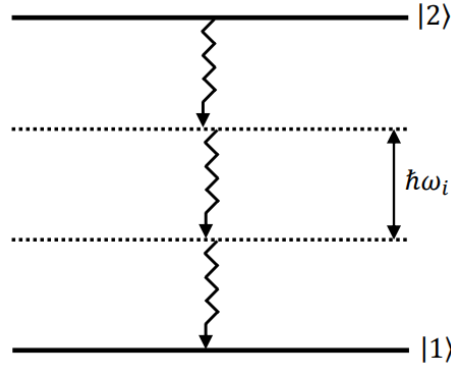


Figura 13 Transições de estado de maior energia $|2\rangle$ para o de menor energia $|1\rangle$ por multifônons ².

A diferença entre as energias é repartida entre dois ou mais fônons dessa rede, com frequência ω_i . Poderíamos considerar que a repartição de energia poderia ser feita por fônons com distinção nas frequências, mas para tornar o problema mais simples e prático, serão levados em consideração somente os fônons com frequências iguais. Podemos escrever a diferença de energia da seguinte forma:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \sum_i \hbar\omega_i .$$

Como para os elementos terras-raras o acoplamento elétron-fônon é fraco, então, a taxa de transição devido a processos multifônons nos dá como resultado a lei empírica conhecida como *lei do gap de energia*, que é dada da seguinte forma:

$$W_{j'}^{mf} = W_0 [\bar{n}(T_A) + 1]^g e^{-\alpha_{ef}\Delta E} .$$

onde W_0 e α_{ef} ($\alpha_{ef} > 0$) só dependem da matriz hospedeira, $\bar{n}(T_A)$ é o número de ocupação dado pela estatística Bose-Einstein na forma de $\bar{n}(\omega)$, ΔE é o *gap* de energia dos níveis e g é o número de fônons que estão envolvidos no processo ($g = \Delta E / \hbar\omega_i$).

O processo multifônons independe da concentração iônica, pelo fato de se tratar da interação, de forma isolada, de cada íon com fônons da rede. Mas esse processo depende fortemente da energia máxima de fônon da matriz hospedeira e do *gap* de energia entre os níveis de energia posteriores do íon terra-rara. O número de fônons envolvidos varia de três a cinco para sistemas vítreos ².

2.3.2 Transferência de energia

O processo de transferência de energia entre íons também possui consequências significativas. É em sistemas de emissão e absorção realizadas por íons diferentes que ocorrem essas transferências de energia, que dependem da distância entre íons, conseqüentemente depende da concentração iônica. Conseguem-se distinguir os tipos de processos radioativos e não radioativos, ressonantes ou assistidos por fônons. Concentrações com distâncias iônicas na ordem de alguns nanômetros já apresentam interação, ou seja, transferência de energia.

Quando a transferência é não radioativa, a interação iônica ocorre pela interação de Coulomb na forma multipolar e por interações de troca, que são tratadas pela teoria de Dexter. Discutiremos apenas os aspectos principais dessas interações. Algumas formas de transferência de energia são apresentadas a seguir.

Transferência radiativa ressoante: um elemento (A) passa de um estado de maior energia para um de menor energia e emite um fóton no processo; esse fóton percorre uma certa distância até então ser absorvido pelo elemento (B) que agora passa para um nível de maior energia. A e B não precisam ser do mesmo tipo. Esse processo está esquematizado na figura 14.

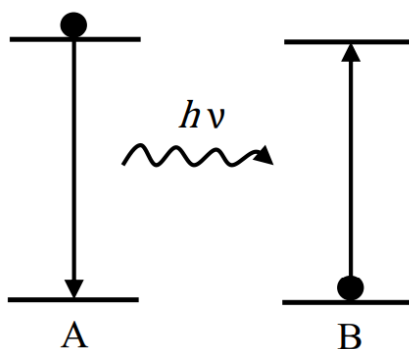


Figura 14 Transferência de energia radiativa ressonante ².

Em processos de transferência de energia radioativa a concentração de B afeta a forma de linha da emissão de A, pois quanto maior for a concentração do elemento B maior será a intensidade da absorção sobre a linha de emissão de A. Porém, o tempo de vida de A não depende da concentração do elemento B, nesse tipo de processo e a probabilidade de ocorrência de transferência de energia está diretamente relacionada

com a superposição entre a forma de linha de emissão do elemento A e a forma da linha de absorção do elemento B.

Transferência não radiativa ressonante: um íon A, que se encontra em um estado excitado, transfere energia para um íon B, que está no estado fundamental, antes da ocorrência de emissão pelo íon A. O íon A volta para seu estado fundamental e o íon B passa para um estado excitado e pode emitir em suas transições características. Esse processo está esquematizado na figura 15.

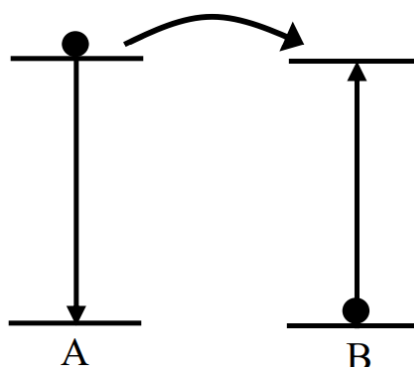


Figura 15 Transferência de energia não radiativa ressonante ².

A transferência de energia entre os íons A e B é proporcionada pela interação de Coulomb que pode ser expandida em multipolos, apresentando termos devido à interações de dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo, etc; onde a probabilidade de ocorrência dessas interações é R_i^{-6} , R_i^{-8} , R_i^{-10} respectivamente, sendo que R_i é a distância entre os íons A e B. Interações do tipo dipolo-magnético podem ocorrer mas as intensidades apresentadas por elas são inferiores das interações de quadrupolo-quadrupolo elétrico. As interações de troca dependem experimentalmente da distância (R_i) entre os íons.

Relaxação cruzada: ocorrem mudanças na configuração geral do sistema, diferente do anterior em que inicialmente e após a transferência de energia existe um íon no estado fundamental e um no estado excitado. O sistema inicial é igual ao anterior, após a interação os dois íons se encontram em níveis intermediários de energia. Ainda assim

ocorre conservação da energia total do sistema da mesma forma que para o anterior. Esse processo está esquematizado na figura 16.

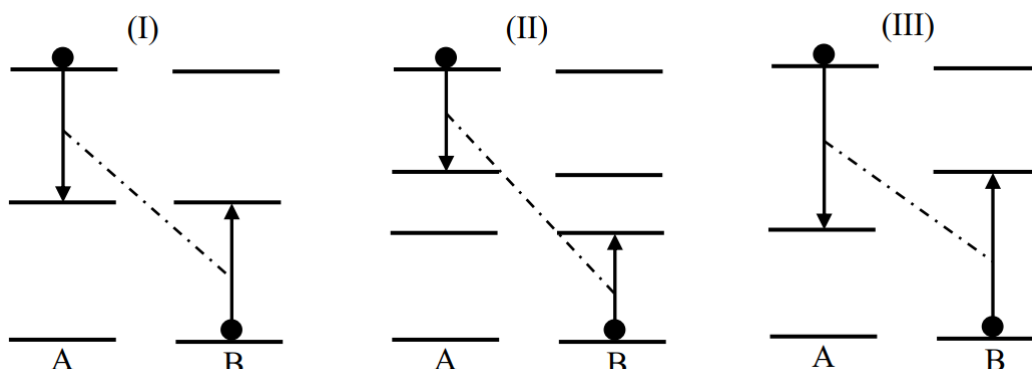


Figura 16 Tipos de processos de relaxação cruzada ².

Essa transferência por relaxação cruzada pode ocorrer entre níveis ressonantes em íons de diferentes tipos ou entre níveis intermediários e ressonantes em íons de tipos iguais.

Transferência de energia não radioativa assistida por fônon: quando ambos os íons se encontram em estados excitados com energias diferentes, esses níveis não são ressonantes e, portanto, não existe a probabilidade de transferência de energia ressonante. Porém, se houver a criação ou aniquilação de um fônon esse processo de transferência de energia pode ocorrer. A energia de fônon criado ou aniquilado é determinada pela temperatura de Debye da matriz, de modo a manter a energia total do sistema constante. Esse processo está esquematizado na figura 17.

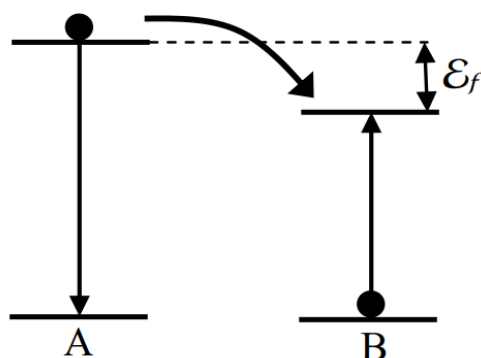


Figura 17 Transferência de energia assistida por fôton [1].

Quando a diferença de energia é pequena ($\cong 100\text{cm}^{-1}$), essa transferência ocorre sendo assistida por um ou dois fônons. Mas quando a diferença de energia é maior que

isso, como para os íons terras-raras que apresentam diferenças de energia superiores a 1000cm^{-1} para a maioria dos estados, a temperatura de Debey, que é normalmente encontrada nas matrizes, não é suficiente para suprir essa diferença de energia; então, processos multifônons devem ser considerados nesse caso ².

2.4 Fotoluminescência

O foco principal deste trabalho é no experimental e no aplicado, então serão feitas aqui apenas descrições teóricas superficiais sobre os conceitos de fotoluminescência e serão apresentados somente os resultados mais relevantes.

2.4.1 Emissão induzida e espontânea

Quando um átomo, que inicialmente está em um estado excitado, faz uma transição para um nível de energia inferior emitindo nesse processo um fóton, ocorreu então uma emissão espontânea. Consideremos inicialmente um átomo no nível 2 que passa para o nível 1 emitindo assim um fóton. Isso ocorre devido a interação com o modo de radiação de meio óptico, denominado I . O modo então faz uma transição do estado $|n_k\rangle$ para o $|n_k + 1\rangle$. Para o gauge Coulombiano, o Hamiltoniano total para o elétron que interage com o campo eletromagnético é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{e}{m}(\vec{A} \cdot \vec{p}) + V(\vec{r})$$

onde $\vec{A}(\vec{r}, t)$ representa o potencial vetor, \vec{p} é o operador momento, e é a carga do elétron e m é a sua massa. Se no modo I uma onda plana se propaga ao longo do vetor de onda \vec{k} com polarização λ , então o Hamiltoniano de interação será dado por:

$$H' = ie \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{k}}}{2V\varepsilon}} [a_{\vec{k},\lambda}^+ e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} - a_{\vec{k},\lambda} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}] \hat{e}_{\vec{k},\lambda} \cdot \vec{r} .$$

A taxa de transição entre estados inicial $|n_k\rangle$ e final $|n_k + 1\rangle$ é obtida a partir da teoria de perturbação dependente do tempo. Utilizando a equação anterior e fazendo a consideração da aproximação de dipolo-dipolo, temos então a taxa de transição total para o modo (\vec{k}, λ) :

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \varepsilon} |\langle 1 | \hat{e}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r} | 2 \rangle|^2 (n_k + 1) \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k).$$

Essa equação pode ainda ser dividida em dois termos: a taxa induzida e a taxa espontânea, dadas da seguinte forma:

$$W_{induzida/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \varepsilon} |\hat{e}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k) n_k$$

$$W_{espontânea/modo} = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \varepsilon} |\hat{e}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r}_{12}|^2 \delta(E_2 - E_1 - \hbar \omega_k)$$

$$W_{modo} = W_{induzida/modo} + W_{espontânea/modo}$$

onde $\vec{r}_{12} = \langle 1 | \vec{r} | 2 \rangle$.

Repetindo os cálculos para os estados final e inicial $|n_k + 1\rangle$ e final $|n_k\rangle$ obtém-se:

$$W = \frac{\pi e^2 \omega_{\vec{k}}}{V \varepsilon} |\langle 2 | \hat{e}_{\vec{k}, \lambda} \cdot \vec{r} | 1 \rangle|^2 n_k \delta(E_1 - E_2 - \hbar \omega_k),$$

que é a taxa de transição induzida; e nos mostra que $W_{espontânea} = 0$, ou seja, o sistema atômico não faz transição para um nível de maior energia de forma espontânea.

A equação para $W_{espontânea/modo}$ representa a taxa de transição para um único modo de radiação, então para obtermos a taxa de transição espontânea total, soma-se todos os modos de radiação, obtendo-se assim ²⁰:

$$W_{espontânea} = \frac{e^2 \omega_0^2 n^3}{3\pi \varepsilon c^3 \hbar} |\vec{r}_{12}|^2 ,$$

onde $|\vec{r}_{12}|^2 = |\vec{x}_{12}|^2 + |\vec{y}_{12}|^2 + |\vec{z}_{12}|^2$.

Capítulo 3

Procedimento experimental

3.1 Preparo das amostras

O processo de fabricação dos vidros pela técnica de têmpera por fusão se resume em três partes: a fusão, a modelagem e o resfriamento (ou têmpera). A primeira parte é simplesmente o aquecimento das matérias primas a temperaturas altas para misturá-los e possibilitar a modelagem, que é simplesmente a manipulação do material para dar forma a amostra. O resfriamento é um processo meticuloso que dá às amostras suas propriedades mecânicas, de resistência a impactos e formação e propagação de trincas de acordo com a velocidade e a temperatura dessa etapa.

O vidro BBZP que tem a composição $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 10P_2O_5$ em porcentagem (%) de mol e foram sintetizados pelo Prof. Dr. Seshadri Meruva na Universidade Federal de Juiz de Fora. Os constituintes (na sua forma em pó) foram misturados, homogeneizados e, posteriormente, fundidos dentro de um cadinho de porcelana no forno de resistência de barras 3000 da EDG equipamentos à temperatura 1100°C por 3 horas. Após a fusão dos componentes químicos, a solução fundida (ou *melt*) foi colocada em um forno a temperatura 400°C para recozimento durante 2h.

A dopagem foi feita na hora da mistura dos constituintes, reduzindo-se a porcentagem de P_2O_5 e adicionando por porcentagens de matéria prima dos dopantes, que são $AgNO_3$ e Nd_2O_3 , as porcentagens que ficaram em falta. Após todo esse processo as amostras passaram por um processo de polimento manual, utilizando lixas d'água, para deixar as suas superfícies lisas e planas e prontas para a realização de caracterizações ópticas e morfológicas.

As imagens a seguir são as fotos tiradas com um aparelho celular das amostras finais que foram utilizadas para realização deste trabalho.

Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,75P_2O_5 \cdot 0,25AgNO_3$



Figura 18 Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,75P_2O_5 \cdot 0,25AgNO_3$

Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,90P_2O_5 \cdot 0,10Nd_2O_3$

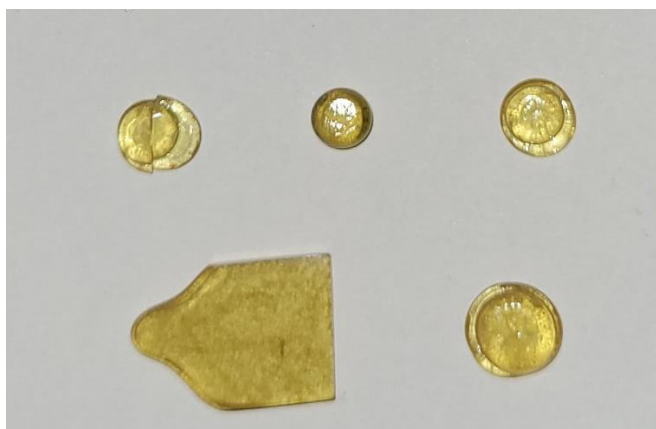


Figura 19 Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,90P_2O_5 \cdot 0,10Nd_2O_3$

Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,65P_2O_5 \cdot 0,25AgNO_3 \cdot 0,10Nd_2O_3$

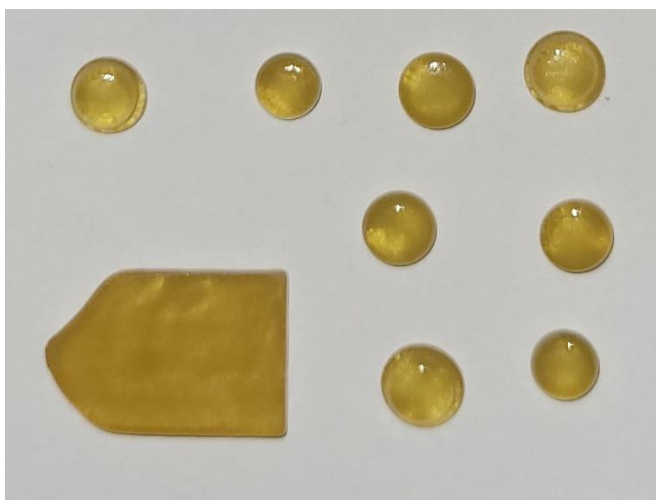


Figura 20 Amostras $30B_2O_3 \cdot 20Bi_2O_3 \cdot 40ZnO \cdot 9,65P_2O_5 \cdot 0,25AgNO_3 \cdot 0,10Nd_2O_3$

3.2 Técnica de densidade

Encontrar o valor da densidade de líquidos e materiais sólidos requer a utilização do princípio de Arquimedes. Esse princípio nos diz que, todo corpo que está submerso de forma parcial ou total em um líquido, está sujeito a uma força, que é denominada força de empuxo \vec{E} do líquido, na direção vertical e no sentido de baixo para cima, que possui intensidade igual a do líquido que foi deslocado pelo volume desse material. O módulo da força de empuxo, então pode ser escrito da seguinte forma:

$$E = m_l g,$$

onde m_l é a massa do líquido que foi deslocada e g é a aceleração da gravidade. Mas como $m_l = \rho_l V$, então:

$$E = \rho_l V g,$$

onde ρ_l é a densidade do líquido e V é o volume submerso. Podemos descrever o volume do corpo que está completamente submerso em função da sua massa m_c e da sua densidade ρ_c na forma: $V = m_c / \rho_c$. Então, a equação para o empuxo se torna:

$$E = \rho_l (m_c / \rho_c) g.$$

Mas como $E = m_l g$, temos finalmente:

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_l} \rho_l,$$

que é a equação que foi utilizada para o cálculo da densidade do corpo em função da sua massa e da massa do líquido deslocado cuja densidade seja conhecida.

Baseado nisso então, o método de Arquimedes consiste em utilizar uma balança, mais um recipiente com um líquido de densidade conhecida e uma cestinha acoplada a um suporte imersa nesse líquido. A cestinha não pode tocar o fundo do recipiente com o líquido. Para este trabalho utilizou-se uma balança analítica Shimadzu, modelo AY220, do Laboratório de Espectroscopia de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora, que está mostrada na figura 21 e água destilada como líquido de imersão^{34,35}



Figura 21 Balança analítica Shimadzu, modelo AY220.

Inicialmente mediu-se o valor das massas das amostras não imersas no líquido e em seguida foi feita a imersão de forma cautelosa e foi medido novamente o valor da massa agora relacionada ao deslocamento volumétrico causado pela imersão. Os valores colhidos foram utilizados na fórmula para ρ_c e os valores das densidades desejadas foram encontrados.

3.3 Técnicas de absorção óptica

A medida do quanto uma radiação eletromagnética com intensidade I_0 ao atravessar um meio qualquer e ser absorvida em função do seu comprimento de onda, da sua frequência e do seu número de onda, pode ser feita através da técnica espectroscópica de absorção óptica. Como resultado desse tipo de medida é um espectro de absorção que nos fornece a intensidade da absorção ao longo de um intervalo de comprimento de

onda. A absorvância de um material é diretamente proporcional à sua espessura, conseqüentemente à quantidade de centros absorventes ao longo da espessura, e às concentrações das substâncias absorvedoras no material.

Equipamentos que medem absorção óptica normalmente nos mostram no espectro fornecido a razão entre a luz incidente na amostra e a luz transmitida pela amostra. Denomina-se essa grandeza de Transmitância, que é dada da seguinte forma:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha d},$$

onde uma radiação de intensidade $I(0) = I_0$ atravessa uma amostra de espessura Δd , ou seja, I_0 é a intensidade incidente e I é a intensidade transmitida. Existe ainda outra grandeza associada à medidas de absorção é a absorvância ou densidade óptica, que pode ser escrita como:

$$A = -\log(t) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right).$$

Quando a radiação passa por um meio transparente ela não será absorvida pelo material, mas sim pelos dopantes contidos nele. Cada um desses dopantes, ou seja, cada íon, átomo ou molécula tem uma probabilidade específica de absorver essa radiação, e essa probabilidade pode variar dependendo do meio, ou matriz, em que esse dopante está inserido.

Se o interesse é em absorção a nível molecular, usa-se a seção de choque de absorção, que já foi previamente discutida nesse trabalho, mas se o interesse é em caracterização do meio, como por exemplos fibras ópticas ou vidros dopados, usa-se o coeficiente de absorção, que também já foi previamente discutido ³⁴.

3.3.1 UV-Vis

Neste trabalho as medidas de absorção na região do visível foram feitas utilizando o espectrômetro UV-2550 da fabricante *Shimadzu*, que está mostrado na figura 22.



Figura 22 Espectrômetro UV-Vis da Shimadzu - LEM UFJF

Um esquema do sistema óptico desse equipamento está mostrado na Figura 23, onde o monocromador é composto por dois monocromadores, sendo eles um pré-monocromador e um monocromador principal. A luz emitida pela fonte (lâmpada de Deutério D2 ou lâmpada de Halogênio W1) é refletida pelos espelhos M1 e M2 e projetada no pré-monocromador. A fonte de luz é trocada automaticamente dependendo do comprimento de onda. A fonte de luz é ligada por um computador pessoal sob condições específicas e suas posições são ajustadas automaticamente neste equipamento, assegurando máxima intensidade obtida pelo detector. O pré-monocromador é composto por S1 (fenda de entrada), M3 (espelho), G1 (*Grating*), e S2 (fenda de saída). O monocromador principal é composto de S3 (fenda de entrada), M4 (espelho), G2 (*Grating*), M5 (espelho) e S3 (fenda de saída). As imagens da fenda de saída S3 são focadas na posição da célula no compartimento da amostra onde encontram-se os filtros F.

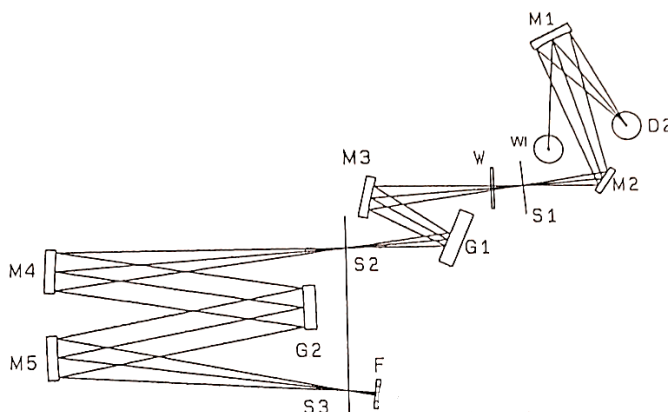


Figura 23 Sistema óptico do Espectrômetro UV-Vis da Shimadzu - LEM UFJF

Esse equipamento nos dá diretamente o gráfico da absorbância em função do comprimento de onda usando um fotodiodo de silício como detector. As medidas foram feitas de 200nm até 900nm com um passo de 1nm.

3.3.2 MIR

As medidas no infravermelho médio (MIR) foram feitas utilizando o espectrômetro VERTEX 70 FT-IR (*Fourier Transform Infrared*), que está mostrado na figura 24, do Laboratório de Espectroscopia de Materiais da UFJF.

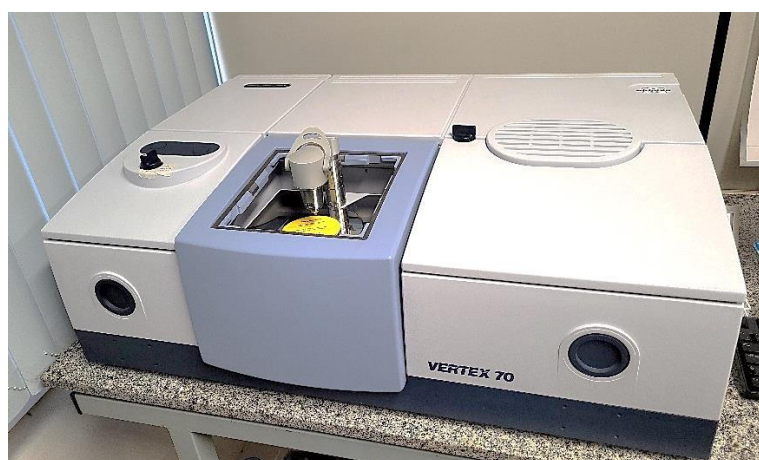


Figura 24 Espectrômetro VERTEX 70 FT MIR da fabricante Bruker - LEM UFJF

As medições são realizadas através de um interferômetro, contido no equipamento, que gera assim um interferograma. A partir disso o equipamento faz uma transformada de Fourier e o transforma em espectros de absorção ou de transmitância em função do número de onda (cm^{-1}). Esse espectrômetro realiza medições de $800\ cm^{-1}$ a $400\ cm^{-1}$ com resolução de $1\ cm^{-1}$.

3.3.3 NIR

As medidas feitas no infravermelho próximo (NIR) foram feitas utilizando o espectrômetro MPA FT-NIR da fabricante Bruker, que está mostrado na figura 25, do Laboratório de Espectroscopia de Materiais da UFJF.



Figura 25 Espectrômetro MPA FT NIR da fabricante Bruker - LEM UFJF

Este equipamento possui uma detecção na faixa espectral de 14.000 a 4.000 cm^{-1} e dois detectores para regiões diferentes do espectro, um de PbS ($780\text{--}2780\text{nm}$) e um de InGaAs ($780\text{--}1725\text{nm}$), ambos com resolução de até 2cm^{-1} .

Ambos os espectrômetros VERTEX e MPA utilizam o *software* OPUS, onde se consegue manipular os dados obtidos, como a conversão do comprimento de onda para número de onda, transformar transmitância para absorbância e retirar as linhas de base. Esse *software* possui um banco de dados com os principais picos de absorção de materiais mais conhecidos.

3.4 Técnica de fotoluminescência

O objetivo da utilização dessa técnica é para o estudo das emissões de fótons realizadas pelas amostras quando relaxam, após ter passado de um nível mais alto de energia para um nível mais baixo de energia por um processo radiativo. A fotoluminescência (FL) é a técnica que excita um material a ser estudado através da absorção de radiação eletromagnética (fótons). Apresenta-se na Figura 26 um esquema que mostra os níveis de energia envolvidos na técnica de fotoluminescência. A excitação causada por uma fonte de luz, que pode ser um *laser* ou uma lâmpada, eleva a

níveis mais altos de energia, por meio da absorção da energia da fonte de luz, os elétrons que estavam em níveis mais baixos de energia. As duas formas que o elétron, agora excitado, tem de voltar ao seu estado inicial de energia mínima é por meio de emissão de radiação eletromagnética ou por transição não radiativa (TRN).

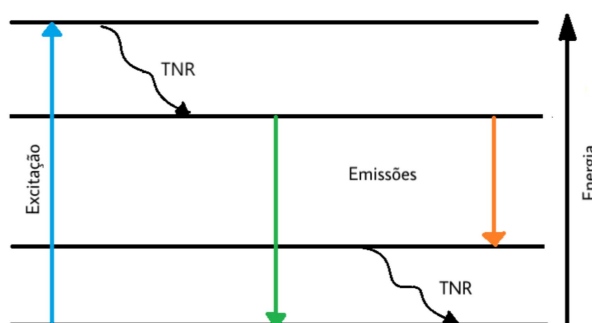


Figura 26 Processos na fotoluminescência [Acervo da autora].

Podemos obter informações sobre os estados existentes no material e os tipos de interação que ocorrem nele através da análise da luz que foi emitida pela amostra. A técnica de fotoluminescência possui a capacidade de detectar pequenas parcelas de constituintes e com isso consegue nos fornecer informações sobre os níveis excitados do material e suas interações, por isso essa é uma técnica bastante utilizada para análises de materiais. Para este trabalho, o intuito da utilização da técnica de fotoluminescência é focado no estudo da nanopartícula de prata e na interação entre ela e o íon terra-rara de neodímio.

A Figura 27 mostra o esquema de montagem experimental que foi utilizado para realização das medidas de fotoluminescência feitas nesse trabalho.

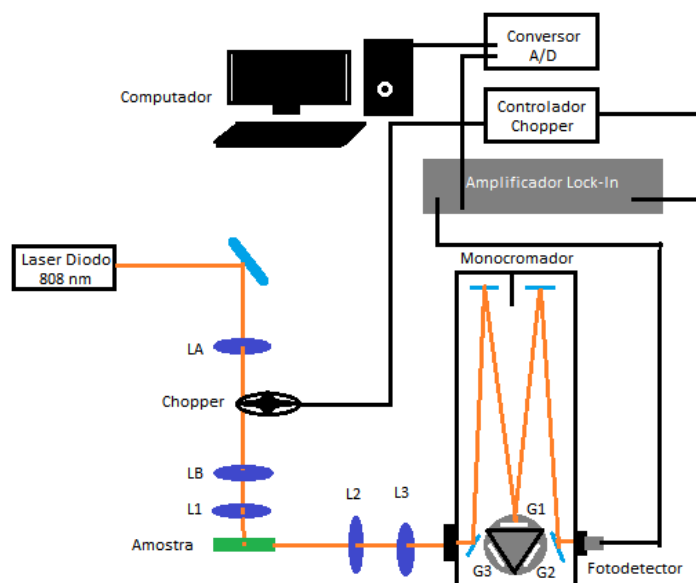


Figura 27 Esquema de montagem experimental para medidas de fotoluminescência do LEM-UFJF.

Foram utilizados nesse trabalho os *lasers* de excitação de comprimentos de onda de 808nm, 325nm e 532nm com potência na faixa de 100mW até 2W, do fabricante Laser Line. Nessa montagem as lentes são utilizadas para focalizar os feixes de luz do *laser* ou da luminescência da amostra em determinados pontos de acordo com as diferentes situações. As duas lentes LA e LB possuem distâncias focais de 50 mm e 60 mm, respectivamente, e elas são utilizadas para reduzir o tempo de resposta da modulação do laser pelo chopper. Isso é feito posicionando o chopper na distância focal da lente LA para que o chopper esteja no ponto onde o feixe faz a inversão da convergência para divergência. O feixe divergente então entra na lente LB e segue para a próxima lente. As lentes L1, L2 e L3 têm distâncias focais de 60mm, 30mm e 100mm, respectivamente, e todas elas possuem traslador x, y e z para ajustem da posição de foco durante as medições. L1 serve para convergir o foco em um ponto específico sobre a amostra. O feixe do *laser* convergido sobre a amostra causa então a excitação que irá provocar a luminescência em todas as direções. A luminescência irá divergir da amostra, passa pela lente L2 e vai para L3 que tem a finalidade de focalizar a luminescência da amostra na fenda de entrada do monocromador.

O monocromador utilizado é o DK-480 Spectral Products tipo Czerny-Turner que tem a finalidade de separar o sinal de luz da luminescência, que é a radiação que foi emitida pela amostra, em diferentes níveis de intensidade por comprimento de onda de forma a se identificar emissões características de cada material da amostra, ou seja, ele

separa espacialmente a luz policromática em vários raios monocromáticos que são direcionados a um fotodetector. O sistema de fendas de entrada e saída do monocromador funciona de tal forma que os ajustes de abertura variam de $50\mu\text{m}$ até $3000\mu\text{m}$. O monocromador está equipado com três grades de difração que permitem a análise do espectro na faixa de 185nm a 3000nm. Para este trabalho, as grades utilizadas foram a grade 1 (G1) cuja região de atuação vai de 350nm a 1300nm e a grade 2 (G2) cuja região de atuação vai desde 950nm até 3000nm.

O detector utilizado para as medidas de luminescência que forma feitas nesse trabalho foi a Fotomultiplicadora, que é utilizada especificamente para medidas na região do visível. Ela é uma fotomultiplicadora de GaAs (arseneto de gálio), modelo AD-324 da Spectral Products e é um sistema formado por um detector e um amplificador. Obtém-se um aumento no sinal observado para uma mesma intensidade de luz incidente pois a fotomultiplicadora é um detector extremamente sensível.

A comunicação entre o monocromador e o computador é feita via porta serial (RS-232) e os controles são feitos por meio da escrita no software LabView. Os principais controles que devem ser ajustados para se adaptar a amostra que deseja ser medida são: abertura de fendas, a seleção da grade de difração, o posicionamento da grade em determinado comprimento de onda e o início da aquisição de dados. Neste trabalho, foram feitas medias nas grades 1 e 2, com abertura de fenda de $1300\mu\text{m}$.

3.5 Técnica de fotoluminescência resolvida no tempo

Utiliza-se a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (FLRT) para obter o tempo de vida experimental do estado excitado. Os elétrons, de uma amostra que é irradiada por luz, podem ser promovidos para um estado mais excitado de energia e depois eles podem emitir essa energia na forma de fóton e retornar ao seu estado fundamental. Essa volta para o estado fundamental leva um certo tempo cujo seu valor médio é chamado de tempo de relaxação ³. Essa técnica consiste na excitação de um número N de elétrons e , quando essa excitação para, registra-se a variação da intensidade da fotoluminescência com o passar do tempo. O tempo que é gasto para que a intensidade de FL caia por um fator de e é o *tempo de vida experimental* do estado J' $(\tau_{J'}^{exp})^2$.

Como o interesse para essa técnica é em apenas uma transição, fixa-se então, a rede de difração na posição de máxima intensidade de FL da transição de interesse. A excitação deve ser sempre modulada, para que ocorra excitação e posteriormente o decaimento espontâneo ³⁶. A Figura 28 mostra esse processo de modulação da excitação e a intensidade de emissão em função do tempo para a técnica de FLRT.

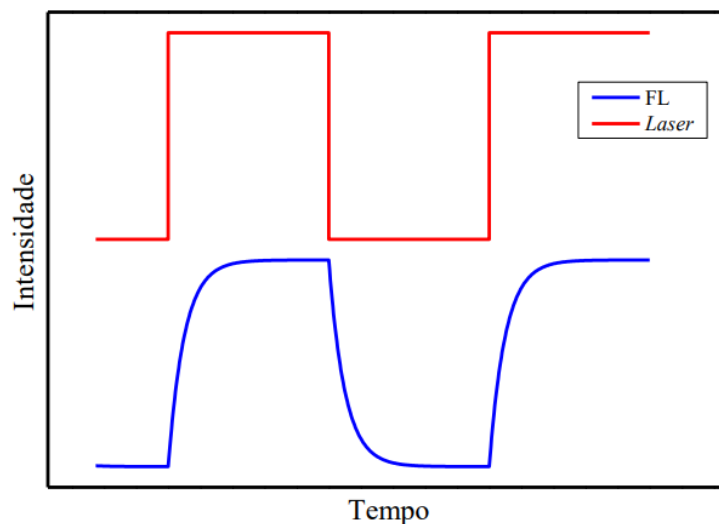


Figura 28 Gráfico esquemático do sinal de FL e modulação do laser de excitação ².

A montagem experimental para a realização da técnica de FLRT para este trabalho foi a mesma utilizada para a técnica de FL, porém com diferença na metodologia da medição, e está demonstrada na Figura 29.

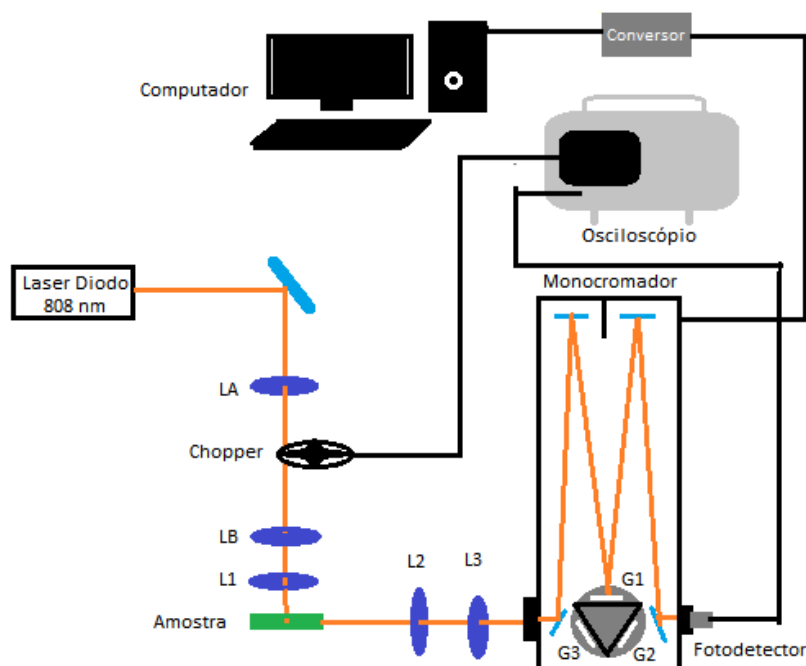


Figura 29 Montagem esquemática da técnica de fotoluminescência resolvida no tempo do LEM-UFJF.

O fotodetector utilizado para fazer essas medidas de FLRT foi o IGA-010-H que também possui pré-amplificador acoplado na sua traseira. Mas ainda assim o sinal precisou ser mais amplificado por um amplificador rápido SR-445 da Stanford Research Systems e por isso não precisou a utilização do *lock-in*, por ser mais lento. O chopper é usado como o sinal de referência de frequência (tempo) para o osciloscópio. Sendo assim, tem-se uma referência para o tempo de decaimento entre o instante em que a amostra é excitada pelo *laser* e o instante em que deixa de ser. O osciloscópio é conectado ao computador, com o software SoftView 2.0, para armazenamento de dados coletados.

Para as amostras desse trabalho, o *laser* com emissão em 808nm foi utilizado como fonte de excitação modulado em 250Hz, o RC em 0.1ms e as fendas do monocromador em $1300\mu\text{m}$.

3.6 Técnica de espectroscopia óptica

Para obtenção dos espectros Raman das amostras foi utilizado o microscópio Raman inVia da Renishaw, da Universidade Federal de Viçosa – UFV, que consiste de um

microscópio de pesquisa acoplado a um espectrômetro Raman de alto desempenho, e está mostrada na Figura 30:



Figura 30 Microscópio Raman inVia da Renishaw, da Universidade Federal de Viçosa – UFV

A fonte de *laser* utilizada para registro de espectros foi de 514nm. O sistema consiste em um microscópio para iluminar a amostra e coletar a luz que foi espalhada, depois filtrar toda a luz, exceto uma pequena fração que é o próprio espalhamento Raman, juntamente com uma rede de difração para dividir a luz espalhada em seus comprimentos de onda componentes, em uma câmera CCD para detecção final do espectro Raman.

As medidas foram feitas com um tipo estático de varredura de grade, na confocalidade padrão, com a faixa de espectro centralizada em 2600 (deslocamento Raman/cm⁻¹) e com grade em 1800 l/mm.

Capítulo 4

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das medidas experimentais que foram feitas nas amostras já apresentadas e as devidas discussões que foram feitas a respeito de tais resultados. As medidas apresentadas aqui são de densidade, absorção, luminescência, luminescência resolvida no tempo e de Raman.

4.1 Densidade e espessura

Iniciaremos nossa conversa com os resultados das medidas de densidade, que foram feitas de acordo com o que foi descrito anteriormente. As massas foram medidas com incerteza de 0,0001g. A partir dessas medidas de densidade feitas das amostras, foi possível o cálculo da massa molar, da densidade e do volume molar das amostras. Os valores encontrados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2 Resultados obtidos dos cálculos de densidade das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata.

Amostras	Massa Molar (g/mol)	Densidade da amostra (g/cm ³)	Volume Molar (cm ³ /mol)
BBZP+Ag	11910,9460	5,0607	2353,6207
BBZP+Nd	12226,2515	5,5451	2204,8725
BBZP+Nd+Ag	12233,2335	5,3740	2276,3652

A tabela 3 mostra os valores para os volumes das amostras que foram calculados a partir dos pesos medidos e dos resultados para densidade que estão apresentados na tabela 2.

Tabela 3 Resultados obtidos dos cálculos de volume das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata.

Amostras	Média Pesos (g)	Densidade da amostra (g/cm ³)	Volume das amostras (cm ³)
BBZP+Ag	1,3925	5,0607	0,2752
BBZP+Nd	1,6391	5,5451	0,2956
BBZP+Nd+Ag	2,1720	5,3740	0,4042

Os valores encontrados para a densidade dessas amostras estão entre 5 e 5,5 g/cm³ que são valores grandes comparados com valores densidades de amostras encontradas na literatura de vidros a base de sódio, cujos valores de densidade vão de 3 a 3,5 g/cm³ e que possuem estrutura química semelhante às amostras utilizadas nesse trabalho ³⁷.

4.2 Espectroscopia Raman

Informações sobre as vibrações de unidades estruturais e seus agrupamentos podem ser obtidas a partir do espectro Raman dos sistemas. As características entre as ligações dos átomos mudam dependendo da composição do material. Como consequência, observam-se mudanças nas energias das vibrações que são detectadas através de mudanças nas posições e intensidades dos picos nos espectros Raman. É importante a identificação dessas alterações para que se possa descrever a estrutura espacial do material que está sendo estudado ³⁸. A figura 31 mostra os espectros Raman das medidas feitas com as amostras BBZP dopadas com Nd e Ag com *laser* de 514 nm na faixa espectral de 250 a 1700 cm⁻¹. Podemos observar que estes espectros apresentam bandas largas nas regiões de aproximadamente 250 a 300, 320 a 480, 490 a 680 e 810 a 1150 cm⁻¹. Observa-se também que todas as amostras apresentam comportamento similar, mas há alteração nas intensidades de espalhamento e nas posições das bandas para os diferentes tipos de dopagem nas diferentes regiões espectrais. Os espectros vibracionais Raman apresentados são dominados por bandas associadas as unidades estruturais do trióxido de Boro (B₂O₃) e do óxido de Bismuto (Bi₂O₃). Bandas Raman devido a óxidos de metais pesados, como Bi₂O₃, podem ser classificadas em quatro regiões: Modos Raman de baixo número de onda (<100 cm⁻¹), vibrações de íons de

metais pesados na faixa de $70\text{-}160\text{ cm}^{-1}$, modos de ânion em ponte (ligados) na região intermediária de $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e modos de ânion sem ponte em números de onda mais altos.

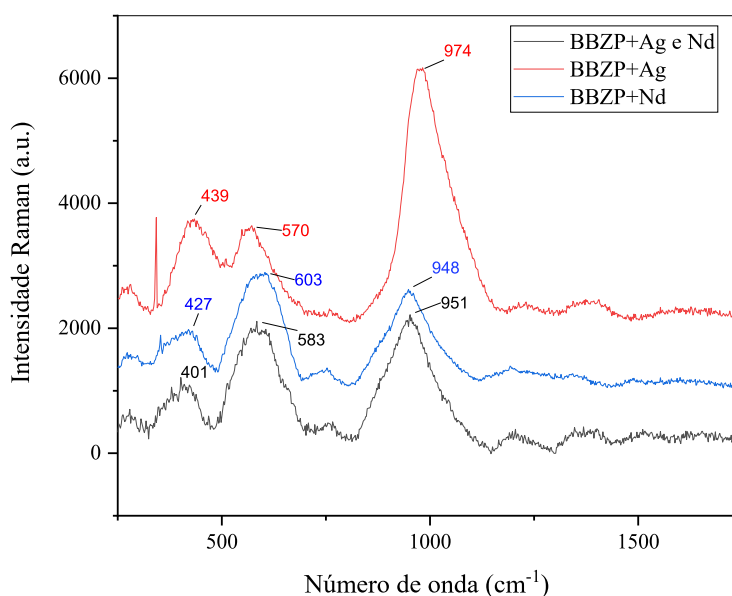


Figura 31 Espectro Raman dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag bombeados por laser de 514nm.

Tendo em vista que as vibrações do grupo de bismuto aparecem em números de onda significativamente menores em comparação com as vibrações da unidade de boro, podemos supor que na região espectral de $250\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ dos espectros Raman da figura 31, apenas as vibrações da unidade de bismuto como ânion em ponte e modos angularmente restritos de cátion-ânion-cátion aparecem³⁹. Então, as bandas localizadas em ~ 400 e $\sim 580\text{ cm}^{-1}$ nos espectros obtidos neste trabalho podem ser decorrentes dos modos de ânion em ponte do Bi_2O_3 .

Para as ligações do fósforo já existem registros na literatura de excitação Raman nas regiões de: a) $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ que se refere à vibração de alongamento simétrico de P-O-P; b) $\sim 945\text{ cm}^{-1}$ relativa a vibração de alongamento Q^0 de P-O, onde Q^0 se refere ao número de oxigênios não ligantes – NBO; c) $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$ atribuída à vibração de alongamento Q^1 de P-O, ou seja, alongamento da ligação P-O com um oxigênio não ligante⁴⁰. No nosso trabalho observamos a presença da vibração em torno de 945 cm^{-1} com pequenos deslocamentos das posições e com diferenças nas intensidades das bandas para diferentes dopagens. A amostra dopada somente com Ag apresenta maior intensidade de

espalhamento Raman, seguida da amostra co-dopada com Ag e Nd e por último a amostra que foi dopada somente com Nd. Essas diferenças podem ser explicadas pela inhomogeneidades das amostras, sejam elas por dopagem ou fruto da natureza amorfa do vidro.

O espectro Raman para vidros binários de fosfato de zinco tem atribuições de picos em $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ referente ao modo de torção do poliedro de fosfato com modificador de zinco e em $\sim 575 \text{ cm}^{-1}$ referente ao modo de torção relacionado à rede de fosfato de zinco ZnO_4 ⁴¹. A banda de 575 cm^{-1} coexiste na mesma região espectral que a banda de aproximadamente 580 cm^{-1} do Bi_2O_3 . Resulta então que essas duas bandas podem coexistir sendo o espectro dessa região o resultado da convolução desses dois modos.

Os espectros Raman das medidas feitas com as amostras BBZP dopadas com Neodímio e Prata com *laser* de 785nm foram mantidos fora dos resultados deste trabalho pois o espectro se apresentava muito alargado o que indica presença de luminescência que por ser um processo de primeira ordem em teoria de perturbação deve apresentar uma intensidade muito maior que o sinal Raman que é de terceira ordem.

4.3 Absorção

Serão apresentados a seguir os resultados das medidas de absorção feitas no Infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR) e no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).

4.3.1 MIR

Os resultados MIR podem apresentar informações tanto sobre a estrutura molecular das amostras quanto resultado de absorções atômicas. A figura 32 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho médio (MIR) das amostras BBZP dopadas com prata e neodímio.

Os espectros obtidos nesse trabalho consistem em oito absorções na região entre 400 e 3600 cm^{-1} , e centradas em 470 , 690 , 850 , 1220 , 1920 , 2110 , 2355 e 2920 cm^{-1} . Observam-se oscilações nas intensidades das bandas em função da dopagem. Nos

números de onda 470, 690 e 1920 cm^{-1} a intensidade de absorção das amostras dopadas com neodímio é maior que a intensidade de absorção das amostras dopadas com neodímio e prata. Nas demais regiões a situação é inversa, sendo a intensidade de absorção da amostra dopada somente com prata sempre menor que as outras duas em todos os números de onda.

Os modos vibracionais da rede de vidro borato são vistos como sendo principalmente ativos em três regiões espectrais do infravermelho. O primeiro grupo de bandas, que ocorre entre 1600 e 1200 cm^{-1} é devido ao alongamento assimétrico das ligações B-O das unidades trigonais BO_3 , o segundo grupo fica entre 1200 e 800 cm^{-1} e é devido ao alongamento das ligações B-O das unidades tetraédricas BO_4 e o terceiro grupo é observado em torno de 700 cm^{-1} e é devido à flexão das ligações B-O-B na rede de borato. As bandas de absorção de infravermelho características para B_2O_3 vítreo identificadas na literatura são em $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1420 \text{ cm}^{-1}$, que são atribuídas às vibrações da ligação B-O em unidades BO_3 . Nos resultados de absorção no IR obtidos neste trabalho, é possível observamos a presença da banda larga que vai de 1220 a 1260 cm^{-1} . O espectro infravermelho do Bi_2O_3 cristalino, encontrado na literatura e que pode ser útil nesse estudo, apresenta seis bandas de absorção em: $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 465 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 510 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 595 \text{ cm}^{-1}$, característica das vibrações das ligações Bi-O em poliedros BiO_6 , além de cinco bandas de absorção em $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 540 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 840 \text{ cm}^{-1}$, características das vibrações das ligações Bi-O em unidades BiO_3 que foram identificadas nos espectros FTIR para Bi_2O_3 em trabalhos relacionados ⁴². Neste trabalho observam-se os picos ou bandas centradas em 470 e 840 cm^{-1} que conferem com ligações Bi-O da literatura.

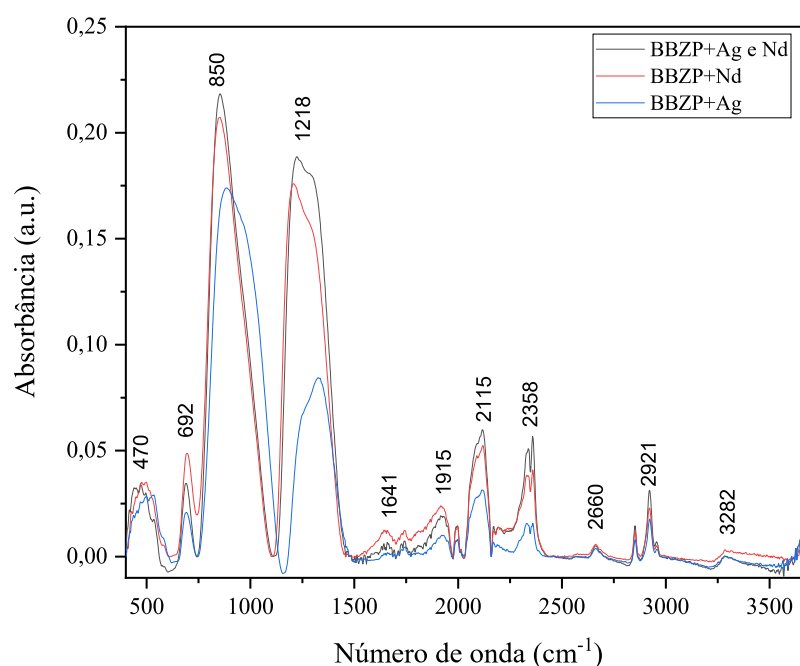


Figura 32 Gráfico de absorção MIR de vidros BBZP dopados com Nd e Ag.

Uma evidência da existência de poliedros $[\text{BiO}_3]$ e $[\text{BiO}_6]$ na estrutura vítrea é o aparecimento da banda em torno de 472 cm^{-1} nos espectros de MIR. Em todas as amostras de vidro do presente estudo a banda foi observada. Portanto, assumimos que os cátions Bi^{3+} são incorporados nos grupos $[\text{BiO}_3]$ e $[\text{BiO}_6]$ ³⁹. A banda IR observada centrada em 1218 cm^{-1} é atribuída a vibração de alongamento da unidade B-O de $(\text{BO}_3)^{3-}$ ³⁹.

As características típicas do espectro infravermelho do P_2O_5 em vidros são as bandas em $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento P-O, em $\sim 963 \text{ cm}^{-1}$ referente ao estiramento assimétrico O-P-O e em $\sim 790 \text{ cm}^{-1}$ devido ao estiramento simétrico O-P-O ⁴³. Essas bandas aparecem como convoluções em bandas que já foram comentadas anteriormente, em 692 , 850 e 1218 cm^{-1} .

4.3.2 UV-Vis

A figura 33 mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) das amostras BBZP dopadas com prata e neodímio. Percebe-se uma concordância entre os picos de absorção devido a presença de neodímio. Coerentemente o espectro da amostra dopada somente com Ag é destoante das demais. Aparentemente há mudança nos valores dos *gaps* ópticos das amostras, isso significa que esses íons dopantes modificam a estrutura da matriz (vide figura 35). Não há deslocamento na posição dos picos, ou seja, as transições eletrônicas são iguais para as amostras dopadas com neodímio.

Baseado em trabalhos da literatura e após ajuste da linha de base encontramos as seguintes transições a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$: $^4G_{9/2}$ em 505nm, $^4G_{7/2}$ em 525nm, $^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ em 585nm, $^2H_{11/2}$ em 625nm, $^4F_{9/2}$ em 680nm, $^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ em 748nm, $^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ em 805nm e $^4F_{3/2}$ em 875nm ⁴⁴.

A figura 34 mostra os espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) das amostras BBZP dopadas com prata e prata-neodímio após recozimento de 2h a 500°C realizado com o intuito de nucleação de nanopartículas de Ag. Após recozimento das amostras, não observamos sinal aparente de absorção que demonstre a presença de nanopartículas de Ag (plasmon). No entanto percebemos uma leve discrepância nas intensidades dos picos devido ao neodímio, o que demonstra a presença de Ag nas amostras. A nucleação de nanopartículas de Ag será objeto de estudo futuro.

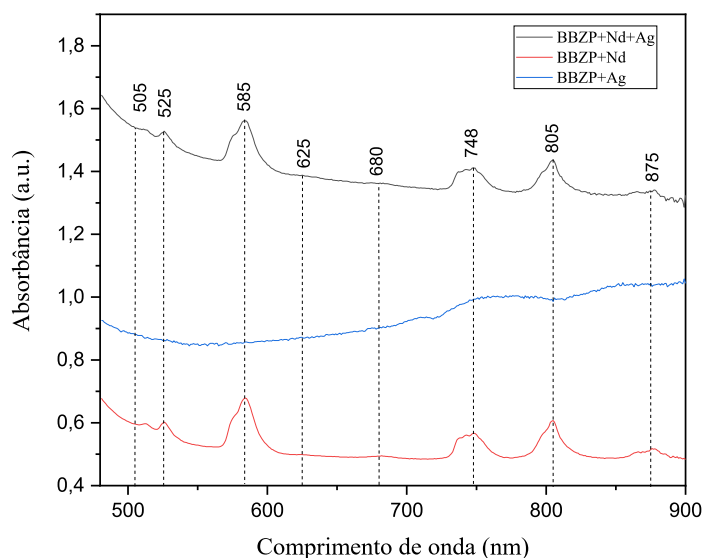


Figura 33 Gráfico de absorção UV-Vis dos vidros BBZP dopados com Nd e Ag

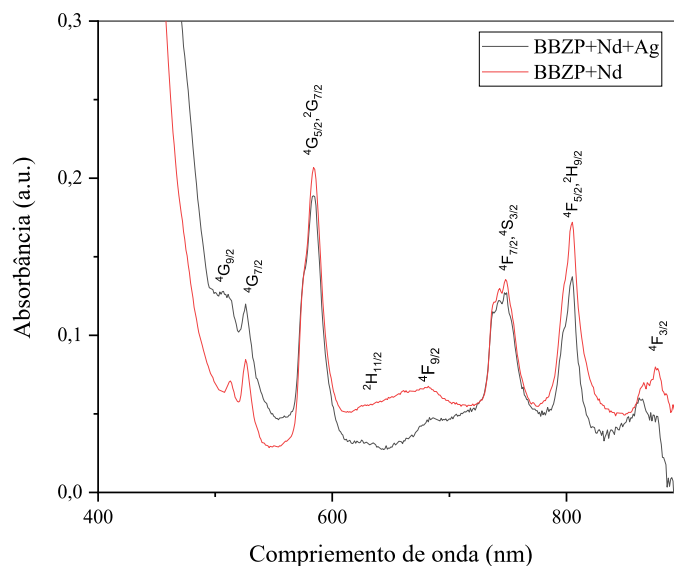


Figura 34 Absorção UV-Vis das amostras BBZP dopadas com Nd e Ag após recozimento a 500°C por 2h.

A partir dos gráficos de absorção UV-Vis foram encontrados os valores para a energia de *band gap* direto (com transição apenas por absorção de fótons) e de *band gap* indireto (onde ocorre interação do elétron com um fônon) das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata como apresentado na figura 35 e 36. Os cálculos realizados para obtenção desses resultados foram feitos, utilizando o programa OriginPro 2018, através das seguintes fórmulas que os relacionam com as medidas de absorção que já tínhamos:

$$Gap \text{ direto} = \left[2,303 \times \left(\frac{Abs}{d} \right) \times \left(\frac{hc}{\lambda} \right) \right]^2$$

$$Gap \text{ indireto} = \left[2,303 \times \left(\frac{Abs}{d} \right) \times \left(\frac{hc}{\lambda} \right) \right]^{1/2}$$

onde d é a espessura da amostra, que foi medida individualmente em cada tipo de amostra. A figura 35 mostra os gráficos com os valores encontrados para a energia de *band gap* direto (com transição apenas por absorção de fótons) das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata. Nota-se que os valores energéticos dos *band gaps* diretos estão entre 2,7 e 2,9 eV, para todas as amostras.

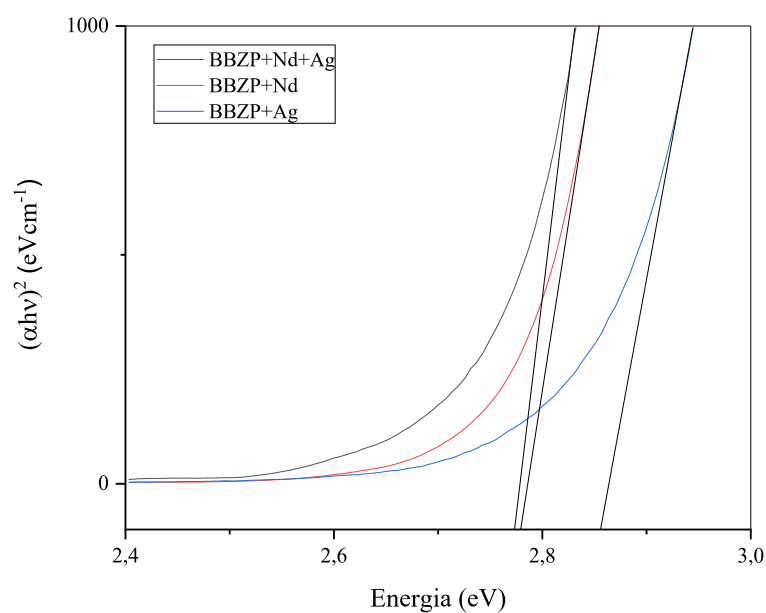


Figura 35 Energia de Band Gap direto de energia das amostras BBZP dopadas com Nd e Ag

A figura 36 mostra os gráficos com os valores encontrados para a energia de *band gap* indireto (onde ocorre interação do elétron com um fônon) das amostras BBZP dopadas com neodímio e prata. Nota-se que os valores energéticos dos *band gaps* indiretos estão entre 2,6 e 2,8 eV, para todas as amostras.

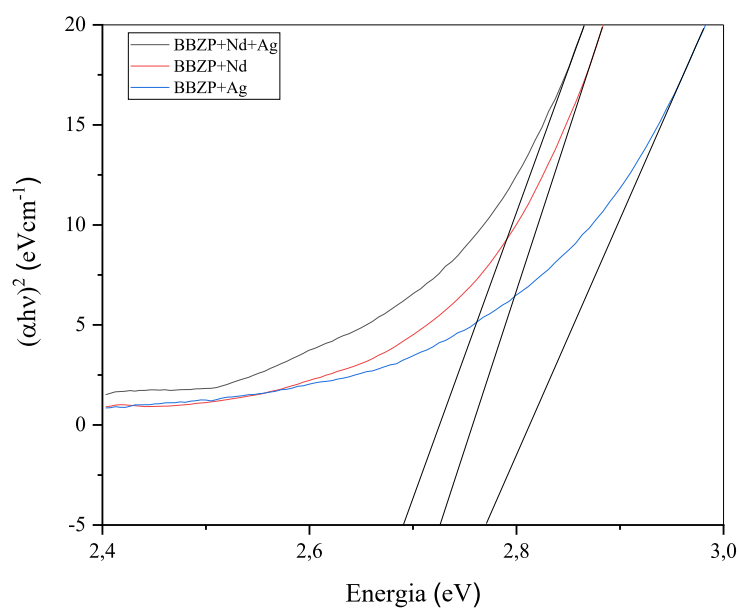


Figura 36 Energia de Band Gap indireto de energia amostras BBZP dopadas com Nd e Ag

As informações de localização, de intensidade e de transição, referentes a cada pico de absorção, são muito importantes para as análises feitas neste trabalho. Os valores encontrados das energias de band gap para as amostras estão organizados na tabela 4. Os resultados estão coerentes com a literatura, por exemplo um trabalho em que foi desenvolvido um estudo das energias de band gap para diferentes tipos de vidros fosfato que apresentaram valores de band gap na faixa de 2,5 a 2,8 eV ⁴⁵.

Tabela 4 Valores das energias de Band Gap das amostras BBZP+Nd, BBZP+Ag e BBZP+Nd+Ag

Amostras	Gap Direto (eV)	Gap Indireto (eV)
BBZP+Nd	2,78	2,72
BBZP+Ag	2,85	2,77
BBZP+Nd+Ag	2,77	2,69

4.3.3 NIR

A figura 37 mostra os espectros de absorção na região do infravermelho próximo (NIR) das amostras BBZP dopadas com prata e neodímio. Observa-se que a amostra que foi dopada com prata não apresenta picos de absorção. As amostras dopadas com neodímio e neodímio-prata apresentam picos de absorção decorrentes do neodímio. Nota-se que os espectros consistem em três absorções principais de Nd³⁺ com bandas em torno de 1140, 1240 e 1335cm⁻¹. Observa-se que a intensidade de absorção diminui quando se dopa a amostra com ambos os dopantes, em comparação com a amostra dopada somente com Neodímio. Dessas bandas a que vai de ~1320 a 1380 cm⁻¹ está tabelada como sendo referente a presença de P₂O₅ na matriz vítrea servindo como modificador ^{43,46}.

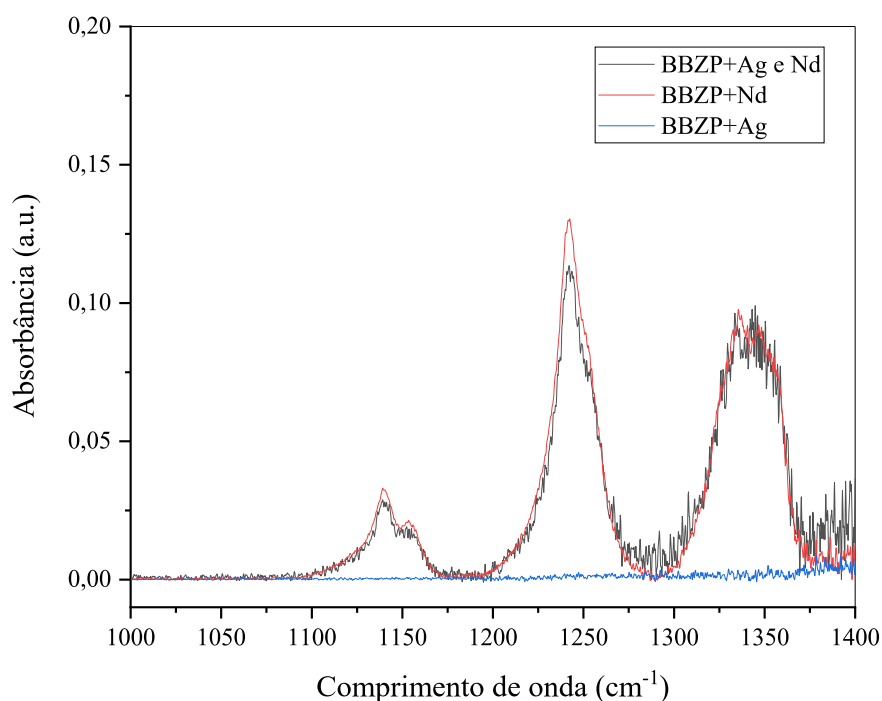


Figura 37 Gráfico de absorção NIR vidros BBZP dopados com Nd e Ag

4.4 Luminescência

A técnica de fotoluminescência nos fornece resultados sobre as transições radioativas que ocorrem em um determinado material na ocorrência de decaimento onde ocorre emissão de fótons como portadores de energia. As figuras 38 e 39 mostram os espectros de emissão de fotoluminescência das amostras BBZP dopadas com neodímio e neodímio-prata, obtidos a temperatura ambiente e com excitação de 808nm. Os espectros colhidos neste trabalho apresentam quatro bandas, que já estão bem especificadas na literatura, centradas em: a) 811 nm referente a transição ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; b) 880 nm referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; c) 1060 nm referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ e d) 1330 nm referente a transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. A razão entre a intensidade da banda centrada em torno de 1060 nm é cinco vezes maior que a de 880 nm, quando há íons de Neodímio inseridos na matriz vítrea BBZP. A intensidade de emissão de fotoluminescência, correspondente à transição ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ é muito menor

em comparação com as demais emissões. O estado ${}^4F_{5/2}$ é instável por apresentar um tempo de vida relativamente curto de emissão, correspondendo à transição ${}^4F_{5/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$. Transições oriundas do estado ${}^4F_{3/2}$ apresentam tempos de vida relativamente maiores e da ordem de centenas de microssegundos, a saber: transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$; ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, como apresentado nas figuras 38 e 39 ⁴⁷.

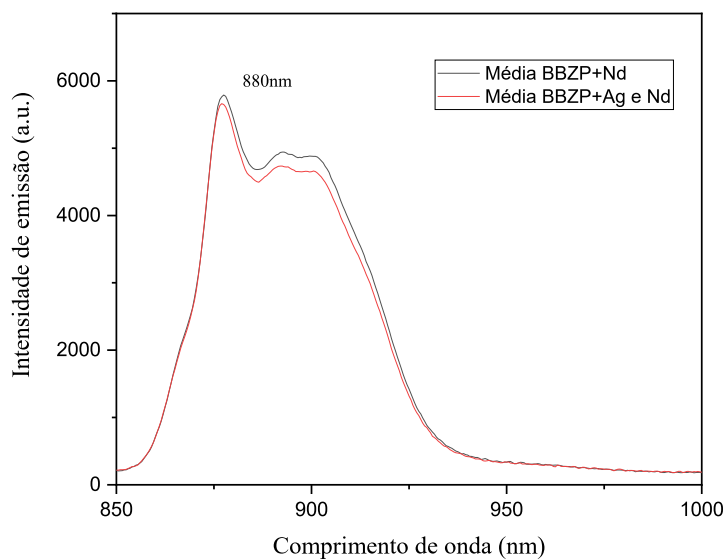


Figura 38 Luminescência com laser de 808 nm a grade 1, de 850 a 1000 nm, do espectrômetro DK-480 efetuada nas amostras BBZP dopadas com Nd e Ag.

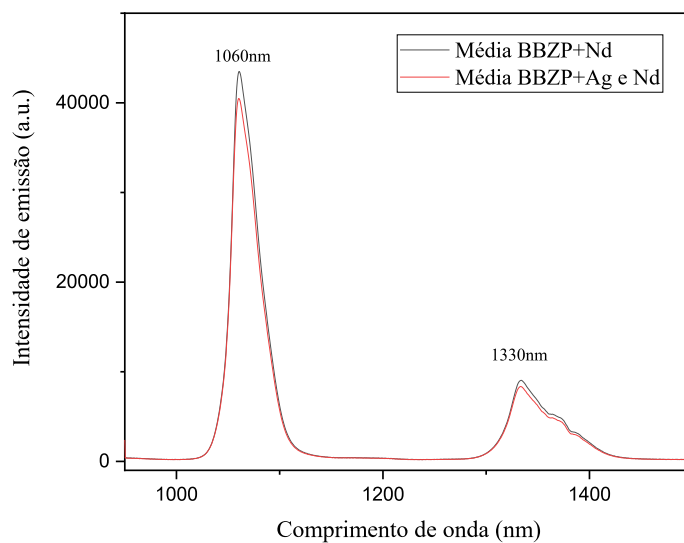


Figura 39 Luminescência com laser de 808 nm na Grade 2, de 950 a 1500 nm, do espectrômetro DK-480 efetuada nas amostras BBZP dopadas com Nd e Ag.

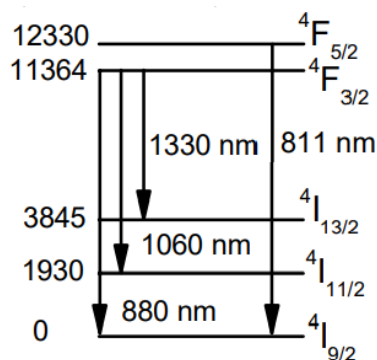


Figura 40 Transições eletrônicas das amostras BBZP dopadas com Neodímio estudada por Fotoluminescência (SERQUEIRA, 2005).

Foram feitas também medidas com os lasers de 325 e 532 nm, cujos resultados estão apresentados nas figuras 41 e 42. O gráfico da figura 42 apresenta espectros bombeados com laser de 532 nm. Nele observa-se o pico em 1330 nm referente a transição $4F_{3/2} \rightarrow 4I_{9/2}$ já observado na figura 39. Já o espectro da figura 41 apresenta dois novos picos centrados em 1084 nm para as três amostras e 1040 nm somente para a amostra dopada exclusivamente com prata. O pico em 1040 nm possui intensidade muito menor que o pico em 1084 nm para a amostra dopada com Ag. Nas amostras com presença de neodímio, verificamos intensificação da emissão por conta da presença da prata.

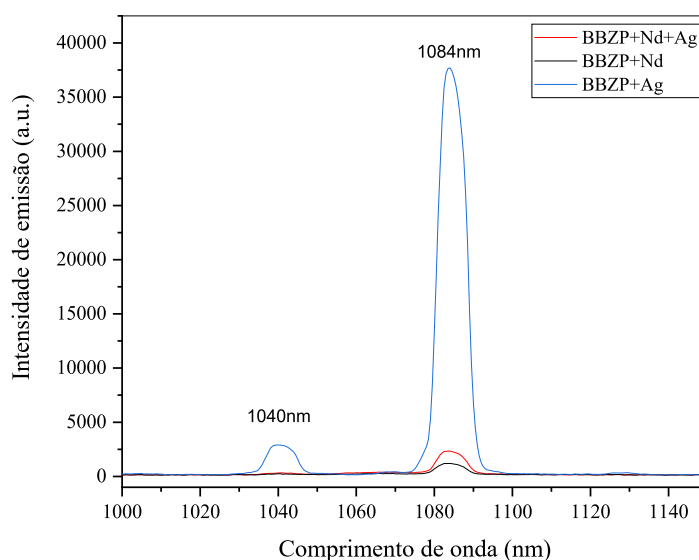


Figura 41 Luminescência com laser de 325 nm na Grade 2, de 950 a 1600 nm, com espectrômetro DK-480 efetuadas nas amostras BBZP dopadas com Nd e/ou Ag.

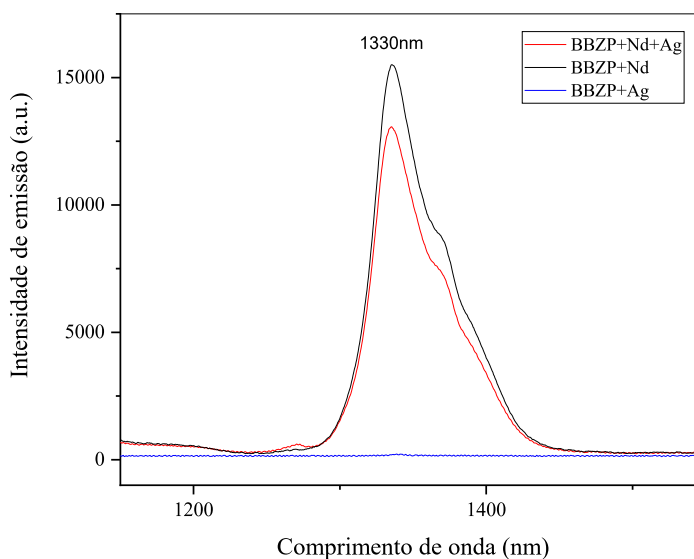


Figura 42 Luminescência com laser de 532 nm na Grade 2, de 950 a 1600 nm, com espectrômetro DK-480 efetuadas nas amostras BBZP dopadas com Nd e/ou Ag

As medidas na grade 1 (de 850 a 1000nm), realizadas com a utilização da fotomultiplicadora, foram descartadas pois as amostras não apresentaram sinal quando medidas nessa configuração.

4.5 Luminescência resolvida no tempo

A seguir serão discutidos os resultados obtidos pela utilização da técnica de Fotoluminescência resolvida no tempo, ou simplesmente tempo de vida, das amostras BBZP dopadas com Nd e Ag.

4.5.1 BBZP+Nd

A figura 43 mostra o espectro de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com neodímio, referente a banda de 1060 nm do gráfico da figura 39, obtido a temperatura ambiente. Os valores de tempo de decaimento encontrados, ao ser feito o *fitting* exponencial, para essas amostras foram de 1,6 ms. Para isso, foi feita a linearização da curva exponencial. O processo de linearização facilita a determinação dos tempos de vida.

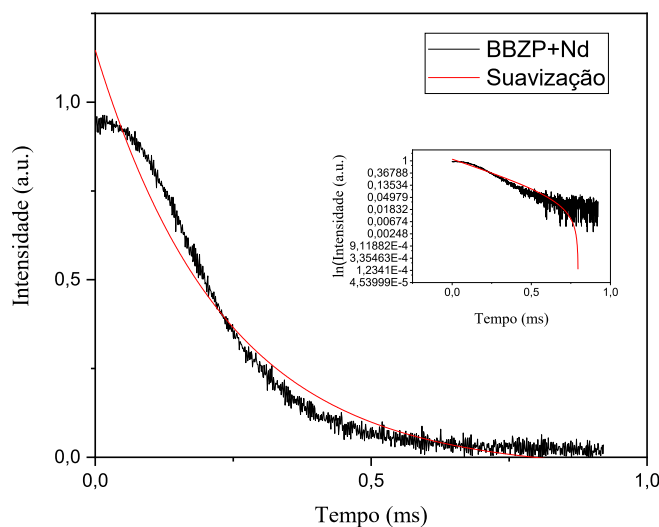


Figura 43 Espectro de Fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com Nd da banda de 1060nm.

4.5.2 BBZP+Ag e Nd

A figura 44 mostra o espectro de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com neodímio e prata, referente a banda de 1060 nm do gráfico da figura 39, obtido a temperatura ambiente. Os valores de tempo de decaimento encontrados, ao ser feito o *fitting* exponencial, para essas amostras foram de 1,6 ms. Nesse caso também foi feita a linearização da curva para facilitar a obtenção do tempo de vida.

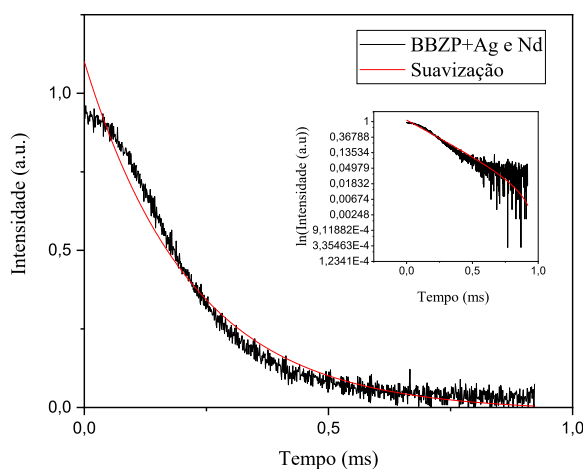


Figura 44 Espectro de Fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com Nd e Ag da banda de 1060nm.

4.5.3 BBZP+Ag

A figura 45 mostra o espectro de fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com prata, referente a banda de 1084 nm do gráfico da figura 41, obtido a temperatura ambiente. O valor de tempo de decaimento encontrado, ao ser feito o *fitting* exponencial, para essa amostra foi de 0,8 ms, que é metade dos encontrados para as luminescências referentes ao neodímio. Para isso, foi feita a linearização da curva exponencial. O processo de linearização facilita a determinação dos tempos de vida.

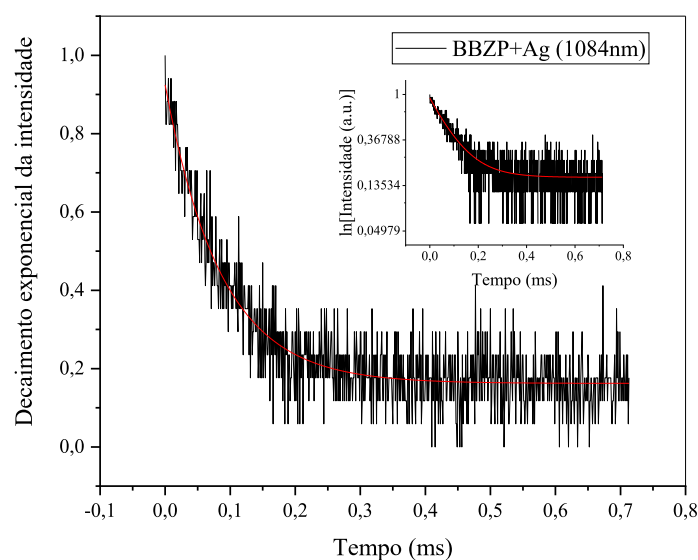


Figura 45 Espectro de Fotoluminescência resolvida no tempo da amostra BBZP dopada com Ag da banda de 1084nm.

Conclusões

Os atributos por espectroscopia óptica de vidros $B_2O_3-Bi_2O_3-ZnO-P_2O_5$ dopados com Nd^{3+} ou co-dopados com Ag com recozimento foram investigados. Os valores das densidades do material estudado está entre 5 e $5,5 \text{ g/cm}^3$. Esse valor é grande em comparação a materiais que possuem composição semelhante o que indica uma alta concentração iônica neles. As informações Raman coletadas nos permitiram a identificação da dominância das bandas associadas as unidades estruturais do trióxido de Boro e do óxido de Bismuto. Além disso foi possível a observação das bandas localizadas em ~ 400 e $\sim 580 \text{ cm}^{-1}$ decorrentes dos modos de ânion em ponte do Bi_2O_3 , além do pico referente a vibração de alongamento Q° de P-O em $\sim 945 \text{ cm}^{-1}$ com suas variações de intensidade em decorrência dos diferentes tipos de dopagem. Os resultados referentes a estrutura no material encontrados por absorção MIR nos mostram as diferenças nas intensidades de absorção devido aos diferentes tipos de dopagens, além disso é possível identificar a ligação Bi-O nas bandas em torno de 470 e 840 cm^{-1} e dos poliedros $[BiO_3]$ e $[BiO_6]$ devido a banda em 470 cm^{-1} . Observou-se também a vibração de alongamento da unidade B-O de $(BO_3)^{3-}$ pela banda centrada em 1218 cm^{-1} . Os resultados de absorção no UV-Vis antes do recozimento se apresentam em concordância com os resultados fornecidos na literatura. As transições a partir do estado fundamental $^4I_{9/2}$ esperadas e observadas para esse material são: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$ em 505 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ em 525 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^2G_{7/2}$ em 585 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$ em 625 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ em 680 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{7/2} + ^4S_{3/2}$ em 748 nm, $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ em 805 nm e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ em 875 nm. Notou-se também que o recozimento de 500°C foi insuficiente para formação de nanopartículas de Ag a partir dos resultados de UV-Vis. Perspectiva futura será a de nucleação de nanopartículas de Ag em função do tempo de recozimento das amostras.

Os cálculos de energias de *band gaps* diretos e indiretos estão na faixa de 2,6 a 2,9 eV e são coerentes com resultados da literatura ⁴⁵. Resultados da absorção NIR mostram uma banda que vai de ~ 1320 a 1380 cm^{-1} que é atribuída à presença de P_2O_5 . No geral os resultados da absorção do material mostram diminuição nas intensidades de absorção quando a amostra é co-dopada com Ag. Os resultados de fotoluminescência obtidos com o laser de excitação de 808 nm apresentam transições eletrônicas características desse material condizentes com resultados obtidos anteriormente e são: $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$;

${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$; ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Essas transições apresentam menor intensidade quando a matriz foi co-dopada e esse resultado é o oposto do que se esperava, a saber: intensificação do sinal do neodímio mediado pela transferência da Ag (ou nanopartículas de Ag). Os resultados para as medidas feitas com o laser de 532 nm não se diferenciaram daquelas obtidas com laser de 808 nm. No entanto as medidas efetuadas com bombeio laser de 325 nm apresentam dois novos picos centrados em 1084 nm para as três amostras e em 1040 nm para a amostra dopada somente com prata. Aparentemente esse resultado se deve a um arranjo atômico ou molecular da Ag.

O resultado para as medidas de tempo de vida das amostras dopadas com Nd e co-dopadas com Nd+Ag foram de 1,6 ms que é um resultado coerente com a literatura²⁸. O resultado para as medidas de tempo de vida da amostra dopada com Ag foi de 0,8 ms que é metade dos referentes as dopadas com Nd e esse resultado será discutido em novos estudos. Futuramente poderão ser feitos os cálculos dos parâmetros de Judd-Ofelt para essas amostras, tarefa essa que ainda não foi feita por conta do tempo reduzido para a conclusão do presente trabalho.

Referências

1. Gutzow, I. S. & Schmelzer, J. W. P. *The Vitreous State Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization Second Edition*. (Springer, 2013).
2. Carmo, A. P. Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas. (2011).
3. Carmo, A. P. Propriedades ópticas de vidros teluretos dopados com íons terras-raras e nanopartículas de ouro. (2007).
4. Neto, M. C. Espectroscopia óptica dos vidros PZABP dopados com terras-raras e nanopartículas semicondutoras. (2014).
5. Zanotto, E. D. & Mauro, J. C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. *J Non Cryst Solids* **471**, 490–495 (2017).
6. Varshneya, A. K. & Mauro, J. C. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. (Elsevier, 2019).
7. Sousa, N. C. A. Propriedades ópticas e estruturais dos vidros Boratos puros e dopados com Nd2O3. (Universidade Federal de Alagoas, 2013).
8. Pimentel, N. B. Síntese e caracterização estrutural e elétrica de vidros borato do sistema B2O3-CaO-Li2O. (2016).
9. Bengisu, M. Borate glasses for scientific and industrial applications: a review. *Journal of Materials Science* vol. 51 2199–2242 Preprint at <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9537-4> (2016).
10. Lan, S. H., Lee, C. T., Lai, Y. S., Chen, C. C. & Yang, H. W. The Relationship between the Structure and Thermal Properties of Bi2O3-ZnO-B2O3Glass System. *Advances in Condensed Matter Physics* **2021**, (2021).
11. J., S. K. *et al.* Temperature dependent upconversion and spectroscopic properties of Nd³⁺ doped barium bismuth tellurite glasses. *J Non Cryst Solids* **498**, 89–94 (2018).
12. Filho, C. A. S. Elementos terras-raras na vegetação nativa do estado de Pernambuco. (Universidade Federal de Pernambuco, 2018).
13. Atkins, P. *et al.* *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*. (Oxford University Press, 2010).
14. Ashur Said Mahraz, Z., Sahar, M. R., Ghoshal, S. K., Dousti, M. R. & Amjad, R. J. Silver nanoparticles enhanced luminescence of Er³⁺ ions in boro-tellurite glasses. *Mater Lett* **112**, 136–138 (2013).
15. Ratnakaram, Y. C. & Reddy, A. V. *Electronic spectra and optical band gap studies in neodymium chlorophosphate glasses*. www.elsevier.com/locate/jnoncrysol (2000).
16. Meruva, S., Bell, M. J. V., Anjos, V. de C. & Messaddeq, Y. Spectroscopic investigations on Yb³⁺ doped and Pr³⁺/Yb³⁺ codoped tellurite glasses for photonic applications. *Journal of Rare Earths* **39**, 33–42 (2021).

17. Santos, K. de O. Nanopartículas de prata e prata-paládio estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2012).
18. Moreira, L. M. *et al.* The effects of Nd₂O₃ concentration in the laser emission of TeO₂-ZnO glasses. *Opt Mater (Amst)* **58**, 84–88 (2016).
19. Câmara, N. L. A. da S., Viana, D. dos S. F. & Viana, V. G. F. Síntese e caracterização de nanopartículas de prata estabilizada em extrato de *Struthanthus Flexicaulis* Mart. (Erva-de-Passarinho). *Research, Society and Development* **10**, e146101421983 (2021).
20. Costa, L. M. M. R. Matrizes vítreas de Telurito não linear dopado com Neodímio para aplicações ópticas. (Universidade Federal de Juiz de Fora, 2016).
21. Smitha, S. L., Nissamudeen, K. M., Philip, D. & Gopchandran, K. G. Studies on surface plasmon resonance and photoluminescence of silver nanoparticles. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **71**, 186–190 (2008).
22. Gangopadhyay, P. *et al.* Optical absorption and photoluminescence spectroscopy of the growth of silver nanoparticles. *Phys Rev Lett* **94**, (2005).
23. Carvalho, E. A. *et al.* Thermal and structural analysis of germanate glass and thin films co-doped with silver nanoparticles and rare earth ions with insights from visible and Raman spectroscopy. *Vib Spectrosc* **87**, 143–148 (2016).
24. Mishra, S. K. & Kannan, S. A Bimetallic Silver-Neodymium Theranostic Nanoparticle with Multimodal NIR/MRI/CT Imaging and Combined Chemo-photothermal Therapy. *Inorg Chem* **56**, 12054–12066 (2017).
25. Rashed, H. M. M. A. & Rashid, A. K. M. B. Surface and Heat Treatment Processes. in *Comprehensive Materials Finishing* (2017).
26. Seshadri, M., Radha, M., Mendes, G. A., Bell, M. J. V. & Anjos, V. Broadband emission and energy transfer process between silver species in photoluminescent borophosphate glasses. *J Lumin* **210**, 444–451 (2019).
27. Seshadri, M., Bell, M. J. V., Anjos, V. & Messaddeq, Y. Influence of silver ions in Eu³⁺ doped glass for efficient reddish-orange and white light generation. *J Alloys Compd* **838**, (2020).
28. Kassab, L. R. P., Silva, D. M., Garcia, J. A. M., da Silva, D. S. & de Araújo, C. B. Silver nanoparticles enhanced photoluminescence of Nd³⁺ doped germanate glasses at 1064 nm. *Opt Mater (Amst)* **60**, 25–29 (2016).
29. Swetha, B. N. *et al.* Silver nanoparticles enhanced photoluminescence and the spectroscopic performances of Nd³⁺ ions in sodium lanthanum borate glass host: Effect of heat treatment. *Ceram Int* **47**, 21212–21220 (2021).
30. Carvalho, F. A. Síntese de nanofios de ZnO dopados com Mn e Sn e estudo de suas propriedades. (Universidade Federal de São João del-Rei, 2019).
31. Requena, A. & Zúñiga, J. *Química Física. Problemas de Espectroscopia. Fundamentos, átomos y moléculas diatómicas.* (Pearson Educación, 2017).
32. Custodio, R., Kubota, L. T. & Andrade, J. C. *Lei dos Processos de Absorção da Radiação.*

33. Freitas, A. M. Estudo dos parâmetros de emissão laser de vidros fosfatos dopados com nanocristais de ZnTe e co-dopados com íons de Yb³⁺. (2015).
34. Falci, R. F. Luminescência e Transferência de Energia em vidros PZABP dopados com Yb³⁺, Tm³⁺ e nanocristais de ZnTe. (2017).
35. UFJF. *Procedimento Operacional Padrão para a Medida de Densidade*. (2022).
36. Silva, G. H. Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu³⁺. (2014).
37. Elbashar, Y. H., Rashad, M. M. & Rayan, D. A. Physical and Mechanical Properties of Neodymium Doped Zinc Borate Glass with Different Boron Content. *Silicon* **10**, 115–122 (2018).
38. Nevolina, L. A., Koroleva, O. N., Tyurnina, N. G. & Tyurnina, Z. G. Study of Alkaline Earth Borosilicate Glass by Raman Spectroscopy. *Glass Physics and Chemistry* **47**, 24–29 (2021).
39. Purnima, M. *et al.* Spectroscopic studies on Li₂O–MgO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses. *Chinese Journal of Physics* **66**, 517–526 (2020).
40. Liu, C., Zhang, R., Zhao, X., Jia, J. & Min, Y. Quantification of phosphorus structures in CaO–SiO₂–P₂O₅ glasses via Raman spectroscopy. *J Non Cryst Solids* **557**, (2021).
41. Smith, C. E., Brow, R. K., Montagne, L. & Revel, B. The structure and properties of zinc aluminophosphate glasses. *J Non Cryst Solids* **386**, 105–114 (2014).
42. Subhadra, M. & Kistaiah, P. Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect. *Vib Spectrosc* **62**, 23–27 (2012).
43. Meyer, K. *Characterization of the structure of binary zinc ultraphosphate glasses by infrared and Raman spectroscopy*. *Journal of Non-Crystalline Solids* vol. 209 (1997).
44. Karthikeyan, B. & Mohan, S. Structural, optical and glass transition studies on Nd³⁺-doped lead bismuth borate glasses. *Physica B Condens Matter* **334**, 298–302 (2003).
45. Seshadri, M., Venkata Rao, K., Lakshmana Rao, J., Koteswara Rao, K. S. R. & Ratnakaram, Y. C. Spectroscopic investigations and luminescence spectra of Nd³⁺ and Dy³⁺ doped different phosphate glasses. *J Lumin* **130**, 536–543 (2010).
46. Seshadri, M., Anjos, V. & Bell, M. J. V. Energy transfer process and radiative properties of 1.06 μm emission in Nd³⁺ doped TeO₂-ZnO-Na₂O glasses. *J Lumin* **196**, 399–405 (2018).
47. Serqueira, E. O. Caracterização e Estudo das Propriedades Ópticas de Íons de Neodímio em uma Matriz Vítreia à Base de Óxidos. (2005).