



GRUPO DE ENGENHARIA E
ESPECTROSCOPIA DE MATERIAIS

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



Ilza Tenório Cavalcante Santos

Resposta termo-óptica de vidros com matrizes:

- 1 – PZABP nanoestruturado com nanocristais De ZnMnTe;**
- 2 – BBPT dopado com íons Nd³⁺.**

Juiz de Fora

2023

Ilza Tenório Cavalcante Santos

Resposta termo-óptica de vidros com matrizes:

1 – PZABP nanoestruturado com nanocristais De ZnMnTe;

2 – BBPT dopado com íons Nd³⁺.

Tese apresentada ao Nome do curso ou Programa da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr.: Virgílio de Carvalho dos Anjos

Juiz de Fora

2023

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Santos, Ilza Tenório Cavalcante .

Resposta termo-óptica de vidros com matrizes: 1 – PZABP
nanoestruturado com nanocristais De ZnMnTe; 2 – BBPT
dopado com ions Nd³⁺. / Ilza Tenório Cavalcante Santos. -- 2023.
133 f.

Orientador: Virgílio de Carvalho dos Anjos

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. DMS (Diluted Magnetic Semiconductor), Vidro Fosfato, TCSPC, Lente Térmica e Z-scan, Espectroscopia Óptica. 2. Vidro de borotelureto; Espectros de absorção UV-Vis e MIR-FTIR-ATR, MEV, DRX, Espectroscopia Raman.. I. de Carvalho dos Anjos, Virgílio , orient. II. Título.

Ilza Tenório Cavalcante Santos

**RESPOSTA TERMO-ÓPTICA DE VIDROS COM MATRIZES: 1 – PZABP
NANOESTRUTURADO COM NANOCRISTAIS DE ZnMnTe; 2 – BBPT DOPADO COM ÍONS
Nd³⁺**

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

Aprovada em 06 de julho de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas
Universidade Federal de Alagoas

Prof. Dr. Leonarde do Nascimento Rodrigues
Universidade Federal de Viçosa

Prof.ª Dr.ª Maria José Valenzuela Bell
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof.ª Dr.ª Giovana Trevisan Nogueira
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. José Roberto Tagliati
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 05/07/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Virgílio de Carvalho dos Anjos, Professor(a)**, em 12/07/2023, às 14:13, 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 **NOELIO OLIVEIRA DANTAS, Usuário Externo**, em 14/07/2023, às 16:36, 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 **Leonarde do Nascimento Rodrigues, Usuário Externo**, em 21/07/2023, às 11:40, 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 **Giovana Trevisan Nogueira, Professor(a)**, em 02/08/2023, às 10:34, 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 **Jose Roberto Tagliati, Professor(a)**, em 03/08/2023, às 16:37, 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 07/08/2023, às 09:34, 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-Uffj (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1353796** e o código CRC **B19FE23E**.

Dedico este trabalho aos meus pais, e amigos que me inspiram e me auxiliaram na realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, refúgio e fortaleza em todos os momentos de minha vida.

A toda minha família, pelo apoio constante.

Ao orientador professor Virgílio de C. dos Anjos, pela confiança e oportunidade.

À professora Maria José V. Bell, pela confiança e oportunidade.

A todos do departamento de Física da Universidade Federal de Juiz de Fora – UFJF, pela influência direta ou indireta na realização deste trabalho, e pelas trocas de saberes; aos funcionários e aos técnicos: Tadeu, Samir, a galera do TI.

Ao professor Noélio Oliveira Dantas - UFAL e Alessandra dos Santos Silva - UFAL pela preparação das amostras vítreas com matriz PZABP dopadas com $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

Ao Professor Nelson Orlando - UFS e Cochiran Santos - UFS pelas medidas de DRX e MET-EDS.

Ao laboratório de preparação de materiais do departamento de Física na Universidade Federal de Sergipe - UFS, campus Prof. Alberto Carvalho em Itabaiana - SE pelas medições de DRX.

A Radha Mada e Seshadri Meruva pela preparação das amostras vítreas com matriz BBPT dopadas com Nd^{3+} e pelos ensinamentos no laboratório de espectroscopia de materiais.

Meu psicólogo Getúlio Coelho de Medeiros pelo carinho, com suas sábias palavras.

Ana Nery, Marluce e Raiane Sodré, amigas de longa data e pela ajuda no Z – Scan e no DRX.

Osmar e Léo pelo acolhimento, em sua casa, durante todo o tempo que fiquei na UFS.

Jefinho, pela ajuda para conseguir ajeitar dados do MEV.

Anselmo e Janaína, pelo carinho de sempre e pelas palavras de encorajamento.

Ao amigo, Tasso Sales, pelas dicas no TCSPC.

Aos queridos: Rosângela, Sônia, Ângela, Arlete, Serginho, Adriely e Alex pelo carinho.

Ao Domingos, pela dedicação e carinho com os alunos da pós-graduação.

Aos órgãos financiadores, CAPES, CNPq, UFJF e FAPEMIG.

RESUMO

Objetiva-se, estudar as propriedades termo-ópticas de vidros de Fosfato (PZABP) e, também, sintetizar e caracterizar, através de técnicas espectroscópicas, uma matriz vítrea Borotelureto (BBPT). O estudo foi dividido em dois grupos. No primeiro, propôs-se a caracterização de nanopartículas semicondutoras magnéticas diluídas de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com matriz hospedeira (PZABP). Para isso, utilizou-se vidros dopados $Zn_{1-x}Mn_xTe$, que tornaram-se atraentes por suas características ópticas, quantização de energia e confinamento quântico. Analisou-se as propriedades termo-ópticas na matriz de fosfato com a composição nominal: 65P₂O₅ 14ZnO 1Al₂O₃ 10BaO 10PbO (% mol), que contém nanopartículas de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com x (0,0 - 0,8) (% em peso). Fundiu-se os reagentes em 1300° C por 30 minutos, com tratamento térmico por 10 h, sob a temperatura de 500° C para nucleação das nanopartículas. A caracterização óptica foi realizada em temperatura ambiente pelas técnicas: Absorção óptica-UV-VIS, notou-se as bandas de absorção dos íons de *Mn*, e das nanopartículas de *ZnTe* na forma de PQs e *bulk*. As unidades de estruturais dos formadores da rede do vidro de fosfato são identificadas a partir dos espectros FT-IR e Raman. Espectros de contagem de fótons correlacionados no tempo (TCSPC) foram efetuados nos comprimentos de onda de excitação de 400 nm e 309 nm e emissão 604 nm e 461 nm, respectivamente. De acordo com a excitação, a amostra apresentou cromaticidade variável entre azul, amarelo e vermelho. Obteve-se as propriedades térmicas via espectroscopia de lente térmica, que resultou em difusividade térmica (D) e condutividade térmica (K), entre $(1,94 - 2,58) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{seg}$ e $(3,996 - 6,914) \times 10^{-3} \text{ W/cm K}$ respectivamente e a taxa de variação do caminho ótico com a temperatura variou na faixa de $(0,914 - 3,56) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Medidas de varredura Z, em 800 nm, evidenciaram um índice de absorção não 8 região do infravermelho médio até a região do azul (450 nm). As amostras com 25% de TeO₂ e 35% de B₂O₃ foram as que, em princípio, apresentaram as menores energias de fônons. Devido à maior presença de TeO₂, supõe-se que essas amostras devem ter a maior não linearidade e que, portanto, esse vidro tem potencial para lasers de estado sólido e dispositivos não lineares.

Palavras-chave: DMS (*Diluted Magnetic Semiconductor*), Vidro Fosfato, TCSPC, Lente Térmica e Z-scan, Espectroscopia Óptica, Vidro de borotelureto; Espectros de absorção UV-Vis e MIR-FTIR-ATR, MEV, DRX, Espectroscopia Raman.

ABSTRACT

This research aims to study the thermo-optical properties of Phosphate glasses (PZABP) and also to synthesize and characterize, through spectroscopic techniques, a glassy matrix Borotelluride (BBPT). The study was divided into two groups. In the first, the characterization of diluted $Zn_{1-x}Mn_xTe$ magnetic semiconductor nanoparticles with host matrix (PZABP) was proposed. For this, $Zn_{1-x}Mn_xTe$ doped glasses were used, which became attractive due to their optical characteristics, energy quantization and quantum confinement. The thermo-optical properties were analyzed in the phosphate matrix with the nominal composition: 65P₂O₅ 14ZnO 1Al₂O₃ 10BaO 10PbO (% mol), which contains nanoparticles of $Zn_{1-x}Mn_xTe$, with x (0,0 – 0,8) (% by weight). The reagents were melted at 1300o C for 30 minutes, with thermal treatment for 10 h, under a temperature of 500°C for nucleation of the nanoparticles. Optical characterization was performed at room temperature using the following techniques: Optical absorption-UV-VIS, we note the absorption bands of Mn ions, and of ZnTe nanoparticles in the form of PQs and bulk. The structural units of the phosphate glass network formers are identified from the FT-IR and Raman spectra. Time correlated photon counting (TCSPC) spectra were performed at excitation wavelengths of 400 nm and 309 nm and emission 604 nm and 461 nm, respectively. According to the excitation, the sample showed variable chromaticity between blue, yellow and red. Time correlated photon count (TCSPC) spectra were performed at excitation wavelengths of 400 nm and 309 nm and emission 604 nm and 461 nm, respectively. According to the excitation, the sample showed variable chromaticity between blue, yellow and red. Thermal properties were obtained via thermal lens spectroscopy, which resulted in thermal diffusivity (D) and thermal conductivity (K) between (1,94 – 2,58) x 10⁻³ cm² / sec and (3,996 – 6,914) x 10⁻³ W/cm K respectively and the rate of change of the optical path with temperature varied in the range of (0,914 – 3,56) x 10⁻⁶ K⁻¹. Non-linear Z-scan measurements, at 800 nm, showed a negative non-linear absorption index for the 20% ZnMnTe sample, indicative of the absorption of two photons. The 1% and 10% samples indicated saturated absorption signals, while for the 80% sample it was not possible to obtain a signal. It was concluded that the 20% sample is promising for non-linear devices with spin polarization. In the second group, the BBPT glass matrix was used (B₂O₃ + Bi₂O₃ + PbO + TeO₂ + Nd₂O₃ (molar %), with variation in the amounts of B₂O₃ between 35 and 60 mol% and TeO₂ changing from 0 to 25

mol%) doped with 0,5Nd³⁺. The reagents were melted (melting/cooling) at 1050°C for 1 hour and underwent heat treatment for 2 hours at a temperature of 350°C to improve the nucleation of the nanoparticles. Initially, the electronic transitions in the UV-Vis spectrum were observed, then; values of density and number of ions were shown. In the Raman spectrum, the IR absorption bands are associated with the vibrational modes B₂O₃ and TeO₂ in the glass matrix. Additional information about the glassy nature of the samples was confirmed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Thermal properties were obtained by means of thermal lens spectroscopy. In general, the glasses showed good optical transparency from the mid-infrared region to the blue region (450 nm). The samples with 25% of TeO₂ and 35% of B₂O₃ were the ones that, in principle, presented the lowest phonon energies. Due to the higher presence of TeO₂, it is assumed that these samples should have the highest non-linearity and that, therefore, this glass has potential for solid-state lasers and non-linear devices.

Keywords: DMS (Diluted Magnetic Semiconductor), Phosphate Glass, TCSPC, Thermal Lens and Z-scan, Optical Spectroscopy, Borotelluride glass, UV-Vis and MIR-FTIR-ATR absorption spectra, SEM, XRD, Raman spectroscopy.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Períodos e regiões em que foram desenvolvidas os vidros.	19
Tabela 2: Configuração eletrônica dos elementos terras-raras e seus íons trivalente (TR^{3+}).	42
Tabela 3: Fatores para o cálculo do calor específico.	71
Tabela 4: Fatores de Winkelmann para calcular o calor específico do vidro para a faixa de 16°C a 100°C.	71
Tabela 5: A integral da área da região de ZnTe bulk e integral da área da região de quantum dot, Gap direto, Gap Indireto e índice de refração das amostras da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com concentração de $x = 0,000$ até $0,800$ (% peso).	77
Tabela 6: Valores de massa molar, densidade e volume molar das amostras da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com concentração de $x = 0,000$ até $0,800$ (% em peso).	78
Tabela 7: Valores de tempo de vida na excitação 309 nm e emissão 461 nm de vidros de fosfato dopados com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ amostras com Mn variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).	87
Tabela 8: Valores de rápida decadência na excitação 400 nm e emissão 604 nm de vidros de fosfato dopados com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ amostras com Mn variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).	90
Tabela 9: As propriedades termo-ópticas obtidas experimentalmente: T_c , difusividade térmica D ; coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds / dT , e I_0 da matriz vítrea com a composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) de $Zn_{1-x}Mn_xTe$	94
Tabela 10: As propriedades termo-ópticas obtidas experimentalmente: $Leff$, mudança de fase Θ e potência medida pelo laser antes de bater na amostra e Abs . coeficiente em $488\text{ nm } A_e\text{ cm}^{-1}$ o coeficiente de absorção óptica da amostra, a matriz vítrea contendo.	94
Tabela 11: Cálculos obtidos da espessura teoricamente do calor específico pc (Teórico e experimental), condutividade K (Teórica e experimental).	95
Tabela 12: Propriedades ópticas não lineares foram estudadas para amostras de PZABP contendo $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.00$ até 0.800 (wt%).	98

Tabela 13: Os valores de band gap (direto e indireto) na composição ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 e variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$. ----- 101

Tabela 14: Propriedades Físicas das amostras com composição ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) com variação nas quantidades de B_2O_3 e variação de 35 a 60 mol% e TeO_2 , alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$. ----- 102

Tabela 15: Raman picos atribuídos aos vidros BBPT dopados com Nd^{3+} (%molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 .
----- 109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BBPT	Boro-Bismuto- Fósforo-Telúrio
PZABP	Fósforo-Zinco-Alumínio-Bário-Chumbo
UV-Vis	Ultravioleta e Visível
MIR	Infravermelho Médio
IR	Infravermelho
<i>R</i>	Refletância
<i>A</i>	Absorção
<i>T</i>	Transmitância
Abs	Absorbância
FL	Fotoluminescência
FLRT	Fotoluminescência Resolvida no Tempo
UFS	Universidade Federal de Sergipe
SE	Sergipe
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
CMNANO	Centro de Multiusuário de Nanotecnologia
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ρ_c	Técnica Capacidade Térmica Volumétrica
TCSPC	Espectros de Contagem de Fótons Único Correlacionada no Tempo
ONU	Nações Unidas
FCC	Cubica de Face Centrada
CIE	Diagrama de Cromaticidade
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
DT	Variação de Temperatura
Laser	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
LNMF	Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
G2EM	Laboratório de Espectroscopia de Materiais
ICE	Instituto de Ciências Exatas
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
ODS	Objetivos para Desenvolvimento Sustentável

CFC Corpo de Face Centrada

LISTA DE SÍMBOLOS

\forall	Para todo
\in	Pertence
ρ	Rô

SUMÁRIO

Figura 1: Análise da dimensão na escala nano.....	13
Figura 2: Vidros naturais: (a) Vidros Obsidianas (b) Vidros e (c) Vidros Fulgoritos... 18	18
Figura 3: Instrumentos criados pelo homem neolítico, com técnicas de polimento ou fundição.....	18
Figura 4: Efeito óptico no Cálice Lycurgus.	20
Figura 5: Cálice de Licurgo: (a) Refração-verde, (b) Transmissividade-vermelho. ...	21
Figura 6: (a) Janela da igreja: Vitral da Sainte-Chapelle em Paris-França, (b) Vitral na Catedral de Notre-Dame de Chartres.....	22
Figura 7: (a) Azul real, vermelho, amarelo dourado, verde esmeralda. As cores dos vitrais de Sainte Chapelle em Paris e (b) Interior da catedral Saint Chapelle.	23
Figura 8: Vidro vermelho Careffe Nurengerg.....	24
Figura 9: 2022, o ano internacional do vidro, descrito pela Nações unidas – ONU... 25	25
Figura 10: Os 17 objetivos do desenvolvimento sustentável da ONU.....	26
Figura 11: Vidro contribui com 11 dos objetivos Globais.....	27
Figura 12: Modelo de Zachariasen 2D para um cristal e 2D para vidro amorfo.	28
Figura 13: Mostra como muda o volume durante o resfriamento de um líquido.....	29
Figura 14: (a) Curvas de análise térmica-transição vítrea, através da curva esquemática de DSC e (b) Vidro amolecido.....	30
Figura 15: Representação da curva quando a energia é livre em vidro e cristal, e reflete diferentes estados de equilíbrio e não equilíbrio.	31
Figura 16: Ilustração das unidades tetraédricas de fosfato Q(3), Q(2), Q(1) e Q(0) em que os átomos de oxigênio (rosa) são conectados aos átomos de fosfato (azul), de acordo com nomenclatura Q_i	32
Figura 17: Gap de energia de diferentes semicondutores em função do tamanho do nanocristal.	33
Figura 18: Estrutura cristalina Zincoblende em semicondutores ZnTe. (a) ZnTe e (b) $Zn_{1-x}AxTe$ (A = Mn).	34
Figura 19: (a) Átomo artificial, (b) Dimensão do ponto quântico 5 nm.....	35
Figura 20: (a) Pontos quânticos coloidais, exemplo da alteração óptica (Fluorescência) decorrente do confinamento em PQs de CdTe.	36
Figura 21: Variação de energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais de confinamento quântico e na forma bulk.....	36

Figura 22: Interação de troca sp-d.	38
Figura 23: Unidades dos grupos estruturais, que ocorrem na rede de vidros de boratos: (a) Grupo boroxol B ₃ O ₆ ; (b) Grupo triborato B ₃ O ₇ , (c) Grupo ditriborato B ₃ O ₈ ,(d) Grupo metaborato B ₃ O ₉ , (e) Grupo diborato B ₄ O ₉ , (f) Grupo pentaborato B ₅ O ₁₀ , (g) Grupo depentabor.	39
Figura 24: Estrutura de ligações TeO ₂ átomo de oxigênio com telureto (a) Bipirâmide trigonal TeO ₄ ,(b) Poliedro TeO ₃₊₁ , (c) Pirâmide trigonal TeO ₃	40
Figura 25: Estrutura do vidro com matriz boroteluretos (B ₂ O ₃ e TeO ₂) (a) Boro B ₂ O ₃ e (b) Telúrio TeO ₂).	41
Figura 26: Fluxograma do processo experimental de preparação de amostras vítreas.	45
Figura 27: Fotos das amostras com composição (65P ₂ O ₅ , 14ZnO, 1Al ₂ O ₃ , 10BaO, 10PbO - % molar), com variação da quantidade de Zn _{1-x} Mn _x Te, de 0,0 < x < 0,8 (% em peso).	47
Figura 28: Fotos das amostras com a composição (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + TeO ₂ + PbO + Nd ₂ O ₃ - % molar), com variação das quantidades de B ₂ O ₃ de 35 a 60 mol % e TeO ₂ , que foram alteradas de 0 a 25 mol%, dopado com 0,5 Nd ³⁺	48
Figura 29: Interação da radiação I ₀ (azul) com a amostra (amarelo).	51
Figura 30: Diagrama demonstrando o funcionamento interno do espectrofotômetro (Shimadzu UV-2550).	53
Figura 31: Esquema do FT-IR, diagrama da representação dos principais componentes de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier.	55
Figura 32: Tipos de vibrações moleculares, (a) vibrações de estiramento e (b) deformações angulares.	56
Figura 33: Imagem do equipamento no Centro de Multiusuário de Nanotecnologia (CMNANO), na Universidade Federal de Sergipe (UFS).	57
Figura 34: (a) Esquema do espectrômetro de raios X e (b) A difração de raios-X em um cristal.	58
Figura 35: (a) Esquema do espalhamento Raman e (b) Princípio Raman.	60
Figura 36: Montagem experimental do espectrômetro Jobin Yvon T64000.	62
Figura 37: Spectrometer –Edinburgh Instruments.	63
Figura 38: Representação de um espectrofluorímetro.	64

Figura 39: Desenho do tempo de vida na contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC).....	65
Figura 40: Arranjo experimental da técnica de lente térmica.....	66
Figura 41: Geometria da posição do laser de excitação e do laser de prova.	67
Figura 42: Arranjo experimental da técnica capacidade térmica volumétrica (ρc). ...	68
Figura 43: Curva de aquecimento e resfriamento para o vidro PZABP.	69
Figura 44: (a) Refração não linear $n_2 > 0$ auto-focalizado, $n_2 < 0$ auto-desfocalizado $n = n_0 + n_2 I(r)$. (b) Absorção não linear $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I(r)$	72
Figura 45: Espectro de absorção UV-Vis da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais nanoestruturados.....	76
Figura 46: Gráfico da densidade e volume molar (lado direito) e massa molar (lado esquerdo) versus dopagem da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais $Zn_{x-1}Mn_xTe$ em concentração contendo $x = (0,000 \text{ até } 0,800)$	78
Figura 47: Espectro de FTIR-IR com matriz vítrea PZABP contendo nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com variação de concentração entre $(0,000-0,800)$	80
Figura 48: Espectro Raman com polarização paralela (H, H) da amostra com composição $65P_2O_5 \ 14ZnO \ 1Al_2O_3 \ 10BaO \ 10PbO$ (mol %), contendo nanocristais $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x , esta concentração de 0 até 80(wt%)....	81
Figura 49: Espectros de micro Raman com despolarizado (H,) das amostras com composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) contendo nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x , foi dopado contendo uma variação de 0,000 até 0,800 (wt%).	81
Figura 50: Espectro Raman com polarização paralela (H, H) da amostra com composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) contendo nanocristais $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x , esta concentração de 0 até 80(wt%) foi realizado um estudo fazendo deconvoluções.....	84
Figura 51: Espectros Raman com despolarizado (H,) de amostras com composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) contendo nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x , foi dopado contendo uma variação de 0,000 até 0,800 (wt%) foi realizando um estudo.	85
Figura 52: Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para vidros com matriz PZABP amostras dopada com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, sendo realizada com excitação = 309 nm e emissão em 461nm.	86

Figura 53: Curva de decaimento de tempo de vida com excitação 309 nm e emissão em 461 nm para amostras com composição nominal $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e com Mn varrendo a concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).	87
Figura 54: (a) Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para vidros com matriz PZABP, amostras dopada com $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, realizada com excitação = 400 nm e emissão 604 nm.	88
Figura 55: Curva de decaimento de tempo de vida com excitação 400 nm e emissão em 604 nm para amostras com composição nominal $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e com Mn, varrendo a concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).	89
Figura 56: (a) Matriz vítrea com composição $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) contendo $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, onde x é a concentração, varrendo de 0 até 80 (wt%) Com sinal térmico normalizado (I / I_0) em função do tempo (ms).	91
Figura 57: Deslocamento de fase (θ) como função de excitante potência do laser para a matriz $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) contendo nanocristais $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, na concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt %).	92
Figura 58: $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) contendo nanocristais $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, onde x , contém a concentração 0 até 80(wt%).	93
Figura 59: Mostra variação de D e K (Téorico e experimental) com amostras de vidro PZABP dopadas apenas com $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocristais semicondutores.	96
Figura 60: Curvas em "fenda aberta" de varredura Z para amostras de PZABP dopado com $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).	97
Figura 61: Propriedades ópticas não lineares foram estudadas para amostras de PZABP contendo $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x = 0.00$ até 0.800 (wt%).	98
Figura 62: Espectro de absorção UV-Vis da matriz BBPT ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{TeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol% dopado com $0,5\text{Nd}^{3+}$.	99
Figura 63: (a) Espectro de gap indireto da matriz vítrea $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{TeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60	

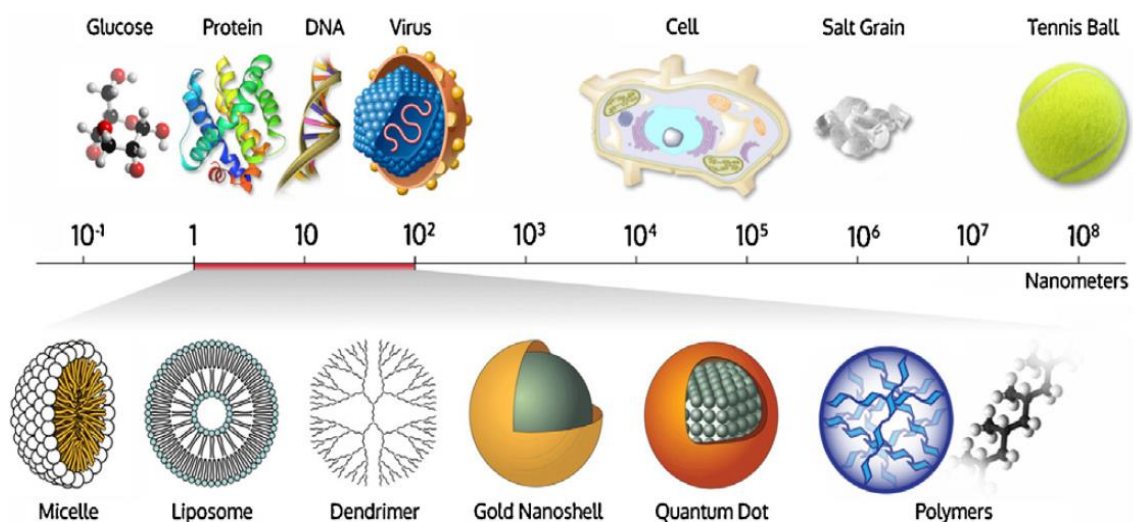
	mol% e TeO ₂ alterando de 0 a 25 mol%) dopado com 0,5Nd ³⁺ ; (b) Espectro de gap direto da matriz vítrea.....	101
Figura 64:	Gráfico da densidade, volume molar (lado direito) e massa molar (lado esquerdo) versus dopagem da matriz da matriz BBPT (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + PbO + TeO ₂ + Nd ₂ O ₃ (% molar) variando nas quantidades de B ₂ O ₃ variando de 35 a 60 mol% e TeO ₂ alterando de.....	102
Figura 65:	Os padrões de DRX dos vidros investigados com composição (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + PbO + TeO ₂ + Nd ₂ O ₃ (% molar) variando nas quantidades de B ₂ O ₃ variando de 35 a 60 mol% e TeO ₂ alterando de 0 a 25 mol%) dopado com 0,5Nd ³⁺	104
Figura 66:	Imagens da matriz BBPT (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + PbO + TeO ₂ + Nd ₂ O ₃ (% molar) variando nas quantidades de B ₂ O ₃ variando de 35 a 60 mol% e TeO ₂ alterando de 0 a 25 mol% dopado com 0,5Nd ³⁺ imagens SEM com as respectivas escalas 100 μm (a), 50 μm (b), 10 μm.....	105
Figura 67:	Espectro de absorção ATR-FTIR, usando para isso a matriz vítrea BBPT (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + PbO + TeO ₂ + Nd ₂ O ₃ (% molar) variando nas quantidades de B ₂ O ₃ variando de 35 a 60 mol% e TeO ₂ alterando de 0 a 25 mol%) dopado com 0,5Nd ³⁺	106
Figura 68:	Espectros raman polarizado (H, H) (à temperatura ambiente) de vidros (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + PbO + TeO ₂ + Nd ₂ O ₃ (% molar) variando nas quantidades de B ₂ O ₃ variando de 35 a 60 mol% e TeO ₂ alterando de 0 a 25 mol%) dopado com 0,5Nd ³⁺	107
Figura 69:	despolarizado (H,) (à temperatura ambiente) de vidros (B ₂ O ₃ + Bi ₂ O ₃ + PbO + TeO ₂ + Nd ₂ O ₃ (% molar) variando nas quantidades de B ₂ O ₃ variando de 35 a 60 mol% e TeO ₂ alterando de 0 a 25 mol%) dopado com 0,5Nd ³⁺	108

1 INTRODUÇÃO

A vida na terra depende direta e indiretamente dos raios de sol, e a interação da sua luz com a matéria provoca inúmeros fenômenos no dia a dia, os quais são estudados pela Fotônica. Tal ciência permite gerar, detectar, transmitir, modular, amplificar a luz, que possui uma ampla gama de aplicações, como pode ser observada nos vidros, que se destacam por causa de suas características e propriedades ópticas e estruturais (NALIN *et al.*, 2016 a).

Esses materiais vítreos são muito importantes para serem aplicados em nanotecnologia, pois suas dimensões possuem proporções na ordem de 10^{-9} nm (1 a 100 nm), que estão na mesma faixa de tamanho de uma proteína (lisossomo) do DNA (Ácido desoxirribonucleico) e de um vírus, cujas dimensões são ainda menores que o tamanho de uma célula, como mostrado na figura 1. Deste modo, ao utilizá-las, por exemplo em áreas como a saúde, essas amostras têm potencial para serem inseridas no interior de uma célula e, portanto, realizar um diagnóstico e um possível tratamento de alguma doença. Além disso, esses materiais nanoestruturados podem ser introduzidos, de diferentes formas, a um sistema e pode-se considerar que as nanopartículas são a resposta para o que a ciência almeja alcançar nos próximos anos. Esses materiais, além de suas características importantes, emitem luz, quando são bombardeadas ou excitadas por uma fonte de radiação específica, o que permite uma ampla aplicação (HULKOTI; TARANATH, 2014).

Figura 1: Análise da dimensão na escala nano.



Fonte: Hulkoti; Taranath (2014).

Na primeira, foram os vidros de fosfato (PZABP), que são materiais tecnologicamente importantes por apresentarem energia de fônon aproximadamente a 1200 cm^{-1} (REISFELD; JØRGENSEN, 1987). Além disso, possuem temperatura de transição de fase baixa (coeficientes de expansão térmica e condutividade elétrica) ao ser comparado com vidros de silicato- SiO_2 e borato B_2O_3 (MOUSTAFA; EL-EGILI, 1998), o que possibilita altas concentrações com diferentes dopantes (FREITAS *et al.*, 2016).

Por consequência, vidros de fosfato podem apresentar potenciais aplicações em dispositivos ópticos e fotônicos (FREITAS *et al.*, 2016; MOJDEHI *et al.*, 2013). O semicondutor de telureto de zinco (ZnTe) e íons magnéticos (manganês - Mn^{3+}) são materiais com grande potencial para aplicação em óptica e fabricação de dispositivos optoeletrônicos (BHATTACHARYYA *et al.*, 2009) e, também, como diodos emissores de luz, diodo laser de faixa verde (DANTAS *et al.*, 2010), computação quântica, informação quântica e spintrônica (DANTAS *et al.* 2010).

A segunda matriz é o vidro de borotelureto (BBPT), cuja variação na composição (B_2O_3 e TeO_3) tem sido assunto de interesse por suas aplicações na tecnologia, devido ao alto índice de refração, alta estabilidade térmica, boa durabilidade química, baixa energia de fônon e alta refração não linear. A estrutura do vidro de boro- B_2O_3 consiste numa distribuição de ligações B – O – B, que contém ângulos de ligações com uma rede de anéis de boroxila e unidades triangulares BO_3 que, com a adição de telúrio (TeO_3) ao vidro de borato, melhora-se a rede vítrea, e obtém-se mais qualidade do vidro; melhora, também, o índice de refração, durabilidade em relação à umidade e transmitância de infravermelho-IR (PANDARINATH *et al.* 2016).

O uso de terras-raras em vidros pode intensificar suas aplicações em fotônica. Para este estudo, optou-se por utilizar o neodímio, por ele ter diversas aplicações em: lasers, ímãs, colorante violeta em vidro e cerâmica e capacitores de cerâmica (PANDARINATH *et al.*, 2016). Dessa forma, o neodímio é comumente usado com configuração trivalente Nd^{3+} e com configuração $4f^{n-1} 5d$, que resultam em emissões laser na região espectral do visível e do infravermelho, por meio da absorção de vários fótons no segundo harmônico do laser Nd: YAG em 532 nm, além de ter potencial para ser utilizado em lasers de estado sólido (LIBRANTZ, 2000).

O objetivo geral do estudo é conhecer as propriedades termo-ópticas de vidros de Fosfato (PZABP) dopados com semicondutor de telureto de zinco (ZnTe) e material

magnético (íons Mn^{3+}), com variação da concentração de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, através de técnicas espectroscópicas e controlar suas propriedades na região do espectro eletromagnético ultravioleta UV-visível, para potencializar suas características e aplicações.

Buscou-se, da mesma forma, sintetizar e caracterizar, através de técnicas espectroscópicas, uma matriz vítrea borotelureto (BBPT), na variação da composição B_2O_3 e TeO_3 , na sua preparação e manipulação, para controlar as propriedades na região do espectro eletromagnético do UV ao infravermelho, onde a matriz apresenta transparência significativa. Para a pesquisa, os vidros foram dopados com uma quantidade fixa dos íons de Nd^{3+} , o que permitiu estudar as propriedades estruturais e termo-ópticas, para verificar qual composição da matriz apresenta melhores características e potencialidades com aplicações, quando dopado com esses íons.

O objetivo específico do estudo é analisar, por meio de técnicas espectroscópicas, as características dos vidros com matriz vítrea PZABP: densidade; absorção óptica no UV-Vis e MIR; Espectroscopia Raman; Lente térmica; Capacidade térmica volumétrica ρ_c ; Espectros de contagem de fótons únicos correlacionada no tempo-TCSPC e Z-scan. E, bem com, em vidros com matriz vítrea BBPT: densidade; massa molar; volume molar; concentração de íons (N); absorção óptica no UV-Vis e MIR; medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de raios -X (DRX) e Espectroscopia Raman.

Para compreender a temática, organizou-se o estudo em três capítulos:

Na introdução, ressaltou-se a importância do estudo de vidros dopados, a partir de fundamentos teóricos, o objetivo geral e os específicos do mesmo.

No primeiro capítulo, descreveu-se o que é vidro, sua estrutura, a matriz vítrea de Fosfato (PZABP) dopada com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, e a matriz Borotelureto (BBPT) dopada com Nd^{3+} , explicou-se o que são nanopartículas e fez-se um breve histórico sobre o vidro.

No capítulo dois, relatou-se detalhes experimentais da preparação das amostras PZABP e BBPT, descreveu-se cada etapa por meio de um fluxograma da montagem utilizada para a caracterização das amostras: densidade, massa molar, volume molar, concentração de íons (N), absorção óptica no UV-Vis e MIR; Band Gap do Material, Espectroscopia Raman; Lente Térmica; Capacidade Térmica Volumétrica ρ_c ; Espectros de Contagem de Fótons Único Correlacionada no Tempo-TCSPC; Z-scan, Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Difração de Raios -X (DRX); Z-scan.

No terceiro, apresentou-se os resultados obtidos, discussões e análise dos mesmos em cada técnica. Discutiui-se de forma clara e objetiva sobre a matriz vítrea de fosfato - P_2O_5 (PZABP) dopada com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e, também, a Matriz BBPT dopadas com Nd^{3+} .

Em seguida, apresentou-se as considerações finais sobre os dados experimentais e sobre resultados obtidos, e arrolou-se as referências bibliográficas.

2 BREVE HISTÓRICO SOBRE O USO DOS VIDROS

Neste capítulo, procurou-se conhecer a história do vidro, sua origem, como foi descoberto e a importância do mesmo para o desenvolvimento da humanidade.

O termo vidro é derivado do latim *glæsumu*, usado para dar referência ao brilho e transparência de um material, também chamado de “vítreo”, originário da palavra latina *Vitrum* (transparente ou claro) e “amorfo” proveniente do grego *Amorphe* (VARSHNEYA; 1994).

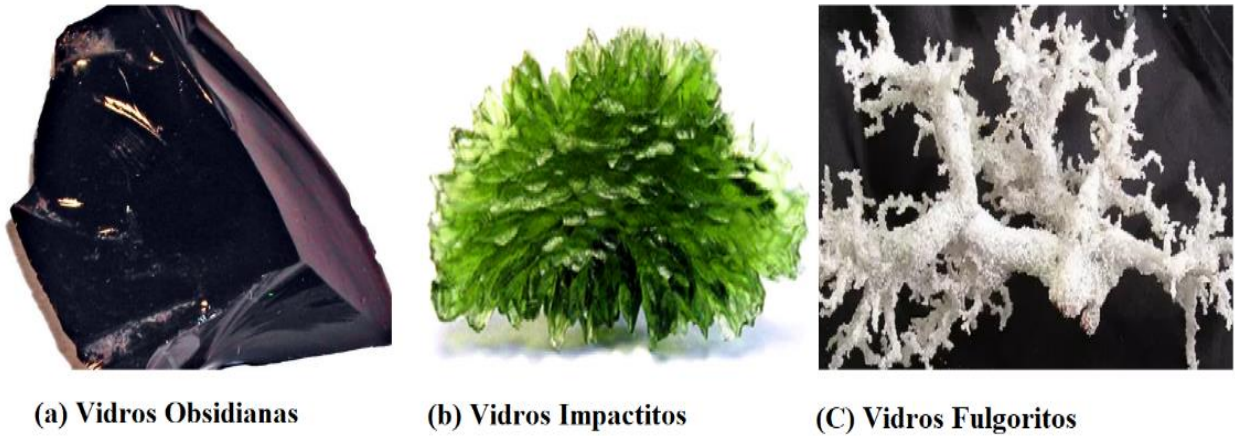
De acordo com Navarro (1985), o vidro é conhecido a milênios, e está presente na natureza desde quando a crosta terrestre foi formada. O autor comenta que os primeiros vidros foram denominados de vidros naturais figura 2, que têm em comum a capacidade de serem resfriados rapidamente pela matéria fundida.

Os vidros originários de lavas vulcânicas, por exemplo, as obsidianas, mostrado na figura 2 a, têm 70% ou mais de sílica - SiO_2 na sua composição química. Eles são provenientes do resfriamento do magma ou até mesmo do derretimento da areia devido ao calor da lava, e são utilizados pelo homem desde o período neolítico 8.000 a.C., em utensílios domésticos, como machados e pontas de lança raspadores.

Os vidros conhecidos como impactitos figura 2 b são originários dos fragmentos de meteoritos com temperaturas elevadas e se forma pelo impacto com a superfície terrestre. Eles possuem abundância de Fe (ferro) e Ni (níquel).

Os fulgoritos figura 2 c são vidros originários dos impactos dos raios sobre a areia e, ao fundir-se a ela, devido ao calor de um raio, que geralmente ultrapassa 1800° C, acarreta o derretimento da areia. Assim, a sílica, presente nela, se funde com seus componentes e forma uma estrutura de aspecto vitrificado e tubular.

Figura 2: Vidros naturais: (a) Vidros Obsidianas (b) Vidros e (c) Vidros Fulgoritos.



Fonte: (a) <https://pt.wikipedia.org>, (b) <http://www.geologo.com.br/> e (c) <https://www.anavidro.com.br>. Acesso em 10/10/2022.

O vidro foi de fundamental importância para o desenvolvimento da humanidade. Navarro (1985) comenta que, desde o final da idade da pedra (período paleolítico), o homem utilizava artefatos feitos de vidro, como lanças, que fizeram parte da revolução neolítica e que, também, contribuíram para o surgimento da agricultura. Pode-se compreender que o desenvolvimento do homem e a chamada Era do homem moderno, ocorreu quando ele começou a criar ferramentas feitas com vidro, por utilizá-lo em fratura (materiais vítreos e amorfos) e o uso de lascas com estruturas côncavas, que não seguiam nenhum plano cristalino como mostrado na figura 3.

Figura 3: Instrumentos criados pelo homem neolítico, com técnicas de polimento ou fundição.



Fonte: <http://aulasonlinedehistoria.blogspot.com>. Acesso em 13/10/2022.

Na tabela 1, pode-se observar os períodos e regiões em que os vidros foram desenvolvidos. Segundo Historia (1986), acredita-se que os primeiros foram produzidos pelos fenícios, quando improvisaram fogões, com uso de blocos de salitre e, sobre a areia, viram que, depois de algum tempo sobre as chamas, eles se tornavam líquidos e pareciam brilhantes e, em seguida, rapidamente, se solidificavam. Os fenícios desenvolveram alguns artefatos vítreos e transferiram esse conhecimento aos povos do Egito e Mesopotâmia e, com o passar do tempo, ele se espalhou por todos os continentes. O autor ressalta que foi, por volta dos anos 100, os primeiros registros da existência de vidros incolores em Alexandria. Nos anos 200, na Babilônia, desenvolveu-se técnicas de sopro (ainda utilizadas pela indústria atualmente) e, entre os anos 1000 – 1100, o homem desenvolveu a técnica de obtenção de vitrais em Alexandria e na França.

Nesse sentido, o estudo, além de descrever sua estrutura, da matriz vítrea de Fosfato (PZABP) dopada com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, e a matriz Borotelureto (BBPT) dopada com Nd^{3+} , procura conhecer a história dos artefatos feitos com vidros pelos homens e, assim, entender um pouco mais sobre o desenvolvimento da humanidade.

Tabela 1: Períodos e regiões em que foram desenvolvidas os vidros.

Período	Região	Desenvolvimento
8000 a.C.	Síria(?)	Primeira fabricação de vidros pelos fenícios
7000 a.C.	Egito	Fabricação dos vidros antigos
3000 a.C.	Egito	Fabricação de peças de joalheria e vasos
1000 a.C.	Mediterrâneo	Fabricação de grandes vasos e bolas
669-626 a.C.	Assíria	Formulações de vidro encontradas nas tábuas da biblioteca do Rei Assurbanipal
100	Alexandria	Fabricação de vidro incolor
200	Babilônia e Sidon	Técnica de sopragem de vidro
1000-1100	Alemanha, França	Técnica de obtenção de vitrais
1200	Alemanha	Fabricação de peças de vidro plano com um dos lados cobertos por uma camada de chumbo - antimônio: espelhos
1688	França	Fabricação de espelhos com grandes superfícies

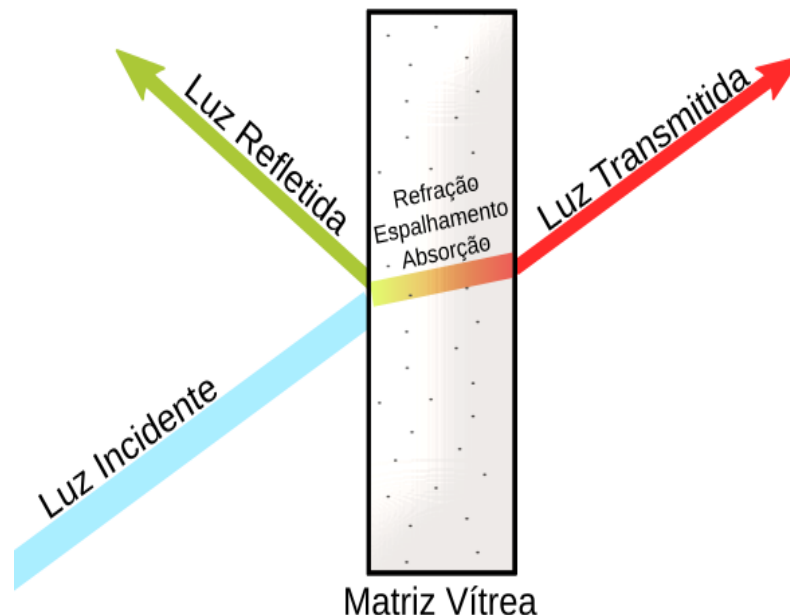
Fonte: Extraído de Historia (1986).

Historia (1986) afirma que as propriedades ópticas provenientes dos vidros são descritas através da clássica nanotecnologia Romana. Um exemplo disso é o Cálice de Lycurgus, uma relíquia encontrada no Museu Britânico, elaborada para o Rei Licurgo no século IV (300 - 400 anos d.C.).

Acredita-se que, na época do Império Romano, os artesãos observaram o interessante efeito óptico e descobriram o potencial colorido das nanopartículas acidentalmente, e, a partir disso, dominaram os conhecimentos de nanotecnologia, e aperfeiçoaram este método e, assim, pode-se considerá-los como os pioneiros na pesquisa por nanotecnologia.

Freetone *et al.* (2007) afirmam que o Cálice de Lycurgus, mostrado nas (figura 4) e (figura 5), tem uma propriedade óptica não usual: ao iluminar a taça pelo lado de fora, ocorre o efeito de reflexão e o cálice aparece verde, porém, ao colocar uma luz por dentro dele, ocorre o efeito óptico de transmitância, e ele torna-se vermelho. Ao analisar por microscopia eletrônica um pedaço do vidro, observou-se que ele possui partículas que são de uma liga de prata e ouro e que elas têm dimensões da ordem de 50 nm.

Figura 4: Efeito óptico no Cálice Lycurgus.



Fonte: <https://cafenobequer.wordpress.com>. Acesso em 15/07/2022.

Figura 5: Cálice de Licurgo: (a) Refração-verde, (b) Transmissividade-vermelho.

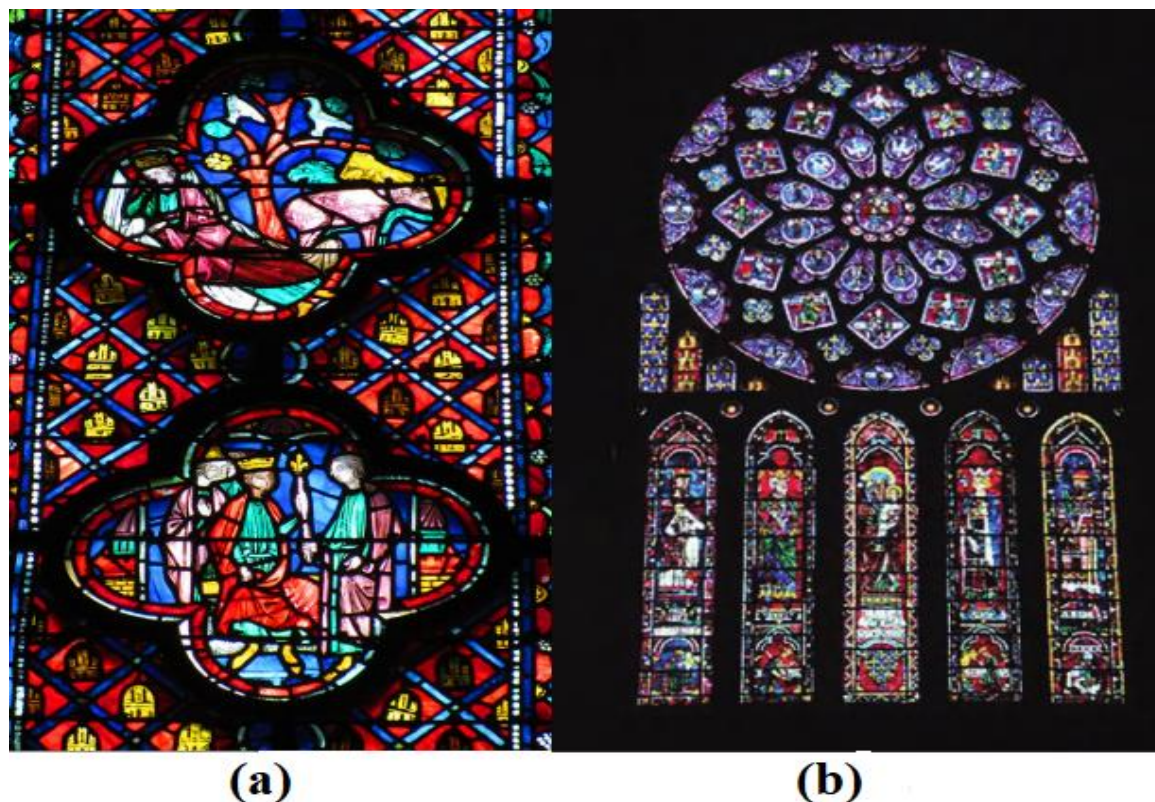


Fonte: <https://www.britishmuseum.org>. Acesso em 15/07/2022.

De acordo com Freetone *et al.* (2007), existem ainda muitas outras evidências do uso de nanopartículas metálicas, nos séculos XXI e XXII, quando observou-se a existência de impurezas ou metais de transição, que permitiram o desenvolvimento do vidro colorido e vidro plano. Isso foi fundamental para o desenvolvimento dos vitrais, que estão em diversas igrejas localizadas na França, Inglaterra, entre outros.

Segundo Horikoshi e Serpene (2013), as mudanças de cor dependem do tamanho e da forma das nanopartículas de ouro e prata: vermelho Ag (~100 nm, triângulo), Amarelo Au (~100 nm, esférico), verde Au (~50 nm esférico), azul-claro Ag (~90 nm esférico), Azul Ag (~40 nm, esférico), como pode ser observado na (figura 6 a), na igreja de Notre Dame de Paris construída em 1163 d. C.

Figura 6: (a) Janela da igreja: Vitral da Sainte-Chapelle em Paris-França, (b) Vitral na Catedral de Notre-Dame de Chartres.

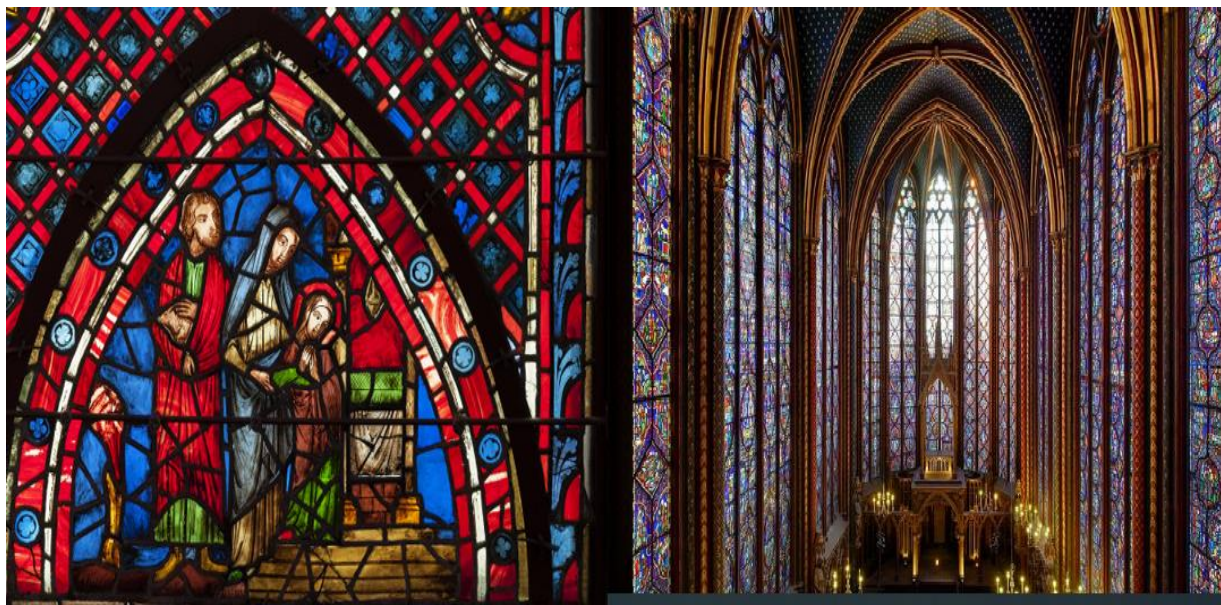


Fonte: SCHAMING; REMITA, (2015).

Horikoshi e Serpene (2013) comentam que os primeiros nanotecnólogos foram os antigos fabricantes de vitrais, que descobriram o seguinte efeito: ao colocar pequenas quantidades de ouro e prata no vidro, produzia-se o vermelho e o amarelo encontrados nos vitrais, como mostrado na figura 6 b, vermelho (~25 nm), amarelo (~100 nm, esférico). Com relação a isso, atualmente, os pesquisadores descobriram que são necessárias apenas pequenas quantidades de nanopartículas, colocadas com precisão, para alterar as propriedades físicas de um material.

Na figura 7 a, e figura 7 b, vê-se a janela da igreja de Sainte Chapelle também em Paris, construída nos anos 1242 – 1248 d. C, e pode-se observar que existe uma enorme quantidade de cores nos seus vitrais, resultantes da combinação de nanopartículas de cobre (Cu), prata (Ag), e ouro (Au). Essas nanopartículas apresentam cores que dependem do seu tamanho, e elas são responsáveis pelas diferentes cores, e a cor vermelha de vários vitrais se deve à incorporação de colóides de ouro no vidro.

Figura 7: (a) Azul real, vermelho, amarelo dourado, verde esmeralda. As cores dos vitrais de Sainte Chapelle em Paris e (b) Interior da catedral Saint Chapelle.



(a)

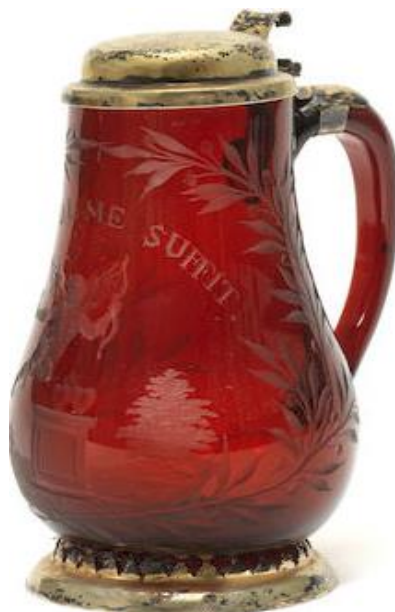
(b)

Fonte: (a) <https://www.sainte-chapelle.fr> e (b) <https://www.viator.com>. Acesso em 22/10/2022.

Sobral *et al* (2012) afirmam que, no século XVII, em aproximadamente 1600, ocorreu na Inglaterra uma substituição na composição dos vitrais sobre a base de urânio ou potássio K_2O para o chumbo PbO , que possibilitou altos índices de refração. Isso é possível porque o chumbo é altamente polarizado e rico eletronicamente. Ao ser polarizado, frente ao campo elétrico da luz incidida sobre o vidro, faz com que ele brilhe. Os autores ressaltam que, atualmente, não se faz vidro com chumbo, por ele ser considerado tóxico, por isso, substituíram-no por óxido de titânio.

De acordo com Street (2013), há, também, um vidro vermelho chamado Careffe Nurengerg, que é transparente e contém uma fração volumétrica de partícula de ouro-Au, da ordem de cerca de 10^{-6} , ou seja, uma partícula de ouro tem dimensão de cerca de 10 nm de diâmetro. A cor do vidro é resultado das transições eletrônicas nesse material. O mesmo foi encontrado em um museu na Alemanha, em uma jarra de vidro, com partículas de ouro, confeccionada em 1700. Ela é composta de nanopartículas usadas como parte da sua composição e, neste caso, o vidro absorve bastante no comprimento de onda do azul e verde, por isso ele aparece vermelho, ou seja, a luz refletida é vermelha, como mostrado na figura 8.

Figura 8: Vidro vermelho Careffe Nurenerg.



Fonte: <https://www.bonhams.com/auctions/21116/lot/30/?epik=dj0yJnU9R3VWX2FOSWxOb0VFTVJDNTVLR29vSTFjVINKdDIUNV8mcD0wJm49UDFBYVNSTUtHMGhVclRhOFVQ Q3RXUSZ0PUFBQUFBR05oWUxz>. Acesso em 01/11/2021.

História (1986) salienta que, em torno de 1840, iniciou-se o desenvolvimento de fornos para a produção industrial, e deu-se início ao estudo mais aprofundado sobre composições e propriedades. Nos séculos XVII – XIX, ocorreu a revolução dos materiais ópticos, com produção em larga escala, automatizada, com pesquisas científicas sobre composições físico-químicas, e Otto Schott (1851-1935) estudou a influência das composições químicas nas propriedades ópticas e térmicas nos vidros.

Mas Zachariasen (1932) ressalta que a pesquisa sobre compreensão e definição de vidros é considerada recente, e as primeiras definições surgiram no século passado em torno de 1932 por ele, que publicou trabalhos sobre a hipótese da rede aleatória e as regras para a formação de vidros, conforme a figura 12.

Farias (2013) acrescenta que, em 1970, surgiram as primeiras fibras ópticas monomodos, que foram utilizadas para telecomunicação de dados e a Corning Glass americana produziu a primeira fibra óptica de sílica. E, em torno de 1974, Marcel e Michel descobriram os vidros de fluoretos, os quais não são à base de óxido de silício, mas à base de flúor. E, por volta de 2009, Charles Kao ganhou o Nobel de Física, por utilizar fibras ópticas, para guiar dados de telecomunicação, com 20 dB/km, em 1966.

Cardoso (2016) corrobora com as informações, e comenta que a comunicação óptica, em 1960, avançou ainda mais quando Theodere Maiman inventou a fonte de luz laser (*light amplification by stimulated emission of radiation*), que contribuiu para a

transmissão óptica. Para isso, utilizou um *laser* de rubi, para demonstrar seu funcionamento e, assim, deu-se início a uma nova era com o desenvolvimento dos *lasers*. O rubi é um cristal de alumina, que tem como impurezas o cromo, e quando é substituído pelo alumínio, emite no vermelho intensamente (Nikitin, 1986). Os vidros estão presentes nos telescópios fabricados no Japão, com vidro de borosilicato amolecido 200-300°C /dia, com 8.3 metros de comprimentos, de acordo com Bouchez *et al.* (2012). Há vidros flexíveis, que utilizam um gorila *glass*, vidros calcogenetos transparentes (ao calor) no infravermelho, conforme Souza (2019), entre outras aplicações e, ainda, os vidros auto-limpantes, que não molham, como assegura Cardoso (2016).

Souza (2019) afirma que os vidros metálicos são a combinação de alta resistência e baixa rigidez, que resultam em uma resiliência muito alta, armazenam e liberam energia de deformação elástica (módulo de Young) e, ainda há os vidros cerâmicos, encontrados em painéis de vidros, entre outros, e pode apresentar cerca de 50% a 99% de cristalinidade em temperaturas de 900 a 1200°C, segundo Vasconcelos (2002). Com tantas características e propriedades, pode-se denominar esta era, como a era do vidro (Morse; Evenson, 2016), e a Organização das Nações Unidas (ONU) decretou que 2022 figura 9 foi o ano internacional do vidro.

Figura 9: 2022, o ano internacional do vidro, descrito pela Nações Unidas – ONU.



Fonte: <https://www.anavidro.com.br>. Acesso em 10/10/2022.

A ONU propôs no Rio + 20, a Agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável do planeta, com uma proposta contendo 17 objetivos, para alcançá-lo figura 10, e foi implantada na Conferência das Nações Unidas, para o período de 2016 – 2030. O desafio é a promoção do **desenvolvimento sustentável nas suas três dimensões: social, econômica e ambiental. Dessa forma, a agenda possui um plano de ação para as pessoas, para o planeta e para a prosperidade.**

Figura 10: Os 17 objetivos do desenvolvimento sustentável da ONU.



Fonte: <https://brasil.un.org/pt-br>. Acesso em 10/10/2022.

Esse reconhecimento sobre o valor do vidro para a humanidade, deve-se ao fato de ele contribuir para o desenvolvimento do planeta. Para sua produção, usa-se grãos de areia, que são fundidos em temperaturas elevadas, geralmente, em torno de 1000° C (dependendo dos seus constituintes). Em seguida, há o processo de rápido resfriamento, quando os aditivos ou dopantes agregam propriedades importantes como: cor, resistência, densidade, dentre outras, que torna o vidro muito útil. Observa-se que o arranjo aleatório das unidades da sua estrutura possibilita um estudo de como organizá-la para, assim, potencializar suas aplicações ou inserir nele outros elementos.

O vidro é 100% reciclável, e possui 11 dos 17 objetivos de desenvolvimento sustentável mostrados na figura 11 (PARKER, DURAN, 2022).

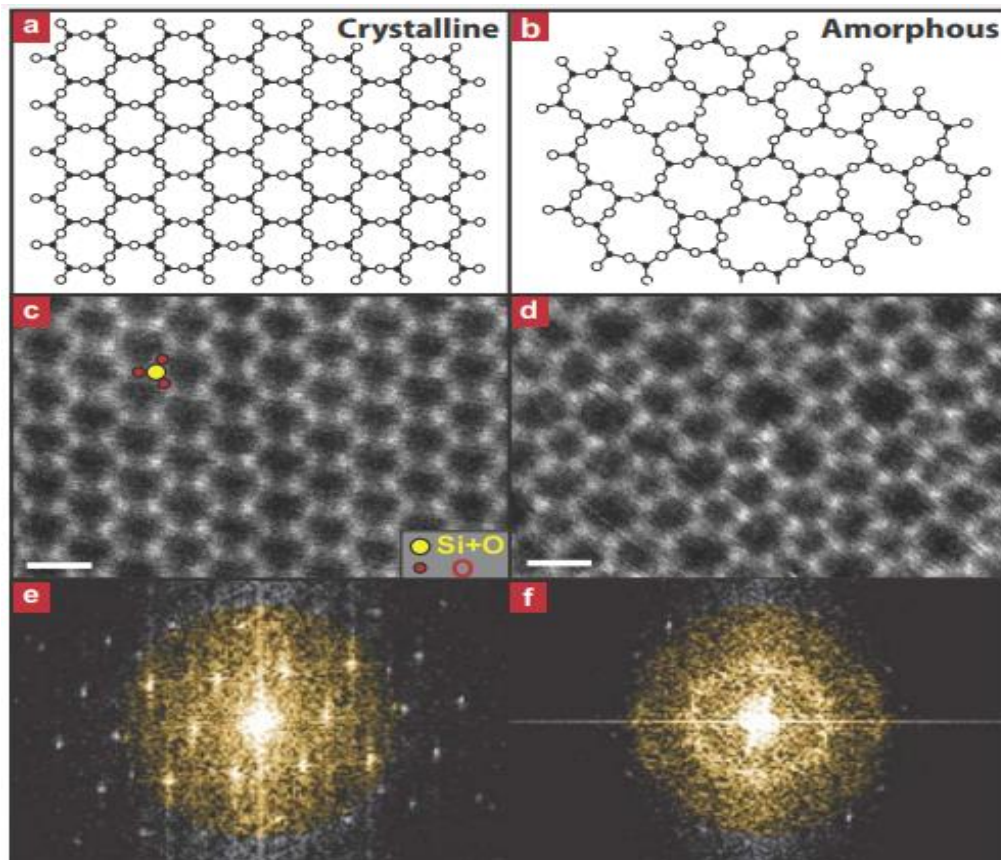
Figura 11: Vidro contribui com 11 dos objetivos Globais.



Fonte: <https://iyog2022oc.org/>. Acesso em 10/10/2022.

São muitas as definições formais sobre vidro, cada uma tem a sua particularidade e, atualmente, uma das mais aceitas é descrita por Zanotto e Mauro (2017), que o descrevem como '*frozen liquids*', e o conceituam como materiais com a estrutura de um líquido congelado sem cristalizar, ao ser resfriado abaixo de uma determinada temperatura chamada transição vítrea. Ao analisar-se a estrutura da sílica cristalina e amorfa, e proposto a estrutura para a sílica vítrea, que nada mais é, que a mesma unidade SiO_4 (tetraédrico de sílica) mostrada nas figuras 12 a e b, constata-se uma distribuição atômica diferente. Nestas figuras foi feito um estudo, que reproduziu uma lâmina de óxido de silício por microscopia de tunelamento, reproduziu-se a sílica cristalina, (figura 12 a, c, e) e a estrutura da sílica amorfa em sílica vítrea figura 12 b, d e f, de acordo com Huang *et al* (2012).

Figura 12: Modelo de Zachariasen 2D para um cristal e 2D para vidro amorfo.

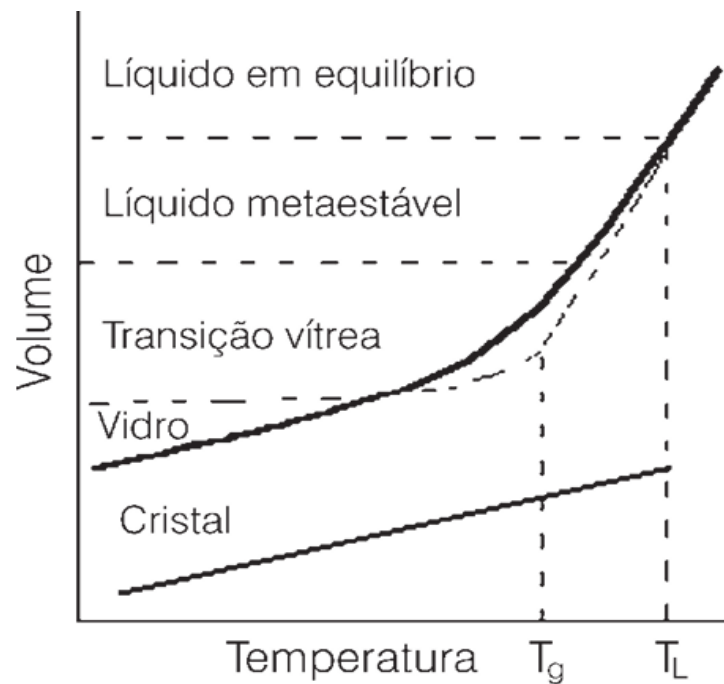


Fonte: HUANG et al., (2012).

Os vidros são feitos, geralmente, pela técnica de fusão/resfriamento e, em altas temperaturas, sua estrutura assemelha-se a de um líquido e, depois do resfriamento, o arranjo estrutural passa por etapas, como mostra a figura 13, que com o preenchimento dos espaços vazios, após o resfriamento, apresenta um volume menor. Ao ser resfriado abaixo de sua temperatura de líquido (T_L), observa-se a região de equilíbrio metaestável.

Na etapa de cristalização, faz-se necessário um tempo para a organização dos átomos. O resfriamento rápido é necessário para que as unidades percam a mobilidade, além de fazer com que a temperatura diminuía, a mobilidade dentro do líquido fica bastante reduzida e os átomos fixam-se em suas posições. A T_g é, o intervalo de temperaturas em que tem início a chamada relaxação estrutural. Nela a viscosidade, capacidade calorífica e expansão térmica apresentam desempenho diferente do cristal (ALVES, 2001).

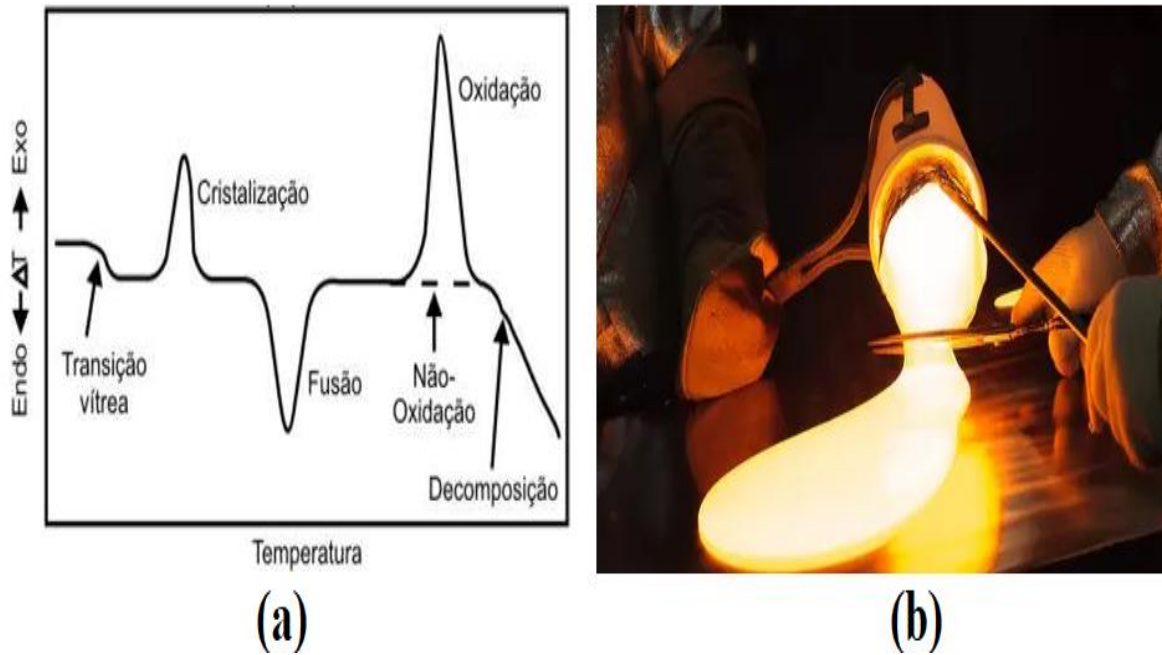
Figura 13: Mostra como muda o volume durante o resfriamento de um líquido.



Fonte: ALVES, (2001).

A figura 14 a mostra um gráfico de análise térmica, com uso de um calorímetro. A temperatura de transição vítrea, ocorre quando o material é aquecido e alcança uma determinada temperatura, em que ocorre a inflexão. Nesse momento, ocorre a passagem do estado sólido (pó homogeneizado) para o estado chamado visco elástico, ou seja, quando o material é aquecido acima da temperatura de transição vítrea, e amolece: essa é uma das características dos vidros, como apresentado na figura 14 b. Dessa forma, quando há a união de um material que possua transição vítrea e uma estrutura amorfa, diz-se tratar de um vidro.

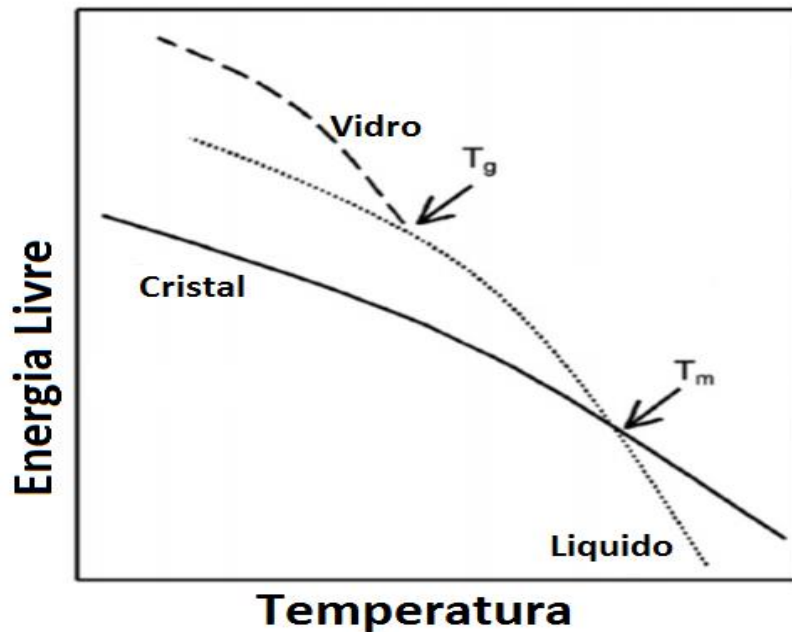
Figura 14: (a) Curvas de análise térmica-transição vítrea, através da curva esquemática de DSC e (b) Vidro amolecido.



Fonte: (a) LEMOS, (2003) (b) <https://www.terra.com.br>. Acesso em 17/10/2022.

Quando se compara os estados termodinâmicos de Gibbs do vidro e do cristal, o vidro, à temperatura ambiente, está em um estado termodinâmico chamado 'estado metaestável' e, quando comparado com os respectivos cristais, eles se encontram em estados mais energéticos; ou seja, se fornecida energia necessária, esse vidro tende a tornar-se um cristal, como mostrado na figura 15, em que T_g é a temperatura de transição vítrea e T_m é a temperatura de fusão do material.

Figura 15: Representação da curva quando a energia é livre em vidro e cristal, e reflete diferentes estados de equilíbrio e não equilíbrio.



Fonte: Imagem modificada de Newman e Zografi (2020).

Diante do exposto, vê-se que qualquer material pode ser transformado em vidro, desde que a velocidade de resfriamento do líquido ou gás até o estado sólido seja rápida o suficiente para evitar a cristalização, dessa forma, pode-se obter vidro de qualquer material.

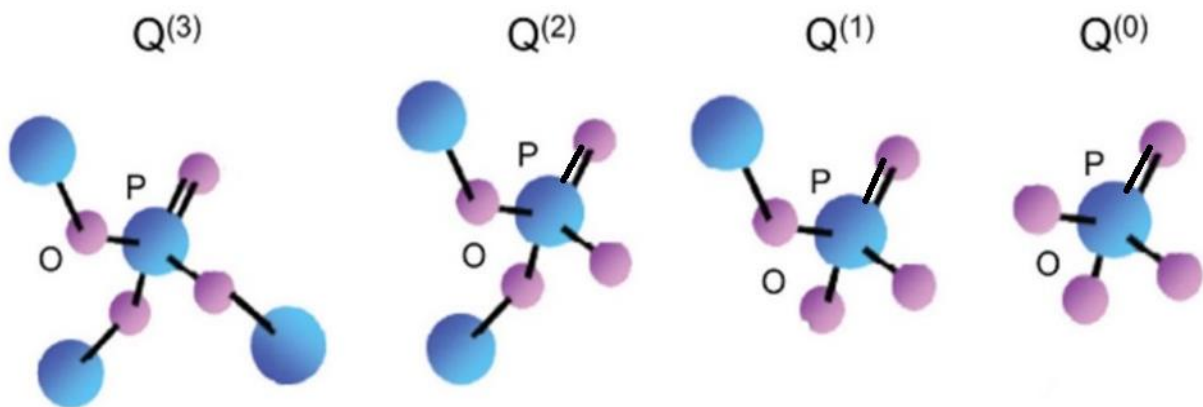
1.1 VIDROS FOSFATO - P_2O_5 DOPADOS COM SEMICONDUTOR ZnTe

Na literatura, existem várias famílias formadoras de vidros e, sua composição (dependente do uso e aplicação) foi desenvolvida ao longo da década de 1970, por exemplo: vidros de sílica, vidros de borossilicato, vidro de fosfato, dentre outros. Os materiais vítreos com formador óxido de fosfato (P_2O_5) apresentam propriedades termo-ópticas, que são de grande interesse, devido à sua aplicação nos dispositivos fotônicos e optoeletrônicos.

A estrutura dos vidros de fosfatos apresenta uma rede de tetraedros (P_2O_5) unidos por ligações covalentes a átomos de oxigênio e a dois tetraedros de fósforos

(oxigênio não ligantes), e a proporção de átomos de oxigênio ligante e não ligante depende da composição do sistema vítreo. Os vidros de fosfato (P_2O_5), normalmente, apresentam uma longa cadeia de fosfatos (como polímeros), e os tetraedros de fosfatos apresentam um, dois, três ou quatro átomos de oxigênio (não ligantes), como na terminologia Q^i , na qual i representa o número de átomos de oxigênio ligantes. Os óxidos modificadores da rede têm a função de quebrar ou de polimerizar as cadeias de fosfato com a razão de oxigênio do fosfato ($[O]/[P]$), que aumenta a esta razão Q^i das unidades tetraédricas do sistema, de acordo com Newman e Zografí (2011), como mostrado na figura 16.

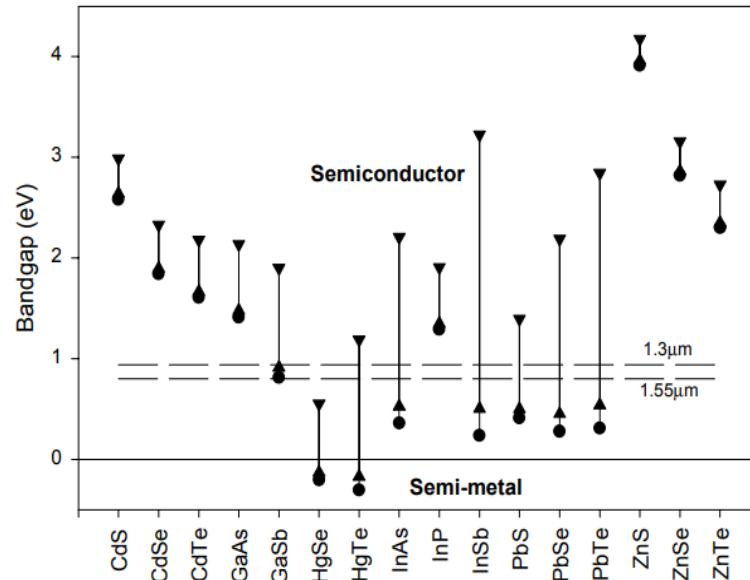
Figura 16: Ilustração das unidades tetraédricas de fosfato $Q(3)$, $Q(2)$, $Q(1)$ e $Q(0)$ em que os átomos de oxigênio (rosa) são conectados aos átomos de fosfato (azul), de acordo com nomenclatura Q^i .



Fonte: FLETCHER et al., (2011).

Os vidros fosfatos começaram a ocupar uma posição de destaque a partir da década de 1980, pelo fato de aumentarem a estabilidade química e resistência à cristalização, quando dopado com nanopartículas de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Além disso, sua importância óptica é fundamental, pois eles podem apresentar propriedades para aplicação em dispositivos luminescentes, e torna-se possível controlar essas características na região do espectro eletromagnético ultravioleta (UV) próximo e visível. Ao dopar os vidros de fosfato (P_2O_5) com o semicondutor telureto de zinco $ZnTe$, é observada a existência de confinamento quântico, que são átomos artificiais, com emissão espontânea, que emitem para todas as direções (SILVA, 2015), e possuem propriedade termo-óptica única. Os semicondutores podem apresentar diferentes gaps de energia em função do seu tamanho, como mostrado na figura 17, o $ZnTe$ possui um band gap em torno de 2,26 eV.

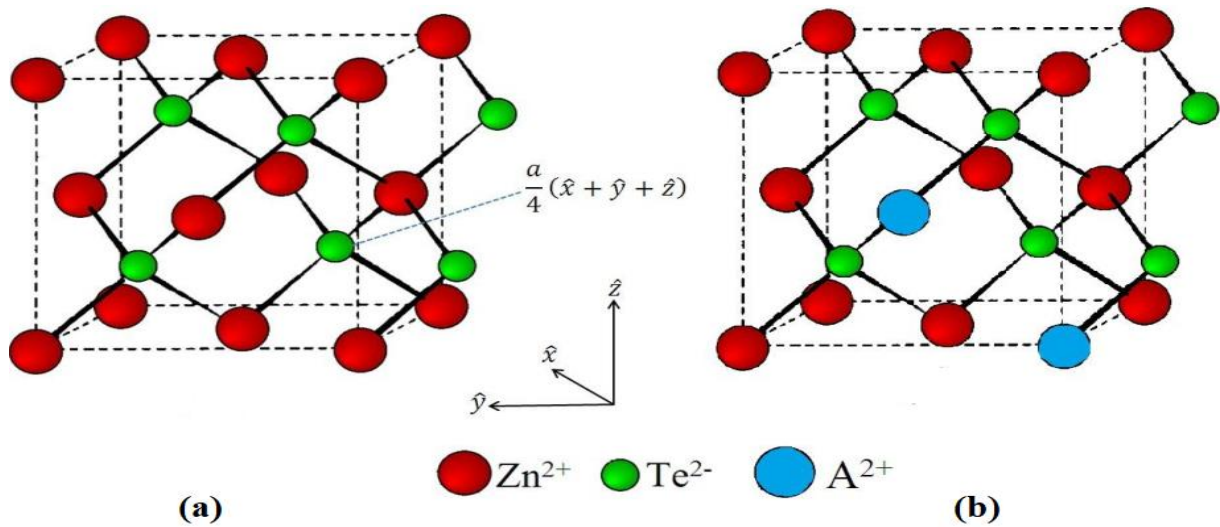
Figura 17: Gap de energia de diferentes semicondutores em função do tamanho do nanocrystal.



Fonte: FLETCHER et al., (2011).

O semicondutor ZnTe pertence ao grupo II-VI, tem estrutura Zinblende (ZB) mostrada na figura 18 a, em que a estrutura cristalina do ZnTe, um íon magnético no caso Mn^{2+} substitui íon zinco, na rede semicondutora do ZnTe, em que os cátions, em vermelho, são Zn^{2+} , e os ânions, em verde, são Te^{2-} . Na figura 18 b, representa-se os compostos ZnTe com substituição por cátions $A^{2+} = Mn$ (cátions em azul).

Figura 18: Estrutura cristalina Zincoblende em semicondutores ZnTe. (a) ZnTe e (b) $Zn_{1-x}A_xTe$ ($A = Mn$).



Fonte: SILVA, (2015).

Conforme Silva (2015), a estrutura atômica dos materiais é composta por átomos, que estão arranjados de acordo com seu estado físico, por exemplo, quando se fala de um sólido, estes materiais, geralmente, apresentam uma estrutura cristalina bem definida: o semicondutor ZnTe possui uma estrutura com uma repetição, quase infinita, de rede cúbica de face centrada-FCC, que forma uma célula unitária de uma unidade de repetição (estrutura blende de zinco).

Nesse sentido, é de fundamental importância conhecer a estrutura cristalina dos materiais, pois suas propriedades físicas macroscópicas como, por exemplo, a condutividade elétrica, transição de fase, maleabilidade e cor dependem desse arranjo. Para o ZnTe não é diferente, ao estudá-lo, observa-se que suas propriedades são consequências diretas da sua estrutura cristalina; se os átomos de ZnTe se organizassem de maneira diferente no material, suas propriedades físicas seriam distintas. Portanto ao conhecer a estrutura do material, é possível descobrir a dinâmica de suas propriedades (SILVA, 2015).

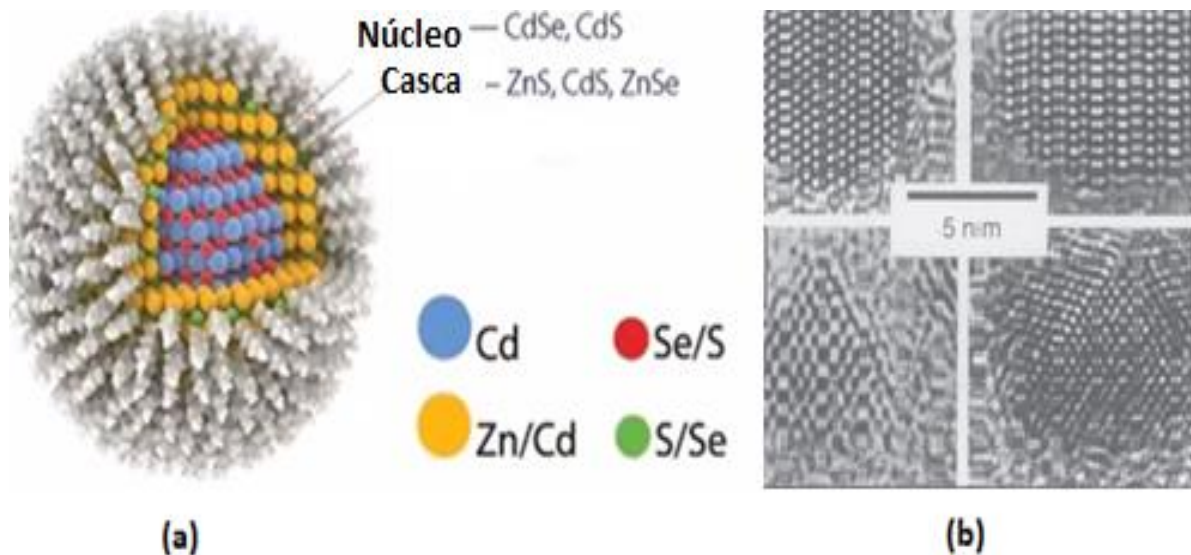
De acordo com Silva (2015), os átomos estão ligados entre si por ligações químicas covalentes, iônicas, *van der Waals*, dentre outras. Essas ligações podem ser representadas como se fossem uma mola, entre cada par de átomo ligado. À medida que se aumenta a temperatura do sistema, esses átomos vibram com uma amplitude

crescente, para isso tem-se toda uma dinâmica e, se tiver um conjunto de partículas ligadas por molas, têm-se modos normais de vibração (SILVA, 2015).

Dessa forma, um cristal nada mais é, que um sistema ligado por muita massa e muita mola e pode ser estudado teoricamente ou experimentalmente. Existem modos normais em que se tem partículas vibrando com certas direções ou fases entre elas, que são obtidas através de alto valores e alto vetores num sistema massa mola. Esse sistema é caracterizado por modos com frequências únicas e bem definidas, que permitem aos modos normais dos cristais identificar se com o movimento harmônico de cada frequência. Uma estrutura cristalina, que contém átomos, que pode vibrar coerentemente, gera ondas elásticas conhecidas como fônons ou modos vibracionais, caracterizados por um certo comprimento ou número de onda (SILVA, 2015).

O ZnTe tem interação de troca entre elétrons dos sub-níveis *sp* do semiconductor hospedeiro, e os elétrons dos sub-níveis *d*, parcialmente preenchidos, tem raio de Bohr do éxciton $a_{B(ZnTe)} = 5,2 \text{ nm}$, e apresenta confinamento quântico, como ilustrado na figura 19 a, ponto quântico como átomo artificial e, na figura 19 b, ponto quântico com 5 nm de diâmetro.

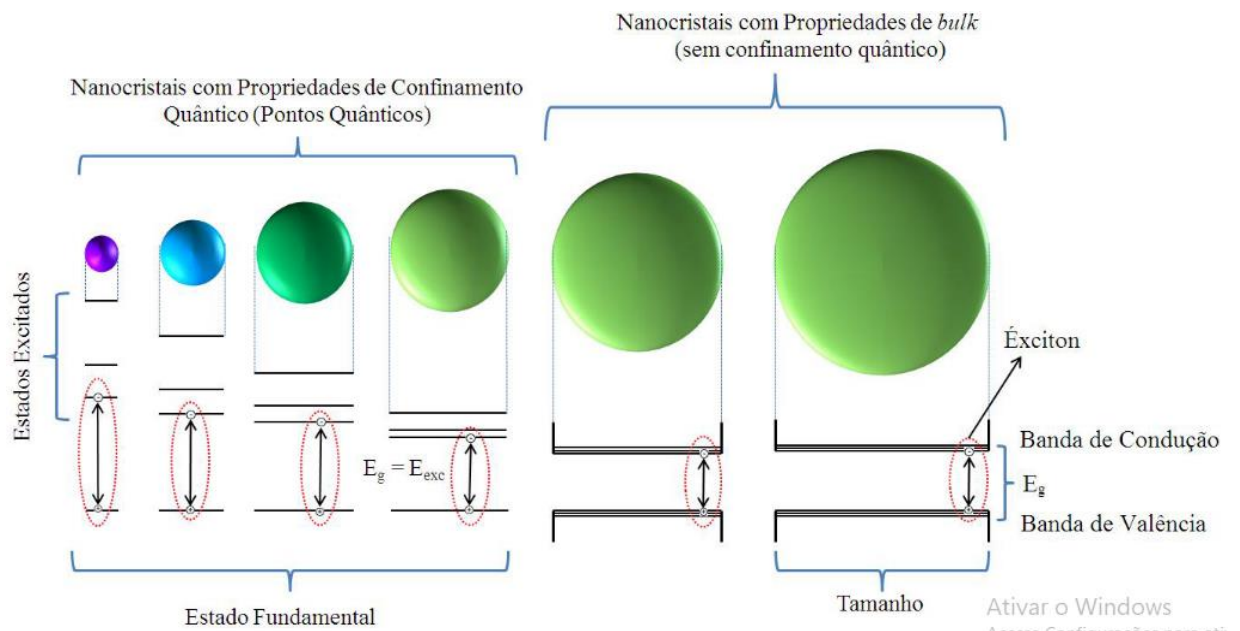
Figura 19: (a) Átomo artificial, (b) Dimensão do ponto quântico 5 nm.



Fonte: (a) Imagem adaptada de Nasirzadeh, Nazarian e Hayat (2016), (b) Alivisatos (1996).

A figura 20 representa vários pontos quânticos coloidais, que são líquidos e brilham, de acordo com o tamanho das nanopartículas, e a diferença do nível de energia pode mudar a cor da emissão, conforme a figura 21.

Figura 20: (a) Pontos quânticos coloidais, exemplo da alteração óptica (Fluorescência) decorrente do confinamento em PQs de CdTe.



Fonte: <https://www.sigmaaldrich.com>. Acesso em 28/06/2021.

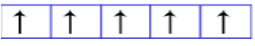
Figura 21: Variação de energia do éxciton em função do tamanho para nanocristais de confinamento quântico e na forma bulk.



Fonte: (SILVA, 2015).

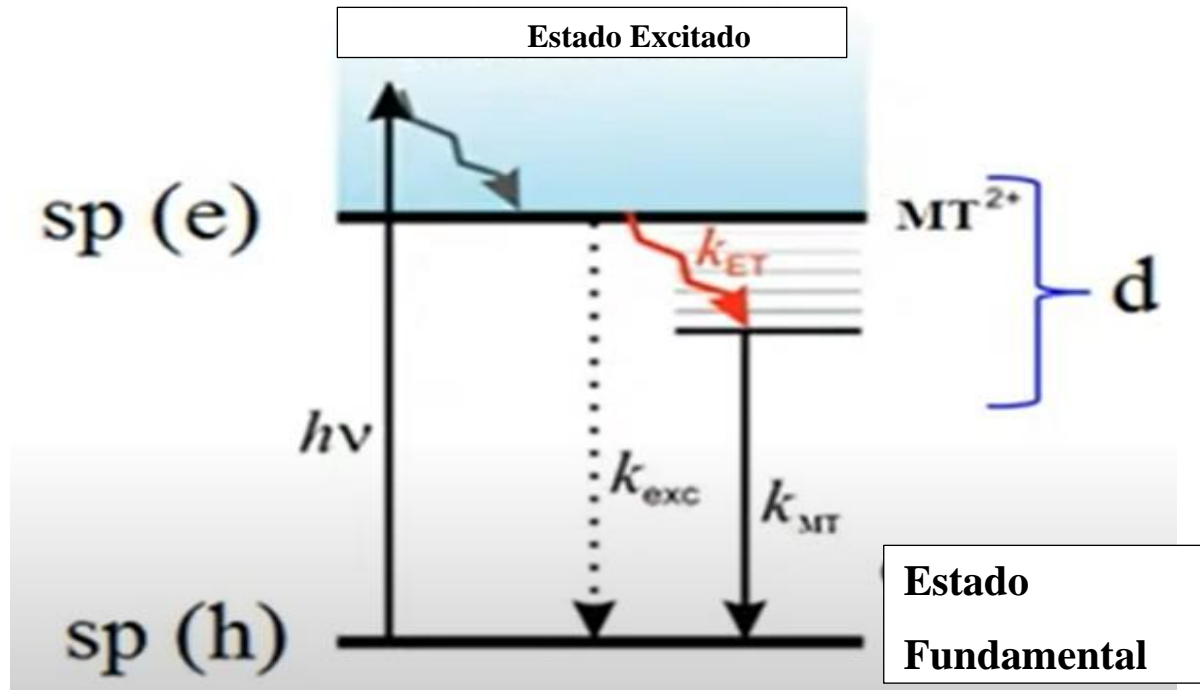
1.2 MATRIZ VÍTREA PZABP DOPADA COM Mn E ZnTe

O vidro PZABP, dopado com nanopartículas semicondutora de ZnTe e material magnético Manganês (Mn^{2+}), apresenta o efeito de ponto quântico semicondutor magnético diluído. Assim, sua principal característica é a interação de troca entre os elétrons dos subníveis sp do semicondutor hospedeiro do ZnTe e os elétrons do subnível d , que são parcialmente preenchidos, ao serem inseridos intencionalmente através do material magnético.

Dessa forma, a matriz estudada apresentou, também, propriedades magnéticas ao se inserir uma fração de cátions dos semicondutores, foi substituída por íons de matérias de transição, Mn^{2+} , que possui configuração eletrônica ($Z_{Mn}= 25$): $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$  e ampliou suas possíveis aplicações. Os estados de energia intermediários entre as bandas de valência (estado fundamental) e de condução (estado excitado) é uma das principais características para o uso do $Zn_{x-1}Mn_xTe$ é a interação de troca entre as camadas $sp-d$, entre o condutor hospedeiro, no caso o ZnTe, e os estados d parcialmente preenchidos dos íons magnéticos-Mn, observa-se que o semicondutor não perde suas propriedades semicondutoras, além de explorar as propriedades magnéticas figura 22.

Esse o fator que possibilita o controle simultâneo das propriedades desses semicondutores magnéticos diluídos, que são semicondutores e magnéticos como: as propriedades físicas, a partir variação do metal de transição no material utilizado, ou seja, a concentração de do $Zn_{x-1}Mn_xTe$, ou seja x (variando apenas o metal de transição), é, também, possível variar a energia de gap, parâmetros de rede, modos vibracionais, sua estrutura etc. Esses materiais são têm sido favorecidos por aplicações em nanotecnologia, na área de fotônica, nem por suas propriedades magnéticas na utilização do spin, que são portadores de cargas, que podem produzir novas funções para dispositivos spintrônicos (eletrônica de spin), como processar e armazenar informações de maneira mais rápida, exemplo MRAM (Memórias magnéticas de acesso aleatório) (SILVA, 2015).

Figura 22: Interação de troca sp-d.



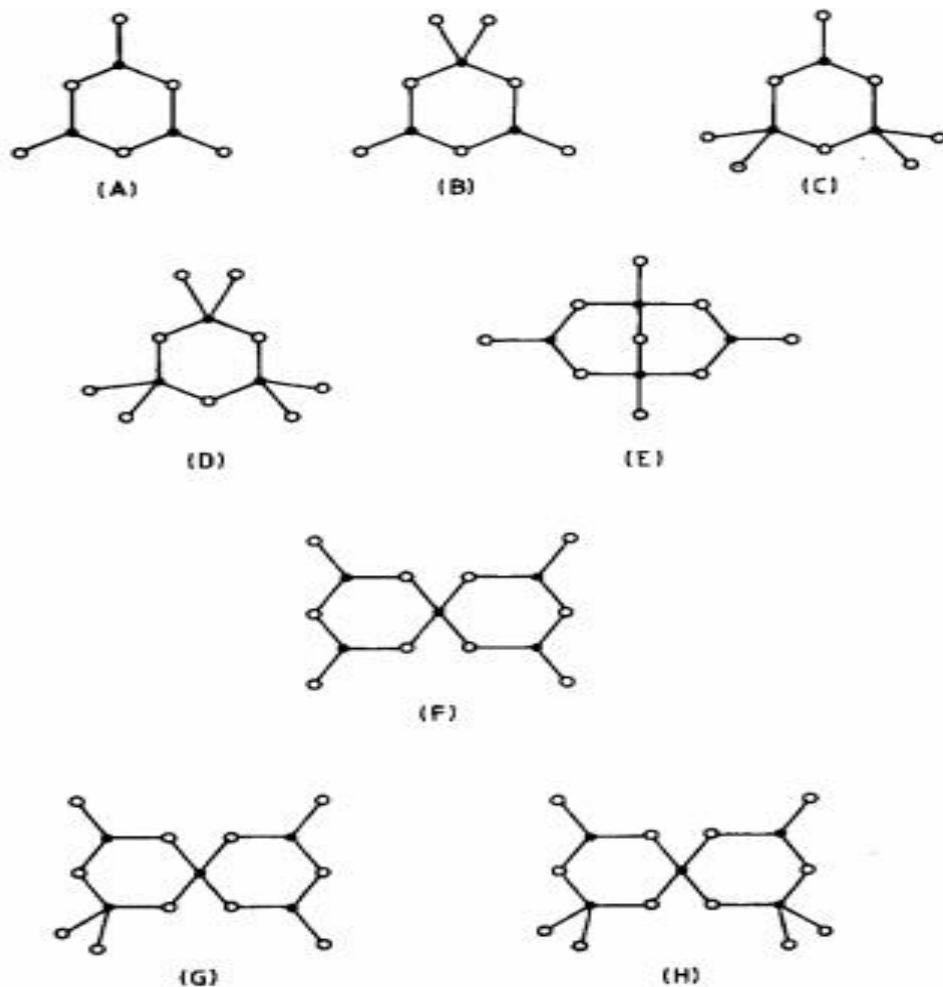
Fonte: modificado de (SILVA, 2015).

1.3 VIDROS BOROTELURETOS - BBPT DOPADOS COM ÍONS TERRAS RARAS (TR) – NEODÍMIO (Nd^{3+})

Maheshvaran, Veeran e Marimuthu (2013), em sua abordagem, afirmam que as composições vítreas com maior porcentagem na equação são denominadas matrizes vítreas. Os vidros são compostos por óxidos (silicatos, boratos, fosfatos, etc.), e rotulados, de acordo com uma composição química e seus tipos de ligação. Os vidros de óxido de Boro (B_2O_3) são formadores de rede, considerados de fácil fabricação devido: à baixa temperatura de transição vítrea; alta transparência; estabilidade térmica; alta energia de fônons (próximo de $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$), e baixo ponto de fusão, comparado com vidros de silicatos e boa solubilidade em íons terras raras. Eles podem ser obtidos na fase vítrea ou cristalina, e possuem diversas aplicações fotônicas como: armazenamento de dados, monitores de exibição, sensores de imagem de raio - X, lasers e amplificadores para comunicações de fibra óptica.

Ao se adicionar óxido de boro (B_2O_3) à estrutura de vidros ou em compostos cristalinos formados pela estrutura B_2O_3 , que é um anel boroxol, apresentam ligação com 3 oxigênios constituindo $(BO_3)^{-3}$, com número de coordenação igual a 3 (KONIJNENDIJK; STEVELS, 1975). A figura 23 ilustra alguns grupos estruturais de vidros de boratos.

Figura 23: Unidades dos grupos estruturais, que ocorrem na rede de vidros de boratos: (a) Grupo boroxol B_3O_6 ; (b) Grupo triborato B_3O_7 , (c) Grupo ditriborato B_3O_8 , (d) Grupo metaborato B_3O_9 , (e) Grupo diborato B_4O_9 , (f) Grupo pentaborato B_5O_{10} , (g) Grupo de pentabor.

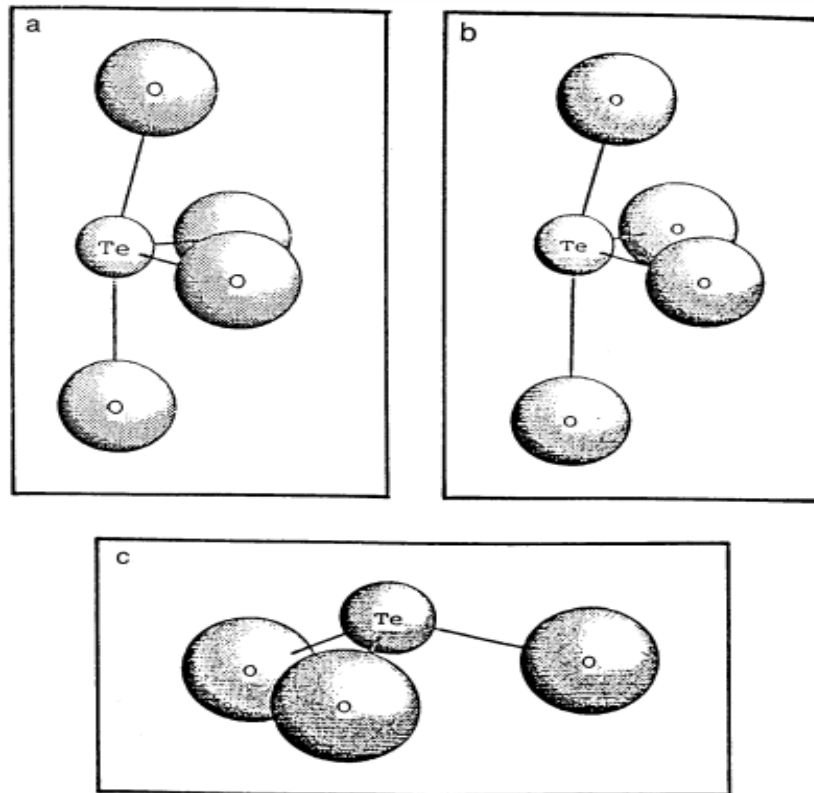


Fonte: WRIGHT; VEDISHCHEVA; SHAKHMATKIN, (1977).

Segundo Berthereau *et al.* (1996), os vidros teluretos (TeO_2), por sua vez, apresentam características como: excelente transparência óptica da região visível a infravermelho, baixa temperatura de fusão e energia de fônon baixa (700 cm^{-1}). A estrutura dos vidros de teluritos possui óxidos alcalinos e óxidos alcalinos terrosos, que

podem ser formados por unidades TeO_4 (bipirâmides trigonais), TeO_3 (pirâmides trigonais) e TeO_{3+1} , conforme figura 24.

Figura 24: Estrutura de ligações TeO_2 átomo de oxigênio com telureto (a) Bipirâmide trigonal TeO_4 , (b) Poliedro TeO_{3+1} , (c) Pirâmide trigonal TeO_3 .

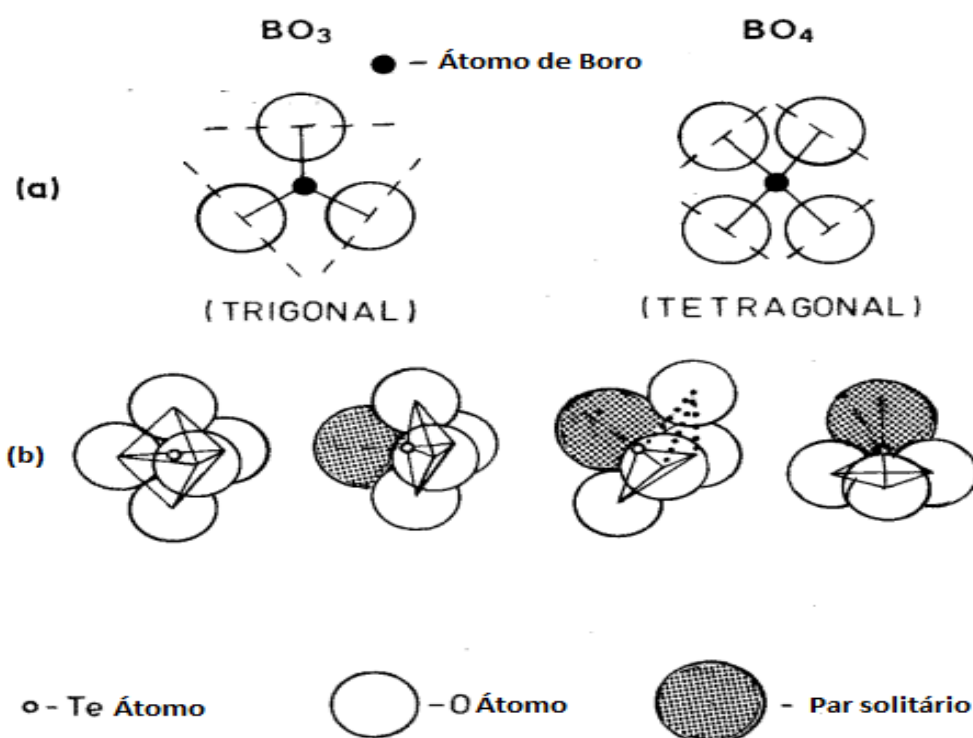


Fonte: BERTHEREAU et al., (1996).

De acordo com Maheshvaran, Veeran e Marimuthu (2013), os vidros boroteluretos (B_2O_3 e TeO_2) têm diversas aplicações, especialmente, em microeletrônica e optoacústica, devido às suas propriedades ópticas; além de aplicações em fotônicas, como armazenamento óptico de dados, monitores de *display*, sensores de imagem de raio-X, *lasers* e amplificadores para comunicações de fibra óptica. Eles possuem óxidos de boro B_2O_3 e telúrio TeO_2 , para a formação da matriz borotelureto. Dessa forma, reforçam Saddeek e Latif (2004) que, quando se dopa TeO_2 com vidros de borato, melhora-se, substancialmente, a qualidade do material, além de realçar a transmissão no infravermelho, principalmente, quando dopados com terras raras, e Bürger *et al* (1984) acrescentam que ela aumenta o índice de refração.

A estrutura do vidro com matriz boroteluretos pode formar uma variedade de unidades estruturais, como ilustrado na figura 25, a Boro (B_2O_3), e, na figura 25 b, Telúrio (TeO_2). Ela pode ser modificada com a adição TeO_2 , que altera BO_3 para a estrutura BO_4 (maior força de ligação e mais compacta), com a estrutura mais compacta, e o aumento da concentração de TeO_2 , reduz-se a conectividade, devido à presença de oxigênios não ligados nas redes, como por exemplo anéis metaboratos. Essa redução pode estar ligada ao átomo de TeO_2 , que possui um raio atômico maior, e as forças de ligação são mais fracas que no B_2O_3 (BÜRGER *et al.*, 1984).

Figura 25: Estrutura do vidro com matriz boroteluretos (B_2O_3 e TeO_2) (a) Boro B_2O_3 e (b) Telúrio TeO_2).



Fonte: (BÜRGER *et al.*, 1984).

De acordo com Sprocati, Bizarria e Pires (2020), os metais terras raras são elementos químicos distribuídos na tabela periódica. São quinze da série dos lantanídeos, com número atômico Z entre 57 a 71, do lantânio-La até lutécio-Lu. Acrescentou-se à família dos terras-raras dois elementos, conforme a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) do grupo IIIB, escândio - Sc ($Z = 21$) e ítrio - Y ($Z = 39$) da tabela

periódica. Esses elementos não derivam da configuração do gás nobre xenônio (Xe) e, apesar de não apresentarem elétron no subnível $4f$, foram incluídos nesta classificação, pois apresentam propriedades físicas e químicas semelhantes.

Os elementos Escândio, Ítrio, Lantânio, Lutécio e Itérbio possuem a camada $4f$ completa, a camada mais interna $6s$ e $5s$, e os orbitais $5p$ e $5s$ são mais externos que a $4f$. Deste modo, eles têm uma expansão radial maior e, assim, sofrem uma forte blindagem (o que faz com que os elétrons não sintam, significativamente, a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes). Observa-se, na tabela 2, que o elemento Itérbio e Lutécio, e para o Lutécio, Ítrio e lantânio, os orbitais são parcialmente preenchidos, e $3d$, $4d$ e $5d$ são os orbitais mais internos das camadas mais externas $4s^2$, $5s^2$ e $6s^2$. Os lantanídeos podem apresentar o estado de oxidação $3+$, $2+$ ou $4+$, com propriedades únicas químicas e físicas dos elementos terras raras, e apresentam várias aplicações, principalmente ópticas.

Tabela 2: Configuração eletrônica dos elementos terras-raras e seus íons trivalente (TR^{3+}).

N°	Elemento-Símbolo- N° Atômico (Z)	Configuração eletrônica (Átomo neutro)	Configuração eletrônica (TR^{3+})
1	Escândio-Sc-21	[Ar] $4s^2 3d^1$	[Ar]
2	Ítrio-Y-39	[Kr] $5s^2 4d^1$	[Kr]
3	Lantânio-La-57	[Xe] $6s^2 4f^0 5d^1$	[Xe]
4	Cério-Ce-58	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$	[Xe] $4f^1$
5	Praseodímio-Pr-59	[Xe] $6s^2 4f^3$	[Xe] $4f^2$
6	Neodímio-Nd-60	[Xe] $6s^2 4f^4$	[Xe] $4f^3$
7	Promécio-Pm-61	[Xe] $6s^2 4f^5$	[Xe] $4f^4$
8	Samário-Sm-62	[Xe] $6s^2 4f^6$	[Xe] $4f^5$
9	Európio-Eu-63	[Xe] $6s^2 4f^7$	[Xe] $4f^6$
10	Gadolínio-Gd-64	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	[Xe] $4f^7$
11	Térbio-Tb-65	[Xe] $6s^2 4f^9$	[Xe] $4f^8$
12	Disprósio-Dy-66	[Xe] $6s^2 4f^{10}$	[Xe] $4f^9$
13	Hólmio-Ho-67	[Xe] $6s^2 4f^{11}$	[Xe] $4f^{10}$
14	Érbio-Er-68	[Xe] $6s^2 4f^{12}$	[Xe] $4f^{11}$

15	Túlio-Tm-69	[Xe] 6s ² 4f ¹³	[Xe] 4f ¹²
16	Ítérbio-Yb-70	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴	[Xe] 4f ¹³
17	Lutécio-Lu-71	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	[Xe] 4f ¹⁴

Fonte: CRUZ,(2008).

Os íons terras raras possuem o efeito de blindagem dos elétrons do orbital 4f, isso faz com que os íons, aos serem incorporados em redes vítreas ou cristalina, sofram mínima influência do campo cristalino externo no interior de vidro ou cristal, por isso são pouco sensíveis ao campo cristalino presente no interior das matrizes ou ligantes, nos quais estão inseridos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Os íons de terras raras têm uma longa história em aplicações ópticas e, em vidros, têm sido particularmente importante, por suas qualidades que os distinguem dos outros íons opticamente ativos, isso por que eles emitem e absorvem em faixas estreitas de comprimento de onda. Essas propriedades são excelentes em muitas aplicações ópticas. Dispositivos como lasers e amplificadores devem ter baixas perdas por espalhamento, e um é requisito a ser usado como hospedeiros de vidro ou cristais (DIGONNET, 2003).

Martins e Isolani (2005) asseguram que os vidros, que contém neodímio, possuem alta pureza, e têm aplicação como filtros especiais para calibração de instrumentos ópticos, porque esses íons possuem bandas de absorção estreitas. O óxido de neodímio é incorporado em vidro para telas de TV, com a finalidade de usar sua propriedade de absorver luz perto de 580 nm, no pico de sensibilidade do olho humano, e para bloquear a luz amarela incômoda do ambiente, que incide de frente no tubo da TV, que reflete de volta.

Vogel (1994) acrescenta que o neodímio possui uma transição em 1060 nm e que, nos dias atuais, essa é mais utilizada tanto na pesquisa quanto na indústria em aplicações com sucesso para tratamento de doenças da córnea (oftalmologia), como telêmetros e como amplificadores em sistemas de comunicação de dados.

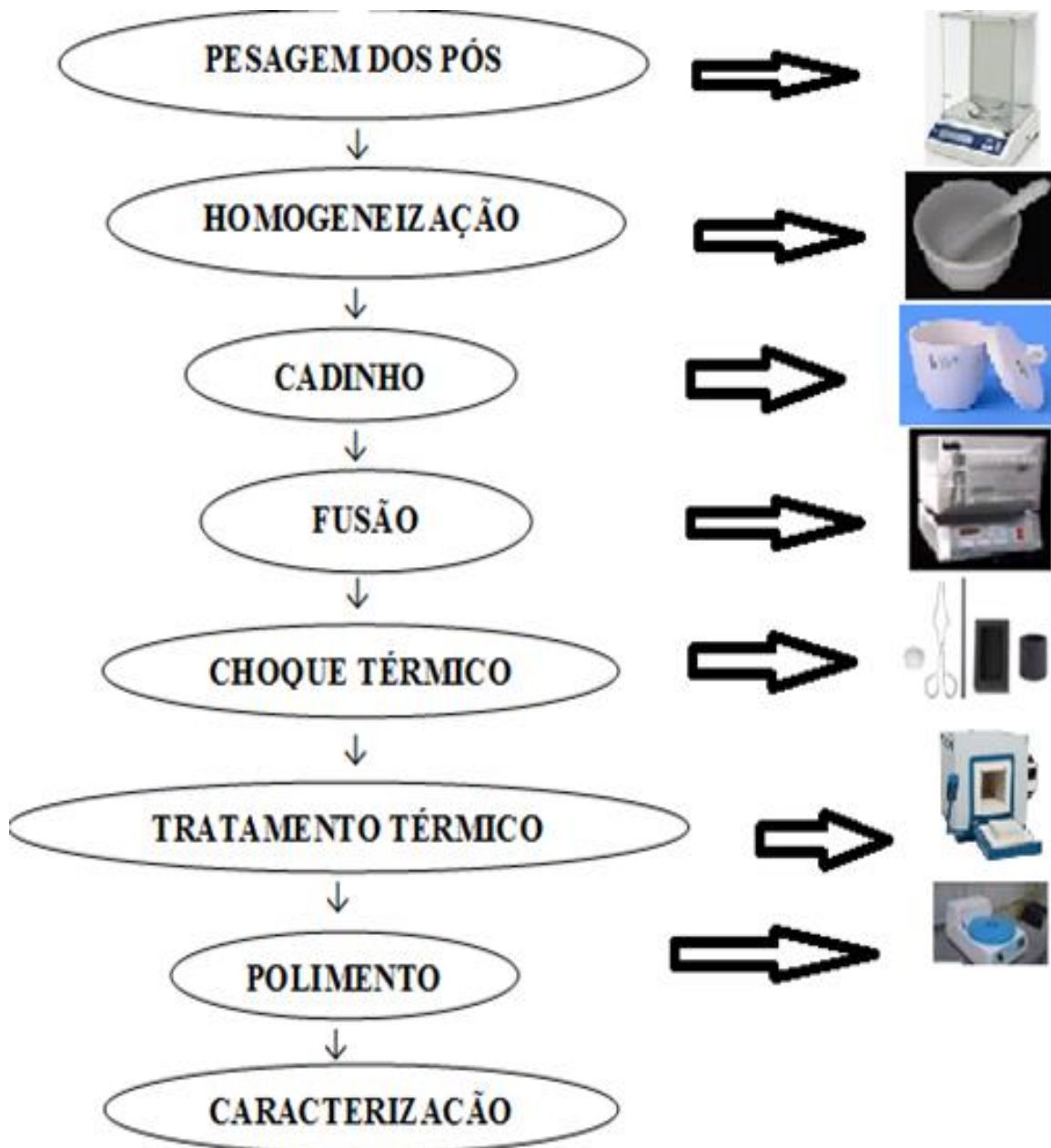
No próximo capítulo, serão apresentados os detalhes experimentais da preparação das amostras: matriz PZABP dopadas com Zn_{1-x}Mn_xTe e BBPT dopada com Nd³⁺, e serão descritas as técnicas utilizadas no estudo: Gap (direto e indireto), Massa molar, Volume molar, Densidade, Absorção óptica no UV-Vis-MIR, Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia

Raman, Lente térmica, Capacidade térmica volumétrica ρ_c , Espectros de contagem de fótons único correlacionada no tempo-TCSPC e Varredura Z.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta sessão, apresenta-se uma descrição dos detalhes experimentais da síntese e caracterização das amostras, com um breve comentário sobre cada técnica utilizada. A figura 26 mostra um fluxograma de como é realizado a fabricação das amostras.

Figura 26: Fluxograma do processo experimental de preparação de amostras vítreas.



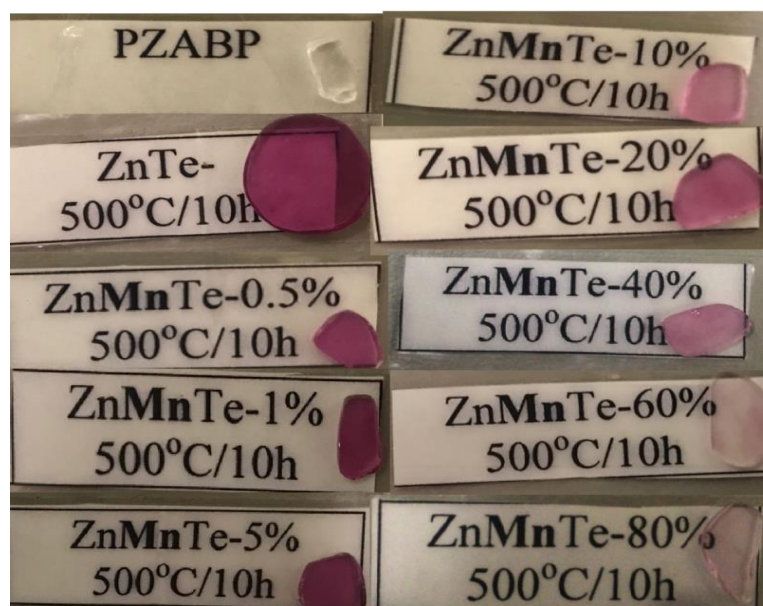
2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COM MATRIZ PZABP DOPADO COM SEMICONDUTOR ZnTe E NANOPARTÍCULA DE Mn³⁺

Neste estudo, as amostras utilizadas têm composição (65P₂O₅, 14ZnO, 1Al₂O₃, 10BaO, 10PbO - % molar), com variação da quantidade de Zn_{1-x}Mn_xTe, de 0,0 < x < 0,8 (% em peso) e foram sintetizadas com reagentes da Sigma-Aldrich, com pureza de 99,9%. Os materiais precursores, na forma de pó, foram pesados, homogeneizados e, logo após, inseridos em um cadinho de porcelana, e levados ao forno para calcinação, sob temperatura de 1300° C por 30 minutos. Posteriormente, foi realizado seu rápido resfriamento sobre uma chapa metálica à temperatura de 0°C. Em seguida, as amostras foram submetidas a um novo tratamento térmico, recozidas a uma temperatura de 500 °C por 10 h, para aprimorar sua dureza mecânica, além de melhorar o crescimento, controlado por difusão de ZnTe, dos íons Zn²⁺, Te²⁺ e Mn³⁺ na matriz vítrea PZABP. Esse método pode ser encontrado em detalhes na literatura, conforme Dantas *et al* (2012 a) e Silva (2015). Todas as etapas de preparação dos vidros analisados, neste estudo, são mostradas na figura 26.

Esse grupo de amostras foi produzido em colaboração com o Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais (LNMNF), do Instituto de Física, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), *campus* Maceió - AL, sob a supervisão do professor Dr. Noelio de Oliveira Dantas e Dra. Alessandra dos Santos Silva.

Abaixo, observa-se as fotos das amostras PZABP, conforme figura 27.

Figura 27: Fotos das amostras com composição (65P2O5, 14ZnO, 1Al2O3, 10BaO, 10PbO - % molar), com variação da quantidade de Zn_{1-x}Mn_xTe, de 0,0 < x < 0,8 (% em peso).



Fonte: Elaborado pela autora.

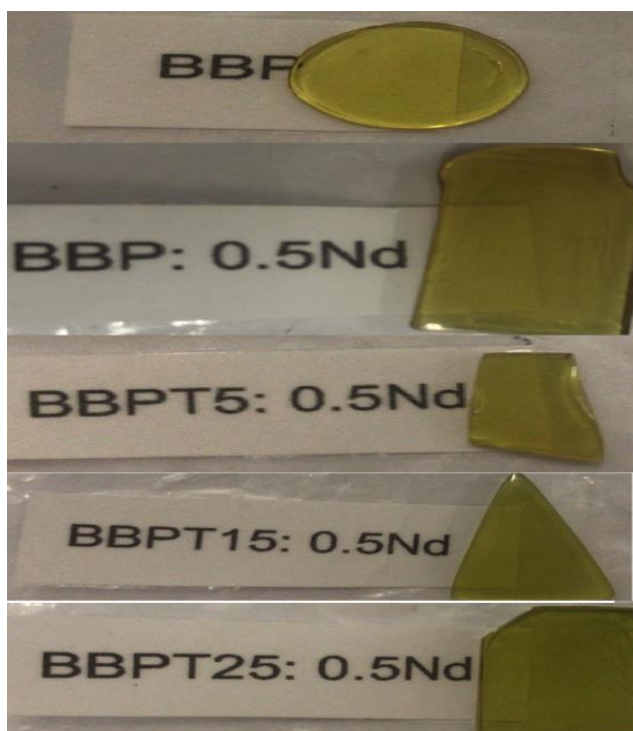
2.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COM MATRIZ BBPT DOPADO COM ÍONS TERRA RARA Nd³⁺

O segundo grupo de amostras apresentado, neste estudo, tem a composição (B2O3 + Bi2O3 + TeO2 + PbO + Nd2O3 - % molar), com variação das quantidades de B2O3 de 35 a 60 mol % e TeO2, que foram alteradas de 0 a 25 mol%, dopado com 0,5 Nd³⁺.

Essas amostras foram sintetizadas com compostos de 99,9% de pureza da Sigma-Aldrich - USA. Os reagentes, na forma de pó, foram pesados, homogeneizados e, em seguida, inseridos em um cadinho de porcelana e levados ao forno para tratamento térmico à temperatura de 1050°C por 1(uma) hora. Posteriormente, foi realizado o resfriamento rápido e, ao atingir o tempo desejado, as amostras foram derramadas sobre uma chapa metálica, com temperatura de 500° C, e pressionou-se sua superfície com outra chapa metálica à temperatura de 15 °C. Por fim, o material resultante foi recozido a 350 °C por 2h (duas horas), com o objetivo de aprimorar sua dureza mecânica. Todo o procedimento experimental está ilustrado por meio do fluxograma da figura 26.

Essas amostras foram produzidas no Grupo de Engenharia e Espectroscopia de Materiais - Lab. de Espectroscopia de Materiais, do Departamento de Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora-UFJF- ICE, Juiz de Fora MG, sob a supervisão do professor Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos e Dra. Maria José Valenzuela Bell. Na figura 28, observa-se fotos das amostras BBPT:

Figura 28: Fotos das amostras com a composição ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + TeO_2 + PbO + Nd_2O_3$ - % molar), com variação das quantidades de B_2O_3 de 35 a 60 mol % e TeO_2 , que foram alteradas de 0 a 25 mol%, dopado com $0,5 Nd^{3+}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

2.3 INSTRUMENTAÇÃO

A caracterização termo-óptica das amostras foi realizada à temperatura ambiente e com os mesmos parâmetros instrumentais, por meio das técnicas: Densidade, Massa Molar, Volume Molar, Absorções óptica no UV-Vis e MIR, Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios -X (DRX), Espectroscopia Raman, Lente Térmica, Capacidade Térmica Volumétrica ρ_c , Espectros de Contagem de Fótons Único Correlacionada no Tempo-TCSPC e Z-scan.

2.3.1 – Parâmetros físicos

Foram obtidos parâmetros físicos dos vidros, como: espessuras, densidade, volume molar e porcentagem de dopante (foi variada a concentração dos íons para otimizar os parâmetros espectroscópicos).

2.3.1.1 – Espessuras, densidade, massa molar e volume molar

As espessuras das amostras foram obtidas, com o uso de um micrômetro digital da Mitutoyo Products, com variação de 0-25 mm ($\pm 0,001$ mm). Para obter o valor da densidade dos vidros, utilizou-se o princípio de Arquimedes, que determina o volume de sólidos irregulares. O modelo afirma que todo objeto, que parcial ou totalmente imerso em um líquido, permanece sujeito a uma força de empuxo orientada na direção vertical e com sentido de baixo para cima. A intensidade desse empuxo será igual ao peso do líquido deslocado, conforme: $E = m_l g$, em que m_l é a massa do líquido deslocado, e g é a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m/s}^2$), e $m_l = \rho_l V_l$, em que ρ_l é a densidade do líquido (g/cm^3), e V_l é o volume do líquido deslocado. Ao substituir a massa, na equação da força de empuxo, temos que $E = \rho_l V g$, em que ρ_l é a densidade do líquido, e V é o volume submerso (SILVA, 2014).

O volume do corpo totalmente imerso será expresso em função da sua massa m_c e da sua densidade ρ_c como $V = m_c/\rho_c$. Assim, $E = \rho_l (m_c/\rho_c) g$, portanto $E = m_l g$, que resulta na (equação 3.1). O cálculo da densidade envolve unicamente medidas de massa, que pode ser determinada com grande precisão e exatidão, com o emprego de uma balança analítica.

Neste estudo, utilizou-se uma balança Shimadzu, modelo AY220, disponível no Laboratório de Espectroscopia de Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora. Mazali 2005) e Silva (2014) apontam a necessidade da balança deve ser inicialmente zerada (tarada) com o copo porta amostra vazio e imerso no líquido (evitar bolhas no béquer durante todo o procedimento, para tanto, recomenda-se que o fundo do copo seja furado.

$$\rho_c = \frac{m_c}{m_l} \rho_l, \quad \text{Equação 3.1}$$

Em seguida, calculou-se a massa molar (a massa em gramas de um mol da substância), e o volume molar (cm^3/mol), que é calculado pela razão entre a massa molar e a densidade do material.

2.3.1.2 - Concentração de íons (n)

A concentração de íons (N) foi obtida por meio da (equação 3.2) a seguir:

$$N \left(\frac{\text{íons}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{x N_A d}{M} \quad \text{Equação 3.2}$$

Em que: x é a fração molecular de íons terras raras, N_A é o número de Avogadro, d é a densidade, e M é a massa molecular (MADA, 2021).

A refratividade molar R_m foi obtida a partir da seguinte (equação 3.3):

$$R_m = V_m \left[1 - \sqrt{\frac{E_{opt}}{20}} \right] \quad \text{Equação 3.3}$$

Onde, V_m é o volume molar das amostras de vidro, e E_{opt} é o gap de energia do nosso vidro.

A polarizabilidade das amostras também foi obtida através da (equação 3.4):

$$R_m = \frac{4}{3} \pi N \alpha_m \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde, N é a constante de Avogadro e α_m é a polarizabilidade do vidro.

Para obter os critérios de metalização M , que é um indicador para determinar a natureza metálica e o comportamento da condutividade eletrônica do vidro analisado, usamos a (equação 3.5):

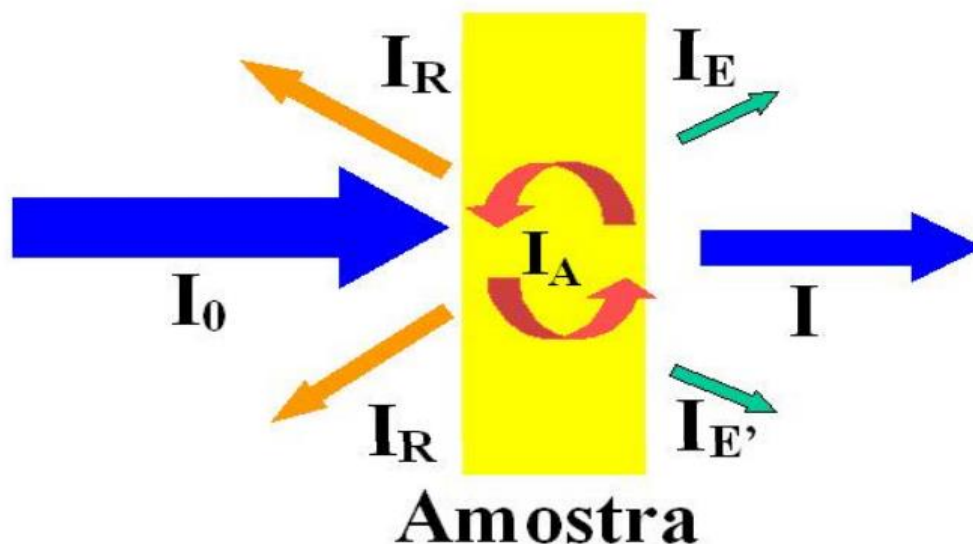
$$M = 1 - \frac{R_m}{V_m} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde R_m é a refratibilidade molar e V_m é o volume molar do vidro: materiais com $M < 1$ apresentam maiores propriedades, porém em materiais com $M > 1$ apresentam maior tendência a metalização.

2.3.1.3 – Interação da radiação com a matéria - absorção óptica

Quando a radiação I_0 interage com a matéria (amostra) podem ocorrer diversos fenômenos, como mostrado na figura 29, em que I_0 , I , I_E , I_R , $I_{E'}$, I_A são as intensidades da radiação incidente, transmitida, espalhada, refletida, emitida e absorvida, respectivamente.

Figura 29: Interação da radiação I_0 (azul) com a amostra (amarelo).



Fonte: FREITAS, (2015).

A radiação incidente sobre amostra, na figura 29, indica que a razão entre intensidade transmitida I pela intensidade incidente I_0 , dessa forma a transmitância (T) refletida (R) é a razão da intensidade refletida (I_R) pela intensidade incidente (I_0), que dá a reflectância (R) e a absorção (Abs) de radiação pelo meio material, como se vê pela relação Abs , demonstrado na equação 3.3.

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad T = \frac{I}{I_0}, \quad Abs = \frac{I_A}{I_0} \text{ e } R = \frac{I_R}{I_0} \quad \text{Equação 3.3}$$

Pelo fato de que, a maioria da radiação incidente sobre o material pode ser transmitida, absorvida ou até mesmo refletida, ela deve obedecer ao princípio da conservação da energia como mostrado na equação 3.4.

$$T + R + Abs = 1 \quad \text{Equação 3.4}$$

A absorção da radiação pelo material pode fornecer informações sobre ele. Por exemplo, componentes que constituem a amostra analisada, além de relacionar a absorção a sessões de choque, tempo de vida, dentre outros. Deste modo, pode-se obter o coeficiente de absorção pela lei de Lambert-Beer (FREITAS, 2015), que relaciona a intensidade da radiação transmitida - I por meio da espessura d ($[d] = \text{cm}$) do material com o coeficiente de absorção α ($[\alpha] = \text{cm}^{-1}$), a intensidade da radiação incidente - I_0 dada pela relação na equação 3.5:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad \text{Equação 3.5}$$

A partir da equação 3.5, o coeficiente de absorção ($\alpha(\bar{\nu})$) pode ser escrito como mostrado na equação 3.6:

$$\alpha(\bar{\nu}) = \frac{A}{d \log e} \quad \text{Equação 3.6}$$

E a absorbância A é dada pela (equação 3.7), com unidades cm^{-1} , pois o número de onda é o inverso da radiação incidente:

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\log T \quad \text{Equação 3.6}$$

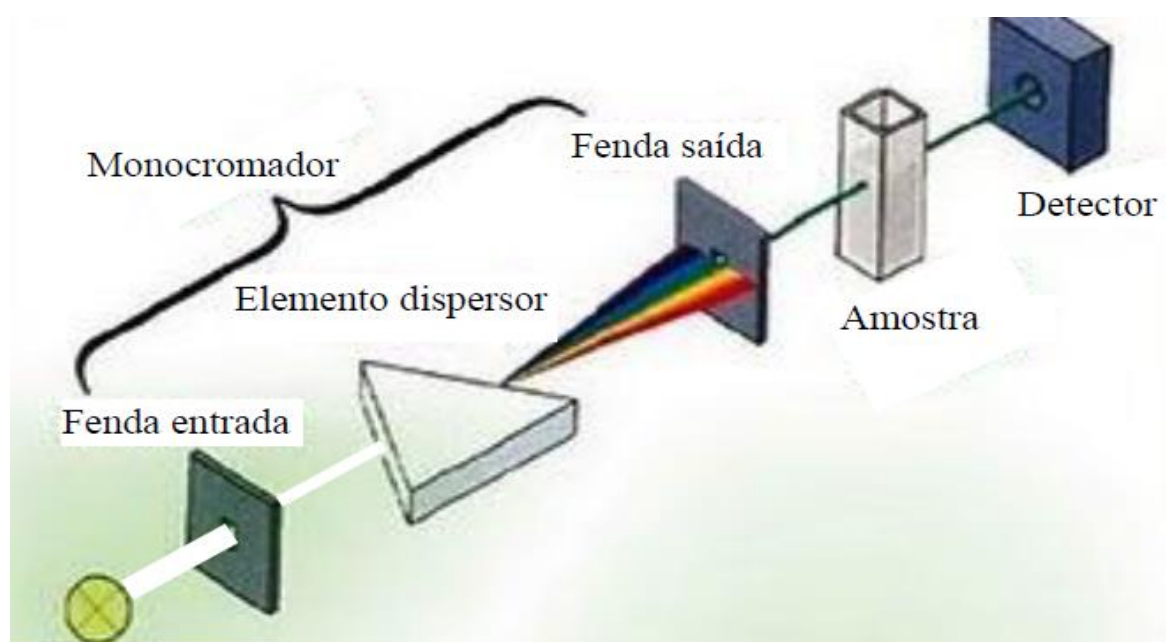
2.3.1.4 - Absorção óptica UV-VIS

Os dados de absorção óptica UV foram obtidos, com o uso de um aparelho Shimadzu UV-2550 (300 nm – 900 nm, resolução espectral 0,1 nm), na faixa de comprimento de onda de 200 nm a 900 nm. Um espectrofotômetro apresenta três

partes importantes para seu funcionamento como ilustrado na figura 30, que mostra o esquema do interior do espectrofotômetro, onde o monocromador é formado por fendas, elemento dispersor e espelhos que colimam o feixe de luz.

A radiação eletromagnética passa pelo elemento dispersor, em seguida, pela fenda, onde é separada em vários comprimentos de onda, que chegam na fenda de saída (o comprimento de onda dependerá do ângulo formado entre o feixe incidente e o elemento). A fonte de radiação é composta por duas lâmpadas: uma de deutério (190nm – 350nm) e a outra de halogênio (350nm - 1100nm). O elemento dispersor pode ser um prisma ou rede de difração, com uma sequência de filtros e, por fim, no espectrofotômetro, tem-se o elemento de detecção, que serve para registrar a intensidade da radiação eletromagnética, que por sua vez dependerá da intensidade da radiação incidente, conforme Silva (2014).

Figura 30: Diagrama demonstrando o funcionamento interno do espectrofotômetro (Shimadzu UV-2550).



Fonte: FREITAS, (2015).

Para realizar uma medida de absorção, um feixe de luz no comprimento de onda selecionado incide na amostra (que pode ser líquida ou sólida), que por sua vez, absorve a radiação, e a quantificação da quantidade de luz absorvida pelo material se dá de acordo com a Lei de Lambert-Beer (há uma relação linear entre a absorbância e a concentração da amostra, as medidas são realizadas em condições de caminho óptico constante).

2.3.1.5 Absorção óptica-FTIR-ATR

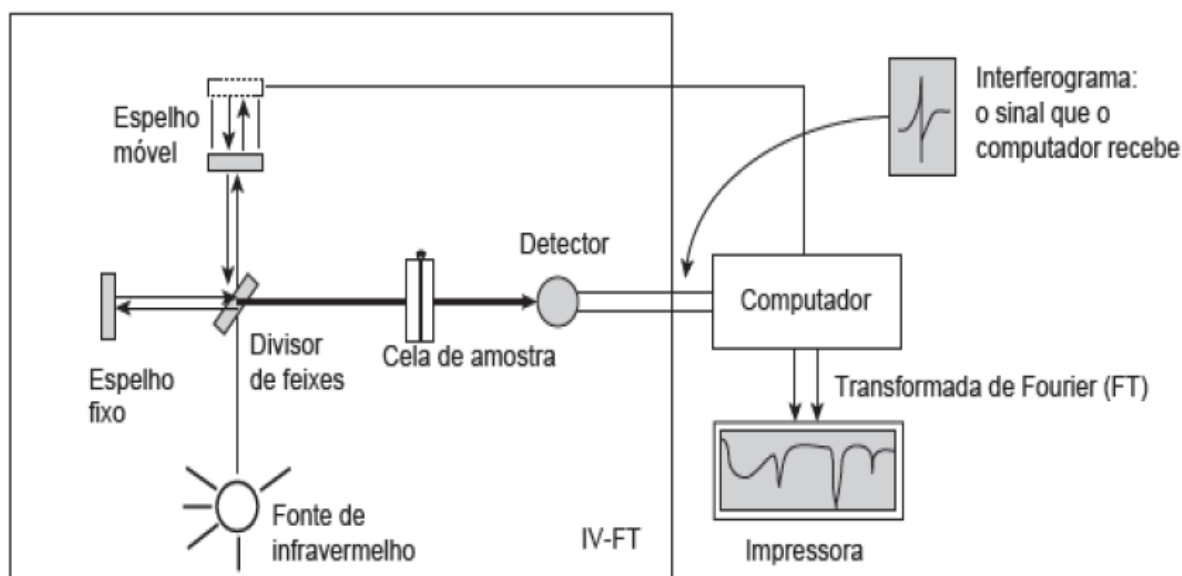
O funcionamento do FTIR-ATR com transformada de Fourier é baseado no interferômetro de Michelson, em que sua componente está acoplada ao aparelho, pois é muito preciso na seleção de um comprimento de onda específico. Nesta técnica, inicialmente, uma onda eletromagnética incide sobre um espelho, que reflete num espelho fixo e, em seguida, é transmitida para um espelho móvel (parte da luz se desloca para o espelho fixo, e outra parte para o espelho móvel). Portanto, esses caminhos são iguais e chegam em fase no detector, pois percorrem com mesma velocidade e mesmo deslocamento, e descreve uma interferência construtiva total da onda de comprimento λ .

Se o espelho móvel for deslocado $\lambda/4$, por um caminho menor ($\lambda/2$) que o deslocamento do espelho fixo, e ficar 180° graus do outro feixe, torna-se defasado em relação à outra onda, e chega antes no detector, pois o deslocamento é menor. Nesse caso, tem-se uma situação de interferência destrutiva total da onda com comprimento λ , conforme Barbosa (2013).

Na espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier, a emissão do infravermelho é policromática, e segue o movimento do espelho com velocidade e espaço constantes; a fonte transmite um sinal, que passa pela amostra, chega no detector e fornece um interferograma, que está no domínio do tempo. Para interpretar o sinal recebido pelo interferograma é usada a transformada de Fourier, que transforma o sinal em um espectro para o domínio das frequências, através de um modelo matemático.

Dessa forma é possível identificar os espectros obtidos como uma assinatura do material. Para o alinhamento e calibração do equipamento é utilizado um laser de He - Ne com 633 nm, que calibra e alinha a posição do espelho móvel durante a varredura (BARBOSA, 2013), como mostra a figura 31: os principais componentes do espectrofotômetro FTIR .

Figura 31: Esquema do FT-IR, diagrama da representação dos principais componentes de um espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier.

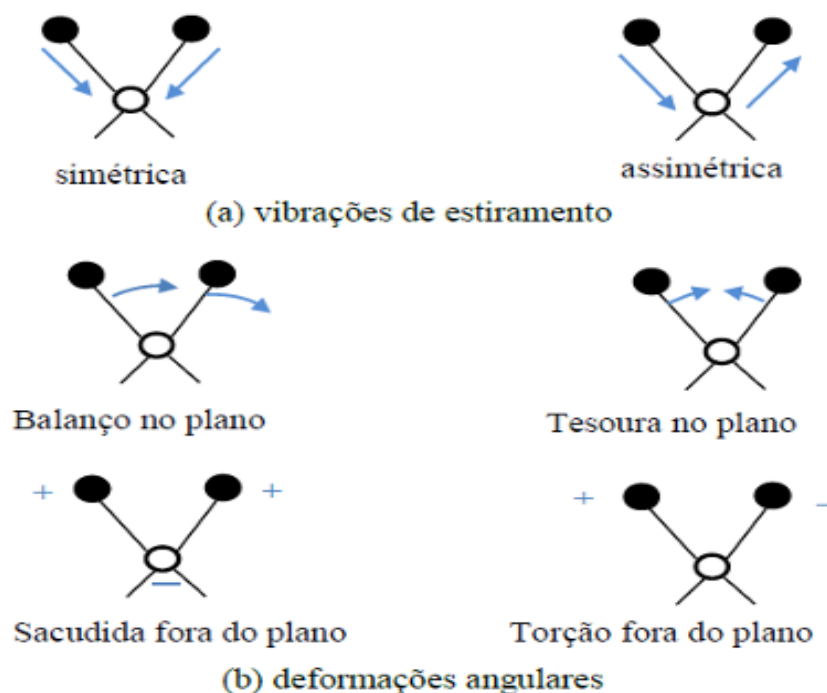


Fonte: PAVIA et al., (2010).

Obteve-se os espectros no infravermelho médio, com a utilização do espectrofotômetro modelo VÉRTEx 70, com resolução espectral 0.4 cm^{-1} , da Bruker com OPUS 6.5 *softwares*, no intervalo $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$. Antes de ser realizada a medição, inicialmente, faz-se um teste no equipamento, sem amostra (*background*); em seguida, coloca-se a amostra, para obter-se o espectro. Ressalta-se que deve-se remover, da medida, os fatores que influenciam negativamente no espectro (fatores do próprio equipamento ou ambiente).

De acordo com Sala (2008), Coblenz, em 1900, descreveu o espectro de absorção infravermelho ao incidir a radiação infravermelha sobre uma amostra e observou no processo vibracional uma série de bandas energéticas. O espectro vibracional ocorre em uma série de mudanças de níveis de energia rotacional, com vibrações moleculares da forma estiramentos angulares, que ocorrem com a variação do ângulo entre duas ligações: uma denominada simétrica, quando há deformação no plano (ρ , *rocking* ou balanço) e fora do plano (ω , *wagging* ou sacudida); ou assimétrica, torção fora do plano (τ , *twisting* ou torção), e tesoura no plano (δ , *scissoring* ou tesoura) (SKOOG; HOLLER, 2001), como se pode visualizar na figura 32.

Figura 32: Tipos de vibrações moleculares, (a) vibrações de estiramento e (b) deformações angulares.



Fonte: SKOOG; HOLLER, (2001).

2.3.1.6 Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas na Universidade Federal de Sergipe - UFS no laboratório (centro multiusuário de nanotecnologia da UFS - CMNano), sob a supervisão do Professor Dr. Nelson Orlando Salazar. O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) ou, em inglês, *Scanning Electron Microscope* (SEM), utiliza feixes de elétrons para amplificar a imagem de uma amostra. A análise do material é baseada nos dados do sinal fornecido por elétrons emitidos pela amostra. A caracterização dos materiais pode ser orgânicos, inorgânicos ou materiais heterogêneos.

As imagens dos grãos das amostras foram obtidas por meio de um microscópio MEV-JEOL SEM 6510LV, com modo de alta resolução de vácuo de 3,0 nm (30 KV), modo de baixo vácuo: 4,0 nm (30KV), voltagem acelerada 0,5 até 30 Kv, com aumento de x 5 até 300,000 (impressa micrografia em 128 mm x 96 mm), lentes objetivas supersônicas, aberturas de lentes objetiva três posições, controla na direção x/y, como mostrado na figura 33.

Figura 33: Imagem do equipamento no Centro de Multiusuário de Nanotecnologia (CMNANO), na Universidade Federal de Sergipe (UFS).

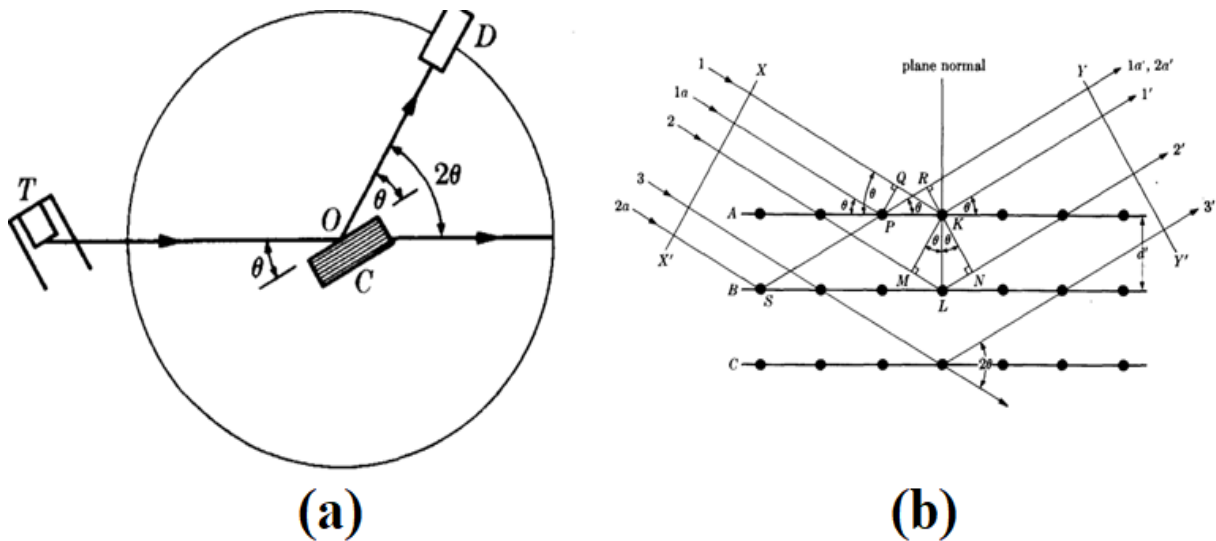


Fonte: Elaborado pela autora.

2.3.1.7 Técnica de difração de raios X-DRX

Uma técnica muito utilizada, atualmente, no estudo de vidros é a difração de raios-X, que é baseada na interação dos raios X com a matéria ver figura 34 a. Essa técnica foi descrita pela primeira vez por W. L. Bragg, ao observar que um feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado, que é paralelo ao mesmo plano e, que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido é igual a duas vezes o ângulo incidente normal à superfície, como mostrado na figura 34 b.

Figura 34: (a) Esquema do espectrômetro de raios X e (b) A difração de raios-X em um cristal.



Fonte: CULLITY, (1978).

Os planos de difração são separados por uma distância d e, a interferência construtiva ocorre, quando a diferença de caminho entre a onda incidente e a onda difratada é um número inteiro de comprimento de onda. Conforme a equação 3.8, em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência (CULLITY, 1978).

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad \text{Equação 3.8}$$

As medidas de DRX foram realizadas no laboratório de preparação de materiais do departamento de Física da Universidade Federal de Sergipe - UFS, campus Prof. Alberto Carvalho, em Itabaiana - SE, sob a supervisão do Professor Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar, com utilização de um difratômetro Panalytical EMPYREAN, configurado com geometria Bragg Brentano ($\theta - 2\theta$). Os difratogramas foram obtidos das amostras na forma de pó; a temperatura ambiente, em uma faixa de $10^\circ - 80^\circ$, com tubo de raios operado a 45 KV e 30mA, tamanho do passo de 0 a 2° e taxa de varredura de 1 min^{-1} . Analisados por refinamento Rietveld, realizado através do *software* DBWS9807.

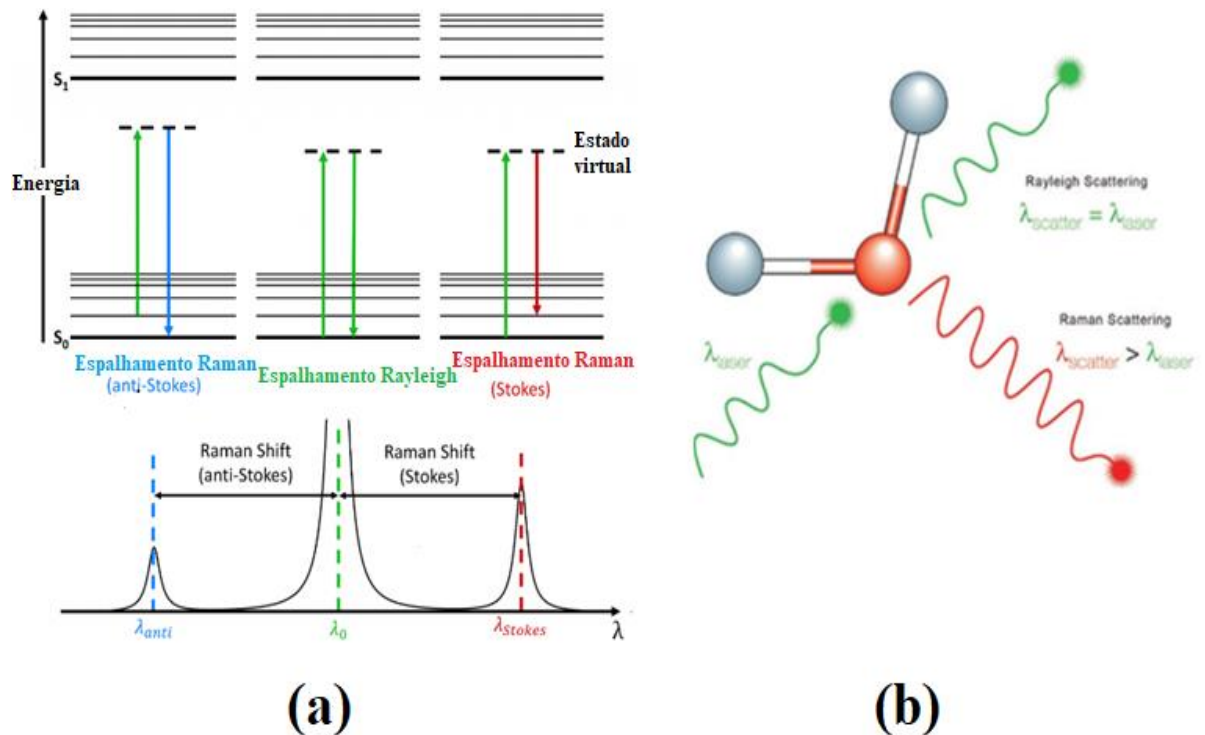
2.3.1.8 Espectrômetro Micro-Raman

Essa técnica foi descoberta por C.V. Raman (1888-1970), que deu origem ao nome da mesma. Ele utilizou uma luz monocromática, através de prisma (não existia laser na época), e notou uma mudança na cor de uma componente da luz espalhada por moléculas, daí originou-se a descoberta do efeito Raman.

A ferramenta estudada da óptica, no caso do Raman, é o chamado espalhamento inelástico da luz, que é usada como uma sonda para investigar a dinâmica vibracional em materiais. Seu funcionamento é realizado da seguinte forma: tem-se uma molécula que é uma representação simplificada de um sólido, essa molécula tem uma certa vibração, em certas frequências bem definidas. Como frequência e energia estão relacionadas ($E = f \cdot h$), isso significa que esse conjunto de átomos, ao vibrar, carrega energia e; se for inserida ou irradiada, essa molécula com luz monocromática (gerada a partir de um laser) terá uma frequência e energia bem definida ao interagir com o átomo.

Essa interação com o campo eletromagnético, que interage com elétrons e átomos (formados por elétrons, cátions, ânions, prótons, dentre outros), torna visível a interação (moleculares ou vibrações) da rede com a luz, e pode transferir energia para o sólido ou molécula, como também remover energia, e ter uma saída com uma energia maior ou menor. Dessa forma, uma luz, que chega com um comprimento de onda e frequência específica, pode resultar após a interação da molécula com a luz, da molécula com o sólido: em duas interações, como mostrado na figura 35 a.

Figura 35: (a) Esquema do espalhamento Raman e (b) Princípio Raman.



Fonte: (a) <https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>. Acesso em 22/07/2022 e (b) <https://www.horiba.com/deu/raman-imaging-and-spectroscopy/>. Acesso em 22/07/2022.

Na figura 35 b, mostra-se um espalhamento elástico, também conhecido como espalhamento *reyleigh scattering*, em que o comprimento de onda da luz espalhada é o mesmo do comprimento do laser, portanto, não ocorreu transferência de energia entre a luz e o fóton no processo. Tem-se, também, um tipo de espalhamento menos provável, mas possível de ocorrer, em que o fóton ou quantum de luz, que interage com a molécula sai com um comprimento de onda maior (frequência menor), ou comprimento de onda menor do que o laser. Uma energia menor significa que a luz transferiu energia para a molécula que, por sua vez, a absorveu e se transformou em vibração. Da mesma forma, pode ser que a molécula ou sólido possam vibrar antes do fóton chegar, e essa energia de vibração pode ter sido transferida para a luz, e ela pode ter saído com uma frequência maior, ou um comprimento de onda menor do que entrou. De qualquer forma tem-se, nesses casos, o espalhamento inelástico (MAZALI, 2005; SILVA, 2014).

Na montagem experimental, utilizou-se um laser monocromático, que é guiado até chegar na amostra, a qual pode ser sólida, líquida, amorfa, dentre outros. Parte dessa luz após incidir na amostra é espalhada para todas as direções, e a outra parte passa por uma lente, que pode ser de um microscópio, caso o interesse seja focalizar

uma região muito pequena, da ordem de micrômetros. Com essa lente, pôde-se transformar a radiação espalhada pela amostra por uma luz incidente, focada em uma fenda de entrada do espectrômetro, cuja função é de coletar a luz espalhada pela amostra (espalhamento elástico, espalhamento inelástico, fluorescência e luminescência).

Para o espalhamento elástico, no caso dominante, pode ocorrer fluorescência; já o espalhamento inelástico é observado para frequência incidente maior do que a frequência do laser ou várias frequências diferentes. Isso ocorre porque cada modo normal de vibração pode ter uma frequência específica e, no caso de uma estrutura cristalina complexa, tem-se dezenas de modos a mais de vibração, com várias frequências distintas, todas coletadas pela lente, depois que o laser é inserido na amostra, e segue focado na fenda de entrada do espectrômetro, e desloca-se cheio de componentes.

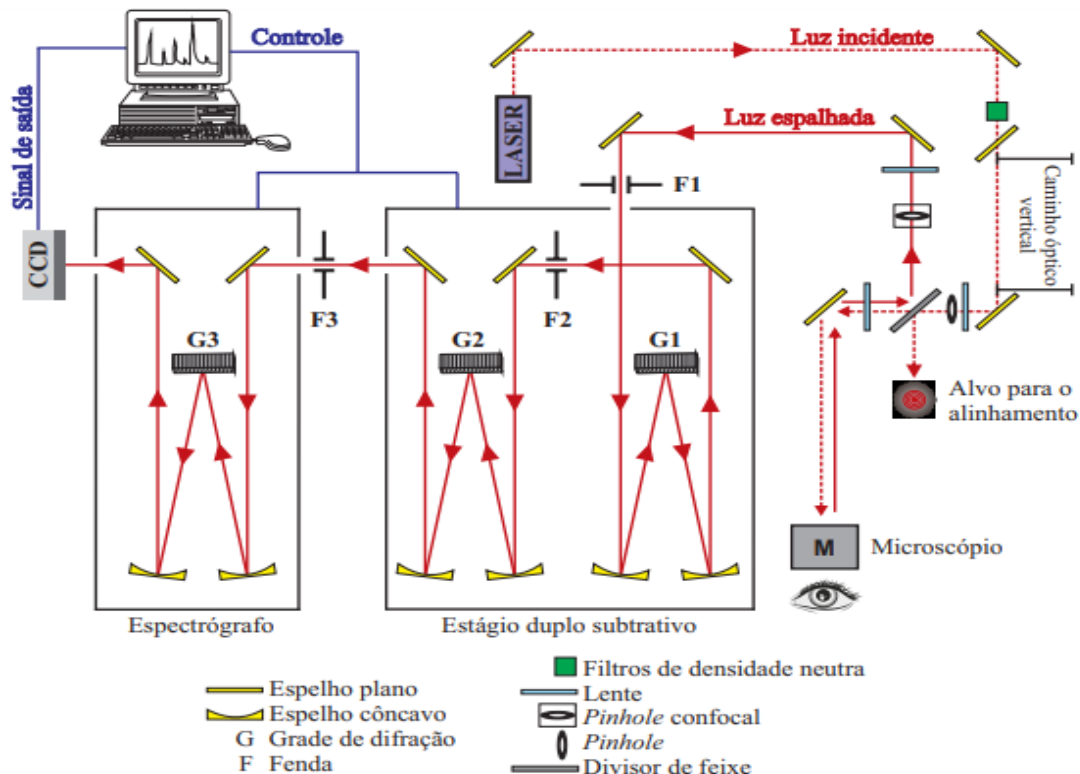
O espectrômetro Jobin Yvon T64000 Raman possui modo subtrativo triplo dessa forma, dois primeiros monocromadores, que funcionam como um filtro sintonizável, em que a região espectral é determinada pelas redes de difração. O terceiro monocromador dispersa a luz, que será captada por um detector de carga acoplada, CCD (Charge Coupled Device). O feixe do laser de excitação é focalizado na amostra com o auxílio de um microscópio confocal da Olympus, modelo BX41, que acoplado ao espectrômetro, permite analisar amostras com pequena área e volume de forma não-destrutível, com foco preciso e rápido das amostras. A sua capacidade de *mapeamento* incluem um *estágio* de varredura rápida em X, Y e Z, em que possui lentes objetivas: duas de 50X, uma de 10X, e a última é de 100X. Assim uma radiação policromática entra no primeiro monocromador, gerada pela luz espalhada pela amostra, que é coletada pela lente, chega até a fenda F1 e é dispersa pela rede de difração G1. 2 pixels.

Já a rede de difração G2 recombina a radiação dispersa e, ao passar pela fenda F3, a radiação é novamente dispersada pela rede de difração G3; em seguida, o sinal detectado, com um dispositivo de carga, chega a CCD, criogênico Symphony 1024 x 256, resfriado por nitrogênio até - 130 C, e com uma resolução de 1054 vezes 512 pixels. Por fim, o espectrógrafo irá dispersar a luz resultante no estágio anterior e enviar para o detector CCD. A movimentação das grades de difração é controlada pelo software existente no computador, que também compõe o espectro.

Para obter os espectros micro-Raman na temperatura ambiente, através de filtros neutros apropriados do sistema T64000, o laser é direcionado pela combinação de espelhos para o microscópio sistema, que focaliza um ponto na superfície da amostra. O microscópio confocal permite experimentos em amostras de tamanho pequeno, com resoluções espaciais, laterais e de profundidade aprimoradas. A luz espalhada pela superfície da amostra é redirecionada para o microscópio e, então, orientada por espelhos para o monocromador triplo. A luz espectral dispersa do monocromador entra no detector CCD como mostra a figura 36 abaixo:

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas por meio de um Micro Raman Spectrometer T64000 Horiba -Jobin Yvon, com um detector de carga acoplada (CCD) e um microscópio confocal BX41 da Olympus, com Laser 488 nm e duas fendas com $200 \times 10^{-6} \text{ m}$ e $2: 100 \times 10^{-6} \text{ m}$ respectivamente, Pinhole: $200 \times 10^{-6} \text{ m}$ a Lente: 50x, tempo de aquisição: 90 S, Repetições: 1, Faixa: $60\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$. O equipamento pode ser configurado em três modos: single spectrograph, duplo subtrativo e o triplo aditivo e, no caso específico, utilizou-se o modo subtrativo, como mostra a figura 36, com resolução de mais ou menos 1 cm^{-1} .

Figura 36: Montagem experimental do espectrômetro Jobin Yvon T64000.



Fonte: RODRIGUES, (2016).

2.3.1.9 Espectros de contagem de fótons únicos correlacionados no tempo - TCSPC

Na figura 37, observa-se o equipamento usado para obter os espectros de emissão no diagrama de cromaticidade (CIE). Obteve-se as medidas de tempo de vida de excitação, por meio de espectros de contagem de fótons únicos, correlacionados no tempo-TCSPC, em um espectrofotômetro da Edinburgh Instruments FS920 spectrophotometer (HORIBA), com fonte de lâmpada de hidrogênio, com excitação que opera na frequência de 40 kHz, com tensão 6,8 KV, e pressão variável entre 0,4 e 0,7 bar.

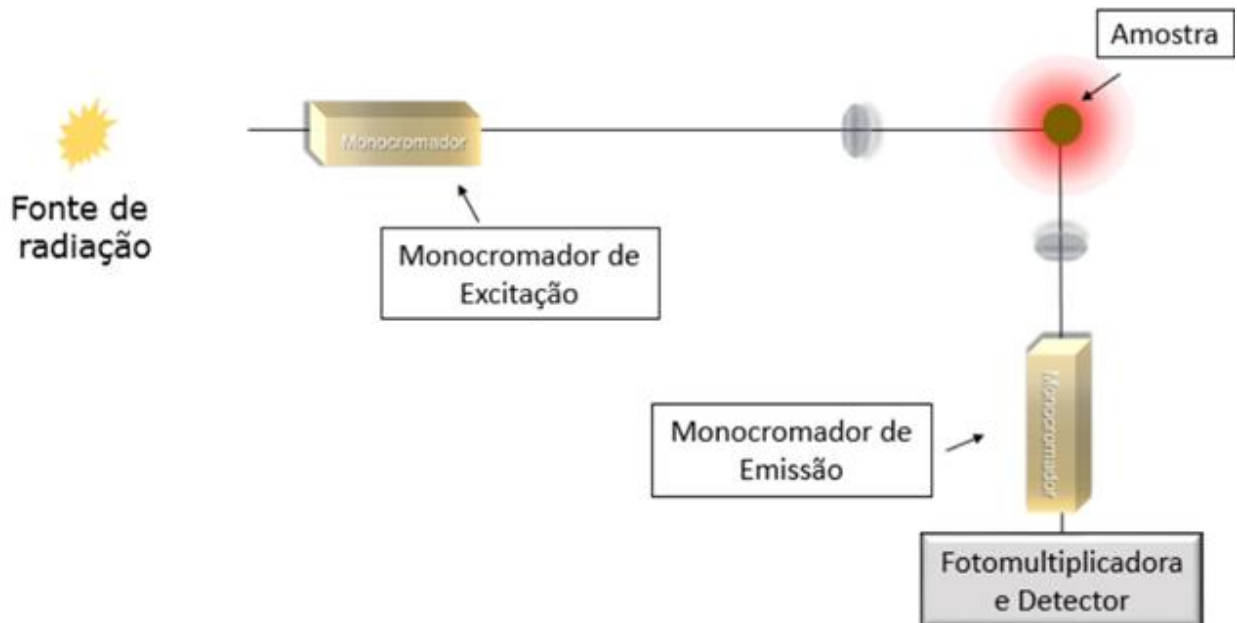
Figura 37: Spectrometer – Edindurgh Instruments.



Fonte: MENDES, (2018).

Realizou-se a excitação na região do visível na faixa de 200 nm a 400 nm e, para as medidas no vidro, com matriz PZABP, iniciou-se com um mapa de excitação, varrendo intervalos a cada 10 nm. Em seguida, escolheu-se as melhores intensidades de emissão, neste caso, 280 nm, 310 nm e 390 nm. O diagrama de cromaticidade para observar a cor na qual a amostra emite ao ser excitada em um comprimento de onda específico, foi obtido por meio dos dados disponíveis (formato *.txt*), com o uso do *software* Spectra Lux.

Figura 38: Representação de um espectrofluorímetro.



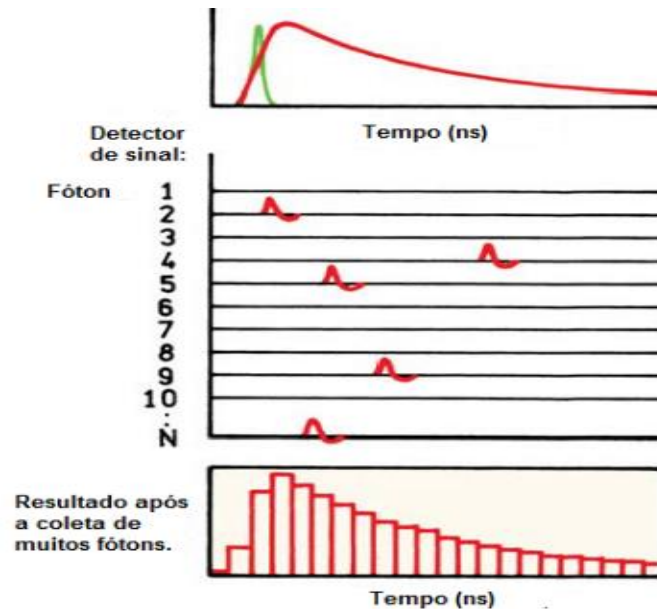
Fonte: MENDES, (2018).

As medições da técnica TCSPC, representada na figura 38, foram realizadas da seguinte maneira: inicialmente, com uma fonte (lâmpada de hidrogênio ultra rápida de nanosegundos) de iluminação, que irradia (monocromática) sobre a amostra. A detecção da emissão dos fótons foi realizada, com a utilização de um espectrômetro modelo FL920, *Edinburgh Instruments* (Levingston, UK), com fotomultiplicadora, que opera na região do azul. Dessa forma, ao incidir na amostra, emite radiação que será detectada por um detector posicionado a 90° da fonte de luz.

Já as medidas de tempo de vida foram realizadas com o comportamento de um pulso de luz, o qual foi mais curto que o tempo de decaimento da amostra, a intensidade do decaimento em alta velocidade de detecção e de 10^{-12} , repetiu-se o processo até ser detectado um determinado número de fótons para um elevado número de pulsos de excitação, de forma que nossa montagem foi ajustada de forma que um fóton no máximo seja detectado por pulso de luz. Sendo observado na figura 39, que ao colocar nosso vidro exposto ao pulso de luz, em verde (sendo mais curto que o tempo de decaimento do vidro) em vermelho temos curva de decaimento, é constituída do acúmulo de fótons no detector em função do tempo de detecção, notamos que um fóton somente pode ser observado do resultado, após a coleta de muitos fótons (histograma),

teremos que no eixo x representa a diferença de tempo e o eixo y o número de fótons detectados para esta diferença de tempo (MENDES, 2018).

Figura 39: Desenho do tempo de vida na contagem de fóton único correlacionado no tempo (TCSPC).



Fonte: MENDES, (2018).

Para o cálculo de tempo de vida das curvas de decaimento, utilizou-se a equação 3.9, em que $I(t)$ é a intensidade de luz irradiada (intensidade de emissão no tempo t). As curvas foram ajustadas por uma função bi-exponencial, dessa forma, A e o B e são os ajustes pré-exponenciais. Com relação às constantes, t é o tempo e τ_i são as componentes de decaimento rápido e lento (tempo de vida no estado singleto).

$$I(t) = A + \sum_{i=1} B_i e^{\frac{-t}{\tau_i}} \quad \text{Equação 3.9}$$

E por fim, as intensidades médias de tempo de vida foram calculadas através da equação 3.10:

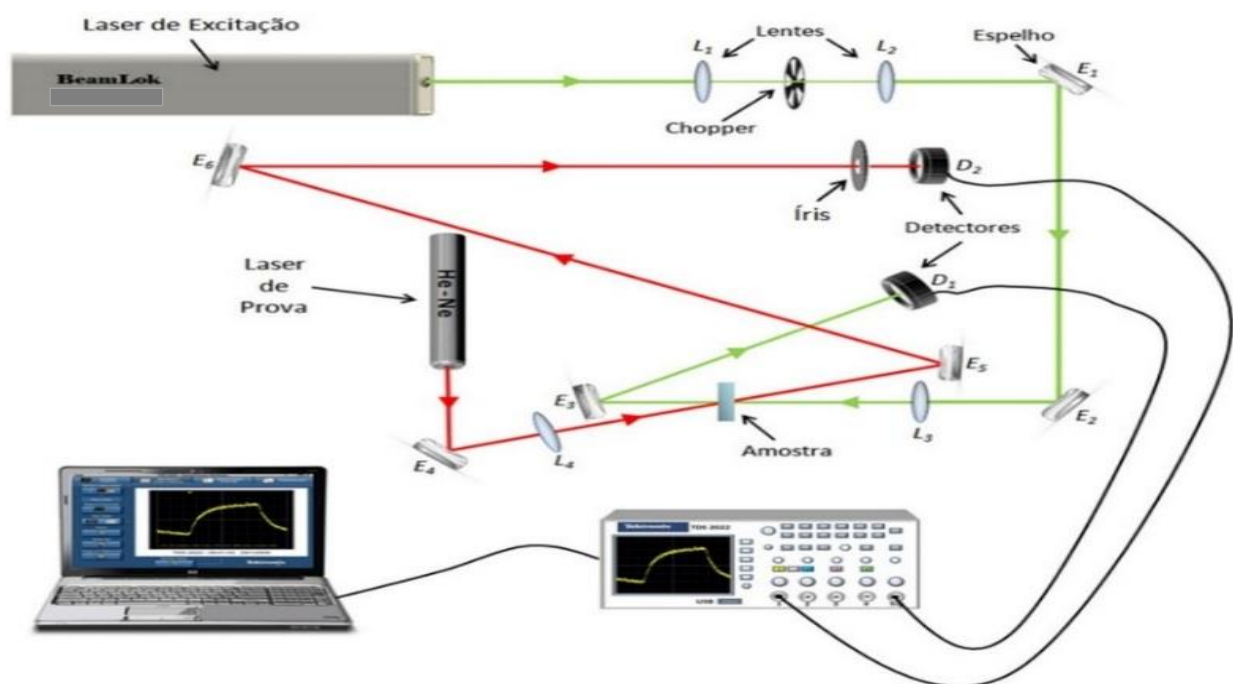
$$\langle \tau_i \rangle = \frac{\sum B_i \tau_i^2}{\sum B_i \tau_i} \quad \text{Equação 3.10}$$

Em que, $\langle \tau_i \rangle$ é a intensidade média de tempo de vida, e B_i são os coeficientes obtidos pelo ajuste dos decaimentos referentes a cada i -ésimo tempo de vida.

2.3.1.10 – Técnica de Lente Térmica – LT

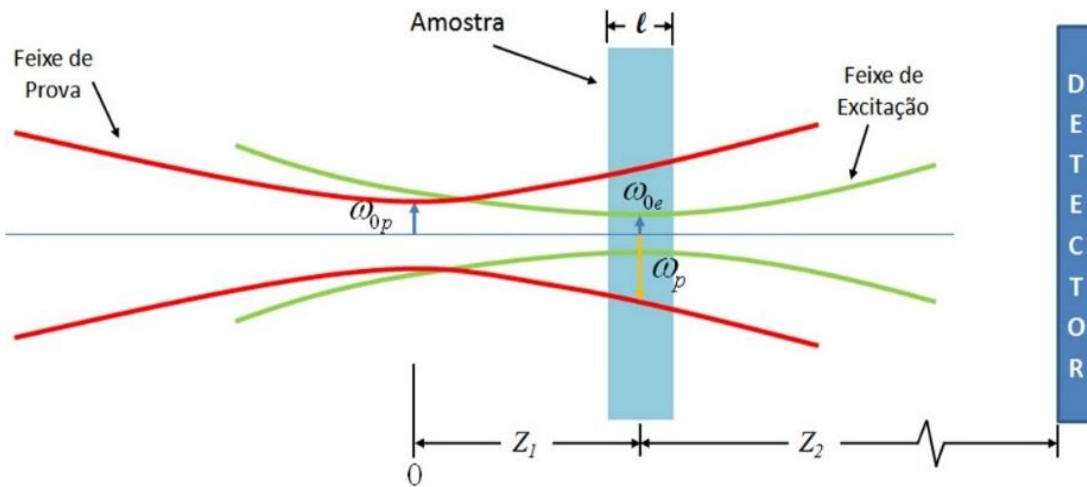
O efeito da lente térmica tem como princípio a variação do índice de refração gerado na amostra pela excitação de um laser (luz monocromática). Essa técnica permite determinar os parâmetros termo-ópticos, por exemplo condutividade térmica (K), difusividade térmica (D) e o caminho óptico (que depende da temperatura (dS/dT) em materiais amorfos) de materiais transparentes, como vidros. O diagrama esquemático da técnica de lente experimental, com modo descasado em que E1, E2 e E3 são espelhos e D1 e D2 são detectores, como apresentado na figura 40.

Figura 40: Arranjo experimental da técnica de lente térmica.



Fonte: FREITAS, (2015).

Figura 41: Geometria da posição do laser de excitação e do laser de prova.



Fonte: FREITAS, (2015).

Na figura 41, pode-se observar que o feixe de luz converge ou diverge conforme a variação do caminho óptico em relação à temperatura (ds/dT) da amostra; se $ds/dT < 0$, a lente é divergente, por outro lado se $ds/dT > 0$, a lente convergente.

Ao passar pela amostra, o laser causa aquecimento local com um perfil gaussiano e, com isso, varia o caminho óptico. Assim, a expressão para a intensidade no centro do feixe (SHEN *et al*, 1992) é mostrada na equação 3.11. Foram obtidos os valores de t_c , θ , $I(0)$, que dependem da configuração experimental e os parâmetros m e V .

$$I(t) = I(0) \left\{ \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2mV}{[(1+2mV^2)] \left(\frac{t_c}{2t} \right) + 1 + 2m + V^2} \right) \right]^2 \right\} \quad \text{Equação 3.11}$$

O feixe de laser (θ), apresenta um deslocamento de fase, que depende da variação do caminho óptico com a temperatura (ds/dT), como mostrado na (equação 3.12), em que θ é proporcional à mudança de fase do feixe de onda induzido pela lente térmica; ω_p é o comprimento de onda do feixe de onda; P_{abs} é a potência de prova absorvida; t_c é a característica tempo de resposta da lente térmica e D é a difusividade térmica da amostra (FREITAS *et al* 2016).

$$\theta = -\frac{PeAl_o}{K\lambda_p} \varphi \frac{ds}{dT} \quad \text{Equação 3.12}$$

Por fim, foram obtidos os valores da difusividade térmica (D), do tempo característico e da cintura do laser de excitação mostrado na equação 3.13:

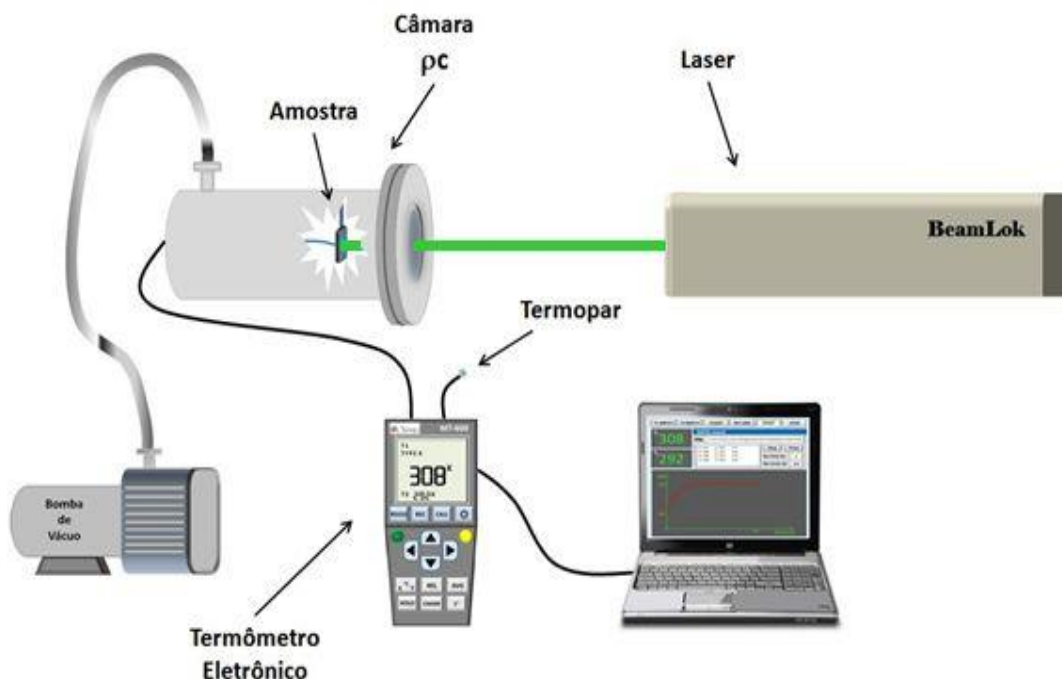
$$t_c = \frac{\omega_e^2}{4D} \quad \text{Equação 3.13}$$

Neste estudo, utilizou-se um laser Ar + em 488 nm, com feixe de excitação e um laser He-Ne, com feixe de prova em 632,8 nm. A posição da amostra, em relação à excitação e focos dos feixes de prova, foi $Z_c = 6,08$ cm, $Z_1 = 9,73$ cm, $Z_2 \sim 2$ m, $\omega_e = 40,78$ μm ; $\omega_p = 208,87$ μm e, a partir destes valores, obteve-se $m = 26,24$ e $V = 1,6$.

2.3.1.11 Técnica Capacidade Térmica Volumétrica (ρc)

Utilizou-se a configuração mostrada na figura 42, para calcular a condutividade térmica das amostras, que foram cobertas por fuligem de uma vela, suspensas em uma base e inseridas em uma câmara a vácuo.

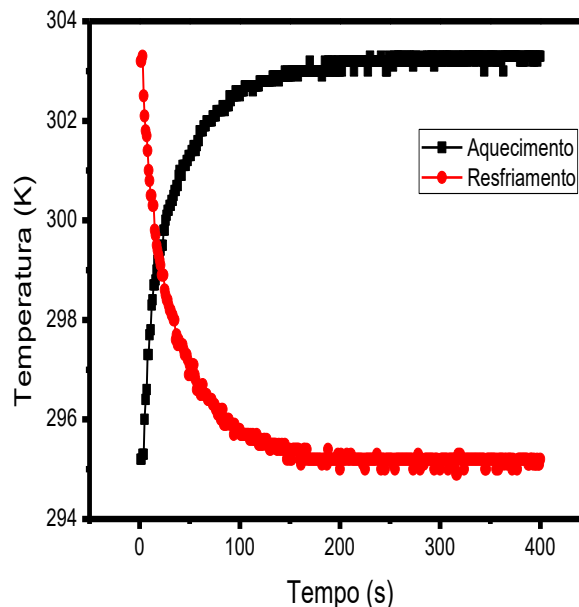
Figura 42: Arranjo experimental da técnica capacidade térmica volumétrica (ρc).



Fonte: FREITAS, (2015).

A variação de temperatura (ΔT) do material foi causada pelo aquecimento produzido por um feixe laser. Ao considerar $\Delta T \ll T_0$, é possível obter uma curva que descreve o aumento ou a diminuição da temperatura em função do tempo. Essa curva possui um comportamento exponencial, que pode ser apresentado tanto pela curva de aquecimento como a de resfriamento, que retorna o valor da constante t (por meio de um ajuste teórico), como mostrado na figura 43 (FREITAS, 2015). Além disso, foi obtido também o valor de ρc .

Figura 43: Curva de aquecimento e resfriamento para o vidro PZABP.



Fonte: FREITAS, (2015).

Para a realização das medidas, utilizou-se um laser de Argônio (Ar +), com 488 nm, e a amostra foi submetida a uma temperatura T ; ao considerar que a variação de temperatura é muito menor que a temperatura inicial T_0 , é possível obtê-la em função do tempo. Os valores de ρc foram encontrados por meio da equação 3.14 (FREITAS, 2015).

$$\Delta T = \left(\frac{T^4 - T_0^4}{4T_0^3} \right) \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad \text{Equação 3.14}$$

Assim, definiu-se o parâmetro τ , onde ρc é a capacidade de calor específico; l_s é a espessura da amostra, e σ é a constante de Stefan-Boltzmann, como mostrado na equação 3.15 (FREITAS, 2015).

$$\tau = \frac{\rho c l}{8\sigma T_0^3} \quad \text{Equação 3.15}$$

Finalmente, conhecida a capacidade térmica específica das amostras, pode-se determinar a condutividade térmica (K), como mostrado na equação 3.16. Observa-se que essa grandeza é diretamente proporcional ao valor de ρc .

$$k = \rho c D \quad \text{Equação 3.16}$$

2.3.1.12 Obtenção do Calor Específico pela matriz

No processo de formação de vidros, é necessário conhecer as diferenças de calor específico médio de vidros de composição vítreas distintas, em amplas faixas de temperatura. O calor específico da maioria não é sensível a mudanças de composição, e ao relacionar o tipo de matriz vítrea ao calor específico, a temperatura encontrada apresentou o mesmo valor para todos os vidros.

Dessa forma, para determinar o calor específico da composição em faixas de temperatura, utilizou-se os fatores de aditividade propostos na tabela 3. O calor específico médio C_m , por exemplo, foi calculado a partir de dados de composição fornecidos na matriz do vidro analisado (VARSHNEYA, 1994).

A expressão que relaciona o calor específico médio de qualquer vidro à temperatura é apresentada na equação 3.17.

$$C_m = \left(\frac{aT + c_0}{0,00146T} + 1 \right) \quad \text{Equação 3.17}$$

A partir dos valores obtidos, observa-se que, em todos os casos, o calor específico médio aumenta seu valor à temperatura ambiente, a uma taxa que diminui com o aumento da faixa de temperatura, que é analisada.

Tabela 3: Fatores para o cálculo do calor específico.

Óxido	a	C ₀
SiO ₂	0,000468	0,1657
Al ₂ O ₃	0,000453	0,1765
CaO	0,000410	0,1709
MgO	0,000514	0,2142
K ₂ O	0,000335	0,2019
Na ₂ O	0,000829	0,2229
B ₂ O ₃	0,0000635	0,198
SO ₃	0,00083	0,189
PbO	0,000013	0,049

Fonte: VARSHNEYA, (1994).

Tabela 4: Fatores de Winkelmann para calcular o calor específico do vidro para a faixa de 16°C a 100°C.

SiO ₂	0.1913	CaO	0.1903
Al ₂ O ₃	0.2074	MgO	0.2439
B ₂ O ₃	0.2272	ZnO	0.1248
Na ₂ O	0.2674	BaO	0.0673
K ₂ O	0.1860	PbO	0.0512
Li ₂ O	0.5497	P ₂ O ₅	0.1902

Fonte: (BLACK, 2016; PINTO, 2009; VARSHNEYA, 1994).

Os dados apresentados na tabela 4 (BLACK, 2016; PINTO, 2009; VARSHNEYA, 1994) foram usados para obter o valor teórico do calor específico e, ao multiplicar este resultado com a densidade (método de Arquimedes) e difusividade (lente térmica), obtém-se o valor da condutividade teórica do vidro.

2.3.1.13 Espectroscopia Óptica não Linear (Z - SCAN)

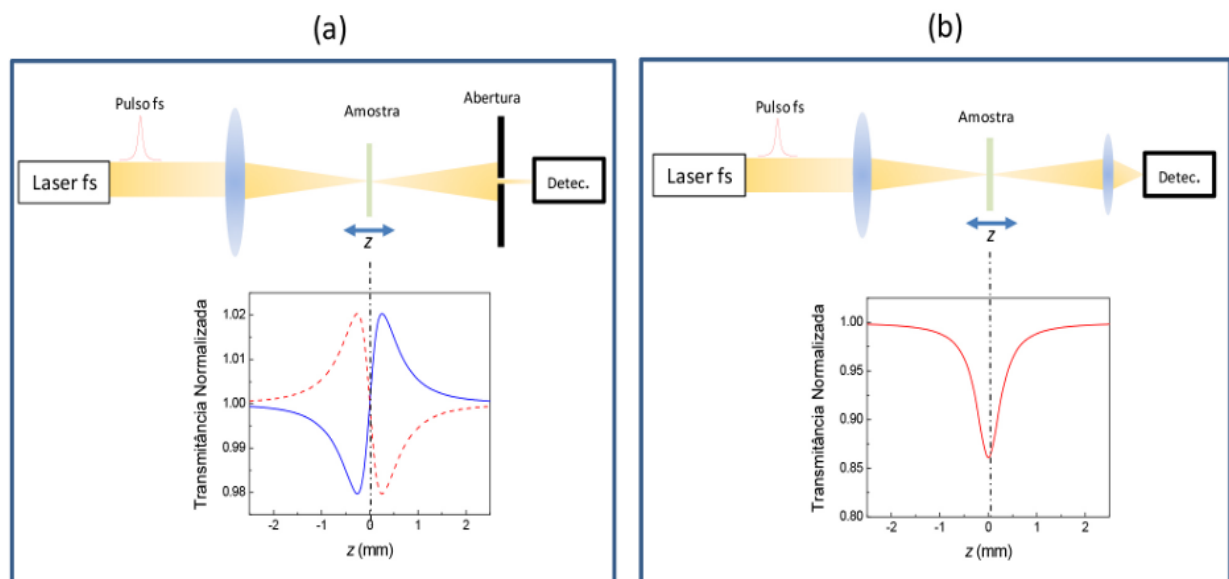
Para medir o índice de refração não linear, na literatura, existe uma técnica de laboratório conhecida como varredura Z. Por meio dela, é possível analisar a variação

do índice de refração, de acordo com a susceptibilidade de terceira, quinta, sétima ordem, e assim por diante, como também, utilizar a absorção de dois, quatro, seis fótons etc., e, se o material for basicamente não linear, pode-se obter informações sobre seus parâmetros.

Observou-se que se a lente está próxima da outra ao abrir-se o cone de luz transmitida, diminui a intensidade vista no detector. Quando a amostra é uma lente, passa para o outro lado, ela focaliza mais a luz; aumenta a intensidade, que chega no detector, e faz com que exista essa variação de transmitância entre um pico e um vale. Mas se, ao invés do meio auto-focalizador, ele for auto-desfocalizador, e inverter-se do lado com negativo, vê-se que muda em $Z = 0$, tem-se que Z negativo passa para ser máximo; e do lado Z positivo, passa por um valor mínimo. Ao medir essa variação de intensidade transmitida, o ΔT mediante alguns cálculos, pode-se determinar qual é o índice de refração não linear da amostra, como mostrado na figura 44 a.

Conforme a figura 44 b, para obter o coeficiente de absorção, neste caso, retirou-se o orifício na frente do detector (abrir a íris), assim, a luz é toda coletada, quando a amostra chega ao centro, e a intensidade é maior; portanto ela absorve mais, quando a absorção é não linear, e passa por um valor mínimo, assim fora da região (de máximo) é a intensidade de luz baixa, dessa forma não se tem o efeito não linear presente, a partir do ΔT , pode-se deduzir o coeficiente de absorção não linear.

Figura 44: (a) Refração não linear $n_2 > 0$ auto-focalizado, $n_2 < 0$ auto-desfocalizado $n = n_0 + n_2 I(r)$. (b) Absorção não linear $\alpha = \alpha_0 + \alpha_2 I(r)$.



Fonte: NALIN et al., (2016 b).

Para as medidas de absorção não linear z-scan, utilizou-se um laser pulsado com duração de pulso de 100 fs e taxa de repetição de 80 MHz. O comprimento de onda selecionado do laser foi 800 nm, de modo que nenhuma absorção de dois fótons ocorresse nesta energia. O feixe com potência de 600 mw foi focalizado nas amostras com a cintura do feixe de 100 μm^2 . A luz transmitida, após incidir na amostra, é coletada por um fotodetector. Antes dele, há uma abertura utilizada para medir o coeficiente de absorção não linear. Os ajustes dos dados de absorção não linear, que têm nessa configuração o sinal do espectro, alteram, e estão relacionados ao coeficiente de absorção não linear (SHEIK-BAHAE *et al.*, 1990), em que $|q_0| < 1$ transmitância pode ser expressa em termos da radiância da banda. Quando ($S = 1$), a medida é realizada com a fenda aberta, e o coeficiente não linear é deduzido através do ajuste adequado da equação 3.18, por meio do *software Origin*.

$$T(\xi, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(\xi, 0)]^m}{(m+1)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{Equação 3.18}$$

No experimento de varredura-Z de absorção (Figura 43 b), mede-se a potência total transmitida (fenda abertura) em função da posição da amostra. Através do sinal de varredura-Z de absorção, pode-se determinar o valor de β , em que L é o comprimento da amostra e I_0 é a intensidade do pulso no plano focal (NALIN *et al.*, 2016 b).

$$T(z, S = 1) = 1 - \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{\beta I_0 L}{(1+X^2)} \quad \text{Equação 3.19}$$

Dessa forma, as medidas de refrações (n_2) e absorções não lineares (β) permitem determinar o potencial de aplicação em dispositivos fotônicos. No capítulo seguinte, apresentou-se os resultados obtidos das medições das propriedades termo-ópticas das amostras: matriz PZABP dopadas com $\text{Zn}_{x-1}\text{Mn}_x\text{Te}$ e matriz BBPT dopadas com Nd^{3+} . Fez-se a apresentação de todos os espectros obtidos, com o intuito de avaliar as possíveis aplicações destes materiais, além de identificar possíveis melhoramentos a serem realizados, para otimizar o desempenho dessas amostras.

No capítulo seguinte, apresenta-se os resultados obtidos das medições das propriedades termo-ópticas das amostras: matriz PZABP dopadas com $Zn_{x-1}Mn_xTe$ e matriz BBPT dopadas com Nd^{3+} . Faremos a apresentação de todos os espectros obtidos, com o intuito de avaliar as possíveis aplicações destes materiais, além de identificar possíveis melhoramentos a serem realizados, para otimizar o desempenho dessas amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos a partir das medidas experimentais das amostras, que foram divididas em dois grupos.

No primeiro momento, serão apresentados os resultados e discussões sobre as amostras vítreas com matriz PZABP dopadas com $Zn_xMn_{x-1}Te$, abordando: gap (direto e indireto), massa molar, densidade, volume molar, absorção óptica UV-VIS-MIR, espectroscopia micro-Raman, medições de espectros de contagem de fótons únicos correlacionada no tempo (TCSPC), lente térmica e varredura Z.

Em seguida, serão apresentados os resultados e discussões das amostras vítreas com matriz BBPT dopada com Nd^{3+} , nas quais foram utilizadas as seguintes técnicas: densidade, massa molar, número de íons, volume molar, gap (direto e indireto), refratividade molar, polarizabilidade e metalização dos vidros, índice de refração, absorção óptica UV-VIS-MIR, espectroscopia micro-Raman, difração de raios X e MEV.

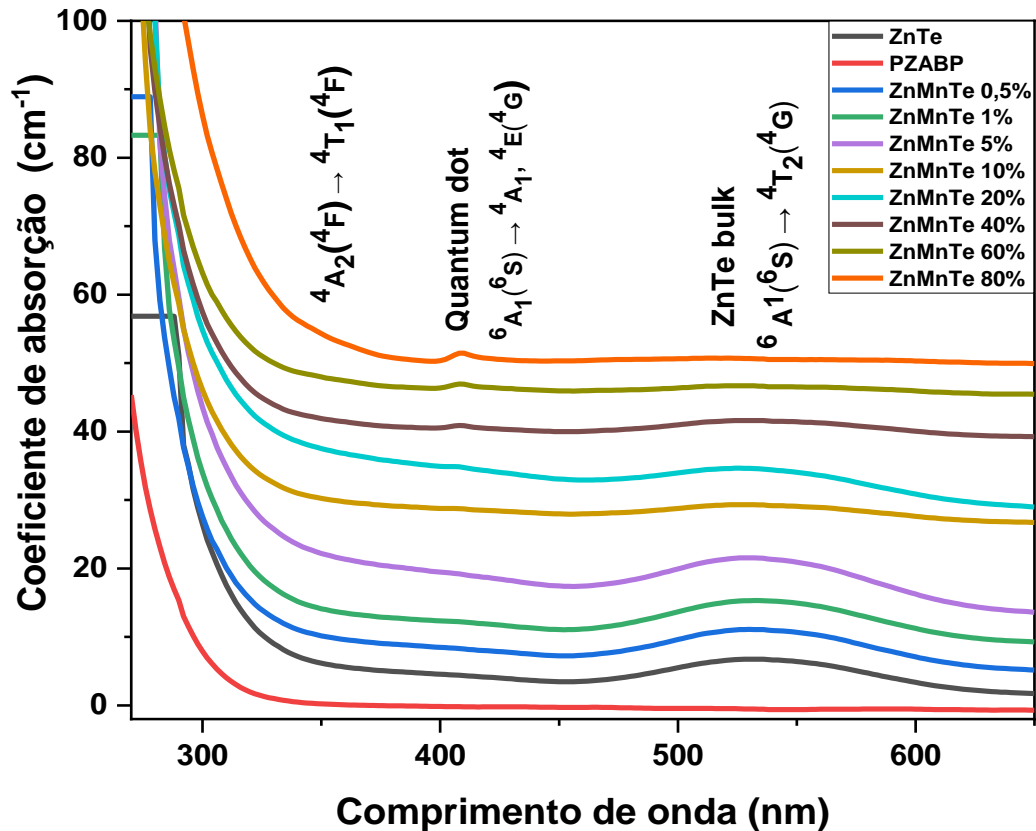
3.1. AMOSTRAS MATRIZ PZABP DOPADAS COM $Zn_{x-1}Mn_xTe$

Os espectros das amostras com composição nominal de $65P_2O_5$, $14ZnO$, $1Al_2O_3$, $10BaO$ e $10PbO$ (% em mol), contendo nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com concentrações crescentes de x (0,000–0,800% em peso), foram analisados utilizando as seguintes técnicas: gap (direto e indireto), massa molar, densidade, volume molar, absorção óptica UV-VIS-MIR, espectroscopia micro-Raman, medições de espectros de contagem de fótons únicos correlacionada no tempo (TCSPC), lente térmica e varredura Z.

O primeiro espectro é atribuído à absorção UV-Vis das amostras com matriz PZABP dopada, contendo diferentes concentrações de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, no intervalo de 250 nm a 900 nm. A matriz foi desenvolvida com o objetivo de analisar a absorção das amostras, controlando opticamente o crescimento dos nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. À medida que a concentração de Mn foi aumentada, observou-se que este favoreceu a formação de pontos quânticos, mantendo a transparência na região entre 350 nm e 900 nm. A matriz (espectro vermelho na Figura 45) não apresentou bandas de absorção nessa região. A banda de absorção em torno de 280 nm corresponde à banda óptica

do vidro PZABP, enquanto a banda em torno de 350 nm é atribuída à transição ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ do Mn^{4+} ($3d^3$) em cristais nanoestruturados de MnO_2 (SILVA, 2015).

Figura 45: Espectro de absorção UV-Vis da matriz vítrea PZABP dopada com cristais nanoestruturados.



Fonte: Elaborado pela autora.

Na banda de absorção, em torno de 410 nm, observam-se indícios de confinamento quântico, ocorrendo na posição das transições eletrônicas do manganês ${}^6A_1(6S) \rightarrow {}^4A_1, 4E(4G)$. Assim, as amostras com 10%, 20%, 40%, 60% e 80% de manganês, em ordem crescente de mol%, apresentaram um aumento da banda associada ao confinamento quântico. Além disso, observa-se a incorporação de ZnTe bulk em 510 nm. As bandas observadas nas amostras são atribuídas às diferentes concentrações de manganês, sendo que as maiores estão presentes nas amostras de ZnTe com 0,5%, 1%, 5% e 20% (SILVA et al., 2017), conforme mostrado na Tabela 5. A banda refere-se à existência da transição observada em ${}^6A_2(6F) \rightarrow {}^4T_1(4F)$; com o aumento da concentração de Mn^{2+} , observa-se uma absorção do tipo bulk, evidenciada na Figura 45 (SILVA et al., 2016; SILVA; LOURENÇO; DANTAS, 2016). Observa-se

ainda que os íons de manganês ocupam posições intersticiais na composição (Mn^{2+} e Mn^{4+}), ligando-se aos íons O^{2-} e formando óxidos de manganês: MnO e MnO_2 (SILVA et al., 2017) mostrado na Tabela 5.

Tabela 5: A integral da área da região de ZnTe bulk e integral da área da região de quantum dot, Gap direto, Gap Indireto e índice de refração das amostras da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com concentração de $x = 0,000$ até $0,800$ (% peso).

Amostras	Integral da area ZnTe bulk	Integral da area Quantum dot	Espessura (L) (cm)	Gap Direto (eV)	Gap Indireto (eV)	N
PZABP	(9,08 ± 0,01)	(0,6 ± 0,1)	(0,1870 ± 0,0002)	(4,04 ± 0,03)	(4,29 ± 0,02)	(1,595 ± 0,001)
ZnTe	(325,4 ± 0,1)	(1,4 ± 0,1)	(0,1990 ± 0,0002)	(3,79 ± 0,02)	(4,05 ± 0,02)	(1,595 ± 0,001)
ZnMnTe-0,5%	(376,6 ± 0,1)	(1,0 ± 0,1)	(0,1310 ± 0,0002)	(3,86 ± 0,03)	(4,02 ± 0,02)	(1,596 ± 0,001)
ZnMnTe-1%	(399,6 ± 0,1)	(2,4 ± 0,1)	(0,1540 ± 0,0002)	(3,86 ± 0,02)	(4,06 ± 0,02)	(1,596 ± 0,001)
ZnMnTe-5%	(457,2 ± 0,1)	(2,3 ± 0,1)	(0,1210 ± 0,0002)	(3,54 ± 0,02)	(3,96 ± 0,02)	(1,596 ± 0,001)
ZnMnTe-10%	(159,0 ± 0,1)	(1,8 ± 0,1)	(0,1260 ± 0,0002)	(3,40 ± 0,01)	(4,12 ± 0,02)	(1,598 ± 0,001)
ZnMnTe-20%	(264,0 ± 0,1)	(4,4 ± 0,1)	(0,1370 ± 0,0002)	(3,68 ± 0,02)	(4,01 ± 0,02)	(1,598 ± 0,001)
ZnMnTe-40%	(155,4 ± 0,1)	(7,8 ± 0,1)	(0,1400 ± 0,0002)	(3,92 ± 0,01)	(4,14 ± 0,01)	(1,595 ± 0,001)
ZnMnTe-60%	(73,9 ± 0,1)	(10,7 ± 0,1)	(0,0970 ± 0,0002)	(3,93 ± 0,01)	(4,17 ± 0,02)	(1,597 ± 0,001)
ZnMnTe-80%	(36,3 ± 0,1)	(16,7 ± 0,1)	(0,1350 ± 0,0002)	(3,66 ± 0,02)	(3,93 ± 0,01)	(1,596 ± 0,001)

Fonte: Elaborado pela autora.

Os valores de gap óptico (E_g) são mostrados, na tabela 5, obtidos do gráfico de absorvância em função da energia do fóton (eV), por extrapolação linear da curva, os valores variam com o aumento do Mn. O gap se modifica com aumento de Mn na estrutura do vidro, o que indica que há um aumento de oxigênios não ponte (NBOs) na sua estrutura (MADA et al., 2023). O índice de refração foi medido em um refratômetro de Abbe os resultados estão de acordo com a literatura para o vidro PZABP ao inserir $Zn_{x-1}Mn_xTe$ na matriz (Rodrigo, 2013).

A massa molar apresenta-se igual porque o dopante é mínimo e como o dopante $Zn_{x-1}Mn_xTe$ alarga a rede vítrea PZABP cria-se defeitos e ligações longas, o valor do volume molar demonstra uma tendencia de aumento isso demostra que a rede esta ocupada por mol e a densidade das amostra temos a existencia de menos átomos por unidade de volume, ou seja a estrutura se mostra mais densa. Portanto, a adição de $Zn_{x-1}Mn_xTe$ na rede do vidro PZABP demonstra que o dopante foi bem incorporado na estrutura do vidro, os valores são mostrados na Tabela 6.

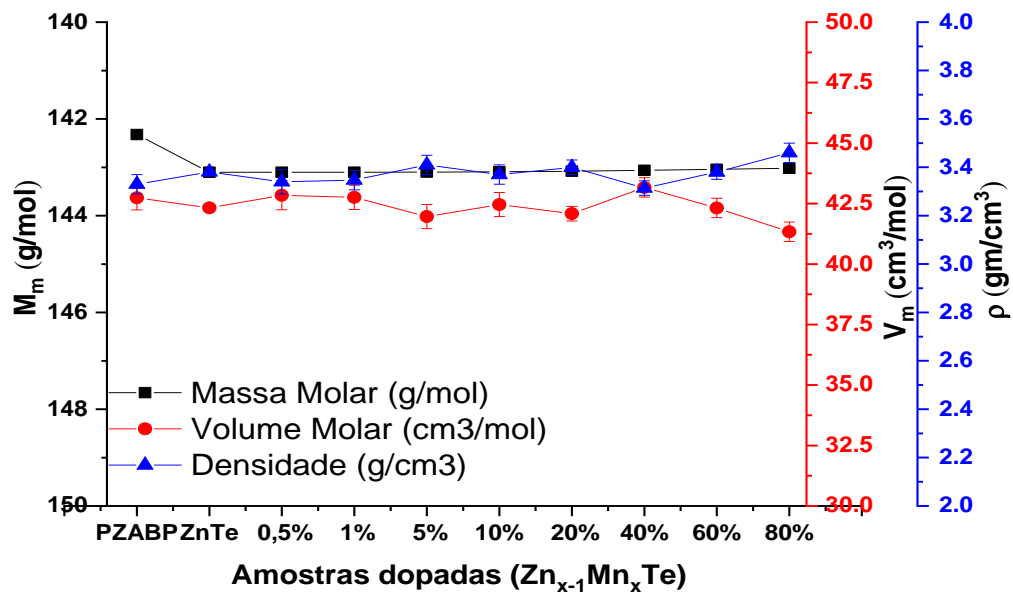
Tabela 6: Valores de massa molar, densidade e volume molar das amostras da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com concentração de $x = 0,000$ até $0,800$ (% em peso).

Amostras	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/cm ³)	Volume Molar (cm ³ /mol)
PZABP	(142,325 ± 0,007)	(3,33 ± 0,04)	(42,8 ± 0,5)
ZnTe	(143,10 ± 0,02)	(3,381 ± 0,007)	(42,33 ± 0,08)
ZnMnTe-0,5%	(143,10 ± 0,01)	(3,34 ± 0,05)	(42,8 ± 0,6)
ZnMnTe-1%	(143,10 ± 0,01)	(3,35 ± 0,04)	(42,8 ± 0,5)
ZnMnTe-5%	(143,098 ± 0,008)	(3,41 ± 0,04)	(41,9 ± 0,5)
ZnMnTe-10%	(143,093 ± 0,009)	(3,37 ± 0,04)	(42,4 ± 0,5)
ZnMnTe-20%	(143,082 ± 0,009)	(3,40 ± 0,03)	(42,1 ± 0,3)
ZnMnTe-40%	(143,061 ± 0,008)	(3,31 ± 0,03)	(43,2 ± 0,4)
ZnMnTe-60%	(143,041 ± 0,007)	(3,38 ± 0,03)	(42,3 ± 0,4)
ZnMnTe-80%	(143,020 ± 0,007)	(3,46 ± 0,04)	(41,4 ± 0,4)

Fonte: Elaborado pela autora.

Na Figura 47, podemos observar os valores da massa molar (constante), enquanto a densidade varia com o volume molar.

Figura 46: Gráfico da densidade e do volume molar (lado direito) e da massa molar (lado esquerdo) versus dopagem da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais $Zn_{x-1}Mn_xTe$ em concentração contendo $x = (0,000$ até $0,800)$.

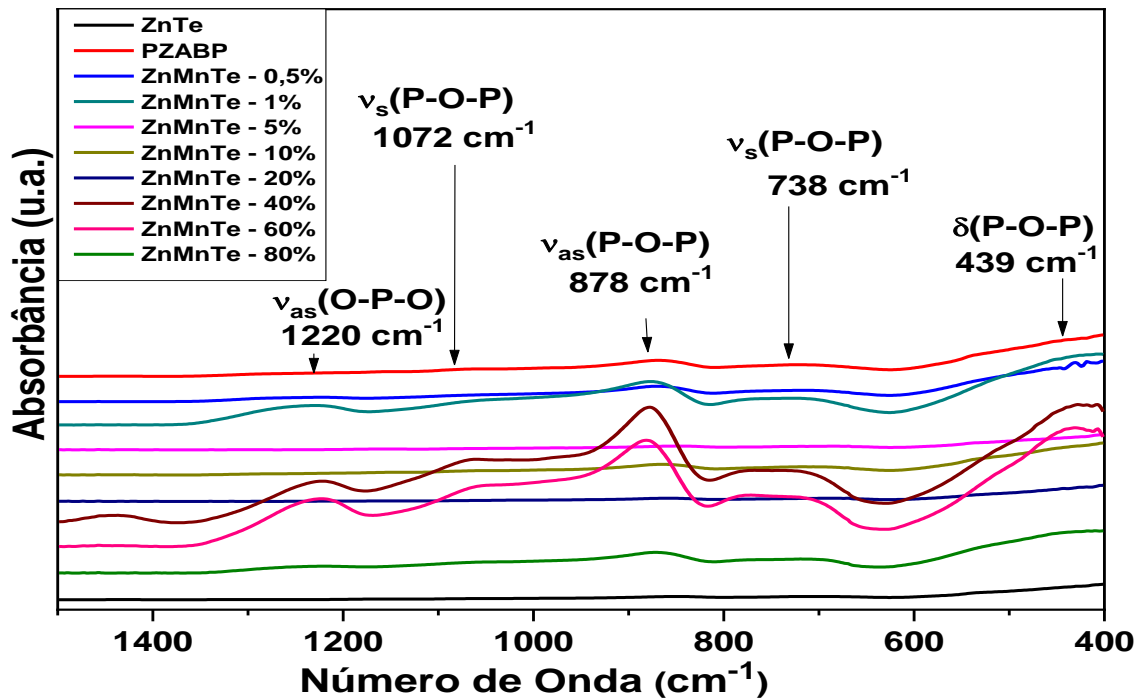


Fonte: Elaborado pela autora.

As Figuras 47, 48 e 49 foram utilizadas para a análise estrutural dos modos vibracionais da matriz vítrea PZABP dopada com nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, em concentrações de x variando de 0,000 a 0,800, por meio das técnicas espectroscópicas de absorção na região do MIR e de microscopia Raman.

Nos espectros de infravermelho médio (MIR), apresentados na Figura 46, no intervalo de 400 a 1500 cm^{-1} , observa-se uma banda de absorção em torno de 1220 cm^{-1} , associada a frequências de alongamento características e flexões de vibração de alongamento assimétrico $\nu_{as}(O-P-O)$ do grupo estrutural, indicando uma frequência de alongamento ($P=O$) (BARTHOLOMEW, 1972). A região de absorção em torno de 1072 cm^{-1} corresponde às vibrações de alongamento simétrico $\nu_s(P-O-P)$, atribuídas ao grupo $(PO_4)^{3-}$ (DAYANAND et al., 1996). A banda de absorção ao redor de 878 cm^{-1} refere-se às vibrações de alongamento assimétrico $\nu_{as}(P-O-P)$ do grupo PO_2 ligado à cadeia linear de metafosfato (MARZOUK et al., 2019). A banda de absorção em 738 cm^{-1} corresponde a vibrações de alongamento simétrico, frequências características de vibração de alongamento e flexão $\nu_s(P-O-P)$ (DAYANAND et al., 1996). Já a banda de absorção em torno de 439 cm^{-1} apresenta um pico largo e predominante, sendo atribuída às vibrações $\delta(P-O-P)$ de pontes de oxigênio ligadas por fosfato, variando com o aumento da dopagem (BATTISHA; NAHRAWY, 2012).

Figura 47: Espectro de FTIR-IR com matriz vítrea PZABP contendo nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com variação de concentração entre (0,000-0,800).



Fonte: Elaborado pela autora.

Nos espectros de espectroscopia Micro-Raman apresentados nas Figuras 48 e 49, referentes às amostras com composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol%), contendo $Zn_{1-x}Mn_xTe$ com variação da concentração de x ($0,000 < x < 0,800$) (% em peso), foi utilizado um laser de 488 nm, com faixa espectral de 70 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , à temperatura ambiente. Esses espectros evidenciam o crescimento de nanocristais dependente da dopagem de $Zn_{1-x}Mn_xTe$. Dessa forma, o óxido de fosfato (P_2O_5) é o principal componente da matriz vítrea. Observa-se que a maior parte das ligações moleculares presentes no material são entre oxigênio e fósforo (P-O), e as unidades tetraédricas de PO_4 formam a estrutura molecular desse vidro. Assim, o átomo de oxigênio está ligado ao átomo de fósforo por meio de uma ligação dupla. Dessa maneira, o fosfato P_2O_3 pode ligar-se a mais três átomos de oxigênio, pertencentes a outras unidades estruturais. Ainda sobre a estrutura da matriz PZABP, o número de oxigênios ligantes (n) de uma unidade estrutural determina sua organização na estrutura vítrea, denominada Q^n (IVASCU et al., 2011).

Figura 48: Espectro Raman com polarização paralela (H, H) da amostra com composição 65P₂O₅ 14ZnO 1Al₂O₃ 10BaO 10PbO (mol %), contendo nanocristais Zn_{1-x}Mn_xTe, onde x, esta concentração de 0 até 80(wt%).

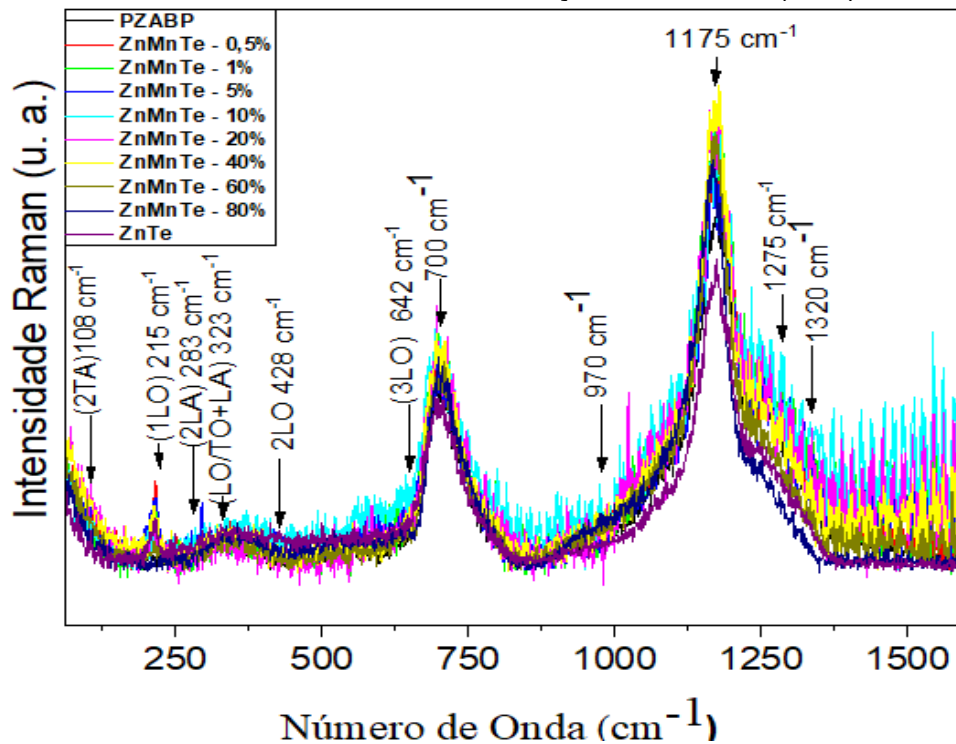
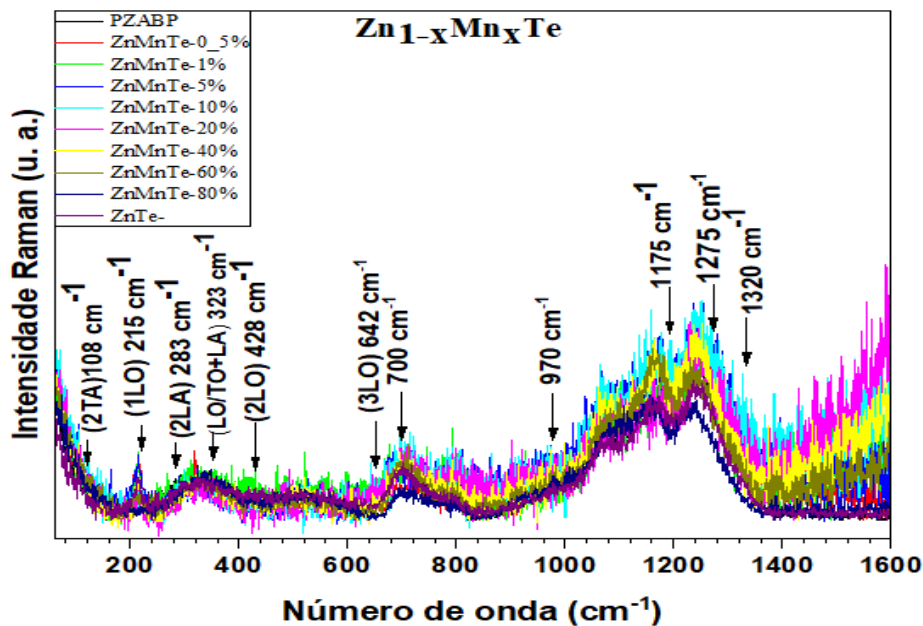


Figura 49: Espectros de micro Raman com despolarizado (H,) das amostras com composição 65P₂O₅ + 14ZnO + 1Al₂O₃ + 10BaO + 10PbO (mol %) contendo nanocristais de Zn_{1-x}Mn_xTe, onde x, foi dopado contendo uma variação de 0,000 até 0,800 (wt%).



O espectro Raman apresenta 11 bandas, localizadas aproximadamente em: 108 cm^{-1} , 215 cm^{-1} , 283 cm^{-1} , 323 cm^{-1} , 428 cm^{-1} , 642 cm^{-1} , 700 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 1175 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} . A primeira, em 108 cm^{-1} , corresponde a uma banda acústica transversal de segunda ordem (2TA) (SEN et al., 2003). A banda em torno de 215 cm^{-1} é atribuída à primeira ordem de fônons ópticos longitudinais (1LO) do ZnTe (SILVA et al., 2016). Já a banda em torno de 283 cm^{-1} indica a presença de fônons acústicos longitudinais de segunda ordem (2LA) (SILVA et al., 2016). A banda próxima de 323 cm^{-1} está relacionada a um processo óptico transversal/longitudinal de terceira ordem, acoplado ao modo acústico longitudinal de primeira ordem (LO/TO+LA) (DANTAS et al., 2012; SILVA et al., 2016a). Essa transição é atribuída ao processo óptico transversal ligado aos modos normais de fônons do ZnTe (SILVA et al., 2016), além de estar associada às vibrações de deformação de diversas cadeias de fosfatos, como as oscilações de deformação dos poliedros de fósforo PO_3 (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013). A banda em torno de 428 cm^{-1} refere-se à ordem longitudinal óptica (2LO) de fônons do ZnTe no caso bulk (DANTAS et al., 2010; SILVA et al., 2016). Por fim, a banda em torno de 642 cm^{-1} corresponde à ordem óptica longitudinal de terceira ordem (3LO) de fônons do ZnTe (SILVA et al., 2016).

A banda larga em torno de 700 cm^{-1} (atribuída ao PZABP) corresponde ao modo de estiramento simétrico das pontes de oxigênio (P–O–P) entre duas unidades tetraédricas de fosfato Q^3 (FLETCHER et al., 2009). A banda em torno de 970 cm^{-1} (alongamento simétrico do ortofosfato $[\text{PO}_4]^{3-}$ na unidade Q^0) ocorre devido ao estiramento simétrico do grupo PO_2 (HUSSIN et al., 2011), enquanto a transição em 1175 cm^{-1} está relacionada às vibrações simétricas das ligações. Dessa forma, o modo de estiramento dos oxigênios não-ligantes (O–P–O), $V_{\text{sim}}(\text{PO}_2)$, indica a formação de tetraedros de fosfato do tipo Q^2 (IVASCU et al., 2011). A banda centrada em torno de 1275 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico dos oxigênios terminais da ligação P=O, $(\text{P}=\text{O})_{\text{sim}}$ (VIJAYA; JAYASANKAR, 2013).

Pode-se deduzir, então, que as energias dos modos vibracionais, geralmente associadas ao gasto de energia em esquemas multifônicos, podem ser observadas por meio das transições Raman nas emissões das bandas entre 108 e 642 cm^{-1} , que correspondem aos modos normais de fônons em ZnTe (SILVA et al., 2016). As bandas ao redor de 745 cm^{-1} (alongamento simétrico da ligação P–O–P em Q^1), 970 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} (atribuição à ligação dupla P–O na unidade Q^3) apresentam

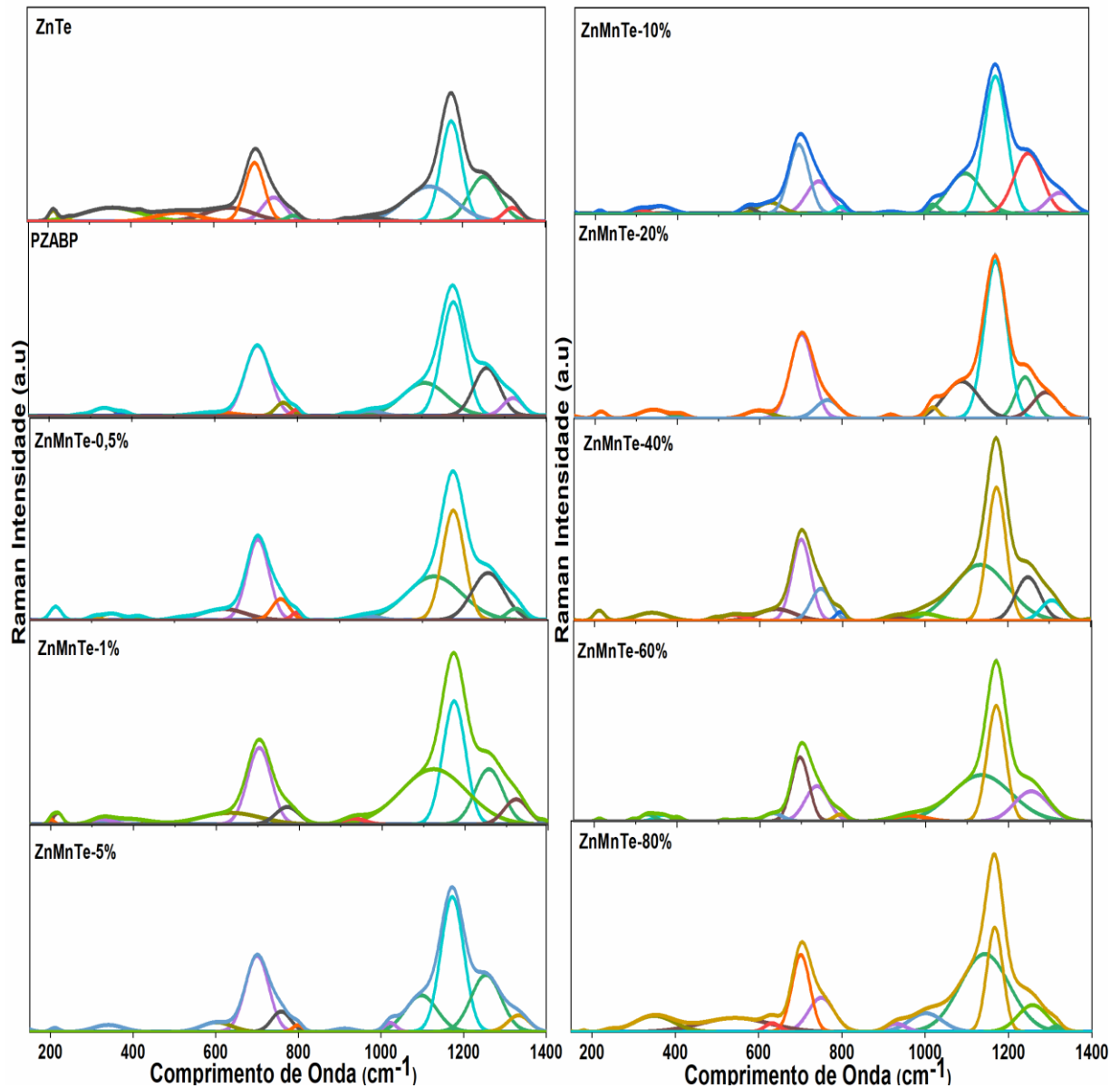
características do vidro PZABP nas amostras analisadas (SILVA et al., 2016). As bandas em torno de 700 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} (alongamento simétrico de oxigênio não-ponte em uma unidade Q^2) estão relacionadas a vibrações simétricas e assimétricas de oxigênio em ponte nas ligações P–O–P (DARABIAN et al., 2021).

As bandas em torno de 745 e 690 cm^{-1} estão relacionadas aos oxigênios em ponte em Q^1 e Q^2 , respectivamente. Embora algumas bandas sejam relativamente semelhantes nas Figuras 49 e 50, suas intensidades relativas dependem da polarização. No espectro HH, certas bandas em torno de 700 e 1170 cm^{-1} , relacionadas a vibrações simétricas e assimétricas dos oxigênios em ponte nas ligações P–O–P, são as mais pronunciadas. Surpreendentemente, a polarização HH aumentou substancialmente a banda em torno de 700 e 1180 cm^{-1} , relacionada às vibrações simétricas das ligações (DARABIAN et al., 2021).

Nas Figuras 50 e 51, foram realizadas deconvoluções nos espectros para permitir uma melhor visualização, e utilizou-se, nas medições, um polarizador (H, H), conforme Figura 49, em que a luz incidente e a luz espalhada são inseridas paralelamente à amostra. No caso em que os espectros foram obtidos de forma despolarizada (H, –), como mostrado na Figura 50, a luz incidente e a luz espalhada foram obtidas sem o uso do polarizador. O conjunto de amostras com composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol%) contendo nanocristais $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x é a concentração que variou de 0 até 80 (wt%), foi analisado. Observou-se que o dopante $Zn_{1-x}Mn_xTe$ não altera significativamente as análises estruturais, porém existem alterações quanto à forma das bandas, nos casos polarizado (H, H) e despolarizado (H, –). Isso ocorre devido ao aumento das probabilidades de eventos (densidade de estados) na estrutura, o que gera vibrações moleculares (alargando a banda), cria uma desordem no perfil espectral e, dessa forma, aumenta a frequência de fônons. Na Figura 49, observam-se os principais componentes dos vidros de fosfato, que apresentam diferentes estruturas de PO_4 tetraédricas, dependendo do número de pontes de oxigênio (n), denominadas como Q^n (DARABIAN et al., 2021).

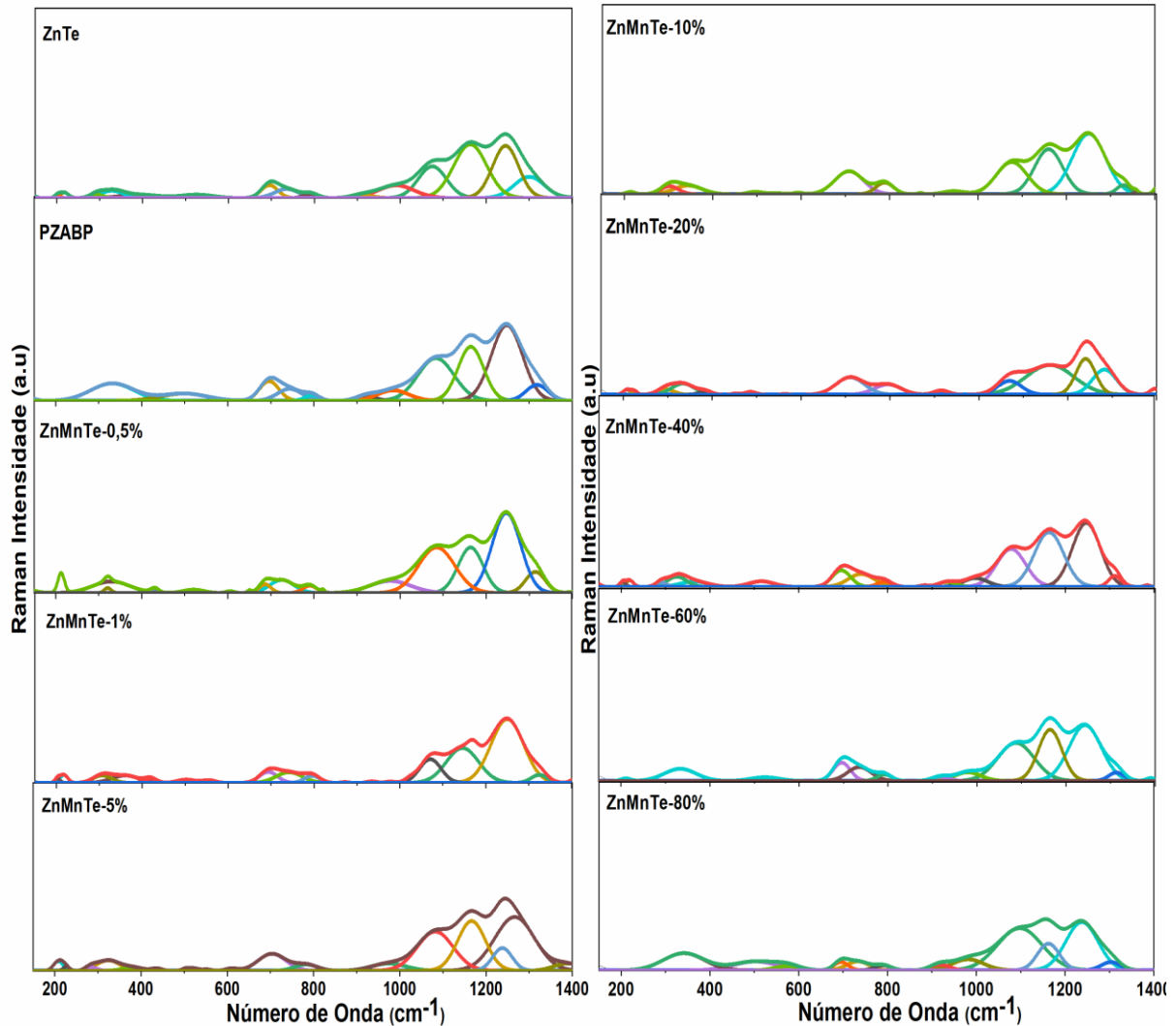
As bandas Raman de ZnTe revelam sua estrutura cristalina e demonstram que elas são intensificadas pelo aumento da concentração de Mn. A presença de Mn não altera o deslocamento Raman, pois as distâncias entre as camadas permanecem inalteradas com a adição dos átomos de Mn. Portanto, ao utilizar um polarizador na configuração Raman nos vidros PZABP dopados com ZnMnTe, pode-se identificar quais são os modos vibracionais.

Figura 51: Espectro Raman com polarização paralela (H, H) da amostra com composição $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) contendo nanocristais de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, onde x corresponde a concentrações variando de 0 até 80% em peso (wt%). Foi realizado um estudo de deconvolução dos espectros.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 50: Espectros Raman despolarizados (H,) de amostras com a composição 65P₂O₅ + 14ZnO + 1Al₂O₃ + 10BaO + 10PbO (mol %), contendo nanocristais de Zn_{1-x}Mn_xTe, onde x variou de 0,000 a 0,800 (wt%). Foi realizado um estudo dessas amostras.



Fonte: Elaborado pela autora.

O resultado do diagrama de cromaticidade CIE-1931 da matriz com composição nominal 65P₂O₅ + 14ZnO + 1Al₂O₃ + 10BaO + 10PbO (mol %), contendo Zn_{1-x}Mn_xTe com a concentração de Mn variando de x = 0,000 até x = 0,800 wt%, foi utilizado para analisar a emissão no intervalo de 280 a 800 nm. Para a excitação, utilizou-se uma lâmpada de hidrogênio com faixa de 200 a 400 nm. Observou-se que a matriz PZABP é transparente na região analisada, não apresentando absorção nem emissão. Entretanto, ao variar a dopagem com Zn_{1-x}Mn_xTe, foram observadas duas emissões

relevantes: uma em 309 nm com emissão secundária em 461 nm, e outra em 406 nm com emissão em 604 nm.

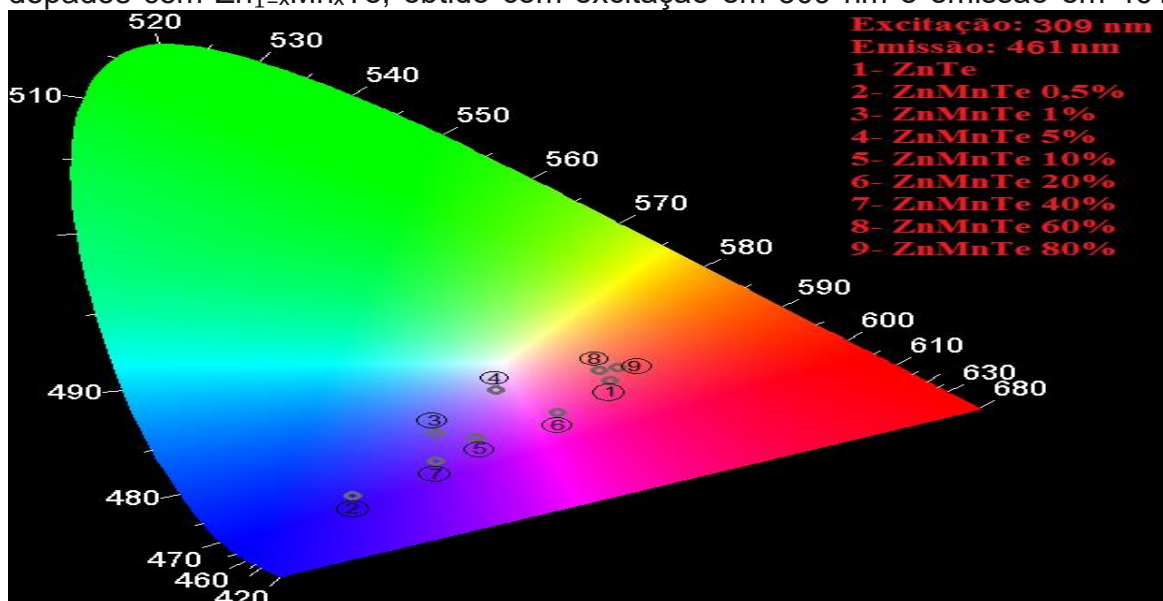
Para obter o valor do tempo de vida, as curvas de decaimento foram ajustadas por uma função bi-exponencial, em que $I(t)$ é a intensidade de emissão no tempo t , e A , B_1 e B_2 são parâmetros de ajuste. As constantes τ_1 e τ_2 representam, respectivamente, os componentes de decaimento rápido e lento, conforme mostrado na equação 4.1 (SESHADRI et al., 2019).

$$I(t) = A + B_1 \exp(-t / \tau_1) + B_2 \exp(-t / \tau_2) \quad \text{Equação (4.1)}$$

As curvas de decaimento podem ser ajustadas por uma função bi-exponencial, na qual τ_1 e τ_2 são os componentes de decaimento rápido e lento, respectivamente, na dinâmica de emissão, e correspondem à transição permitida entre spins.

Na Figura 52, são apresentadas a excitação em 309 nm e a emissão em 461 nm. Nota-se que a cor da emissão no diagrama de cromaticidade varia com a concentração de Mn na região analisada. Assim, possivelmente, os íons de ZnTe estão acoplados à rede vítrea, competindo com os íons Mn^{2+} , o que provoca um deslocamento da cor do azul para o vermelho com o aumento da concentração de manganês (MnO).

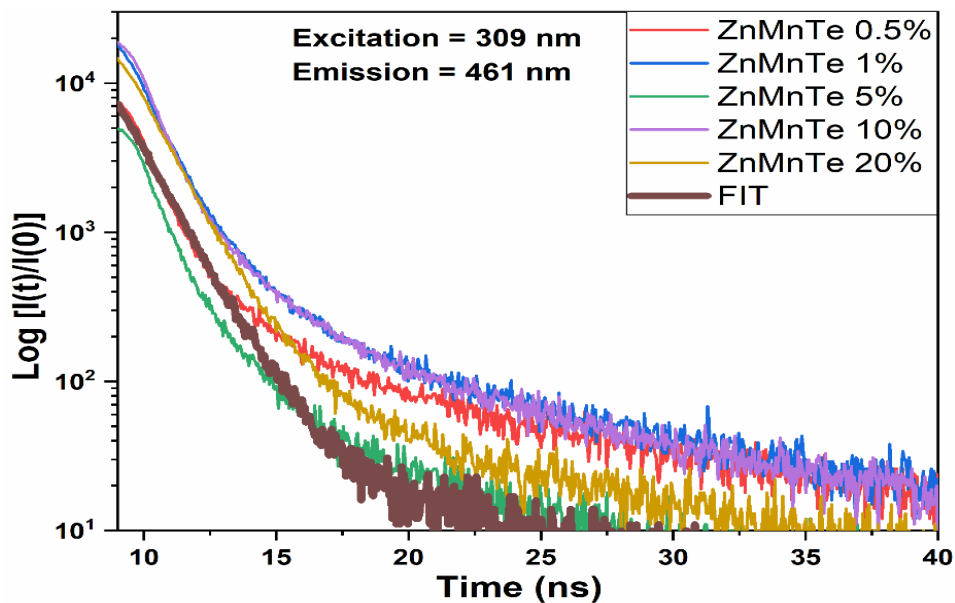
Figura 51: Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para vidros com matriz PZABP, dopados com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, obtido com excitação em 309 nm e emissão em 461 nm.



Fonte: Elaborado pela autora.

A amostra de 20% apresenta cor violeta, porém no tempo de vida (diminui com o aumento da dopagem), o que mostra ser promissora para aplicações em fotônica, mostrado na figura 53.

Figura 52: Curva de decaimento de tempo de vida com excitação a 309 nm e emissão em 461 nm para amostras com composição nominal $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e com Mn varrendo a concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).



Fonte: Elaborado pela autora.

Na tabela 7, observou-se os valores de tempo de decaimento lento rápido e decaimento lento que tendem a um aumento com o aumento da concentração de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (SILVA et al., 2020).

Tabela 7: Valores de tempo de vida na excitação 309 nm e emissão 461 nm de vidros de fosfato dopados com $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ amostras com Mn variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).

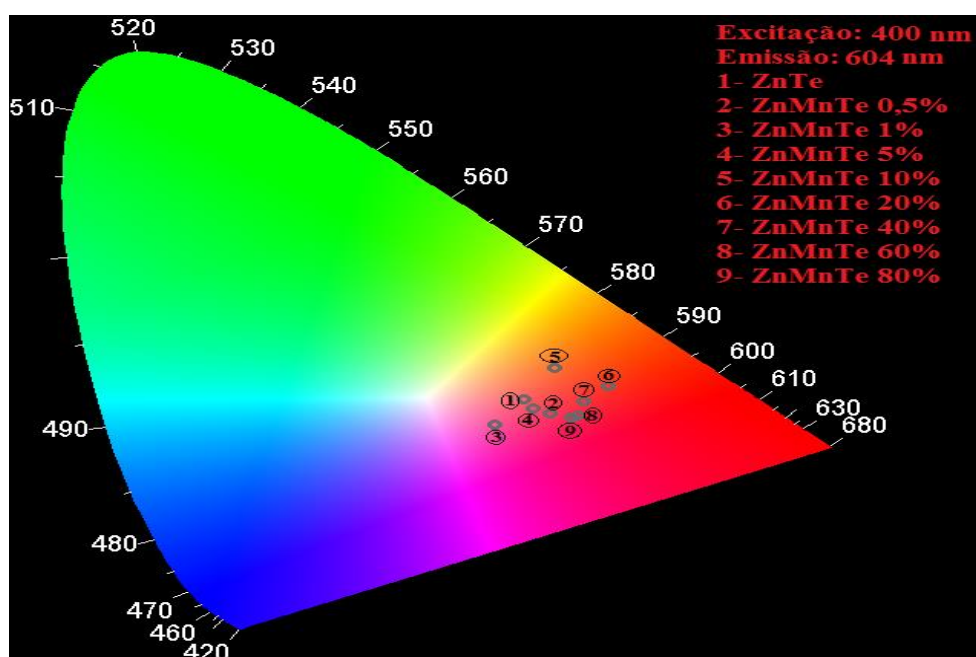
Vidros	Excitação = 309 nm Emissão = 461 nm	
	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
ZnMnTe – 0,5%	$(0,054 \pm 0,007)$	$(15,19 \pm 0,06)$
ZnMnTe – 1%	$(0,143 \pm 0,002)$	$(10,91 \pm 0,03)$
ZnMnTe – 5%	$(0,162 \pm 0,004)$	$(15,3 \pm 0,2)$
ZnMnTe – 10%	$(0,083 \pm 0,001)$	$(12,38 \pm 0,04)$

ZnMnTe – 20%	$(0,244 \pm 0,002)$	$(20,2 \pm 0,7)$
ZnMnTe – 40%	$(0,072 \pm 0,001)$	$(0,04 \pm 0,04)$

Fonte: Elaborado pela autora.

O diagrama de cromaticidade, apresentado na figura 54, corresponde às amostras vítreas, com matriz PZABP dopadas com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, com excitação de 400 nm e emissão em 604 nm, em que foi observado que, com o aumento da concentração de Mn, ocorre uma variação da cor vermelha, no entanto, essa mudança é relativamente pequena, e a amostra com dopagem 20% apresentou uma cor puxando para laranja.

Figura 53: (a) Diagrama de cromaticidade CIE-1931 para vidros com matriz PZABP, amostras dopadas com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, realizada com excitação = 400 nm e emissão 604 nm.

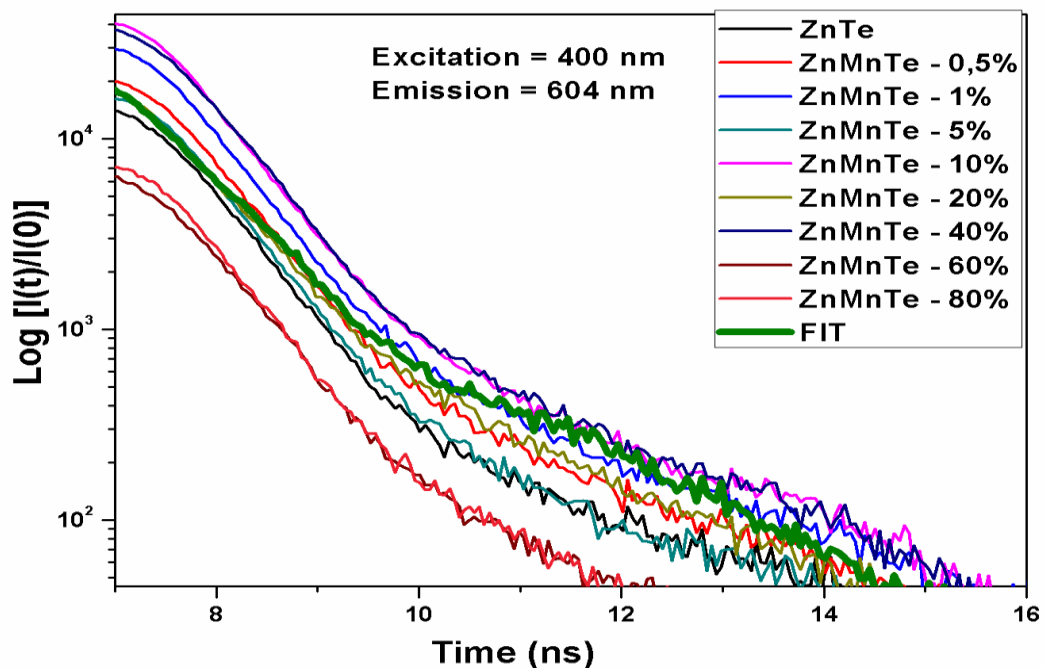


Fonte: Elaborado pela autora.

Na figura 55, obteve-se curva de decaimento de tempo de vida em temperatura ambiente, com excitação 400 nm e emissão 604 nm de amostras $Zn_{1-x}Mn_xTe$, variando a concentração de $X = 0,000$ até $X = 0,800$ (wt%); as amostras de 80% e 60% possui menor valor, seguida das amostras de ZnTe, 5%, 0,5%, 20%, 1%, 10% e 40%, apesar de não apresentar uma diminuição crescente. No entanto, essa mudança é relativamente pequena e se deu por conta dos íons de ZnTe, que estão muito próximos e competindo de forma eficiente com a emissão espontânea de íons Mn^{2+} . Todos os

resultados sugerem que a matriz PZABP dopada com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, e a amostra dopada com 20% é uma forte opção para possíveis aplicações em dispositivos ópticos (SILVA *et al.*, 2020).

Figura 54: Curva de decaimento de tempo de vida com excitação 400 nm e emissão em 604 nm para amostras com composição nominal $65P_2O_5+14ZnO+1Al_2O_3+10BaO+10PbO$ (mol %) de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e com Mn, varrendo a concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).



Fonte: Elaborado pela autora.

Nos valores obtidos, na tabela 8, do tempo de vida das amostras com composição nominal $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ e com Mn varrendo a concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%), notou-se um aumento no τ_1 e τ_2 , com o aumento da dopagem, porém, o valor de tempo de vida para ZnTe apresenta um aumento à medida em que se varia o Mn^{2+} . Nas dopagens de 40% e 80%, nota-se um aumento significativo, que indica transferência de energia cruzada, quando excitado o ZnTe emitindo energia para Mn^{2+} , o que acarreta na formação de cluste, em que os íons se chocam e se excitam, e apresentando emissão. Porém, quando a amostra absorve (ZnTe), não irá emitir, e aumentando a quantidade do dopante (Mn^{2+}), diminui o tempo de vida; dessa forma, o Mn^{2+} atua como receptor,

e ZnTe transferidor de energia nessa matriz e potencializa seu decaimento (SILVA *et al.*, 2020).

Tabela 8: Valores de rápida decadência na excitação 400 nm e emissão 604 nm de vidros de fosfato dopados com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ amostras com Mn variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).

Amostra	Excitação = 400 nm Emissão = 604 nm	
	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
ZnTe	(0,128 \pm 0,003)	--
ZnMnTe – 0,5%	(0,348 \pm 0,003)	(17,2 \pm 0,4)
ZnMnTe – 1%	(0,372 \pm 0,002)	(8,58 \pm 0,09)
ZnMnTe – 5%	(0,408 \pm 0,003)	(9,2 \pm 0,2)
ZnMnTe – 10%	(0,354 \pm 0,002)	(4,95 \pm 0,08)
ZnMnTe – 20%	(0,464 \pm 0,003)	(6,5 \pm 0,2)
ZnMnTe – 40%	(0,351 \pm 0,002)	(12,3 \pm 0,5)
ZnMnTe – 60%	(0,246 \pm 0,005)	(5 \pm 1)
ZnMnTe – 80%	(0,408 \pm 0,004)	(31 \pm 4)

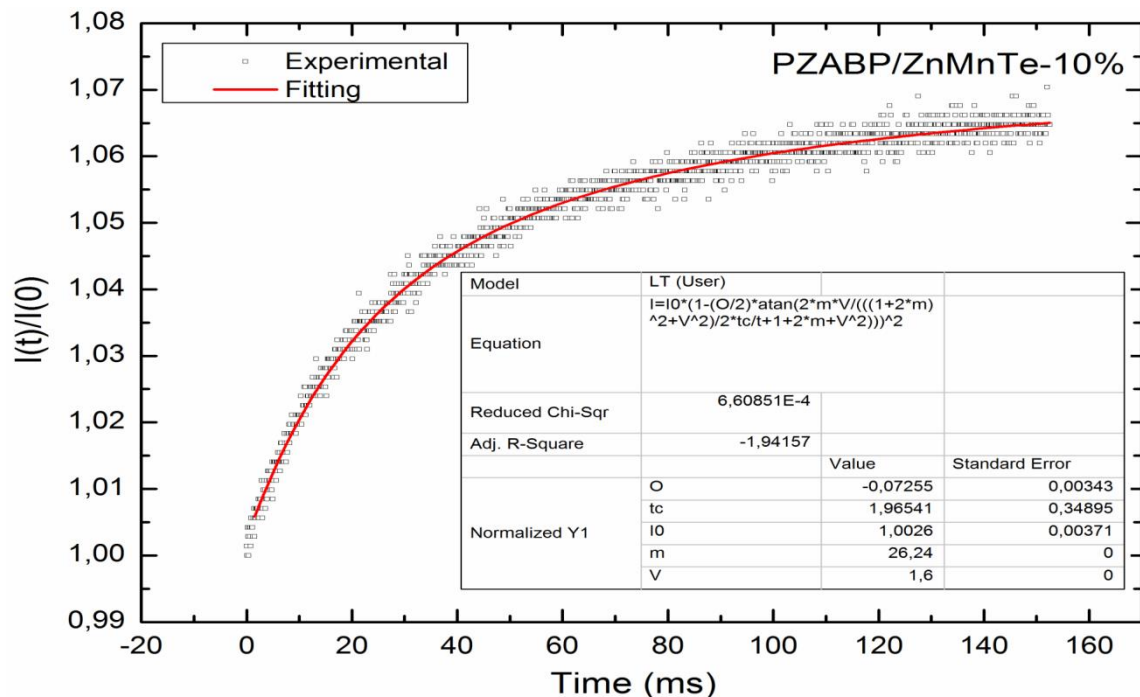
Fonte: Elaborado pela autora.

Na análise de dados da técnica de lentes térmicas-LT em amostras, com composição nominal $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol%), que contém nanocristais $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x , é a concentração, varrendo 0 de 80 (% por peso), para a matriz PZABP: não foi possível determinar suas propriedades térmicas, pois não absorve radiação na região do visível e é, portanto, transparente (FREITAS *et al.*, 2016). Na figura 56, as mostras têm o sinal da lente térmica, que é convergente ($ds/dT > 0$), sendo que ao fazer, para todas as amostras, os ajustes (Fits), obteve-se os parâmetros θ e T_c na equação 3.11. Em seguida, aplicou-se a (equação 3.13) e adquiriu-se o valor da difusividade térmica (D). Além de fazer a relação entre o deslocamento de fase θ e a excitação de potência do laser, nota-se a linearização, que é demonstrada na figura 56, para todas as amostras da matriz vítrea PZABP dopada com $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

O caminho óptico foi obtido com a temperatura (ds/dT) através do Fit dos espectros obtidos da equação 3.12, mostrados na figura 56. No entanto, a variação do caminho óptico com a temperatura ds/dT está relacionada à mudança de fase (Θ), por meio da equação 3.12, inversamente proporcional ao coeficiente de absorção A_e , e à espessura da amostra l_s mostrada, para justificar os valores obtidos. Os vidros foram preparados e polidos com uma espessura L mostrada na tabela 8 (Mada, et al 2023).

Obteve-se o coeficiente de absorção do laser de excitação, com a utilização de A_e , e com um laser de excitação em 488 nm, a matriz PZABP, ocorrendo uma variação devido à absorção no UV-vis. A linha sólida mostra o ajuste na figura 56, da equação 3.11, com os parâmetros de T_c o tempo característico para a formação da lente térmica e sua amplitude é o deslocamento de fase proporcional (Θ). Para difusividade térmica D , apresentaram pequenas mudanças que são observadas no aumento da concentração de $Zn_{1-x}Mn_xTe$, porém, na amostra dopada com 20% observou-se um valor inferior, fato que se deve a .

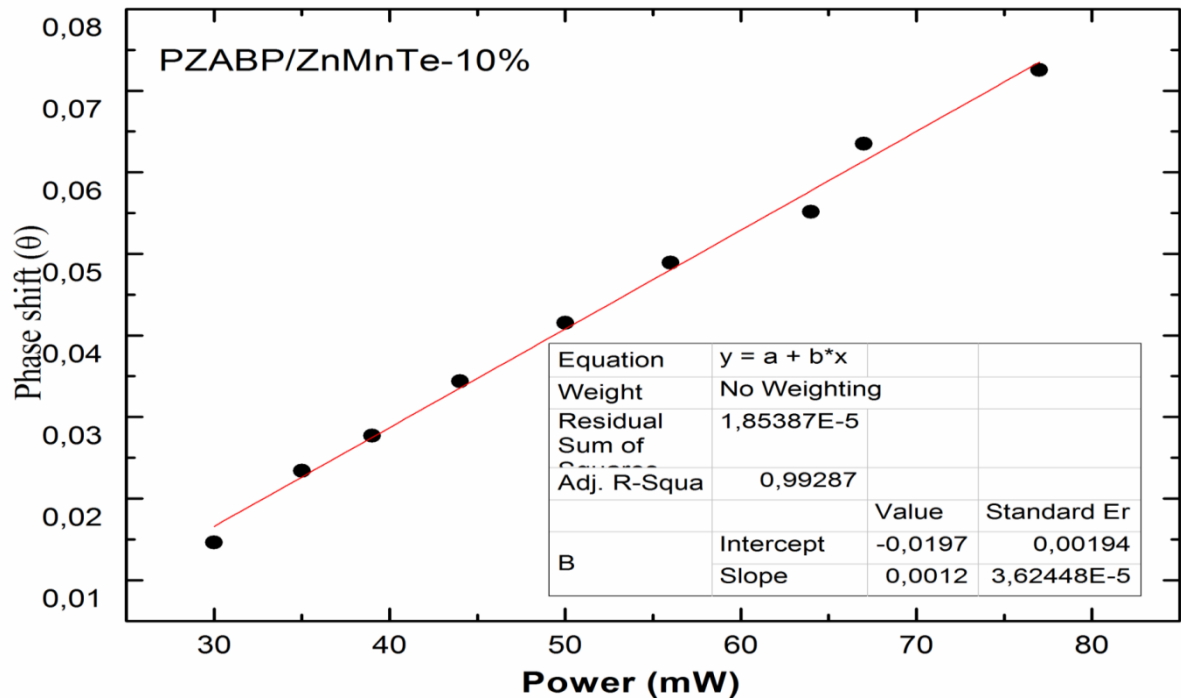
Figura 55: (a) Matriz vítrea com composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) contendo $Zn_{1-x}Mn_xTe$, onde x é a concentração, varrendo de 0 até 80 (wt%) Com sinal térmico normalizado (I/I_0) em função do tempo (ms).



Fonte: Elaborado pela autora.

Na figura 57, obteve-se a curva da variação da temperatura (K) em função do tempo (s), quando o valor obtido de capacidade térmica específica multiplicado pela densidade possibilitou obter o valor do calor específico mostrado na equação 3.14; e não ser multiplicado pela difusividade, obteve-se a condutividade térmica (K).

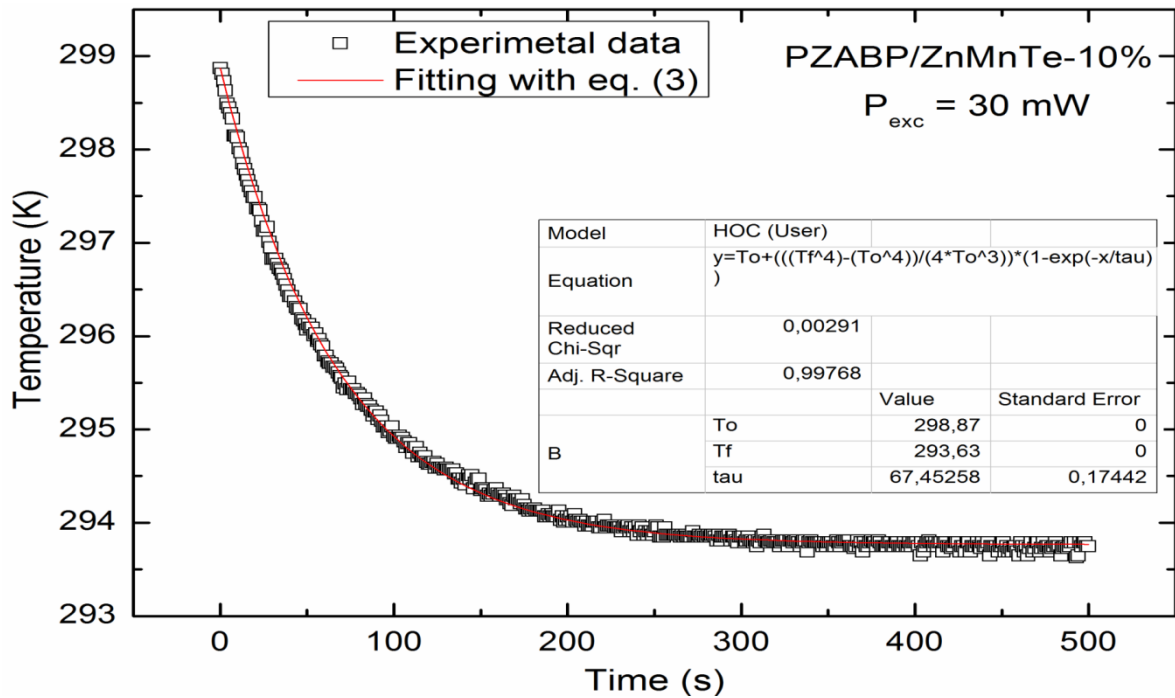
Figura 56: Deslocamento de fase (θ) como função de excitante potência do laser para a matriz $65\text{P}_2\text{O}_5 + 14\text{ZnO} + 1\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{BaO} + 10\text{PbO}$ (mol %) contendo nanocristais $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, na concentração de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt %).



Fonte: Elaborado pela autora.

Para a capacidade térmica específica, o valor está de acordo com a literatura; para o fosfato é dado por $2,299 \text{ J cm}^3 \text{ K}^{-1}$ (DARABIAN *et al.*, 2021). A medição foi obtida com os dados plotados na figura 58 e na equação 3.14 obtidos multiplicando pela densidade (usando Arquimedes), de cada amostra para a condutividade térmica K (multiplicando a difusividade e calor específico), seu valor não depende da composição do material. No estudo dos vidros, percebe-se que o calor é transferido para o material através do modelo de Debye, como uma propagação isotópica. A relação entre condutividade térmica e difusividade térmica (equação 3.17), foram obtidos na tabela 9.

Figura 57: 65P₂O₅ + 14ZnO + 1Al₂O₃ + 10BaO + 10PbO (mol %) contendo nanocristais Zn_{1-x}Mn_xTe, onde x, contém a concentração 0 até 80(wt%).



Fonte: Elaborado pela autora.

A potência do laser usada na equação 3.12, para a amostra de 20%, foi um valor de 90 mW, que indica que a amostra de 20% precisa de mais energia que outras. Desse modo, a matriz PZABP mostra que ao inserir o dopante Zn_{1-x}Mn_xTe não muda drasticamente as propriedades térmicas do vidro, dessa forma, o estudo é de grande importância, além de observar que a radiação luminosa é distribuída pela amostra.

Na tabela 9 e 10, são listados os valores de coeficiente de absorção com o laser 488 nm, T_c, difusividade térmica, D; capacidade de calor específica, p_c; condutividade térmica, K; coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds / dT. Espessura, L_{eff}, deslocamento de fase e potência usada para obter o valor da densidade da amostra.

Tabela 9: As propriedades termo-ópticas obtidas experimentalmente: T_c , difusividade térmica D ; coeficiente de temperatura do caminho óptico, ds/dT , e l_0 da matriz vítrea com a composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) de $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

Amostras	T_c (ms)	$D \times 10^{-3}$ (cm ² /s)	$ds/dT \ 10^{-6}$ (K ⁻¹)	l_0
PZABP	--	--	--	--
ZnTe	(1,6 ± 0,3)	(2,58 ± 0,04)	(1,672 ± 0,005)	(1,002 ± 0,004)
ZnMnTe-0,5%	(2,0 ± 0,3)	(2,17 ± 0,03)	(1,287 ± 0,0001)	(1,002 ± 0,004)
ZnMnTe-1%	(1,8 ± 0,4)	(2,19 ± 0,04)	(1,278 ± 0,01)	(1,000 ± 0,004)
ZnMnTe-5%	(1,6 ± 0,3)	(2,47 ± 0,04)	(1,313 ± 0,0001)	(1,003 ± 0,004)
ZnMnTe-10%	(1,8 ± 0,7)	(2,26 ± 0,01)	(0,91 ± 0,02)	(1,003 ± 0,004)
ZnMnTe-20%	(2,1 ± 0,3)	(1,94 ± 0,03)	(1,139 ± 0,002)	(1,004 ± 0,004)
ZnMnTe-40%	(1,7 ± 0,3)	(2,54 ± 0,06)	(3,56 ± 0,01)	(1,000 ± 0,004)
ZnMnTe-60%	(2,1 ± 0,3)	(2,3 ± 0,1)	(2,8 ± 0,3)	(1,000 ± 0,004)
ZnMnTe-80%	(1,8 ± 0,3)	(2,40 ± 0,06)	(1,9 ± 0,2)	(1,001 ± 0,004)

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 10: As propriedades termo-ópticas obtidas experimentalmente: L_{eff} , mudança de fase Θ e potência medida pelo laser antes de bater na amostra e $Abs.$ coeficiente em $488 \text{ nm } A_e \text{ cm}^{-1}$ o coeficiente de absorção óptica da amostra, a matriz vítrea contendo.

Amostras	L_{eff}	Phaseshift (Θ)	Potência do laser (mW)	$A_e \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
PZABP	--	--	--	--
ZnTe	(0,16 ± 0,003)	(0,074 ± 0,004)	40	(2,44 ± 0,06)
ZnMnTe-0,5%	(0,1070 ± 0,0005)	(0,092 ± 0,003)	50	(3,179 ± 0,005)
ZnMnTe-1%	(0,13 ± 0,01)	(0,007 ± 0,004)	50	(1,88 ± 0,06)
ZnMnTe-5%	(0,0920 ± 0,0006)	(0,081 ± 0,004)	40	(4,702 ± 0,008)
ZnMnTe-10%	(0,11 ± 0,01)	(0,020 ± 0,003)	32	(1,72 ± 0,08)
ZnMnTe-20%	(0,106 ± 0,006)	(0,008 ± 0,003)	90	(3,96 ± 0,08)
ZnMnTe-40%	(0,132 ± 0,003)	(0,049 ± 0,004)	31	(0,802 ± 0,005)
ZnMnTe-60%	(0,095 ± 0,003)	(0,019 ± 0,003)	40	(0,46 ± 0,03)
ZnMnTe-80%	(0,13 ± 0,03)	(0,047 ± 0,003)	70	(0,62 ± 0,04)

Fonte: Elaborado pela autora.

O calor específico teórico ρc , mostrado na tabela 11, foi obtido pela matriz vítrea multiplicado os termos da composição obtidos na tabela 4, que são fatores de Winkelmann do vidro para a faixa de 16°C a 100°C (BLACK, 2016; PINTO, 2009; VARSHNEYA, 1994) multiplicado pela composição $65P_2O_5(0,1902) + 14ZnO(0,1248) + 1Al_2O_3(0,2074) + 10BaO(0,0673) + 10PbO(0,0512)$ (mol %) de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ amostras

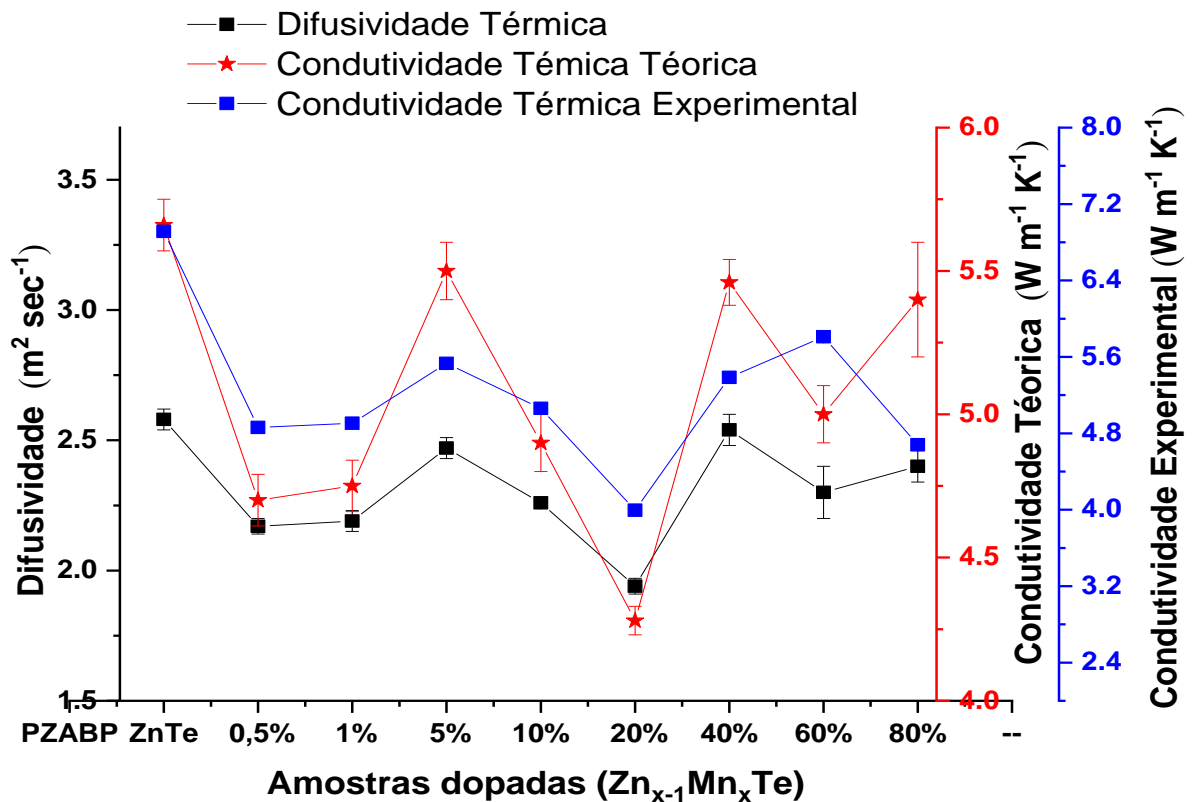
com concentrações de Mn variando de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%), cujo valor é multiplicado pela densidade obtida pela equação de Arquimedes (Mada, *et al* 2023), Já o calor específico experimental ρc foi obtido pelo fit da curva de resfriamento da matriz vítrea contendo a composição $65P_2O_5 + 14ZnO + 1Al_2O_3 + 10BaO + 10PbO$ (mol %) de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ amostras com concentrações de Mn variando de $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%) e multiplicado pela densidade que foi obtida do princípio de Arquimedes. A condutividade teórica foi obtida ao multiplicar o ρc teórico com difusividade adquirida pela lente térmica, enquanto a condutividade experimental foi obtida ao multiplicar o ρc experimental com a difusividade (lente térmica), lembrando que K é a condutividade térmica (teórica e experimental) e ϕ é a fração da energia absorvida convertida em calor ($\phi = 1$ no presente trabalho), foi usado como fonte de aquecimento para a amostra em atmosfera de 10^{-2} Torr.

Tabela 11: Cálculos obtidos da espessura teoricamente do calor específico ρc (Teórico e experimental), condutividade K (Teórica e experimental).

Amostras	Téorico ρc (J/cm ³ K)	Experimental ρc (J/cm ³ K)	Téorico (K $\times 10^{-3}$ W/cm)	Experimental (K $\times 10^{-3}$ W/cm.K)
PZABP	(2,16 \pm 0,03)	(2,1 \pm 0,7)	-	-
ZnTe	(2,193 \pm 0,004)	(2,7 \pm 0,7)	(5,66 \pm 0,09)	(6,914 \pm 0,002)
ZnMnTe-.5%	(2,17 \pm 0,03)	(2,2 \pm 0,7)	(4,70 \pm 0,09)	(4,861 \pm 0,001)
ZnMnTe-1%	(2,17 \pm 0,03)	(2,2 \pm 0,7)	(4,75 \pm 0,09)	(4,906 \pm 0,001)
ZnMnTe-5%	(2,21 \pm 0,02)	(2,2 \pm 0,7)	(5,5 \pm 0,1)	(5,533 \pm 0,002)
ZnMnTe-10%	(2,19 \pm 0,02)	(2,2 \pm 0,7)	(4,9 \pm 0,1)	(5,062 \pm 0,001)
ZnMnTe-20%	(2,21 \pm 0,01)	(2,1 \pm 0,2)	(4,28 \pm 0,05)	(3,996 \pm 0,001)
ZnMnTe-40%	(2,15 \pm 0,02)	(2,1 \pm 0,7)	(5,46 \pm 0,08)	(5,385 \pm 0,002)
ZnMnTe-60%	(2,19 \pm 0,02)	(2,6 \pm 0,7)	(5,0 \pm 0,1)	(5,811 \pm 0,002)
ZnMnTe-80%	(2,24 \pm 0,02)	(2,0 \pm 0,2)	(5,4 \pm 0,2)	(4,680 \pm 0,001)

Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 58: Mostra variação de D e K (teórico e experimental) com amostras de vidro PZABP dopadas apenas com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ nanocristais semicondutores.



Fonte: Elaborado pela autora.

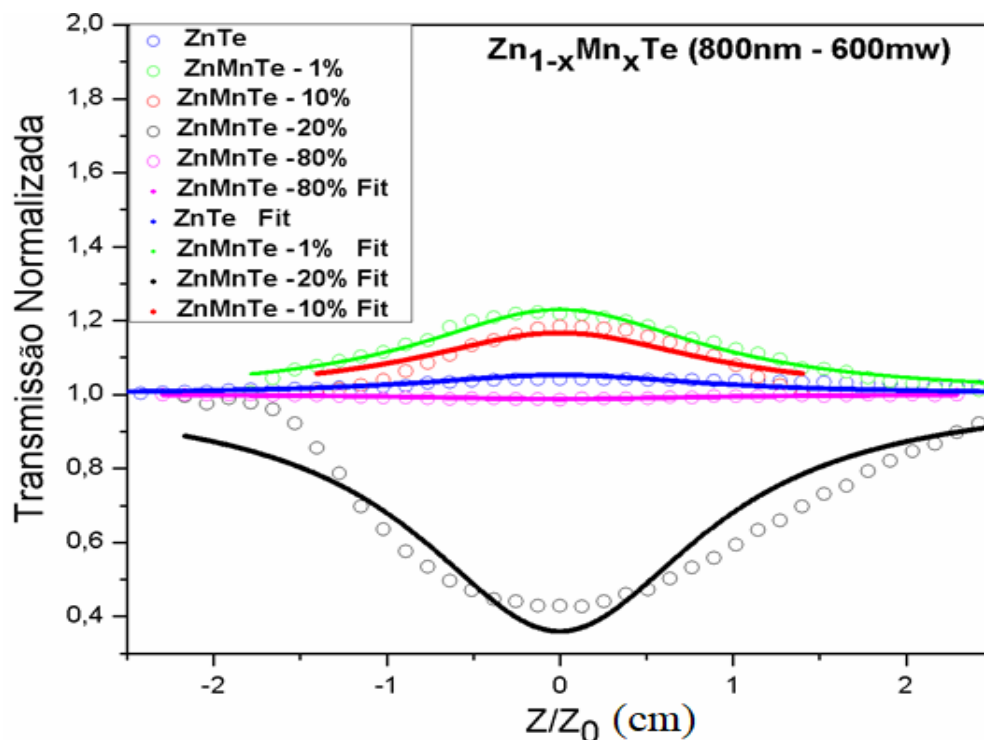
O comportamento de D e K de nossas amostras é apresentado na figura 15 indica que o transporte de calor é potencializado pela concentração dos nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$.

Observa-se que no espectro de absorção Uv-vis, para a amostra de 20%, apresentou uma banda maior que as demais amostras apresentadas na figura 45. Assim, conforme a variação de dopagem, as características de representação esquemática da curva de transmitância, apresenta absorção não linear negativa e menor que zero, para as amostras ZnTe, 1% e 10%. Mas na amostra de 20%, a representação esquemática das características da curva de transmitância mostra uma absorção não linear, maior que zero, é positiva. Devido a limitações experimentais, dados de espalhamento não linear, não foi possível obter a parte real da resposta não linear de terceira ordem na figura 59. Os resultados foram obtidos a partir das medidas para o coeficiente de absorção não linear A_e , nas quais foram realizados, com a utilização da técnica de Z-scan, com fenda aberta em amostras com matriz vítrea

PZABP, com diferentes dopagens $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,00$ até $0,800$ (wt%): acredita-se que os materiais que exibem o coeficiente de absorção devam-se à interação da radiação óptica com o material que, pode ser modificado e, esse mecanismo, está relacionado à absorção de um fóton ou até mais, e passa de um estado fundamental para excitado.

A partir da análise das amostras, tem-se em ZnTe, 1% e 10% a transmissão máxima, quando a absorção ocorre por saturação, onde a luz não penetra muito no material (GU *et al.*, 2007; PLAKSIN *et al.*, 2008). O processo do material passa pela transição do estado fundamental para o estado excitado e, nesse caminho, absorve um fóton no estado excitado. Porém, a amostra dopada com 80%, neste estudo, não apresentou absorção não linear nas condições estabelecidas. Assim, mostrou-se que o espectro tem uma transmitância de absorção mínima de dois fótons (ALMEIDA *et al.*, 2015; GU *et al.*, 2007) na amostra de 20%, o processo em que o material passa pela transição do estado fundamental para o estado excitado e, dessa forma, absorve dois fótons, em que a radiação penetra mais no material que quando absorve um fóton (saturação) (TOLENTINO DOMINGUEZ *et al.*, 2015).

Figura 59: Curvas em "fenda aberta" de varredura Z para amostras de PZABP dopado com $Zn_{1-x}Mn_xTe$ variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%).



Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa forma, as propriedades ópticas não lineares estudadas para amostras PZABP contendo diferentes dopagens $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0,00$ até $0,800$ (wt%), são os coeficientes de absorção linear α_0 aquele correspondente ao comprimento de onda, escolhido para excitação para cada amostra, L_{eff} espessura efetiva da amostra, $A=fit$ da (equação 3.15), que o valor do potencial do vidro fosfato para uso em interruptores ópticos deve seguir a condição de $A = fit < 1$ (MOJDEHI *et al.*, 2013). Em B, está o coeficiente de absorção não linear em que a amostra de 20% pode apresentar melhores condições para satisfazer aplicações em comutação óptica, mostrado na tabela 12.

Tabela 12: Propriedades ópticas não lineares foram estudadas para amostras de PZABP contendo $Zn_{1-x}Mn_xTe$ ($x = 0.00$ até 0.800 (wt%).

Amostra	Coefficiente de absorção linear α_0 (cm ⁻¹)	$L_{eff} = (1 - \exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$	$A=fit \cdot 10^{-1}$	$B(10^{-4}m^2/W)$
ZnTe	$(0,84 \pm 0,02)$	$(0,2 \pm 0,2)$	$(0,147 \pm 0,008)$	$(-0,855 \pm 0,001)$
ZnMnTe 1%	$(0,14 \pm 0,02)$	$(0,15 \pm 0,02)$	$(0,65 \pm 0,01)$	$(-4,572 \pm 0,001)$
ZnMnTe 10%	$(0,69 \pm 0,08)$	$(0,12 \pm 0,09)$	$(0,47 \pm 0,02)$	$(-4,214 \pm 0,001)$
ZnMnTe 20%	$(1,20 \pm 0,01)$	$(0,1 \pm 0,7)$	$(-1,81 \pm 0,06)$	$(14,856 \pm 0,001)$
ZnMnTe 80%	$(0,05 \pm 0,02)$	$(0,133 \pm 0,007)$	$(-0,036 \pm 0,001)$	$(0,279 + 0,001)$

Fonte: Elaborado pela autora.

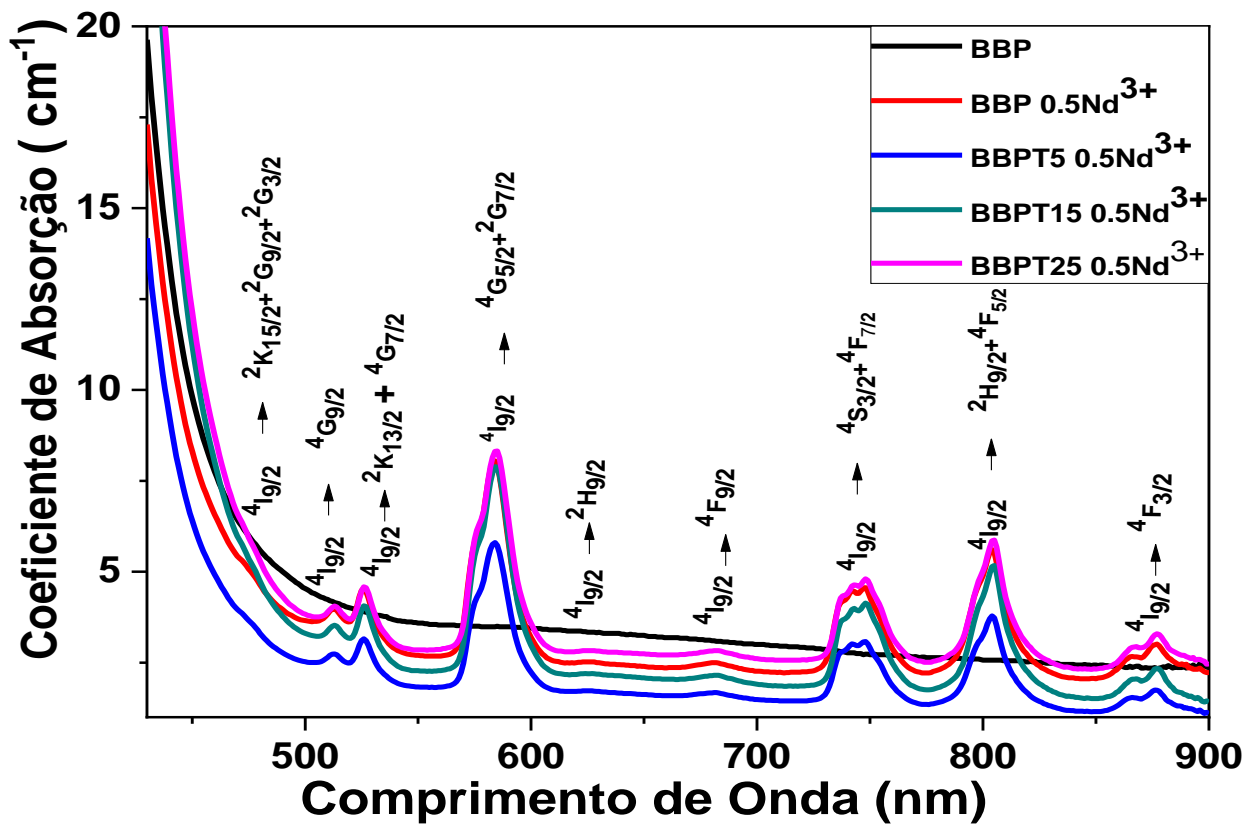
3.2 AMOSTRAS MATRIZ BBPT DOPADAS COM Nd^{3+}

A figura 60 mostra os espectros de absorção dos vidros BBPT dopados com Nd^{3+} , na faixa de 450 nm a 900 nm. Inicialmente, notou-se que a matriz BBP não absorve nessa região, além de observar que, o espectro do coeficiente de absorção consiste em várias bandas não homogêneas devido à interação f-f dos íons Nd^{3+} , dessa forma, as bandas de absorção presentes no espectro correspondem aos íons Nd^{3+} excitados, a partir do nível fundamental, $^4I_{9/2}$, para os vários estados excitados: 475 nm ($^2K_{15/2} + ^2G_{9/2} + ^2G_{3/2}$), 514 nm ($^4G_{9/2}$), 535 nm ($^2K_{13/2} + ^4G_{7/2}$), 585 nm ($^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$), 628 nm ($^2H_{9/2}$), 682 nm ($^4F_{9/2}$), 748 nm ($^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$), 804 nm ($^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$) e 874 nm ($^4F_{3/2}$).

As posições e perfis das bandas estão de acordo com os resultados observados Nd^{3+} , em matriz vítrea de borotelureto (MADHU *et al.*, 2018). Os espectros do coeficiente de absorção revelaram que a intensidade da banda do coeficiente de

absorção não aumentou, pois não houve aumento da concentração e vários picos de absorção são vistos que são atribuídos às transições relacionadas aos níveis de Nd^{3+} . Observou-se, também, dentre todas, que a transição $^4I_{9/2}$ para o estado ($^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$) é mais intensa (SESHADRI; DOS ANJOS; BELL, 2016).

Figura 60: Espectro de absorção UV-Vis da matriz BBPT ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{TeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol% dopado com $0,5\text{Nd}^{3+}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os espectros de gap, indireto e direto, dos vidros com matriz BBPT dopado com Nd^{3+} foi obtido para investigar as propriedades ópticas no efeito da dopagem com Nd^{3+} . Para realizado, utilizou-se o gráfico de absorção óptica no espectrofotômetro (UV 2500 – SHIMADZU), na região do Uv-visível no comprimento de onda faixa de 400 nm e 1000 nm.

Com espectro de absorção óptica (equação 4.2) podemos determinar a energia do band gap do material, e d é a espessura da amostra de vidro, A é a Absorção, o

valor de 2,303 coeficiente de absorção pela lei de Lambert-Beer. Dessa forma, determinou-se com a utilização da equação (MADHU *et al.*, 2018):

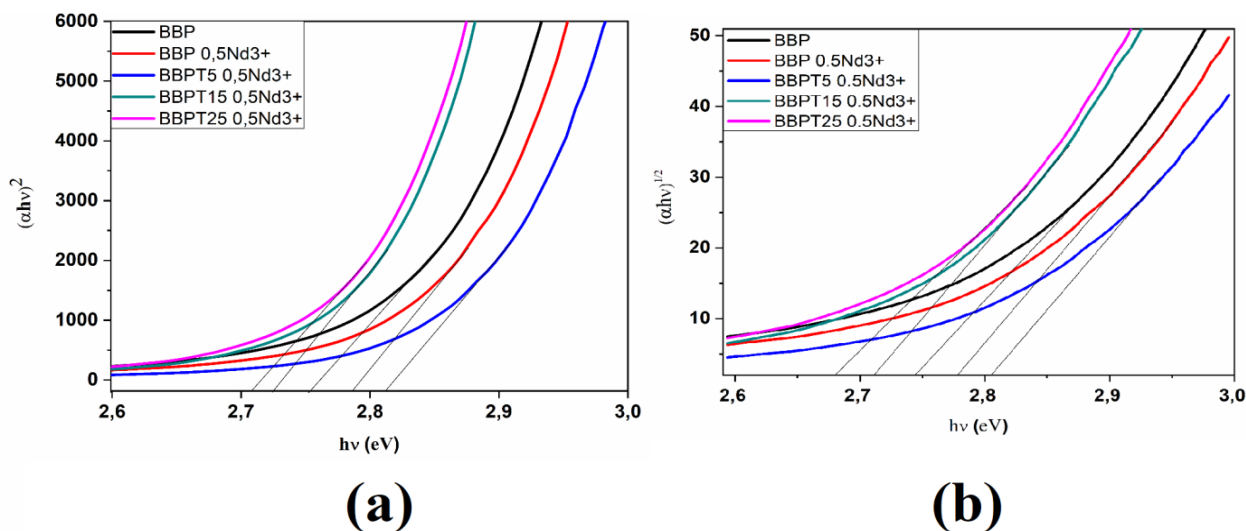
$$\alpha(\lambda) = 2,303 \frac{A}{d} \quad \text{Equação 4.2}$$

Os dados experimentais foram bem ajustados para $n = \frac{1}{2}$ (permitido direto) e $n = 2$ (permitido indireto), em que B é uma constante; $h\nu$ é a energia do fóton; E_g é a energia óptica, intervalo de banda de energia, e n é um número que caracteriza o processo de transição. Na (equação 4.3), o expoente n assume os valores; 2 (gap indireto), 1/2 (gap indireto) respectivamente (SHARMA, MATHUR, DUBE, 1996):

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 4.3}$$

Nas figuras 61 a e 62 b, observou-se as curvas do gap óptico e, na tabela 11, tem-se os valores obtidos: assim, não houve o aumento significativo, tanto no gap direto como no indireto. Para esse resultado, houve em relação à quantidade de Nd_2O_3 , que é fixa em 0,5 mol%, dessa forma, a matriz hospedeira apresentou resultado de acordo com a literatura (NASUHA *et al.*, 2021). Portanto, os defeitos da rede da matriz do vidro borotelureto são dependentes da composição do vidro e da exposição à radiação, que permite, assim, que a estrutura relaxe e preencha os interstícios (MADHU *et al.*, 2018; MUSTAFA *et al.*, 2013). Os resultados do gap para os vidros BBPT dopados com $0,5\text{Nd}^{3+}$ mostra que a energia está próxima com os encontrados na literatura (GAYATHRI PAVANI; SADHANA; CHANDRA MOULI, 2011). O índice de refração n , seu valor é considerado alto sendo superior a 2, 4 tem relação com a densidade de nosso vidro e também com os modificadores que quebram as ligações das bipirâmides trigonais (TeO_4), resultando na formação de NBOs (oxigênios não em ponte) dessa forma é observado que aumenta a densidade das amostras e evidenciamos uma estrutura vítrea mais aberta, mostrado na tabela 13.

Figura 61: (a) Espectro de gap indireto da matriz vítrea $B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$; (b) Espectro de gap direto da matriz vítrea.



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 13: Os valores de band gap (direto e indireto) na composição ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 e variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$.

Amostras	BBP	BBP $0,5Nd^{3+}$	BBPT5 $0,5Nd^{3+}$	BBPT15 $0,5Nd^{3+}$	BBPT25 $0,5Nd^{3+}$
E_{Direto} (eV)	$(2,745 \pm 0,001)$	$(2,779 \pm 0,001)$	$(2,806 \pm 0,002)$	$(2,710 \pm 0,002)$	$(2,680 \pm 0,002)$
$E_{Indireto}$ (eV)	$(2,754 \pm 0,001)$	$(2,789 \pm 0,003)$	$(2,813 \pm 0,004)$	$(2,725 \pm 0,002)$	$(2,708 \pm 0,002)$
N	$(2,467 \pm 0,005)$	$(2,466 \pm 0,005)$	$(2,450 \pm 0,005)$	$(2,475 \pm 0,006)$	$(2,475 \pm 0,006)$
R_m (cm^3)	$(23,577 \pm 0,009)$	$(23,167 \pm 0,009)$	$(23,804 \pm 0,009)$	$(24,91 \pm 0,01)$	$(25,33 \pm 0,01)$
M	$(0,37 \pm 0,04)$	$(0,37 \pm 0,02)$	$(0,37 \pm 0,05)$	$(0,37 \pm 0,03)$	$(0,37 \pm 0,03)$
$\alpha_m(10^{-24} cm^3)$	$(9,350 \pm 0,003)$	$(9,187 \pm 0,003)$	$(9,440 \pm 0,004)$	$(9,881 \pm 0,004)$	$(10,065 \pm 0,004)$

Fonte: Elaborado pela autora.

O valor da refratibilidade molar (R_m) das amostras analisadas foi obtida através da equação (3.3). Dessa forma, a redução do gap óptico implica um aumento na refratibilidade molar. Em teoria, a polarizabilidade (α_m) do vidro aumenta quando aumentamos a quantidade de TeO_2 , porém a amostra BBP apresentou uma polarizabilidade de $(9,350 \pm 0,003) 10^{-24} cm^3$ pois o componente Bi_2O_3 é um modificador com alta polarizabilidade. O critério de metalização (M) não varia, ficando em torno de $0,37 + 0,04$. Assim, conforme mostrado na Tabela 12, os vidros sintetizados apresentam alto comportamento não metálico (Leisa 2023).

De acordo com o *site* AZOM, quando a densidade do vidro borotelureto é em torno de 5 g/cm^3 , a estrutura do vidro é tetraédrica. A tabela 14 mostra uma desordem de valores na densidade, seguindo a tendência de aumento, que é devido à adição de TeO_2 modificadores que rompem a ligação B-O-B (GAYATHRI PAVANI; SADHANA; CHANDRA MOULI, 2011). Em contrapartida, a massa molar e volume molar aumentam com o aumento do TeO_2 e a diminuição do B_2O_3 , porém o número de íons diminui, e nota-se que o aumento é devido à substituição de B_2O_3 por TeO_2 , pois o TeO_2 possui maiores raio atômico e comprimento de ligação em relação ao B_2O_3 , o que causa uma expansão da estrutura do vidro, que fica com maior massa e aumenta, assim, o espaço livre da rede do vidro (PAZ *et al.*, 2016).

Tabela 14: Propriedades Físicas das amostras com composição ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{TeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (% molar) com variação nas quantidades de B_2O_3 e variação de 35 a 60 mol% e TeO_2 , alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5\text{Nd}^{3+}$.

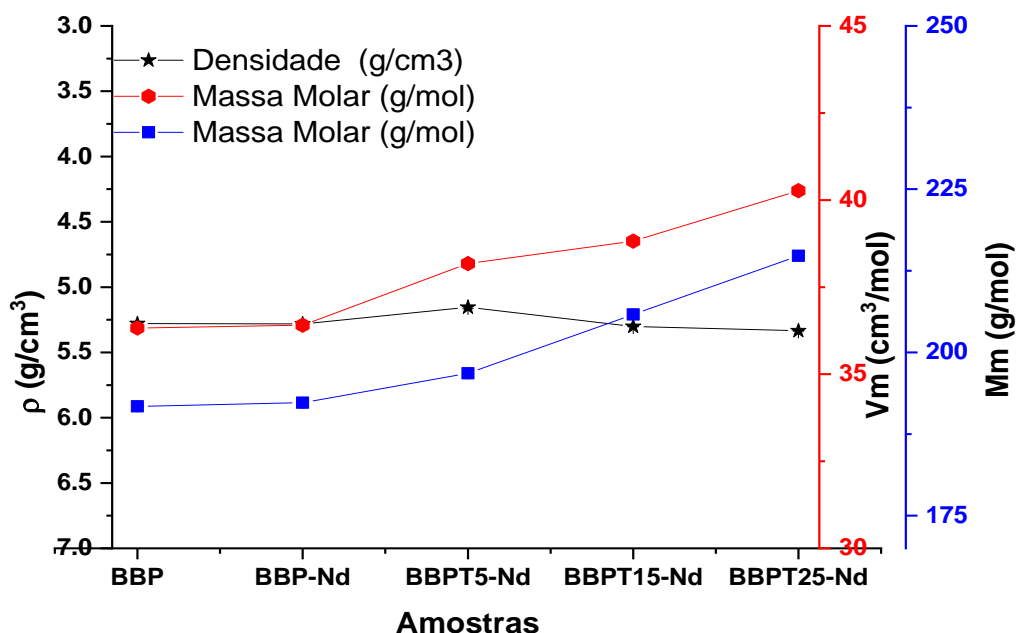
Amostra	Molar Molar (g/mol)	Volume Molar (cm^3/mol)	Nº de íons (10^{-4} íons/ cm^3)	Densidade (g/cm^3)
BBP	(191,742 ± 0,007)	(36,51 ± 0,07)	0	(5,28 ± 0,01)
BBP $0,5\text{Nd}^{3+}$	(192,308 ± 0,007)	(36,41 ± 0,03)	(1,63 ± 0,02)	(5,282 ± 0,004)
BBPT50, 5Nd^{3+}	(196,807 ± 0,006)	(38,18 ± 0,08)	(1,58 ± 0,07)	(5,15 ± 0,01)
BBPT150, 5Nd^{3+}	(205,805 ± 0,006)	(38,82 ± 0,05)	(1,51 ± 0,04)	(5,302 ± 0,002)
BBPT250, 5Nd^{3+}	(214,803 ± 0,007)	(40,270 ± 0,04)	(1,46 ± 0,03)	(5,334 ± 0,002)

Fonte: Elaborado pela autora.

A figura 63 mostra que o volume molar das amostras variou de acordo com a massa molar em compactação dos modificadores. Podemos notar que os volumes molares dos óxidos alcalinos estão correlacionados com os tamanhos dos cátions. Os modificadores quebram as ligações das bipirâmides trigonais (TeO_4), resultando na formação de NBOs.

Figura 62: Gráfico da densidade, volume molar (lado direito) e massa molar (lado esquerdo) versus dopagem da matriz da matriz BBPT ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{TeO}_2 +$

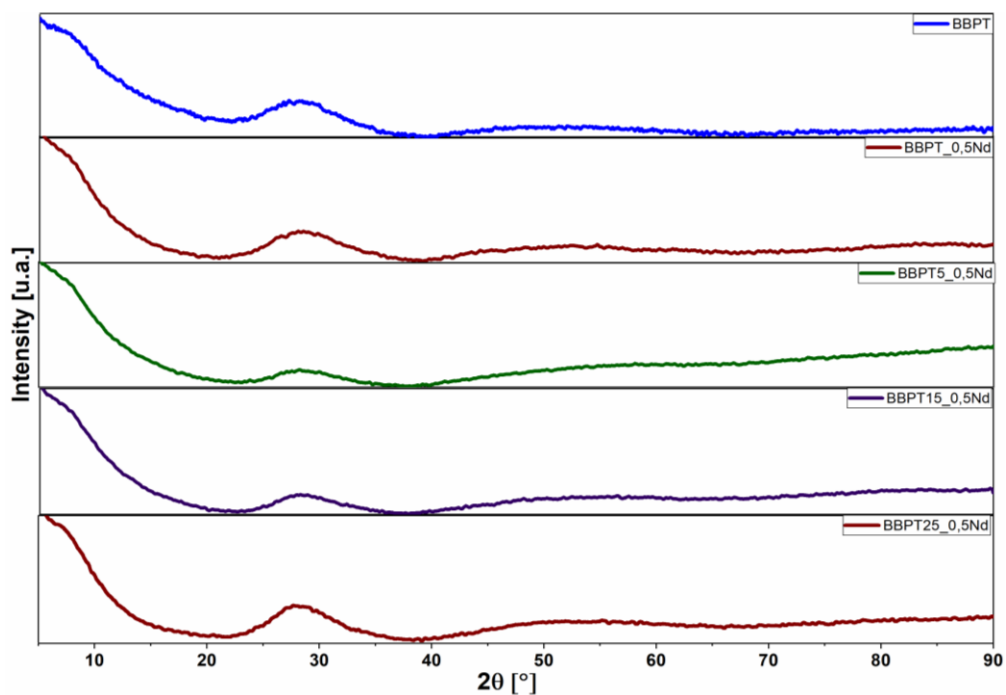
Nd_2O_3 (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de.



Fonte: elaborado pela autora.

Na figura 63, mostra-se os padrões de difração de raios-X (DRX): os espectros não exibiram picos nítidos, dessa forma, confirma-se a natureza amorfa dos vidros preparados (DOUSTI, 2017; KAUR *et al.*, 2021; TANKO; GHOSHAL; SAHAR, 2016). Assim, as bandas em torno de $2\theta \cong 28^\circ$ é uma característica dos vidros boratos (DAHIYA; KHASA; AGARWAL, 2015) e teluretos (aumento da concentração de TeO_2 houve um aumento de intensidade da banda) (TANKO; GHOSHAL; SAHAR, 2016) e, em $2\theta \cong 50^\circ$, são bandas particulares dos vidros boratos (DAHIYA; KHASA; AGARWAL, 2015).

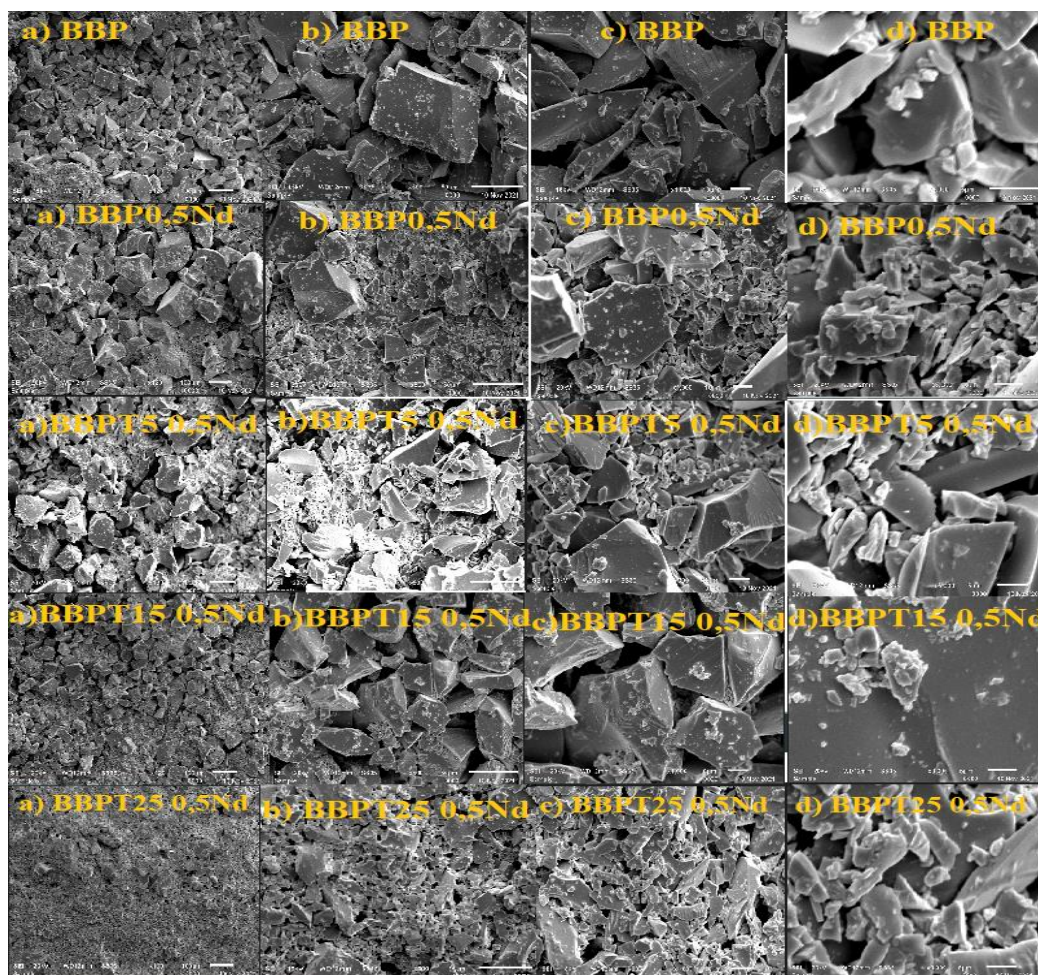
Figura 63: Os padrões de DRX dos vidros investigados com composição ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$.



Fonte: elaborado pela autora.

Na figura 64, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostram que a estrutura apresenta um crescimento homogêneo, bem distribuído, além de não apresentar segregação.

Figura 64: Imagens da matriz BBPT ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol% dopado com $0,5Nd^{3+}$ imagens SEM com as respectivas escalas 100 μm (a), 50 μm (b), 10 μm .



Fonte: Elaborado pela autora.

Na figura 65, nesse espectro de absorção ATR-FTIR da matriz BBPT $B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar), variando nas quantidades de B_2O_3 de 35 a 60 mol% e TeO_2 , alterando de 0 a 25 mol% dopado com $0,5Nd^{3+}$. Na região do espectro na faixa de $600-1600\text{ cm}^{-1}$, notou-se que o espectro apresenta três bandas, quais sejam:

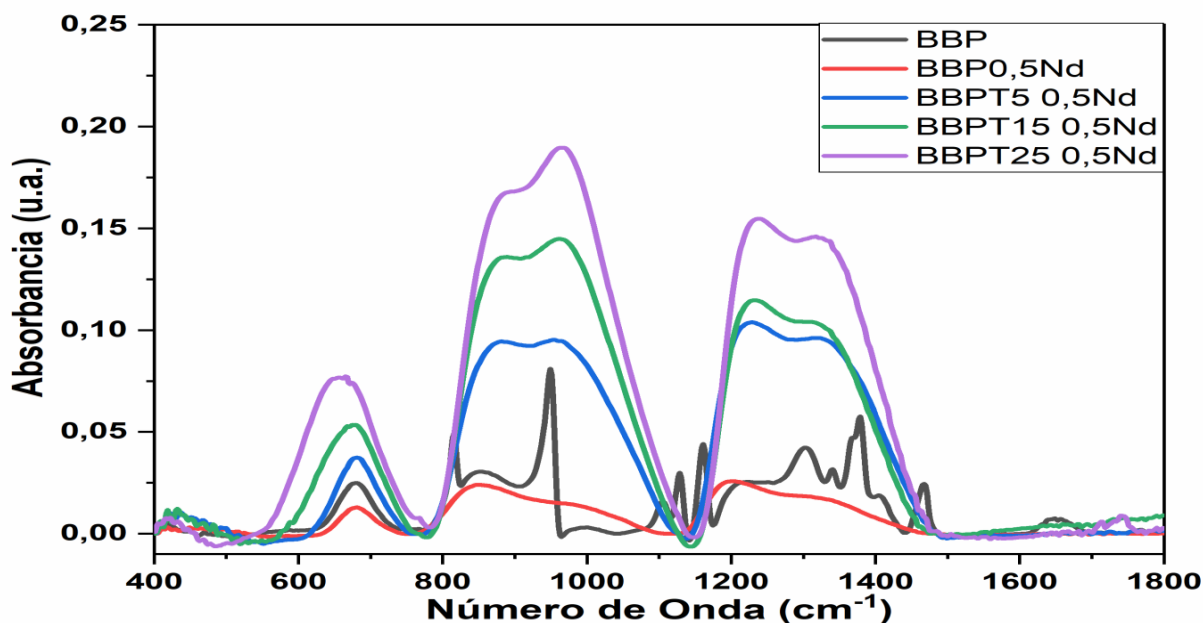
A primeira, região no espectro em torno de 1160 cm^{-1} até 1519 cm^{-1} , apresentou uma banda com intensidade crescente devido ao aumento da concentração de TeO_2 . Na faixa em torno de 1200 cm^{-1} até 1519 cm^{-1} é atribuída ao relaxamento do estiramento assimétrico da ligação B-O nas unidades BO_3 dos grupos piroboratos

ortoboratos e metaboratos com o oxigênio não ligados, dessa forma, com o aumento da concentração de TeO_2 , aumenta o número de oxigênios ligados (QUEIROZ, 2016).

A segunda foi analisada em torno 780 cm^{-1} a 1158 cm^{-1} . Nesta região, pode-se encontrar diferentes vibrações estruturais de estiramento simétrico BO_3 e BO_4 (KAUR *et al.*, 2021). Em torno de 944 cm^{-1} , nota-se a existência de vibrações de flexão BO_4 e, por volta de 1023 cm^{-1} , há vibrações de estiramentos dos grupos triboratos, tetraboratos e pentaboratos.

Na terceira região, de aproximadamente 522 cm^{-1} a 769 cm^{-1} , obteve-se ligações tetraedricamente coordenadas aos átomos de telúrio, TeO_4 . Em torno de 613 cm^{-1} , tem-se modo de estiramento bipirâmide trigonal do TeO_4 com oxigênio ligados. Em 610 cm^{-1} a 680 cm^{-1} com vibrações com flexão das ligações B-O-B em cerca de 688 cm^{-1} , vibrações de $\text{BO}_3\text{-O-BO}_3$ e vibrações de flexão Te-O, TeO_3 e TeO_6 em cerca de 724 cm^{-1} . Observou-se modos de estiramentos em TeO_3 tem oxigênios não ligados em aproximadamente 780 cm^{-1} . Com o aumento da concentração de TeO_2 , houve aumento da banda com o aumento na matriz vítrea analisada (QUEIROZ, 2016).

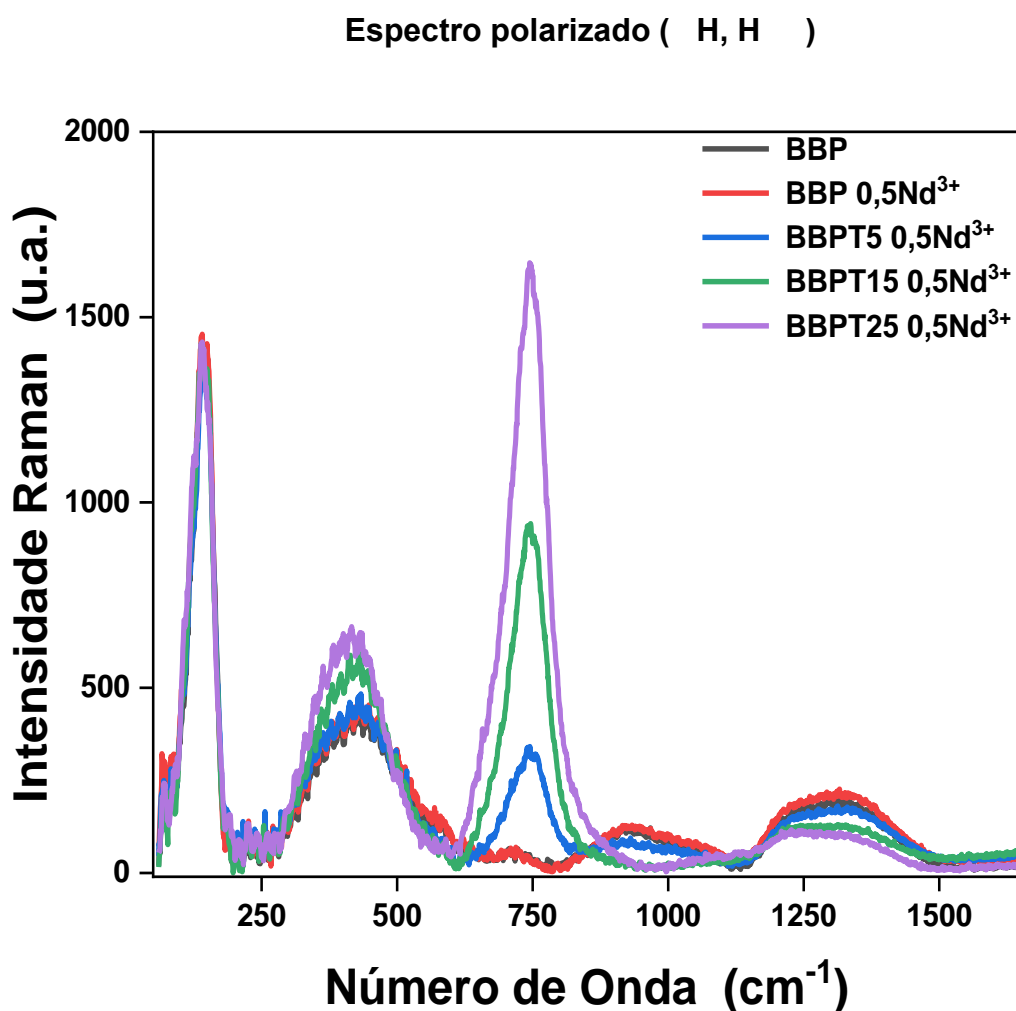
Figura 65: Espectro de absorção ATR-FTIR, usando para isso a matriz vítrea BBPT ($\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{TeO}_2 + \text{Nd}_2\text{O}_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5\text{Nd}^{3+}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

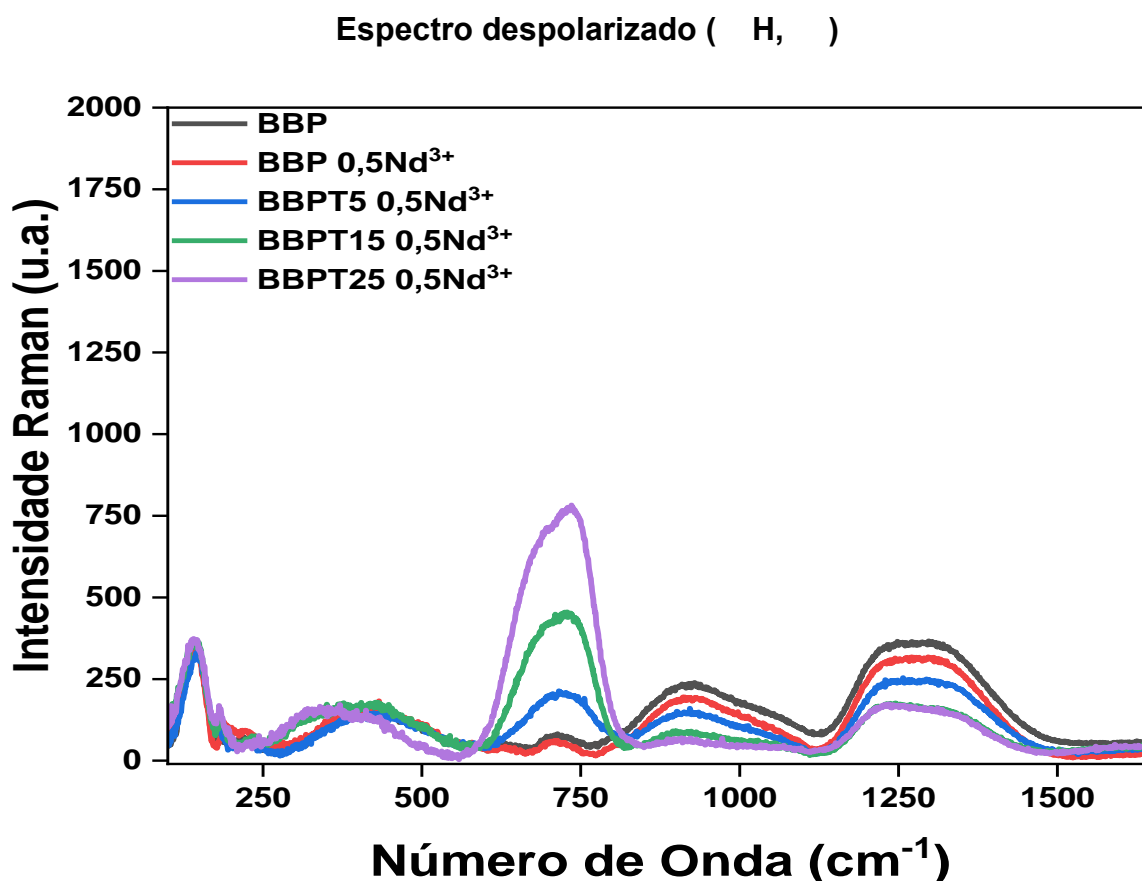
O espectro Raman polarizado (H, H) mostrado na (figura 66) e despolarizado (H,) mostrado na (figura 67) das amostras de vidro analisamos a matriz BBPT ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar)), variando nas quantidades de B_2O_3 , variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 , alterando de 0 a 25 mol% dopado com $0,5Nd^{3+}$. Isso mostra que o aumento do TeO_2 e a diminuição do B_2O_3 apresentam cinco intensas bandas Raman, em torno de 138 cm^{-1} , 387 cm^{-1} , 736 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} .

Figura 66: Espectros raman polarizado (H, H) (à temperatura ambiente) de vidros ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 67: despolarizado (H,) (à temperatura ambiente) de vidros ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 alterando de 0 a 25 mol%) dopado com $0,5Nd^{3+}$.



Fonte: Elaborado pela autora.

Observou-se que o dopante $0,5Nd_2O_3$ não altera, significativamente, as análises estruturais, pois o íons de neodímio localiza-se nos interstícios na rede da matriz, e não há alteração dos modos vibracionais das moléculas da estrutura vítrea, mesmo dopada, assim, percebe-se que as possíveis alterações podem ser devido a tensões na fabricação ou recozimento. Mas ocorreu alteração quando na intensidade e na forma da banda, variando nas quantidades de B_2O_3 , variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 , alterando de 0 a 25 mol%. A primeira banda, em torno de $137,8\text{ cm}^{-1}$ indica a presença de Pb e Te ($\alpha\text{-TeO}_2$) que consiste em vários picos na faixa de baixa frequência (STALIN *et al.*, 2020), com ligação química através do modo vibracional devido à adição de PbO e rede de vidro (MUSTAFA *et al.*, 2013).

A banda centrada em 387 cm^{-1} é atribuída a $\alpha\text{-TeO}_2$, estrutura na qual os átomos de telúrio adotam diferentes coordenação. Em aproximadamente 490 cm^{-1} e 450 cm^{-1} atribuem que a divisão das ligações Te-O-Te e B-O-B e as pontes dos oxigênios são convertidos em NBOs. O B_2O_3 puro era conhecido por consistir nos anéis de boroxol por ligação entre as unidades BO_3 do plano trigonal, mas a estrutura da rede foi alterada pela adição de PbO. Algumas partes do anel boroxol de unidades BO_3 foram transformadas em unidades tetraédricas BO_4 (MUSTAFA *et al.*, 2013).

A banda com maior intensidade Raman encontra-se em torno de 736 cm^{-1} em $\alpha\text{-TeO}_2$. Nessa banda, o deslocamento pode estar relacionado com a perturbação das energias vibracionais decorrentes da ligação do modificador de vidro, formador de vidro no caso TeO_2 , de forma que a intensidade é proporcional a adição do TeO_2 . O pico forte na região 913 cm^{-1} é devido à formação de pirâmides de TeO_{3+1} ou TeO_3 , associadas a NBO em amostras de vidro e vibração simétrica de BO_4 . Esse alargamento é resultado da distribuição dos ângulos de ligação e distâncias médias dos vizinhos mais próximos na matriz de vidro (MUSTAFA *et al.*, 2013), conforme resumo apresentado na tabela 15.

Tabela 15: Raman picos atribuídos aos vidros BBPT dopados com Nd^{3+} (%molar) variando nas quantidades de B_2O_3 variando de 35 a 60 mol% e TeO_2 .

Posição do pico Raman(cm^{-1})	Contribuições Raman
138	Ligações forte de PbO e unidade de modos vibracionais TeO_4
387	Modos vibracionais da banda Bi-O-Bi das unidades estruturais octaédricas BiO_6
736	Vibrações de alongamento simétrico de ligações Te-O—(O—significa oxigênios sem ponte) em unidades estruturais de TeO_3
914	Vibrações de flexão Te-O em TeO_3 pirâmides trigonais e TeO_6
1272	Vibrações de estiramento B-O em unidades BO_3 de anéis de boroxol

Fonte: Elaborado pela autora.

As energias de fônons (cm^{-1}) para o vidro analisado apresentam mais fônons em torno de $1250\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ porém é menos intensa a banda. Já em torno de $750\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ temos menos fônons porém mais intensos picos assim, consideramos essa melhor região,

pois a baixa energia de fônon minimiza as perdas não radiativas do vidro, fazendo reduzir as probabilidades de transições não radiativas dos íons.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

No primeiro grupo estudado: a matriz PZABP dopado com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, variando a concentração $x = 0,000$ até $x = 0,800$ (wt%), observou-se que os íons de $Zn_{x-1}Mn_xTe$ foram bem incorporados pela matriz vítrea PZABP, através das técnicas de absorção óptica, LT, Z-scan, espectroscopia Raman e TCSPC.

A absorção UV-vis permitiu observar a alta transparência do sistema vítreo da matriz, além de saber as bandas de absorção dos íons de *Mn* na região do UV, e das nanocristais de *ZnTe* na forma de PQs e *bulk* devido a dopagem com Te. As propriedades físicas obtidas dos vidros PZABP dopados com $Zn_{1-x}Mn_xTe$, indicam que as nanocristais de $Zn_{1-x}Mn_xTe$ foram bem incorporadas na rede do vidro PZABP. Absorção MIR e espectroscopia Raman foram obtidos os modos vibracionais.

O resultado de lente térmica mostra que, ao inserir o dopante $Zn_{1-x}Mn_xTe$, não houve mudança drástica das propriedades térmicas do vidro, além da radiação luminosa ser distribuída pela amostra, o que aponta que tais amostras são promissoras para óptica eletrônica. Espectros de (TCSPC) foram realizados em: 1- Comprimentos de onda de Excitação = 309 nm Emissão = 461 nm amostras apresentam um deslocamento, de cromaticidade que varia do azul, para vermelho. 2- Comprimentos de onda de Excitação = 400 nm Emissão = 604 nm, respectivamente as amostras apresentam cromaticidade na cor vermelha. Os espectros Z-scan, as amostras dopadas com $Zn_{x-1}Mn_xTe$ - 20% mostrou-se promissora para aplicação em fotônica, por possuir absorção de dois fótons, assim, a radiação penetra mais no material do que quando absorve um fóton (saturação).

No segundo grupo, analisou-se a influência dos íons de terras raras na matriz vítrea BBPT ($B_2O_3 + Bi_2O_3 + PbO + TeO_2 + Nd_2O_3$ (% molar), com variação nas quantidades de B_2O_3 , modificando de 35 a 60 mol% e TeO_2 , alterando de 0 a 25 mol%, dopados com $0,5Nd^{3+}$). No geral, os vidros BBPT dopados com $0,5Nd^{3+}$ apresentaram boa transparência óptica, desde o infravermelho médio até a região do azul (450 nm), e as bandas observadas no espectro mostram as transições eletrônicas do Nd^{3+} .

As propriedades físicas dos vidros BBPT, indicam que Nd^{3+} foi bem incorporado na rede do vidro, notamos a presença de NBOs que foi confirmada em todas as amostras analisadas causando diferentes valores de índice refração, gap óptico e densidade. Informações sobre a natureza vítrea das amostras foram

confirmadas por Difração de Raios-X (XRD) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As vibrações moleculares foram obtidas pelos espectros de IR e Raman (as amostras de 25% TeO₂ e 35% B₂O₃ foram as que apresentaram, em princípio, as menores energias de fônons) e estão associadas aos modos vibracionais B₂O₃ e TeO₂ na matriz de vidro. Devido à maior presença de Te₂O₃, supõe-se que essas amostras devam ter a maior não linearidade e que, portanto, esse vidro tenha potencial para lasers de estado sólido e dispositivos não lineares. As energias de fônons na região de torno de 750 (cm⁻¹) devido a sua intensidade permitem que os vidros BBPT atuem como um meio potencial em fibras ópticas não lineares, guias de ondas ópticas e aplicações de laser.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, J. M. P. et al. Nonlinear optical properties and femtosecond laser micromachining of special glasses. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2418–2429, 2015.
- ALVES, O. L. A arte de fazer vidro. 2001.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. UFV, 2013, 2013.
- BARTHOLOMEW, R. F. Structure and properties of silver phosphate glasses - Infrared and visible spectra. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 7, n. 3, p. 221–235, 1972.
- BATTISHA, I.; NAHRAWY, A. EL. Physical Properties of Nano-Composite Silica-Phosphate Thin Film Prepared by Sol Gel Technique. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 02, n. 01, p. 17–22, 2012.
- BHATTACHARYYA, S. et al. A One-step, Template-free Synthesis, Characterization, Optical and Magnetic Properties of Zn_{1-x}Mn_xTe Nanosheets. **Chem. Mater**, v. 21, n. 2, p. 326–335, 2009.
- BLACK, J. Heat Capacity. **Encyclopedia of Nanotechnology**, p. 1453–1453, 2016.
- BÜRGER, H. et al. Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 2, p. 403–412, 1984.
- CRUZ, ALMEIDA FERREIRA SIMONE. crescimento e caracterização de monocristais de BaY₂F₈:TR onde TR = Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺. n. 011, p. 1–121, 2008.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY Diffraction**. [s.l: s.n.].
- DAHIYA, M. S.; KHASA, S.; AGARWAL, A. Optical absorption and heating rate dependent glass transition in vanadyl doped calcium oxy-chloride borate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1086, p. 172–178, 2015.
- DANTAS, N. O. et al. ZnTe nanocrystal formation and growth control on UV-transparent substrate. **Chemical Physics Letters**, v. 500, n. 1–3, p. 46–48, 2010.
- DANTAS, N. O. et al. Dilute magnetism in Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a glass template. **Chemical Physics Letters**, v. 541, n. July, p. 44–48, 2012.
- DARABIAN, H. et al. Structural and thermal study of ZnTe nanocrystals doped with Cr and Mn in phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 561, n. September 2020, p. 120745, 2021.
- DAYANAND, C. et al. Structural investigations of phosphate glasses: A detailed infrared study of the x(PbO)-(1 - X) P₂O₅ vitreous system. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 8, p. 1945–1967, 1996.

DIGONNET, F. J. M. **Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, 2nd edition**. [s.l.: s.n.]. v. 39

DOUSTI, M. R. Enhanced luminescence properties of Nd³⁺ doped boro-tellurite glasses via silver additive. **Optik**, v. 136, p. 553–557, 2017.

FLETCHER, L. B. et al. Changes to the network structure of Er-Yb doped phosphate glass induced by femtosecond laser pulses. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 8, 2009.

FLETCHER, L. B. et al. Femtosecond laser writing of waveguides in glass. **Optics InfoBase Conference Papers**, v. 1, n. 5, p. 845–855, 2011.

FREITAS, A. M. et al. Thermal analyzes of phosphate glasses doped with Yb³⁺ and ZnTe nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 353–358, 2016.

FREITAS, A. M. DE. Estudo dos Parâmetros de Emissão Laser de Vidros Estudo dos Parâmetros de Emissão Laser de Vidros Fosfatos Dopados com Nanocristais de ZnTe e Co-dopados com Íons de Yb³⁺. p. 141, 2015.

GAYATHRI PAVANI, P.; SADHANA, K.; CHANDRA MOULI, V. Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 6–7, p. 1242–1247, 2011.

GU, B. et al. Z-scan theory of two-photon absorption saturation and experimental evidence. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, 2007.

HULKOTI, N. I.; TARANATH, T. C. Biosynthesis of nanoparticles using microbes-A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 121, p. 474–483, 2014.

HUSSIN, R. et al. Vibrational Studies of Strontium Antimony Phosphate Glass. **Solid State Science and Technology**, v. 19, p. 363–370, 2011.

IVASCU, C. et al. FT-IR, Raman and thermoluminescence investigation of P₂O₅-BaO-Li₂O glass system. **Journal of Molecular Structure**, v. 993, n. 1–3, p. 249–253, 2011.

KAUR, A. et al. Thermal and light emission properties of rare earth (Eu³⁺, Dy³⁺ and Er³⁺), alkali (Li⁺, Na⁺ and K⁺) and Al³⁺-doped barium tellurite and boro-tellurite glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 13, p. 17266–17281, 2021.

LEMOS, A. B. Generalidades Da Análise Térmica. v. 15, p. 1–4, 2003.

LIBRANTZ, A. F. H. São Paulo - 2000. 2000.

MADA, R. et al. Zn_{1-x}Ni_xTe semiconductor nanocrystals in transparent glass for optoelectronic device applications. **Scientific Reports**, p. 1–13, 2023.

MADHU, A. et al. Nd³⁺-doped lanthanum lead boro-tellurite glass for lasing and amplification applications. **Optical Materials**, v. 75, p. 357–366, 2018.

MARIA NAYANE DE QUEIROZ. Síntese e caracterização dos vidros Cálcio boroteluretos dopados com Sm_2O_3 . p. 89, 2016.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MARZOUK, M. A. et al. Collective optical, ftir, and photoluminescence spectra of CeO_2 and/or Sm_2O_3 -Doped $\text{Na}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$ Glasses. **International Journal of Optics**, v. 2019, 2019.

MAZALI, I. O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. **Campinas: Laboratório de Química do Estado Sólido**, 2005.

MOJDEHI, M. S. et al. Nonlinear optical characterization of phosphate glasses based on ZnO using the Z-scan technique. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 11, 2013a.

MOJDEHI, M. S. et al. Nonlinear optical characterization of phosphate glasses based on ZnO using the Z-scan technique. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 11, 2013b.

MORSE, D. L.; EVENSON, J. W. Welcome to the Glass Age. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 7, n. 4, p. 409–412, 2016.

MOUSTAFA, Y, M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, n. 1–3, p. 144–153, 1998.

MUSTAFA, I. S. et al. Structural and optical properties of lead-boro-tellurite glasses induced by Gamma-ray. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 2, p. 3201–3214, 2013.

NASUHA, M. R. S. et al. Effect of Nd^{3+} ions on Physical and Optical Properties of Yttrium Lead Borotellurite Glass System. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 551, n. October 2020, p. 120463, 2021.

PANDARINATH, A, M. et al. Thermal, optical and spectroscopic studies of boro-tellurite glass system containing ZnO. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 433, p. 60–67, 2016.

PAZ, E. C. et al. Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 178, p. 133–138, 2016.

PINTO, R. DE A. Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu^{3+} e Tb^{3+} com nanopartículas metálicas. p. 134, 2009.

PLAKSIN, O. et al. Saturation of nonlinear optical absorption of metal-nanoparticle composites. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 11, 2008.

REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Chapter 58 Excited State Phenomena In Vitreous Materials Department of Inorganic Chem & try , Hebrew University (Givat-Ram) Department of Inorganic , Analytical and Applied Chemistry. **Handbook on the Physics**

and **Chemistry of Rare Earths**, 1987.

SCHAMING, D.; REMITA, H. Nanotechnology: from the ancient time to nowadays. **Foundations of Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 187–205, 2015.

SEN, W. et al. Study of far-infrared reflection and Raman scattering spectra in reactive ion etched ZnTe. **Chinese Physics**, v. 12, n. 9, p. 1026–1032, 2003.

SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.

SILVA, A. DOS S. et al. Solubility limit of Mn²⁺ ions in Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown within an ultraviolet-transparent glass template. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 5, 2016a.

SILVA, A. S. et al. Evidence of competition in the incorporation of Co²⁺ and Mn²⁺ ions into the structure of ZnTe nanocrystals. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 101226–101234, 2016b.

SILVA, A. S. et al. Effect of Co co-doping on the optical properties of ZnTe:Mn nanocrystals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 2, p. 1158–1166, 2017.

SILVA, A. S.; LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O. Mn concentration-dependent tuning of Mn²⁺ d emission of Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a glass system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 6069–6076, 2016.

SILVA, G. H. Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu³⁺. 2014.

SKOOG, A. .; HOLLER, J. . **Principios de análise instrumental**. Porto Alegre:Bookman, 2001.

STALIN, S. et al. Physical and optical investigations of Bi₂O₃-TeO₂-B₂O₃-GeO₂ glasses. **Materials Research Express**, n. 28 December 2019 ACCEPTED, p. 11–14, 2020.

TANKO, Y. A.; GHOSHAL, S. K.; SAHAR, M. R. Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass. **Journal of Molecular Structure**, v. 1117, p. 64–68, 2016.

TOLENTINO DOMINGUEZ, C. et al. Multi-photon excited coherent random laser emission in ZnO powders. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 317–323, 2015.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. [s.l: s.n.]. v. 170

VIJAYA, N.; JAYASANKAR, C. K. Structural and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped zinc fluorophosphate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 42–50, 2013.

ALMEIDA, J. M. P. et al. Nonlinear optical properties and femtosecond laser

micromachining of special glasses. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 12, p. 2418–2429, 2015.

ALVES, O. L. A arte de fazer vidro. 2001.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterizaao de compostos organicos**. UFV, 2013, 2013.

BARTHOLOMEW, R. F. Structure and properties of silver phosphate glasses - Infrared and visible spectra. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 7, n. 3, p. 221–235, 1972.

BATTISHA, I.; NAHRAWY, A. EL. Physical Properties of Nano-Composite Silica-Phosphate Thin Film Prepared by Sol Gel Technique. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 02, n. 01, p. 17–22, 2012.

BERTHEREAU, A. et al. Determination of local geometries around tellurium in TeO₂-Nb₂O₅ and TeO₂-Al₂O₃ oxide glasses by XANES and EXAFS: Investigation of electronic properties of evidenced oxygen clusters by Ab Initio calculations. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, n. 2, p. 143–151, 1996.

BHATTACHARYYA, S. et al. A One-step, Template-free Synthesis, Characterization, Optical and Magnetic Properties of Zn_{1-x}Mn_xTe Nanosheets. **Chem. Mater**, v. 21, n. 2, p. 326–335, 2009.

BLACK, J. Heat Capacity. **Encyclopedia of Nanotechnology**, p. 1453–1453, 2016.

BOUCHEZ, A. H. et al. The Giant Magellan Telescope adaptive optics program. **Adaptive Optics Systems III**, v. 8447, p. 84471I-84471I–12, 2012.

BÜRGER, H. et al. Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO₂-B₂O₃ system. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 2, p. 403–412, 1984.

CARDOSO, S. R. **Preparação, Cracterização e Atividade Fotocatalítica de Vidros Autolimpantes**. tese, v. 7, n. 6, p. 2016, 2016.

CRUZ, ALMEIDA FERREIRA SIMONE. **Crescimento e caracterização de monocristais de BaY₂F₈:TR onde TR = Nd³⁺, Pr³⁺, Er³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺**. n. 011, p. 1–121, 2008.

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY Diffraction**. [s.l: s.n.].

DAHIYA, M. S.; KHASA, S.; AGARWAL, A. Optical absorption and heating rate dependent glass transition in vanadyl doped calcium oxy-chloride borate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1086, p. 172–178, 2015.

DANTAS, N. O. et al. ZnTe nanocrystal formation and growth control on UV-transparent substrate. **Chemical Physics Letters**, v. 500, n. 1–3, p. 46–48, 2010.

DANTAS, N. O. et al. Dilute magnetism in Zn 1-xMn xTe nanocrystals grown in a glass template. **Chemical Physics Letters**, v. 541, p. 44–48, 2012a.

DANTAS, N. O. et al. Dilute magnetism in Zn_{1-x}Mn_xTe nanocrystals grown in a glass template. **Chemical Physics Letters**, v. 541, n. July, p. 44–48, 2012b.

DARABIAN, H. et al. Structural and thermal study of ZnTe nanocrystals doped with Cr and Mn in phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 561, n. September 2020, p. 120745, 2021.

DAYANAND, C. et al. Structural investigations of phosphate glasses: A detailed infrared study of the x(PbO)-(1 - X) P₂O₅ vitreous system. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 8, p. 1945–1967, 1996.

DIGONNET, F. J. M. **Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, 2nd edition**. [s.l: s.n.]. v. 39

DOUSTI, M. R. Enhanced luminescence properties of Nd³⁺ doped boro-tellurite glasses via silver additive. **Optik**, v. 136, p. 553–557, 2017.

FARIAS, A. M. **Estudo das propriedades luminescentes dos íons Eu²⁺ e Eu³⁺ incorporados em vidros aluminossilicatos de cálcio**. p. 80, 2013.

FLETCHER, L. B. et al. Changes to the network structure of Er-Yb doped phosphate glass induced by femtosecond laser pulses. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 8, 2009.

FLETCHER, L. B. et al. Femtosecond laser writing of waveguides in glass. **Optics InfoBase Conference Papers**, v. 1, n. 5, p. 845–855, 2011.

FREETONE, I. et al. The Lycurgus Cup- A Roman Nanotechnology. **Gold Bulletin**, p. 270–277, 2007.

FREITAS, A. M. et al. Thermal analyzes of phosphate glasses doped with Yb³⁺ and ZnTe nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 353–358, 2016.

FREITAS, A. M. DE. **Estudo dos Parâmetros de Emissão Laser de Vidros Fosfatos Dopados com Nanocristais de ZnTe e Co-dopados com Íons de Yb³⁺**. p. 141, 2015.

GAYATHRI PAVANI, P.; SADHANA, K.; CHANDRA MOULI, V. Optical, physical and structural studies of boro-zinc tellurite glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 6–7, p. 1242–1247, 2011.

GU, B. et al. Z-scan theory of two-photon absorption saturation and experimental evidence. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, 2007.

HISTORIA, N. A arte de fazer artes. **Perspectiva**, v. 3, n. 6, p. 101, 1986.

HORIKOSHI, S.; SERPENE, N. **Microwaves in Nanoparticle Synthesis**. [s.l: s.n.].

HUANG, P. Y. et al. Imaging the Atoms in a Two-Dimensional Silica Glass on Graphene.

Microscopy and Microanalysis, v. 18, n. S2, p. 1496–1497, 2012.

HULKOTI, N. I.; TARANATH, T. C. Biosynthesis of nanoparticles using microbes-A review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 121, p. 474–483, 2014.

HUSSIN, R. et al. Vibrational Studies of Strontium Antimony Phosphate Glass. **Solid State Science and Technology**, v. 19, p. 363–370, 2011.

IVASCU, C. et al. FT-IR, Raman and thermoluminescence investigation of P₂O₅-BaO-Li₂O glass system. **Journal of Molecular Structure**, v. 993, n. 1–3, p. 249–253, 2011.

KAUR, A. et al. Thermal and light emission properties of rare earth (Eu³⁺, Dy³⁺ and Er³⁺), alkali (Li⁺, Na⁺ and K⁺) and Al³⁺-doped barium tellurite and boro-tellurite glasses. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 13, p. 17266–17281, 2021.

KONIJNENDIJK, W. L.; STEVELS, J. M. The structure of borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 18, p. 307–331, 1975.

LEMOS, A. B. **Generalidades Da Análise Térmica**. v. 15, p. 1–4, 2003.

LIBRANTZ, A. F. H. São Paulo - 2000.

MADHU, A. et al. Nd³⁺-doped lanthanum lead boro-tellurite glass for lasing and amplification applications. **Optical Materials**, v. 75, p. 357–366, 2018.

MAHESHVARAN, K.; VEERAN, P. K.; MARIMUTHU, K. Structural and optical studies on Eu³⁺ doped boro-tellurite glasses. **Solid State Sciences**, v. 17, p. 54–62, 2013.

MARIA N. Q. **Síntese e caracterização dos vidros Cálcio boroteluretos dopados com Sm₂O₃**. p. 89, 2016.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.

MARZOUK, M. A. et al. Collective optical, ftir, and photoluminescence spectra of CeO₂ and/or Sm₂O₃-Doped Na₂O-ZnO-P₂O₅ Glasses. **International Journal of Optics**, v. 2019, 2019.

MAZALI, I. O. Determinação da Densidade de Sólidos pelo Método de Arquimedes. **Campinas: Laboratório de Química do Estado Sólido**, 2005.

MENDES, G. A. **Espectroscopia ótica para discriminação DE MISTURAS DE CAFÉ ARÁBICA E ROBUSTA**. [s.l: s.n.].

MOJDEHI, M. S. et al. Nonlinear optical characterization of phosphate glasses based on ZnO using the Z-scan technique. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 11, 2013a.

MOJDEHI, M. S. et al. Nonlinear optical characterization of phosphate glasses based on ZnO using the Z-scan technique. **Chinese Physics B**, v. 22, n. 11, 2013b.

MOUSTAFA, Y, M.; EL-EGILI, K. Infrared spectra of sodium phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, n. 1–3, p. 144–153, 1998.

MUSTAFA, I. S. et al. Structural and optical properties of lead-boro-tellurite glasses induced by Gamma-ray. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 2, p. 3201–3214, 2013.

NALIN, M. et al. Glassy materials and light: Part 1. **Quimica Nova**, v. 39, n. 3, p. 328–339, 2016a.

NALIN, M. et al. Glassy Materials and Light: Part 2. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 340–351, 2016b.

NASIRZADEH, K.; NAZARIAN, S.; HAYAT, S. M. G. Inorganic nanomaterials: A brief overview of the applications and developments in sensing and drug delivery. **Journal of Applied Biotechnology Reports**, v. 3, n. 2, p. 395–402, 2016.

NASUHA, M. R. S. et al. Effect of Nd³⁺ ions on Physical and Optical Properties of Yttrium Lead Borotellurite Glass System. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 551, n. October 2020, p. 120463, 2021.

NEWMAN, A.; ZOGRAFI, G. Commentary: Considerations in the Measurement of Glass Transition Temperatures of Pharmaceutical Amorphous Solids. **AAPS PharmSciTech**, v. 21, n. 1, p. 1–13, 2020.

NIKITIN, N. V. The use of continuous integrals to determine the eigenvalues of the Fokker-Planck equation. **USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics**, v. 26, n. 3, p. 39–44, 1986.

PANDARINATH, A, M. et al. Thermal, optical and spectroscopic studies of boro-tellurite glass system containing ZnO. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 433, p. 60–67, 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Espectroscopia**, 2010. (Nota técnica).

PAZ, E. C. et al. Physical, thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system. **Materials Chemistry and Physics**, v. 178, p. 133–138, 2016.

PINTO, R. DE A. **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de Eu³⁺ e Tb³⁺ com nanopartículas metálicas**. p. 134, 2009.

PLAKSIN, O. et al. Saturation of nonlinear optical absorption of metal-nanoparticle composites. **Journal of Applied Physics**, v. 103, n. 11, 2008.

REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. Chapter 58 Excited State Phenomena In Vitreous Materials Department of Inorganic Chem & try , Hebrew University (Givat-Ram) Department of Inorganic, Analytical and Applied Chemistry. **Handbook on the Physics and Chem&try of Rare Earths**, 1987.

RODRIGUES, L. D. N. Sobre a natureza das excitações de partícula independente em gás de elétrons bidimensional via espectroscopia Raman ressonante Tese. 2016.

SADDEEK, Y. B.; LATIF, L. A. EL. Effect of TeO₂ on the elastic moduli of sodium borate glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 348, n. 1–4, p. 475–484, 2004.

SALA, O. **Vibrações em cristais. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho**, 2008.

SCHAMING, D.; REMITA, H. Nanotechnology: from the ancient time to nowadays. **Foundations of Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 187–205, 2015.

SEN, W. et al. Study of far-infrared reflection and Raman scattering spectra in reactive ion etched ZnTe. **Chinese Physics**, v. 12, n. 9, p. 1026–1032, 2003.

SESHADRI, M. et al. Broadband emission and energy transfer process between silver species in photoluminescent borophosphate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 210, n. February, p. 444–451, 2019.

SESHADRI, M.; DOS ANJOS, V. DE C.; BELL, M. J. V. Luminescent Glass for Lasers and Solar Concentrators. **Luminescence - An Outlook on the Phenomena and their Applications**, 2016.

SHARMA, Y. K.; MATHUR, S. C.; DUBE, D. C. **Electrical and optical band gap studies in neodymium borophosphate glasses**. v. 15, p. 1054–1056, 1996.

SHEIK-BAHAE, M. et al. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, v. 26, n. 4, p. 760–769, 1990.

SILVA, A. D. S. **Estudo de Propriedades Físicas de Nanocristais de ZnTe e Zn_{1-x}AxTe (A = Mn; Co) no Sistema Vítreo P₂O₅ – ZnO – Al₂O₃ – BaO – PbO**. 2015.

SILVA, A. DOS S. et al. Solubility limit of Mn²⁺ ions in Zn_{1-x}MnxTe nanocrystals grown within an ultraviolet-transparent glass template. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 5, 2016a.

SILVA, A. DOS S. et al. Energy transfer from Mn²⁺ to Nd³⁺ ions embedded in a nanostructured glass system with Zn_{1-x}MnxTe nanocrystals. **Journal of Luminescence**, v. 226, n. July, p. 117511, 2020.

SILVA, A. S. et al. Evidence of competition in the incorporation of Co²⁺ and Mn²⁺ ions into the structure of ZnTe nanocrystals. **RSC Advances**, v. 6, n. 103, p. 101226–101234, 2016b.

SILVA, A. S.; LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O. Mn concentration-dependent tuning of Mn²⁺ d emission of Zn_{1-x}MnxTe nanocrystals grown in a glass system. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 8, p. 6069–6076, 2016.

SILVA, G. H. Estudo das propriedades termo-ópticas em sistemas vítreos PZABP dopados com nanocristais semicondutores ZnTe e íons Eu³⁺. 2014.

SKOOG, A. .; HOLLER, J. . **Principios de análise instrumental**. Porto

Alegre:Bookman, 2001.

SOBRAL, L. G. DOS S. et al. Metalurgia do Chumbo: processos de produção e refino. **Projeto Santo Amaro - BA, aglutinando ideias, construindo soluções: diagnósticos.**, p. 150–173, 2012.

SOUZA, A. E. D. E. Síntese e caracterização de vidros foto-termo-refrativos para aplicações fotônicas e obtenção de monocristais em sistemas vítreos. 2019.

SPROCATI, B.; BIZARRIA, G.; PIRES, A. M. **Método Team based learning no ensino e aprendizagem de Química Inorgânica Aplicada: uma visão sócio-interacionista.** 2020.

STALIN, S. et al. Physical and optical investigations of Bi₂O₃-TeO₂-B₂O₃-GeO₂ glasses. **Materials Research Express**, n. 28 December 2019 ACCEPTED, p. 11–14, 2020.

STREET, N. B. **The Mühleib Collection of European Glass.** n. May, 2013.

TANKO, Y. A.; GHOSHAL, S. K.; SAHAR, M. R. Ligand field and Judd-Ofelt intensity parameters of samarium doped tellurite glass. **Journal of Molecular Structure**, v. 1117, p. 64–68, 2016.

TOLENTINO DOMINGUEZ, C. et al. Multi-photon excited coherent random laser emission in ZnO powders. **Nanoscale**, v. 7, n. 1, p. 317–323, 2015.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses.** [s.l: s.n.]. v. 170

VASCONCELOS, Y. **Muito além do vidro.** [s.l: s.n.].

VIJAYA, N.; JAYASANKAR, C. K. Structural and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped zinc fluorophosphate glasses. **Journal of Molecular Structure**, v. 1036, p. 42–50, 2013.

VOGEL, W. **Glass Chemistry.** [s.l: s.n.].

WRIGHT, A. C.; VEDISHCHEVA, N. M.; SHAKHMATKIN, B. A. Crystallographic guide to the structure of borate glasses. **Materials Research Society Symposium - Proceedings**, v. 455, n. C, p. 381–396, 1997.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.

Mada,R, et al **Zn_{1-x}Ni_xTe semiconductor nanocrystals in transparent glass for optoelectronic device applications, scientific reports 13:7627 (2023)**
 Navarro F. J. M. **El vidrio**, Constitución, Fabricación, Propiedades, 1985.

GEOLOGO. Imagem disponível em:
 <<http://www.geologo.com.br/MAINLINK.ASP?VAIPARA=NASA%20descobre%20vidros%20de%20impacto%20em%20crateras%20marcianas>> Acesso em 10/10/2022.

ANAVIDRO. Imagem disponível em: <<https://www.anavidro.com.br/quando-um-raio-atinge-a-areia-arte-em-vidro/>> Acesso em 10/10/2022.

AULASONLINEDEHISTORIA. Imagem disponível em: <<http://aulasonlinedehistoria.blogspot.com/2016/01/neolitico-oneolitico-vem-juncao-de-duas.html>> Acesso em 13/10/2022.

CAFENOBEQUER. Imagem disponível em: <<https://cafenobequer.wordpress.com/2020/12/15/o-calice-de-licurgo-e-a-nanotecnologia-romana/>> Acesso em 15/07/2022.

BRITISHMUSEUM. Imagem disponível em: <https://www.britishmuseum.org/collection/object/H_1958-1202-> Acesso em 15/07/2022

SAINTE-CHAPELLE Imagem disponível em: <<https://www.sainte-chapelle.fr/Actualites/Une-histoire-en-couleurs-a-la-Sainte-Chapelle>>. Acesso em 22/10/2022.

VIATOR. Imagem disponível em: <<https://www.viator.com/pt-PT/tours/Paris/Sainte-Chapelle-Skip-The-Line-Ticket/d479-37736P4>>. Acesso em 22/10/2022.

BONHAMS. Imagem disponível em: <<https://www.bonhams.com/auctions/21116/lot/30/?epik=dj0yJnU9R3VWX2FOSWxOb0VFTVJDNTVLR29vSTFjVINKdDIUNV8mcD0wJm49UDFBYVNSTUtHMGhVclRhOFVQQ3RXUSZ0PUFBQUFBR05oWUxz>>. Acesso em 01/11/2021).

ANAVIDRO. Imagem disponível em: <<https://www.anavidro.com.br/ano-internacional-do-vidro-se-iniciou-em-genebra/#:~:text=O%20ano%20de%202022%20foi,%C3%A0s%20vezes%20de%20forma%20impercept%C3%ADvel>>. Acesso em 10/10/2022.

BRASIL.UN.ORG. Imagem disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/91863-agenda-2030-para-o-desenvolvimento-sustentavel>> Acesso em 10/10/2022.

IYOG. Imagem disponível em: <<https://iyog2022oc.org/>>. Acesso em 10/10/2022.

TERRA. Imagem disponível em: <<https://www.terra.com.br/vida-e-estilo/saude/a-corrida-pelas-embalagens-para-vacinas-contracovid-19,478da906453acbee73268cb6cda3c534veadid0f.html>>. Acesso em 17/10/2022.

SIGMAALDRICH. Imagem disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/quantum-dots>>. Acesso em 28/06/2021.

NEWSCIENTIST Imagem disponível em <<https://www.newscientist.com/people/c-v-raman/>>. Acesso em 01/07/2021.

EDINST Imagem disponível em: <<https://www.edinst.com/blog/what-is-raman-spectroscopy/>>. Acesso em 22/07/2022

HORIBA. Imagem disponível em: <<https://www.horiba.com/deu/raman-imaging-and-spectroscopy/>>. Acesso em 22/07/2022.

ISSP, disponível em: < http://www.issp.ac.ru/lpcbc/DANDP/znte_adv.html >. Acesso em 07/11/2022.

NUCLEAR-POWER Disponível em: < <https://www.nuclear-power.com/manganese-specific-heat-latent-heat-vaporization-fusion/> > Acesso em 07/11/2022.

Azom, <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=5817>> Acesso em 27/10/2022.

WIKIPEDIA.ORG/WIKI/OBSIDIANA. Imagem disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Obsidiana>> Acesso em 10/10/2021.