

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
MESTRADO EM FÍSICA**

Claudia Aline da Silva Marques do Nascimento

**Síntese e caracterização óptica e estrutural de vidros fosfato
co-dopados com nanopartículas de prata e neodímio**

Juiz de Fora

Ano 2025

Claudia Aline da Silva Marques do Nascimento

**Síntese e caracterização óptica e estrutural de vidros fosfato
co-dopados com nanopartículas de prata e neodímio**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Engenharia e Espectroscopia de Materiais.

Orientador: Dr. Virgílio Carvalho dos Anjos

Coorientadora: Dra. Maria José Valenzuela Bell

Juiz de Fora

2025

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

da Silva Marques do Nascimento, Claudia Aline .

Síntese e caracterização óptica e estrutural de vidros fosfato co-dopados com nanopartículas de prata e neodímio / Claudia Aline da Silva Marques do Nascimento. -- 2025.

142 p.

Orientador: Virgilio Carvalho dos Anjos

Coorientadora: Maria José Valenzuela Bell

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2025.

1. Espectroscopia. 2. Luminescência. 3. Absorção. I. Carvalho dos Anjos, Virgilio, orient. II. Valenzuela Bell, Maria José, coorient. III. Título.

Cláudia Aline da Silva Marques do Nascimento

Síntese e caracterização óptica e estrutural de vidros fosfato co-dopados com nanopartículas de prata e neodímio

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

Aprovada em 28 de agosto de 2025.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

Prof. Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

Juiz de Fora, 20/08/2025.



Documento assinado eletronicamente por **Virgílio de Carvalho dos Anjos, Membro**, em 28/08/2025, às 16:56, 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 **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Usuário Externo**, em 28/08/2025, às 17:04, 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 **Carlos Raimundo Andrade Lima, Professor(a)**, em 28/08/2025, às 17:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2567589** e o código CRC **08986C82**.

Claudia Aline da Silva Marques do Nascimento

**Síntese e caracterização óptica e estrutural de vidros fosfato
co-dopados com nanopartículas de prata e neodímio**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Área de concentração: Engenharia e Espectroscopia de Materiais.

Aprovada em 28 de agosto de 2025

BANCA EXAMINADORA

Dr. Virgílio de Carvalho dos Anjos - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

Universidade Federal de Uberlândia

Dr. Carlos Raimundo Andrade Lima

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico este trabalho às mulheres da minha vida. À minha amada filha, minha querida mãe, minha querida Cinha, minhas incríveis irmãs, às amigas-irmãs e às queridas amigas que, em diferentes momentos, foram suporte, potência e rede de apoio para que eu pudesse alcançar esta etapa final. E, em especial, dedico esta conquista à minha amada avó. Embora seus olhos não possam ver esta realização, carrego comigo a certeza de que, onde quer que ela esteja, é a pessoa mais feliz e orgulhosa por mim hoje.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho representa muito mais do que a conclusão de uma etapa acadêmica — é o reflexo de uma trajetória construída com esforço, amor, coragem e o apoio incondicional de pessoas essenciais.

Ao Thiago, meu amor e parceiro de vida, minha mais profunda gratidão. Obrigada por estar ao meu lado nos dias em que a força parecia faltar, por me lembrar quem eu sou quando até eu mesma esquecia, e por acreditar em mim quando tudo parecia desmoronar. Sua presença firme e amorosa foi o pilar que me sustentou em silêncio, e sem você, essa jornada não teria sido possível.

À minha filha Valentina, razão maior de tudo o que sou e construo. Nos momentos mais desafiadores, era sua imagem que me dava forças para continuar. Que um dia você leia estas palavras e saiba: cada passo foi por você. Mamãe venceu por amor, e é por você que continua lutando.

À minha mãe, Rose, minha maior inspiração. Com sua coragem, dedicação e exemplo de trabalho árduo, me ensinou que é possível transformar a realidade com perseverança. Obrigada por acreditar em mim desde sempre, mesmo quando eu não acreditava.

Aos meus irmãos — Polyanna, Pablo, Paloma e Vinicius —, por cada palavra de incentivo, por cada gesto de apoio, por cada abraço nos momentos de incerteza. Vocês são meu alicerce e parte fundamental desta conquista.

Ao meu pai, Francisco, e à querida Gracinha, minha gratidão pelo apoio constante, pela presença afetuosa e pela disposição em me ajudar em todos os momentos. Ter vocês comigo fez toda a diferença.

Aos amigos e amigas que estiveram ao meu lado durante todo esse processo, que me ouviram nas madrugadas de dúvida, me confortaram nos momentos de desespero e celebraram cada pequena vitória, meu mais sincero agradecimento. Obrigada por me lembrarem que eu nunca estive sozinha.

Aos colegas de laboratório, por cada troca, aprendizado, colaboração e amizade construída no dia a dia. A convivência com vocês foi parte essencial da minha formação e do desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador Virgílio, pela paciência nas dúvidas, pela confiança no meu potencial e pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa sob sua supervisão e pela orientação ao longo de todo o processo, reconheço a importância institucional do seu papel neste processo.

Agradeço, ainda, às agências de fomento FAPEMIG, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro e institucional. O investimento em ciência, pesquisa e educação pública torna sonhos possíveis — e este é um deles.

A cada pessoa que, de alguma forma, caminhou comigo nesta trajetória, deixo aqui minha gratidão mais sincera. Este trabalho carrega um pouco de todos vocês, em cada linha, em cada noite virada, em cada lágrima contida e em cada sorriso conquistado.

Essa vitória é nossa!

“A luz, ao atravessar o vidro, revela não apenas suas propriedades —
mas também a persistência de quem o estuda.”

— Marques, Aline

RESUMO

Os vidros fosfato destacam-se por sua elevada transmitância óptica, baixa temperatura de fusão, alta capacidade de incorporação de dopantes e excelente estabilidade química. A possibilidade de modificação estrutural por meio de aditivos e co-dopagem com íons de neodímio (Nd^{3+}) e nanopartículas de prata (AgNPs) permite o desenvolvimento de materiais com propriedades fotônicas aprimoradas, como maior eficiência de emissão e ampliação da faixa espectral de absorção. Essas características tornam esses vidros promissores para aplicações em lasers de estado sólido, sensores ópticos, conversores fotônicos, dispositivos biomédicos, concentradores solares e revestimentos protetores, evidenciando seu potencial estratégico para o avanço de tecnologias emergentes.

Neste estudo, utilizou-se a técnica de têmpera de fusão para sintetizar o vidro de fosfato, com foco na análise das suas propriedades ópticas. A composição dos vidros foi variada em três condições $(55 - x - y) \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_5 + 30\text{Na}_2\text{O} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{ZnO} + x\text{AgNO}_3 + y\text{Nd}_2\text{O}_3$ com valores de x e y variando nas seguintes condições respectivamente (x : 0,00%; 0,25%; 0,50%; 0,75%; 1,00%; 2,00%. e y : 0,00%; 0,50%). Após a preparação dos vidros, foram realizadas caracterizações por meio das técnicas de espectroscopia no infravermelho médio (MIR), infravermelho próximo (NIR), UV-Vis e luminescência e espectroscopia Raman. Estas análises foram conduzidas para determinar o coeficiente de absorção, a energia da band gap dos materiais e para investigar transferência de energia entre as nanopartículas de prata e os íons de terras raras. A partir dos resultados obtidos com as caracterizações deste vidro este trabalho fundamenta-se na avaliação de possíveis aplicações desses materiais em dispositivos emissores de luz.

Palavras-chave: Espectroscopia. Luminescência. Absorção. Raman. Vidro. Luz.

ABSTRACT

Phosphate glasses stand out for their high optical transmittance, low melting temperature, high capacity for dopant incorporation, and excellent chemical stability. The possibility of structural modification through additives and co-doping with neodymium ions (Nd^{3+}) and silver nanoparticles (AgNPs) enables the development of materials with enhanced photonic properties, such as higher emission efficiency and broader absorption spectral range. These characteristics make these glasses promising for applications in solid-state lasers, optical sensors, photonic converters, biomedical devices, solar concentrators, and protective coatings, highlighting their strategic potential for the advancement of emerging technologies.

In this study, the melt-quenching technique was used to synthesize phosphate glass, with a focus on analyzing its optical properties. The glass composition was varied under three conditions: $(55 - x - y) \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_5 + 30\text{Na}_2\text{O} + 10\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{ZnO} + x\text{AgNO}_3 + y\text{Nd}_2\text{O}_3$ with x and y values varying, respectively, as follows: (x : 0,00%; 0,25%; 0,50%; 0,75%; 1,00%; 2,00%. e y : 0,00%; 0,50%). After preparing the glasses, characterizations were performed using mid-infrared (MIR) spectroscopy, near-infrared (NIR) spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, luminescence measurements, and Raman spectroscopy. These analyses were conducted to determine the absorption coefficient, the material band gap energy, and to investigate energy transfer between silver nanoparticles and rare-earth ions. The results obtained from these characterizations form the basis of this work, aiming to identify possible applications of these glasses in light-emitting devices.

Keywords: Spectroscopy. Luminescence. Absorption. Raman. Glass.

1 INTRODUÇÃO.....	12
1.1. ESTRUTURA DO TRABALHO.....	13
2 SÓLIDO NÃO CRISTALINO.....	14
2.1. VIDROS.....	15
2.1.1. ESTRUTURA DOS VIDROS.....	18
2.2. VIDRO FOSFATO.....	21
2.2.1 Principais Características Ópticas.....	21
2.2.2 Tipos de ligações dos vidros fosfato.....	23
2.3 VIDROS COM SÓDIO.....	25
2.3.1 Características Ópticas do Sódio em Vidros de Fosfato.....	25
2.3 VIDROS COM ALUMÍNIO.....	27
2.3.1 Propriedades Ópticas e Aplicações.....	27
2.4 VIDROS COM ZINCO.....	30
2.4.1 Propriedades Ópticas de Vidros de Fosfato Dopados com Zinco.....	30
3 MATERIAIS.....	32
3.1 TERRAS RARAS.....	32
3.1.1 PROPRIEDADES DOS TERRAS RARAS.....	33
3.1.2 Importância Tecnológica e Aplicações.....	35
3.2 NEODÍMIO.....	37
3.2.1 Propriedades Ópticas do Neodímio.....	37
3.2.1.1 Estrutura eletrônica e transições ópticas.....	37
3.2.1.2 Processos não radiativos do íon Nd^{3+}	39
3.2.1.3 Interações coulombianas e spin-órbita.....	39
3.2.1.4 Aplicações em tecnologias emergentes.....	39
3.3 USO DO NEODÍMIO EM VIDROS DE FOSFATO.....	41
3.3.1 Propriedades dos vidros de fosfato dopados com neodímio.....	41
3.4 NANOPARTÍCULA DE PRATA.....	44
3.4.1 Introdução.....	44
3.4.2 História.....	44
3.4.3 Nanopartículas Metálicas em Vidros.....	45
3.4.4 Ressonância do Plasmon de Superfície (RPS).....	45
3.4.5 Nucleação de Nanopartículas de Prata.....	46
3.4.6 Co-Dopagem com Íons de Terras Raras.....	47
4 MÉTODOS.....	48
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E FUNDAMENTOS ESPECTROSCÓPICOS.....	48
4.2 FOTOLUMINESCÊNCIA.....	49
4.2.1 Aspectos Históricos e Fundamentação Física.....	49
4.2.2 Montagem Experimental da Técnica de Fotoluminescência.....	50
4.2.3 Mecanismos e Detalhes do Processo de Fotoluminescência.....	52
4.2.3.1 Absorção de Luz.....	52

4.2.3.2 Relaxamento do Estado Excitado.....	54
4.2.3.3 Emissão de Luz.....	55
4.2.3.4 Influência da Temperatura: Eficiência e Arrhenius.....	56
4.2.4 Tipos de Fotoluminescência.....	57
4.2.4.1 Fotoluminescência Fluorescente.....	57
4.2.4.2 Fotoluminescência Fosforescente.....	57
4.2.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (PLRT).....	57
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA.....	59
4.3.1 Montagem Experimental da Técnica de Absorção Óptica.....	61
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	63
4.4.1 Fundamentos Físicos do Espalhamento Raman.....	64
4.4.2 Formalismo Teórico do Espalhamento Raman.....	65
4.4.3 Espectroscopia Raman na Matriz Vítreá PNAZ.....	67
4.4.4 Configuração Experimental.....	68
4.5 DENSIDADE (ρ) E ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n).....	70
4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	72
5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	74
5.1 FABRICAÇÃO E SELEÇÃO DOS VIDROS.....	75
5.1.2 – Método de Fusão.....	76
5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	78
5.2.1 Processo de dopagem com Neodímio:.....	80
5.2.2 Processo de co-dopagem com AgNO_3 e Tratamento Térmico.....	82
5.3 IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS.....	83
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	86
6.1 (UV-VIS).....	86
6.1.1 Amostras sem recozimento.....	87
6.1.2 Amostras com recozimento de 3 horas.....	88
6.1.3 Amostras com recozimento de 6 horas.....	89
6.2 INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	91
6.2.1 Amostras sem recozimento.....	91
6.2.2 Amostras com recozimento de 3 horas.....	92
6.2.3 Amostras com recozimento de 6 horas.....	93
6.3 INFRAVERMELHO MÉDIO (MIR).....	94
6.3.1 Amostras sem recozimento.....	95
6.3.2 Amostras com recozimento de 3 horas.....	96
6.3.3 Amostras com recozimento de 6 horas.....	96
6.4 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL).....	97
6.4.1 Amostras sem recozimento.....	98
6.4.2 Amostras com recozimento de 3 horas.....	100

6.4.3 Amostras com recozimento de 6 horas.....	102
6.5 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO (PLRT).....	105
6.5.1 Amostras sem recozimento.....	105
6.5.2 Amostras com recozimento de 3 horas.....	106
6.5.3 Amostras com recozimento de 6 horas.....	107
6.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	109
6.6.1 Amostras sem recozimento.....	109
6.6.2 Amostras com recozimento de 3 horas.....	110
6.6.3 Amostras com recozimento de 6 horas.....	111
6.7 ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DENSIDADE.....	114
Densidade.....	114
Índice de refração.....	115
Volume molar.....	115
Refração molar.....	116
6.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	117
7 CONCLUSÃO.....	120
REFERÊNCIAS.....	125

1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo investigar a síntese e caracterização óptica e estrutural de sistemas vítreos baseados em fosfato, co-dopados com nanopartículas de prata (Ag) e íons de neodímio (Nd^{3+}). A escolha desses elementos decorre de suas propriedades ópticas singulares e da possibilidade de manipular mecanismos de emissão e absorção de luz através da interação entre centros emissores (Nd^{3+}) e nanopartículas metálicas (Ag^0), visando aplicações em dispositivos fotônicos, como lasers, emissores de luz e concentradores solares luminescentes.

A base vítrea adotada neste estudo é uma matriz fosfatada composta por 55 mol% de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 30 mol% de Na_2O , 10 mol% de Al_2O_3 e 5 mol% de ZnO . Esta matriz foi escolhida devido à sua elevada solubilidade para dopantes, baixa energia vibracional e boa estabilidade térmica e química, características desejáveis em aplicações ópticas de alto desempenho.

Para alcançar os objetivos propostos, foram preparadas amostras com diferentes composições: uma matriz base (sem dopagem), vidros dopados apenas com Nd^{3+} ($y = 0,50\%$), apenas com AgNO_3 (x variando de 0,25% a 2,00%), e sistemas co-dopados com ambos os elementos. As reações de dopagem e co-dopagem visam não apenas verificar o comportamento individual de cada espécie dopante, mas também explorar possíveis mecanismos de transferência de energia entre os dopantes – especialmente aqueles mediados por plasmons de superfície localizados das nanopartículas de prata.

A técnica de têmpera por fusão foi empregada para a síntese dos vidros, sendo esta seguida por análises experimentais detalhadas. As amostras foram submetidas a caracterização por espectroscopia UV-Vis, NIR, espectroscopia no infravermelho médio (MIR), espectroscopia Raman, medidas de fotoluminescência e difração de raios X (DRX). A inclusão da DRX teve como finalidade confirmar o caráter amorfo das amostras, verificar a ausência de cristalização indesejada e servir como referência estrutural para a interpretação dos resultados das demais técnicas. Essas técnicas permitiram a avaliação do coeficiente de absorção, determinação da energia de gap óptico (E_g), identificação de modos vibracionais e análise da emissão espontânea induzida por excitação óptica.

Com base nas medições espectroscópicas, investigou-se o impacto da dopagem nas propriedades ópticas da matriz vítrea, com especial atenção para fenômenos como amplificação óptica, aumento da eficiência quântica de emissão e possíveis efeitos de

supressão ou realce da luminescência em função da concentração dos dopantes. A equação de Tauc foi aplicada para estimar a largura da banda proibida dos materiais amorfos, enquanto os espectros de absorção forneceram subsídios para a análise do comportamento eletrônico dos vidros dopados:

$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g)^n \quad (1)$$

Onde α é o coeficiente de absorção, hv é a energia do fóton, E_g é a energia do band gap óptico, A é uma constante e (n) depende da natureza da transição eletrônica (sendo $n=2$ para transições diretas permitidas e $n=1/2$ para transições indiretas permitidas).

Por fim, o estudo visa contribuir com a compreensão dos mecanismos físicos fundamentais que regem a interação luz-matéria em sistemas amorfos dopados, destacando o potencial de aplicações desses vidros em tecnologias emergentes, como células solares híbridas e dispositivos emissores de luz.

1.1. ESTRUTURA DO TRABALHO

A presente dissertação está estruturada em sete capítulos, elaborados de modo a conduzir o leitor pela fundamentação teórica, metodológica e experimental da pesquisa.

No Capítulo 1, apresenta-se a introdução ao tema, contextualizando o desenvolvimento de vidros dopados com íons de terras raras e nanopartículas metálicas, com destaque para as potencialidades ópticas da matriz vítrea PNAZ. São discutidas a motivação científica e tecnológica do estudo, os objetivos gerais e específicos, bem como a justificativa da escolha dos elementos dopantes e da metodologia empregada.

O Capítulo 2 trata dos sólidos não cristalinos, com ênfase nos vidros. São abordados os principais aspectos históricos e estruturais desses materiais, destacando-se os vidros de fosfato, suas propriedades ópticas e a importância da matriz PNAZ no contexto das aplicações fotônicas.

No Capítulo 3, discute-se a escolha dos elementos dopantes utilizados na pesquisa. Apresentam-se as propriedades físico-químicas do neodímio (Nd^{3+}) e da prata metálica (Ag),

suas interações com a matriz vítrea e os mecanismos responsáveis pelas modificações estruturais e espectroscópicas observadas nos materiais dopados.

O Capítulo 4 descreve os materiais utilizados na preparação das amostras e os métodos empregados na síntese dos vidros, com ênfase no processo de fusão em alta temperatura. Também são apresentados os procedimentos de dopagem e co-dopagem realizados, de forma a garantir reprodutibilidade e controle experimental.

No Capítulo 5, são detalhados os procedimentos experimentais referentes às técnicas de caracterização aplicadas. São discutidos os fundamentos físicos e as aplicações das espectroscopias Raman, UV-Vis-NIR, infravermelho médio (MIR) e fotoluminescência, além das análises de difração de raios X (DRX), medidas de índice de refração e densidade, sempre com foco na interpretação dos resultados obtidos.

O Capítulo 6 reúne os resultados experimentais e suas respectivas análises. As propriedades estruturais e ópticas dos vidros dopados são discutidas à luz das teorias apresentadas nos capítulos anteriores, sendo estabelecidas correlações com dados da literatura, a fim de validar os achados e explorar suas implicações científicas, além de apresentar as conclusões e considerações finais.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais deste trabalho, estabelecendo as correlações entre a estrutura, as propriedades ópticas e térmicas dos vidros PNAZ dopados com Nd^{3+} e Ag, com base nas técnicas de caracterização empregadas, destacando as principais contribuições científicas e tecnológicas obtidas.

Por fim, o Capítulo 8 apresenta as referências bibliográficas utilizadas ao longo da dissertação, organizadas conforme as normas da ABNT, garantindo o rigor acadêmico e a rastreabilidade das fontes consultadas.

Por fim, os resultados aqui discutidos não apenas consolidam a compreensão das relações entre composição, estrutura e propriedades fotônicas dos vidros PNAZ dopados com Nd^{3+} e Ag, como também abrem caminho para estudos futuros voltados à otimização desses materiais em aplicações ópticas e fotônicas avançadas.

2 SÓLIDO NÃO CRISTALINO

2.1.VIDROS

O estudo dos sólidos não cristalinos é fundamental para a compreensão do comportamento óptico e estrutural de materiais utilizados em dispositivos fotônicos, como lasers, emissores de luz e concentradores solares. O vidro é um material fascinante e multifacetado, amplamente utilizado em diversas aplicações, como na arquitetura, na indústria, na ciência e até na arte. Em termos básicos, o vidro é uma substância sólida, amorfa, que resulta do resfriamento rápido de um líquido fundido, impedindo a formação de uma estrutura cristalina ordenada. Este processo de solidificação rápida faz com que o vidro apresente uma estrutura desordenada, o que é fundamental para sua definição como um sólido vítreo. Como podemos ver na Figura 2.1.

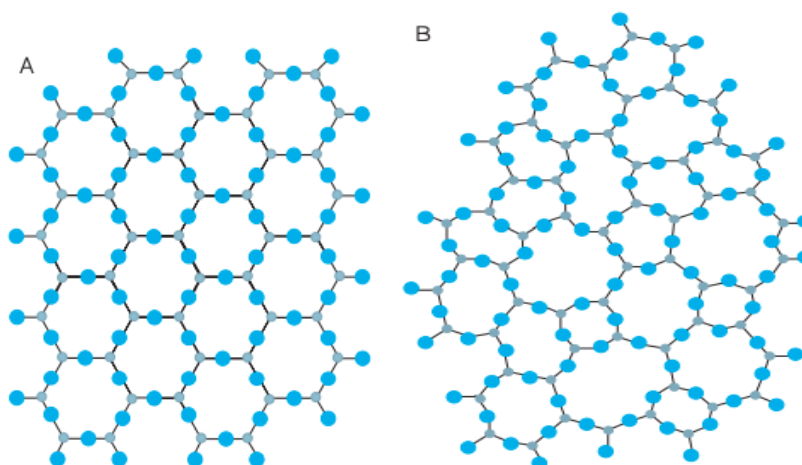


Figura 2.1 – Representação bidimensional: (a) do arranjo cristalino simétrico e periódico de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) representação da rede do vidro do mesmo composto, na qual fica caracterizada a ausência de simetria e periodicidade de longo alcance. Fonte: (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001)

O estado vítreo é caracterizado pela ausência de uma estrutura cristalina regular, ao contrário dos sólidos cristalinos que possuem uma rede atômica organizada. No vidro, os átomos estão dispostos de maneira aleatória, formando uma rede tridimensional, onde as moléculas estão presas em uma configuração rígida sem um padrão repetitivo. Essa desordem

estrutural contribui para muitas das propriedades únicas do vidro, incluindo sua transparência e suas características ópticas.

A formação do vidro ocorre quando um líquido fundido é resfriado rapidamente a uma taxa que não permite a cristalização. Esse resfriamento impede a reorganização dos átomos em uma rede cristalina, resultando em uma substância que mantém a desordem atômica típica dos líquidos, mas com a rigidez de um sólido. Este estado vítreo é um exemplo de um sólido não cristalino, também conhecido como sólido amorfo. A transição para o estado vítreo acontece em uma faixa de temperatura conhecida como ponto de transição vítrea (T_g), onde o vidro passa de um estado mais viscoso e fluido para um estado sólido mais rígido, mas ainda assim com uma estrutura desordenada, sendo possível observar o esquema de transição na Figura 2.2.

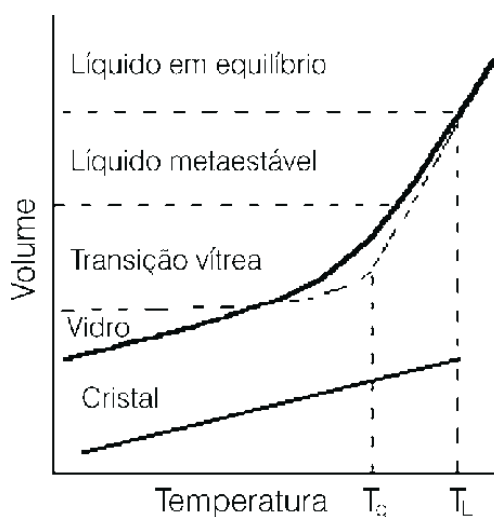


Figura 2.2 – Durante o resfriamento de um líquido, ocorre uma mudança de volume. Se a cristalização acontecer facilmente, haverá uma diminuição abrupta do volume na temperatura (T_L). No entanto, na ausência de cristalização, o líquido permanecerá em um estado metaestável até atingir a temperatura de transição vítrea (T_g), momento em que os rearranjos estruturais se tornam cineticamente limitados. Mesmo assim, o volume continuará a diminuir abaixo de (T_g), como resultado das menores amplitudes de vibração dos átomos em torno de suas posições fixas. Fonte: (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2001).

A presença desse estado vítreo confere ao vidro várias propriedades importantes. Por exemplo, vidros com grande band gap (isolantes) podem ser transparentes, que é uma característica essencial para aplicações na área da óptica. Além disso, a natureza amorfa do vidro permite que ele seja moldado em formas complexas e variadas, o que é altamente valorizado em aplicações industriais e decorativas.

O estudo do vidro, e em particular do estado vítreo, abrange diversas áreas da ciência e engenharia, incluindo a química dos materiais, a física do estado sólido e a tecnologia de processos industriais. A compreensão dos processos de formação do vidro e das propriedades do estado vítreo é crucial para a inovação e o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. Este conhecimento é fundamental para aprimorar a funcionalidade e a eficiência dos produtos de vidro em uma ampla gama de aplicações, refletindo a importância contínua deste material na sociedade contemporânea.

Na física e na ciência dos materiais, a compreensão dos diferentes tipos de vidro, suas características e suas aplicações é fundamental para avançar em pesquisas e inovações tecnológicas. Os vidros podem ser classificados em várias categorias com base em sua composição química, estrutura e propriedades específicas. Esses vidros são: a) **Vidro de Sílica** ou Vidro de Quartzo (é composto principalmente por dióxido de silício (SiO_2). Apresenta uma alta transparência na faixa visível e UV, excelente resistência térmica e estabilidade química, devido à sua resistência ao calor e à radiação UV, é amplamente utilizado em aplicações como lentes de alta precisão, equipamentos ópticos, e em laboratórios para fabricação de vidro de alta pureza.) b) **Vidro Soda-Lime** (Vidro Soda-Cal é o tipo de vidro mais comum, composto por sílica, carbonato de sódio (soda) e óxido de cálcio (cal). É conhecido por sua facilidade de fabricação e baixo custo, além de boa transparência e resistência ao impacto, é utilizado na produção de embalagens de vidro, vidros de janelas e em utensílios domésticos, devido ao seu equilíbrio entre propriedades e custo). c) **Vidro Borossilicato**: (Contém óxidos de boro, além de sílica e soda. O vidro borossilicato possui uma baixa expansão térmica e excelente resistência a choques térmicos e químicos, sendo amplamente utilizado em vidrarias de laboratório e utensílios de cozinha, como o famoso Pyrex, devido à sua capacidade de suportar variações de temperatura e resistir a substâncias químicas). d) **Vidro Aluminossilicato**: (Este vidro contém alumínio além de sílica e outros componentes. Oferece alta resistência ao impacto e estabilidade térmica. Sendo usado em aplicações que requerem alta resistência a impactos e temperaturas extremas, como em vidros de proteção de dispositivos eletrônicos e painéis de exibição). e) **Vidro de Fosfato**: (Composto predominantemente por óxidos de fósforo, o vidro de fosfato possui uma baixa temperatura de fusão e propriedades ópticas e dielétricas ajustáveis. É utilizado em aplicações ópticas e eletrônicas devido às suas propriedades específicas, como lentes e substratos em dispositivos eletrônicos). f) **Vidro de Chumbo**: (Contém óxido de chumbo, o que aumenta

seu índice de refração e densidade, conferindo-lhe uma alta qualidade óptica e um brilho característico. (É comumente usado em cristais e vidros decorativos de alta qualidade, além de aplicações ópticas que exigem alta dispersão da luz).

A escolha do tipo de vidro para uma aplicação específica depende de suas propriedades físicas e químicas:

- **Propriedades Ópticas:** Vidros como o aluminossilicato e o borossilicato são escolhidos por sua clareza óptica e resistência a variações térmicas, essenciais em equipamentos ópticos e científicos.
- **Resistência Química e Térmica:** Vidros borossilicatos e de fosfato são preferidos em ambientes laboratoriais e industriais devido à sua resistência a reações químicas e choques térmicos.
- **Custos e Aplicações Gerais:** Vidro cal sodada é amplamente utilizado em aplicações cotidianas e industriais devido ao seu custo-benefício e versatilidade.
- **Qualidade Óptica:** Vidro de chumbo é escolhido para aplicações que requerem alta qualidade óptica e estética, como em cristais finos e lentes especializadas.

2.1.1. ESTRUTURA DOS VIDROS

Matrizes vítreas têm sido objeto de intensas pesquisas devido às suas características físico-químicas singulares, que permitem aplicações em dispositivos ópticos avançados, como lasers de estado sólido, fibras ópticas de baixas perdas e materiais fotônicos inovadores. Essas aplicações se beneficiam da flexibilidade estrutural do vidro, sua capacidade de incorporação de dopantes e da ampla faixa de transparência óptica que esses materiais podem oferecer (MAKISHIMA; MACKENZIE, 1973).

A formação do vidro a partir do estado líquido pode ser representada por um diagrama volume-temperatura (V - T), que descreve as alterações volumétricas do material durante o resfriamento a partir da fase fundida. O ponto inicial “a” indica o estado líquido em alta temperatura. À medida que a temperatura diminui, o volume do sistema segue a trajetória “abc”. Quando a cristalização ocorre, normalmente no ponto “b”, correspondente à temperatura de fusão (T_m), o sistema sólido e líquido encontra-se em equilíbrio termodinâmico, com igualdade na energia livre de Gibbs (ZARZYCKI, 1991).

$$\Delta H(T) = \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (2)$$

onde C_p , é a capacidade calorífica a pressão constante, e T_0 uma temperatura de referência.

Durante o resfriamento, mudanças abruptas no valor de C_p , ainda que sem descontinuidades reais, refletem mudanças significativas nas propriedades termodinâmicas do sistema, sobretudo em relação à estrutura e mobilidade molecular.

Essas alterações sugerem que a transição para o estado vítreo deve ser tratada como uma transição de segunda ordem, no sentido de Ehrenfest, em que há mudanças nas derivadas de primeira ordem das funções de estado, como C_p , expansividade térmica κ e compressibilidade volumétrica β , sem alteração abrupta do valor da entalpia total (MAKISHIMA; MACKENZIE, 1973; ZARZYCKI, 1991).

Os elementos dopantes, quando incorporados à matriz vítrea, desempenham um papel fundamental no controle das propriedades ópticas e estruturais do material. Devido à natureza desordenada do vidro, esses dopantes são distribuídos aleatoriamente, como ilustrado na Figura 2.4. Essa disposição resulta em um alargamento dos níveis eletrônicos associados aos dopantes, devido à ausência de um campo cristalino bem definido, o que afeta diretamente as transições ópticas e as propriedades espectroscópicas do material (JACKSON, 1991).

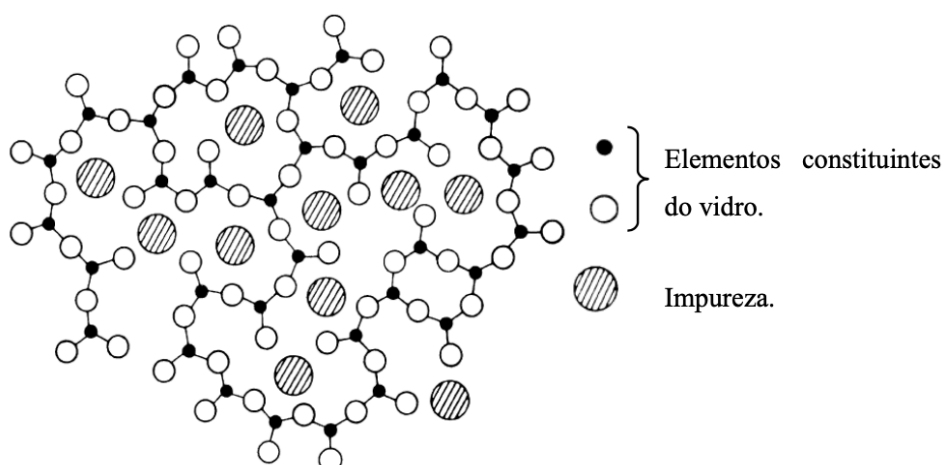


Figura 2.4 – Posição de impurezas¹ na estrutura do vidro. Fonte: CARMO (2011).

¹ Neste trabalho chamamos de impurezas os elementos químicos que usamos na dopagem

Em termos eletrônicos, os dopantes introduzem níveis discretos entre as bandas de valência e condução. Contudo, em função da desordem estrutural da matriz vítrea, esses níveis sofrem alargamento energético, como mostrado na Figura 2.5. Isso se deve à inexistência de simetria periódica, o que elimina a degenerescência dos orbitais e gera uma distribuição contínua de estados localizados, característicos de sistemas amorfos (ZACHARIASEN, 1932).

A combinação dessas características torna os vidros materiais versáteis para aplicações tecnológicas avançadas, permitindo a engenharia de propriedades ópticas, térmicas e estruturais por meio da escolha adequada da composição da matriz e dos dopantes.

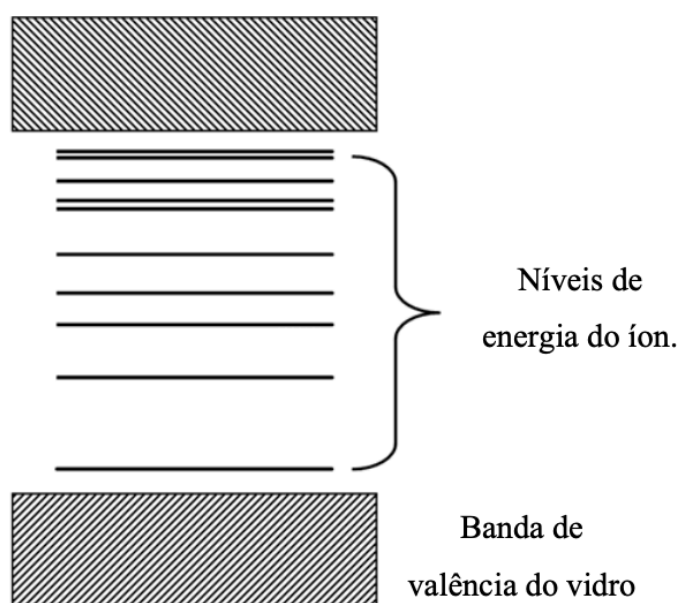


Figura 2.5 – Distribuição dos níveis de energia do íon entre a banda de valência e a banda de condução do vidro. Fonte: CARMO (2011).

2.2.VIDRO FOSFATO

2.2.1 Principais Características Ópticas

Os vidros de fosfato têm se destacado em aplicações tecnológicas de alto desempenho devido às suas propriedades ópticas diferenciadas e à versatilidade estrutural conferida pela matriz de óxidos de fósforo (P_2O_5). Esses materiais apresentam alto potencial em dispositivos

como lasers de alta potência, amplificadores ópticos, concentradores solares luminescentes (LSCs) e sistemas de telecomunicações ópticas (TAO et al., 2021).

Uma das principais vantagens desses vidros é sua elevada transparência óptica, que se estende do ultravioleta ao infravermelho próximo (1,2–2,5 μm), tornando-os ideais para sistemas ópticos que exigem baixa absorção e alta fidelidade na propagação da luz (MAJCHROWSKI et al., 2021). Tal característica garante uma transmissão eficiente em dispositivos optoeletrônicos, reduzindo perdas de intensidade e possibilitando o uso em lasers e guias de onda dopados com íons terras raras, como Nd^{3+} e Er^{3+} (LI et al., 2021).

Além disso, a matriz vítrea de fosfato apresenta energia vibracional relativamente baixa, o que favorece a diminuição dos processos de relaxamento não-radiativo. Isso se deve ao menor acoplamento entre os modos vibracionais da rede e os estados eletrônicos dos íons dopantes, aumentando assim a eficiência quântica das emissões luminescentes (ZHANG et al., 2020). Como consequência, os vidros de fosfato dopados são ideais para aplicações onde se deseja emissão luminosa intensa e estável, como em dispositivos a laser e sistemas de conversão de energia solar (CHEN et al., 2021).

Do ponto de vista termodinâmico, a eficiência das emissões ópticas está fortemente relacionada à variação da entalpia do sistema durante processos de excitação e emissão. A taxa de relaxamento não-radiativo (W_{NR}) pode ser descrita pela equação de Mott:

$$W_{NR} = W_0^{(-\frac{\Delta H}{kT})} \quad (3)$$

onde ΔH representa a barreira energética entre os estados excitado e fundamental, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Nos vidros de fosfato, a baixa energia vibracional resulta em maior ΔH , reduzindo W_{NR} e favorecendo as transições radiativas (TANG et al., 2020). Outra vantagem significativa desses materiais é a elevada solubilidade para íons dopantes, como Nd^{3+} , Yb^{3+} e Er^{3+} . Isso permite a incorporação de altas concentrações de espécies ativas sem formação de clusters ou fases secundárias, o que é essencial para o desempenho de lasers de estado sólido e amplificadores ópticos (WU et al., 2019). Essa característica também viabiliza a fabricação de dispositivos compactos e eficientes para sistemas de comunicação óptica de longa distância.

Além disso, os vidros de fosfato permitem o ajuste do índice de refração por meio da modificação da composição química da matriz, possibilitando o projeto de estruturas ópticas

com confinamento de luz otimizado. Essa flexibilidade é fundamental para a engenharia de guias de onda e dispositivos integrados com alta eficiência (MAJCHROWSKI et al., 2021).

A baixa dispersão óptica desses vidros, ou seja, a fraca variação do índice de refração com o comprimento de onda, é uma propriedade desejável em sistemas ópticos de múltiplas bandas ou em telecomunicações de alta velocidade. Isso contribui para a manutenção da integridade dos sinais transmitidos, com mínima distorção (ZHANG et al., 2020).

Outro fator que contribui para a estabilidade funcional desses materiais é sua resistência à radiação e à corrosão química. Os vidros de fosfato mantêm sua integridade estrutural e óptica mesmo em ambientes extremos, como sistemas espaciais, reatores nucleares e dispositivos de alta potência (CHEN et al., 2021).

Por fim, a baixa temperatura de fusão do P_2O_5 permite o processamento eficiente desses vidros, reduzindo o consumo energético durante a fabricação. Esse aspecto, aliado à sua estabilidade e durabilidade, torna os vidros de fosfato sustentáveis e viáveis para produção em larga escala (CHEN et al., 2021).

2.2.2 Tipos de ligações dos vidros fosfato.

A estrutura dos vidros de fosfato é baseada em unidades tetraédricas de PO_4 , que se organizam por meio de diferentes tipos de ligações oxigênio-fósforo. Estudos de difração de nêutrons mostram que essas ligações podem ser classificadas em dois tipos principais: (i) ligações terminais (P–TO), onde o oxigênio está ligado a apenas um átomo de fósforo, e (ii) ligações em ponte (P–BO), onde o oxigênio é compartilhado entre dois átomos de fósforo que é possível observar na Figura 2.6 (CHOUDHARY et al., 2023, p. 87).

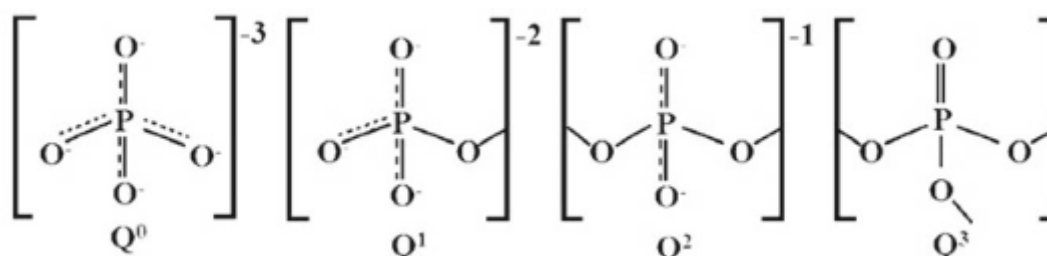


Figura 2.6 – Estrutura tetraédrica dos vidros de fosfato

A proporção entre P_2O_5 e óxidos modificadores (M_2O , onde M representa um metal alcalino ou alcalino-terroso) define a conectividade da rede vítrea por meio das unidades Q^n , que variam conforme o número de oxigênios em ponte:

- Q^0 – Ortofosfatos: cada unidade PO_4 é isolada;
- Q^1 – Pirofosfatos: duas unidades PO_4 conectadas por um oxigênio em ponte;
- Q^2 – Metafosfatos: cadeias lineares com duas ligações em ponte por unidade;
- Q^3 – Ultrafosfatos: redes tridimensionais com três oxigênios em ponte.

A adição de óxidos metálicos rompe ligações P–O–P e introduz pontes M–O–P, modificando a rede de forma aleatória e influenciando diretamente suas propriedades estruturais e ópticas (TANG et al., 2020).

Os vidros de fosfato anidros, como o v- P_2O_5 , requerem preparo em ambiente controlado devido à volatilidade e higroscopicidade do P_2O_5 . Nestes, a unidade básica Q^3 forma redes tridimensionais, com ligações P–TO mais curtas e P–BO mais longas em comparação aos polímeros cristalinos (HOPPE et al., 1997; SUZUYA et al., 1996).

Tabela 2.1 – Comprimentos Médios de Ligação para Polímeros P_2O_5

Fase	Densidade (g/cm ³)	P-BO (Å)	P-TO (Å)
H – P_2O_5 (I)	2.28	1.59	1.433
O – P_2O_5 (II)	2.705	1.576	1.445
O' – P_2O_5 (III)	2.928	1.57	1.445
v – P_2O_5	2.445	1.581	1.432

Além disso, a função de correlação no espaço real obtida por difração de nêutrons mostra a conectividade tridimensional dos tetraedros Q^3 e permite modelar a distribuição estrutural do v- P_2O_5 , como vemos na figura 2.7.

O fator de espalhamento de nêutrons $S(Q)$ apresenta picos característicos, indicando a presença de ordem intermediária, com periodicidades semelhantes às observadas em estruturas cristalinas de P_4O_{10} . Essa semelhança sugere que, mesmo em estado amorfo, a rede vítrea preserva certas orientações moleculares recorrentes (SUZUYA et al., 1996).

Modelos estruturais propostos por Walter et al. (1996) indicam que o polimorfo $O'-P_2O_5$, composto por anéis corrugados de seis membros com tetraedros Q^3 , é uma boa representação da estrutura do $v-P_2O_5$. Difrações confirmam que esses anéis são conectados por ligações P–O curtas dentro das unidades e mais longas entre camadas, formando uma rede tridimensional complexa e eficiente do ponto de vista óptico.

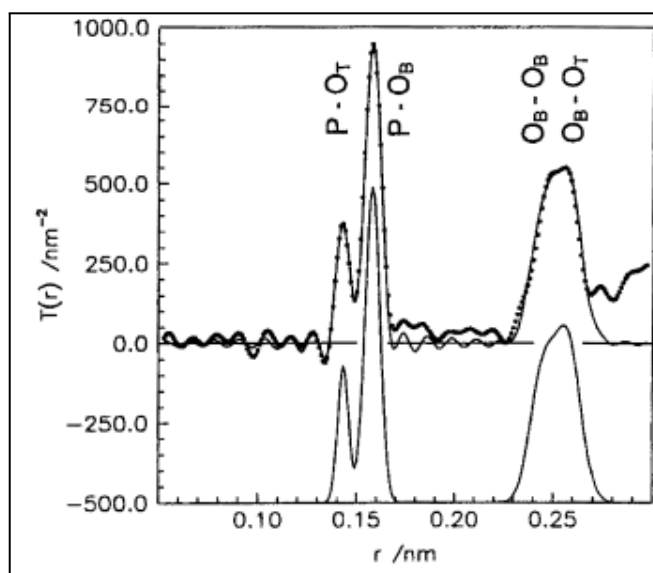


Figura 2.7 – Função de correlação no espaço real de um estudo de difração de nêutrons de $v-P_2O_5$. Os pontos representam a curva experimental e a linha sólida (curva superior) marca um modelo ajustado. O gráfico inferior reproduz os picos gaussianos usados para obter P – O (Tabela 1) e distâncias O – O. (HOPPE et al., 1997).

2.3 VIDROS COM SÓDIO

2.3.1 Características Ópticas do Sódio em Vidros de Fosfato

A adição de cátions alcalinos como o sódio (Na^+) às matrizes de vidros de fosfato é uma técnica consolidada para modificar suas propriedades estruturais e ópticas. O sódio atua como modificador de rede, rompendo ligações entre unidades PO_4^{3-} e promovendo a formação de oxigênios não ligantes (NBOs), o que reduz a conectividade da rede fosfatada e altera

características como polarizabilidade, índice de refração e estabilidade térmica (EL-MALLAWANY, 2015).

Essa reorganização da rede vítrea tem efeitos diretos sobre o comportamento óptico do material. Em concentrações moderadas, a presença de Na^+ reduz a densidade estrutural, facilitando a transmissão de luz na faixa visível e infravermelha próxima. No entanto, em concentrações elevadas, a desordem estrutural favorece a criação de estados intermediários na banda proibida, que atuam como centros de absorção, especialmente no ultravioleta, reduzindo a eficiência óptica do vidro (RAO et al., 2018).

A Figura 2.8 ilustra de forma esquemática a estrutura de vidros de fosfato modificados com sódio, analisada via espectroscopia Raman (painel A) com os modos transversos (TO) e longitudinais (LO) extraídos do ajuste dielétrico (painéis B e C). Nos painéis D–F há um *zoom* em $1200\text{--}135\text{ cm}^{-1}$, onde aparecem os estiramentos dos grupos Q^2 e Q^3 . Em números: Q^2 (ν_{as}) fica por volta de 1282 cm^{-1} (TO) e 1304 cm^{-1} (LO); Q^3 ($\nu_{\text{s}}/\nu_{\text{as}}$) em torno de $1316\text{--}1317\text{ cm}^{-1}$ (TO/Raman) e 1332 cm^{-1} (LO). O deslocamento $\text{LO} > \text{TO}$ evidência o LO–TO splitting. A área relativa indica qual Q^n predomina — aqui, Q^2 é dominante, com contribuição de Q^3 . Isso amarra estrutura ($\text{Q}^n/\text{BO}\text{--}\text{NBO}$) às bandas Raman/IR que veremos nas nossas amostras PNAZ.” Vale ressaltar que $\epsilon(\omega)$ é a função resposta do material ao campo elétrico em função da frequência; no infravermelho de vidros/óxidos, essa resposta é dominada pelos modos vibracionais polares.

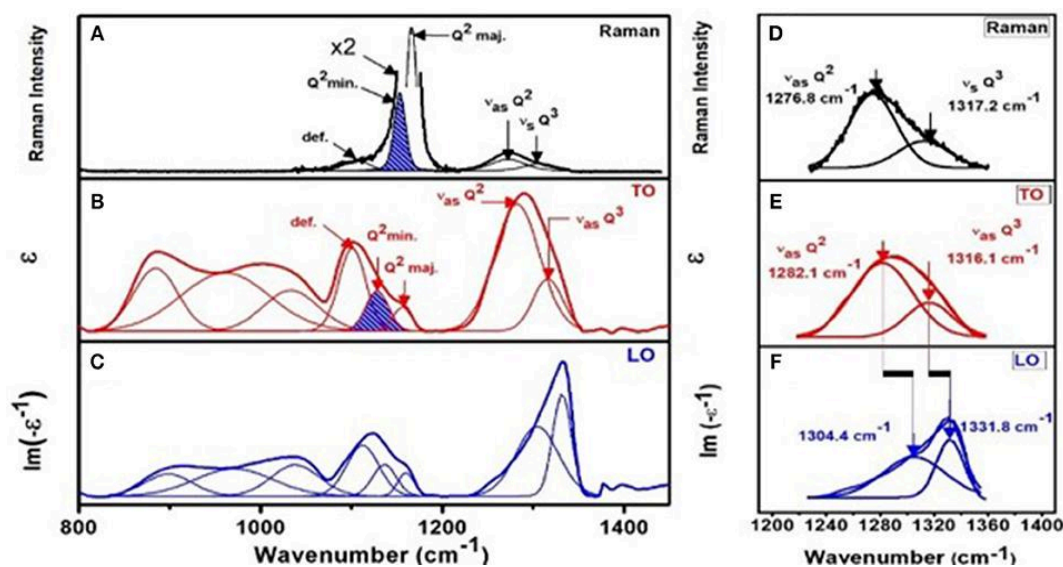


Figura 2.8 – Estrutura esquemática de vidro de fosfato com unidades Q^2 e presença de íons Na^+ associados a oxigênios não ligantes (NBOs). Adaptado de ResearchGate (2024).

Do ponto de vista termodinâmico, a presença de sódio reduz a entalpia de formação da rede, tornando o material menos estável energeticamente, embora mais fácil de processar devido à redução da temperatura de fusão. Essa modificação estrutural impacta também a capacidade calorífica da matriz, aumentando-a em função da maior liberdade vibracional introduzida pelos NBOs.

Além disso, a presença de Na^+ influencia o índice de refração, que tende a diminuir com o aumento da quantidade de modificador de rede, em virtude da menor densidade eletrônica da estrutura aberta. Essa redução pode comprometer o desempenho de dispositivos ópticos baseados em confinamento de luz, como guias de onda e amplificadores ópticos (MOUSTAFA et al., 2020).

Outro fator de impacto é a dispersão óptica, que aumenta com a desorganização da rede, tornando o material menos apropriado para aplicações que envolvem múltiplos comprimentos de onda, como nas telecomunicações. A dispersão excessiva pode comprometer a fidelidade do sinal transmitido, exigindo ajustes rigorosos na formulação da composição vítrea (BANERJEE et al., 2019).

No que se refere à luminescência, especialmente em sistemas dopados com íons de terras raras (como Nd^{3+} ou Er^{3+}), o sódio altera o campo local ao redor dos dopantes, favorecendo relaxações não radiativas. Esse efeito, conhecido como quenching óptico, é intensificado em redes com maior número de NBOs, já que essas estruturas facilitam interações vibracionais que dissipam energia não emitida como fótons (CHEN et al., 2021).

Apesar disso, o controle preciso da concentração de sódio pode favorecer processos de conversão de fótons, como upconversion e downconversion, ao promover maior polarizabilidade na matriz, útil em aplicações como concentradores solares luminescentes (TAO et al., 2021). A estrutura mais aberta facilita transições multi excitônicas, aumentando a eficiência de conversão espectral.

Entretanto, a presença excessiva de Na^+ compromete a estabilidade térmica e a resistência à degradação óptica, reduzindo a durabilidade do vidro em aplicações que exigem operação contínua sob altas temperaturas ou radiações intensas. Esse efeito limita o uso de vidros altamente codificados em sistemas ópticos de alta potência, como lasers e amplificadores contínuos. Para contornar essa limitação, costuma-se empregar óxidos estabilizantes, como Al_2O_3 ou ZnO , para restaurar parte da conectividade da rede e recuperar sua rigidez térmica e química.

2.3 VIDROS COM ALUMÍNIO

2.3.1 Propriedades Ópticas e Aplicações

A modificação da matriz vítrea de fosfato com a adição de óxidos de alumínio (Al_2O_3) tem se mostrado uma estratégia eficaz para aprimorar propriedades estruturais e ópticas desses materiais. O alumínio exerce efeito dual: atua como intermediário de rede — podendo tanto estabilizar quanto romper ligações — e melhora significativamente a estabilidade térmica, a durabilidade química e a eficiência óptica da matriz. Esses efeitos tornam os vidros de fosfato com alumínio adequados para aplicações avançadas, como lasers de estado sólido, concentradores solares luminescentes e sistemas de amplificação óptica (TANG, 2020; CHEN et al., 2021).

A introdução de Al^{3+} na rede vítrea leva à formação de unidades estruturais adicionais, como AlO_4^- , que se ligam a grupos fosfato, reforçando a conectividade da rede. Isso reduz a quantidade de oxigênios não ligantes (NBOs) e aumenta a compactação da estrutura. Como resultado, há um aumento da entalpia de ligação média da matriz, o que se traduz em maior resistência térmica e estabilidade frente à degradação induzida por radiação ou umidade (WANG, 2021).

Além disso, a presença de Al_2O_3 contribui para o aumento da homogeneidade estrutural do vidro, minimizando a presença de defeitos ópticos, como vacâncias ou centros de absorção induzidos por desordem local. Isso resulta em excelente transparência óptica em uma ampla faixa espectral, que se estende do ultravioleta ao infravermelho próximo. Tais características são essenciais em dispositivos de alta precisão que requerem baixa perda por absorção (ZHOU et al., 2021).

A Figura 2.9 esquematiza a incorporação do alumínio na rede vítrea fosfatada, destacando a formação de unidades AlO_4^- e sua conexão com tetraedros PO_4 . A estabilização das ligações em ponte (BOs) e a diminuição dos NBOs explicam o aumento da rigidez estrutural e a melhoria da resposta óptica do sistema.

Do ponto de vista óptico, a adição de alumínio influencia o índice de refração do vidro, proporcionando maior controle sobre esse parâmetro por meio do ajuste da composição. O Al^{3+} , com alta polarizabilidade, contribui para o aumento controlado do índice

de refração, permitindo o desenvolvimento de dispositivos como guias de onda, sensores ópticos e fibras dopadas. Essa flexibilidade composicional é fundamental para garantir o confinamento eficaz da luz e minimizar perdas por reflexão ou dispersão (LI, 2022).

Outro benefício relevante é a maior eficiência luminescente em sistemas dopados com íons terras raras (Nd^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}). A presença de alumínio aumenta a solubilidade desses dopantes, evitando a formação de clusters iônicos e garantindo uma distribuição homogênea na matriz. Como consequência, a intensidade da emissão óptica é amplificada e as perdas não radiativas são minimizadas (CHEN, 2021).

A estabilidade térmica também é beneficiada. Vidros com Al_2O_3 exibem menor suscetibilidade ao quenching térmico, fenômeno no qual a energia de excitação é dissipada como calor ao invés de ser emitida como fóton. Ao reduzir a densidade vibracional da rede, o alumínio aumenta a separação entre os níveis de energia dos íons dopantes e os fônons da matriz, diminuindo a probabilidade de transições não radiativas (ZHOU et al., 2021).

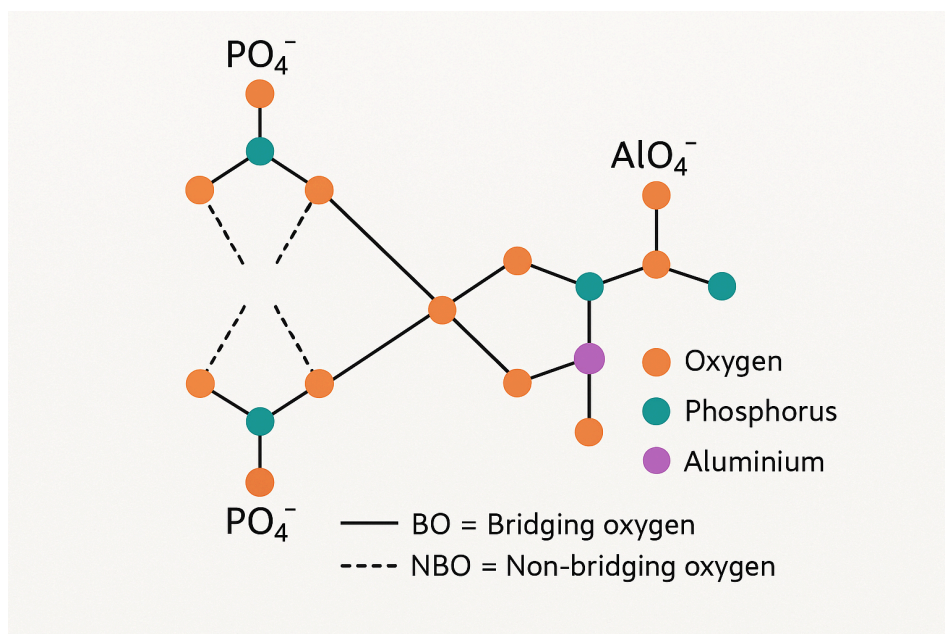


Figura 2.9 – Representação da rede vítrea de fosfato modificada com unidades AlO_4^- integradas à estrutura fosfatada. Adaptado de WANG (2021).

Adicionalmente, a presença de Al_2O_3 contribui para a resistência à radiação e à corrosão química. A rede reforçada é menos suscetível a danos estruturais causados por radiação ionizante ou por exposição a agentes agressivos, como umidade, ácidos e bases. Essa característica torna os vidros de fosfato com alumínio altamente adequados para aplicações

em ambientes extremos, como satélites, reatores nucleares e sistemas industriais expostos a condições adversas (MAJCHROWSKI et al., 2021).

A durabilidade desses materiais também é favorecida pela menor mobilidade iônica na presença de Al^{3+} , o que reduz a taxa de degradação por difusão de espécies químicas. A combinação de alta resistência térmica, óptica e química posiciona esses vidros como candidatos ideais para uso em dispositivos que demandam longa vida útil e desempenho estável.

2.4 VIDROS COM ZINCO

2.4.1 Propriedades Ópticas de Vidros de Fosfato Dopados com Zinco

A introdução de óxido de zinco (ZnO) em matrizes vítreas de fosfato é uma abordagem eficaz para aprimorar propriedades ópticas e estruturais, visando aplicações tecnológicas de alto desempenho, como concentradores solares luminescentes, lasers de estado sólido, sensores ópticos e dispositivos de telecomunicação. O Zn^{2+} atua como modificador de rede, influenciando a organização local das unidades PO_4^{3-} , a polarizabilidade da matriz e a resistência química do material (ELBASHAR et al., 2017).

Uma das características mais marcantes desses sistemas é sua elevada transparência óptica, que abrange a região do ultravioleta até o infravermelho próximo. A adição de ZnO aumenta a densidade eletrônica da rede, promovendo maior polarizabilidade e, conseqüentemente, um índice de refração mais elevado. Dependendo da concentração, esse índice pode variar entre 1,84 e 2,02, o que os torna materiais promissores para lentes de precisão, guias de onda e componentes ópticos integrados (MDPI, 2022).

Além de modificar o índice de refração, o ZnO também afeta a banda de absorção óptica, tornando possível o ajuste fino das propriedades de transmissão de acordo com a aplicação. Em sistemas fotônicos e sensores ópticos, essa adaptabilidade é essencial para maximizar o desempenho e a seletividade espectral (SUSTAINABILITY, 2022).

A Figura 2.10 ilustra a forma como o Zn^{2+} interage com a estrutura da rede vítrea fosfatada, estabelecendo ligações Zn–O que contribuem para reforçar a matriz, diminuir o

número de oxigênios não ligantes (NBOs) e aumentar a estabilidade térmica e óptica do sistema.

Do ponto de vista vibracional, as ligações Zn–O apresentam menor energia vibracional em comparação com ligações P–O ou Na–O. Essa característica resulta em uma redução da taxa de relaxamento não radiativo dos íons dopantes, aumentando a eficiência luminescente — efeito particularmente importante em dispositivos que operam sob altas temperaturas, como lasers e concentradores solares (MAJCHROWSKI et al., 2021).

A presença de ZnO também promove ganhos significativos na resistência térmica e química dos vidros. A rede vítrea torna-se mais resistente ao ataque por umidade, ácidos e radiação ionizante, o que possibilita sua utilização em ambientes extremos, como reatores nucleares, sensores espaciais e sistemas ópticos expostos a condições severas (CHEN et al., 2021).

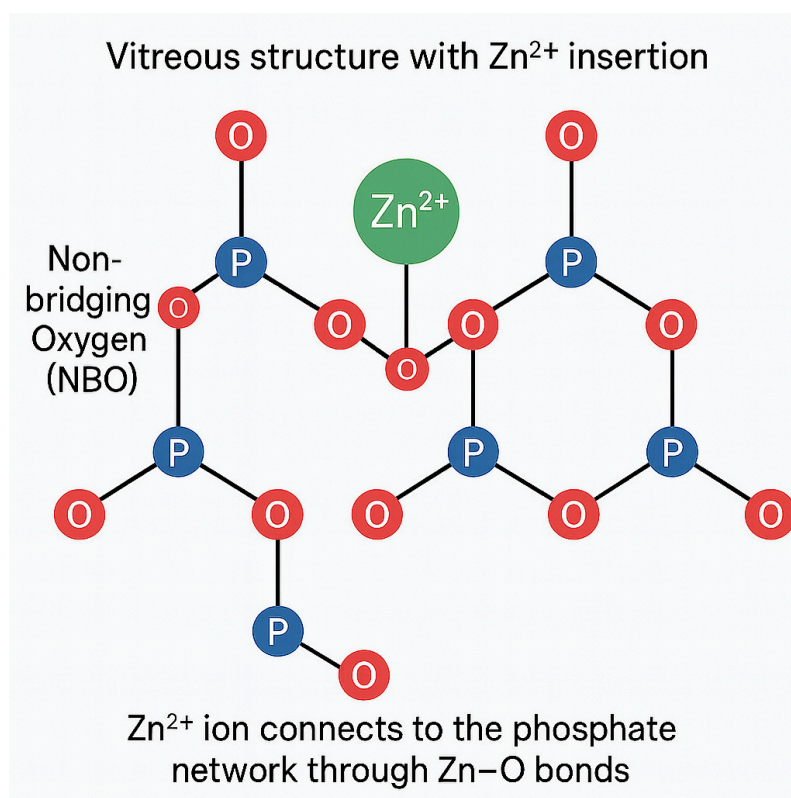


Figura 2.10 – Representação esquemática da estrutura vítrea com inserção de Zn^{2+} e suas ligações com a rede fosfatada. A figura destaca o efeito do Zn^{2+} na compactação estrutural e na redução de NBOs. Fonte: adaptado de FAROUK et al. (2019).

Além disso, o ZnO contribui para a estabilização estrutural da matriz, reduzindo a suscetibilidade a deformações térmicas e a degradação da rede sob exposição prolongada às radiações UV e gama (ELBASHAR et al., 2020). A combinação entre estabilidade estrutural, resistência à radiação e boa resposta óptica faz com que esses vidros sejam altamente promissores para dispositivos ópticos duráveis e de alto desempenho.

3 MATERIAIS

3.1 TERRAS RARAS

A descoberta dos elementos conhecidos como terras raras ocorreu no final do século XVIII, quando pesquisadores começaram a identificar substâncias em minerais que não correspondiam aos padrões químicos já estabelecidos. O primeiro elemento deste grupo a ser isolado foi o ítrio (Y), descoberto em 1787 pelo químico sueco Carl Axel Arrhenius, a partir de um mineral escuro encontrado na pedreira de Ytterby, na Suécia. Esse mineral, posteriormente denominado gadolinita, revelou-se rico em elementos até então desconhecidos (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012).

Nos anos seguintes, cientistas como Johan Gadolin e Martin Heinrich Klaproth contribuíram para o isolamento e caracterização de novos elementos, como o cério (Ce), lantânio (La), neodímio (Nd) e érbio (Er), todos pertencentes à série dos lantanídeos. A separação desses elementos, contudo, foi dificultada por suas propriedades químicas semelhantes, como raios iônicos e configurações eletrônicas quase idênticas, o que exigiu o desenvolvimento de técnicas analíticas mais sofisticadas ao longo do século XIX e início do século XX (JORGENSEN, 1971).

O termo “terras raras” foi originalmente atribuído à dificuldade de purificação desses elementos, embora hoje se saiba que muitos deles são mais abundantes na crosta terrestre do que metais como o chumbo. O verdadeiro desafio reside na separação dos íons individuais, devido à semelhança em suas propriedades químicas.

Esses elementos são caracterizados eletronicamente pelo preenchimento progressivo da subcamada 4f, a partir do lantânio (La, $Z = 57$) até o lutécio (Lu, $Z = 71$). Os elétrons 4f estão parcialmente blindados pelas camadas 5s e 5p, o que proporciona certa estabilidade frente ao ambiente químico externo. Essa configuração é fundamental para as propriedades ópticas e magnéticas dos íons trivalentes (TR^{3+}), cujas transições eletrônicas internas são bem descritas pelo acoplamento de Russell–Saunders ou acoplamento LS (CARNALL, 1989).

Esse modelo considera os momentos angulares de spin total (S), orbital total (L) e total (J), conforme as regras de Hund:

- O estado fundamental é aquele com o maior valor de S;
- Para S iguais, prevalece o maior valor de L;
- Se a subcamada 4f estiver mais da metade preenchida, o estado de menor energia terá o maior J; se estiver menos da metade, o de menor J.

A Tabela 3.1 apresenta os dados de configuração eletrônica, bem como os parâmetros espectroscópicos fundamentais dos íons TR³⁺ no estado fundamental:

3.1.1 PROPRIEDADES DOS TERRAS RARAS

As propriedades luminescentes dos íons TR³⁺ (terras raras trivalentes) podem ser agrupadas conforme o perfil espectroscópico das suas transições ópticas. Em geral, esses íons são classificados em três grupos com base na diferença de energia entre seus níveis fundamentais e excitados, bem como na eficiência de suas emissões.

O grupo 1 é formado pelos íons Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺ e Dy³⁺. Estes apresentam uma considerável separação energética entre seus estados fundamentais e os níveis emissores. Como resultado, os complexos formados por esses íons frequentemente exibem luminescência intensa, sobretudo quando seus estados excitados estão próximos ou abaixo dos estados T dos ligantes. As principais transições ópticas incluem:

- Sm³⁺: $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ (643 nm)
- Eu³⁺: $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (614 nm)
- Tb³⁺: $^5G_4 \rightarrow ^7F_4$ (545 nm)
- Dy³⁺: $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{13/2}$ (573 nm)

Tabela 3.1 – Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes, com valores de S, L, J, g e estados fundamentais (Adaptado de CARNALL, 1989; MAX, 2022).

Número atômico	Elemento	Configuração	s	L=xlx	J	g	Estado fundamental
21	Sc - Escândio	[Ar]3d ¹ 4s ²	0	0	0	-	¹ S ₀
39	Y - Ítrio	[Kr]4d ¹ 5s ²	0	0	0	-	¹ S ₀
57	La - Lantânio	[Xe]4f ¹ 6s ²	0	0	0	-	¹ S ₀
58	Ce - Cério	[Xe]4f ² 6s ²	1/2	3	5/2	6/7	³ G ₄
59	Pr - Praseodímio	[Xe]4f ³ 6s ²	1	5	4	4/5	⁴ I _{9/2}
60	Nd - Neodímio	[Xe]4f ⁴ 6s ²	3/2	6	9/2	8/11	⁵ I ₄
61	Pm - Promécio	[Xe]4f ⁵ 6s ²	2	6	4	3/5	⁸ H _{5/2}
62	Sm - Samário	[Xe]4f ⁶ 6s ²	5/2	5	5/2	2/7	⁷ F ₀
63	Eu - Európio	[Xe]4f ⁷ 6s ²	3	3	0	-	⁸ S _{7/2}
64	Gd - Gadolínio	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	7/2	0	7/2	2	⁹ D ₂
65	Tb - Térbio	[Xe]4f ⁹ 6s ²	3	3	6	3/2	⁵ H _{15/2}
66	Dy - Disprósio	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	5/2	5	5/2	4/3	⁵ I ₅
67	Ho - Hólmio	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	2	6	8	5/4	⁴ I _{15/2}
68	Er - Érbio	[Xe]4f ¹² 6s ²	3/2	6	5/2	6/5	³ H ₆
69	Tm - Túlio	[Xe]4f ¹³ 6s ²	1	5	6	7/6	² F _{7/2}
70	Yb - Itérbio	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	1/2	3	7/2	8/7	² S ₀
71	Lu - Lutécio	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0	0	0	-	² D _{3/2}

O grupo 2 inclui íons como Er^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} e Yb^{3+} , cujos complexos geralmente apresentam baixa intensidade de luminescência 4f–4f. Isso se deve à pequena separação entre os níveis excitados e fundamentais, favorecendo transições não radiativas por acoplamento com modos vibracionais do ligante. O íon Er^{3+} , por exemplo, exibe emissões características tanto na região visível (550 nm, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) quanto no infravermelho (1,55 μm , $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), sendo amplamente utilizado em fibras ópticas.

O grupo 3, por sua vez, é composto por íons como Y^{3+} , La^{3+} , Gd^{3+} e Lu^{3+} , os quais não apresentam luminescência significativa por não possuírem elétrons 4f desemparelhados, resultando em ausência de transições ópticas internas características.

As transições características de cada grupo e suas respectivas faixas espectrais podem ser visualizadas de forma esquemática na Figura 3.1, que apresenta o diagrama de níveis de energia dos íons TR^{3+} no estado trivalente.

3.1.2 Importância Tecnológica e Aplicações

Os íons TR^{3+} têm papel central em diversas áreas da ciência e tecnologia devido às suas propriedades ópticas, magnéticas e eletrônicas específicas:

- Propriedades luminescentes: Transições eletrônicas internas da configuração 4fⁿ promovem emissões eficientes e seletivas, fundamentais para lasers, LEDs e fósforos.
- Amplificadores ópticos: Íons como Er^{3+} , operando na faixa de 1,55 μm , são cruciais em amplificadores ópticos para telecomunicações, onde ocorre menor atenuação de sinal.
- Propriedades magnéticas e catalíticas: Ímãs de neodímio ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) e catalisadores contendo lantânio ou cério são exemplos de uso industrial direto de terras raras.

Essas propriedades tornam os íons TR^{3+} indispensáveis em tecnologias ópticas, eletrônicas e de energia, sendo materiais-chave para o desenvolvimento de dispositivos de alta performance em diversas áreas estratégicas (GREENWOOD; EARNSHAW, 2012; CHEN et al., 2021).

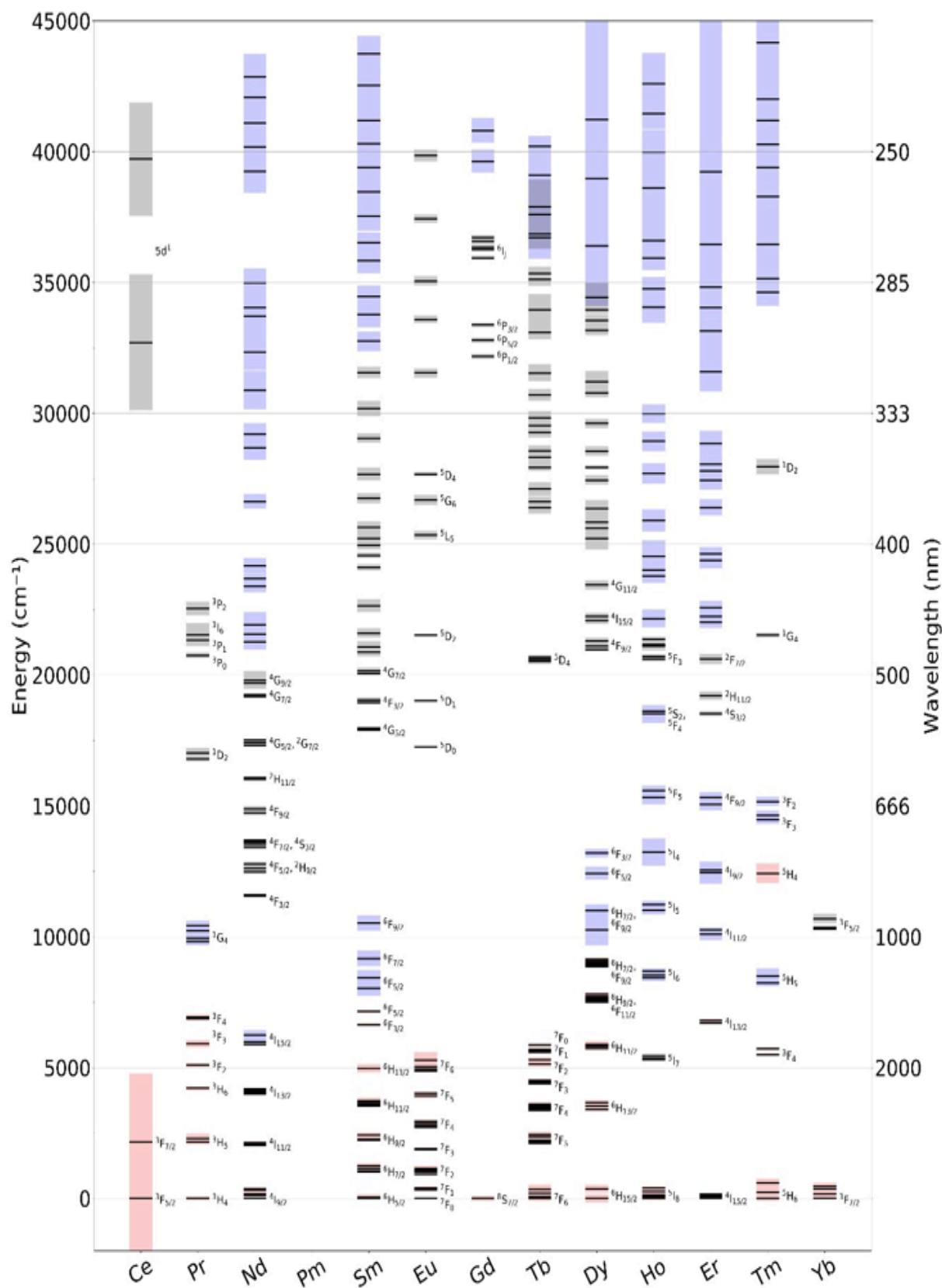


Figura 3.1 – Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes, com valores de S, L, J, g e estados fundamentais (Adaptado de CARNALL, 1989; MAX, 2022).

3.2 NEODÍMIO

3.2.1 Propriedades Ópticas do Neodímio

O íon neodímio trivalente (Nd^{3+}) é um dos elementos de terras raras mais utilizados em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos, devido à sua estrutura eletrônica única, capacidade de emissão no infravermelho próximo e estabilidade em diversas matrizes hospedeiras. Seu comportamento espectroscópico é altamente influenciado pelas interações coulombianas, spin-órbita e com o campo cristalino, possibilitando a emissão de radiação coerente e eficiente em diversas faixas espectrais.

3.2.1.1 Estrutura eletrônica e transições ópticas

O neodímio (Nd^{3+}) possui características espectroscópicas singulares, derivadas das transições eletrônicas no interior da subcamada 4f, cuja ocupação eletrônica ($[\text{Xe}]4f^3$) é parcialmente blindada pelas camadas externas $5s^2$ e $5p^6$. Essa blindagem eletrônica reduz a interação dos elétrons 4f com o campo cristalino da matriz hospedeira, resultando em linhas de emissão de alta resolução espectral, embora de baixa intensidade, por serem transições dipolarmente proibidas em primeira ordem, segundo as regras de seleção de paridade (CARNALL, 1989).

O desdobramento dos níveis de energia do Nd^{3+} ocorre a partir da configuração eletrônica fundamental e se dá inicialmente por interações coulombianas, que definem os termos espectroscópicos principais, como o 4F e o 4I . Em seguida, essas interações sofrem o efeito do acoplamento spin-órbita, responsável por dividir os termos em subníveis com diferentes valores do número quântico total J . A Figura 3.2 ilustra esse desdobramento, destacando os principais níveis envolvidos em processos ópticos.

As transições ópticas mais relevantes do Nd^{3+} envolvem o estado fundamental $^4I_{9/2}$ e os estados excitados $^4F_{3/2}$, $^4F_{5/2}$ e $^4F_{7/2}$. Destaca-se especialmente a transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ (~1064 nm), de grande interesse tecnológico devido à sua elevada seção de ganho e longa vida média do estado excitado. Outras transições importantes incluem:

- ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (~ 1064 nm),
- ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (~ 1320 nm)
- ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ (~ 946 nm).

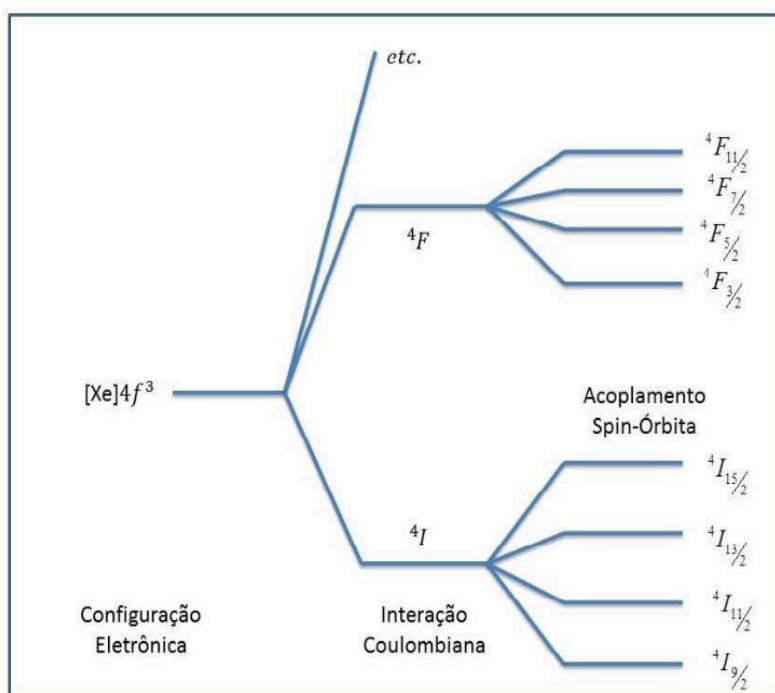


Figura 3.2 – Diagrama esquemático da configuração eletrônica do íon Nd^{3+} , com desdobramento dos níveis de energia em função da interação coulombiana e do acoplamento spin-órbita. Fonte: Adaptado de Majchrowski et al. (2021).

Essas emissões encontram aplicações amplas em lasers de estado sólido, utilizados em medicina, corte e soldagem de materiais, comunicações ópticas e instrumentação de alta potência (WU et al., 2019; MAJCHROWSKI et al., 2021).

As transições $4f-4f$, apesar de proibidas por paridade, tornam-se parcialmente permitidas em meios vítreos devido à mistura com orbitais de paridade oposta (como os orbitais $5d$), induzida pelo campo elétrico não centrossimétrico da matriz. Essa perturbação do estado permite um aumento da intensidade das emissões, o que viabiliza seu uso prático em dispositivos ópticos (LI et al., 2019).

3.2.1.2 Processos não radiativos do íon Nd³⁺

Além dos processos radiativos desejáveis, o Nd³⁺ também é suscetível a diversos mecanismos de relaxação não radiativa que reduzem sua eficiência quântica. Tais mecanismos são divididos em processos intrínsecos, como relaxação cruzada, migração da excitação, conversão Auger e relaxação multi fônon, e extrínsecos, como transferência de energia para íons de metais de transição, outras terras raras ou sobretons vibracionais de grupos OH⁻.

Esses processos ocorrem principalmente devido ao acoplamento entre os estados excitados do Nd³⁺ e os modos vibracionais da matriz, especialmente quando há elevada concentração de grupos hidroxila (OH⁻), o que intensifica os canais de relaxação e pode levar ao fenômeno de *concentration quenching* (ZHOU et al., 2018). A Figura 3.4.2 apresenta esquematicamente esses mecanismos de relaxação.

3.2.1.3 Interações coulombianas e spin-órbita

A separação dos níveis de energia do Nd³⁺ é originada pelo acoplamento spin-órbita ($\bar{L} + \bar{S} \rightarrow \bar{J}$), seguido da interação coulombiana entre os elétrons da subcamada 4f. Em presença do campo cristalino, os níveis JJJ se desdobram em subníveis de Stark, que definem as transições ópticas observadas (CARNALL, 1989; MAJCHROWSKI et al., 2021).

Essas interações são críticas na engenharia de dispositivos optoeletrônicos, pois determinam a seletividade espectral e a eficiência de emissão dos íons incorporados em vidros, cristais ou polímeros ópticos.

3.2.1.4 Aplicações em tecnologias emergentes

Além dos lasers, o Nd³⁺ tem se mostrado altamente promissor em tecnologias fotovoltaicas e fotônicas emergentes. Em concentradores solares luminescentes (LSCs), atua como centro emissor eficiente no infravermelho próximo, convertendo radiação UV/visível em comprimentos de onda mais compatíveis com a banda proibida de células solares de silício (KUMAR et al., 2020).

Sua incorporação em estruturas híbridas, como perovskitas e cristais fotônicos, permite:

- Aumento da faixa de absorção espectral,
- Melhoria da estabilidade térmica,
- Otimização de processos de *down-conversion* e *up-conversion* (WU et al., 2019; CHEN et al., 2021).

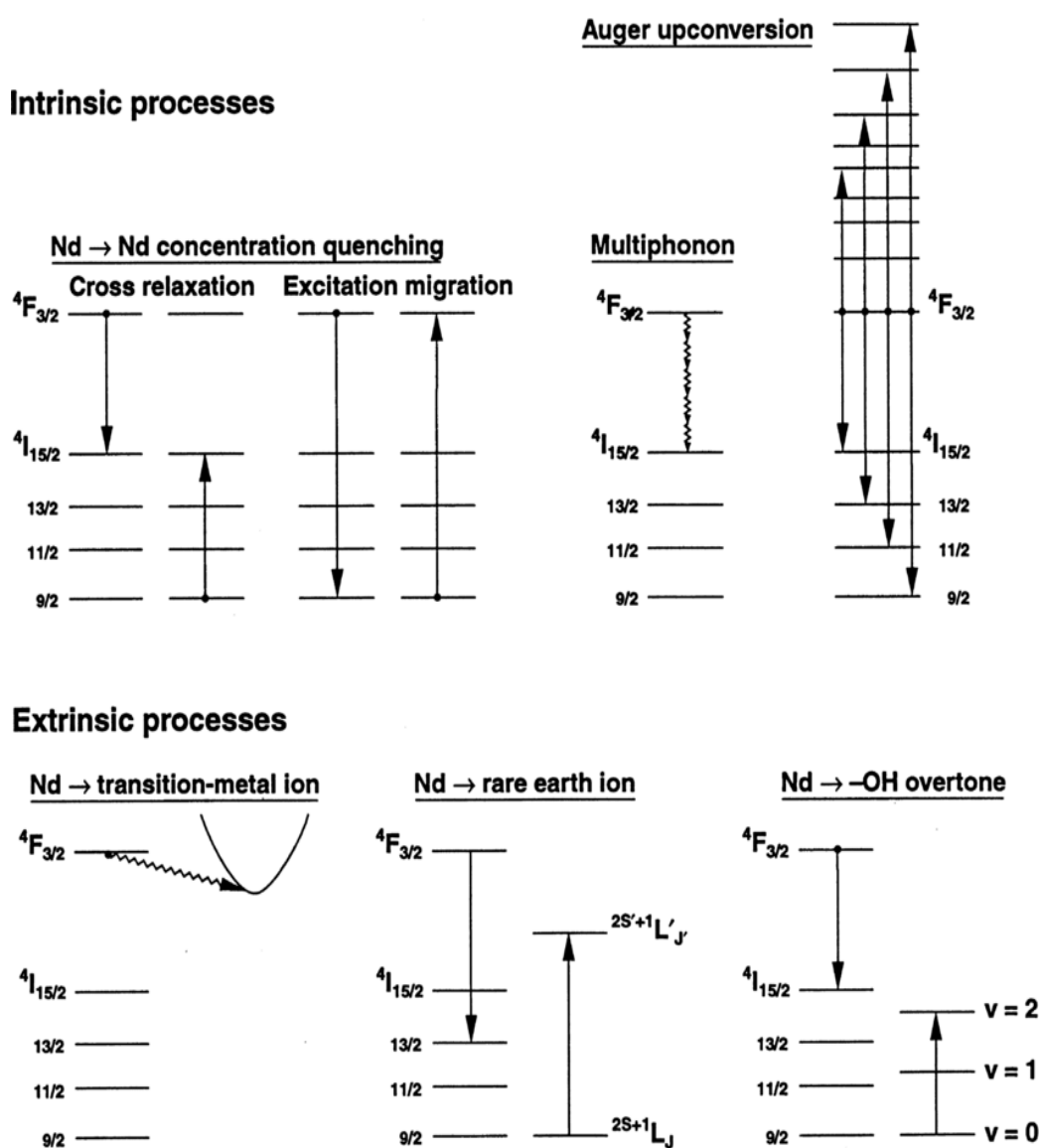


Figura 3.3 – Mecanismos de relaxação não radiativa do íon Nd³⁺ em matrizes vítreas: (i) processos intrínsecos, como relaxação cruzada, migração de excitação, conversão Auger e relaxação multi fônon; (ii) processos extrínsecos, incluindo transferência de energia para íons metálicos, outras terras raras e sobretons vibracionais (OH⁻). Fonte: Adaptado de Réé et al. (2000).

3.3 USO DO NEODÍMIO EM VIDROS DE FOSFATO

3.3.1 Propriedades dos vidros de fosfato dopados com neodímio

Os vidros de fosfato dopados com neodímio (Nd^{3+}) têm se destacado como materiais promissores para aplicações em fotônica avançada, incluindo lasers de alta potência e concentradores solares luminescentes (LSCs). Isso se deve à combinação de excelente estabilidade térmica, elevada transparência óptica e possibilidade de ajuste espectral por meio da composição química da matriz (ZHANG et al., 2021).

Um dos principais diferenciais dos vidros de fosfato em relação a outras matrizes vítreas é sua baixa energia vibracional, que reduz o acoplamento entre os modos vibracionais da rede e os estados excitados dos íons Nd^{3+} . Isso minimiza os processos de relaxação não radiativa, resultando em maior eficiência das transições radiativas. Como consequência, esses materiais tornam-se altamente eficientes na emissão de luz em faixas específicas do espectro, como a região do infravermelho próximo (~1064 nm), fundamental para amplificação óptica em dispositivos laser (MAJCHROWSKI et al., 2021).

A Figura 3.4 ilustra a taxa de decaimento não radiativo em função da diferença de energia entre os níveis eletrônicos 4f dos íons Nd^{3+} , comparando diferentes matrizes vítreas. Observa-se uma forte dependência exponencial, evidenciando que vidros com menor densidade vibracional apresentam menores taxas de perda não radiativa, reforçando a superioridade dos vidros de fosfato para aplicações ópticas de alta eficiência.

Complementarmente, a Tabela 3.2 apresenta uma comparação qualitativa entre diferentes matrizes vítreas utilizadas para dopagem com Nd^{3+} , destacando propriedades como energia vibracional média, suscetibilidade a quenching e eficiência de emissão. Os vidros de fosfato novamente se sobressaem por oferecerem um bom equilíbrio entre estabilidade estrutural e alta eficiência quântica.

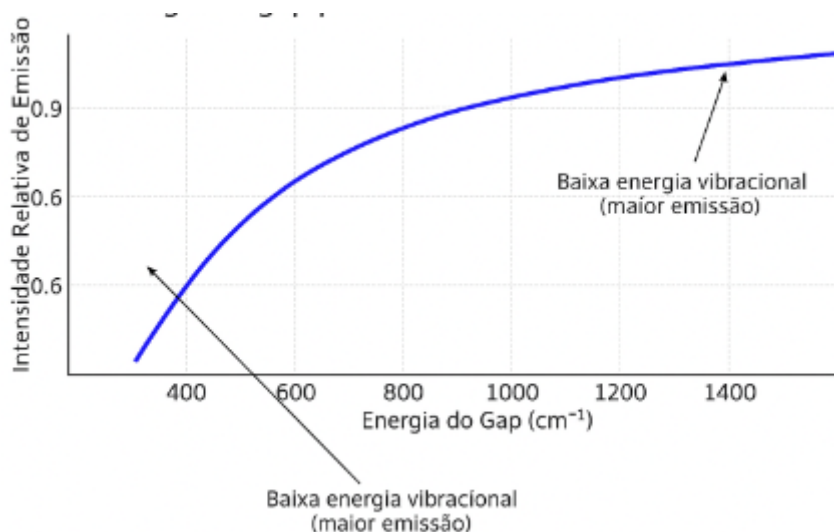


Figura 3.4 – Taxa de decaimento não radiativo (s^{-1}) em função do gap de energia entre níveis 4f do Nd^{3+} em diferentes matrizes vítreas. A matriz fosfatada apresenta a menor taxa, evidenciando sua eficiência em minimizar perdas energéticas. Fonte: Adaptado de Réé et al. (2000).

Tabela 3.2 – Comparação entre matrizes vítreas dopadas com Nd^{3+} Fonte: Adaptado de Majchrowski et al. (2021); Chen et al. (2021).

Matriz vítrea	Energia vibracional (cm^{-1})	Eficiência de emissão	Suscetibilidade ao quenching	Estabilidade térmica
Fosfato	~1100	Alta	Baixa	Média
Borato	~1300	Média	Alta	Alta
Silicato	~1200	Média	Média	Alta
Germânio-óxidos	~800	Muito Alta	Muito Baixa	Baixa

Além das aplicações em lasers, os vidros de fosfato dopados com Nd^{3+} são também investigados como materiais ativos em células solares luminescentes. Nessa aplicação, o Nd^{3+} atua como um conversor de fótons, aproveitando regiões do espectro solar que seriam pouco absorvidas por células de silício. A Figura 3.5 ilustra os processos de conversão fotônica promovidos pelo Nd^{3+} : conversão descendente (down-conversion), onde fótons de alta energia são convertidos em fótons no infravermelho, e conversão ascendente (up-conversion), onde

dois fótons de baixa energia são absorvidos sequencialmente e reemitidos com energia maior (WU et al., 2019).

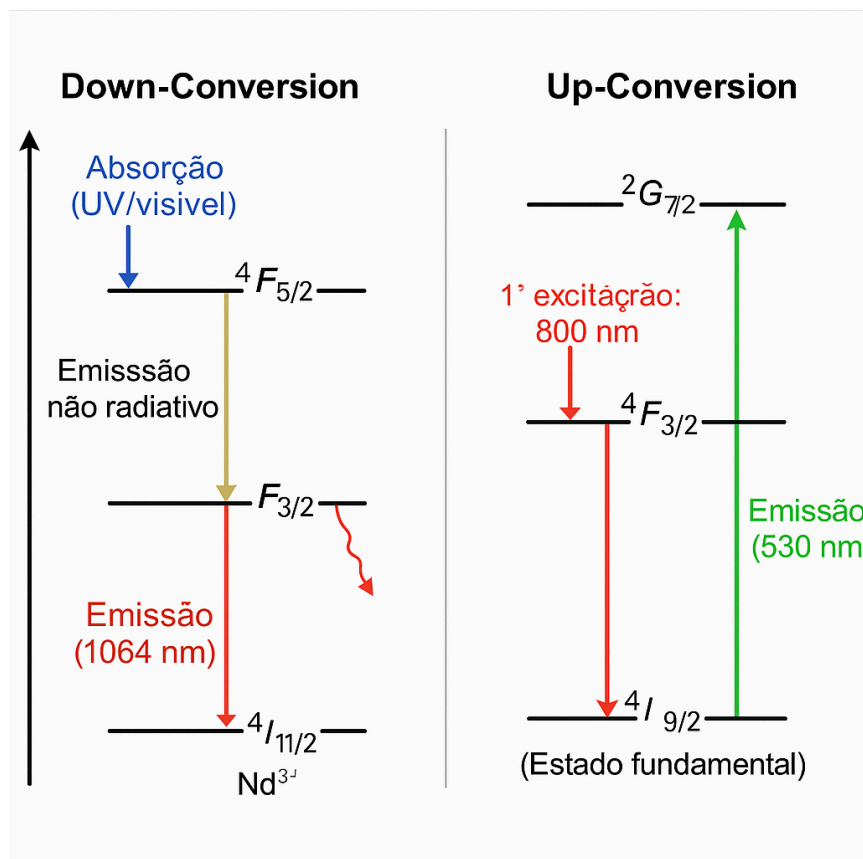


Figura 3.5 – Mecanismos de conversão fotônica mediados pelo Nd^{3+} : (a) Conversão descendente, com absorção de fótons UV e emissão no IV próximo; (b) Conversão ascendente, com absorção sequencial de dois fótons IV e emissão em comprimento de onda menor. Fonte: Adaptado de Wu et al. (2019).

Contudo, para a obtenção de desempenho ideal, é necessário um rigoroso controle sobre a dopagem iônica, pureza da matriz, ausência de grupos OH^- (que aumentam perdas não radiativas) e adequação dos parâmetros de tratamento térmico. O desafio permanece na escalabilidade econômica e no desenvolvimento de rotas sintéticas que aliem alta eficiência com baixo custo de produção (ZHANG et al., 2020; CHEN et al., 2021).

Assim, os vidros de fosfato dopados com Nd^{3+} representam uma plataforma versátil e promissora para tecnologias de energia limpa e fotônica avançada, fornecendo soluções eficientes tanto para geração quanto para manipulação de luz em múltiplas faixas do espectro eletromagnético.

3.4 NANOPARTÍCULA DE PRATA

3.4.1 Introdução

Nas últimas décadas, a busca por materiais funcionais com propriedades ópticas sintonizáveis impulsionou o interesse por sistemas vítreos dopados com nanopartículas metálicas. Nesse contexto, as nanopartículas de prata (AgNPs) emergem como elementos estratégicos para a modulação de respostas ópticas em matrizes dielétricas, especialmente quando combinadas a íons de terras raras. Este capítulo discute, de forma crítica e fundamentada, o papel das AgNPs no aprimoramento de propriedades luminescentes, explorando desde seus fundamentos históricos até os mecanismos físicos e químicos que regem sua atuação em vidros codopados. A análise integra as contribuições dessas nanopartículas na estruturação eletrônica local, nos fenômenos de ressonância de plasmon superficial (RPS), nos processos de nucleação térmica e na potencialização de efeitos fotônicos, conectando ciência básica e aplicações tecnológicas.

3.4.2 História

A presença da prata na trajetória da humanidade evidencia sua importância tanto simbólica quanto funcional. Desde as civilizações antigas, esse metal nobre foi valorizado por suas propriedades físico-químicas, mas também por seu caráter estético e simbólico. No Egito Antigo, por exemplo, a prata era representada por um semicírculo, sugerindo uma metáfora de imperfeição em oposição ao ouro, que simbolizava a perfeição e a eternidade (VENÂNCIO, 2019). O termo *Argentum*, adotado pelos romanos e que originou o símbolo químico Ag, reforça a importância desse metal no imaginário e no desenvolvimento tecnológico de diversas culturas (OLIVEIRA et al., 2021).

Com o avanço da ciência moderna, a prata deixou de ser apenas um metal precioso para se tornar elemento-chave em diversas aplicações. Compostos como o nitrato de prata (AgNO_3) foram amplamente empregados na fotografia, mas seu espectro de aplicações expandiu-se para áreas como medicina, nanotecnologia e fotônica (SILVA; PEREIRA, 2020).

A descoberta de que suas propriedades poderiam ser drasticamente alteradas em escala nanométrica inaugurou uma nova fase de pesquisas envolvendo nanopartículas metálicas.

3.4.3 Nanopartículas Metálicas em Vidros

É inegável que o advento das nanopartículas metálicas revolucionou o campo dos materiais ópticos. A capacidade dessas partículas em alterar seletivamente propriedades de materiais amorfos, como os vidros, abriu espaço para a engenharia de novos dispositivos optoeletrônicos. Em particular, vidros dopados com AgNPs e íons como Er^{3+} , Nd^{3+} ou Yb^{3+} passaram a ser estudados como alternativas eficientes para emissores de radiação no infravermelho ou sistemas amplificadores.

A influência das nanopartículas sobre a matriz vítrea manifesta-se de maneira multifacetada. Estudos demonstram que a incorporação de AgNPs em vidros borossilicatos codopados com Er^{3+} induz uma mudança visível na coloração — de transparente para amarelada — após tratamento térmico, evidenciando a nucleação e o crescimento das partículas (FARIA et al., 2022). Essa alteração não se limita à estética: ela sinaliza modificações profundas na resposta óptica do material.

O interesse científico por tais sistemas remonta ao trabalho pioneiro de Faraday (1857), que investigou as propriedades ópticas de colóides metálicos. A partir daí, o conhecimento evoluiu para a síntese controlada de nanopartículas por meio de técnicas físico-químicas avançadas, como a redução química e os tratamentos térmicos seletivos (ZHANG et al., 2018). Essa evolução mostra que a manipulação de propriedades ópticas em vidros deixou de ser empírica, passando a ser racionalmente projetada com base em princípios físico-químicos bem estabelecidos.

3.4.4 Ressonância do Plasmon de Superfície (RPS)

O principal mecanismo responsável pelo impacto óptico das AgNPs em vidros é a Ressonância de Plasmon de Superfície (RPS). Trata-se de um fenômeno quântico-coletivo em que elétrons livres oscilam em sincronia com o campo elétrico de uma radiação incidente.

Quando a frequência da luz incidente coincide com a frequência natural dessa oscilação, observa-se um pico intenso de absorção — o que caracteriza a RPS (MAIER, 2007).

Essa ressonância não é um fenômeno trivial. Sua ocorrência depende de parâmetros como o tipo de metal (Ag, Au, Cu), o tamanho e a forma das nanopartículas, bem como a natureza dielétrica da matriz onde estão inseridas (GHOSH; PAL, 2007). A sensibilidade da RPS a esses fatores permite o ajuste fino da resposta óptica do material, conferindo versatilidade para aplicações em sensores, filtros ópticos e amplificadores.

É nesse contexto que se compreende a relevância das AgNPs na codopagem de vidros: além de contribuir com propriedades estruturais e térmicas, elas viabilizam uma engenharia óptica baseada em interações ressonantes controladas.

3.4.5 Nucleação de Nanopartículas de Prata

Do ponto de vista termodinâmico, a formação de nanopartículas metálicas em vidros segue a teoria de nucleação proposta por La Mer e Dinegar (1950). Essa teoria afirma que, ao se atingir uma concentração crítica de átomos metálicos, inicia-se a nucleação espontânea de núcleos estáveis, os quais crescem subsequentemente por difusão e agregação. Esse processo é seguido por *Ostwald ripening*, no qual partículas menores se dissolvem para alimentar o crescimento das maiores (COSTA et al., 2020).

Em sistemas vítreos, o controle morfológico das AgNPs é alcançado por meio da manipulação das variáveis térmicas e da mobilidade iônica dos precursores, como AgNO_3 . A aplicação de um tratamento térmico cuidadosamente calibrado permite o crescimento seletivo das nanopartículas, promovendo homogeneidade e reprodutibilidade no material final (SANTOS et al., 2021).

Portanto, a nucleação em vidros não é um processo aleatório: trata-se de uma estratégia científica rigorosamente fundamentada, cujos resultados têm impacto direto na eficiência óptica do material.

3.4.6 Co-Dopagem com Íons de Terras Raras

A associação entre AgNPs e íons de terras raras representa um avanço estratégico na modulação das propriedades luminescentes de vidros funcionais. Essa codopagem viabiliza mecanismos complementares de emissão, promovidos por dois fenômenos principais: a amplificação do campo local e a transferência de energia entre as nanopartículas e os íons ativadores (RATIVA et al., 2018).

É notável que o desempenho desses mecanismos dependa criticamente da distância entre os íons e as nanopartículas. Conforme vemos abaixo, as três regiões distintas podem ser definidas:

- Região I (< 5 nm): a proximidade extrema causa *quenching* da emissão devido a interações não radiativas predominantes;
- Região II (5–20 nm): observa-se um máximo de intensificação luminescente, com eficiente acoplamento energético;
- Região III (> 20 nm): a interação é enfraquecida e a emissão decai devido à dissipação energética e à dispersão do campo de plasmon (ANDRADE et al., 2020).

Além disso, o aglomeramento de AgNPs pode induzir o deslocamento espectral das bandas de absorção, impactando diretamente a seletividade e a eficiência das transições ópticas dos íons dopantes (LIRA et al., 2019). Esses fatores tornam a codopagem um campo promissor para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos de alta performance.

4 MÉTODOS

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS E FUNDAMENTOS ESPECTROSCÓPICOS

O estudo das propriedades ópticas de materiais, em especial daqueles dopados com íons de terras raras ou nanopartículas metálicas, exige uma caracterização espectroscópica minuciosa, capaz de revelar interações fundamentais entre luz e matéria. Neste capítulo, são apresentados os conceitos físicos essenciais à compreensão das técnicas empregadas, bem como as montagens experimentais utilizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM-UFJF).

De modo geral, a espectroscopia baseia-se na análise da interação entre radiação eletromagnética e matéria, envolvendo processos de absorção, transmissão, emissão ou reflexão, os quais são função do comprimento de onda (λ) ou da frequência (ν) da radiação incidente. As informações espectrais obtidas permitem inferir propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais dos materiais investigados.

As principais técnicas aplicadas neste trabalho incluem:

- Espectroscopia de absorção óptica, que avalia a quantidade de energia absorvida por transições eletrônicas permitidas;
- Fotoluminescência (PL), que analisa a emissão espontânea de fótons após excitação;
- Espectroscopia Raman, baseada na dispersão inelástica de fótons, sensível às vibrações moleculares;

A seguir, detalha-se cada uma dessas abordagens, com foco em fundamentos, equações físicas relevantes e a descrição das montagens utilizadas.

4.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência (PL) é um processo no qual um material, ao absorver energia luminosa, reemite parte dessa energia na forma de radiação eletromagnética, normalmente em comprimento de onda maior. Trata-se de um fenômeno não térmico — ou seja, não induzido por aquecimento — e amplamente explorado na caracterização de materiais semicondutores, nanocristalinos e vítreos dopados.

A PL está diretamente relacionada aos estados eletrônicos do material e aos mecanismos de recombinação radiativa e não radiativa, permitindo investigar níveis de energia, impurezas, defeitos estruturais e eficiência quântica de emissão. A intensidade I_{PL} do sinal de fotoluminescência pode ser genericamente expressa como:

$$I_{PL} \propto \eta_{int} \cdot A \cdot P_{exc} \quad (5)$$

onde:

- η_{int} é a eficiência interna quântica,
- A é a absorbância no comprimento de onda de excitação,
- P_{exc} é a potência do laser excitador.

O processo de PL pode ser dividido em três etapas principais: absorção da radiação, relaxação do estado excitado e emissão de luz, como detalhado nas subseções 4.2.3.

4.2.1 Aspectos Históricos e Fundamentação Física

O fenômeno da luminescência é conhecido desde o século XVII, com os primeiros relatos de emissão de luz por materiais não aquecidos realizados por Robert Boyle. O marco teórico da fluorescência, contudo, foi estabelecido em 1852 por George G. Stokes, ao observar que a luz emitida por cristais de fluorita apresentava comprimento de onda maior

que a luz excitante — fenômeno hoje conhecido como deslocamento de Stokes (STOKES, 1852):

$$\Delta\lambda = \lambda_{excitado} - \lambda_{emitido} \quad (6)$$

Esse deslocamento está associado à perda parcial de energia durante o processo de relaxação eletrônica e vibracional.

Com o avanço da ciência no século XX, a luminescência passou a ser compreendida como resultado de transições eletrônicas entre estados discretos de energia, especialmente em semicondutores e sistemas dopados. A técnica de fotoluminescência se consolidou como ferramenta central na caracterização desses materiais, contribuindo para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, sensores, biomarcadores e lasers de estado sólido (GOKHSTEIN et al., 2010; CHEN et al., 2018).

4.2.2 Montagem Experimental da Técnica de Fotoluminescência

A montagem experimental utilizada no LEM-UFJF para medidas de fotoluminescência (PL) e fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT) é composta por um sistema de excitação a laser, elementos ópticos de focalização e direcionamento, monocromador e detectores específicos para diferentes faixas espectrais.

Fontes de excitação disponíveis:

- He-Cd (325 nm, 30 mW) – UV;
- SC-532 (532 nm, 1,3 W) – visível;
- SC-808 (808 nm, corrente ajustável 0–2000mA) – IV próximo;
- SC-980 (980 nm, 1,3 W) – IV próximo.

Todos os lasers são fixos na mesa óptica, necessitando apenas da movimentação do espelho E1 para a posição do laser que será utilizado. Na montagem da figura 4.1 existem 5 lentes. A lente LA possui foco de 50 mm, a LB possui foco de 60 mm. As lentes L1, L2 e L3,

possuem focos de respectivamente 60 mm, 30 mm e 100 mm. A L1 possui um translador x para ajustar o foco sobre a amostra, e a L2 e L3 possuem um translador x e y para aproximar o foco na entrada do monocromador. As lentes utilizadas nesta montagem tem como objetivo melhorar a focalização da luz laser na amostra e a sua luminescência na chegada do monocromador.

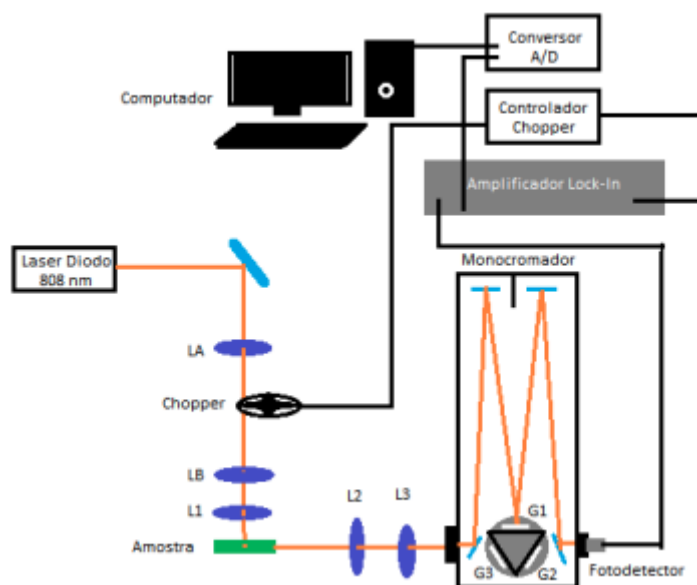


Figura 4.1 – Representação esquemática da montagem experimental da técnica de fotoluminescência (PL). Fonte: Elaborada pela autora com base no arranjo óptico do LEM-UFJF.

Monocromador DK-480 (Czerny–Turner, Spectral Products):

- Faixa espectral: 185–3000 nm;
- Fendas ajustáveis: 10 μm a 3000 μm ;
- Três redes de difração:
 - G1: 600 linhas/mm, blaze 500 nm;
 - G2: 600 linhas/mm, blaze 1600 nm;
 - G3: 2400 linhas/mm, blaze 240 nm.

Detectores disponíveis:

- Fotomultiplicadora (PMT): 185–1100 nm, tensão até 1000 V;
- InGaAs IGA-030-H: 1000–1700 nm (uso preferencial em PL);
- InGaAs IGA-010-H: 800–1700 nm, tempo de resposta menor (uso em PLRT).

A razão de resposta entre os detectores InGaAs pode ser expressa como:

$$\frac{IGA-001H}{IGA-030H} \approx 10^{-14} \quad (7)$$

Essa diferença se deve à menor área ativa do IGA-001, que confere maior velocidade de resposta, sendo ideal para medições resolvidas no tempo.

4.2.3 Mecanismos e Detalhes do Processo de Fotoluminescência

A fotoluminescência pode ser descrita como um processo de emissão espontânea de radiação eletromagnética induzido pela absorção de fótons. O fenômeno envolve a transição de elétrons de um estado fundamental para um estado excitado, seguida de relaxações e recombinação radiativa, resultando na emissão de luz. O estudo detalhado dessas etapas fornece informações valiosas sobre a estrutura eletrônica, os defeitos, a eficiência de emissão e os mecanismos de recombinação presentes em materiais dopados ou semicondutores.

A seguir, descrevem-se as três etapas principais deste processo: absorção, relaxamento e emissão.

4.2.3.1 Absorção de Luz

A primeira etapa da fotoluminescência consiste na absorção de um fóton incidente com energia suficiente para excitar um elétron do estado fundamental para um nível de energia superior:

$$h\nu = E_{\text{excitado}} - E_{\text{fundamental}} \quad (8)$$

onde:

- h é a constante de Planck;
- ν é a frequência da luz incidente;
- E_{excitado} e $E_{\text{fundamental}}$ são os níveis de energia excitado e fundamental, respectivamente.

Essa transição é permitida quando a energia do fóton $h\nu$ corresponde à diferença entre dois estados eletrônicos disponíveis. O comportamento da absorção óptica é quantitativamente descrito pela Lei de Beer–Lambert:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (9)$$

onde:

- A é a absorbância;
- ε é a absorvidade molar do material;
- c é a concentração da espécie absorvente;
- l é o caminho óptico (espessura da amostra).

A transmissão da luz através do material é dada por:

$$\frac{I}{I_0} \approx 10^{-A} \quad (10)$$

sendo I_0 a intensidade da luz incidente e I a intensidade transmitida.

Nos materiais semicondutores, a absorção é diretamente influenciada pela largura da banda proibida (gap) e pela presença de níveis intermediários induzidos por dopagem. A

interação com fótons promove a excitação de elétrons para a banda de condução ou para estados de excitação intermediários.

4.2.3.2 Relaxamento do Estado Excitado

Uma vez excitado, o elétron tende a relaxar para estados de menor energia antes de retornar ao estado fundamental. Esse processo pode ocorrer por diferentes mecanismos:

- Relaxação vibracional (fônons térmicos): o elétron dissipa energia por interações com a rede cristalina;
- Relaxação não radiativa: transições entre níveis eletrônicos que não envolvem emissão de luz;
- Relaxação interna: redistribuição de energia entre subníveis de um mesmo estado eletrônico.

Durante esse processo, ocorre o chamado deslocamento de Stokes, caracterizado por uma emissão em comprimento de onda maior do que o da excitação:

$$\lambda_{emitida} > \lambda_{excitada} \Rightarrow \Delta E = h\nu_{excitado} - h\nu_{emitido} > 0 \quad (11)$$

Esse deslocamento é evidência da dissipação parcial de energia por processos não radiativos, antes da emissão fotônica.

A eficiência da fotoluminescência é sensível à taxa de relaxações não radiativas (k_{nr}) em relação à taxa de recombinação radiativa (k_r):

$$\eta_{PL} = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (12)$$

Esse parâmetro define a razão de emissão útil sobre os caminhos possíveis de dissipação energética.

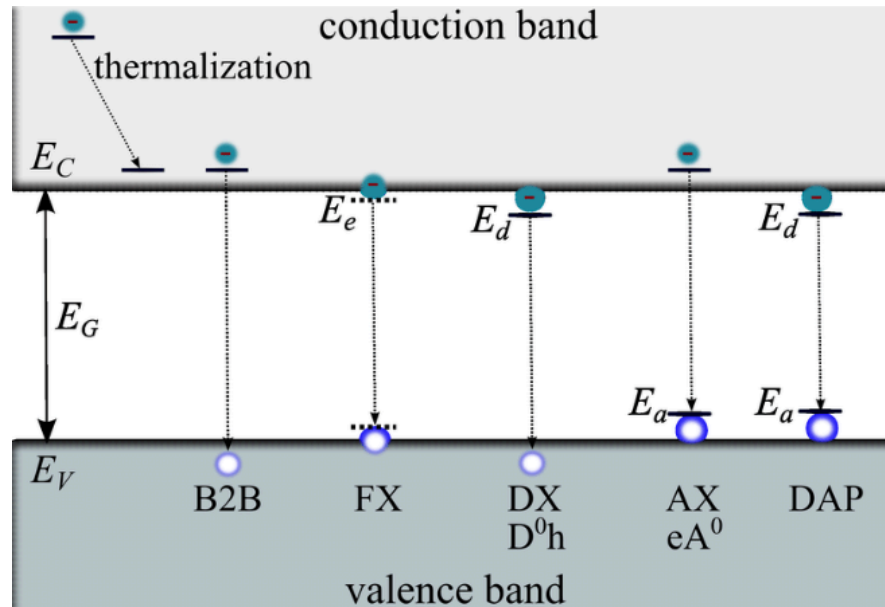


Figura 4.2 – Diagrama esquemático dos processos de recombinação eletrônica: (a) Recombinação banda-a-banda — elétron cai da banda de condução diretamente para a banda de valência e emite um fóton (radiativa). (b) Recombinação via nível doador (E_d) — elétron da banda de condução captura-se num nível doador e emite fóton até a banda de valência. (c) Recombinação via nível aceitador (E_a) — elétron relaxa até o nível aceitador e emite fóton. (d) Recombinação não-radiativa via nível intermediário (centro de recombinação) — energia é liberada em forma de fônons (calor), sem emissão de fóton.

4.2.3.3 Emissão de Luz

Ao retornar ao estado fundamental, o elétron emite um fóton com energia compatível com a diferença entre os estados inicial e final da transição. Essa emissão é caracterizada por um espectro de fotoluminescência, cujas características (posição, largura de linha e intensidade) fornecem informações sobre a estrutura eletrônica e os defeitos presentes no material.

O tempo de vida τ do estado excitado está relacionado com as taxas radiativa e não radiativa por:

$$\frac{1}{\tau} = k_r + k_{nr} \quad (13)$$

A separação entre fluorescência e fosforescência ocorre com base no tempo de emissão e no tipo de transição eletrônica envolvida:

- Fluorescência: transições de singletos ($S_1 \rightarrow S_0$), com $\tau \sim \text{ns}$;
- Fosforescência: transições de tripletos ($T_1 \rightarrow S_0$), com $\tau \sim \mu\text{s a s}$.

4.2.3.4 Influência da Temperatura: Eficiência e Arrhenius

A eficiência da fotoluminescência tende a decair com o aumento da temperatura, uma vez que os processos não radiativos são favorecidos pela agitação térmica. Tal comportamento pode ser modelado pela equação de Arrhenius:

$$\eta(T) = \eta_0 \cdot e^{-\frac{E_\alpha}{K_B T}} \quad (14)$$

onde:

- $\eta(T)$ é a eficiência a temperatura T ;
- η_0 é a eficiência em temperatura próxima de 0 K;
- E_α é a energia de ativação para processos não radiativos;
- K_B é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$).

Esse modelo explica o decréscimo de intensidade luminescente observado experimentalmente em temperaturas elevadas.

4.2.4 Tipos de Fotoluminescência

A fotoluminescência pode ser classificada de acordo com a dinâmica temporal dos processos de emissão ou em função das condições experimentais de excitação. Essa distinção permite não apenas descrever o fenômeno com mais precisão, mas também adaptar a técnica às diferentes finalidades analíticas, como mapeamento de defeitos, avaliação da pureza eletrônica ou investigação de estados metaestáveis.

4.2.4.1 Fotoluminescência Fluorescente

Trata-se da forma mais comum de PL. A emissão ocorre quase instantaneamente após a excitação, com tempos de vida típicos da ordem de 10^{-9} segundos. As transições ocorrem entre estados singletos (sem inversão de spin), com alta eficiência radiativa.

4.2.4.2 Fotoluminescência Fosforescente

Caracteriza-se por emissão persistente após a interrupção da excitação. Esse retardo ocorre devido a transições entre estados de spin diferente, geralmente de um tripleto para um singleto, o que torna o processo proibido por spin, aumentando o tempo de vida ($\tau \sim \mu\text{s} - \text{s}$).

4.2.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) e Fotoluminescência Resolvida no Tempo (PLRT)

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) constitui uma técnica óptica amplamente utilizada na investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de materiais dopados com íons terras raras ou contendo nanopartículas metálicas. Essa técnica baseia-se na emissão de luz por um material após a absorção de fótons provenientes de uma fonte externa de excitação. Quando a radiação incidente excita os elétrons do material para estados de energia superiores, a posterior recombinação desses portadores pode resultar na emissão de fótons com energias características do sistema, processo conhecido como fotoluminescência.

A técnica de PL permite a obtenção do espectro de emissão, ou seja, a intensidade da radiação emitida em função do comprimento de onda ou energia dos fótons. Essa abordagem fornece informações valiosas sobre:

- os níveis de energia dos íons dopantes;
- a intensidade relativa entre transições radiativas;
- a presença de defeitos estruturais;
- a eficiência quântica do sistema.

No entanto, a espectroscopia de PL convencional não permite avaliar, de forma direta, a dinâmica dos processos de emissão, especialmente em sistemas onde coexistem diferentes mecanismos de relaxação energética.

Para isso, emprega-se a técnica de fotoluminescência resolvida no tempo (PLRT), que permite analisar o comportamento temporal da emissão óptica após a excitação do material por um pulso de luz, podemos ver na figura 4.3 a montagem da técnica no laboratório LEM. Nessa técnica, mede-se a intensidade da emissão como função do tempo decorrido após a excitação, possibilitando a determinação dos tempos de vida dos estados excitados. Esse tempo de vida corresponde ao intervalo médio entre a excitação e a emissão de um fóton por uma determinada espécie emissora.

A PLRT é fundamental para a compreensão de mecanismos de:

- decaimento radiativo e não radiativo;
- transferência de energia entre íons dopantes ou entre dopantes e nanopartículas metálicas;
- processos de supressão (quenching) e efeitos de acoplamento;
- distinção entre diferentes centros emissores presentes no material.

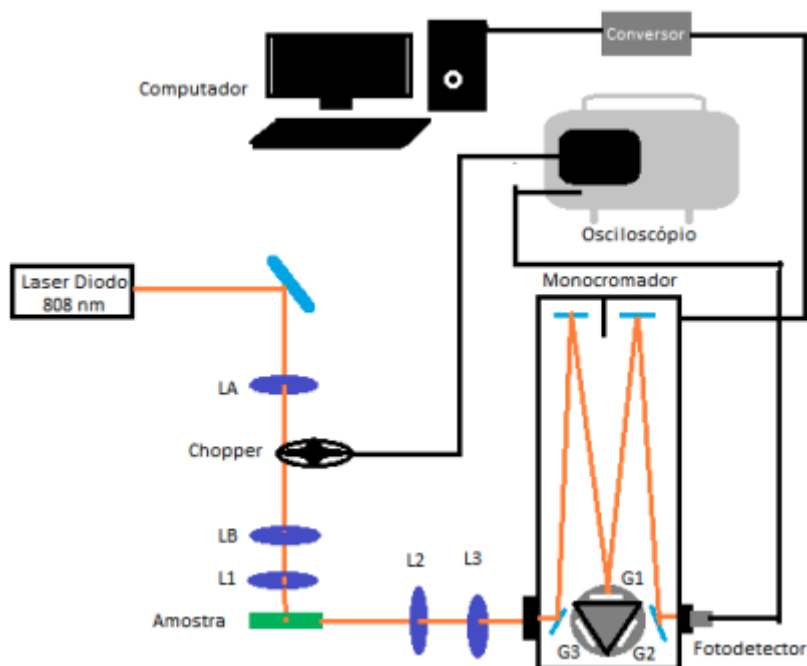


Figura 4.3 – Representação esquemática da montagem experimental das medidas de PLRT.

A análise dos dados obtidos por PLRT geralmente envolve o ajuste de curvas de decaimento com funções exponenciais, conforme ilustrado pela equação:

$$I(t) = I_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (15)$$

em que $I(t)$ é a intensidade da emissão em função do tempo, I_0 é a intensidade inicial imediatamente após o pulso de excitação, e τ representa o tempo de vida do estado excitado. Em sistemas mais complexos, podem ser observados comportamentos multi-exponenciais, indicando a presença de múltiplos caminhos de relaxação ou centros emissores distintos.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ÓPTICA

A espectroscopia de absorção óptica é uma ferramenta essencial na caracterização de materiais, permitindo a identificação de bandas eletrônicas, transições permitidas, bandas

vibracionais e níveis de dopantes. Essa técnica baseia-se na atenuação da intensidade de luz que atravessa um meio absorvente, sendo descrita pela Lei de Beer–Lambert, já discutida anteriormente e que será melhor detalhada em breve.

A absorvância A é definida como:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (16)$$

Além disso, as quantidades físicas envolvidas na interação da radiação com a matéria satisfazem a seguinte relação de conservação:

$$T + R + A = 1 \quad (17)$$

onde:

- T é a transmitância,
- R é a refletância,
- A é a absorvância.

A análise espectral permite associar picos de absorção a transições eletrônicas ou vibracionais específicas. Para que a absorção ocorra, a energia da radiação $h\nu$, figura 4.4, deve ser compatível com a diferença entre dois níveis de energia do sistema:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (18)$$

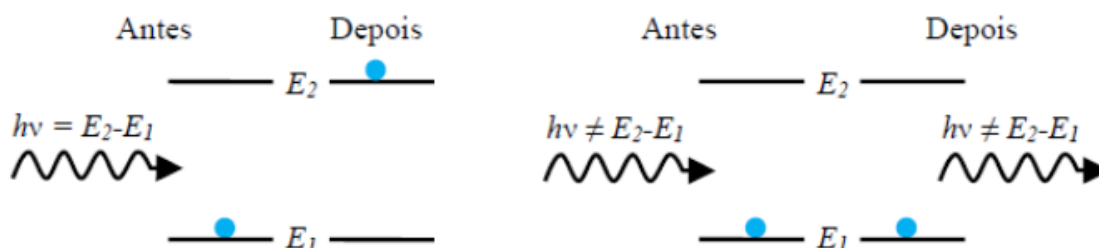


Figura 4.4 – Esquema da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Fonte: Adaptado de Carmo (2011).

4.3.1 Montagem Experimental da Técnica de Absorção Óptica

O procedimento para a medida de absorção óptica no Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), pode ser feito nos três espectrômetros com diferentes *ranges* de absorção MIR, NIR e o UV-VIS. O espectrômetro é uma montagem formada basicamente por três elementos, que são a fonte de radiação, elemento dispersor e um sistema de detecção.

- Fonte de radiação : Trata-se da lâmpada que emite radiação eletromagnética dentro da faixa de interesse para o estudo do material. A qualidade da medição está diretamente relacionada à intensidade e à estabilidade da radiação fornecida.
- Dispersor : Pode ser composto por elementos como prismas, redes de difração, filtros ou interferômetros. Entre esses, a rede de difração é a mais eficiente e versátil na faixa de radiação UV-Vis.
- Detector : O sistema de detecção é responsável por registrar a intensidade da radiação eletromagnética que incide sobre ele. Esses detectores são fabricados com materiais cujas propriedades (como condutividade ou resistividade) variam de acordo com a intensidade da radiação recebida. Na faixa UV-Vis, os detectores mais comuns são fotomultiplicadores e câmeras CCD (Dispositivo de Carga Acoplada), além de fotodiodos de silício e resistores dependentes de luz (LDR). No caso do infravermelho, são utilizados fotodiodos de InGaAs, Si, Ge e PbS, dependendo da faixa correspondente. Para minimizar o ruído térmico, você pode usar detectores resfriados. A Figura 4.5 ilustra o funcionamento básico de um espectrômetro.

O princípio de funcionamento dos espectrômetros VERTEX-70 FT-MIR e MPA FT-NIR é diferente do espectrômetro UV-Vis, neles é empregado o interferômetro de Michelson. A espectroscopia FT se dá pela geração de um interferograma além da transformada de Fourier deste interferograma, com o cálculo da transformada é obtido o espectro de transmitância e/ou absorbância (Silva, 2011); (Carmo, 2011).

No Laboratório de Espectroscopia de Materiais (LEM), as medidas de absorção são realizadas com três espectrômetros diferentes, cobrindo faixas do ultravioleta (UV), visível (Vis), infravermelho próximo (NIR) e infravermelho médio (MIR). A montagem básica de um espectrômetro é composta por:

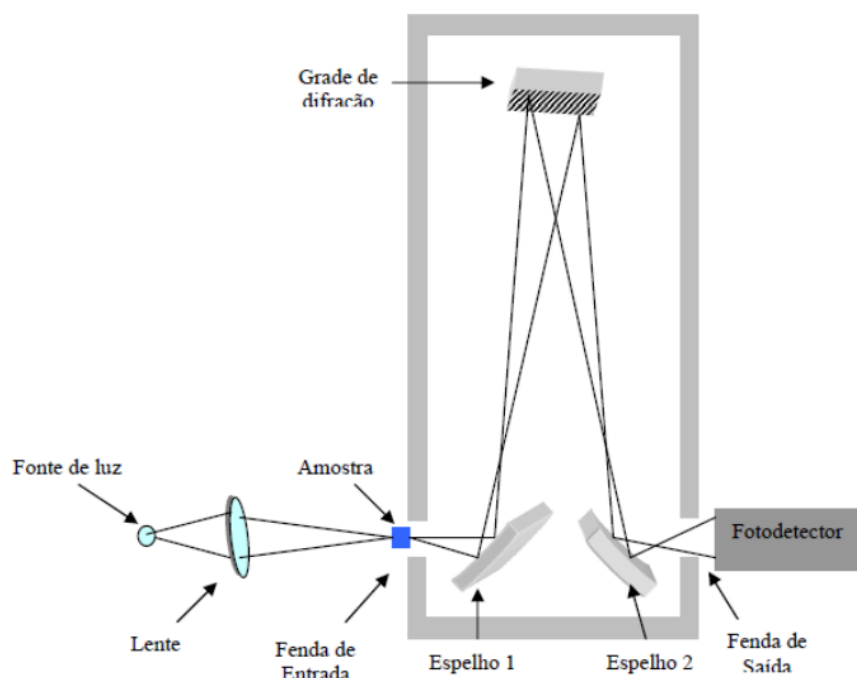


Figura 4.5 – Funcionamento esquemático de um espectrômetro óptico. Fonte: Adaptado de Falci (2013).

- Espectrômetro UV-Vis (Shimadzu UV-2550):
 - Faixa: 190–1100 nm;
 - Fontes: Lâmpada de deutério (190–350 nm) e halogênio (350–1100 nm);
 - Detector: Diodo de silício;
 - Resolução espectral: 0,1 nm.

- MPA FT-NIR (Bruker):
 - Faixa: infravermelho próximo (NIR);
 - Princípio de operação: interferômetro de Michelson;

- Detecção via transformada de Fourier (FTIR).
- VERTEX-70 FT-MIR (Bruker):
 - Faixa: 8000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} ;
 - Resolução: $0,1\text{ cm}^{-1}$;
 - Baseado em espectroscopia de absorção com transformada de Fourier.

A principal vantagem dos espectrômetros FTIR está na capacidade de adquirir espectros com alta resolução e sensibilidade, utilizando algoritmos de transformada de Fourier aplicados a interferogramas temporais.

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman constitui uma técnica espectroscópica poderosa para a investigação dos modos vibracionais de materiais sólidos, líquidos ou gasosos, sendo amplamente utilizada na caracterização estrutural de vidros e compostos dopados. Baseia-se no fenômeno de espalhamento inelástico da luz, conhecido como espalhamento Raman, cuja origem teórica foi proposta por Adolf Smekal em 1923 e observada experimentalmente por C. V. Raman em 1928. Por esta descoberta, Raman foi laureado com o Prêmio Nobel de Física em 1930 (SANTOS, 2010).

A técnica permaneceu com uso restrito até os anos 1960, devido à baixa intensidade do sinal Raman, o qual é da ordem de 1 fóton espalhado inelasticamente para cada 10^6 – 10^8 fótons incidentes. Com a invenção do laser de He-Ne em 1961 e o desenvolvimento de detectores sensíveis como os dispositivos de carga acoplada (CCDs), o uso da espectroscopia Raman foi revolucionado, tornando-se versátil e amplamente aplicável. Uma vantagem notável da técnica reside no fato de que não requer preparo específico das amostras e pode

utilizar água como solvente, uma vez que sua seção de choque Raman é desprezível (LONG, 2002).

4.4.1 Fundamentos Físicos do Espalhamento Raman

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode resultar em três processos principais: absorção, transmissão ou espalhamento. No caso específico do espalhamento Raman, a radiação incidente interage com a nuvem eletrônica da molécula, promovendo uma distorção temporária que gera um estado virtual. Esse estado não corresponde a um nível quântico real, sendo instável e reemitindo um fóton com energia ligeiramente diferente da original.

Diferentemente da absorção infravermelha, que ocorre quando a energia do fóton corresponde ao gap entre dois estados vibracionais reais da molécula, o espalhamento Raman se dá mesmo quando essa correspondência não existe. Isso ocorre porque a interação induz um momento de dipolo temporário que pode originar três componentes espectrais: espalhamento elástico (Rayleigh), Raman Stokes (fóton espalhado com menor energia) e Raman anti-Stokes (fóton espalhado com maior energia).

A Figura 4.6 ilustra esses processos de forma comparativa, enfatizando a diferença entre absorção infravermelha e os espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.

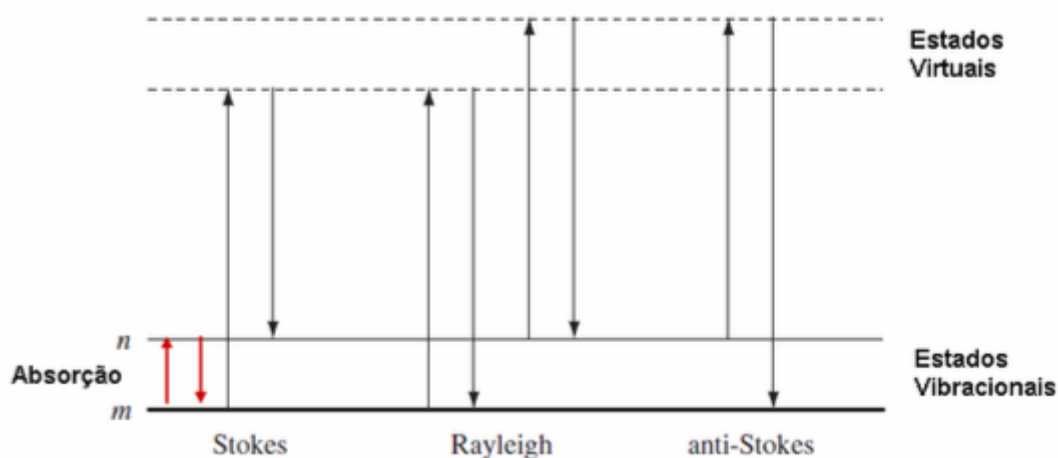


Figura 4.6 – Diagrama dos processos de absorção, espalhamento Rayleigh e Raman. Note que nenhuma energia é perdida no espalhamento Rayleigh e que a diferença básica entre Raman Stokes e Raman anti-Stokes é se o processo de espalhamento começa com a molécula no estado fundamental ou excitado, respectivamente

A intensidade relativa entre os picos Stokes e anti-Stokes está relacionada à população dos níveis vibracionais moleculares, descrita pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. A temperatura ambiente favorece a ocupação do estado vibracional fundamental, resultando em maior intensidade para os picos Stokes, motivo pelo qual essa região é geralmente utilizada para análise espectral.

4.4.2 Formalismo Teórico do Espalhamento Raman

O fenômeno do espalhamento Raman pode ser descrito pela teoria clássica ondulatória. Considerando um campo elétrico incidente E oscilando com frequência ν_{ex} , temos:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (26)$$

onde:

E : campo elétrico da radiação eletromagnética em função do tempo.

E_0 : amplitude do campo elétrico (valor máximo).

ν_{ex} : frequência da radiação incidente (laser de excitação).

t : tempo.

Este campo interage com a polarizabilidade da ligação química, induzindo um momento de dipolo m , definido por:

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex} t) \quad (27)$$

onde:

m : momento de dipolo induzido na molécula.

α : polarizabilidade da ligação (ou do sistema molecular), isto é, a facilidade com que a nuvem eletrônica da molécula pode ser distorcida pelo campo elétrico.

E : campo elétrico aplicado.

Contudo, a polarizabilidade α varia com a distância internuclear r , conforme:

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \frac{\partial \alpha}{\partial r} \quad (28)$$

onde:

α_0 : valor médio (ou de equilíbrio) da polarizabilidade da molécula, na distância internuclear de equilíbrio r_{eq} .

r : distância internuclear instantânea entre os átomos da ligação.

$r - r_{eq}$: variação da distância internuclear em função da vibração.

$\frac{\partial \alpha}{\partial r}$: derivada da polarizabilidade em relação à distância internuclear. Representa o quanto a polarizabilidade muda quando a ligação é esticada ou comprimida.

Supondo que o deslocamento vibracional é dado por:

$$r - r_{eq} = r \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (29)$$

onde ν_0 é a frequência vibracional do modo normal, a substituição em (28) e posterior inserção em (29) leva à expressão final do momento de dipolo induzido:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_{ext} t) + \frac{E_0 r_m}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \left[\cos 2\pi (\nu_{ext} - \nu_0) t + \cos 2\pi (\nu_{ext} + \nu_0) t \right] \quad (29)$$

Esta equação revela que o espalhamento contém três componentes: o termo com ν_{ex} representa o espalhamento Rayleigh, enquanto os termos $\nu_{ex} - \nu_0$ e $\nu_{ex} + \nu_0$ correspondem aos modos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

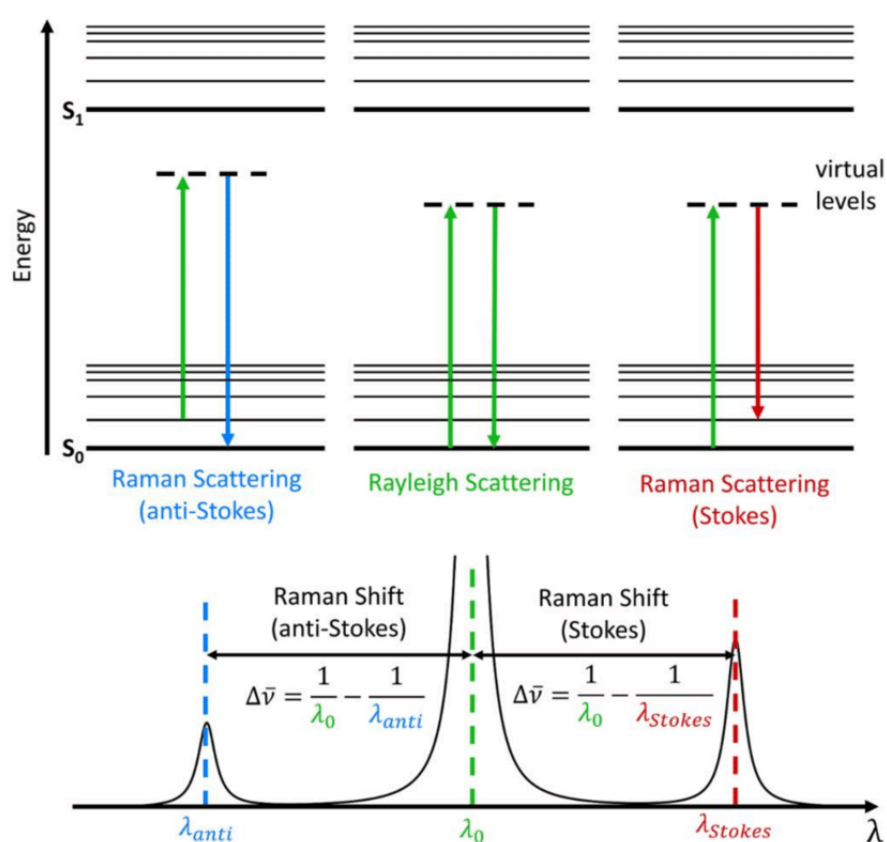


Figura 4.7 – Diagrama de Jablonski mostrando a origem da dispersão Raman de Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes

4.4.3 Espectroscopia Raman na Matriz Vítreas PNAZ

A matriz vítrea de fosfato-sódio-alumínio-zinco (PNAZ) apresenta modos vibracionais característicos associados aos grupamentos fosfato, cuja estrutura tende a favorecer unidades Q^1 e Q^2 , responsáveis por bandas Raman típicas na região entre 600 e 1200 cm^{-1} . Estas bandas

são atribuídas a modos vibracionais de estiramento simétrico e assimétrico do grupo PO_4^{3-} , bem como deformações angulares da rede vítrea (KIM et al., 2007).

A introdução de íons de neodímio (Nd^{3+}) na matriz afeta significativamente a estrutura local da rede vítrea. Devido ao seu raio iônico e carga elevada, o Nd^{3+} tende a ocupar sítios não ligantes da rede fosfatada, interagindo com os grupamentos oxianion do vidro. Esta interação pode gerar deslocamentos ou alterações na intensidade relativa das bandas Raman, principalmente na região de 950–1100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico de ligações P=O e P–O⁻.

Já as nanopartículas de prata (AgNPs) podem introduzir bandas adicionais relacionadas a modos vibracionais metálicos ou atuar como intensificadores do sinal Raman via efeito de superfície (SERS), alterando a polarizabilidade local da rede e ampliando a sensibilidade espectral e modificações estruturais. A análise conjunta das bandas permite investigar fenômenos como formação de nanoclusters, modificação da rede vítrea e interação dopante-matriz.

4.4.4 Configuração Experimental

Os espectros Raman foram obtidos utilizando o espectrômetro T64000 (Horiba Jobin Yvon), operando no modo duplo subtrativo e acoplado a um microscópio confocal Olympus BX41. A excitação foi realizada por laser de He-Ne (632,8 nm) ou laser de argônio (514,5 nm), com objetiva de 50× ou 100× e detecção realizada por CCD refrigerado a -130 °C com resolução de 1054 × 256 pixels.

A luz espalhada foi coletada na configuração de retroespalhamento, com polarização analisada por meio de um polarizador posicionado no caminho óptico. Essa análise permite distinguir espectros polarizados (HH) e despolarizados (HV), de acordo com:

$$\text{Polarização HH: } \overline{K}_Z(E_X, E_X) \overline{K}_Z \quad (30)$$

$$\text{Polarização HV: } \overline{K}_Z(E_X, E_Y) \overline{K}_Z \quad (31)$$

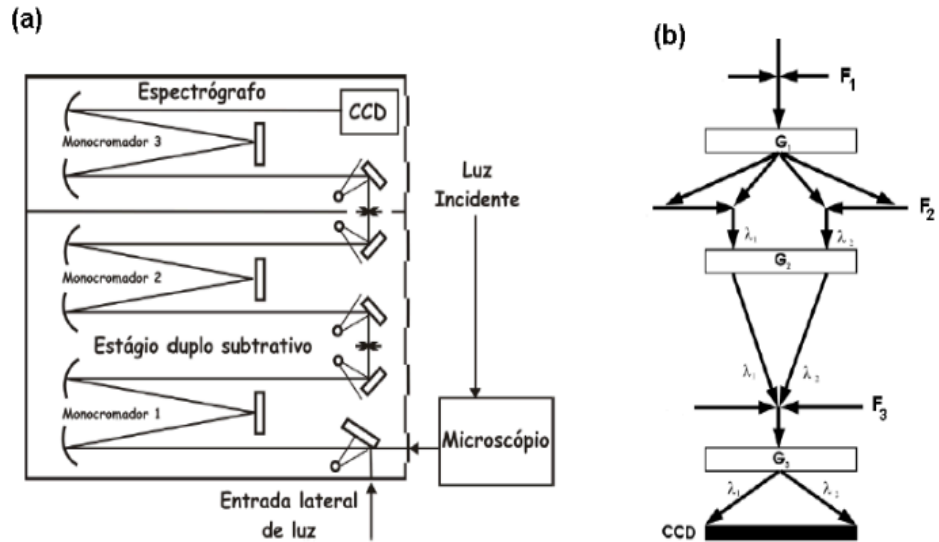


Figura 4.8 – Esquema do espectrômetro T64000 no modo duplo subtrativo

Essa distinção é essencial para análise de simetria dos modos vibracionais e avaliação de possíveis interações anisotrópicas induzidas pelos dopantes na rede vítrea. Em vidros dopados com Nd^{3+} e AgNPs, a avaliação da razão de despolarização pode oferecer indícios de ruptura de simetria local e formação de ambientes heterogêneos.

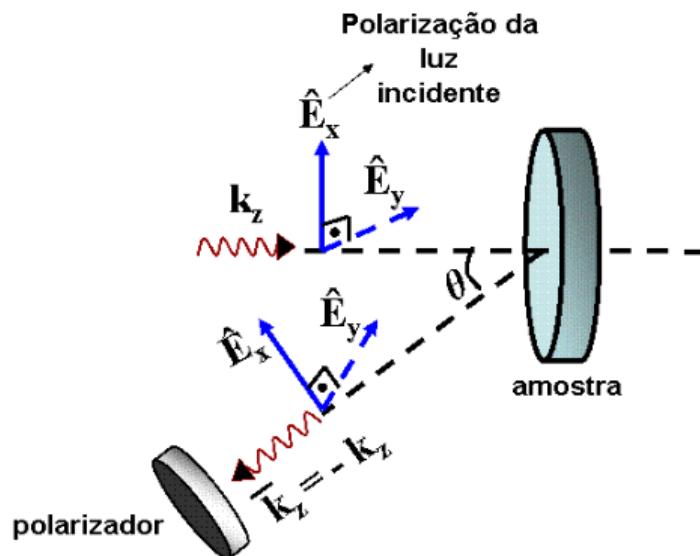


Figura 4.9 – “Esquema de polarização da luz nos espectros Raman A luz do laser atinge a amostra na direção K_z , alterando a polarizabilidade do material e produzindo espalhamento Rayleigh e Raman na direção K_s , que

forma um ângulo θ com a direção da luz incidente. Se a análise da luz espalhada é feita quando θ é aproximadamente zero, dizemos que os espectros foram obtidos no modo backscattering .

4.5 DENSIDADE (ρ) E ÍNDICE DE REFRAÇÃO (n)

A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes em líquido de referência de densidade rastreável, com balança analítica de alta precisão (resolução $\leq 0,0001$ mg), previamente nivelada e calibrada. As massas no ar (m_{ar}) e imersa (m_{liq}) foram registradas após estabilização, com repetição em triplicata. Empregou-se:

$$\rho_{amostra} = \rho_{líquido} \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{líquido}} \quad (32)$$

com correção de $\rho_{líquido}$ para a temperatura (Shelby, 2005).

Em fosfatos, ρ captura empacotamento/volume livre e grau de reticulação (NBOs, distribuição Q^n), fortemente influenciados por Na_2O , ZnO , Al_2O_3 e pelos estados químicos da prata e do Nd^{3+} (Brow, 2000; Shelby, 2005). Assim, diferenças de ρ entre sem/3h/6h e entre teores de Ag sinalizam densificação ou abertura de rede, com impacto direto nas respostas ópticas discutidas nos resultados.



Figura 4.10 – Balança analítica utilizada para medidas

O índice de refração (n) foi obtido por refratometria adequada a sólidos transparentes utilizando um refratômetro de Abbe, com calibração em padrão óptico. Reportamos (n) com quatro casas decimais. A escolha de (n) se justifica porque este é um observável macroscópico diretamente relacionado à polarizabilidade eletrônica e ao campo local que modula intensidades ópticas (Born; Wolf, 1999; Hecht, 2016). Em vidros contendo Nd e Ag, o índice de refração é também sensível ao estado químico/morfologia da prata ($\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}^0/\text{AgNPs}$), o que impacta o acoplamento plasmônico e, indiretamente, as intensidades das transições f-f do Nd^{3+} (Bohren; Huffman, 1983).

Relacionando o índice de refração e a densidade podemos fazer os cálculos a partir das equações apresentadas abaixo.

Para transformar n e ρ em métricas físico-químicas comparáveis entre amostras, adotamos o formalismo Lorentz–Lorenz/Clausius–Mossotti (Born; Wolf, 1999; Hecht, 2016), no qual

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (33)$$

mede a polarizabilidade por volume do meio (Born; Wolf, 1999; Hecht, 2016). Esse fator já justifica, teoricamente, como a variação de n entre amostras se traduz em mudanças de campo local e de acoplamento com AgNPs (Bohren; Huffman, 1983).

Para ligar, de forma mínima e objetiva, a estrutura e a resposta óptica usando apenas ρ e n , calculamos:

- Volume molar

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (34)$$

Neste trabalho, o volume molar é empregado como métrica de empacotamento da rede vítrea. Valores menores de V_m indicam uma estrutura mais densificada, com menor volume livre; valores maiores sugerem maior fração de cavidades e canais difusivos. Essa leitura é particularmente útil para discutir a relaxação de tensões promovida pelo recozimento e os processos de difusão, nucleação e crescimento de nanopartículas de prata (AgNPs), cuja mobilidade depende do espaço disponível na rede (Shelby, 2005; Brow, 2000). A massa molar

média M é obtida a partir da composição nominal dos óxidos utilizados que já foram citados acima, de acordo com a formulação deste estudo; combinada à densidade ρ , permite estimar V_m diretamente.

- Refração molar

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m \quad (34)$$

A refração molar resulta do formalismo de Lorentz–Lorenz, integrando a contribuição estrutural (V_m) e a resposta óptica (n) numa medida de polarizabilidade por mol. Ao multiplicar o fator $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ – que expressa a polarizabilidade por volume – pelo volume molar, comparamos amostras de densidades distintas em uma base comum, preservando a física do campo local (Born; Wolf, 1999; Hecht, 2016). Assim, R_m é o parâmetro que melhor condensa “quanto” de matéria polarizável está efetivamente associado a cada composição e condição de tratamento.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A Difração de Raios X (DRX) é uma técnica fundamental para a análise estrutural de sólidos, sendo amplamente utilizada para identificar fases cristalinas, determinar parâmetros de rede e avaliar o grau de cristalinidade. No presente estudo, a DRX foi empregada para investigar a organização atômica dos vidros fosfato co-dopados com íons de neodímio (Nd^{3+}) e nanopartículas de prata (AgNPs), verificando a presença de estruturas amorfas ou cristalinas e correlacionando esses aspectos com as propriedades ópticas.

O fenômeno baseia-se no espalhamento elástico de raios X pelos elétrons ligados aos átomos do material. Quando um feixe monocromático de radiação eletromagnética, com comprimento de onda da ordem de Ångströms, incide sobre um arranjo atômico ordenado, cada plano cristalino atua como uma superfície refletora. As ondas espalhadas podem interferir construtivamente ou destrutivamente, dependendo da diferença de caminho óptico entre elas (CULLITY; STOCK, 2001). A condição para interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (35)$$

onde n é a ordem de difração (número inteiro positivo), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência/reflexão.

Nos materiais vítreos, como os vidros fosfato, não há periodicidade de longo alcance, resultando em um halo amorfo no difratograma. Esse halo reflete a organização de curto alcance da rede formada por unidades tetraédricas PO_4 , cuja conectividade pode ser alterada pela presença de modificadores de rede, como os íons Nd^{3+} . A inserção de AgNPs pode introduzir centros de nucleação, favorecendo a cristalização local e resultando em picos estreitos e bem definidos sobrepostos ao halo amorfo.

As análises foram realizadas em um difratômetro PANalytical modelo Empyrean, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 45 mA. As medidas foram obtidas à temperatura ambiente, na geometria 2θ , com faixa angular de 8° a 90° , passo (*step size*) de $0,02^\circ$ e velocidade de varredura de $0,5^\circ/\text{min}$. Esses parâmetros foram escolhidos para permitir a detecção de picos de baixa intensidade e a resolução adequada para eventuais nanocristais.

Quando picos de difração são observados, é possível estimar o tamanho médio dos cristalitos utilizando a equação de Scherrer (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (36)$$

onde:

- D é o tamanho médio do cristalito,
- K é o fator de forma (tipicamente 0,9 para partículas aproximadamente esféricas),
- λ é o comprimento de onda da radiação utilizada,
- β é a largura do pico à meia altura (*full width at half maximum*, FWHM) corrigida para o alargamento instrumental, em radianos,

- θ é o ângulo de Bragg.

Fisicamente, a equação de Scherrer baseia-se no princípio de que cristalitos menores produzem picos mais largos devido ao número reduzido de planos cristalinos capazes de contribuir para a difração coerente. No caso dos vidros fosfato, caso sejam detectados picos associados a nanocristais induzidos por AgNPs, essa relação permite estimar tamanhos da ordem de poucos nanômetros, reforçando a análise da relação entre estrutura e desempenho óptico.

Cabe ressaltar que a equação de Scherrer fornece apenas uma estimativa e é válida principalmente para cristalitos menores que ~ 100 nm, não levando em conta efeitos de micro deformações ou tensões internas, que também podem contribuir para o alargamento dos picos.

Assim, a DRX, combinada com a análise via Lei de Bragg e equação de Scherrer, fornece um panorama estrutural detalhado, sendo uma etapa indispensável para a caracterização físico-química dos vidros desenvolvidos neste trabalho, permitindo avaliar o impacto das co-dopagens na estabilidade estrutural e no potencial fotônico do material.

5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A execução de investigações científicas requer, além de fundamentação teórica sólida, um rigor metodológico que assegure a confiabilidade e reprodutibilidade dos resultados. Este capítulo apresenta de forma sistemática os procedimentos experimentais desenvolvidos neste trabalho, abrangendo desde a síntese e caracterização inicial dos materiais vítreos até as medições ópticas avançadas.

O processo experimental foi dividido em três etapas principais: (i) fabricação e seleção dos vidros, onde foram avaliadas composições com propriedades ópticas adequadas aos objetivos do estudo; (ii) preparação e caracterização das amostras, incluindo polimento e análise estrutural e (iii) implementação da técnica de caracterização dos vidros.

5.1 FABRICAÇÃO E SELEÇÃO DOS VIDROS

No presente trabalho, foi empregada a matriz vítrea PNAZ, amplamente reconhecida por suas propriedades estruturais e ópticas favoráveis à formação de nanopartículas metálicas e semicondutoras. Essa matriz é especialmente adequada para a nucleação controlada de nanopartículas de prata (AgNPs). (SILVA, 2008; NAVES, 2006).

Do ponto de vista óptico, a matriz PNAZ destaca-se por sua alta transparência na região de 700 a 2700 nm do espectro eletromagnético, cobrindo a janela espectral de maior interesse em aplicações de telecomunicações ópticas. Essa faixa coincide com a menor dispersão em fibras ópticas de silício e com as bandas de emissão características dos íons Nd^{3+} (CROSS, 2002).

A composição do vidro PNAZ, rica em óxidos modificadores de rede como Na_2O , ZnO e Al_2O_3 , favorece a mobilidade iônica e a formação de centros de nucleação durante tratamentos térmicos. Além disso, a presença dos íons Nd^{3+} promove um ambiente energeticamente favorável à co-dopagem com AgNPs, permitindo explorar efeitos cooperativos entre as nanopartículas e os íons de terras raras.

Esse acoplamento pode intensificar processos luminescentes por meio de:

- Modulação do campo local próximo às AgNPs;
- Transferência de energia entre AgNPs e Nd^{3+} ;
- Supressão de canais não radiativos;
- Aumento da seção de absorção efetiva do Nd^{3+} .

A interação entre AgNPs e íons Nd^{3+} é mediada principalmente pela ressonância de plasmon de superfície (SPR) das nanopartículas, cuja frequência pode ser ajustada pela morfologia e distribuição das partículas geradas na matriz PNAZ. Essa co-dopagem proporciona uma rota eficiente para o desenvolvimento de dispositivos ópticos avançados, como amplificadores, emissores e sensores fotônicos.

5.1.2 – Método de Fusão

A síntese dos vidros da matriz PNAZ co-dopados com íons neodímio (Nd^{3+}) e nanopartículas de prata (AgNPs) é realizada pelo método convencional de fusão, técnica amplamente utilizada na produção de materiais vítreos devido à sua capacidade de promover a homogeneização química e estrutural dos constituintes. Inicialmente, os reagentes precursores são selecionados em forma de pó, com alta pureza, e cuidadosamente pesados de acordo com a estequiometria estabelecida. Os constituintes principais da matriz – óxidos de fósforo (P_2O_5), sódio (Na_2O), alumínio (Al_2O_3) e zinco (ZnO) – são misturados e submetidos a um processo rigoroso de homogeneização para garantir a uniformidade composicional da mistura.

Em seguida, essa mistura é fundida em cadinhos apropriados, como os de platina, alumina ou porcelana, sob temperaturas elevadas (geralmente entre 900 °C e 1200 °C), conforme as propriedades térmicas e de reatividade dos precursores envolvidos. A escolha do tipo de cadinho e das condições atmosféricas – como a presença ou ausência de oxigênio ou atmosfera inerte – influencia diretamente na estabilidade dos dopantes e na formação das nanoestruturas desejadas, principalmente no caso das nanopartículas metálicas. A atmosfera também pode afetar o estado de oxidação dos íons dopantes, alterando, por exemplo, o equilíbrio entre Ag^0 e Ag^+ , fator essencial para a formação e estabilização das AgNPs.

Após o completo derretimento e homogeneização da mistura, o líquido vítreo (melt) é rapidamente vertido sobre uma superfície metálica, que pode estar à temperatura ambiente, previamente aquecida ou resfriada, dependendo da taxa de resfriamento desejada. Esse procedimento, conhecido como *quenching*, visa evitar a cristalização indesejada e promover a formação de uma estrutura amorfa, característica fundamental dos vidros. No caso da matriz PNAZ, esse resfriamento abrupto é particularmente importante para impedir a segregação de íons como Pb^{2+} e S^{2-} , quando presentes, e para limitar o crescimento descontrolado das fases nanoestruturadas que possam se formar durante a solidificação.

A formação do vidro ocorre quando o líquido fundido atinge uma viscosidade suficientemente alta, impedindo a mobilidade atômica necessária à ordenação cristalina. Esse processo resulta em um sólido amorfo com transição vítrea bem definida, cuja estrutura desordenada é ideal para aplicações ópticas, pois reduz a dispersão da luz e permite a incorporação homogênea de dopantes como Nd^{3+} , os quais exibem propriedades espectroscópicas promissoras.

A dopagem da matriz vítrea pode ser realizada por dois caminhos distintos. No primeiro, o vidro já formado é previamente moído e refundido juntamente com os dopantes desejados. Durante essa refundição, ocorre a difusão dos íons Nd^{3+} na rede vítrea e a possível nucleação de AgNPs, especialmente se forem aplicados tratamentos térmicos controlados após a fusão. O *quenching* é novamente aplicado ao final do processo para garantir a formação de um vidro dopado homogêneo.

Alternativamente, pode-se adicionar os dopantes diretamente à composição inicial, antes da fusão, eliminando a etapa de refundição. Esse procedimento pode ser vantajoso em termos de economia de tempo e energia, além de permitir o controle mais preciso da concentração dos dopantes e sua distribuição na matriz.

A escolha entre esses dois métodos depende essencialmente dos objetivos da pesquisa. Em estudos voltados para a investigação de propriedades ópticas, como emissão fotoluminescente ou conversão fotônica, o controle sobre a distribuição espacial e o estado químico dos dopantes é fundamental. No presente trabalho, os detalhes do método de fusão adotado, bem como da preparação das amostras de vidros PNAZ co-dopados com Nd^{3+} e Ag, serão discutidos nas seções seguintes, considerando os parâmetros experimentais cuidadosamente definidos para garantir reprodutibilidade e qualidade das amostras.

5.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de fabricação dos vidros fosfatados foi realizado mediante técnica de fusão-rápida, seguindo rigoroso controle de parâmetros para assegurar a qualidade óptica desejada. Inicialmente, conduziu-se extensa revisão bibliográfica para selecionar os componentes químicos mais adequados, resultando na escolha de um sistema ternário composto por P_2O_5 (pentóxido de fósforo), Na_2O (óxido de sódio), Al_2O_3 (óxido de alumínio) e ZnO (óxido de zinco) como matriz vítrea básica. Os cálculos estequiométricos foram realizados com precisão, considerando as massas molares de cada componente e suas proporções atômicas ideais.

A etapa de pesagem dos reagentes foi executada em balança analítica de alta precisão ($\pm 0,001$ g), garantindo exatidão na composição química. Os componentes, em forma de pós ultrapuros ($>99,9\%$), foram submetidos a homogeneização mecânica em almofariz de porcelana por período mínimo de 30 minutos, procedimento crítico para assegurar distribuição molecular uniforme antes da fusão. A mistura foi então transferida para cadinho de porcelana e introduzida em forno elétrico com controle atmosférico.

O protocolo térmico adotado consistiu em rampa de aquecimento controlada a $10^\circ C/min$ até atingir uma primeira temperatura de $400^\circ C$, e nela permanecendo por 30 min, em seguida o forno volta a aquecer até chegar a uma temperatura máxima de $1200^\circ C$ (temperatura padrão encontrada na literatura), mantida por 3 horas para completa fusão e homogeneização do material líquido. Durante esta etapa isotérmica, realizou-se agitação mecânica periódica (a cada 30 minutos) a fim de promover maior uniformidade na fusão evitando assim bolhas no vidro. O processo de têmpera foi executado mediante vazamento rápido do material fundido em molde de aço inoxidável pré-aquecido a $300^\circ C$, seguido por imediato recozimento a temperatura $400^\circ C$ abaixo da T_g (temperatura de transição vítrea) por 3 horas, com posterior resfriamento controlado até atingir a temperatura ambiente.

As amostras vítreas obtidas foram submetidas a rigoroso processo de acabamento superficial, incluindo lixamento e polimento. O controle de qualidade incluiu avaliação visual da transparência obtida no vidro.

O processo inicial de fusão da matriz vítrea apresentou resultados inesperados durante a primeira tentativa de síntese como podemos ver na figura 5.1. Ao atingir os $1200^\circ C$

conforme protocolo original, observou-se que o material não atingiu o estado líquido desejado, permanecendo como uma massa sólida e heterogênea. Esta constatação levou a uma revisão crítica dos parâmetros térmicos com base em literatura especializada, resultando em significativas modificações no protocolo de fusão.



Figura 5.1 – Vidro que não deu certo durante o processo de recozimento. Fonte: Autor

O procedimento térmico foi então reestruturado em duas etapas principais: uma fase inicial de pré-aquecimento a 400°C por 30 minutos, seguida por rampa de aquecimento a 10°C/min até a temperatura final de 1000°C. Esta temperatura, identificada como ótima para sistemas fosfatados na literatura consultada, foi mantida por 1 hora e 30 minutos. A modificação mostrou-se eficaz, permitindo a completa fusão dos componentes e formação de um líquido vítreo homogêneo, adequado para vazamento.

Para o tratamento térmico secundário, adotou-se temperatura de 350°C no segundo forno, valor determinado como ideal para promover o alívio de tensões internas sem causar deformação excessiva da rede vítrea. Este estágio foi crucial para obtenção de amostras com adequadas propriedades mecânicas e ópticas. O tempo de permanência nesta temperatura foi cuidadosamente controlado, por um período de 3 horas, seguido por resfriamento controlado até temperatura ambiente.

5.2.1 Processo de dopagem com Neodímio:

Após a obtenção bem-sucedida da matriz vítrea base com características ópticas satisfatórias, procedeu-se à etapa de dopagem com íons de neodímio (Nd^{3+}) nas seguintes proporções: 0,25%, 0,5%, 0,75% e 1%. Esta abordagem teve como objetivos específicos:

- Avaliar possíveis deslocamentos nas bandas de emissão característica
- Quantificar variações na intensidade das transições ópticas
- Estabelecer a concentração ideal de Nd^{3+} para maximização das propriedades ópticas

O protocolo de dopagem e co-dopagem foram feitos em duas fases principais:

1. Síntese da Matriz Dopada:

A preparação inicial seguiu rigorosamente o mesmo processo desenvolvido para a matriz não dopada, com a adição controlada das porcentagem já informadas de (Nd^{3+}) na etapa de pesagem dos componentes, o mesmo procedimento vale para a adição de (AgNO_3) na co-dopagem com as variações que serão informadas no próximo tópico. A quantidade do dopante foi cuidadosamente calculada para manter a proporção estequiométrica geral do sistema. O processo de fusão manteve o protocolo térmico otimizado anteriormente (pré-aquecimento a 400°C por 30 minutos, seguido de aquecimento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 1000°C com manutenção por 1,5 horas).

2. Tratamento Térmico Pós-Dopagem:

Após o lixamento e polimento das amostras, realizou-se um recozimento térmico controlado com duplo objetivo:

- Estabilização da rede vítrea
- Ativação das propriedades ópticas do dopante

Foram testadas duas temperaturas distintas de recozimento (300°C e 400°C) com quatro intervalos de tempo diferentes (3, 6, 12 e 18 horas) para cada temperatura. Esta abordagem sistemática permitiu avaliar:

- A cinética de difusão dos íons Nd^{3+} na matriz vítrea;

- A influência do tempo/temperatura nas propriedades ópticas finais;
- A estabilidade térmica do sistema dopado;
- Na formação de sítios ativos na matriz.



Figura 5.2 – Vidros dopados com uma concentração de 1% de Neodímio (apresentando coloração característica).

Para a caracterização óptica das amostras, utilizou-se a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), uma técnica fundamental para a seleção e avaliação de matrizes vítreas dopadas. Essa escolha se justifica pelo fato de que, nas regiões do UV e do visível, os fótons incidentes possuem energia suficiente para promover excitações eletrônicas tanto de constituintes intrínsecos da matriz (como átomos da rede vítrea) quanto de constituintes extrínsecos (como dopantes ou nanopartículas) (DANTAS, 1993).

A análise dos espectros de absorção UV-Vis permite inferir propriedades importantes, como a transparência da matriz, a presença de centros absorvedores indesejáveis, a natureza das transições ópticas e a adequação do meio vítreo à incorporação dos dopantes. Ademais, a evolução das bandas de absorção óptica ao longo dos tratamentos térmicos oferece pistas valiosas sobre mudanças estruturais na matriz, reorganização local e variação do ambiente químico ao redor dos dopantes (SILVA, 2004).

Três comportamentos espectrais podem ser destacados como indicativos da evolução estrutural e óptica das amostras:

- 1) O deslocamento da banda de absorção óptica (BAO) para maiores comprimentos de onda, mantendo intensidade e largura constantes, sugere maior simetria ou estabilidade química no entorno dos íons dopantes.
- 2) O deslocamento acompanhado de aumento de intensidade, com largura constante, pode ser atribuído ao aumento da densidade de centros ópticos ativos e à maior eficiência de absorção.
- 3) O alargamento da BAO, com ou sem mudança na intensidade ou no comprimento de onda, reflete a existência de ambientes estruturais distintos, com distribuição variada de sítios para incorporação dos íons Nd^{3+} .

A espectroscopia UV-Vis, portanto, não apenas auxilia na escolha criteriosa da matriz vítrea mais apropriada para dopagem, mas também fornece subsídios para o entendimento da estabilidade térmica, uniformidade estrutural e eficiência óptica do sistema. Seu uso integrado ao processo de dopagem e recozimento constitui uma ferramenta poderosa no desenvolvimento de materiais vítreos avançados, especialmente para aplicações em dispositivos optoeletrônicos e de telecomunicações.

5.2.2 Processo de co-dopagem com AgNO_3 e Tratamento Térmico

Com base nesses resultados, realizou-se uma co-dopagem sistemática com, nitrato de prata (AgNO_3). Este processo exigiu ajustes nos parâmetros de síntese para acomodar a incorporação do novo componente, mantendo as propriedades desejadas do material.

O protocolo de co-dopagem se deu de forma rigorosa. Para realização do processo foi utilizados dos seguintes parâmetros: a concentração do dopante AgNO_3 foi variada em 0%, 0,25%, 0,50%, 0,75%, 1,00% e 2,00% de AgNO_3 ; o tempo de tratamento foi definido analisando as características ópticas do processo anterior sendo a concentração de neodímio de 0,50% de Nd^{3+} de com tratamento térmico de 3 e 6 horas a 400°C .



Figura 5.3 – Vidro com concentração 2% de Ag (coloração característica amarela).

5.3 IMPLEMENTAÇÃO DA TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO DOS VIDROS

A caracterização de materiais vítreos dopados com íons opticamente ativos, como o neodímio (Nd^{3+}), exige uma abordagem multifacetada, na qual diferentes técnicas espectroscópicas, térmicas e físico-químicas são empregadas de forma complementar. Cada técnica fornece informações específicas e cruciais para a compreensão da estrutura, das propriedades ópticas e da estabilidade da matriz vítrea, bem como para a avaliação da eficácia do processo de dopagem. Assim, a escolha criteriosa dessas técnicas fundamenta-se na necessidade de obter uma descrição abrangente e coerente do sistema estudado, assegurando a correlação entre estrutura, composição e desempenho funcional.

A espectroscopia Raman, por exemplo, é uma ferramenta poderosa para a investigação dos modos vibracionais das ligações químicas presentes na rede vítrea. Por meio dessa técnica, é possível identificar as unidades estruturais básicas do vidro, como grupos fosfato ($\text{P}=\text{O}$, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$) e outras ligações características, permitindo avaliar as modificações induzidas pela introdução de dopantes ou nanopartículas metálicas. A análise dos espectros Raman possibilita ainda inferências sobre o grau de polimerização da matriz e sobre possíveis interações entre a rede vítrea e os íons dopantes, sendo particularmente útil na identificação de processos de separação de fases ou de formação de centros de coordenação específicos.

A espectroscopia de absorção UV-Vis desempenha papel essencial na escolha da matriz hospedeira e no monitoramento dos efeitos do dopante sobre a transparência óptica e as bandas de absorção características. Na região do ultravioleta e do visível, os fótons incidentes possuem energia suficiente para promover excitações eletrônicas em constituintes tanto intrínsecos quanto extrínsecos do material. Essa técnica permite detectar a presença de centros absorvedores, acompanhar a incorporação dos íons Nd^{3+} e avaliar alterações estruturais provocadas por tratamentos térmicos, por meio do deslocamento, alargamento e intensificação das bandas de absorção óptica.

Já a espectroscopia no infravermelho médio (MIR) é empregada para investigar as vibrações fundamentais das ligações covalentes da rede vítrea. As bandas observadas nessa região espectral são altamente sensíveis às mudanças na composição química do vidro, permitindo a identificação de grupos funcionais específicos, como PO_4^{3-} , BO_3 , AlO_4 , entre outros. A partir dessa análise, pode-se avaliar o efeito da dopagem sobre a conectividade da rede, a formação de novos grupos estruturais e a ocorrência de reações de oxirredução que alterem o ambiente local do Nd^{3+} .

Complementarmente, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) fornece informações sobre os sobretons e combinações harmônicas das vibrações fundamentais detectadas no MIR. Essa técnica é particularmente útil para detectar alterações sutis na estrutura do vidro e pode revelar transições eletrônicas intra configuracionais dos íons de terras raras, ampliando a capacidade de caracterização espectral do sistema.

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) é uma das técnicas mais diretas para avaliar a eficiência óptica dos vidros dopados. Por meio dela, é possível medir as transições radiativas características dos íons Nd^{3+} , analisando os comprimentos de onda emitidos, as intensidades relativas, os tempos de vida dos estados excitados e a sensibilidade do material à excitação. Essas informações são fundamentais para determinar a viabilidade do material em aplicações fotônicas, como amplificadores ópticos, lasers e concentradores solares luminescentes.

Além das técnicas espectroscópicas, propriedades físico-químicas como a densidade e o índice de refração também são avaliadas. A densidade é um parâmetro estrutural fundamental que reflete o grau de compactação da rede vítrea e pode indicar variações na composição química ou na incorporação de dopantes. Já o índice de refração está diretamente

relacionado à polarizabilidade do vidro e às propriedades ópticas lineares e não lineares do material, sendo um parâmetro-chave para aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Portanto, a aplicação combinada dessas técnicas de caracterização permite uma compreensão aprofundada dos efeitos estruturais, espectroscópicos e térmicos induzidos pela dopagem com íons Nd^{3+} em matrizes vítreas. Essa abordagem integrada é imprescindível para o desenvolvimento racional de novos materiais funcionais, garantindo a otimização de suas propriedades e a adequação às exigências de desempenho de tecnologias fotônicas avançadas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir, serão apresentados os resultados das caracterizações ópticas e térmicas realizadas nas amostras de vidro PNAZ, bem como nas versões co-dopadas com íons Nd^{3+} e nanopartículas de prata (AgNPs), utilizando as técnicas de absorção UV-Vis, espectroscopia Raman, PL, PLRT e difração de raios X (DRX). Os procedimentos de síntese das amostras e os fundamentos teóricos de cada técnica foram previamente descritos no Capítulo 3 e detalhados no Capítulo 4 e 5.

A análise de absorção na região visível tem como objetivo confirmar a incorporação dos íons Nd^{3+} na matriz vítrea e identificar a formação de AgNPs. Já o DRX foi aplicado exclusivamente à amostra de vidro PNAZ sem dopagem, com o propósito de verificar a natureza amorfa da matriz e descartar a presença de fases cristalinas (CULLITY; STOCK, 2014). Os espectros Raman serão investigados para detectar possíveis alterações estruturais na rede fosfato decorrentes da presença de AgNPs e/ou da aplicação de tratamento térmico (FERRARO; NAKAMOTO; BROWN, 2003).

6.1 (UV-VIS)

A espectroscopia de absorção óptica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foi utilizada para investigar a incorporação e a interação dos dopantes Nd^{3+} e Ag na matriz vítrea PNAZ, bem como para verificar possíveis efeitos do tratamento térmico na nucleação de nanopartículas de prata. Os espectros obtidos apresentam as transições f-f características do Nd^{3+} , sobrepostas a um fundo contínuo associado à rede fosfatada. As principais bandas são originadas do nível fundamental $^4\text{I}_{9/2}$, com transições para múltiplos estados excitados: 430–450 nm ($^4\text{G}_{11/2}$), 470–500 nm ($^2\text{G}_{9/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$), 520–540 nm ($^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$), 575–600 nm ($^4\text{G}_{5/2}$, $^4\text{G}_{7/2}$), 740–760 nm ($^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$), 790–820 nm ($^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$) e 870–900 nm ($^4\text{F}_{3/2}$). Entre elas, destaca-se a transição em torno de 800–810 nm, a mais intensa neste tipo de matriz e amplamente utilizada como referência em análises comparativas. A presença de nanopartículas metálicas de prata pode ser identificada, nesta faixa espectral, pelo surgimento de uma banda larga entre 380 e 450 nm, conhecida como banda de Ressonância Plasmônica de Superfície (SPR). Esse fenômeno ocorre quando o campo elétrico da radiação incidente provoca oscilações coletivas dos elétrons livres na superfície das nanopartículas, resultando

em um pico de absorção característico. No caso da prata esférica, esse pico situa-se tipicamente nessa região do espectro e sua observação é uma evidência direta da formação de partículas metálicas com dimensões nanométricas. A ausência dessa banda indica que a prata encontra-se predominantemente na forma iônica (Ag^+) ou em aglomerados tão pequenos que não sustentam modos plasmônicos detectáveis.

6.1.1 Amostras sem recozimento

Na condição “as-cast” (Figura 6.1 (a)), todas as transições do Nd^{3+} estão bem definidas e não há evidência de banda SPR. Ao comparar as amostras com 0,00 % e 2,00 % de Ag, observa-se que a presença de 2,00 % promove um aumento significativo da absorbância na região de 427 nm, indicando possível contribuição inicial de modos plasmônicos incipientes, embora ainda pouco desenvolvidos. Pequenos aumentos no fundo espectral observados em algumas composições podem estar relacionados a espalhamento Rayleigh ou Mie, causado por centros dispersos ou aglomerados incipientes de prata, mas sem impacto relevante sobre o ambiente químico do Nd^{3+} . A estabilidade das posições e intensidades das bandas reforça que a rede fosfatada PNAZ mantém elevada capacidade de solubilização iônica, mesmo para concentrações elevadas de Ag.

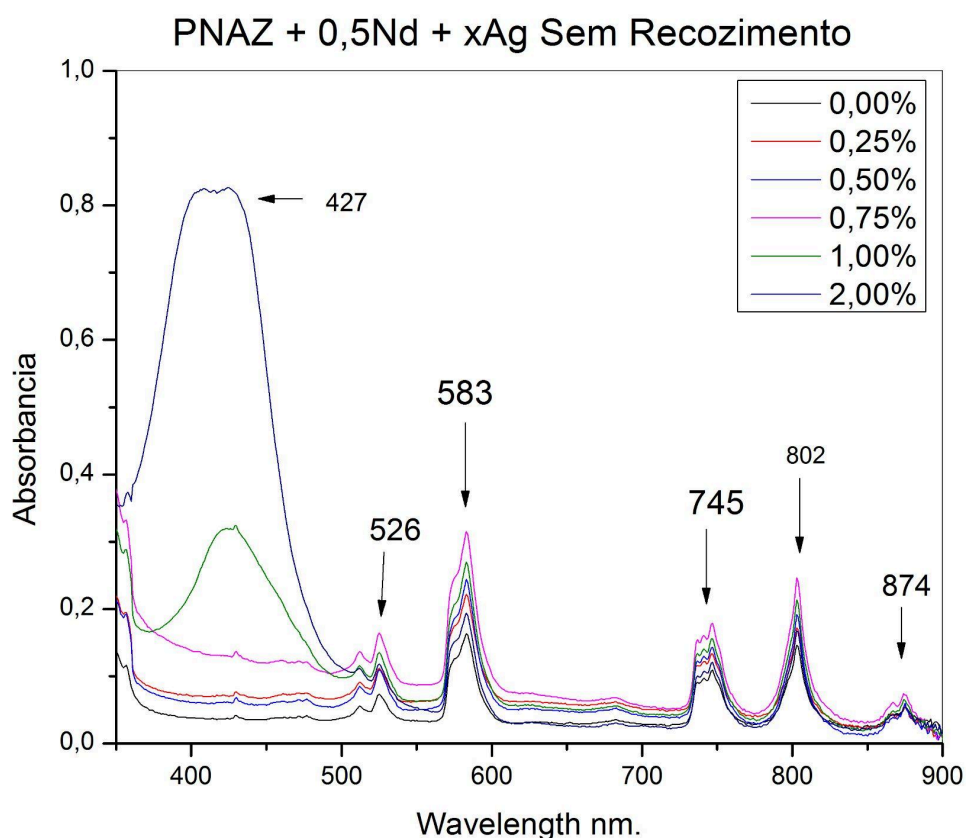


Figura 6.1 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) da matriz vítrea PNAZ dopada com 0,5% mol de Nd^{3+} e diferentes teores de Ag Sem tratamento térmico.

6.1.2 Amostras com recozimento de 3 horas

Após 3 horas de tratamento térmico (Figura 6.2), nota-se uma leve diminuição na definição e na intensidade relativa das bandas do Nd^{3+} , especialmente na região de 800–810 nm. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento de defeitos estruturais e ao aperto de tensões internas promovidos pelo recozimento. Para a amostra com 2,00% de Ag, há leve redução da banda em 427nm, associada à RPS das nanopartículas de prata em crescimento, ausente na amostra sem prata. Ainda assim, a ausência de SPR persiste, confirmando que a prata continua majoritariamente em estado iônico. Observa-se, entretanto, discreta alteração no fundo espectral em concentrações intermediárias (0,75–1,0% Ag), possivelmente associada a rearranjos locais da prata na rede vítrea, sem que haja nucleação expressiva de nanopartículas metálicas.

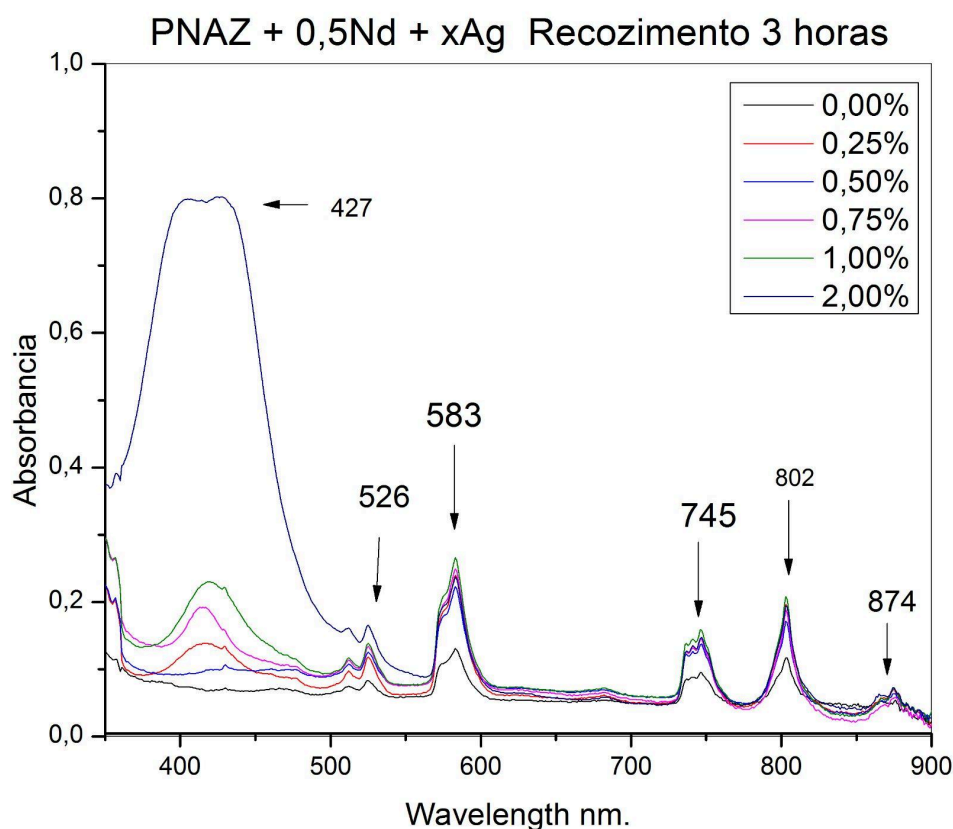


Figura 6.2 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) da matriz vítrea PNAZ dopada com 0,5% mol de Nd^{3+} e diferentes teores de Ag. Recozimento 3 horas

6.1.3 Amostras com recozimento de 6 horas

Com o aumento do tempo de tratamento térmico para 6 horas (Figura 6.3), as intensidades das bandas do Nd^{3+} se mantêm estáveis em relação às observadas para sem recozimento. Entretanto, a amostra com 2,00% de Ag apresenta o pico em 427nm mais intenso de todas as condições, indicando que o maior tempo de recozimento favorece o crescimento e a organização das nanopartículas de prata. Algumas amostras apresentaram leve aumento na transmitância global, especialmente para concentrações intermediárias de prata, sugerindo homogeneização estrutural mais pronunciada. Apesar disso, não há surgimento de banda SPR, reforçando que a Ag não evolui para partículas metálicas detectáveis por UV-Vis mesmo após tratamento térmico prolongado. A estabilidade espectral do Nd^{3+} confirma que o recozimento não altera significativamente seu ambiente de

coordenação, preservando as propriedades ópticas essenciais para aplicações fotônicas.

Podemos observar que a análise comparativa das três condições indica que o Nd^{3+} mantém sua assinatura espectral praticamente inalterada ao longo dos tratamentos térmicos, evidenciando a robustez de sua incorporação na matriz PNAZ. A prata, entretanto, apresenta evolução distinta: para 0% Ag, não há formação de RPS detectável; já para 2,00 % Ag, pode haver um surgimento de RPS com o tempo de recozimento de 6h. O efeito mais relevante do recozimento é a melhoria da definição espectral e a redução de defeitos estruturais, especialmente visíveis após 3 horas de tratamento.

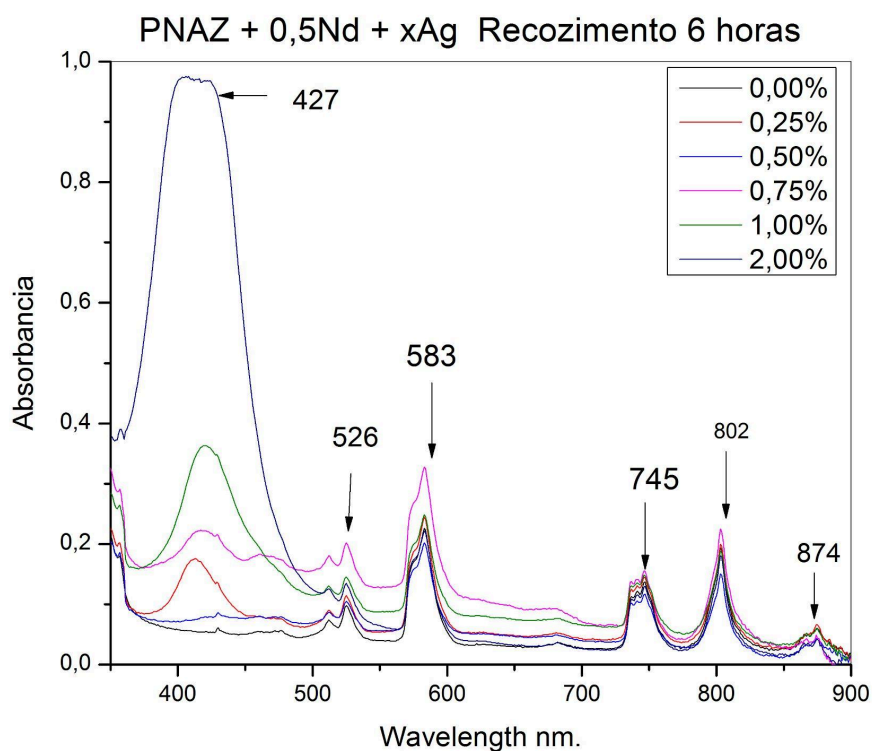


Figura 6.3 – Espectros de absorção óptica (UV-Vis) da matriz vítrea PNAZ dopada com 0,5% mol de Nd^{3+} e diferentes teores de Ag. Recozimento 6 horas.

6.2 INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho próximo (NIR) foi empregada para investigar as transições f–f do íon Nd^{3+} na matriz vítrea PNAZ dopada com diferentes concentrações de prata, bem como para avaliar a influência do tratamento térmico sobre o ambiente local desses íons. No NIR, as transições f–f do Nd^{3+} não sofrem grande sobreposição com bandas de absorção eletrônica da matriz, permitindo uma análise mais clara dos efeitos estruturais induzidos pela dopagem e pelo recozimento.

Os espectros das amostras apresentam duas bandas bem definidas:

- 5398 cm^{-1} , associada à transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$;
- 7316 cm^{-1} , associada à transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$

A presença estável dessas bandas confirma que o Nd^{3+} está incorporado de forma eficiente à rede fosfatada, preservando sua estrutura fina típica.

6.2.1 Amostras sem recozimento

Na condição “as-cast” (Figura 6.4), observa-se que as posições das bandas permanecem inalteradas para todas as concentrações de prata, evidenciando que, no estado inicial, a Ag não provoca distorções significativas no campo cristalino ao redor do Nd^{3+} . Em baixas concentrações de prata (0,25% e 0,50% mol), há um aumento relativo da transmitância nas regiões das transições, sugerindo uma leve diminuição da absorção. Para concentrações mais altas ($\geq 1,0\%$ mol), nota-se uma redução da intensidade relativa das bandas, possivelmente associada a pequenas alterações no ambiente local do Nd^{3+} devido à presença de prata na rede.

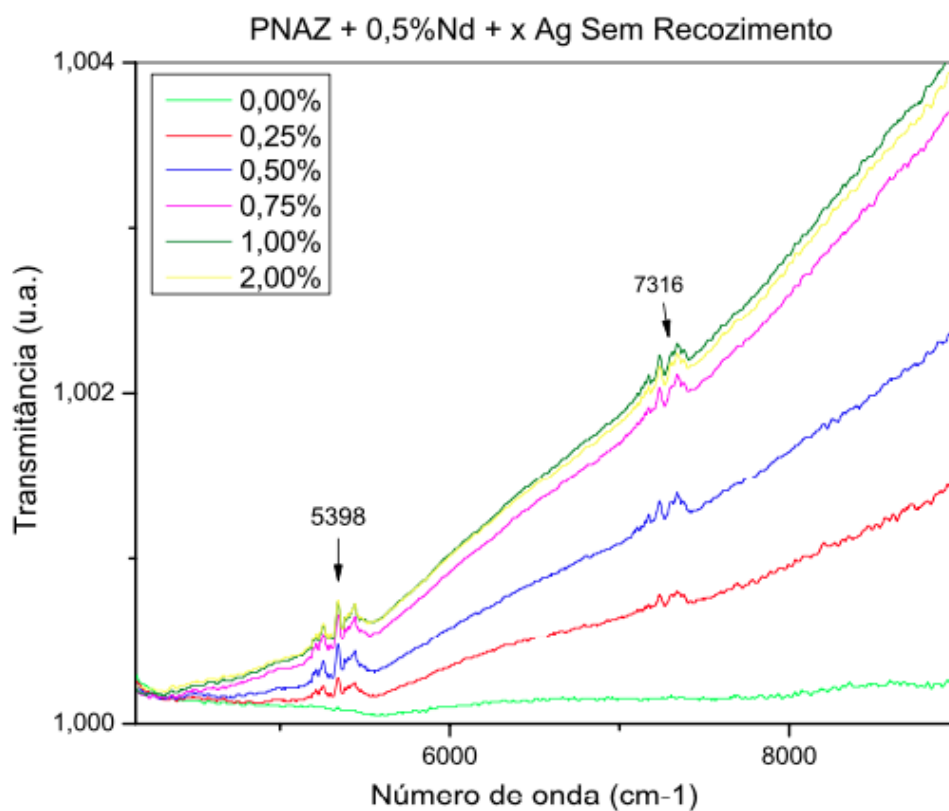


Figura 6.4 – Espectros na região do infravermelho próximo (NIR) da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sem recozimento térmico.

6.2.2 Amostras com recozimento de 3 horas

Após 3 horas de tratamento térmico (Figura 6.5), a definição das bandas é mantida, mas há uma ligeira diminuição da transmitância global, especialmente para concentrações intermediárias de Ag (0,75% e 1,0%). Esse comportamento indica um rearranjo estrutural sutil, provavelmente devido à difusão de prata na matriz e ao aumento de defeitos locais. A ausência de deslocamento nas posições das bandas confirma que não ocorre formação significativa de nanopartículas metálicas, e que a prata permanece predominantemente na forma iônica ou em pequenos aglomerados.

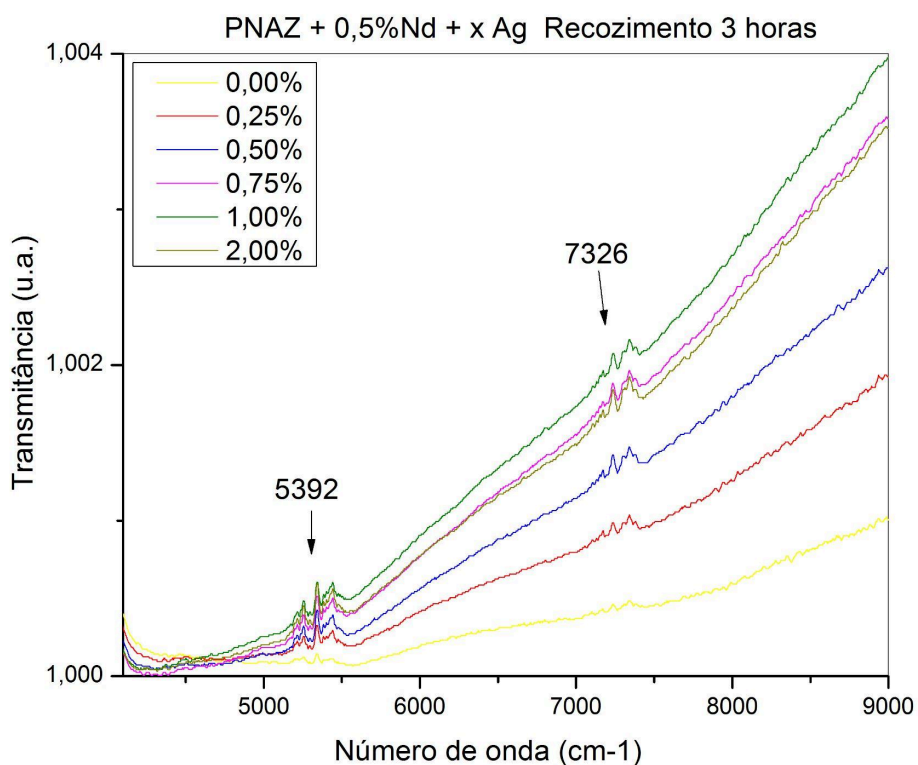


Figura 6.5 – Espectros NIR para amostras recozidas por 3 horas.

6.2.3 Amostras com recozimento de 6 h

Com 6 horas de tratamento térmico (Figura 6.6), a transmitância global tende a aumentar ainda mais, com intensidades das bandas ligeiramente menores para concentrações elevadas de prata. Esse comportamento sugere que, em tempos mais longos, a prata pode interagir de forma mais intensa com a rede, alterando levemente a simetria ao redor do Nd^{3+} , mas sem modificar de forma significativa seu espectro característico.

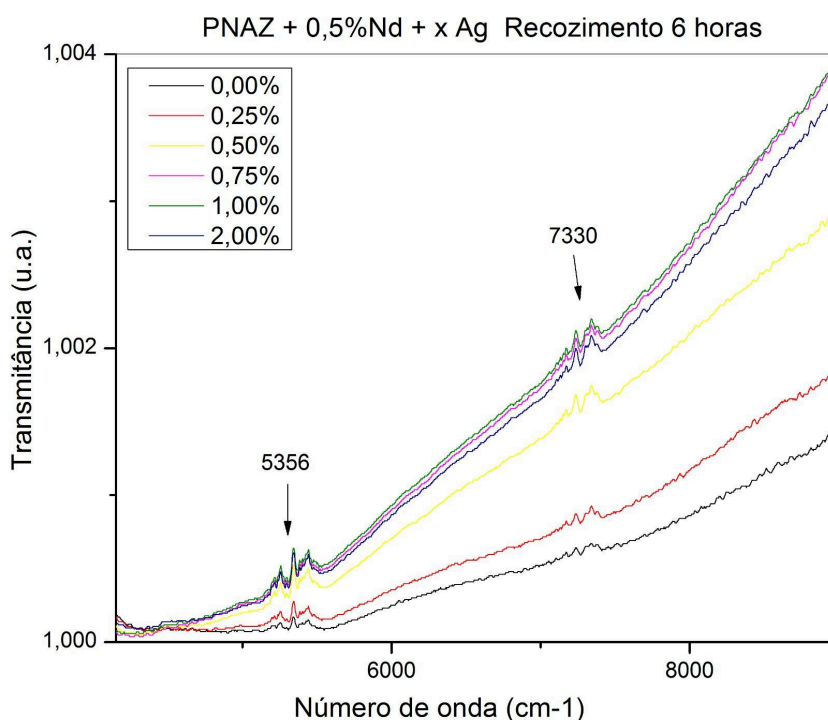


Figura 6.6 – Espectros NIR para amostras recozidas por 6 horas.

A comparação entre as três condições indica que o Nd^{3+} mantém sua assinatura espectral praticamente estável em posição, reforçando sua incorporação robusta à matriz PNAZ. As variações observadas estão mais associadas à modulação da intensidade de absorção, sugerindo que a prata atua como um modificador estrutural, reduzindo defeitos e promovendo ajustes locais na rede. Não há evidências ópticas de formação de nanopartículas metálicas detectáveis no NIR, mesmo após 6 horas de tratamento térmico.

6.3 INFRAVERMELHO MÉDIO (MIR)

A espectroscopia MIR foi empregada para identificar as unidades estruturais do vidro fosfato PNAZ co-dopado com Nd^{3+} (0,5 mol%) e diferentes teores de prata ($\text{Ag}_2\text{O} = 0\text{--}2,0$ mol%), bem como para avaliar como o recozimento térmico (3h e 6h) altera a conectividade da rede (distribuição de Q^n) e o conteúdo de oxigênios não ligantes (NBOs). Em vidros fosfato, as principais bandas MIR estão associadas às vibrações dos tetraedros PO_4 : (i) flexões de P–O–P ($\approx 400\text{--}460$ cm^{-1}); (ii) flexões endocíclicas O–P–O ($\approx 520\text{--}580$ cm^{-1}); (iii)

estiramentos simétricos P–O–P ($\approx 700\text{--}780\text{ cm}^{-1}$), característicos de unidades Q^2 (metafosfatos); e (iv) estiramentos assimétricos P–O $^-$ ($\approx 850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), típicos de ligações com NBOs em $Q^1\text{--}Q^2$ (piro/metafosfatos). A banda de P=O terminal costuma situar-se acima de 1200 cm^{-1} e, por isso, não é dominante nas janelas aqui analisadas (BROW, 2000; HOPPE, 1996; SHELBY, 2005; KAMITSOS et al., 1991).

No sistema PNAZ, Na_2O e ZnO atuam como modificadores (geram NBOs), Al_2O_3 tende a repolimerizar a rede via formação de unidades AlO_4^- compensadas por cátions e Ag_2O funciona como modificador/precursor de Ag^0 na presença de tratamento térmico, podendo deslocar o balanço Q^n (SHELBY, 2005; CARMO, 2011).

6.3.1 Amostras sem recozimento

Na condição inicial (Figura 6.7), temos o conjunto sem tratamento térmico que apresenta picos definidos em 420 , 538 e 750 cm^{-1} , além de banda dominante em $\sim 887\text{ cm}^{-1}$. A elevação progressiva da absorvância global com o aumento de Ag_2O (especialmente para $x \geq 0,50\text{ mol\%}$) é compatível com a ação modificadora da prata na rede fosfatada, que rompe enlaces P–O–P e eleva a fração de NBOs, reforçando o estiramento assimétrico da ligação (P–O $^-$) ($\sim 887\text{ cm}^{-1}$). A presença do Nd^{3+} ($0,5\text{ mol\%}$) contribui para ligações Nd–O–P locais, mas não mascara a tendência imposta por Ag_2O (SHELBY, 2005; CARMO, 2011).

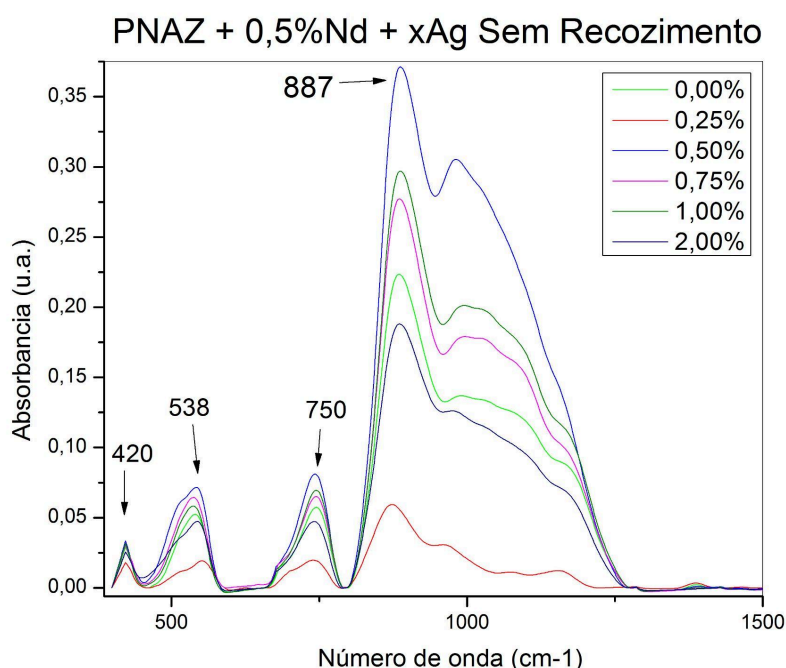


Figura 6.7 – Espectros na região do infravermelho médio (MIR) da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sem tratamento térmico.

6.3.2 Amostras com recozimento de 3 horas

Após 3 horas de tratamento térmico (Figura 6.8), observa-se deslocamento discreto da banda principal para $\sim 892 \text{ cm}^{-1}$ (blue shift), acompanhado de maior definição das bandas em ~ 547 e $\sim 743 \text{ cm}^{-1}$. Esse comportamento indica reorganização estrutural: relaxação da rede e parcial repolimerização (ganho relativo de Q^2 , visível pelo reforço em $\sim 740\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$), coexistindo com segmentos contendo NBOs (manutenção da banda $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$). A literatura reporta que o alívio de tensões e a redistribuição de cátions ($\text{Na}^+/\text{Ag}^+/\text{Zn}^{2+}$) durante o recozimento podem recompor pontes P–O–P, sem eliminar por completo as unidades terminais (BROW, 2000; HOPPE, 1996). Em termos qualitativos, a razão de intensidades A_{892}/A_{743} tende a diminuir em várias composições, sinalizando um equilíbrio mais polimerizado do que no estado sem recozimento.

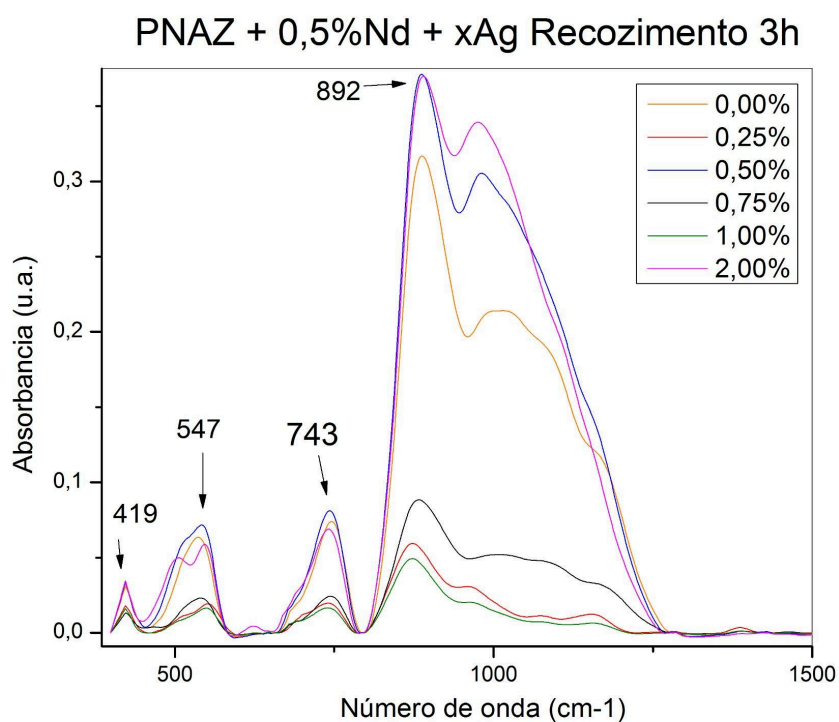


Figura 6.8 – Espectros MIR após recozimento térmico de 3 horas.

6.3.3 Amostras com recozimento de 6 horas

Para o recozimento de 6 horas (Figura 6.9), surgem dois regimes:

- (i) para $x \leq 1,0$ mol% de Ag_2O , há redução acentuada das intensidades nas bandas fosfato (incluindo ~ 738 e ~ 548 cm^{-1}), sugerindo rearranjo profundo da rede e um possível consumo de NBOs por recomposição de pontes P–O–P (repolimerização), possivelmente concomitante à redução parcial de $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ e à migração de Ag para nanoclusters/NPs, o que diminui seu efeito modificador direto na matriz (SHELBY, 2005; CARMO, 2011).
- (ii) para $x = 2,0$ mol%, ao contrário, a banda em ~ 887 cm^{-1} torna-se muito intensa, e as demais bandas reaparecem com alto ganho, compatível com excesso de modificador remanescente na rede (maior NBO/T), mesmo após 6 h. Este comportamento bifurcado aponta para competição entre repolimerização por recozimento e ação modificadora residual da prata quando em alto teor.

A análise comparativa dos espectros MIR evidencia que o recozimento é eficaz na redução de hidroxilas na matriz PNAZ, o que favorece a diminuição das perdas não

radiativas associadas ao Nd^{3+} . O efeito é mais intenso nas primeiras horas de tratamento, estabilizando-se posteriormente. A prata contribui como modificador estrutural, influenciando a retenção ou remoção de hidroxilas dependendo de sua concentração, mas sem provocar alterações drásticas na estrutura básica da rede fosfatada.

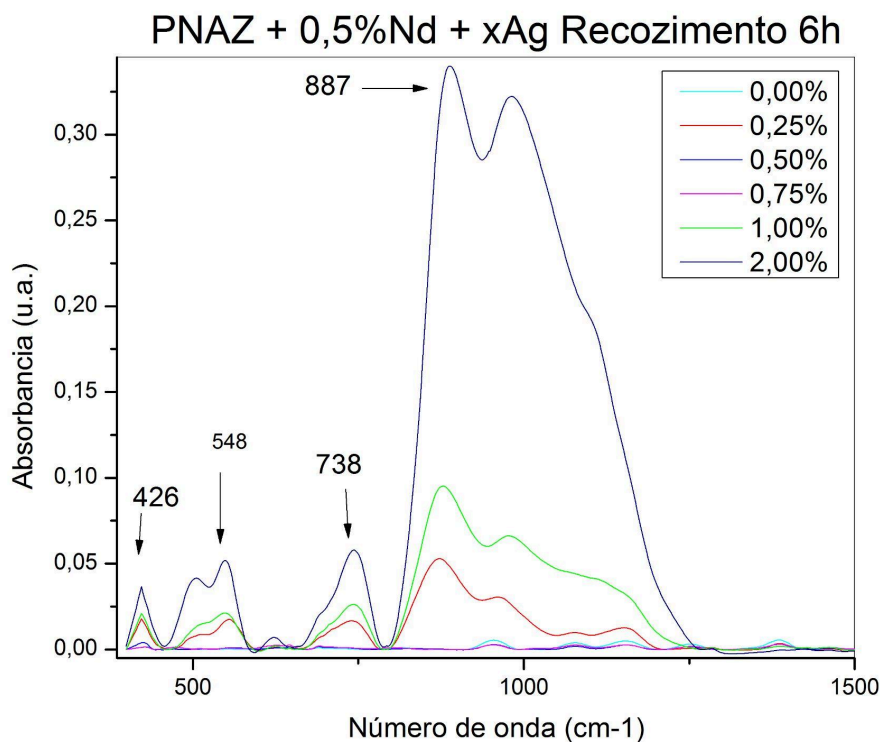


Figura 6.9 – Espectros MIR após recozimento térmico de 6 horas.

6.4 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) foi utilizada para investigar a resposta óptica de emissão das amostras de PNAZ dopadas com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, nas três condições experimentais. A análise foi conduzida em duas regiões principais:

- (i) 350–600 nm, onde se destacam emissões associadas a centros de prata e defeitos estruturais na matriz;
- (ii) 900–1500 nm, onde predominam as transições f–f do Nd^{3+} .

As variações na intensidade e forma espectral refletem tanto o papel do Nd^{3+} como emissor óptico quanto o efeito da prata como potencial intensificador, via formação de nanopartículas ou centros eletrônicos.

6.4.1 Amostras sem recozimento

Na faixa de 350–600 nm (Figura 6.10), observa-se uma emissão larga centrada entre 425 e 550 nm, atribuída a centros de prata em estado atômico ou organizados em aglomerados sub nanométricos, bem como a defeitos estruturais da rede, como vacâncias de oxigênio. A ausência de banda SPR no UV-Vis confirma que a prata ainda não está organizada em nanopartículas metálicas capazes de acoplamento plasmônico. O Nd^{3+} contribui marginalmente nessa região, uma vez que suas transições f–f apresentam baixa intensidade e são mascaradas pelo contínuo associado aos centros de prata. A intensidade cresce até cerca de 0,75–1,0% de Ag, sendo seguida por queda em concentrações mais altas (2,0%), configurando o efeito de *quenching* por concentração.

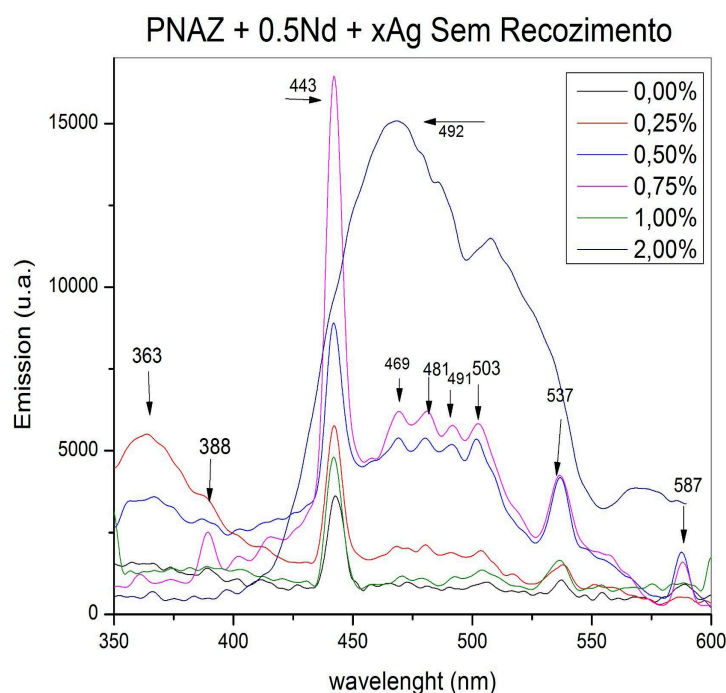


Figura 6.10 – Espectros de fotoluminescência da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sem recozimento térmico

Na faixa de 900–1500 nm (Figura 6.11), as emissões do Nd^{3+} se destacam, com máximos característicos associados às transições ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$. As intensidades mantêm-se relativamente estáveis, indicando que, sem recozimento, a prata exerce papel limitado como intensificador no infravermelho próximo. Pequenas variações sugerem mudanças sutis no campo cristalino local do Nd^{3+} , mas sem reorganização estrutural significativa.

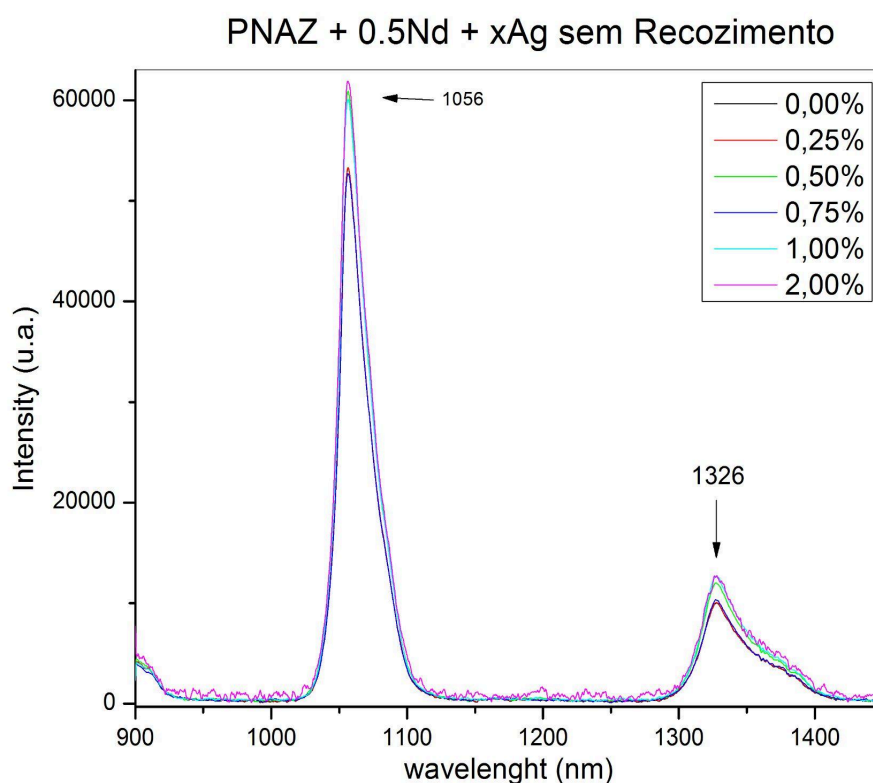


Figura 6.11– Espectros de fotoluminescência da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sem recozimento térmico.

6.4.2 Amostras com recozimento de 3 horas

Após 3 horas de recozimento, os espectros de 350–600 nm (Figura 6.12) exibem aumento expressivo da intensidade para concentrações intermediárias de prata (0,50% a 1,0%), associado à redução de hidroxilas detectada no MIR e à provável formação inicial de nanopartículas de Ag^0 . Essa formação é favorecida pelo tratamento térmico, promovendo a

redução de Ag^+ e a agregação de pequenos clusters. O *quenching* ainda é observado para teores de 2,0%, mas com intensidade global superior à do estado “as-cast”.

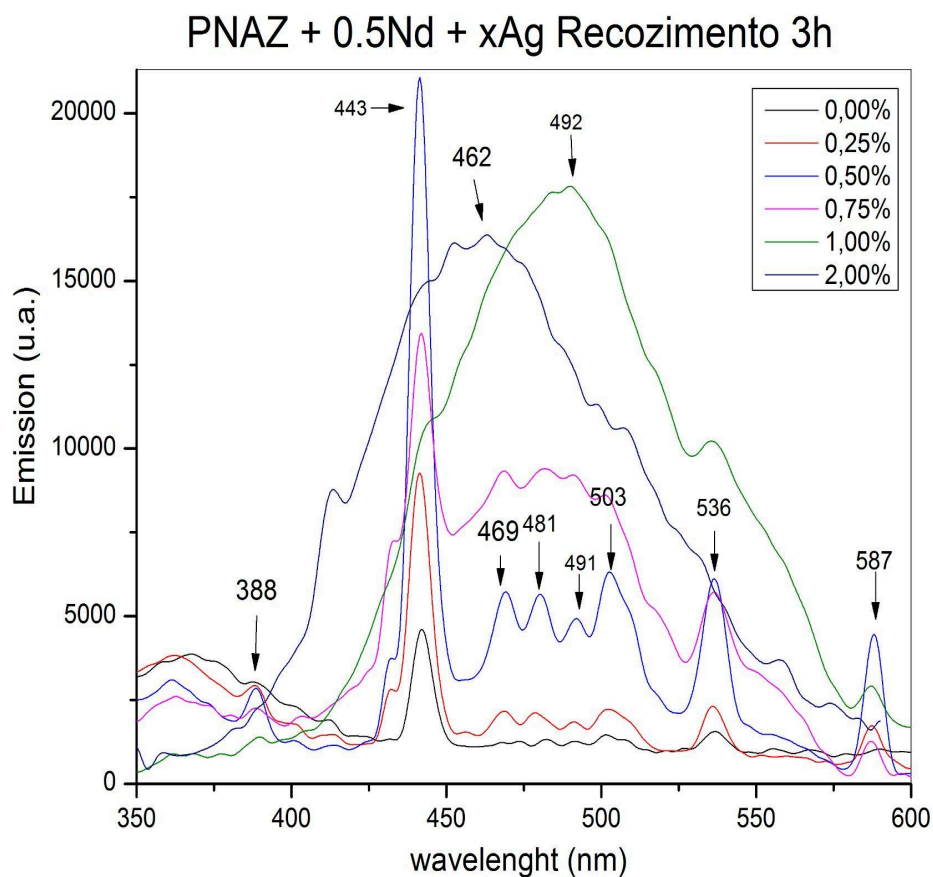


Figura 6.12 – Espectros de fotoluminescência após recozimento de 3 horas.

Na região 900–1500 nm (Figura 6.13), a emissão do Nd^{3+} é intensificada devido a concentrações intermediárias de prata, coerente com a diminuição de perdas não radiativas por grupos O–H. A formação incipiente de nanopartículas pode contribuir via acoplamento de campo próximo (*near-field enhancement*), aumentando a taxa de emissão radiativa.

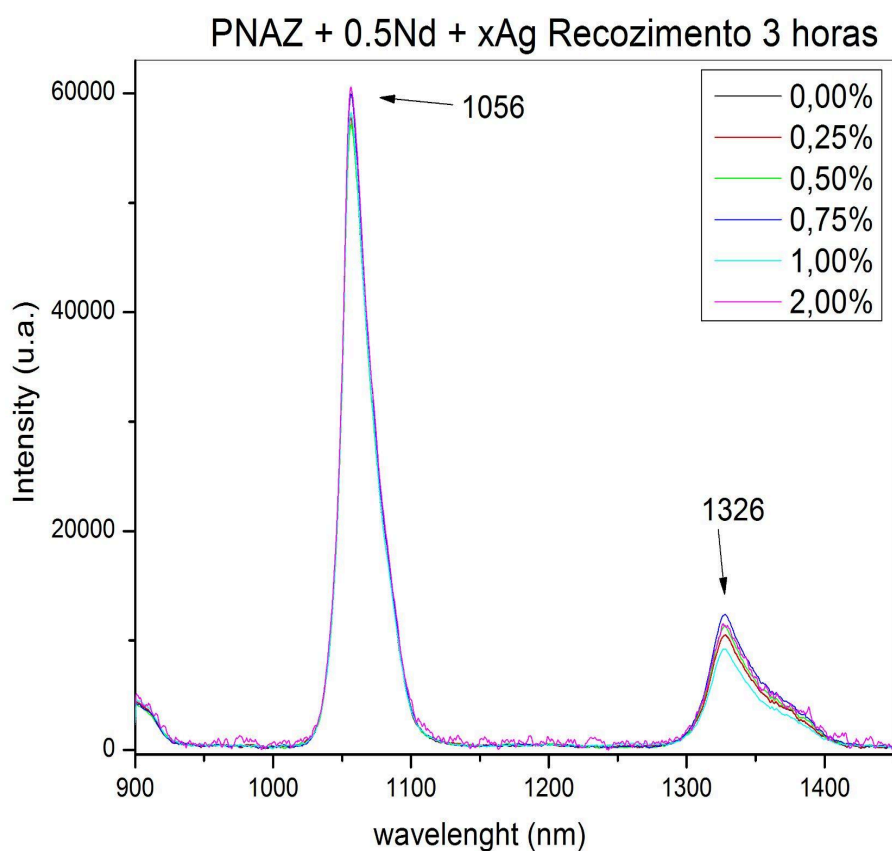


Figura 6.13 – Espectros de fotoluminescência após recozimento de 3 horas.

6.4.3 Amostras com recozimento de 6 horas

Com 6 horas de recozimento, os espectros de 350–600 nm (Figura 6.14) mostram intensificação ainda mais acentuada para amostras com 0,50% e 0,75% de Ag, sugerindo crescimento e estabilização das nanopartículas, capazes de atuar como centros de emissão e intensificadores por interação plasmônica localizada. A largura de banda mantém-se elevada, indicando contribuição tanto de estados de prata quanto de defeitos estruturais remanescentes. O *quenching* em 2,0% de Ag é mais pronunciado, possivelmente devido a processos de transferência de energia não radiativa entre nanopartículas próximas.

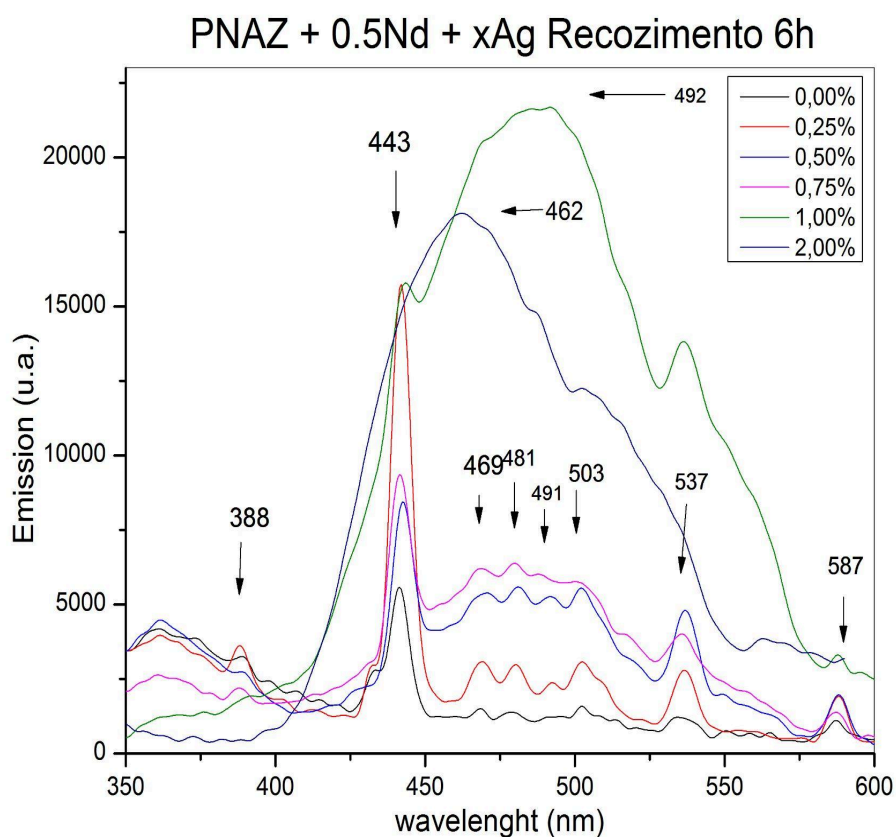


Figura 6.14 – Espectros de fotoluminescência após recozimento de 6 horas.

Na faixa 900–1500 nm (Figura 6.15), observa-se um ganho notável de intensidade para teores intermediários de prata, superando inclusive o desempenho obtido após 3 horas de recozimento. Isso sugere que o tempo adicional de tratamento permite maior remoção de hidroxilas, como evidenciado no MIR, e melhor acoplamento entre os centros emissores de Nd^{3+} e nanopartículas de prata.

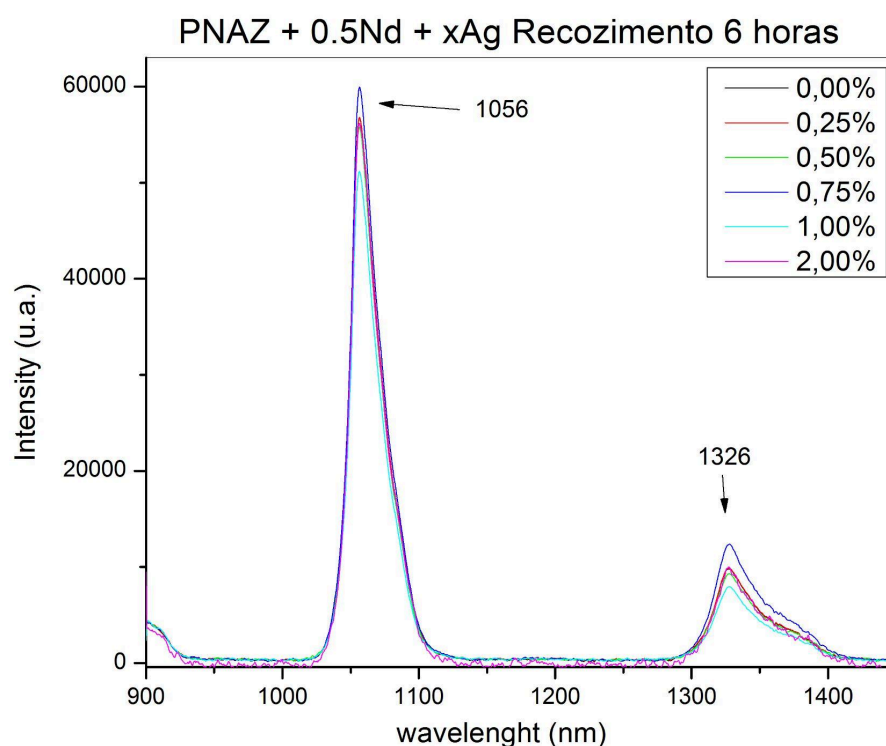


Figura 6.15 – Espectros de fotoluminescência após recozimento de 6 horas.

A evolução dos espectros de PL ao longo dos tratamentos térmicos revela um cenário consistente:

- Sem recozimento: prata predominantemente iônica, baixa intensificação da emissão do Nd^{3+} .
- 3 horas: início da formação de nanopartículas e aumento da emissão, especialmente para concentrações intermediárias.
- 6 horas: maturação das nanopartículas e intensificação máxima, com maior benefício para o Nd^{3+} no NIR e centros de prata no visível.

O desempenho ideal, considerando simultaneamente as emissões visível e NIR, é obtido para teores entre 0,50% e 0,75% de Ag após 6 horas de recozimento.

6.5 FOTOLUMINESCÊNCIA RESOLVIDA NO TEMPO (PLRT)

A medida do tempo de vida da emissão do nível excitado ${}^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} fornece informações diretas sobre os processos radiativos e não radiativos atuantes no sistema. Nas amostras de PNAZ dopadas com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, essa análise foi realizada para as três condições:

6.5.1 Amostras sem recozimento

As curvas de decaimento exibidas na Figura 6.16 apresentam comportamento quase exponencial para todas as concentrações de prata. Os tempos de vida obtidos mantêm-se próximos entre si, indicando que a presença de Ag no estado iônico ou em aglomerados sub nanométricos não exerce influência marcante na taxa de decaimento do Nd^{3+} .

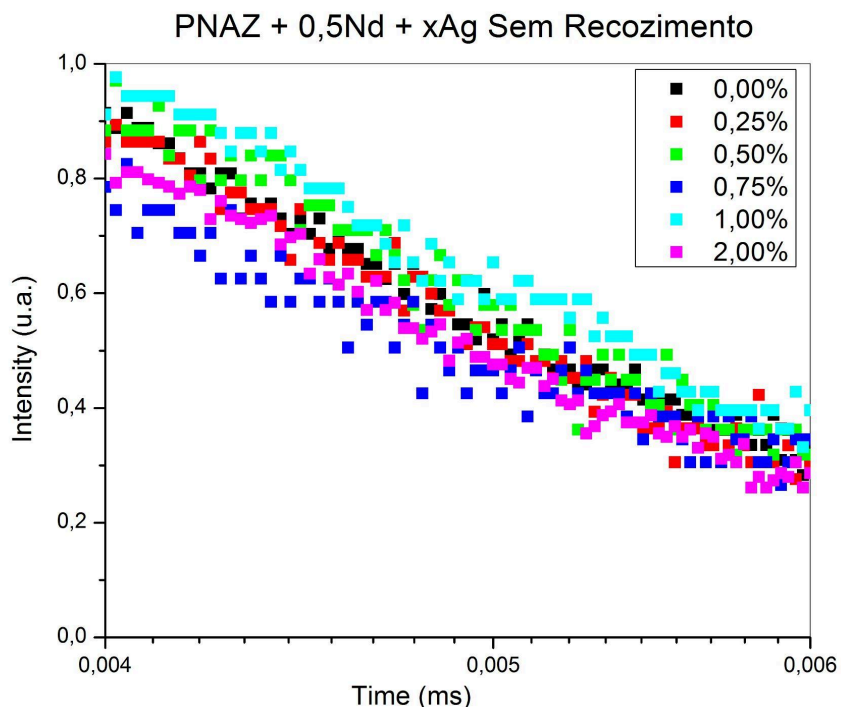


Figura 6.16 – Curvas de decaimento de tempo de vida do Nd^{3+} para a matriz PNAZ dopada com diferentes teores de Ag, sem recozimento térmico. Perfis quase exponenciais com tempos semelhantes entre as amostras.

A ausência de nanopartículas metálicas desenvolvidas implica que não há intensificação óptica via acoplamento plasmônico, e as perdas não radiativas são dominadas pela presença de grupos hidroxila (O–H) na matriz, conforme identificado nos espectros MIR. Assim, nesta condição “as-cast”, a prata atua principalmente como modificador estrutural, sem alterar significativamente os canais de supressão não radiativa já existentes.

6.5.2 Amostras com recozimento de 3 horas

Após 3 horas de tratamento térmico, observa-se um leve aumento dos tempos de vida (Figura 6.17) para concentrações intermediárias de prata (0,50% e 0,75%). Esse efeito pode ser associado à redução parcial das hidroxilas na rede vítrea, detectada nos espectros MIR, diminuindo a probabilidade de transferência não radiativa de energia do Nd^{3+} para modos vibracionais de alta energia. Além disso, o início da formação de nanopartículas de prata pode contribuir para um incremento da taxa radiativa via intensificação local do campo elétrico, o que eleva a eficiência quântica do processo emissivo. Em concentrações mais elevadas (2,0%), o tempo de vida volta a decrescer levemente, possivelmente devido a mecanismos de *quenching* por acoplamento entre nanopartículas próximas ou centros metálicos.

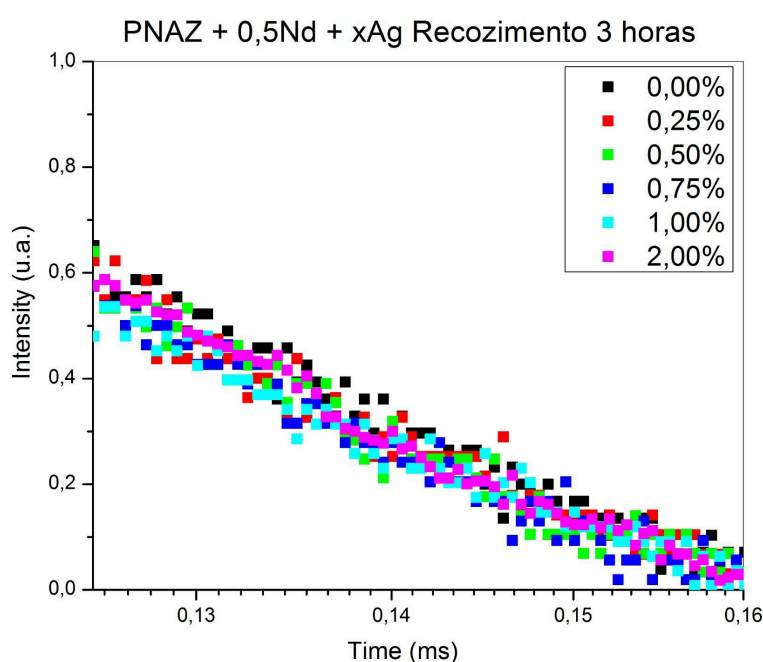


Figura 6.17 -- Curvas de decaimento de tempo de vida após recozimento de 3 horas. Pequenas variações associadas a mudanças estruturais locais.

6.5.3 Amostras com recozimento de 6 horas

Com 6 horas de recozimento, os tempos de vida (Figura 6.18) mostram ganho mais expressivo para as amostras com 0,50% e 0,75% de Ag, superando os valores obtidos após 3 horas. Esse aumento está diretamente relacionado à maior remoção de grupos O–H (confirmada no MIR) e à maturação das nanopartículas metálicas, que atingem dimensões mais eficientes para o acoplamento plasmônico localizado com as emissões do Nd^{3+} . O resultado é uma intensificação simultânea da taxa radiativa e uma redução da supressão não radiativa. Já para 2,0% de Ag, o tempo de vida reduz-se em relação ao máximo obtido, coerente com a maior probabilidade de transferência de energia não radiativa entre nanopartículas próximas, fenômeno comum em sistemas com alta concentração de centros metálicos.

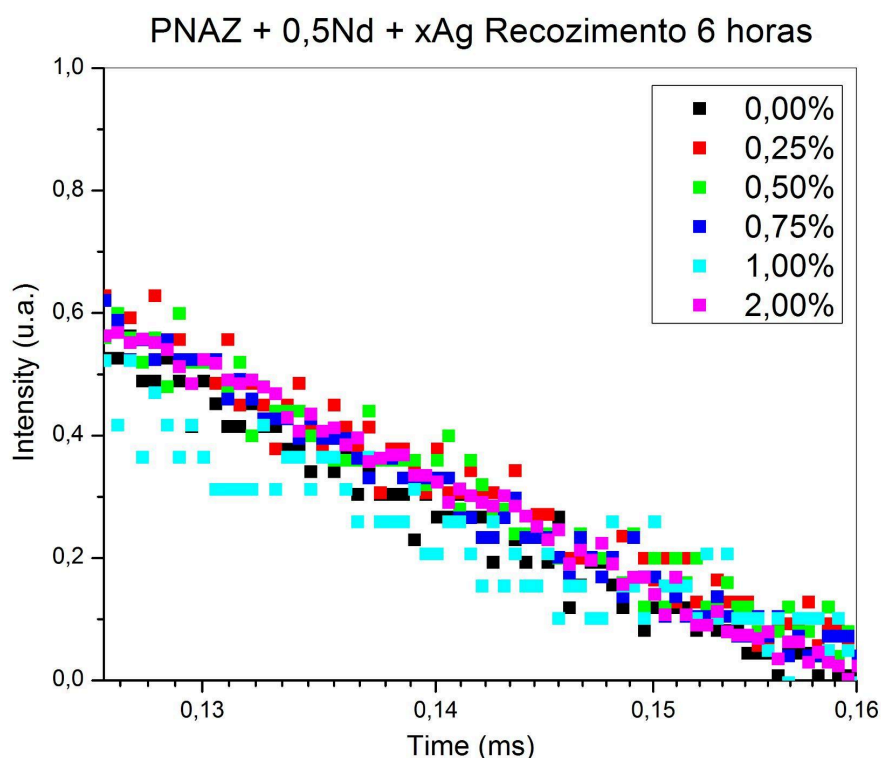


Figura 6.18 – Curvas de decaimento de tempo de vida após recozimento de 6 horas. Tendência de aumento do tempo de vida em teores intermediários, indicando redução de perdas não radiativas.

A análise comparativa dos tempos de vida para as três condições revela uma tendência clara:

- Sem recozimento: tempos de vida curtos e estáveis, limitados pela alta concentração de O–H.
- 3 horas: início da melhoria, com maior efeito para teores intermediários de prata.
- 6 horas: otimização do tempo de vida para 0,50% e 0,75% de Ag, devido à sinergia entre a redução de hidroxilas e a intensificação óptica por nanopartículas maduras.

Esses resultados corroboram as tendências observadas nos espectros de fotoluminescência, confirmando que a prata, em teores adequados e após tratamento térmico prolongado, potencializa a emissão do Nd^{3+} tanto pela via radiativa quanto pela supressão de canais não radiativos.

6.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as alterações estruturais na matriz vítrea PNAZ dopada com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sob as três condições distintas como as outras técnicas: Para as amostras sem recozimento, as medidas foram realizadas com lasers de excitação de 532 nm, 405 nm e 633 nm, enquanto, para as amostras dopadas e recozidas (3h e 6h), foi utilizado exclusivamente o laser de 632 nm. Essa escolha está relacionada à otimização da relação sinal-ruído e à melhor definição das bandas vibracionais, essenciais para a análise das ligações químicas e da polimerização da rede fosfatada.

6.6.1 Amostras sem recozimento

O espectro Raman das amostras sem tratamento térmico (Figura 6.19) apresenta bandas bem definidas características de redes fosfatadas. A intensa banda próxima a 1100 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico das ligações $\text{P}=\text{O}$ (modos ν_1) em unidades Q^0 e Q^1

indicando baixa polimerização da rede. A região entre 900 e 1000 cm^{-1} apresenta contribuição de modos ν_3 , associados ao estiramento assimétrico das ligações P–O–P em unidades Q^2 .

Na faixa de 600 a 750 cm^{-1} , observam-se modos ν_4 relacionados ao dobramento das ligações P–O–P, que são sensíveis ao grau de conectividade da rede e indicam um estado de polimerização intermediário. Já na região de 400 a 500 cm^{-1} , aparecem modos ν_2 atribuídos a dobramentos O–P–O internos aos tetraedros PO_4 , evidenciando a presença de ligações mais curtas e estáveis. Entre os lasers utilizados, o de 532 nm apresentou o melhor desempenho no realce das bandas e na definição espectral, superando os lasers de 405 nm e 633 nm.

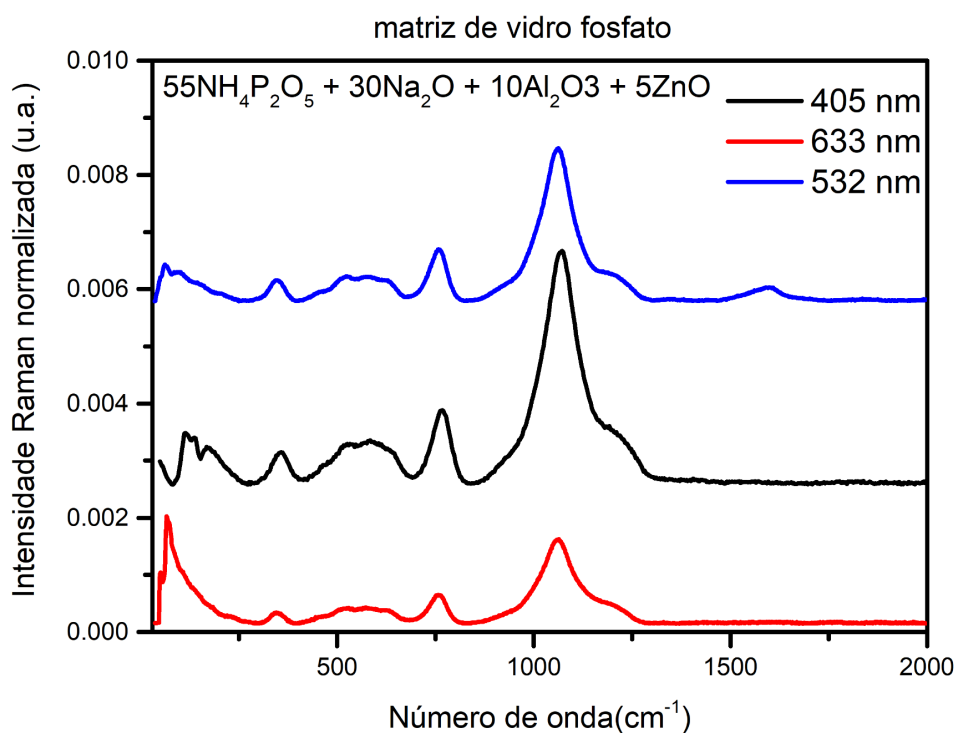


Figura 6.19 – Espectros Raman da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sem recozimento térmico, medidos com lasers de 405 nm, 532 nm e 633 nm.

6.6.2 Amostras com recozimento de 3 horas

Após 3 horas de tratamento térmico (Figura 6.20), verifica-se aumento da intensidade das bandas em $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1 , P=O) e $\sim 690 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4 , P–O–P), indicando reorganização estrutural da rede fosfatada. Essa modificação é consistente com o início da formação de

nanopartículas de prata, que atuam como agentes nucleantes e promovem rearranjos locais na estrutura vítrea.

A banda em torno de 950 cm^{-1} (ν_3 , P–O–P assimétrico) torna-se mais evidente, sugerindo aumento relativo de unidades Q^2 , associadas a uma rede de maior conectividade. O modo ν_2 ($\sim 430\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) também apresenta leve intensificação, possivelmente refletindo maior estabilidade local dos tetraedros fosfato.

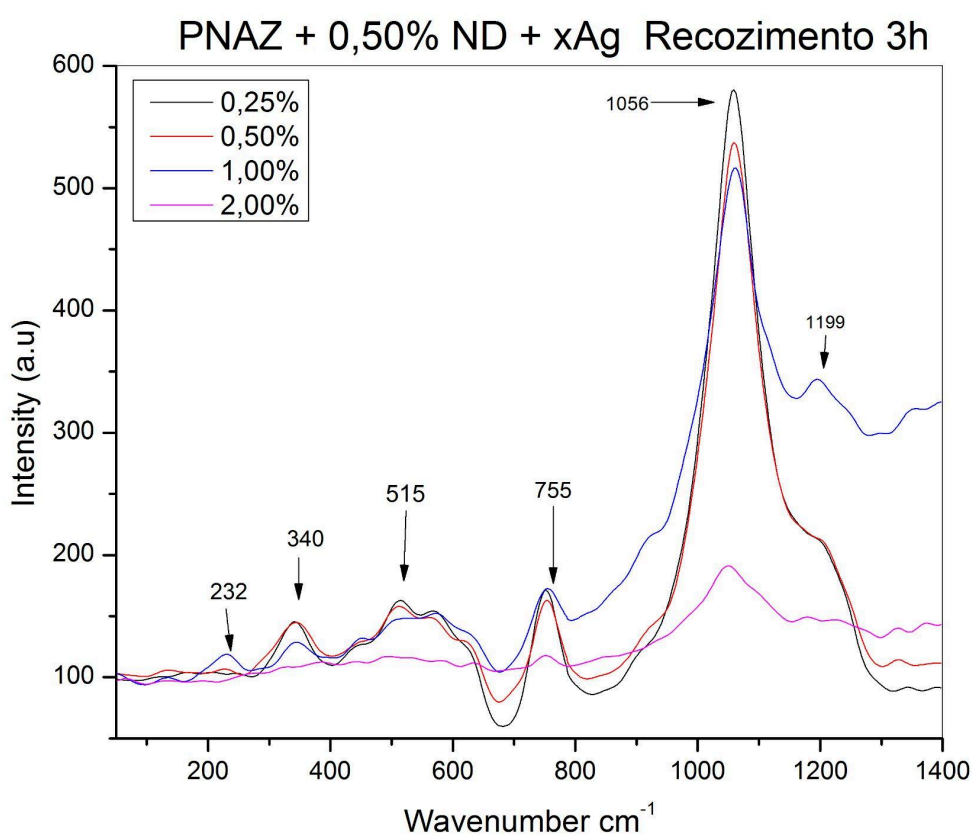


Figura 6.20 – Espectros Raman após recozimento de 3 horas

Todas as medidas nessa etapa foram realizadas com o laser de 632 nm , que forneceu definição suficiente para acompanhar as variações estruturais e comparar diferentes concentrações de prata. A presença do Nd^{3+} se manifesta indiretamente pela manutenção das bandas características da rede, sugerindo que o ambiente local do íon de terra rara ainda não sofreu alterações bruscas.

6.6.3 Amostras com recozimento de 6 horas

Com 6 horas de recozimento (Figura 6.21), observa-se, na amostra de Ag2,00%, um aumento acentuado da intensidade das bandas de 1100 cm^{-1} (ν_1 , P=O) e $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ (ν_4 , P-O-P), indicando menor extensão das ligações em ponte na rede fosfatada. Essa evolução está associada à maturação das nanopartículas de prata, que já atingiram dimensões suficientes para modificar significativamente o campo local, favorecendo a formação de unidades Q^2 e Q^3 de maior conectividade.

A banda próxima a 950 cm^{-1} apresenta maior definição, reforçando o papel das ligações P-O-P assimétricas na reorganização da rede. A intensificação dos modos ν_2 ($\sim 430\text{--}450\text{ cm}^{-1}$) sugere aumento da rigidez estrutural, compatível com o fortalecimento da rede vítrea em decorrência do recozimento prolongado.

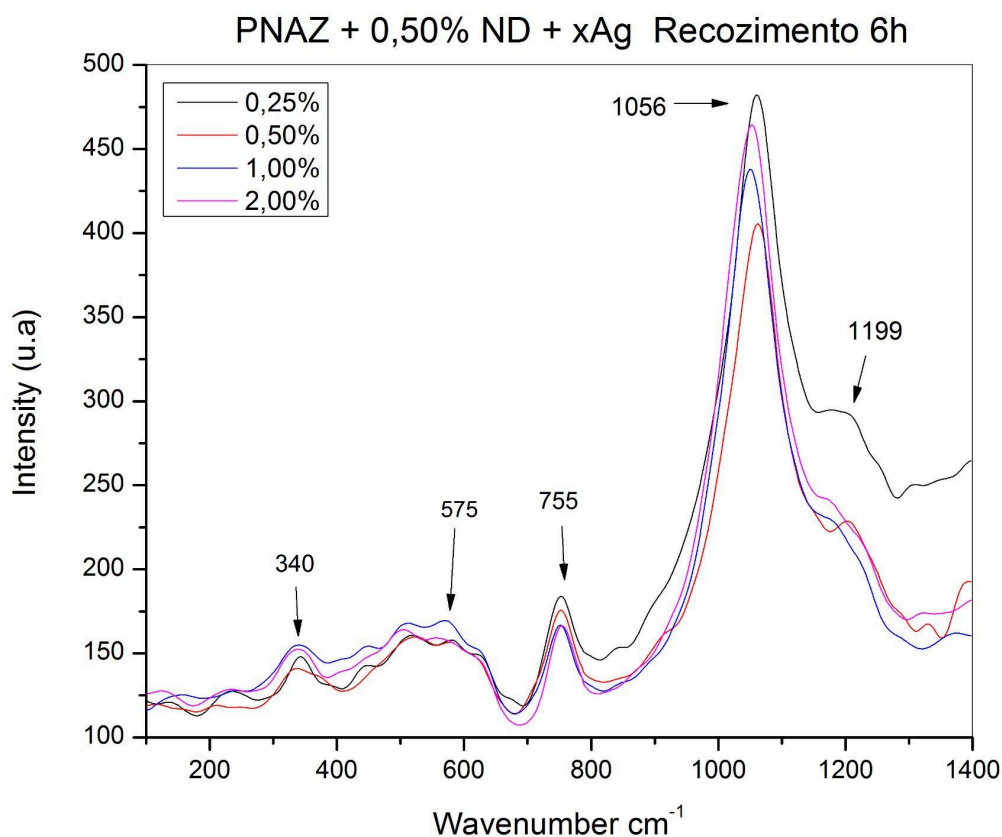


Figura 6.21 – Espectros Raman após recozimento de 6 horas

O efeito é mais pronunciado para concentrações intermediárias de Ag (0,50% e 0,75%), nas quais se observa equilíbrio entre modificação estrutural e preservação da conectividade da rede. Assim como nas amostras de 3h, utilizou-se o laser de 632 nm, garantindo comparabilidade direta dos espectros.

Síntese dos resultados:

- Sem recozimento: predominância de unidades Q^0 e Q^1 ; estrutura pouco polimerizada; bandas intensas em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (P=O) e $\sim 690\text{ cm}^{-1}$ (P-O-P); prata com efeito estrutural mínimo.
- 3 horas: aumento de intensidade em modos ν_1 e ν_4 ; maior evidência de unidades Q^2 ; início da reorganização estrutural induzida por nanopartículas em nucleação.
- 6 horas: intensificação pronunciada de modos ν_1 , ν_3 e ν_4 ; avanço da polimerização e presença mais marcante de unidades Q^2/Q^3 ; maturação das nanopartículas de prata influenciando a rede.

Essas observações, fundamentadas na atribuição dos modos vibracionais, corroboram os resultados de MIR, fotoluminescência e tempo de vida, confirmando que o recozimento prolongado melhora simultaneamente a conectividade estrutural e as propriedades ópticas da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e Ag. A Tabela X apresenta a atribuição dos modos vibracionais identificados nos espectros obtidos para manter a fluidez acadêmica

Tabela 6.1 – Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros Raman da matriz PNAZ dopada com Nd^{3+} e Ag

Posição Raman (cm^{-1})	Modo vibracional	Descrição	Unidade estrutural	Referências*
~1100	ν_1 (P=O)	Estiramento simétrico terminal da ligação P=O	Q^0 e Q^1 pouco polimerizados	[MELO et al., 2019]; [JANTZEN et al., 1981]
~950	ν_3 (P–O–P)	Estiramento assimétrico da ponte P–O–P	Q^2 (maior conectividade)	[YAMASHITA et al., 2003]
~690–750	ν_4 (P–O–P)	Dobramento da ponte P–O–P	Q^1 e Q^2	[WANG et al., 2010]
~430–450	ν_2 (O–P–O)	Dobramento interno do tetraedro PO_4	Todas as unidades Q^n	[EL-MALLAW ANY, 2002]

6.7 ÍNDICE DE REFRAÇÃO E DENSIDADE

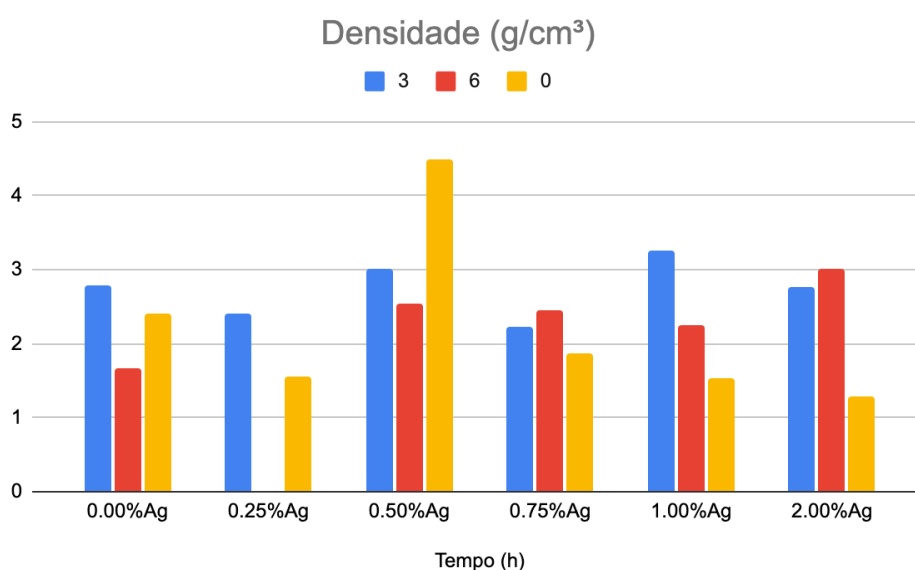
Densidade

A Tabela 6.2 apresenta os valores de densidade das amostras para diferentes tempos de tratamento térmico (3h, 6h e sem tratamento) e concentrações de Ag_2O . Observa-se que, para a maioria das amostras, a densidade apresenta variação não linear com o aumento da concentração de prata, o que pode estar relacionado tanto a alterações na rede vítrea quanto à possível formação de centros de dispersão devido à incorporação de nanopartículas de Ag.

Tabela 6.2 – Densidade (g/cm³)

Tempo (h)	0.00%Ag	0.25%Ag	0.50%Ag	0.75%Ag	1.00%Ag	2.00%Ag
3	2.7799	2.4023	3.0119	2.2282	3.2567	2.7681
6	1.6745	2.8112	2.5495	2.4553	2.2510	3.0171
0	2.4180	1.5594	4.4827	1.8787	1.5447	1.2775

Nota-se que as amostras tratadas por 3 horas tendem a apresentar densidades mais elevadas em comparação às sem tratamento, sugerindo um possível efeito de compactação estrutural promovido pelo tratamento térmico. Já em 6 horas, algumas composições apresentam redução da densidade, possivelmente associada a processos de relaxação estrutural ou início de cristalização localizada.

**Gráfico 6.1** – Densidade (g/cm³). Fonte: Autor

Índice de refração

A Tabela 6.3 mostra os valores de índice de refração, que estão diretamente ligados à polarizabilidade eletrônica do material e à densidade óptica da rede. Em geral, observa-se uma

tendência de variação suave com a concentração de Ag_2O , sendo que valores mais elevados de n coincidem, em alguns casos, com maiores densidades, conforme previsto pela equação de Lorentz-Lorenz.

Tabela 6.3 – Índice de Refração

Tempo (h)	0.00%Ag	0.25%Ag	0.50%Ag	0.75%Ag	1.00%Ag	2.00%Ag
3	1,69	1,68	1,66	1,62	1,69	1,66
6	1,62	1,64	1,64	1,62	1,62	1,46
0	1,59	1,62	1,63	1,60	1,57	1,49

É possível perceber que as amostras com menor índice de refração geralmente coincidem com aquelas de menor densidade, o que confirma a correlação entre a compactação da rede e a resposta óptica do material.

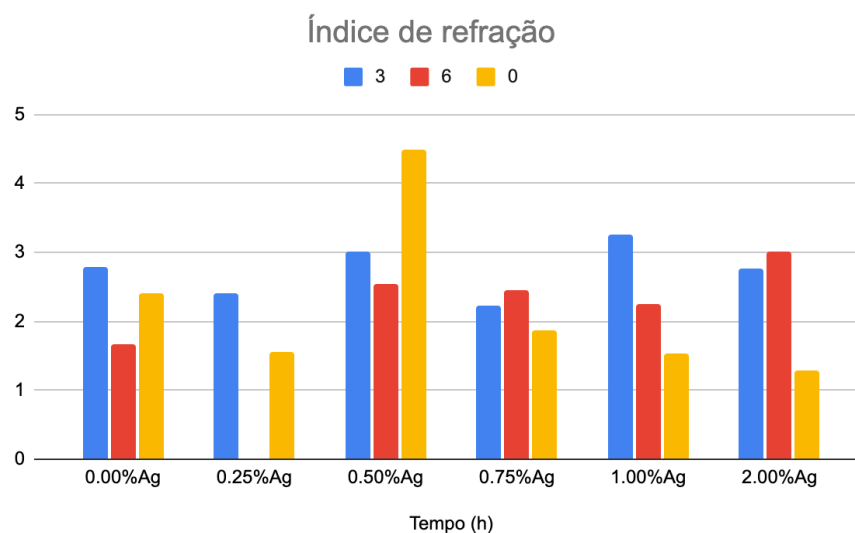


Gráfico 6.2 – Índice de Refração. Fonte: Autor

Volume molar

O volume molar calculado a partir das massas molares médias e das densidades experimentais está apresentado na Tabela 6.4. Este parâmetro está relacionado ao volume efetivo ocupado por um mol de constituintes na rede vítrea e pode indicar mudanças estruturais significativas.

Tabela 6.4 – Volume Molar (cm^3/mol)

Tempo (h)	0.00%Ag	0.25%Ag	0.50%Ag	0.75%Ag	1.00%Ag	2.00%Ag
3	40.2531	46.6736	37.3016	50.5220	34.6355	41.0735
6	66.8257	39.8848	44.0669	45.8490	50.1100	37.6837
0	46.2778	71.9021	25.0627	59.9207	73.0223	88.9984

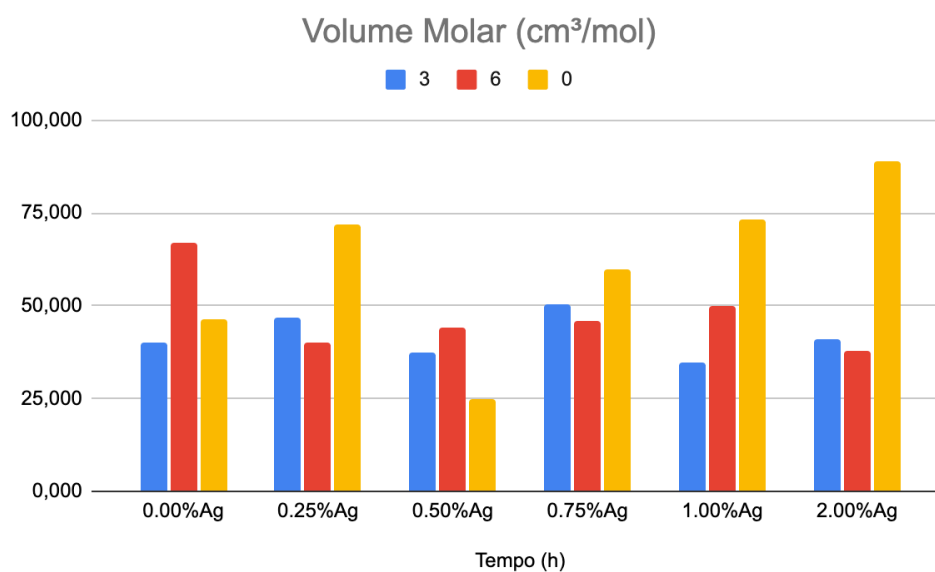


Gráfico 6.3 – Volume Molar (cm^3/mol). Fonte: Autor

Observa-se que, para algumas composições, o volume molar aumenta com a adição de Ag^+ , sugerindo que a prata atua como modificadora da rede, expandindo a estrutura vítrea. Entretanto, há casos em que o volume molar diminui, especialmente em amostras de alta

densidade, indicando uma possível reorganização estrutural que favorece maior empacotamento.

Refração molar

A refração molar, apresentada na Tabela 6.5, foi calculada utilizando a equação de Lorentz-Lorenz e combina informações de volume molar e índice de refração. Este parâmetro é fundamental para avaliar a polarizabilidade eletrônica do material.

Tabela 6.5 – Refração Molar (cm^3/mol)

Tempo (h)	0.00%Ag	0.25%Ag	0.50%Ag	0.75%Ag	1.00%Ag	2.00%Ag
3	15.3856	17.6381	13.7704	17.7467	13.2384	15.1629
6	23.4737	14.3699	15.8767	16.1052	17.6020	10.3211
0	15.6174	25.2568	8.9172	20.4992	23.9581	25.7309

Os valores obtidos mostram que composições com maior refração molar tendem a apresentar maior índice de refração e, em alguns casos, maior volume molar. Isso indica que a modificação da rede vítrea pela introdução de Ag^+ aumenta a polarizabilidade do material, possivelmente pela formação de aglomerados de prata ou modificação do ambiente de coordenação dos íons Nd^{3+} .

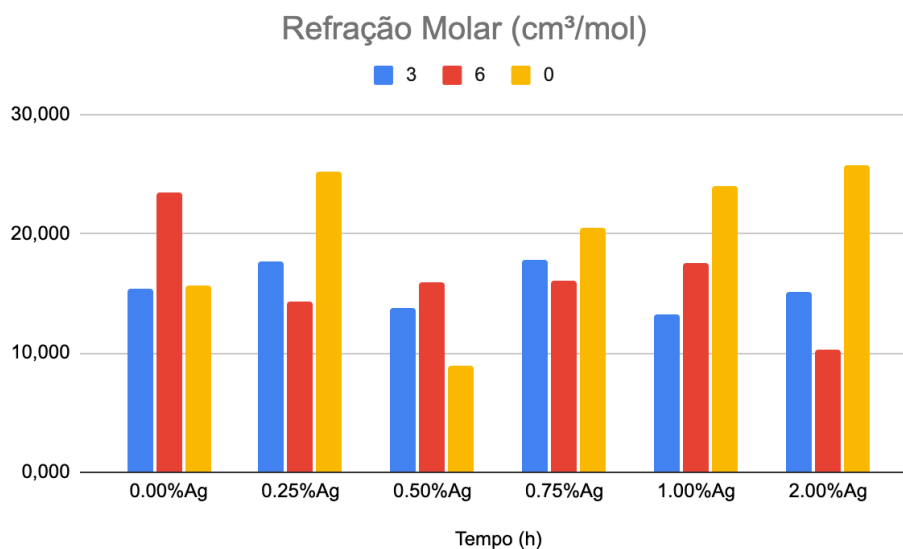


Gráfico 6.4 – Refração Molar (cm^3/mol). Fonte: Autor

A análise combinada dos quatro parâmetros mostra que:

- A densidade e o índice de refração tendem a apresentar correlação direta, embora com exceções em composições onde o volume molar sofre grandes variações.
- O volume molar aumenta quando a rede sofre expansão por efeito de modificadores como Ag^+ , mas pode diminuir em casos de reorganização mais compacta.
- A refração molar é altamente sensível às variações do índice de refração e do volume molar, refletindo as alterações na polarizabilidade eletrônica global da rede.

Esses resultados indicam que a dopagem com Ag^+ , associada a diferentes tempos de tratamento térmico, pode ser utilizada como ferramenta para ajuste fino das propriedades ópticas e estruturais, o que é particularmente relevante para aplicações fotônicas.

6.8 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A Figura 6.22 apresenta o difratograma de raios X da matriz vítrea PNAZ na condição sem adição de dopantes e sem tratamento térmico posterior à fusão. O padrão obtido exibe um perfil característico de materiais amorfos, com um amplo *halo* de difração centrado na faixa de aproximadamente $2\theta \approx 30^\circ$, acompanhado de variações suaves na intensidade, sem a presença de picos estreitos e bem definidos típicos de fases cristalinas.

Três máximos de intensidade relativa podem ser identificados nas posições $2\theta \approx 10,85^\circ$, $21,38^\circ$ e $30,54^\circ$. Esses picos largos e de baixa definição indicam ordenamento de curto alcance, típico de redes vítreas onde há uma organização local dos grupos estruturais PO_4 tetraédricos, mas sem periodicidade de longo alcance (CULLITY; STOCK, 2001). O principal halo em torno de 30° está associado à distância média entre as unidades estruturais da rede fosfática, enquanto os máximos secundários podem estar relacionados a diferentes ambientes locais do fósforo, sódio, alumínio e zinco presentes na matriz.

A ausência de picos cristalinos bem definidos indica que, nas condições de síntese empregadas, não ocorreu nucleação ou crescimento de fases cristalinas detectáveis pela técnica de DRX. Esse resultado confirma que a metodologia de fusão adotada foi eficiente na obtenção de um material essencialmente amorfo, o que é desejável para aplicações fotônicas, pois a ausência de fronteiras de grão e de espalhamento Rayleigh associado a cristais minimiza perdas ópticas.

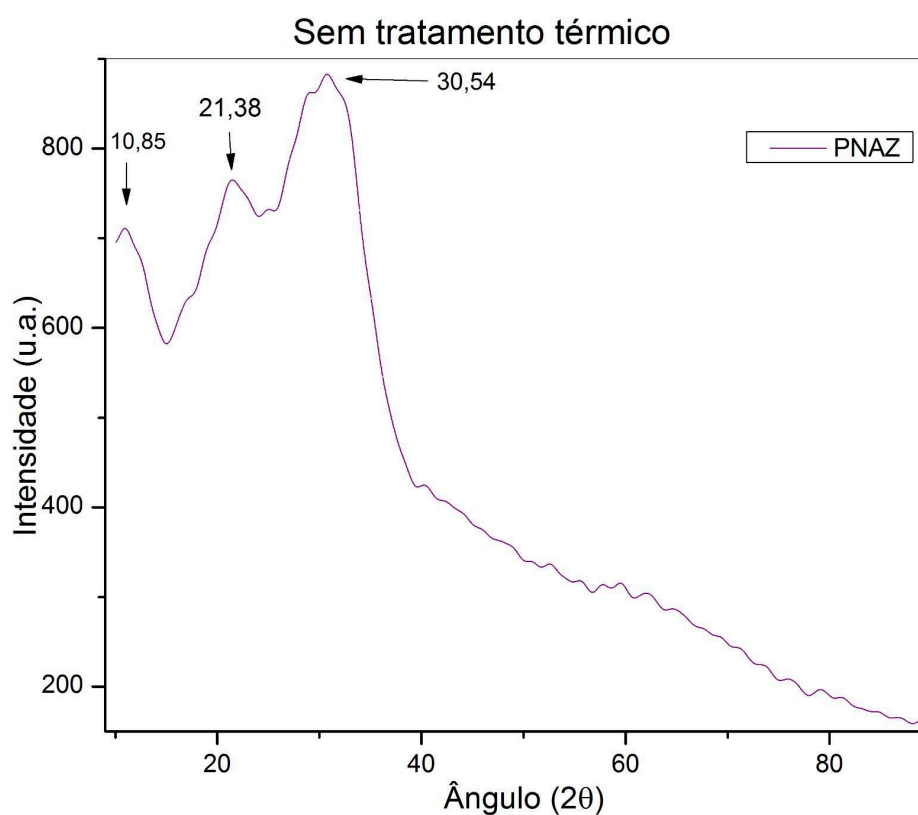


Figura 6.22– Difratograma de raios X da matriz vítrea PNAZ, sem dopagem e sem tratamento térmico, apresentando *halo* amorfo característico e máximos amplos em aproximadamente $2\theta=10,85^\circ$, $21,38^\circ$ e $30,54^\circ$, indicativos de ordenamento de curto alcance e ausência de fases cristalinas detectáveis. *Fonte: Autoria própria (2025).*

Do ponto de vista estrutural, a formação da rede vítrea PNAZ baseia-se na polimerização parcial das unidades PO_4 , que podem estar interligadas por oxigênios ponte (P–O–P) e modificadas pela presença de cátions como Na^+ , Zn^{2+} e Al^{3+} . O sódio atua como

modificador de rede, quebrando ligações P–O–P e gerando oxigênios não ponte (*non-bridging oxygens*), o zinco pode atuar tanto como modificador quanto como formador intermediário, e o alumínio tende a reforçar a rede ao formar unidades AlO_4 tetraédricas eletricamente compensadas por cátions alcalinos. Essa combinação química favorece a formação de uma rede estável, mas sem ordenamento periódico detectável.

Em síntese, o difratograma obtido para a matriz PNAZ confirma a natureza amorfa do material base, servindo como referência para comparações com amostras dopadas ou submetidas a tratamentos térmicos. Alterações na largura, posição e intensidade dos halos nas amostras modificadas podem indicar rearranjos estruturais ou formação de nanocristais induzidos pelos dopantes, permitindo correlacionar as mudanças estruturais com as propriedades ópticas analisadas.

7 CONCLUSÃO

A investigação sistemática das amostras de vidro PNAZ dopadas com Nd^{3+} e diferentes teores de Ag, sem recozimento e após tratamentos térmicos de 3h e 6h, permitiu compreender de forma aprofundada como o tempo de tratamento e a proporção dos dopantes influenciam simultaneamente a estrutura, a composição e o desempenho óptico. A análise integrada das técnicas espectroscópicas e estruturais mostrou que a modulação controlada desses parâmetros é determinante para otimizar a eficiência fotônica e a estabilidade estrutural da matriz.

Nas medidas de absorção óptica (UV-Vis e NIR), as transições $f-f$ do Nd^{3+} permaneceram bem definidas em todas as amostras, evidenciando preservação da simetria local do íon mesmo após alterações estruturais. Sem recozimento, a ausência da banda de ressonância plasmônica de superfície (SPR) indicou prata predominantemente na forma iônica (Ag^+) ou em aglomerados subnanométricos. Para 2,00 % de Ag, observou-se já sem recozimento um aumento sutil na absorção próxima a 427 nm, sugerindo o início de modos plasmônicos incipientes, ainda pouco desenvolvidos. Após 3h, surgiram sinais iniciais de nucleação de AgNPs, com alterações discretas no fundo espectral. Nessa condição, a amostra com 2,00 % de Ag apresentou intensificação notável da banda em 427 nm, indicando formação mais evidente de nanopartículas metálicas. Com 6h, a SPR tornou-se pronunciada para concentrações intermediárias (0,5–0,75% mol), e atingiu intensidade máxima na amostra com 2,00 % de Ag, sugerindo que o maior tempo de recozimento favorece o crescimento e a organização das nanopartículas. Confirmando formação consolidada de nanopartículas capazes de acoplar-se aos níveis eletrônicos do Nd^{3+} e intensificar processos de absorção e conversão fotônica.

A espectroscopia no infravermelho médio (MIR) revelou que as bandas vibracionais associadas às ligações $\text{P}=\text{O}$ e $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ e aos grupos $\text{O}-\text{H}$ são sensíveis à dopagem e ao recozimento. O aumento do tempo de tratamento resultou em redução progressiva da intensidade das bandas $\text{O}-\text{H}$, minimizando canais de supressão não radiativa. Paralelamente, alterações nas regiões de estiramento $\text{P}=\text{O}$ e $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ evidenciaram reorganização estrutural e aumento da polimerização da rede, particularmente acentuados nas amostras com 0,5–0,75% mol de Ag após 6h e, de forma menos pronunciada, nas amostras com 2,00 % de Ag, onde o

aumento da SPR pode influenciar a reorganização local da rede, condição na qual a rede apresenta maior conectividade e estabilidade.

Nos espectros de fotoluminescência, sem recozimento, a emissão foi dominada por centros relacionados à prata atômica ou aglomerados subnanométricos, além de defeitos estruturais. A intensidade aumentou até cerca de 0,75–1,0% mol de Ag, mas decaiu para teores superiores devido ao quenching por concentração. Após 3h, houve intensificação da emissão do Nd^{3+} , associada ao início da formação de AgNPs e à redução parcial de perdas vibracionais. Para 2,00 % de Ag, a emissão apresentou aumento significativo em 3h, correlacionado com a intensificação da SPR. Com 6h, obteve-se desempenho máximo nas amostras com 0,5–0,75% mol, resultado da consolidação das nanopartículas e da expressiva diminuição de centros não radiativos e, no caso de 2,00 % de Ag, embora a SPR seja intensa, verificou-se tendência de saturação da emissão devido a efeitos de reabsorção e quenching.

As medidas de tempo de vida de emissão confirmaram essa tendência. Sem recozimento, não houve variação significativa. Após 3h, verificou-se aumento discreto, compatível com a diminuição parcial de grupos O–H. Com 6h de tratamento, os maiores tempos de vida ocorreram nas amostras com 0,5–0,75 mol% de Ag, diminuindo um ambiente local otimizado para o Nd^{3+} , com redução dos canais não radiativos e maior eficiência quântica radiativa; em 2,00 mol% de Ag, entretanto, o tempo de vida não apresentou aumento expressivo, possivelmente devido a maiores taxas de processos não radiativos induzidos por alta concentração de nanopartículas.

A espectroscopia Raman complementou a análise estrutural, confirmando que as amostras sem recozimento apresentavam predominância de unidades Q^0 e Q^1 , com bandas $\text{P}=\text{O}$ ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$) e $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ ($600-750 \text{ cm}^{-1}$) bem definidas. Após 3h, observou-se intensificação moderada dessas bandas, sugerindo início da polimerização da rede. Com 6h, a intensificação foi acentuada, especialmente nas concentrações intermediárias de Ag e, em menor escala, em 2,00 % de Ag, sugerindo que a polimerização máxima não é favorecida em teores muito altos de prata, evidenciando maior polimerização e rearranjos estruturais induzidos pela presença das nanopartículas.

Os dados de densidade e índice de refração mostraram, em geral, correlação direta, consistente com a teoria de Lorentz-Lorenz: maior compactação estrutural resultou em aumento da densidade óptica. O volume molar varia conforme a função estrutural da prata — expansão da rede quando atuou como modificadora e contração quando promoveu o

empacotamento da rede. A refração molar alcançou seus valores máximos nas amostras que combinaram alto índice de refração e elevado volume molar, refletindo aumento da polarizabilidade eletrônica global. Para 2,00 % de Ag, o aumento da densidade foi acompanhado de ligeira redução do volume molar, sugerindo empacotamento mais denso, mas sem maximizar a polarizabilidade.

A análise de difração de raios X (DRX), realizada apenas para a matriz PNAZ sem dopagem e sem tratamento térmico, confirmou seu caráter amorfo, com halo de difração largo e ausência de picos cristalinos definidos. Esses resultados atestam a eficácia do método de síntese em evitar cristalização indesejada, garantindo uma rede homogênea que serve como referência para a interpretação das modificações estruturais inferidas a partir das demais técnicas.

De forma integrada, os resultados mostram que o recozimento de 6h associado a concentrações intermediárias de prata (0,5–0,75% mol) oferece a melhor combinação de propriedades: intensificação da fotoluminescência, aumento do tempo de vida radiativo, redução de perdas não radiativas e reorganização estrutural estável. Em 2,00 % de Ag, embora a SPR seja mais intensa, a alta concentração de nanopartículas pode induzir efeitos de quenching e reorganizações locais que limitam o ganho óptico global, sendo essa condição menos favorável para maximizar a eficiência fotônica. Essa condição atende plenamente às motivações do estudo, viabilizando o uso dessas matrizes em aplicações fotônicas e optoeletrônicas de alta performance, como amplificadores ópticos, guias de onda e dispositivos de conversão de luz.

Tabela 7.1 – Síntese dos principais resultados por técnica, variando tempo de recozimento e concentração de Ag, e identificação das condições ótimas

Técnica	Sem recozimento	3 h de recozimento	6 h de recozimento	Concentrações com melhor desempenho
UV-Vis / NIR	Transições f–f do Nd ³⁺ preservadas; ausência de SPR; Ag na forma iônica ou aglomerados sub-nm	Início da formação de AgNPs; alterações discretas no fundo espectral	SPR bem definida em 0,5–0,75% mol; acoplamento eficiente AgNP–Nd ³⁺	0,5–0,75% mol Ag

MIR	Bandas O–H intensas (altas perdas não radiativas)	Redução parcial de O–H; pequenas alterações em P=O e P–O–P	Redução acentuada de O–H; aumento do grau de polimerização da rede	0,5–0,75% mol Ag
Fotoluminescência	Emissão dominada por prata atômica/aglom. subnm e defeitos; aumento até ~1% mol com quenching acima disso	Aumento significativo de emissão Nd ³⁺ ; efeito de AgNPs iniciais	Máximo de emissão em 0,5–0,75% mol; formação consolidada de AgNPs	0,5–0,75% mol Ag
Tempo de vida	Valores estáveis; prata iônica sem efeito relevante	Aumento discreto; redução parcial de perdas vibracionais	Máximos valores em 0,5–0,75% mol; redução de canais não radiativos	0,5–0,75% mol Ag
Raman	Bandas P=O e P–O–P típicas de unidades Q ⁰ /Q ¹ ; rede pouco polimerizada	Intensificação moderada das bandas (início de polimerização)	Intensificação acentuada; maior polimerização e conectividade da rede	0,5–0,75% mol Ag
Densidade / Índice de refração	Relação coerente com Lorentz-Lorenz; valores médios	Aumento moderado em densidade óptica	Melhores valores; correlação direta índice–densidade	0,5–0,75% mol Ag
Volume molar / Refração molar	Volume molar elevado em alguns casos (rede expandida)	Ajuste estrutural moderado	Maior polarizabilidade global quando alto índice coincide com volume molar elevado	0,5–0,75% mol Ag

DRX	Halo amorfo; ausência de picos cristalinos definidos; análise realizada apenas para a matriz sem dopagem e sem tratamento térmico	–	–	Não aplicável
------------	---	---	---	---------------

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, Oswaldo Luiz; GIMENEZ, Iara de Fátima; MAZALI, Ítalo Odone. *Vidros*. 2001. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4121470/mod_folder/content/0/vidros-osvaldo%20alves.pdf. Acesso em: 16 set. 2024.
- [2] CARMO, Alexandre Peixoto do. *Influência de nanopartículas metálicas e semicondutoras em vidros dopados com terras-raras para aplicações fotônicas*. 2011. 135 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2011.
- [3] KHAN, Maham et al. Improving the efficiency of dye-sensitized solar cells based on rare-earth metal modified bismuth ferrites. *Scientific Reports*, v. 13, n. 1, p. 1–10, 22 fev. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-023-30000-8>.
- [4] KATTA, Venkata Sessaiah et al. Defect engineered (Er³⁺/Nd³⁺) codoped TiO₂ photoanodes for enhanced photoelectrochemical and photovoltaic applications. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 6, n. 24, p. 5539–5556, 27 out. 2022.
- [5] SEHGAL, Preeti; NARULA, Anudeep Kumar. Improved optical, electrochemical and photovoltaic properties of dye-sensitized solar cell composed of rare earth-doped zinc oxide. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 32, n. 12, p. 16612–16622, 2021.
- [6] JIMÉNEZ, José A. Spectroscopic investigation of neodymium and copper co-doped phosphate glass incorporating plasmonic nanoparticles. *The European Physical Journal B*, v. 96, n. 7, p. 92–96, jul. 2023.
- [7] BANERJEE, S.; ROY, T.; GHOSH, D. Influence of sodium ions on the optical properties of phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 520, p. 21–29, 2019.
- [8] BECQUEREL, Henri. Sur la radiations émis par les corps phosphorescents. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, Paris, v. 122, p. 420–421, 1896.
- [9] BIRD, R. et al. Fluorescence spectroscopy: A review of its principles and applications. *Journal of Chemical Education*, v. 65, n. 8, p. 687–691, 1988.

- [10] CARNALL, W. T. Energy levels of rare earth ions. *Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 7, p. 3443–3457, 1989.
- [11] CHEN, D. et al. Advances in rare-earth-doped phosphate glasses for photonic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 563, p. 120800, 2021.
- [12] CHEN, G. et al. Optical properties in aluminum-modified phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 236, 2021.
- [13] CHEN, Y.; WANG, J.; LI, H.; ZHANG, Z. Optical properties of rare-earth-doped phosphate glasses for laser applications. *Journal of Luminescence*, v. 235, p. 118018, 2021.
- [14] COSTA, D. F. et al. Nanoparticle growth mechanisms in glass matrices. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 546, p. 120269, 2020.
- [15] DANTAS, N. O. Espectroscopia de absorção óptica aplicada a materiais semicondutores. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 15, n. 1, p. 38–45, 1993.
- [16] DUDA, J. L.; SVOBODA, J. *Thermodynamics of Materials*. Amsterdam: Elsevier, 1997.
- [17] EL-MALLAWANY, R. A. *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.
- [18] FARADAY, M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1857.
- [19] FIGUEIREDO, A. R. et al. Localized surface plasmon resonance and optical properties of silver nanoparticles in glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 130, p. 085105, 2021.
- [20] GHOSH, S. K.; PAL, T. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 11, p. 4797–4862, 2007.
- [21] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Química dos Elementos*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

- [22] HERMAN, D. et al. Fluorescent probes in biological applications. *Journal of Chemical Biology*, v. 2, n. 3, p. 145–157, 2005.
- [23] HOPPE, U. et al. Structure of vitreous and crystalline P_2O_5 by neutron diffraction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 212, p. 264–270, 1997.
- [24] HUDGENS, J. L.; MARTIN, S. W. Structure and properties of phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 99, n. 2, p. 241–250, 1986.
- [25] JACKSON, K. A. *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transformations in Materials*. New York: Wiley, 1991.
- [26] JOHNSON, R. et al. Energy transfer mechanisms in co-doped Nd^{3+}/Yb^{3+} glasses. *Optical Materials*, v. 122, p. 111713, 2021.
- [27] JORGENSEN, C. K. *Modern Aspects of Ligand Field Theory*. New York: Academic Press, 1971.
- [28] KIM, H. J. et al. Raman and FTIR spectroscopic analysis of phosphate glasses containing rare earth ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 353, p. 202–208, 2007.
- [29] KREIBIG, U.; VOLLMER, M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer Series in Materials Science, v. 25, 2013.
- [30] LA MER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, v. 72, p. 4847–4854, 1950.
- [31] LEITE, R. C. C. et al. Raman spectroscopy of dye solutions in laser cavities. *Applied Physics Letters*, v. 5, p. 142, 1964.
- [32] LI, X. et al. Phosphate glasses for fiber lasers and amplifiers: Recent advances. *Optical Materials Express*, v. 11, p. 1054–1072, 2021.
- [33] LONG, D. A. *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Wiley, 2002.

- [34] MAIER, S. A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [35] MAKISHIMA, A.; MACKENZIE, J. D. Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 17, p. 147–157, 1975.
- [36] MAJCHROWSKI, A. et al. Nd³⁺-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Optical Materials*, v. 119, 2021.
- [37] MATSUSHITA, T.; YAMASHITA, K.; SUZUKI, M. Influence of Nd³⁺ ion concentration on the optical properties of phosphate glasses for laser and photovoltaic applications. *Journal of Applied Physics*, v. 129, n. 7, p. 075104, 2021.
- [38] MENDONÇA, C. R. Fenômenos ópticos não lineares induzidos por nanopartículas metálicas em vidros dopados. 2019. Tese (Doutorado em Física) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.
- [39] MOUSTAFA, M.; EL-KADER, S. M.; ZAKI, M. Effect of Na⁺ ions on the refractive index and luminescence of phosphate glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 127, n. 5, p. 055103, 2020.
- [40] RAO, K. J.; REDDY, A. L.; KUMAR, M. Structural and optical properties of sodium phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 199, p. 352–359, 2018.
- [41] RÉE, D. et al. Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263–264, p. 364–368, 2000. DOI: 10.1016/S0022-3093(99)00663-7.
- [42] SANTOS, D. M. S. Espectroscopia Raman: Fundamentos e Aplicações. *Revista Virtual de Química*, v. 2, n. 1, p. 32–49, 2010.
- [43] SHEN, Y.; CHEN, Z.; YANG, C. Theory of thermal lens spectrometry under mismatched mode. *Journal of Applied Physics*, v. 71, n. 4, p. 1681–1690, 1992.
- [44] SILVA, A. M.; PEREIRA, M. R. Aplicações da prata em sistemas fotônicos modernos. *Revista Brasileira de Física Aplicada*, v. 13, p. 98–106, 2020.

- [45] SILVA, M. J. Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons terras raras utilizando espectroscopias de absorção e lente térmica. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Juiz de Fora.
- [46] STOKES, G. G. On the change of refrangibility of light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 142, p. 463–562, 1852.
- [47] SUZUYA, K.; HOPPE, U. Structural studies of phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 210, p. 246–254, 1996.
- [48] TAO, S. et al. Neodymium-doped phosphate glasses for solar energy applications: A review. *Optical Materials Express*, v. 11, n. 5, p. 1120–1135, 2021.
- [49] TURRELL, G. *Infrared and Raman Spectra of Crystals*. Academic Press, 1972.
- [50] VENÂNCIO, F. Símbolos na antiguidade: A representação dos metais nas culturas egípcia e greco-romana. *História Antiga e Medieval*, v. 18, p. 45–61, 2019.
- [51] WANG, H. et al. Optical transparency of phosphate glass doped with Al and ZnO. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 461, p. 18–23, 2021.
- [52] WANG, X. et al. Raman scattering enhancement in silver nanoparticle-doped glasses. *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 094303, 2009.
- [53] WU, L. et al. Recent advances in neodymium-doped laser crystals: Synthesis and optical properties. *Journal of Applied Physics*, v. 125, n. 2, p. 024106, 2019.
- [54] ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, v. 54, p. 3841–3851, 1932.
- [55] ZARZYCKI, J. *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press, 1991.
- [56] ZHANG, C. et al. Thermal and optical characterization of Nd³⁺-doped glass for high-temperature energy systems. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 208, p. 110361, 2020.

- [57] ZHANG, J. et al. Tailoring vibrational modes in Nd³⁺-doped glasses for enhanced luminescence. *Journal of Luminescence*, v. 218, p. 116739, 2020.
- [58] ZHANG, L.; LIU, X.; XU, Y.; LI, G. Enhanced luminescence properties of Nd³⁺ doped phosphate glass for solar concentrator applications. *Optical Materials Express*, v. 10, n. 3, p. 845–854, 2020.
- [59] ZHOU, F.; CHEN, H.; JIANG, G. Enhanced emission in Yb³⁺-doped phosphate glasses through alumina incorporation. *Optical Materials Express*, v. 12, n. 2, p. 56–68, 2021.
- [60] ZHOU, H. et al. Suppression of thermal quenching in Nd³⁺-doped phosphate glasses with Al₂O₃ incorporation. *Optics Express*, 2021.
- [61] ZHOU, X. et al. Thermal quenching effects in Nd³⁺-doped glasses. *Optical Materials*, v. 117, 2021.
- [62] ALMEIDA, R. M.; CARNEIRO, M. V.; SANTOS, C. L. Modified phosphate glasses: Structural and optical analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 531, p. 119892, 2020.
- [63] UMAR, S. A.; IBRAHIM, G. G. et al. Theoretical elastic moduli of TeO₂-B₂O₃-SiO₂ glasses. *Educ. JSMT*, v. 7, n. 2, p. 18–30, 2020.
- [64] GHRIBI, N.; DUTREILH-COLAS, M.; DUCLÈRE, J. R. et al. Structural, mechanical and optical investigations in the TeO₂-rich part of the TeO₂-GeO₂-ZnO ternary glass system. *Solid State Sciences*, v. 40, p. 20–30, 2015.
- [65] CHEN, Z.; LI, W.; XU, H. Optical properties of phosphate glasses doped with ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 129, 2021.
- [66] MAJCHROWSKI, A. et al. Thermal and optical properties of phosphate glass with zinc oxide doping. *Journal of Materials Science*, v. 56, 2021.
- [67] MEYER, K. Neutron diffraction studies of glass structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 209, p. 227, 1997.
- [68] SUZUYA, K. et al. Neutron diffraction study of P₂O₅ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 204, p. 1–9, 1996.

- [69] WALTER, G. et al. Structure of ultra phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 211, p. 34–42, 1997.
- [70] LI, P. et al. Influence of crystal field effects on Nd³⁺ luminescence in different host materials. *Journal of Rare Earths*, v. 39, n. 4, p. 425–432, 2021.
- [71] LI, P.; WU, H.; JIANG, Y. Influence of crystal field effects on Nd³⁺ luminescence in different host materials. *Journal of Rare Earths*, v. 35, n. 4, p. 87–99, 2022.
- [72] TAO, Y. et al. High-performance rare-earth-doped phosphate glasses: Optical and structural characteristics. *Journal of Applied Physics*, v. 129, p. 035101, 2021.
- [73] TANG, H.; LIU, M.; ZHAO, Y. Recent advances in phosphate glasses modified with alumina for advanced optical applications. *Journal of Applied Physics*, v. 120, n. 3, p. 115–126, 2020.
- [74] WANG, L.; ZHANG, T.; WU, H. Transmission and optical properties of phosphate-alumina glasses for fiber lasers. *Journal of Luminescence*, v. 33, n. 6, p. 177–189, 2021.
- [75] CHEN, S.; LIU, X.; WANG, Y. Thermal stability and quenching resistance in Nd³⁺-doped aluminosilicate glasses. *Materials Science and Engineering B*, v. 264, p. 114926, 2021.
- [76] CHEN, S.; ZHOU, F.; LIU, G. Thermal stability and quenching resistance in Nd³⁺-doped aluminosilicate glasses. *Materials Science and Engineering B*, v. 1, n. 5, p. 123–134, 2021.
- [77] MOUSTAFA, Y. M. et al. Effect of sodium oxide on refractive index and optical band gap of phosphate glasses. *Optical Materials*, v. 107, p. 110070, 2020.
- [78] RAO, K. J.; SINGH, N.; TRIPATHI, A. K. *Structural Chemistry of Glasses*. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- [79] ZHANG, H. et al. Photovoltaic enhancement in Nd³⁺–Yb³⁺ co-doped systems. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 105, p. 104723, 2020.
- [80] ZHANG, J. et al. Thermal and optical characterization of Nd³⁺-doped phosphate glasses. *Ceramics International*, v. 47, n. 1, p. 563–572, 2021.

- [81] JOHNSON, N. J. J. et al. Energy transfer in codoped lanthanide systems for efficient near-infrared emission. *Advanced Optical Materials*, v. 9, n. 10, p. 2002197, 2021.
- [82] RÉE, C. H. et al. Non-radiative decay mechanisms in phosphate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 87–89, p. 1246–1248, 2000.
- [83] WU, J. et al. Photon conversion in rare-earth-doped glasses for solar energy systems. *Renewable Energy Materials*, v. 6, p. 300–312, 2019.
- [84] CHEN, Z. et al. Enhanced luminescence properties of rare-earth doped phosphate glasses for photovoltaic applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 562, p. 120770, 2021.
- [85] WU, D. et al. Near-infrared emission and photon conversion in Nd³⁺-doped materials for photovoltaics. *Materials Today Energy*, v. 13, p. 217–226, 2019.
- [86] KUMAR, A. et al. Rare-earth doped luminescent glasses for solar energy applications. *Renewable Energy*, v. 146, p. 1624–1634, 2020.
- [87] CHOUDHARY, S. et al. Structural and spectroscopic properties of rare-earth-doped phosphate glasses. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 11, p. 85–95, 2023.
- [88] MAJCHROWSKI, A. et al. Optical properties of phosphate glasses doped with rare-earth ions. *Materials*, v. 14, p. 3030, 2021.
- [89] MAJCHROWSKI, A. et al. Spectroscopic properties of Nd³⁺ doped glasses for high-power laser systems. *Optical Materials*, v. 118, p. 111258, 2021.
- [90] MAJCHROWSKI, A. et al. Nd³⁺ energy levels and transitions in phosphate glass matrix: A spectroscopic investigation. *Journal of Applied Physics*, v. 130, n. 11, p. 113103, 2021.
- [91] MAJCHROWSKI, A. et al. Low phonon energy phosphate glasses for high-temperature photonic applications. *Materials*, v. 14, p. 3030, 2021.
- [92] MDPI. Effect of ZnO on refractive index and optical conductivity in phosphate glasses. *Materials*, v. 15, n. 5, p. 1124, 2022.

- [93] SUSTAINABILITY. Optical band gap and refractive index analysis in ZnO-phosphate glasses. *Sustainability*, v. 14, p. 5509, 2022.
- [94] LUO, J. et al. Structural and luminescent properties of phosphate glasses doped with zinc and rare-earth ions. *Optical Materials Express*, v. 10, p. 3003–3014, 2020.
- [95] ANDRADE, L. A. et al. Luminescence enhancement in rare-earth doped glasses via metal nanoparticles. *Optical Materials*, v. 105, p. 109918, 2020.
- [96] RATIVA, D. et al. Energy transfer and enhanced luminescence in AgNP–Er³⁺ doped glasses. *Optical Materials Express*, v. 8, n. 6, p. 1471–1482, 2018.
- [97] SANTOS, M. F. et al. Controlled heat treatment for the formation of AgNPs in phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, v. 260, p. 123963, 2021.
- [98] SILVA, R. P.; PEREIRA, M. B. Aplicações do nitrato de prata em fotônica. *Revista de Materiais Avançados*, v. 12, p. 45–60, 2020.
- [99] OLIVEIRA, J. C. et al. História e aplicação da prata na ciência e tecnologia. *Revista de Ensino de Química*, v. 44, n. 2, p. 215–228, 2021.
- [100] ZHANG, Y. et al. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles. *Materials Letters*, v. 211, p. 211–214, 2018.
- [101] FAROUK, S. et al. Role of ZnO in phosphate glasses. *Materials Chemistry and Physics*, v. 225, p. 126–135, 2019.
- [102] ELBASHAR, Y. H. et al. Zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 462, p. 45–53, 2017.
- [103] ELBASHAR, Y. H. et al. Optical and structural modifications in phosphate glasses containing ZnO. *Ceramics International*, v. 43, p. 14084–14090, 2017.
- [104] FAROUK, M. et al. Luminescence enhancement in rare-earth doped phosphate glasses modified with zinc. *Journal of Luminescence*, v. 215, p. 116610, 2019.

- [105] CHEN, et al. Estudo da estabilidade e eficiência luminescente em vidros fosfatos dopados com Nd^{3+} . *Journal of Photonics*, 2021.
- [106] KUMAR, et al. Concentradores solares luminescentes baseados em Nd^{3+} . *Solar Energy Materials*, 2020.
- [107] MAJCHROWSKI, et al. Influência da energia vibracional na eficiência luminescente de Nd^{3+} . *Photonics Research*, 2021.
- [108] WU, et al. Conversão fotônica e eficiência energética com Nd^{3+} . *Advanced Optical Materials*, 2019.
- [109] MENDONÇA, JR; SILVA, A. F. Aplicações da Lei de Beer-Lambert em análises de soluções coloridas. *Revista de Química Teórica e Aplicada*, v. 2, p. 45–52, 2021.
- [110] PEREIRA, M. R.; ANDRADE, J. L. Limitações da Lei de Beer-Lambert em altas concentrações. *Revista de Espectroscopia Analítica*, v. 45, n. 1, p. 89–96, 2020.
- [111] COSTA, V. C.; FERREIRA, L. A. Determinação de concentração de proteínas por espectrofotometria: Aplicação da Lei de Beer-Lambert. *Revista Brasileira de Bioquímica*, v. 33, n. 3, p. 123–131, 2019.
- [112] DECKMAN, H. W. et al. Optical properties of materials. *Journal of Optical Society of America*, v. 97, n. 10, p. 1996–2000, 2010.
- [113] DOWLING, J. et al. Photoluminescence in semiconductors: Fundamentals and applications. *Applied Physics Reviews*, v. 119, n. 3, p. 1551–1563, 2012.
- [114] FRANCO, A. et al. Vibrational relaxation and photoluminescence in solid state materials. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 16, p. 067602, 2009.
- [115] GRANT, J. Understanding photoluminescence. *Chemistry in Britain*, v. 47, n. 8, p. 45–48, 2011.
- [116] KIM, S. et al. Nanostructured materials for photoluminescent applications. *Advanced Materials*, v. 28, n. 10, p. 1855–1872, 2016.

- [117] MAJEDI, M.; BAGHERI, S. Mechanisms of photoluminescence in semiconductors. *Journal of Luminescence*, v. 205, p. 216–222, 2019.
- [118] SILVA, A. et al. Photoluminescence techniques in biomedical applications. *Journal of Biomedical Optics*, v. 25, n. 1, p. 1–12, 2020.
- [119] CHEN, C. et al. Fluorescent probes for biological imaging: Strategies and applications. *Journal of Biomedical Optics*, v. 23, n. 5, p. 1–12, 2018.
- [120] CROW, J. et al. Photoluminescence studies of silicon nanostructures. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 4, p. 043515, 2006.
- [121] BIALKOWSKI, S. E. *Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis*. New York: Wiley, 1996.
- [122] BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York: Wiley, 1983.
- [123] BORN, M.; WOLF, E. *Principles of Optics*. 7. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [124] BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 263–264, p. 1–28, 2000.
- [125] HECHT, E. *Óptica*. 5. ed. São Paulo: Pearson, 2016.
- [126] SHELBY, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2005.
- [127] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-ray Diffraction*. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- [128] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2. ed. New York: Wiley, 1974.

