



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

Influência do óxido de nióbio em vidros fosfatos contendo Terras Raras, obtidos pelo método de fusão, para aplicação em fotônica

Candidato: José Henrique Faleiro

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Coorientador: Prof. Dr. Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva

Uberlândia-MG

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Influência do óxido de nióbio em vidros fosfatos contendo Terras Raras, obtidos pelo método de fusão, para aplicação em fotônica

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para obtenção do título de Doutor em Química

Candidato: José Henrique Faleiro

Orientador: Prof. Dr. Jefferson Luis Ferrari

Co-orientador: Prof. Dr. Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva

Área de Concentração: Química Inorgânica e de Materiais

Uberlândia-MG

2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F187
2023

Faleiro, José Henrique, 1993-
Influência do óxido de nióbio em vidros fosfatos
contendo Terras Raras, obtidos pelo método de fusão,
para aplicação em fotônica [recurso eletrônico] :
Influência do óxido de nióbio em vidros fosfatos
contendo Terras Raras, obtidos pelo método de fusão,
para aplicação em fotônica / José Henrique Faleiro. -
2023.

Orientador: Jefferson Luis Ferrari.

Coorientador: Bruno Henrique Sacoman Torquato da
Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.565>

Inclui bibliografia.

1. Química. I. Ferrari, Jefferson Luis, 1980-,
(Orient.). II. Silva, Bruno Henrique Sacoman Torquato
da, -, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Química. IV. Título.

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



ATA

| | | | | | |
|------------------------------------|---|-----------------|-------|-----------------------|-------|
| Programa de Pós-Graduação em: | Química | | | | |
| Defesa de: | Defesa de Doutorado Acadêmico, 143, PPGQUI | | | | |
| Data: | Dezoito de agosto de dois mil e vinte e três | Hora de início: | 14:20 | Hora de encerramento: | 19:10 |
| Matrícula do Discente: | 11923QMI003 | | | | |
| Nome do Discente: | José Henrique Faleiro | | | | |
| Título do Trabalho: | "Influência do óxido de nióbio em vidros fosfatos contendo Terras Raras, obtidos pelo método de fusão, para aplicação em fotônica" | | | | |
| Área de concentração: | Química | | | | |
| Linha de pesquisa: | Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido | | | | |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | "Avaliação do dowconversion e upconversion em sistemas a base de vidros fosfatos contendo nióbio e Terras Raras para aplicação na área da Fotônica" | | | | |

Reuniu-se, no auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernandez Terrones e por webconferência, no link: <https://meet.google.com/rev-koax-ewfa>, Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Renata Cristina de Lima, da Universidade Federal de Uberlândia; Rosana Maria Nascimento de Assunção, da Universidade Federal de Uberlândia; Danilo Manzani, da Universidade de São Paulo; Gael Yves Poirier, da Universidade Federal de Alfenas, e Jefferson Luis Ferrari, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Jefferson Luis Ferrari, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público e concedeu ao Discente a palavra para exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e de resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Presidente**, em 22/08/2023, às 14:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danilo Manzani, Usuário Externo**, em 22/08/2023, às 17:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Renata Cristina de Lima, Professor(a) do Magistério Superior**, em 22/08/2023, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rosana Maria Nascimento de Assunção, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/08/2023, às 09:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Usuário Externo**, em 23/08/2023, às 09:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4749015** e o código CRC **CB3F1759**.

EPÍGRAFE

“O que importa não é o homem que critica ou aquele que aponta como o bravo tropeçou, ou quando o empreendedor poderia ter atingido maior êxito.

Importante, em verdade, é o homem que está na arena, com a face coberta de poeira, suor e sangue; que luta com bravura, erra e, seguidamente, tenta atingir o alvo. É aquele que conhece os grandes entusiasmos, as grandes devoções e se consome numa causa justa. É aquele que, no sucesso, melhor conhece o triunfo final dos grandes feitos e que, se fracassa, pelo menos falha ousadamente, de modo que o seu lugar jamais será entre as almas tímidas, que não conhecem nem a vitória, nem a derrota”.

Theodore Roosevelt.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente gostaria de agradecer à Deus, aos meus pais José Romer e Luzia Aparecida, meu irmão Marcos Vinicios e toda a minha família (em especial, minha tia Marcia) por me apoiarem em tudo que eu tenho feito.

Em seguida, gostaria de externar que mesmo sem fazer nada para merecer, tive a sorte de trabalhar e aprender com pessoas mais talentosas do que eu, e poder assim roubar sua elegância e sabedoria e fazer passar como fossem minhas. Por isso tenho tantas pessoas a agradecer.

Em especial ao orientador Jefferson Luis Ferrari, agradeço pela confiança a mim destinada, por todos os ensinamentos, conselhos, pelos momentos de descontração e principalmente pela oportunidade de ser seu aluno, tenho aprendido muito como profissional, mas mais ainda venho aprendendo a ser uma pessoa melhor, tenho imenso orgulho de dizer que fui orientado por você. Você é uma grande inspiração e exemplo de profissional e ser humano.

Ao meu co-orientador e amigo Prof. Dr. Bruno Henrique Sacoman Torquato da Silva pelo tempo e ensinamentos transmitidos.

Agradeço colaboradores Noelio de Oliveira Dantas, Karmel de Oliveira Lima, José Carlos da Silva Filho, Rogéria Rocha Gonçalves, Anielle Christine Almeida Silva e em especial ao Helliomar Pereira Barbosa por toda ajuda e atenção. Todos vocês colaboram para o meu crescimento profissional e pessoal.

Agradeço ao Professor Hellmut Eckert da Universidade de Munster e do Instituto de Física de São Carlos pelas análises de RMN de sólidos, e ao Professor Younès Messaddeq do Centre d'optique, photonique et lasers (COPL) da Universidade de Laval – Canadá pelas análises de upconversion. Meu muito obrigado.

Agradeço imensamente ao Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras (DeMITeR).

Aos colegas de trabalho do Instituto de Química, em especial aos ex-diretora Nívia e o diretor Fabio por terem paciência e entenderem meu esforço de buscar me tornar um profissional melhor.

Aos meus colegas de trabalho, com quem tive a oportunidade de conviver ao longo destes anos. Obrigado por todo apoio e incentivo.

Aos bons amigos Magayver e Wendell pela parceria e as tantas conversas e reflexões que fizemos juntos. Aos amigos e colegas da pós-graduação Jordy, Guilherme e Murilo, obrigado por dividirem experiências comigo.

Aos membros da banca, por aceitarem o convite e contribuírem na construção da Tese.

Por fim, agradeço à FAPEMIG, FAPESP, CNPq, Capes, FINEP e ao Programa de Internacionalização Capes PrInt. por todo o suporte financeiro.

Muito Obrigado.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação

Licenciatura em Química pelo Instituto Federal Goiano – Câmpus Urutaí (IF Goiano).
Ano de obtenção: 2014.

Pós-Graduação

Mestrado em Química pela Universidade Federal de Goiás (UFG). Título: ESTUDO QUÍMICO DE *Eugenia dysenterica* DC. (MYRTACEAE) EM ASSOCIAÇÃO AO CONTROLE DE FORMIGAS CORTADEIRAS *Atta laevigata* E EFEITO ALELOPÁTICO, Ano de Obtenção: 2017. Orientador: Richele Priscila Severino. Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.

ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES DURANTE A CONSTRUÇÃO DA TESE

1. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

JOSÉ HENRIQUE FALEIRO, NOELIO O. DANTAS, ANIELLE C. A. SILVA, HELLIOMAR P. BARBOSA, BRUNO H. S. T. DA SILVA, KARMELO DE O. LIMA, GUILHERME DE FREITAS SILVA, ROGÉRIA ROCHA GONÇALVES, RODRIGO FALCI, YOUNÈS MESSADEQ, ISABELA DIAS DE OLIVEIRA BRANCO, BIANCA M. CERRUTTI, HENRIK BRADTMÜLLER, HELLMUT ECKERT, JEFFERSON LUIS FERRARI. Niobium Incorporation into Rare-Earth Doped Aluminophosphate Glasses: Structural Characterization, Optical Properties, and Luminescence. JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, Volume 605, 1 de abril de 2023 , 122173.

FALEIROS, MARCOS VINICIOS; **FALEIROS, JOSÉ HENRIQUE**; OLIVEIRA, ROBERTA CAMARGO; ROCHA, EDNALDO CÂNDIDO; QUEIROZ LUZ, JOSÉ MAGNO; ARRUDA, ALCIONE DA SILVA. Atividade inseticida do extrato etanólico de *Eugenia dysenterica* (Myrtaceae) sobre formigas cortadeiras. SCIENTIA PLENA, v. 18, p. 107201 1-107201 9, 2022.

DE CARVALHO, LUIZ G.A. ; GUIMARÃES, LUIZ G.L. ; RAPHAEL, ELLEN ; SCHIAVON, MARCO A.; TORQUATO DA SILVA, BRUNO H.S. ; DOS SANTOS, DANIELA P. ; CARNEIRO, JORDY A. ; **FALEIRO, JOSÉ HENRIQUE** ; BARBOSA, HELLIOMAR P. ; Ferrari, Jefferson L. . Facile synthesis of chitosan membrane containing Eu^{3+} complex with intense emission in the red region. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T **JCR**, v. 12, p. 2247-2256, 2021.

FALEIRO, JOSÉ HENRIQUE ; DANTAS, NOELIO O. ; SILVA, ANIELLE C.A. ; BARBOSA, HELLIOMAR P. ; DA SILVA, BRUNO H.S.T. ; LIMA, KARMELO DE O. ; GONÇALVES, Rogéria Rocha ; Ferrari, Jefferson Luis . Niobium oxide influence in the phosphate glasses triply doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ prepared by the melting process. JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS **JCR**, v. 571, p. 121051, 2021.

PERRELLA, R.V. ; MANFRÉ, M.G. ; Gonçalves, R.R. ; SILVA, G.H. ; **FALEIRO, J.H.** ; BARBOSA, H.P. ; DE OLIVEIRA, C.A. ; Schiavon, M.A. ; Ferrari, J.L. . Dipole-dipole Energy transfer mechanism to the blue-white-red color-tunable emission presented by $\text{CaYAIO}_4:\text{Tb}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ biocompatibility material obtained by the simple and low cost of chemical route. MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS **JCR**, v. 247, p. 122855, 2020.

2. TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO NA FORMA DE PAINÉIS

FALEIRO, J. H.; SILVA FILHO, J. C. ; CASTRO, A. ; DANTAS, N. O. ; SILVA, A. C. A. ; BARBOSA, H. P. ; SILVA, B. H. S. T. ; FERRARI, J. L. . Efeito da concentração de nióbio em vidros fosfatos dopados com Terras Raras com potencial aplicação em conversão de energia. In: XXXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2019, Uberaba. Livro de resumos do XXXIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2019.

José Henrique Faleiro, Noelio O. Dantas, Anielle C. Almeida, Helliomar P. Barbosa, Bruno H. S. T. da Silva, Karmelo de O. Lima, Rogéria R. Gonçalves, Jefferson L. Ferrari. A influência nas propriedades espectroscópicas e estruturais do Nb_2O_5 em vidros PANK (P_2O_5 - Al_2O_5 - Na_2O - K_2O) dopados com $\text{Er}^{3+}/$

Yb³⁺ / Eu³⁺ preparados pelo processo de fusão convencional. In: I Congresso Nacional de Física, Química e Engenharia de Materiais, abril de 2021, São João del-Rei.

José Henrique Faleiro, Noelio O. Dantas, Anielle C. Ameida, Helliomar P. Barbosa, Bruno H. S. T. da Silva, Karmel de O. Lima, Rogéria R. Gonçalves, Jefferson L. Ferrari. Efeito do Nb₂O₅ presentes em vidros PZABP (P₂O₅-ZnO-Al₂O₅-BaO-PbO) dopados com Er³⁺/Yb³⁺/Eu³⁺ e suas propriedades luminescentes. In: I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT). Uberlândia (MG), 19 de outubro de 2021.

José Henrique Faleiro; Helliomar P. Barbosa; Noelio O. Dantas; Bruno H. S. T. da Silva; Rodrigo Falci; Younès Messadeq; Jefferson L. Ferrari (PQ)**., ‘Upconversion em vidros fosfatos contendo Er₂O₃, Eu₂O₃, Yb₂O₃ e Nb₂O₅ para o desenvolvimento de materiais conversores de energia. In: XXXIV ERSBQ-MG, realizado no CAD I da UFMG, em Belo Horizonte-MG, no período de 09 a 12 de dezembro de 2022.

3. PARTICIPAÇÃO EM PROJETOS DE EXTENSÃO

Participou do Projeto de Extensão “Química: uma luz na pandemia” (Registro 21590), atuando como professor em aulas gratuitas de química voltadas para ENEM junto a alunos de escolas públicas de baixa renda e que estavam sendo prejudicados pela pandemia. Período: 2020 (Abril), 6 horas. Situação: Concluído; Natureza: Extensão. Destaca-se que o projeto foi premiado pela PROEXC com o Prêmio Destaque de Atividades Extensionistas “Paulo Freire” na Universidade Federal de Uberlândia

4. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Participou do curso “Inglês Instrumental” oferecido pela Divisão de Capacitação de Pessoal da Universidade Federal de Uberlândia, no período de 21/03/2023 a 25/05/2023, com carga horária de 30 horas.

Participou do XXXIV Encontro Regional da SBQ-MG, realizado no Centro de Atividades Didáticas I da UFMG, em Belo Horizonte, no período de 09 a 11 de dezembro de 2022.

Participou do V. Encontro Técnico Vidreiro realizado nos dias 09, 10 e 11 de novembro de 2022, com carga horária de 9 horas.

Participou da atividade de extensão 7ª. Semana da Química 2022 promovido(a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa ‘Programa Institucional de Apoio a Eventos de Extensão – PIAEV 2022’, realizado(a) no período de 19/10/2022 a 21/10/2022, sob a coordenação do(a) Raquel Maria Ferreira De Sousa, com carga horária de 20 horas.

Concluiu o curso NOÇÕES INTRODUTÓRIAS EM EQUILÍBRIO TRABALHO-FAMÍLIA (TURMA AGO/2022), promovido(a) pelo(a) Escola Nacional de Administração Pública – Enap, com carga-horária de 30 horas.

Concluiu o curso CRIATIVIDADE E INOVAÇÃO APLICADA AO SERVIÇO PÚBLICO (TURMA AGO/2022), promovido(a) pelo(a) Escola Nacional de Administração Pública – Enap, com carga-horária de 25 horas.

Concluiu o curso GOVERNO ABERTO: TRANSPARÊNCIA E DADOS ABERTOS (TURMA AGO/2022), promovido(a) pelo(a) Escola Nacional de Administração Pública – Enap, com carga horária de 10 horas.

Concluiu o curso GESTÃO DO TEMPO E PRODUTIVIDADE (TURMA AGO/2022), promovido(a) pelo(a) Escola Nacional de Administração Pública – Enap, com carga-horária de 40 horas.

Concluiu o curso COMUNICAÇÃO NÃO VIOLENTA (TURMA AGO/2022), com carga-horária de 20 horas.

Participou da atividade de extensão 8º Workshop do PPGQUI promovido(a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa ‘VisitaQUI’, realizado(a) no período de 13/10/2021, sob a coordenação do(a) João Flavio da Silveira Petrucci, com carga horária de 8 horas.

Participou da atividade de extensão I Workshop do Grupo de Materiais Inorgânicos do Triângulo promovido(a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, realizado(a) no período de 16/09/2021 a 17/09/2021, sob a coordenação do(a) Gustavo Von Poelhsitz, com carga horária de 16 horas.

Participou do 2º Webinar da Escola Virtual do Vidro realizado no dia 05 de maio de 2021, com carga horária de 2 horas Tema da apresentação “Matérias-Primas Vidreiras.

Concluiu o curso CONTROLES INSTITUCIONAL E SOCIAL DOS GASTOS PÚBLICOS (TURMA FEV/2021), promovido(a) pelo(a) Escola Nacional de Administração Pública – Enap, com carga-horária de 30 horas, início em 08/02/2021, término em 18/02/2021.

Participou da atividade de extensão 5º Semana da Química promovido(a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa ‘Programa Rede de Extensão’, realizado(a) no período de 19/10/2020 a 21/10/2020, sob a coordenação do(a) Moacyr Comar Junior, com carga horária de 8 horas.

Participou da atividade de extensão VII Workshop de Pós-graduação em Química promovido (a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa ‘VisitaQui 2019’, realizado(a) no período de 19/10/2020 a 20/10/2020, sob a coordenação do(a) Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, com carga horária de 8 horas.

Participou da atividade de extensão WEBTALKS da Graduação – Química UFU #2 promovido(a) pelo(a) Instituto de Química (IQUFU) da Universidade Federal de Uberlândia, vinculado ao programa ‘Programa Rede de Extensão’, realizado(a) no período de 09/07/2020, sob a coordenação do(a) Tayana Mazin Tsubone, com carga horária de 2 horas.

5. ASSESSORIA E CONSULTORIA

Participou como avaliador de projetos do EDITAL DIRPE Nº 10/2021 – CONVOCAÇÃO DE PROJETOS DE PESQUISA PARA BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA PIBIC/FAPEMIG/UFU.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Organograma com os objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da (ONU)..... | 1 |
| Figura 2. Espectro da luz solar associada com a eficiência de absorção de uma célula solar de Si..... | 2 |
| Figura 3. Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} | 6 |
| Figura 4. Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} | 7 |
| Figura 5. Diagrama de níveis de energia do íon Yb^{3+} | 8 |
| Figura 6. Amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA)..... | 9 |
| Figura 7. Espectro de atenuação de uma fibra óptica de SiO_2 e bandas de emissão de alguns íons lantanídeos em diferentes matrizes..... | 10 |
| Figura 8. Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato..... | 13 |
| Figura 9. Termogramas diferenciais das amostras PZABP, Yb^{3+} contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%)..... | 25 |
| Figura 10. Espectro Raman das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%)..... | 27 |
| Figura 11. Difratograma de Raios X das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%)..... | 28 |
| Figura 12. RMN ^{31}P MAS das amostras em estudo e deconvoluções espectrais sugeridas em três ou quatro componentes gaussianos (ver Tabela 2). As notações PZABP e PZABP 0 referem-se a vidros de base dopados com terras raras e livres de terras raras. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb_2O_5 | 29 |
| Figura 13. Espectros de RMN ^{27}Al MAS das amostras em estudo. Ajustes aos dados usando o modelo de distribuição Czjzek são mostrados como curvas tracejadas; os três componentes devidos às unidades Al^4 , Al^5 e Al^6 são mostrados em vermelho, verde e azul, respectivamente. As notações PZABP e PZABP 0 referem-se a vidros de base dopados com terras raras e livres de terras raras. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb_2O_5 | 31 |
| Figura 14. $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR curvas de defasagem de PZABP (a) e PZABP30 (b) juntamente com AlPO_4 cristalino. As curvas preta, vermelha, verde e azul mostram ajustes parabólicos aos dados até uma defasagem de $\Delta S/S_0 = 0,2$ para AlPO_4 e as unidades Al^4 , Al^5 e Al^6 nos vidros..... | 32 |
| Figura 15. Espectros de RMN MAS ^{93}Nb Hahn-spinecho sincronizados com rotor das amostras em estudo. Asteriscos e punhais marcam bandas laterais giratórias de transições de satélite e transições centrais, respectivamente, enquanto parênteses indicam a sobreposição de transições centrais com bandas laterais giratórias de transição central. Os numerais nos rótulos das amostras denotam % em massa de Nb_2O_5 . As curvas coloridas | |

denotam simulações das transições centrais dos três sítios distintos de nióbio observados, usando o modelo Czjzek de uma ampla distribuição de constantes de acoplamento quadrupolar.....35

Figura 16. Espectros de absorção UV-Vis das amostras de vidro PZABP, Yb³⁺ 1,2%, Eu³⁺ 1,0%, Er³⁺ 0,3%, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%)38

Figura 17. *Bandgap* das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%).....39

Figura 18: Transparência em relação a composição do vidro observada a olho nu das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%).....41

Figura 19. Energia de Urbach em função da porcentagem de Nb₂O₅ nas amostras de vidro PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, e Nb₂O₅ com 0,0; 10; 20 e 30% em massa.....43

Figura 20. Basicidade óptica e eletronegatividade óptica em função da porcentagem de Nb₂O₅ nas amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%).....44

Figura 21. Curvas índice de refração das amostras PZABP Yb³⁺ contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).....47

Figura 22. Espectros de excitação das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%), com λ_{emiss}: 612 nm, à temperatura ambiente.....48

Figura 23. Espectros de emissão das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação no íon Eu³⁺ (393 nm).....49

Figura 24. Decaimento de fluorescência da emissão de Eu³⁺ em 612 nm das amostras de vidro de PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%) de vidros após excitação pulsada a 392,5 nm.....51

Figura 25. Valores de vida útil obtidos pelo cálculo 1/e das amostras de vidro PZABP Yb³⁺ contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20 e 30 (massa%) dopadas com 1,0, 1,2 e 0,3% em peso de Eu³⁺, Yb³⁺ e Er³⁺ respectivamente.....52

Figura 26. Comportamento dos parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt* Ω_{2,4} das matrizes PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20 e 30 (massa%) à temperatura ambiente.....56

Figura 27. Diagrama CIE baseado na emissão dos espectros de emissão de amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%) sob excitação UV a 392,5 nm.....57

Figura 28. Espectro de Emissão 3D das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm.....59

| | |
|---|----|
| Figura 29. Diagrama de níveis de energia e possíveis mecanismos de transferência de energia PZABP, Yb ³⁺ contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm..... | 60 |
| Figura 30. Dependência das áreas de emissão de <i>upconversion</i> em função da potência de excitação em 654 nm das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : A) 0, B) 10, C) 20 e D) 30 (massa%), à temperatura ambiente..... | 61 |
| Figure 31. Espectros de emissão de amostras de vidro de PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20 e 30 (massa%), sob excitação de laser a 980 nm, à temperatura ambiente..... | 62 |
| Figura 32 – Termogramas diferenciais das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%). Os eventos de transição vítrea com ponto de início são indicados por asteriscos..... | 68 |
| Figura 33. Espectro Raman das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 69 |
| Figure 34. Difratoograma de Raios X das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 70 |
| Figure 35 – MAS RMN ³¹ P das amostras PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 71 |
| Figure 36 – MAS RMN ²³ Na das amostras PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 72 |
| Figura 37. Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 74 |
| Figura 38. <i>Bandgap</i> das amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 76 |
| Figura 39: Transparência em relação a composição do vidro observada a olho nu das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 76 |
| Figura 40. Energia de Urbach em função da porcentagem de Nb ₂ O ₅ nas amostras de vidro PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, e Nb ₂ O ₅ com 0,0; 10; 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 78 |
| Figura 41. Basicidade óptica e eletronegatividade óptica em função da porcentagem de Nb ₂ O ₅ nas amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 80 |
| Figura 42. Curvas índice de refração das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 83 |

| | |
|--|----|
| Figura 43. Espectros de excitação das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%), com λ_{emiss} : 612 nm, à temperatura ambiente..... | 85 |
| Figura 44. Espectros de emissão das amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação no íon Eu ³⁺ (392,5 nm). | 86 |
| Figura 45. Decaimento de fluorescência da emissão de Eu ³⁺ em 612 nm das amostras de vidro de PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) de vidros após excitação pulsada a 392,5 respectivamente, em função do teor de Nb ₂ O ₅ | 88 |
| Figura 46. Valores de vida útil obtidos pelo cálculo 1/e das amostras de vidro PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) respectivamente...90 | 90 |
| Figura 47. Comportamento dos parâmetros de intensidade de <i>Judd-Ofelt</i> $\Omega_{2,4}$ das matrizes PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 92 |
| Figura 48. Diagrama CIE baseado na emissão dos espectros de emissão de amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) sob excitação UV a 392,5 nm. | 93 |
| Figura 49. Espectro de Emissão 3D das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm. | 95 |
| Figure 50. Espectros de emissão de amostras de vidro de PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%), sob excitação de laser a 980 nm, à temperatura ambiente. | 96 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Algumas aplicações comuns de TR..... | 4 |
| Tabela 2. Cálculos da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea PZABP e ponto de fusão de cada composto químico | 16 |
| Tabela 3. Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea PANK e ponto de fusão de cada composto químico..... | 17 |
| Tabela 4. Composições das amostras vítreas PZABP(mol%) + 0,3 Er ³⁺ ; 1,0 Eu ³⁺ e 1,2 Yb ³⁺ + xNb ₂ O ₅ (% massa de PZABP)(g) sintetizados a 1300°C por 30 minutos | 18 |
| Tabela 5. Composições das amostras vítreas PANK(mol%) + 0,3 Er ³⁺ ; 1,0 Eu ³⁺ e 1,2 Yb ³⁺ + xNb ₂ O ₅ (% massa de PANK)(g) sintetizados a 1300°C por 30 minutos | 19 |
| Tabela 6. Temperaturas de transição vítrea, T _g , para amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20 e 30 (massa%)..... | 27 |
| Tabela 7. Deslocamentos químicos isotrópicos de RMN ³¹ P MAS, δ_{iso} , alargamento gaussiano, <i>lb</i> , porcentagens de área obtidas a partir de deconvoluções de forma de linha. Observe que, para todos os espectros, foram empregados deslocamentos químicos idênticos e valores de ampliação. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb ₂ O ₅ | 31 |
| Tabela 8. Deslocamento químico isotrópico de ²⁷ Al RMN, δ_{iso} , alargamento gaussiano, <i>lb</i> , porcentagens de área e largura de distribuição de parâmetros quadripolares, σ , obtidos a partir de simulações de formato de linha usando o modelo de distribuição Czjzek. Os valores absolutos médios de PQ estão listados entre parênteses. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb ₂ O ₅ | 34 |
| Tabela 9. Segundos momentos dipolares heteronucleares, $M2_{(Al-P)}$, ($\pm 10\%$ salvo indicação em contrário), extraídos das curvas de defasagem ²⁷ Al{ ³¹ P} REDOR e número médio de vizinhos mais próximos de P, CN _(AlOP) , para Al ⁴ , Al ⁵ e unidades Al ⁶ . Os segundos momentos foram corrigidos por um fator $f = 0,77$, contabilizando a discrepância entre o valor teórico (van-Vleck) e experimental de $M2$ do composto modelo AlPO ₄ . Valores brutos obtidos de ajustes parabólicos aos dados são dados entre parênteses. Os numerais nos rótulos das amostras denotam % em massa de Nb ₂ O ₅ | 34 |
| Tabela 10. Deslocamento químico isotrópico de ⁹³ Nb NMR, δ_{iso} , alargamento gaussiano, <i>lb</i> , porcentagens de área e largura de distribuição de parâmetro quadripolar, σ , obtidos a partir de simulações de formato de linha usando o modelo de distribuição Czjzek. Os números entre parênteses denotam os valores médios absolutos de P_Q obtidos do modelo de distribuição. Os numerais nos rótulos das amostras denotam % em massa de Nb ₂ O ₅ | 37 |
| Tabela 11. Valores de <i>bandgap</i> direto e indireto e a diferença entre eles calculado com base na equação de Tauc e energia de Urbach calculada com base nos dados experimentais do espectro UV-Vis..... | 42 |
| Tabela 12. Basicidade óptica (L _g) calculada com base na teoria de Duffy e Ingram e eletronegatividade óptica (c_{opt}) utilizando a fração molar de cada óxido na composição do vidro em função da concentração de Nb ₂ O ₅ | 45 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 13. Índice de refração das amostras PZABP, Yb ³⁺ 1,2%, Eu ³⁺ 1,0%, Er ³⁺ 0,3%, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30 (massa%) em função da concentração de Nb ₂ O ₅ em 532,8; 632,8 e 1538 nm para os modos TE e TM..... | 47 |
| Tabela 14. Valores de relação entre ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ / ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ das bandas de Eu ³⁺ nas amostras de vidro PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ com 0,0; 10; 20 e 30% em massa com base nos espectros de emissão obtidos..... | 51 |
| Tabela 15. Valores de tempo de vida deduzidos da análise de decaimento biexponencial e do momento em que a intensidade de emissão atingiu a fração 1/e do valor de intensidade inicial após excitação pulsada, obtidos nos vidros em estudo..... | 53 |
| Tabela 16. Parâmetros ópticos calculados pela teoria de <i>Judd-Ofelt</i> obtidos para o vidro PZABP..... | 57 |
| Tabela 17 – Valores da razão da emissão no vermelho/verde dos vidros PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm..... | 63 |
| Tabela 18. Posição e FWHM da banda de emissão posicionada em torno de 1550 nm em função da porcentagem de Nb ₂ O ₅ , presente no vidro PZABP, sob excitação em 980 | 65 |
| Tabela 19. Valores de <i>bandgap</i> direto e indireto e a diferença entre ambos calculado com base na equação de Tauc, e energia de Urbach calculada experimentais espectro UV-Vis..... | 77 |
| Tabela 20. Basicidade óptica (Δg) e eletronegatividade óptica (χ_{opt}) dos vidros PANK utilizando a fração molar de cada óxido na composição do vidro em função da concentração de Nb ₂ O ₅ | 81 |
| Tabela 21. Índice de refração do vidro PANK em função da concentração de Nb ₂ O ₅ em 532,8; 632,8 e 1538 nm para os modos TE e TM..... | 84 |
| Tabela 22. Valores de relação entre ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ / ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ das bandas de Eu ³⁺ nas amostras de vidro PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente e Nb ₂ O ₅ com 0,0; 10; 20, 30, 40 e 50 (massa%) com base nos espectros de emissão obtidos..... | 89 |
| Tabela 23. Valores de tempo de vida deduzidos da análise de decaimento biexponencial e do momento em que a intensidade de emissão atingiu a fração 1/e do valor de intensidade inicial após excitação pulsada, obtidos nos vidros em estudo..... | 91 |
| Tabela 24. Comportamento dos parâmetros de intensidade de <i>Judd-Ofelt</i> obtidos para o vidro PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%)..... | 94 |
| Tabela 25. Valores da razão da emissão no vermelho/verde dos vidros PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ e Yb ₂ O ₃ , respectivamente, Nb ₂ O ₅ : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm..... | 97 |
| Tabela 26. Posição e LMH da banda de emissão posicionada em torno de 1550 nm em função da porcentagem de Nb ₂ O ₅ , presente no vidro PANK, sob excitação em 980 nm..... | 101 |

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS

AEE – Absorção de Estado Excitado
AEF – Absorção de Estado Fundamental
TC – Banda de transferência de Carga
CIE – *Commission Internationale de L'éclairage* (Comissão Internacional de L'Eclairage)
CW – *Continuous Wave* (Laser contínuo)
DC – *Downconversion* (Conversão descendente)
DE – Dipolo elétrico
DM – Dipolo magnético
CED – Calorimetria Exploratória Diferencial
 E_g – Energia do *bandgap*
ECE – Eficiência de conversão de energia
FL – Espectroscopia de Fotoluminescência
FWHM – *Full-Width at Half Maximum* (Largura Máxima a meia altura)
GSAS – *General Structure Analysis System* (Sistema de análise de estrutura geral)
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química pura e Aplicada)
IV – Infravermelho
LED – *Light Emitting Diode* (Diodo emissor de luz)
LSR – Líquidos super-resfriados
NC – Número de coordenação
OA – Orbitais atômicos
OM – Orbitais moleculares
PANK – Sistema Vítreo $P_2O_5 - Al_2O_5 - Na_2O - K_2O$
PZABP – Sistema Vítreo $60P_2O_5 - 15ZnO - 5Al_2O_3 - 10BaO - 10PbO$
RC – Relaxação Cruzada
TE – Transferência de Energia
TR – Terras raras
UC – *Upconversion* (Conversão ascendente)
UV – Ultravioleta
UV-Vis – Espectroscopia no Ultravioleta visível
WDM – *Wavelength Division Multiplexing* (Multiplexação por Divisão de Comprimento de onda)
 λ_{exc} – Comprimento de onda de excitação
 τ – Tempo de vida do estado excitado
 θ – ângulo de difração
 Ω_λ – parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt
 ν – frequência da transição
 τ_R – tempo de vida radiativo
 τ_{exp} – tempo de vida experimental
 τ_1 – tempo de vida curto
 τ_2 – tempo de vida longo
 $\tau_{1/e}$ – tempo de vida médio
 η – eficiência quântica de fotoluminescência

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. Energias Alternativas..... | 2 |
| 1.2. Terras Raras..... | 3 |
| 1.3. Íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} | 5 |
| 1.4. Níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} | 6 |
| 1.5. Guia de onda e amplificadores ópticos..... | 8 |
| 1.6. Matrizes dopadas com TR^{3+} | 11 |
| 1.7. Propriedades do Oxido de Nióbio..... | 13 |
| 2. OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1. Objetivos gerais..... | 15 |
| 2.2. Objetivos específicos..... | 15 |
| 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÕES..... | 16 |
| 3.1. Preparação das matrizes vítreas..... | 16 |
| 3.1.1. Composição matriz vítrea PZABP..... | 16 |
| 3.1.2. Composição matriz vítrea PANK..... | 17 |
| 3.1.3. Procedimento geral para obtenção dos vidros PZABP e PANK..... | 17 |
| 3.1.4. Pesagem e Síntese dos TR e Nb_2O_5 junto as Matriz Vítrea..... | 18 |
| 3.2. CARACTERIZAÇÕES..... | 20 |
| 3.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (CED)..... | 20 |
| 3.2.2. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)..... | 20 |
| 3.2.3. Espectroscopia Raman..... | 20 |
| 3.2.4. Difração de raios X..... | 21 |
| 3.2.5. Índice de Refração..... | 21 |
| 3.2.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear..... | 21 |
| 3.2.7. Espectroscopia de Fotoluminescência..... | 23 |
| CAPITULO I | |
| 4. AMOSTRA PZABP..... | 24 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 25 |
| 4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)..... | 25 |
| 4.2. Espectroscopia Raman..... | 27 |
| 4.3. Difratoograma de Raios X (DRX)..... | 28 |
| 4.4. Estudo RMN do estado sólido..... | 29 |
| 4.4.1. MAS RMN ^{31}P | 29 |
| 4.4.2. MAS RMN ^{27}Al | 31 |
| 4.4.3. MAS RMN ^{93}Nb | 35 |
| 4.5. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis)..... | 37 |
| 4.6. Energia de Urbach, Band-gap direto e indireto, Basicidade óptica e eletronegatividade óptica..... | 41 |

| | |
|--|-----------|
| 4.7. Acoplamento por Prisma..... | 46 |
| 4.8. Propriedades Luminescentes..... | 48 |
| 4.8.1. <i>Espectros de Excitação</i> | 48 |
| 4.8.2. <i>Espectros de Emissão</i> | 49 |
| 4.8.3. <i>Tempo de Vida</i> | 52 |
| 4.8.4. <i>Parâmetros de Judd-Ofelt</i> | 55 |
| 4.8.5. <i>Coordenadas de Cromaticidade CIE</i> | 59 |
| 4.9. Upconversion..... | 60 |
| 4.9.1. <i>Espectros de emissão</i> | 60 |
| 4.10. Fotoluminescência no Infravermelho Próximo..... | 64 |
| 5. CONCLUSÕES PARA AMOSTRA PZABP..... | 66 |
| CAPITULO II | |
| 6. AMOSTRA PANK..... | 68 |
| 6. RESULTADO E DISCUSSÃO..... | 69 |
| 6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (CED) | 69 |
| 6.2. Espectroscopia Raman..... | 70 |
| 6.3. Difratoograma de Raios X (DRX)..... | 71 |
| 6.4. Estudo RMN do estado sólido..... | 72 |
| 6.4.1. MAS RMN ³¹ P | 72 |
| 6.4.2. MAS RMN ²³ Na..... | 73 |
| 6.5. Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) | 75 |
| 6.6. Energia de Urbach, Band-gap direto e indireto, Basicidade óptica e eletronegatividade óptica..... | 79 |
| 6.7. Acoplamento por Prisma..... | 83 |
| 6.8. PROPRIEDADES LUMINESCENTES..... | 85 |
| 6.8.1. <i>Espectros de Excitação</i> | 85 |
| 6.8.2. <i>Espectros de Emissão</i> | 87 |
| 6.8.3. <i>Tempo de Vida</i> | 89 |
| 6.8.4. <i>Parâmetros de Judd-Ofelt</i> | 92 |
| 6.8.5. <i>Coordenadas de Cromaticidade CIE</i> | 95 |
| 6.9. Upconversion..... | 96 |
| 6.9.1. <i>Espectros de emissão</i> | 96 |
| 6.10. Fotoluminescência no Infravermelho Próximo..... | 99 |
| 7. CONCLUSÕES PARA AMOSTRA PANK..... | 102 |
| 8. PERSPECTIVAS..... | 104 |
| 9. REFERÊNCIAS..... | 105 |
| 10. ANEXO..... | 119 |

RESUMO

Este trabalho relata o estudo de duas matrizes vítreas fosfatadas à base de pentóxido de fósforo com diferentes quantidades de nióbio, sendo estas: $60\text{P}_2\text{O}_5.15\text{ZnO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.10\text{BaO}.10\text{PbO}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20 e 30% (massa%) (PZABP) e a matriz $40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) (PANK), ambos os sistemas contem 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de íons Er^{3+} , Eu^{3+} e Yb^{3+} e foram preparadas pelo processo de fusão. Os vidros foram caracterizados por Calorimetria Exploratória Diferencial (CED), Difração de Raios X (DRX), espalhamento Raman, espectroscopia de absorção UV-Vis, fotoluminescência e RMN MAS ^{31}P , MAS ^{27}Al , MAS ^{93}Nb e MAS ^{23}Na . Os experimentos indicam boa incorporação do Nb_2O_5 no vidro em ambos os sistemas com variação na coloração do transparente para o azul através da redução do nióbio na matriz PZABP e transparente para amarelo claro na matriz PANK. A difratometria de Raios X apresenta alo associado ao caráter amorfo para ambos os vidros. A inclusão de Nb_2O_5 tem os efeitos direto na conectividade da rede vítrea e nos valores de índice de refração, basicidade óptica, eletronegatividade óptica, energia de Urbach e *bandgap* direto e indireto para os sistemas analisados. A teoria de *Judd-Ofelt* é aplicada para análise espectral e os parâmetros de intensidade da matriz PZABP e PANK são usados para estimar os parâmetros espectroscópicos de íons Er^{3+} no vidro como tempo de vida radiativo, probabilidade de emissão, eficiência quântica e ambiente local. Sob excitação UV, os espectros de emissão apresentaram bandas estreitas atribuídas ao Eu^{3+} , decorrentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) para ambos os sistemas fosfato (PZABP e PANK). Os experimentos de ressonância magnética nuclear (RMN) para a matriz PZABP indicam a aumento da fase metafosfato (Q^2) no espectro MAS RMN ^{31}P e favorecimento para coordenação hexacoordenada (NbO_6) com a adição do nióbio nos espectro MAS RMN ^{93}Nb . Os espectros MAS RMN ^{27}Al do sistema PZABP indicam a presença do alumínio em quatro, cinco e seis coordenações, prevalecendo espécies de alumínio de seis coordenadas nas amostras sem nióbio e quatro coordenadas em sua concentração máxima 30% (massa). Os espectros de MAS RMN ^{31}P para o vidro PANK apresentam o aumento da fase pirofosfato (Q^1) com a adição do Nb_2O_5 , já os espectros MAN RMN ^{23}Na não indicaram alteração de estrutura ao redor do Na com adição do mesmo. Em todos os materiais estudados, observou-se que as propriedades fotoluminescentes do íon Eu^{3+} são apenas ligeiramente modificadas com a quantidade de Nb_2O_5 , além de ser possível confirmar os fenômenos de *upconversion*. São observados ao menos dois valores distintos de tempo de vida útil do Eu^{3+} para cada sistema, apresentando curvas com ajustes bi exponenciais, sugerindo uma dispersão de diferentes ambientes iônicos dentro da estrutura do vidro. Os valores de tempo de vida do estado excitado variaram

entre 1,6 – 2,1 ms para PZABP e 0,6 – 2,2 ms para amostra PANK. A co-dopagem com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ promove a emissão na região do infravermelho, com máximo em torno de 1535 nm e largura de banda de 30,6 nm para PZABP e 28,3 nm para amostra PANK sob bombeamento de 980 nm. Com base nos resultados, esses vidros podem ser potenciais candidatos para construção de diferentes dispositivos na área de fotônica como conversores de energia na faixa do UV e no infravermelho próximo (região de 900 nm) para o visível, filtros para comprimento de onda UV e na fabricação de fibras ópticas para uso na 3ª janela de telecomunicações.

Palavras-chave: vidro de fosfato de nióbio; Terras Raras; conversão de energia; fotoluminescência.

ABSTRACT

This work reports the study of two phosphate glass matrices based on phosphorus pentoxide with different amounts of niobium, these being $60\text{P}_2\text{O}_5.15\text{ZnO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.10\text{BaO}.10\text{PbO}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20, 30% (wt%) (PZABP) and the $40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20, 30, 40, 50 (wt%) (PANK), both systems contain 0.3, 1.0 and 1.2% by mass of Er^{3+} , Eu^{3+} and Yb^{3+} ions and were prepared by the fusion process. The glasses were characterized by Differential Scanning Calorimetry (CED), X-ray Diffraction (XRD), Raman scattering, UV-Vis absorption spectroscopy, photoluminescence and NMR MAS ^{31}P , MAS ^{27}Al , MAS ^{93}Nb e MAS ^{23}Na . The experiments indicate good incorporation of Nb_2O_5 into the glass in both systems with variation in color from transparent to blue through reduction of niobium in the PZABP matrix and transparent to light yellow in the PANK matrix. X-ray diffractometry shows also associated with the amorphous character for both glasses. The inclusion of Nb_2O_5 has direct effects on the connectivity of the glass network and on the values of refractive index, optical basicity, optical electronegativity, Urbach energy and direct and indirect bandgap for the analyzed systems. The *Judd-Ofelt* theory is applied for spectral analysis and the matrix intensity parameters PZABP and PANK are used to estimate the spectroscopic parameters of Er^{3+} ions in glass such as radiative lifetime, emission probability, quantum efficiency and local environment. Under UV excitation, the emission spectra showed narrow bands attributed to Eu^{3+} , resulting from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions ($J = 0, 1, 2, 3$ and 4) for both phosphate systems (PZABP and PANK). Nuclear magnetic resonance (NMR) experiments for the PZABP matrix indicate an increase in the metaphosphate phase (Q^2) in the ^{31}P MAS NMR spectrum and favoring hexacoordinate coordination (NbO_6) with the addition of niobium in the ^{93}Nb MAS NMR spectrum. The ^{27}Al MAS NMR spectra of the PZABP system indicate the presence of aluminum in four, five and six coordinations, with six-coordinate aluminum species prevailing in samples without niobium and four coordinates at their maximum concentration of 30% (mass). The ^{31}P MAS NMR spectra for PANK glass show an increase in the pyrophosphate phase (Q^1) with the addition of Nb_2O_5 , while the ^{23}Na MAN NMR spectra did not indicate a change in the structure around Na with its addition. In all materials studied, it was observed that the photoluminescent properties of the Eu^{3+} ion are only slightly modified with the amount of Nb_2O_5 , in addition to being possible to confirm the upconversion phenomena. At least two distinct Eu^{3+} lifetime values are observed for each system, presenting curves with bi-exponential adjustments, suggesting a dispersion of different ionic environments within the glass structure. Excited state lifetime values ranged between 1.6 – 2.1 ms for PZABP and 0.6 – 2.2 ms for PANK sample. Co-doping with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ promotes emission in the

infrared region, with a maximum around 1535 nm and a bandwidth of 30.6 nm for PZABP and 28.3 nm for the PANK sample under 980 nm pumping. Based on the results, these glasses can be potential candidates for the construction of different devices in the area of photonics such as energy converters in the UV and near-infrared range (900 nm region) to the visible, filters for UV wavelengths and in the manufacturing of optical fibers for use in the 3rd telecommunications window.

Keywords: niobium phosphate glass; Rare Earths; energy conversion; photoluminescence;

1. INTRODUÇÃO

Em 18 de maio de 2021, a Assembleia Geral das Nações Unidas (ONU) aprovou a iniciativa de estabelecer 2022 como o Ano Internacional do Vidro [1]. As instituições que comandaram esta iniciativa, destacavam o papel de evidência do vidro para o desenvolvimento da civilização moderna, sendo 100% reciclável e usado por bilhões de pessoas ao redor do mundo. Além disso, ele está presente em setores de alta tecnologia, como agricultura, informação e comunicação, energia, biomedicina, sistemas óptico e óptico-eletrônicos, aliado aos seus usos tradicionais na indústria automotiva, arquitetura, em utilidades domésticas e embalagens [1].

Essas propriedades ímpares e infinidade de aplicações adequam os vidros a 12 dos 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da Organização das Nações Unidas (ONU) **Figura 1**, que busca orientar escolhas necessárias para melhorar a vida das pessoas, agora e no futuro, contribuindo assim para um mundo mais sustentável. Alguns desses objetivos são ODS 3 (saúde e bem-estar), ODS 5 (água limpa e saneamento), ODS 6 (energia acessível e limpa), ODS 9 (indústria, inovação e infraestrutura), ODS 11 (cidades e comunidades sustentáveis) e ODS 12 (consumo e produção responsáveis) [2].

Figura 1 – Organograma com os objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Agenda 2030 da (ONU).



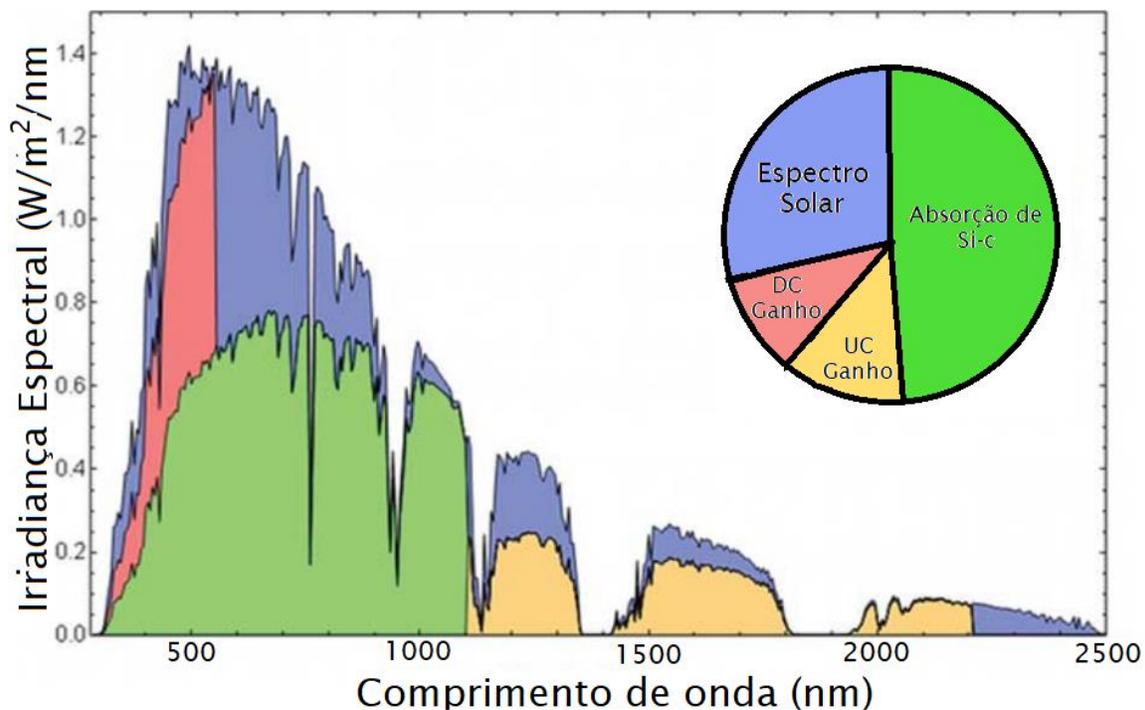
Fonte: [3]

2.2. Energias Alternativas

A sociedade moderna tem buscado sistemas que sejam capazes de gerar energia de forma sustentável, duradoura e ambientalmente amigável, substituindo fontes de energia não renováveis utilizadas tradicionalmente [4]. Uma das promissoras formas para resolver este tipo de problema é o uso da energia solar, já que é considerada uma fonte inesgotável, principalmente pelo fato desta ser abundante em quase todas as regiões do planeta [5]. Em teoria, uma hora de luz solar é equivalente a um ano inteiro de consumo global de energia [6,7]. Por isso, há um avanço significativo nas pesquisas que buscam a redução de custos e aumento da Eficiência da Conversão de Energia (ECE), em dispositivos eletrônicos, como as células solares [8].

A distribuição espectral da luz solar consiste em fótons com comprimentos de onda iniciando em torno de 280 indo até 2500 nm, aproximadamente, compreendendo regiões do infravermelho, visível e ultravioleta, como mostra a **Figura 2**. No entanto, as células solares convencionais de Silício, por exemplo, não aproveitam uma parcela significativa da radiação solar, uma vez que sua faixa espectral é apenas de 400 a 1200 nm, representando menos de 50% de resposta no espectro da luz solar [9,10].

Figura 2 – Espectro da luz solar associada com a eficiência de absorção de uma célula solar de Si.



Fonte: Adaptado de [11]

Nesse sentido, pesquisas científicas vêm sendo realizadas dentro do segmento da Fotônica¹, buscando desenvolvimento de materiais que possam absorver energias em diferentes comprimentos de onda e emitir na região do visível, aumentando a eficiência das células solares [7,12–15]. Dentre estes tipos de materiais, aqueles dopados com íons Terras Raras (TR³⁺) vem se destacando em função de suas características intrínsecas, em especial os fenômenos de *upconversion* e *downconversion* apresentadas por algum desses íons.

1.2. Terras Raras

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os metais terras raras (TR) compreendem os elementos da série dos lantanídeos (La a Lu), incluindo o escândio (Sc) e ítrio (Y), enquanto o termo lantanídeos (Ln) é atrelado aos elementos que compreendem o intervalo do cério (Ce) ao lutécio (Lu). Apesar do nome, alguns elementos terras raras são mais abundantes que outros elementos que não pertencem a esse grupo, como por exemplo, lutécio (0,8 ppm) e o túlio (0,5 ppm), são mais abundantes que o bismuto (0,008 ppm) e a prata (0,07 ppm), e chegam a ser 200 vezes mais abundantes que o ouro [16,17].

O maior produtor do mundo de terras raras atualmente é a China, que produziu cerca de 210.000 mt em 2022, com produção quase cinco vezes maior que o Estados Unidos da América, que é o segundo colocado, com cerca 43.000 mt [18]. Quanto ao potencial de produção, as maiores reservas declaradas estão na China, Brasil e Rússia, com 44, 22 e 18 milhões de toneladas métricas (Mmt), respectivamente, enquanto a reserva dos EUA é de 1,4 Mmt [19].

Estes elementos são utilizados em diferentes aplicações que vão desde catalisadores para craqueamento de petróleo, lasers, ímãs, reforço em ligas metálicas para veículos elétricos e aeronaves, além de materiais luminescentes que originam outra gama de aplicações, como telas de TV e monitores, amplificadores ópticos, biomarcadores, etc. A **Tabela 1** apresenta algumas aplicações comuns de TR [19,20] mostrando assim um potencial excepcional para geração de riquezas e avanços tecnológicos no campo da energia verde.

¹ Fotônica é um ramo da ciência que estuda o comportamento da radiação eletromagnética sendo modulação, comprimento de onda, frequência, entre outros aspectos.

Tabela 1 – Algumas aplicações comuns de TR.

| TR | APLICAÇÃO |
|------------------|---|
| Lantânio (La) | Ligas metálicas para bateria, ligas metálicas, catalisadores automáticos, refino de petróleo, pós para polimento, aditivos de vidro, fósforos, cerâmica e óptica. |
| Cério (Ce) | Ligas metálica de bateria, ligas metálicas, catalisadores automáticos (controle de emissões), refino de petróleo, pós de polimento, aditivos de vidro, fósforo e cerâmica |
| Praseodímio (Pr) | Ligas de bateria, ligas metálicas, catalisadores automáticos, pós de polimento, aditivos de vidro e cerâmicas corantes |
| Neodímio (Nd) | Ímãs permanentes, ligas de bateria, ligas metálicas, catalisadores automáticos, aditivos de vidro e cerâmica |
| Praseodímio (Pr) | Relógios e marcapassos |
| Samário (Sm) | Ímãs, cerâmica e tratamento de radiação (câncer) |
| Európio (Eu) | Fósforos (Telas de cristal líquido usadas em monitores de TV e computadores) |
| Gadolínio (Gd) | Cerâmica, energia nuclear e médica (ressonância magnética, raios X) |
| Térbio (Tb) | Fósforos de lâmpadas fluorescentes, ímãs especialmente para altas temperaturas e defesa |
| Disprósio (Dy) | Ímãs permanentes |
| Hólmio (Ho) | Ímãs permanentes, energia nuclear e equipamentos de micro-ondas |
| Érbio (Er) | Energia nuclear, comunicações de fibra óptica e coloração de vidro |
| Túlio | Raios X (medicina) e lasers |
| Ítérbio (Yb) | Tratamento do câncer e aço inoxidável |
| Lutécio (Lu) | Determinação de idade e refino de petróleo |
| Ítrio (Y) | Ligas de bateria, fósforo e cerâmica |
| Escândio (Sc) | Ligas de escândio de alumínio de alta resistência e baixo peso |

Fonte: Adaptada de [19,20]

Os TR possuem características intrínsecas principalmente pelo fato de apresentarem o efeito de contração lantanídica, diferenciando-os dos demais elementos. Esse efeito é devido ao decréscimo do raio ao longo da primeira linha do bloco *f*. Isto ocorre devido ao aumento da carga do núcleo ao longo do período, juntamente com a blindagem não efetiva dos elétrons nos orbitais *f*, fazendo com que os elétrons adicionados sintam aumentando a carga nuclear efetiva, provocando também uma maior densidade da nuvem eletrônica [21].

Os TR³⁺ apresentam subcamadas completas 5s²5p⁶ que se encontram mais externas do que os orbitais 4f resultando na configuração [Xe]4fⁿ, onde n varia de 1 – 14 (Ce³⁺ – Lu³⁺). Dessa forma os

elétrons 4f são blindados pelos elétrons das subcamadas 5s e 5p e, portanto, sofrem pequena influência do ambiente químico. Devido a essa menor influência do campo ligante, as bandas atribuídas de absorção e emissão oriundas das transições intraconfiguracionais 4f apresentam caráter atômico advindas dos subníveis $^{2S+1}L_J$ [22,23]. Estas características espectroscópicas facilitam a interpretação dos dados experimentais a partir de seus espectros de absorção e emissão, gerando cores a partir de um perfil espectral monocromático.

1.3. Íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}

A interpretação dos espectros de absorção e emissão revela diversas características sobre a microsimetria em torno do TR^{3+} , sendo de grande utilidade no estudo da simetria de complexos e materiais inorgânicos. Desse modo, o estudo de materiais contendo Eu^{3+} é particularmente interessante devido à sua estrutura de níveis de energia. A partir dos dados espectrais é possível obter informações acerca de processos de desdobramento do campo ligante, transferência de energia, tempos de vida do nível emissor ($^5\text{D}_0$), rendimento quântico intrínseco, grupo pontual, parâmetros de intensidade etc. Os espectros de emissão deste íon apresentam, normalmente, bandas finas oriundas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$), observadas na região visível do espectro eletromagnético sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{3,5,6}$ geralmente apresentam menor intensidade [24].

O Eu^{3+} apresenta uma intensa emissão na região do vermelho do espectro eletromagnético atribuída à transição eletrônica hipersensível entre os níveis de energia $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que ocorre na região em torno de 612 nm. Este íon apresenta tal emissão quando presente numa matriz e excitado na região do ultravioleta. Esta emissão ocorre devido ao mecanismo de *downconversion*, isto é, absorvendo um fóton de alta energia e emitindo um ou mais de menor energia. Outro ponto importante que deve ser ressaltado, é o uso deste íon como sonda estrutural espectroscópica para auxiliar na elucidação do seu ambiente químico, devido à facilidade de sua interpretação espectral, uma vez que o nível emissor $^5\text{D}_0$ não é desdobrado, gerando transições eletrônicas bem específicas e conhecidas, permitindo a exploração do ambiente químico em que o íon se encontra [25].

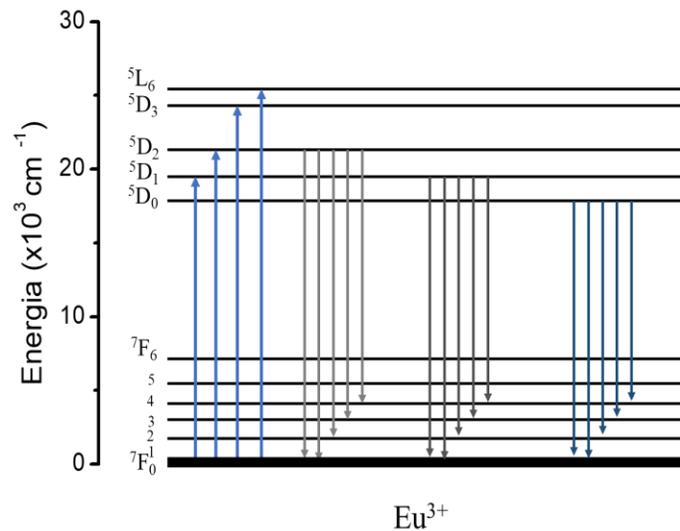
Outros íons TR^{3+} que também tem chamado a atenção para aplicação em conversão de energia são os Er^{3+} e Yb^{3+} , devido aos mecanismos de *upconversion* apresentados por esses íons quando excitados na região do infravermelho (980 nm e possivelmente em 1550 nm) [26]. O fenômeno de *upconversion* consiste na absorção dois ou mais fótons de menor energia, por exemplo no infravermelho,

e consequente conversão em um fóton de maior energia. Em resumo, são quatro os mecanismos associados a este tipo de conversão, sendo eles: conversão ascendente por transferência de energia (ETU), absorção energia pelo estado excitado (ESA), avalanche de fótons (PA) e energia de migração mediada (EMU) [27].

1.4. Níveis de energia dos íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+}

O íon Eu^{3+} , apresenta configuração eletrônica $4f^6$, e em seus espectros de emissão são observadas bandas da região visível ao infravermelho próximo. A **Figura 3** apresenta o diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} e suas transições. Destacam-se as emissões relacionadas com as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J: 0 - 4$), observadas na região visível do espectro eletromagnético, sendo estas bem específicas e conhecidas.

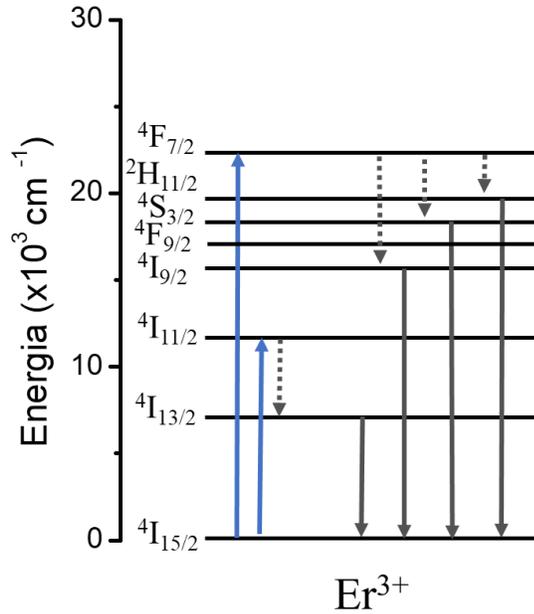
Figura 3 - Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} .



Fonte: O autor

O íon Er^{3+} , possui camada $4f$ parcialmente preenchida e eletronicamente blindada pelas camadas $5s^25p^6$, com configuração eletrônica $4f^{11}$. Devido a acoplamentos spin-órbita e spin-spin em seus níveis parcialmente preenchidos $4f$, observa-se a formação de níveis de energia do íon Er^{3+} [27,28], como apresentado na **Figura 4**.

Figura 4 – Diagrama de níveis de energia do íon Er^{3+} .

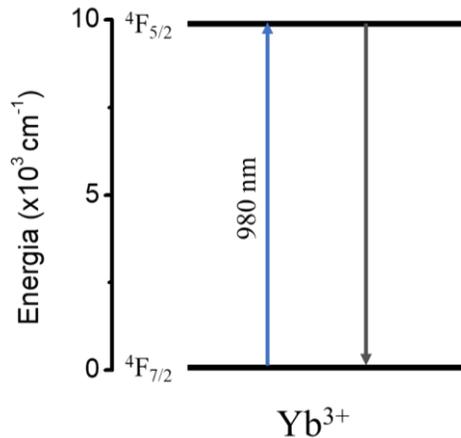


Fonte: O autor

Dentre as transições permitidas, destaca-se a $4I_{13/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ associada à emissão em 1550 nm, referente a terceira janela de telecomunicação. Outras transições são $4I_{9/2} \rightarrow 4I_{15/2}$, $4S_{3/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ e $4H_{11/2} \rightarrow 4I_{15/2}$ no processo de *upconversion* quando excitados no IV próximo e emissões na região visível.

O Itérbio é um elemento metálico macio, maleável e bastante dúctil que exibe um brilho prateado. Ele Possui poucas aplicações em sua forma metálica, mas pode ser empregado para melhorar a resistência e outras propriedades do aço inoxidável. Já o íon Yb^{3+} , de configuração eletrônica $4f^{13}$, possui o estado fundamental $4F_{7/2}$ e o estado excitado $4F_{5/2}$, como apresentado na **Figura 5**. Este íon possui intensa excitação no IV, relacionada com a transição $4F_{7/2} \rightarrow 4F_{5/2}$, com o baricentro da banda em torno de 980 nm (10.200 cm^{-1}), e, por apresentar níveis de energia simples alguns problemas como transições por exemplo, transições não radiativas são minimizados. Este é frequentemente utilizado como co-dopante sensibilizador, onde seu intuito é melhorar a eficiência de absorção de luz e transferir a energia a outros TR^{3+} localizados próximos a ele dentro da matriz hospedeira onde se encontra.

Figura 5 – Diagrama de níveis de energia do íon Yb^{3+} .



Fonte: O

1.5. Guia de onda e amplificadores ópticos

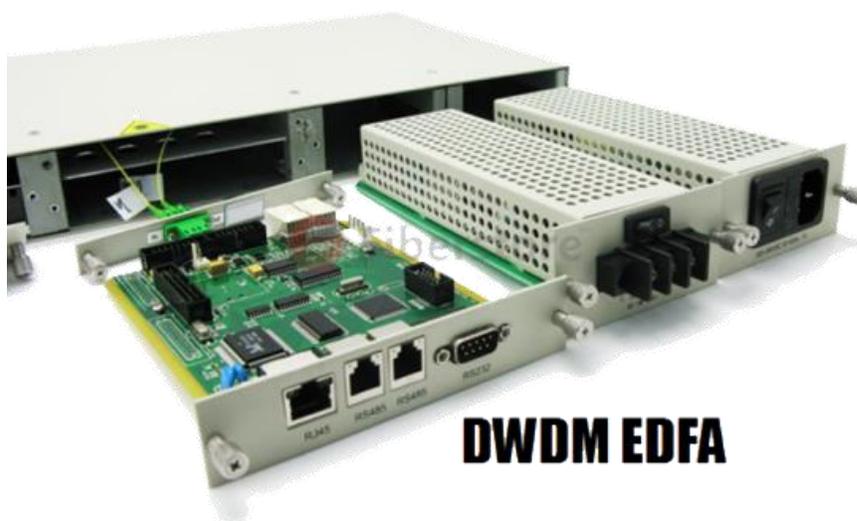
A procura por dispositivos que sejam capazes de transportar um grande volume de informações virtuais em períodos cada vez menores, vem estimulando estudos de sistemas que possuem propriedades como guias de onda planares e amplificadores ópticos.

Os guias de ondas planares têm surgido como plataforma para transporte de informação óptica em dispositivos ópticos integrados e vem sendo alvo de grupos de pesquisa e indústrias optoeletrônicas pelo mundo. Atualmente, a maioria dos dispositivos que exibem propriedades para aplicação em realidade aumentada opera usando a tecnologia de guia de ondas. No entanto, a produção em massa é limitada pelo desempenho e o custo destes dispositivos [29,30]. Dentre as diferentes aplicações de guias de ondas planares, a demanda de informação por meios visuais, principalmente a realidade aumentada que pode ser criada através de óculos especiais vem apresentando uma necessidade especial [30–33]. Esse tipo de aplicação consegue trazer, de forma virtual, ambientes que na maioria das vezes seria impossível visitar pessoalmente.

Já os amplificadores ópticos principalmente aqueles na forma de Fibra Dopada, são constituídos de vidros dopados e/ou revestidos com TR^{3+} , sendo os amplificadores ópticos mais comuns chamado de amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA), como pode ser visto na [Figura 6](#). Por apresentarem transições eletrônicas na região do espectro visível e uma porção na região do infravermelho próximo, os íons TR^{3+} podem ser aplicados em lasers de estado sólido e amplificadores ópticos. O princípio

fundamental de funcionamento de um amplificador óptico é a emissão estimulada, na qual os TR^{3+} são os íons emissores. O sinal é enviado pelo núcleo da fibra óptica e sofre atenuação ao longo de sua trajetória. Este por sua vez interage com os íons TR^{3+} que se encontram no estado excitado devido à fonte de bombeamento, sendo um laser normalmente, e na sequência, o sinal atenuado provoca um decaimento induzido dos elétrons que se encontram no estado excitado. A emissão provocada por esse íons sofre uma interferência construtiva com o sinal atenuado e na sequência este sinal atenuado sofre uma amplificação pelo aumento da amplitude da radiação, e consequentemente o sinal é amplificado [34].

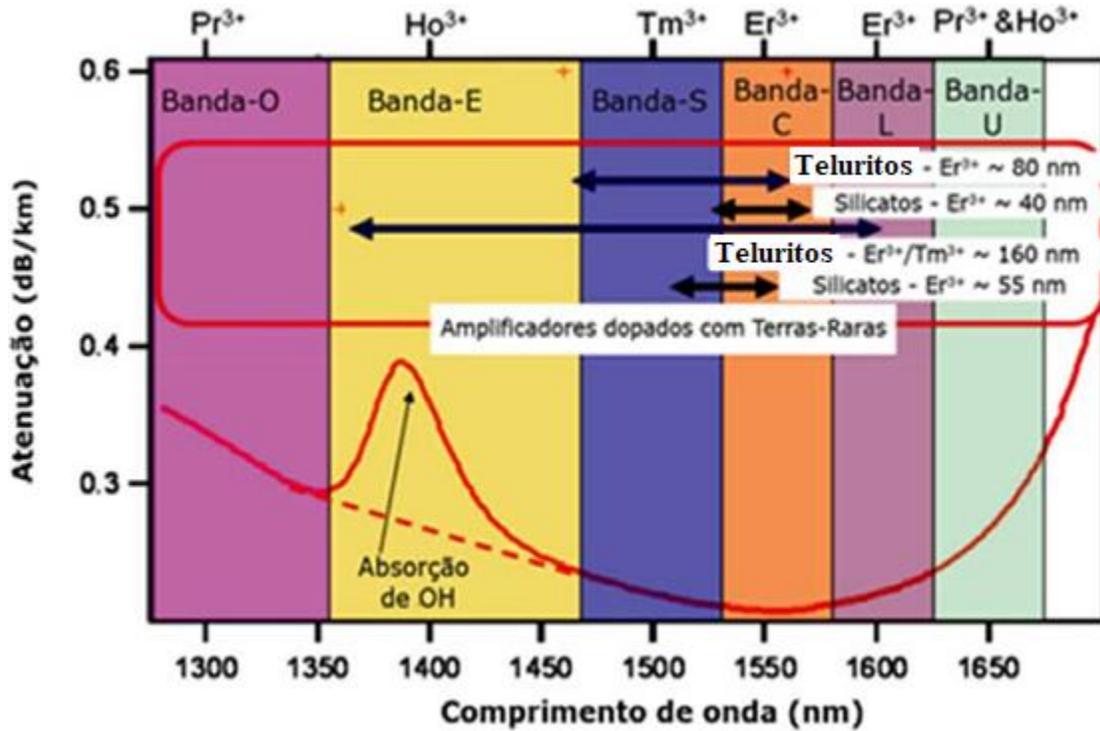
Figura 6 – Amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA).



Fonte: [35].

Os íons Er^{3+} e Yb^{3+} (amplificação em $1,5 \mu m$), podem ser utilizados em fibras ópticas amplificadoras que são utilizadas na transmissão de informações na 3ª janela de telecomunicações subdivida nas bandas S (1460-1530 nm), C (1530-1565 nm) e L (1565-1625 nm), como representado na **Figura 7** [36,37]. Esta emissão nesta região depende significativamente da quantidade de íons TR^{3+} na matriz, assim como da natureza química da matriz no qual estes estão inseridos [7].

Figura 7 – Espectro de atenuação de uma fibra óptica de SiO₂ e regiões de emissão de alguns íons terras raras assim como valores de largura a meia altura da emissão dos TR³⁺ em diferentes matrizes.



Fonte: [37]

Dentre as várias técnicas empregadas para a preparação de guias de ondas planares e amplificadores ópticos, o processo de fusão vem se destacando como uma das rotas mais baratas e versáteis de preparo. As vantagens são obtenção de precursores potencialmente puros e misturados em escala molecular, promovendo assim a formação de materiais multicomponentes altamente homogêneos, além da possibilidade de reduzir a presença de trincas que pode afetar diretamente as propriedades ópticas devido, como por exemplo, espalhamento de luz.

Em relação aos problemas associados a fotoluminescência, a emissão do Er³⁺ por volta de 1550 nm, por exemplo, pode ser extinta pela presença de grupos OH devido aos fônons atribuídos às ligações entre esses dois átomos. Uma das maneiras que esse grupo pode estar presente no sistema é a presença de moléculas de água, e, através do mecanismo de relaxamento multifônon, a eficiência quântica de emissão diminui devido a esse efeito indesejado (Ferrari et al., 2010).

1.6. Vidros dopados com TR³⁺

A matriz representa um dos desafios desta área de pesquisa, devendo esta apresentar alta solubilidade de íons TR³⁺, a fim de evitar processos de supressão de luminescência por mecanismos de transferência de energia e ainda contribuir com uma melhor eficiência das propriedades fotoluminescentes. Deve-se ainda levar em consideração os modos vibracionais da matriz hospedeira, já que uma alta energia de fônon pode levar a desativação dos estados excitados dos íons TR³⁺ por relaxação radiativa via multifônons da rede. Deste modo, a otimização da composição química e desenvolvimento de processos de fabricação inovadores, buscando reduzir o impacto ambiental, custos e aumentar o desempenho dos dispositivos representam o foco das pesquisas atuais [37].

Para viabilizar e melhorar a qualidade da informação que é transmitida por uma fibra óptica, facilitar seu manuseio ou na aplicação em células solares, a utilização de materiais na forma de vidro é extremamente atraente e necessária [38–40]. Uma vez que o sinergismo entre o vidro e o TR³⁺ é de muito interesse no desenvolvimento de novos materiais luminescentes, que apresentam boa solubilidade entre TR³⁺ e os óxidos formadores, estabilidade química, durabilidade térmica, mecânica e adequada propriedades ópticas e luminescentes [41]. Associando rotas sintéticas adequadas e matrizes com características de interesse, podem ser obtidos materiais de excelente qualidade e eficiência quântica considerável de modo a resolver os problemas abordados [42].

Neste contexto, Zanotto *et al.*, [43] define o vidro como: “*um estado condensado não cristalino, que exhibe uma transição vítrea (tg). A estrutura dos vidros é semelhante à dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado LSR. Seu destino final, ao longo do tempo infinito, é cristalizar*”. Dentre os possíveis vidros que podem ser utilizados como hospedeiros, os fosfatos são estudados em transmissão de dados via fibra óptica, semicondutores, condutores iônicos, materiais bioativos na substituição de tecidos ósseos e odontologia e etc [44,45].

A descoberta do vidro de fosfato pode ser atribuída a vários pesquisadores que fizeram contribuições significativas nesta área de pesquisa. No entanto, o desenvolvimento e a popularização do vidro de fosfato como um tipo distinto de vidro são frequentemente creditados a Otto Schott, um químico alemão e tecnólogo de vidro. Otto Schott, junto com Ernst Abbe e Carl Zeiss, co-fundou a Jena Glassworks na Alemanha em 1884. Schott realizou uma extensa pesquisa sobre composições e propriedades do vidro e desempenhou um papel crucial no avanço do campo da tecnologia do vidro. No final do século 19 e início do século 20, Schott e sua equipe experimentaram várias composições de

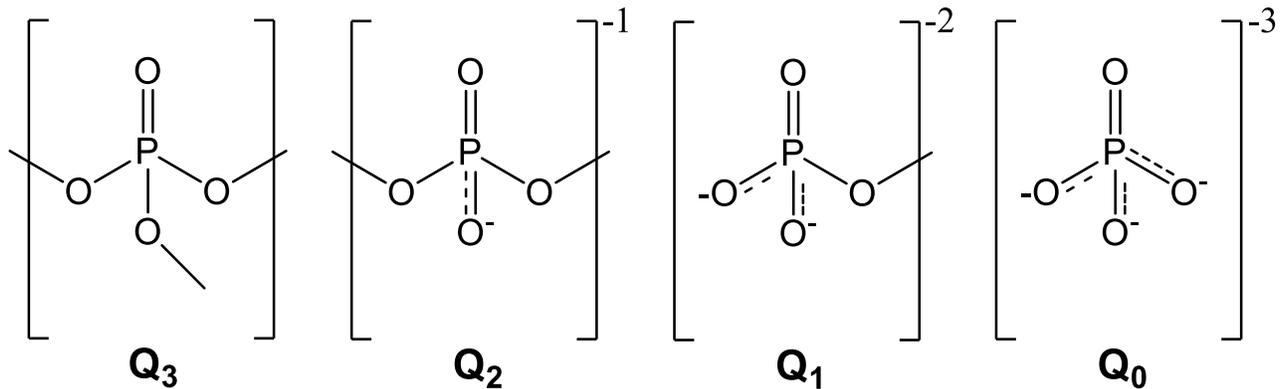
vidro, incluindo vidros à base de fosfato, e por meio de colaborações entre Otto e Ernst Abbe, físico, diversos estudos sobre as propriedades ópticas desses sistemas foram realizadas [46].

Com relação as propriedades dos vidros fosfatos, se destacam por acomodarem altos teores de modificadores e intermediários em sua composição, podendo assim alterar drasticamente suas propriedades [47]. Além de que são apropriados para a dopagem de íons TR^{3+} , devido às suas propriedades estruturais como: estabilidade térmica, baixa basicidade óptica, baixa temperatura de transição vítrea, amolecimento e de fusão, altas condutividades elétricas, energia de fônon relativamente baixa (abaixo de 1164 cm^{-1} aproximadamente [48] e dependente da presença de outro metal na composição vítrea) quando comparado a outros vidros como os boratos ($1350 - 1480\text{ cm}^{-1}$) e próximo aos silicatos ($1000 - 1100\text{ cm}^{-1}$) e baixo índice de refração (aumentada pelo PbO) [49–55].

Como desvantagem apresenta baixa durabilidade química em ambientes úmidos. Entretanto, as propriedades higroscópicas podem ser convenientemente ajustadas pela adição de modificadores em sua estrutura, como o Al_2O_3 , que tem por função aumentar a resistência a umidade, além de diminuir o coeficiente de expansão térmica e aumentar a temperatura de transição vítrea, uma vez que aumenta o número de pontes de oxigênio [52,56–58]. Outros modificadores do vidro também influenciam fortemente a durabilidade do vidro, como o Na_2O , que em uma certa quantidade é utilizado para aumentar as trocas iônicas, mas também afeta a durabilidade química [58]

As matrizes vítreas de fosfato possuem propriedades térmicas e ópticas controláveis e ainda podem apresentar uma variação em seu raio P/O com diferentes números de oxigênios ligados e não ligados (NBO) por redes tetraédricas. Cada tetraedro compartilha no máximo três oxigênios com a unidade vizinha; a quarta ligação fósforo-oxigênio é terminal, resultando em uma estrutura mais fraca em comparação com a maioria dos vidros de sílica [58]. Os tetraedros são classificados utilizando a terminologia Q_n , onde n ($n = 0, 1, 2$ ou 3) representa o número de oxigênio em ponte ligado por tetraedro, sendo os outros oxigênios de ligação terminal, conforme mostrado na **Figura 8**. Esses grupos estruturais, permitem a adição de altas concentrações de dopantes em sua rede sem a formação de aglomerados [59–61].

Figura 8 - Sítios tetraédricos presentes em vidros fosfato – Q^3 , ultrafosfato; Q^2 , metafosfato; Q^1 , pirofosfato e Q^0 , ortofosfato.



Fonte: Adaptada de [63]

1.7. Propriedades do Óxido de Níbio

O níbio (Nb) é um elemento com número atômico 41, pertencente à classe dos metais de transição do grupo 5 da tabela periódica. O nome níbio é referência a personagem da mitologia grega Níobe, filha do rei Tântalo e foi dado pelo químico e mineralogista Heinrich Rose [62,63].

O níbio, na forma de pentóxido de níbio (Nb_2O_5), foi utilizado neste trabalho uma vez que estudos recentes demonstraram resultados promissores quanto à luminescência na região do infravermelho próximo em guias de onda planar, especialmente para aplicação como amplificador ópticos utilizados em telecomunicações em materiais a base de SiO_2 dopados com Er^{3+} [37,64,65] e este quando adicionado a vidros especiais para a fabricação de lentes, confere propriedades como aumento da transmitância, alta constante dielétrica e alto índice de refração [63,66]. Além disso, apresenta diversas propriedades interessantes, como estabilidade química contra alguns ácidos quando presente com outros óxidos, resistência à corrosão, maiores valores de resistência à tração e módulo de elasticidade em relação aos metais ferrosos, alto ponto de fusão, juntamente ao fato de o Brasil possuir as maiores reservas minerais contendo este elemento do mundo, nos estados de Minas Gerais (Araxá) e Goiás (Catalão e Ouidor) [63,66]. Portanto, os vidros fosfatados dopados com TR^{3+} e níbio representam formas promissoras de contribuir com a descoberta de novos materiais, agregando valor tecnológico a este metal por meio da associação com íons TR^{3+} , uma vez que apresentam extenso potencial de aplicações e de rentabilidade financeira. Assim, espera-se no futuro proporcionar melhoria na qualidade de vida das

pessoas e agregar valor a um *commodity* nacional por meio de estudos e do desenvolvimento de materiais com possibilidade de geração de emprego e renda [7].

Deste modo, neste trabalho teve-se como objetivo determinar as propriedades estruturais, ópticas, eletrônicas e espectroscópicas dos íons itérbio (Yb^{3+}), európio (Eu^{3+}) e érbio (Er^{3+}) incorporados, nas matrizes vítreas a base de $40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%) (PANK) e $60\text{P}_2\text{O}_5.15\text{ZnO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.10\text{BaO}.10\text{PbO}$ (mol%) (PZABP) com diferentes concentrações de 0, 10, 20, 30, 40 e 50% para (PANK) e 0, 10, 20 e 30% para (PZABP) de Nb_2O_5 (massa%), sintetizados pelo método de fusão, avaliando assim possíveis aplicações na construção de diferentes dispositivos na área da fotônica.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Sintetizar e estudar as propriedades estruturais e fotoluminescentes de vidros fosfatos dopados com Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} contendo óxido de nióbio, visando a obtenção de materiais com promissoras aplicações em dispositivos na área da fotônica.

2.2. Objetivos específicos

- Obtenção de vidros à base de P_2O_5 - Al_2O_3 - BaO - PbO - ZnO (mol%) PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 e 0, 10, 20 e 30% de Nb_2O_5 , transparentes, densos, sem trincas, rachaduras e composição homogênea, obtidos pelo método de fusão;
- Obtenção de vidros à base da matriz P_2O_5 - Al_2O_3 - Na_2O - K_2O (mol%) PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 e 0, 10, 20, 30, 40 e 50% de Nb_2O_5 , transparentes, densos, sem trincas, rachaduras e composição homogênea, obtidos pelo método de fusão;
- Determinar a temperatura de transição vítrea em função da concentração de Nb_2O_5 ;
- Investigar a organização dos átomos na matriz à curto alcance;
- Avaliar as mudanças estruturais causadas pela presença do Nb_2O_5 ;
- Investigar o processo de transferência de energia entre os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Yb^{3+} ;
- Avaliar o comportamento espectral do íon Eu^{3+} de modo a entender o ambiente químico deste íon na estrutura do vidro;
- Propor os mecanismos de transferência de energia entre a matriz hospedeira e os íons TR^{3+} e as transferências de energia entre os próprios íons TR^{3+} ;
- Investigar os fenômenos de *upconversion* e *downconversion*;
- Avaliar a largura a meia altura da banda de emissão do íon Er^{3+} na região de 1550 nm;
- Obter informações sobre o índice de refração dos vidros em função da quantidade de Nb_2O_5 utilizando a técnica de acoplamento por prisma;
- Analisar as propriedades ópticas de íons Eu^{3+} usando a teoria de *Judd-Ofelt*;
- Avaliar as características das propriedades estruturais e eletrônicas do material dopado para possíveis aplicações ópticas.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E CARACTERIZAÇÕES

Nesta seção relata os reagentes utilizados nas sínteses, a metodologia de sínteses das amostras, assim como as técnicas de caracterização.

3.1. Preparação das matrizes vítreas

As amostras PZABP e PANK foram sintetizadas em colaboração com o Prof. Dr. Noelio de Oliveira Dantas e Prof. Dra. Anielle Silva do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas.

O preparo dos materiais foi realizado por meio do método de fusão convencional de óxidos dos respectivos metais.

3.1.1. Composição matriz vítrea PZABP

Foram utilização de reagentes químicos de purezas relativamente altas (99,9%), bem como a precisão na pesagem desses compostos, uma vez que são fatores determinantes quanto às características das matrizes vítreas.

Os cálculos efetuados para obtenção de quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz PZABP são apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2 – Cálculos da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea PZABP e ponto de fusão de cada composto químico.

| PZABP: $60P_2O_5 \cdot 15ZnO \cdot 5Al_2O_3 \cdot 10BaO \cdot 10PbO$ (mol%) | | | | |
|---|------------------------|---------------------|-------------------------------|--|
| Fórmula Química (mol%) | Peso Molecular (g/mol) | Ponto de Fusão (°C) | Massa Parcial (g) | Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g) |
| $60P_2O_5$ | 141,96 | 340 | $0,60 \times 141,96 = 85,176$ | $85,176 \times 5 = 425,88$ |
| $15ZnO$ | 81,38 | 1975 | $0,15 \times 81,38 = 12,207$ | $12,207 \times 5 = 61,035$ |
| $5Al_2O_3$ | 101,96 | 2072 | $0,05 \times 101,96 = 5,098$ | $5,10 \times 5 = 25,5$ |
| $10BaO$ | 153,33 | 1923 | $0,10 \times 153,33 = 15,333$ | $15,333 \times 5 = 76,665$ |
| $10PbO$ | 223,2 | 886 | $0,10 \times 223,2 = 22,32$ | $22,32 \times 5 = 111,6$ |
| Massa Total Parcial (g) | | | 140,134 | Fator 5 |
| Massa Total Resultante (g) | | | | 700,67 |

Fonte: o autor.

3.1.2. Composição matriz vítrea PANK

Cálculos efetuados para obtenção de quantidades desejadas de cada composto químico presente na matriz PANK são apresentados na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Cálculo da massa resultante referente à composição química da matriz vítrea PANK e ponto de fusão de cada composto químico

| PANK: 40P ₂ O ₅ .20Al ₂ O ₃ .35Na ₂ O.5K ₂ O(mol%) | | | | |
|--|------------------------|---------------------|------------------------|--|
| Fórmula Química (mol%) | Peso Molecular (g/mol) | Ponto de Fusão (°C) | Massa Parcial (g) | Fator x Massa Parcial = Massa Resultante (g) |
| 40P ₂ O ₅ | 141,96 | 340 | 0,40 x 141,96 = 56,784 | 56,784 x 5 = 283,92 |
| 20Al ₂ O ₃ | 101,96 | 2072 | 0,20 x 101,96 = 20,392 | 20,392 x 5 = 101,96 |
| 35Na ₂ O | 61,98 | 1132 | 0,35 x 61,98 = 21,693 | 21,693 x 5 = 108,465 |
| 5K ₂ O | 94,19 | 740 | 0,05 x 94,19 = 47,098 | 47,098 x 5 = 235,49 |
| Massa Total Parcial (g) | | | 145,96 | Fator 5 |
| Massa Total Resultante (g) | | | | 729,83 |

Fonte: o autor.

3.1.3. Procedimento geral para obtenção dos vidros PZABP e PANK

Ambos os materiais foram preparados pelo processo de fusão conforme relatado nos trabalhos de Filho et al., [55] Kesavulu et al., [67] e Andrade et al., [68] usando uma mistura dos precursores iniciais: P₂O₅, Al₂O₃, ZnO, BaO, Na₂CO₃, K₂CO₃ e PbO.

O pentóxido de fósforo (P₂O₅) é usado como formador do vidro, assim é o responsável pela rede tridimensional dos sistemas avaliados e devido ao seu alto caráter higroscópico sua pesagem é realizada em câmara á vácuo (dificuldade em pesar). Em seguida os demais compostos da matriz em forma de pó são adequadamente pesados, seguindo a estequiometria descrita na Seção 3.1.1 e 3.1.2, misturados e homogeneizados. Em seguida, são fundidos em cadinhos de alumina a 1350 °C por 30 min em fornos de alta temperatura (Forno ForteLab de alta temperatura com Elevador: Modelo MEV – 1700/V) com atmosfera redutora rica em carbono. Para amostra PANK ocorre eliminação completa do gás carbônico (CO₂) que se desprende dos formadores Na₂CO₃ e K₂CO₃ e é liberado na atmosfera, resultando Na₂O e

K₂O. Logo após a fusão da composição química, o “melt” resultante é entornado sobre uma placa latão à temperatura ambiente, obtendo desta forma, lâminas de vidro com espessura em torno de 2 mm.

Esse “melt” solidifica-se, tornando um vidro (sólido não cristalino que apresenta a propriedade de transição vítrea). A adição dos demais componentes à matriz vítrea sintetizada, pelo método de fusão, será efetuada refundindo, à já pulverizada matriz, com a adição dos dopantes precursores (TR³⁺) e os óxidos intermediários Nb₂O₅.

3.1.4. Pesagem e Síntese dos TR e Nb₂O₅ junto as Matriz Vítrea

Sendo assim, pulverizou-se as matrizes vítreas sintetizada PZABP e PANK descritas na seção anterior, utilizando um almofariz e um pistilo de porcelana. Em seguida, pesou-se os dopantes precursores (TR³⁺) e as diferentes concentrações dos óxidos Nb₂O₅ e as colocaram separadamente em cadinhos de alumina. Os dopantes utilizados em pó com percentual em peso relativo para a síntese foram 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃, Yb₂O₃ para ambas as matrizes vítreas (PZABP e PANK) e diferentes concentrações de Nb₂O₅, sendo: 0, 10, 20 e 30 (massa%) para matriz PZABP e 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) para matriz PANK. Adicionou 10 g da matriz vítrea a cada concentração dos dopantes precursores (TR³⁺) e os óxidos intermediários Nb₂O₅, as composições e massas utilizados são apresentados nas [Tabela 4 e 5](#).

Tabela 4 – Composições das amostras vítreas PZABP(mol%) + 0,3 Er³⁺; 1,0 Eu³⁺ e 1,2 Yb³⁺ + xNb₂O₅ (% massa de PZABP)(g) sintetizados a 1300°C por 30 minutos.

| % massa de Nb ₂ O ₅ | Composição Química | | | | |
|---|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | PZABP(mol%) + 0,3 Er ³⁺ ; 1,0 Eu ³⁺ e 1,2 Yb ³⁺ + xNb ₂ O ₅ (% massa de PZABP)(g) | | | | |
| | Massa (g) | | | | |
| | PZABP (g) | Er ₂ O ₃ | Eu ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ |
| Branco | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 0,0 |
| 0 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 0,0 |
| 10 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 10 |
| 20 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 20 |
| 30 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 30 |

* Todo o Nb₂O₅ foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Fonte: o autor.

Tabela 5 – Composições das amostras vítreas PANK(mol%) + 0,3 Er³⁺; 1,0 Eu³⁺ e 1,2 Yb³⁺ + xNb₂O₅ (% massa de PANK)(g) sintetizados a 1300°C por 30 minutos.

| % massa de Nb ₂ O ₅ | Composição Química | | | | |
|---|--|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | PANK(mol%) + 0,3 Er ³⁺ ; 1,0 Eu ³⁺ e 1,2 Yb ³⁺ + xNb ₂ O ₅ (% massa de PANK)(g) | | | | |
| | Massa (g) | | | | |
| | PZABP (g) | Er ₂ O ₃ | Eu ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | Nb ₂ O ₅ |
| Branco | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 0,0 |
| 0 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 0,0 |
| 10 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 10 |
| 20 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 20 |
| 30 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 30 |
| 40 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 40 |
| 50 % | 10 | 0,3 | 1,0 | 1,2 | 50 |

* Todo o Nb₂O₅ foi doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM).

Fonte: o autor

Desta forma, as misturas dos precursores com diferentes quantidades de Nb₂O₅ foram fundidas novamente a 1350 °C por 30 min em forno de alta temperatura em forno de carvão de silício. Na sequência, foram resfriados utilizando os cadinhos até atingir a temperatura de 350 °C, temperatura na qual foram mantidos por 24 h, para minimizar o estresse mecânico resultante dos possíveis gradientes térmicos presentes nas regiões das amostras após o resfriamento. Em seguida, os vidros foram polidos com lixas de SiC com diferentes granulometrias (400, 600, 800, 1200, 2400 e 4000 mesh), a fim de eliminar imperfeições na estrutura da matriz. Salienta-se que para ambos os sistemas PZABP e PANK foi utilizada a quantidade máxima de Nb₂O₅ em 30% e 50% massa, respectivamente, de modo a manter as características de um sistema vítreo. Assim, em concentrações superiores de nióbio as amostras ficaram quebradiças após o tratamento térmico sugerindo assim o início de um processo de cristalização, o que não foi alvo deste trabalho.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

A caracterização das amostras foi feita visando o estudo das propriedades térmicas, estruturais, ópticas e espectroscópicas do material. Este tópico descreve as condições de realização de cada caracterização.

3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

As análises de CED, foram realizadas para determinação dos valores de T_g . Essas análises foram realizadas em colaboração o Prof. Dr. Hellmut Eckert do Instituto de Física da USP - São Carlos. As análises foram realizadas utilizando equipamento Netzsch DSC-204, em região de trabalho entre 300 a 600 °C, com velocidade de aquecimento de 10 K/min em cadinho de Al sob fluxo de N_2 de 20 mL m^{-1} .

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os vidros obtidos foram submetidos a medidas de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, para determinação das regiões de absorção do material, além da obtenção de informações quanto a taxa de transparência do material em diferentes faixas de comprimento de onda. Análises foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 com fenda de 5 mm, duplo feixe, utilizando o ar como referência e com um detector do tipo tubo fotomultiplicador, Shimadzu UV- 2550, pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU). As medidas foram realizadas na região entre 300 a 800 nm, com resolução espectral de de 1 nm. A energia do *bandgap* óptico (E_g), energia de Urbach (ΔE), eletronegatividade óptica (χ_{opt}) e basicidade óptica (Δg) foram determinadas por equações a partir dos espectros de absorção obtidos.

3.2.3. Espectroscopia Raman

As amostras obtidas também foram analisadas por espectroscopia Raman, para a elucidação da estrutura do material obtido. Os estudos sobre espectroscopia Raman foram realizados no Instituto de

Física da Universidade Federal de Uberlândia, utilizando um espectrofotômetro LabRam Horiba Jobin-Yvon, com fonte de excitação na região de 532,8 nm, e os espectros coletados entre 80 - 1300 cm^{-1} , com tempo de aquisição de 3s por ponto, lente com 10X para distância focal e grade de 600 gr/mm.

3.2.4. Difratomia de raios X

As análises de raios X, foram realizadas para confirmar o caráter amorfo das amostras. Essas análises foram realizadas em colaboração o Prof. Dr. Hellmut Eckert do IFSC – USP - São Carlos para as amostras PZABP. As análises foram realizadas utilizando o difratogramas de raios X, registrado em um difratômetro Rigaku Ulitma IV com alvo de Cu (comprimento de onda $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), operando a 40 kV e 20 Ma.

Já as amostras PANK foram realizadas em colaboração o Prof. Dr. Márcio de Sousa Góes do instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN), UNILA – Foz do Iguaçu. As análises foram realizadas utilizando o difratogramas de raios X em um digratômetro multi-propósito EMPYREAN da PANalytical, nas mesmas condições reportadas anteriormente.

3.2.5. Índice de Refração

Para avaliar o índice de refração das amostras em temperatura ambiente, foi utilizado o equipamento Metricon, Modelo 2021, em que o princípio é a técnica de acoplamento de prismas [7]. Os comprimentos de onda dos lasers utilizados na análise foram 532,8; 632,8 e 1538 nm para as polarizações transversal elétrica (TE) e transversal magnética (TM).

As medidas foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto- USP em colaboração com o Grupo de Pesquisa Mater Lumen, sob a coordenação da Professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves.

3.2.6. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de RMN de rotação de ângulo mágico (MAS) de ressonância única ^{31}P foram medidos em um espectrômetro Agilent DD2 com interface com um ímã de 5,64 T (frequência de ^1H Larmor a 243 MHz). As amostras foram giradas a 10 kHz em rotores de 4 mm. Os espectros foram

adquiridos usando pulsos de excitação de 90° de $5 \mu\text{s}$ e um atraso de relaxamento de 80 s. Os espectros ^{27}Al MAS-NMR foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance Neo 600 MHz, usando pulsos com pequenos ângulos de inclinação de 15° (comprimento de $0,55 \mu\text{s}$, frequência do rotor MAS $\nu_{\text{rf}} = 60 \text{ kHz}$) e um atraso de relaxamento de 1 s.

Medições RMN de ressonância dupla de eco rotacional (REDOR) de $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ foram realizadas a 14,1 T, em amostras girando a 20 kHz em rotores de 2,5 mm em uma sonda comercial de ressonância tripla. A sequência de pulso padrão Gullion-Schaefer [69] foi usada com pulsos de inversão ^{31}P de $6,3 \mu\text{s}$ de comprimento. Segundos momentos aproximados $M_2(\text{Al-P})$, caracterizando a intensidade das interações magnéticas dipolo-dipolo $^{27}\text{Al}-^{31}\text{P}$, foram obtidos aplicando um ajuste parabólico aos dados do REDOR dentro do intervalo $\Delta S/S_0 \leq 0,2$, conforme a **Expressão 1** [70].

$$\frac{\Delta S}{S_0} = \frac{4}{3\pi^2} (NT_r)^2 f M_{2(\text{Al-P})}$$

(Expressão 1)

Nesta expressão, NT_r é o número de ciclos do rotor multiplicado pelo comprimento do período do rotor, definindo o tempo de mistura dipolar, π - erros de pulso e efeitos devido a comprimentos de pulso não desprezíveis em comparação com a duração do ciclo do rotor, f é um fator de escala (um número entre zero e a unidade) que reflete imperfeições experimentais, como deslocamentos de ressonância. No presente estudo, determinamos $f = 0,77$, considerando a discrepância entre o valor teórico (Van-Vleck) e o valor experimental de $M_{2(\text{Al-P})}$ do composto modelo AlPO_4 [71].

Os espectros RMN-MAS de ^{93}Nb foram obtidos no mesmo espectrômetro em um rotor de 1,3 mm operado a uma velocidade de rotação de 60,0 kHz, usando pequenos pulsos de ângulo invertido de (comprimento de $0,6 \mu\text{s}$) e com um atraso de relaxamento de 0,2 s. Os desvios químicos são relatados em relação a 85% de H_3PO_4 , 1 M $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e solução de NbCl_5 usando AlF_3 , BPO_4 e LiNbO_3 como padrões secundários sólidos. Os espectros de transição, MAS-central de ^{27}Al e ^{93}Nb foram ajustados de acordo com o modelo Czjzek [72] implementado no programa de simulação e processamento de dados ssNake, baseado em uma ampla distribuição de constantes de acoplamento quadrupolar.

Os espectros de ressonância única RMN-MAS ^{23}Na foi registrado a 5,7 e 14,1 T usando espectrômetro Agilent DD2, equipado com sondas RMN-MAS comerciais operadas em condições especificadas.

As medidas foram realizadas em colaboração com o Grupo de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo do IFSC – USP - São Carlos, sob as orientações do Prof. Dr. Hellmut Eckert.

3.2.7. Espectroscopia de Fotoluminescência

O estudo de luminescência foi baseado nos espectros de excitação e emissão registrados à temperatura ambiente (298 K). As análises foram realizadas em um Fluorolog-3 Horiba Scientific (modelo FL3-22), equipado com monocromadores duplos em modo frontal (22,5°), utilizando uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação na faixa do visível, com uma fenda no monocromador de emissão e excitação de 2 e 5 nm, respectivamente. Fotomultiplicadora R928P Horiba foi usada para detecção na região do visível. As curvas de decaimento do tempo de vida foram obtidas usando uma lâmpada pulsada de 150 W e registradas em um fosforímetro SPEX 1934D, fixando a excitação e emissão em 392,5 e 612 nm, respectivamente, e o monocromador de emissão e excitação de 3 e 3 nm. Todas as curvas foram ajustadas como decaimento exponencial de 2ª ordem, e para obter os valores médios dos tempos de vida, foram realizados cálculos de $1/e$. Os espectros de emissão registrados na região do infravermelho (1400–1700 nm) foram obtidos utilizando como fonte de excitação um laser de diodo a 980 nm com 100 mW de potência e fotomultiplicador Hamamatsu H10330-75 como detector.

Com base nos espectros de emissão as coordenadas do diagrama de cromaticidade foram determinadas. Os diagramas de cromaticidade foram obtidos com base nos espectros de emissão à temperatura ambiente com auxílio do software *SpectraChroma 1.0.1*. Essas análises foram realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP em colaboração com o Grupo de Pesquisa Mater Lumen, sob a coordenação da Professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves.

Os espectros de *upconversion* foram obtidos operando um espectrofotômetro Nanolog: Horiba Jobin-Yvon usando um sistema de laser de diodo colimado de 980 nm como fonte de excitação com potência de 5 Watts e detecção de fotomultiplicador Hamamatsu variando de 175 a 900 nm. As medidas foram realizadas no Centre d'optique, Photonique et Laser (COPL) of the Université Laval, ULaval, Canadá, em colaboração com o Professor Dr. Younes Messaddeq e financiado pelo Programa de Internacionalização Capes PrInt.

CAPITULO I

4. AMOSTRA PZABP

$60\text{P}_2\text{O}_5.15\text{ZnO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.10\text{BaO}.10\text{PbO}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20 e 30% (massa%) e contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

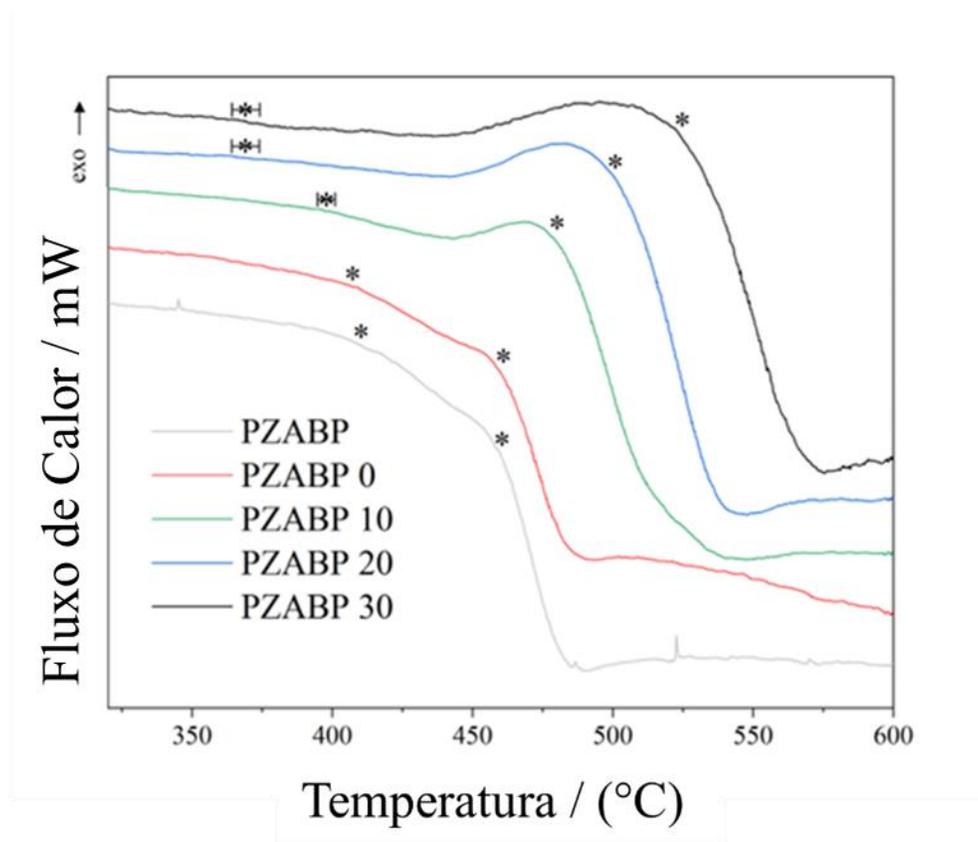
Este tópico apresenta os resultados e discussão que resultaram no artigo “*Niobium incorporation into rare-earth doped aluminophosphate glasses: Structural characterization, optical Properties, and luminescence*” (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122173>). Experimentos extras foram realizados.

4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

Por meio do gráfico de CED foi possível verificar que a principal mudança na capacidade calorífica atribuída ao amolecimento do vidro posiciona entre 460 a 550 °C, com a temperatura de início aumentando em função do aumento da quantidade de Nb₂O₅ (**Figura 9**). Este evento térmico é antecedido por um evento de transição de fase em temperaturas mais baixas (**Tabela 6**), sugerindo alguma segregação parcial da composição do vidro. Valores elevados de transição vítrea (T_g) são comumente relacionados à alta conectividade da rede de vidro. Em nosso estudo, observou-se que o aumento da quantidade de Nb₂O₅ sugere uma substituição progressiva do fósforo por íons nióbio na rede vítrea, resultado que também foi observado por Lima em 2015, ao estudar o sistema vítreo binário KPO₃-Nb₂O₅ [73]. Os átomos de fósforo formam cadeias tetraédricas de quatro ligações P-O com uma ligação dupla terminal. Assim, na melhor das hipóteses, apenas três ligações P-O são capaz de conectar tetraedros de fosfato via ponte P-O-P [74]. Nas estruturas de metafosfato, cadeias lineares de fosfato são formadas, uma vez que apenas duas ligações P-O estão conectando as unidades de fosfato. Por outro lado, os íons de nióbio geralmente têm um número de coordenação alto em seus compostos, sendo a geometria octaédrica (hexacoordenados) a mais comum com raio iônico em torno de 0,78 Å [73,75,76]. Desta forma o nióbio se insere entre os tetraedros de fosfatos PO₄⁻², resultando em ligações cruzadas entre as cadeias covalentes de fosfatos gerando maior conectividade da rede vítrea e em consequência uma maior viscosidade, temperatura de transição vítrea e estabilidade térmica resultante. Trabalho reportado por Cha et al., [77] em vidros fostatos variando SnO, ele relata um assunto importante sobre o tamanho de raios iônicos de modificadores vítreos onde, modificadores com raios iônicos maiores promovem uma fraca ligação química com oxigênios terminais do grupo fosfato, reduzindo simetria e diminuindo a polarizabilidade. Por exemplo, entre Ca²⁺ e Ba²⁺ considerando um número de coordenação igual a 8,

possuem raios iônicos com valores de 1,26 e 1,56 Å, respectivamente, o Ca^{2+} por ser menor, provoca uma maior força de ligação entre os oxigênios terminais e aumentando a polarizabilidade. Neste sentido, verificando que o íon Nb^{5+} possui um raio íonio de 0,78Å, sendo mais próximo ao do Ca^{2+} , o comportamento observado nas curvas de CED é o esperado para este trabalho.

Figura 9 – Termogramas diferenciais das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%). Os eventos de transição vítrea com ponto de início são indicados por asteriscos.



Fonte: [78]

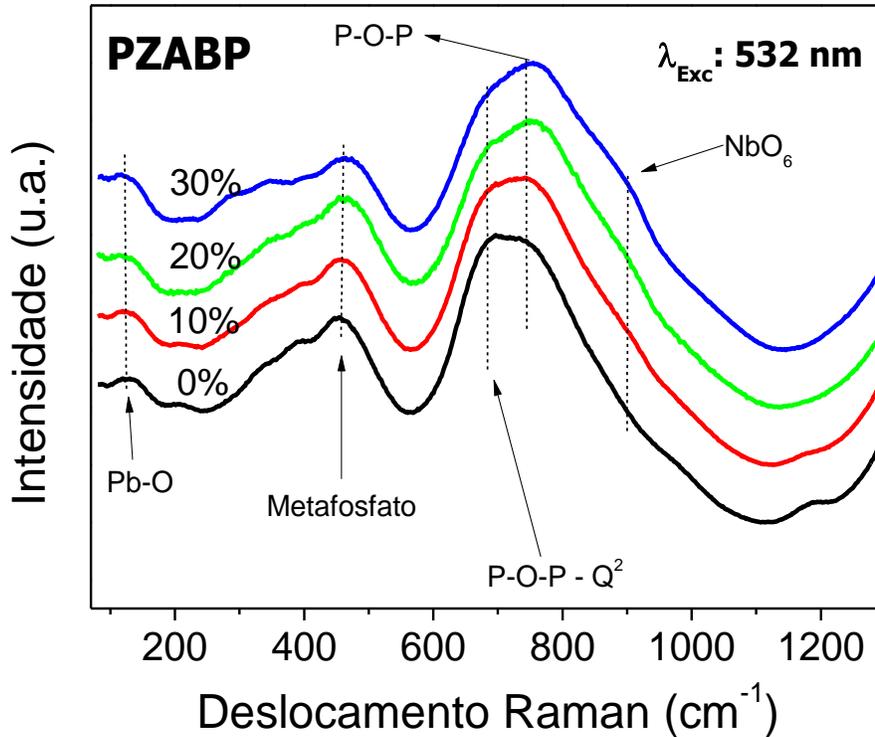
Tabela 6 – Temperaturas de transição vítrea, T_g , para amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%).

| % massa de Nb_2O_5 | $T_g / ^\circ\text{C} (\pm 1 ^\circ\text{C})$ | |
|------------------------------------|---|-----|
| PZABP | 410 | 460 |
| PZABP0 | 407 | 461 |
| PZABP10 | 397 | 480 |
| PZABP20 | 369 (± 3) | 500 |
| PZABP30 | 369 (± 3) | 524 |

4.2. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman de PZABP indicaram similaridade no perfil de intensidade das bandas com o aumento na proporção de Nb_2O_5 (**Figura 10**). A vibração da ligação Pb-O é observada em 125 cm^{-1} [79]. A ampla característica que se estende de 300 a 500 cm^{-1} é atribuída a modos de flexão envolvendo pontes de átomos de oxigênio associados a várias espécies de Q^n [7,80]. Uma banda localizada em 665 cm^{-1} que podem ser atribuídas à cadeia no tetraedro Q^2 devido ao alongamento simétrico de P-O-P [7,81,82]. Novamente banda de alta intensidade em 755 cm^{-1} refere-se à vibração de alongamento simétrico do tipo P-O-P [7,82–84]. A banda em 890 cm^{-1} é atribuída às vibrações envolvendo NbO_6 octaédricos, levando ao alargamento espectral sucessivo à medida que a concentração de Nb_2O_5 aumenta [7,84,85]. Informações sobre as vibrações de estiramento da ligação P-O não foram observados, podendo essas bandas estarem “cobertas” pela intensa fluorescência da amostra, mesmo em amostras que não contêm TR^{3+} . Essa luminescência observada pode estar relacionada com a presença de possíveis defeitos presentes na matriz vítrea.

Figura 10 – Espectro Raman das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%).

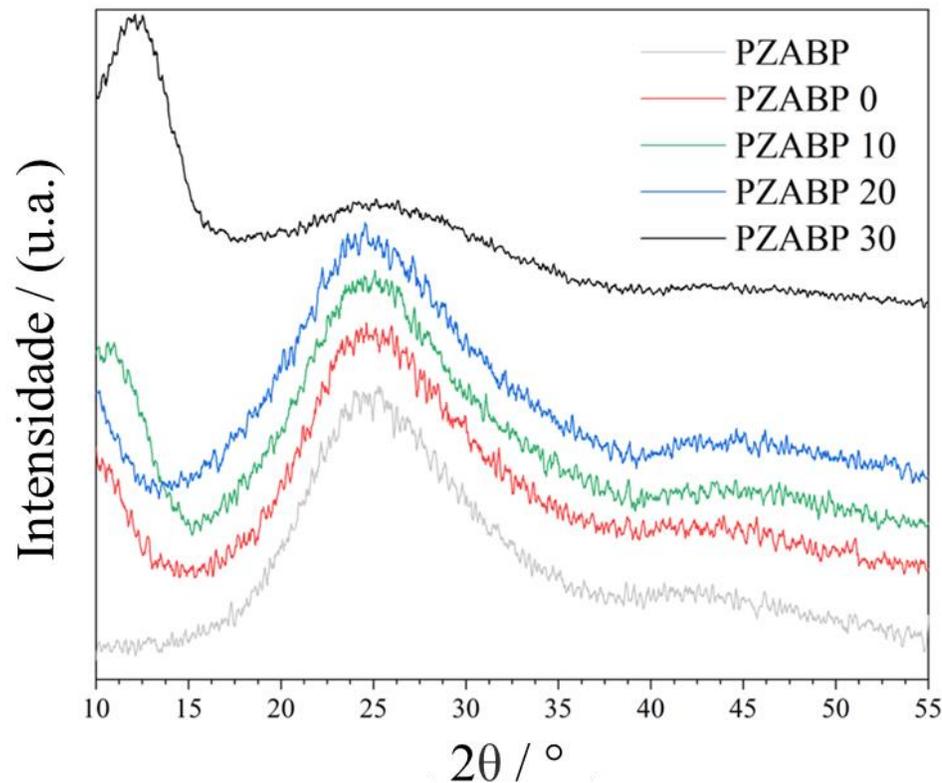


Fonte: [78]

4.3. Difractometria de raios X (DRX)

Como pode ser observado na **Figura 11**, os difratogramas de raios X para os vidros PZABP apresentam um halo em 2θ entre 15 e 35° , indicando a natureza amorfa do vidro. Esses materiais apresentaram um alargamento conhecido como halo-difuso, resultado da ausência de picos comprovando a ausência de periodicidade. Materiais amorfos, possuem sua estrutura formada por uma rede tridimensional sem organização dos átomos componentes formadores a longo alcance.

Figure 11 – Difratoformas de raios X das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%).



Fonte: [78]

4.4. Estudo RMN do estado sólido

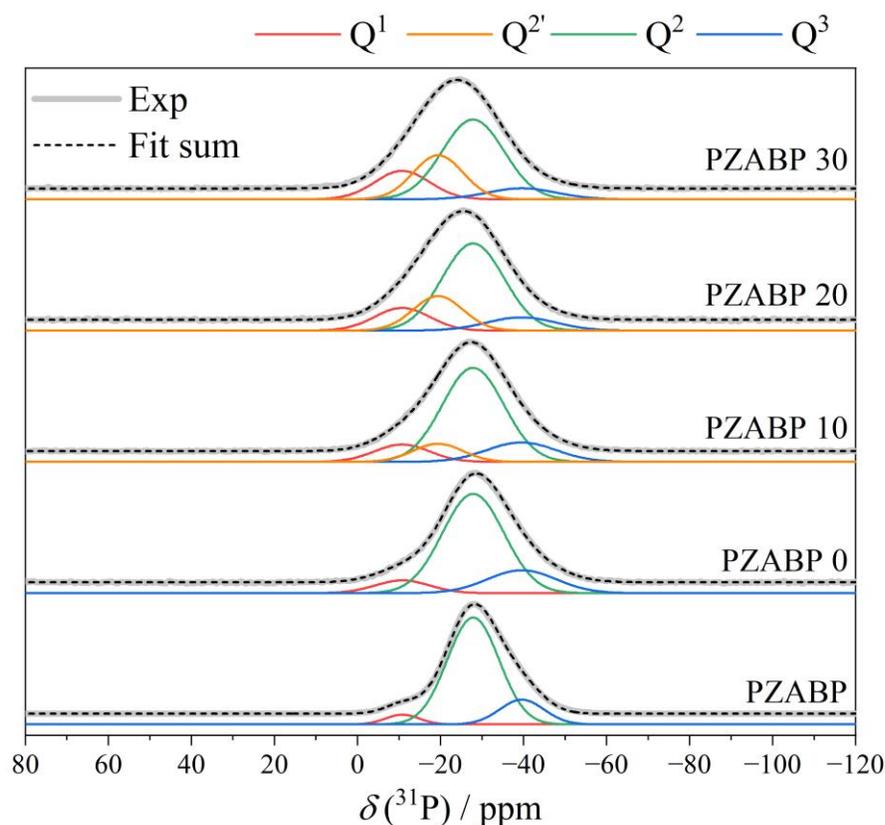
4.4.1. MAS RMN ^{31}P

A **Figura 12** apresenta os espectros de MAS RMN ^{31}P do estado sólido para as amostras livres de nióbio (PZABP e PZABP 0) e com nióbio (PZABP 10, 20 e 30). Os espectros foram deconvoluídos² em termos de três componentes Gaussianos centrados em -11 , -28 e -40 ppm (consulte a **Tabela 7**), que podem ser atribuídos as unidades Q^1 , Q^2 e Q^3 respectivamente. O efeito da incorporação de TR^{3+} nos vidros é refletido nos espectros de ^{31}P por uma ampliação significativa dos três componentes do sinal, devido a interações paramagnéticas, enquanto suas posições são invariantes. Para os vidros contendo Nb_2O_5 o modelo de deconvolução acima não descreve os espectros MAS RMN ^{31}P completamente. Em

² Processo com algoritmo idealizado para extrair um determinado sinal ou sinais

vez disso, com o aumento dos teores de Nb_2O_5 , um quarto componente próximo a -19 ppm pode ser identificado, o que contribui cada vez mais para a forma geral da linha. Com base nessa dependência de composição, atribuímos a uma unidade Q^2 interagindo com as espécies de nióbio na estrutura. Consistente com a contribuição crescente deste componente de sinal, o deslocamento químico médio de todo o espectro MAS-RMN se move gradualmente de -29 ppm, na amostra livre de Nb_2O_5 , para -24 ppm na amostra com o maior conteúdo Nb_2O_5 , refletindo uma mudança monotônica na segunda esfera de coordenação do fósforo.

Figura 12 – MAS RMN ^{31}P das amostras em estudo e deconvoluções espectrais sugeridas em três ou quatro componentes gaussianos (ver Tabela 7). As notações PZABP e PZABP0 referem-se a vidros de base dopados livres de terras raras e com terras raras. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb_2O_5 .



Fonte: [78]

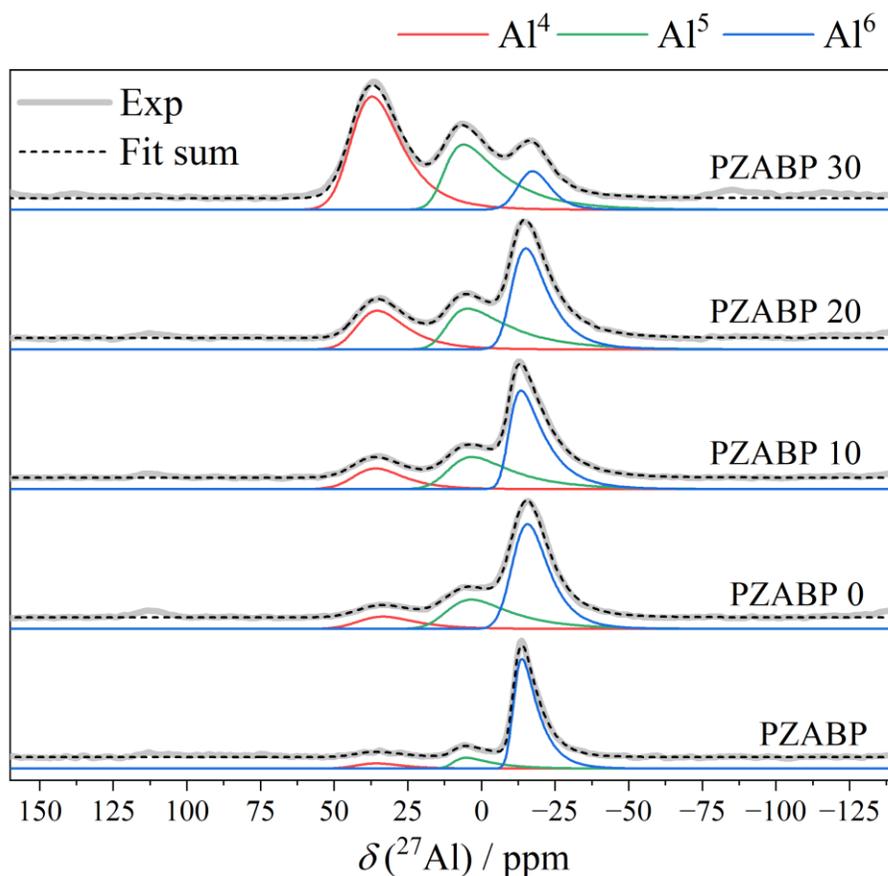
Tabela 7 – Deslocamentos químicos isotrópicos de MAS RMN ^{31}P , δ_{iso} , alargamento gaussiano, lb , porcentagens de área obtidas a partir de deconvoluções de forma de linha. Observe que, para todos os espectros, foram empregados deslocamentos químicos idênticos e valores de ampliação.

| % massa de Nb_2O_5 | $\delta_{iso} / \text{ppm} (\pm 0,2 \text{ ppm})$ | | | |
|---------------------------------------|---|----------------|----------------|----------------|
| | Q ¹ | Q ² | Q ² | Q ³ |
| | -10,8 | -19,4 | -27,9 | -39,6 |
| | $lb / \text{ppm} (\pm 0,2 \text{ ppm})$ | | | |
| | 15,6 | 14,2 | 19,6 | 17,5 |
| $f / \% (\pm 1\%)$ | | | | |
| PZABP | 5 | - | 79 | 16 |
| 0 | 8 | - | 73 | 19 |
| 10 | 11 | 10 | 64 | 15 |
| 20 | 13 | 19 | 58 | 10 |
| 30 | 17 | 23 | 52 | 8 |

4.4.2. MAS RMN ^{27}Al

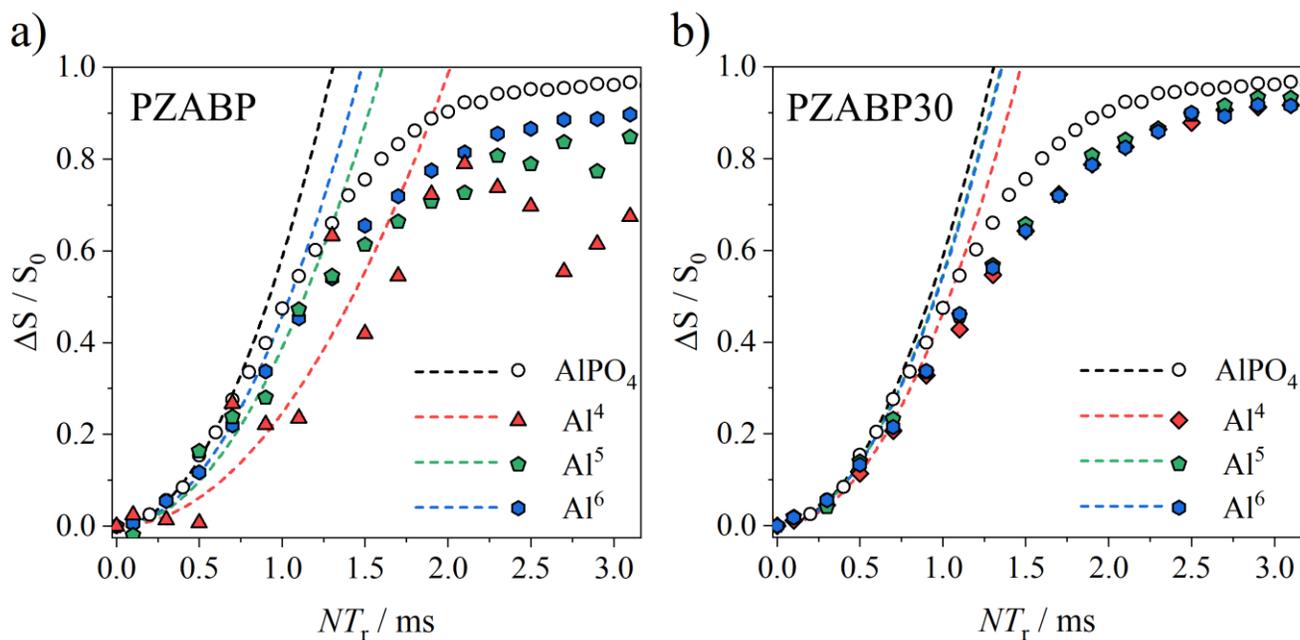
A **Figura 13** apresenta os espectros de MAS-RMN de ^{27}Al , indicando a presença do alumínio em quatro, cinco e seis coordenações em todos os vidros. Enquanto as espécies de Al de seis coordenadas (octaédrico) são dominantes nas amostras sem nióbio, a **Figura 13** indica uma mudança estrutural significativa em função da composição com o aumento do teor de Nb_2O_5 , a fração de Al de quatro coordenadas (tetraédrica) aumenta significativamente, tornando-se o ambiente dominante na amostra contendo 30% em peso de Nb_2O_5 . Os deslocamentos químicos isotrópicos de ^{27}Al são consistentes com uma segunda esfera de coordenação que é completamente dominada por espécies de fosfato. Esta conclusão é confirmada pela $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ resultados de ressonância dupla eco rotacional (REDOR) resumidos na **Figura 14**, que mostram segundos momentos dipolares $M_{2(\text{Al-P})}$ comparáveis aos medidos no composto modelo AlPO_4 . Todos os parâmetros de RMN extraídos da análise de MAS-RMN de ^{27}Al e REDOR estão resumidos nas **Tabelas 8 e 9**.

Figura 13 – Espectros de MAS RMN ^{27}Al das amostras em estudo. Ajustes aos dados usando o modelo de distribuição Czjzek são mostrados como curvas tracejadas; os três componentes devidos às unidades Al^4 , Al^5 e Al^6 são mostrados em vermelho, verde e azul, respectivamente. As notações PZABP e PZABP 0 referem-se a vidros livres de terras raras e dopados com terras raras. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb_2O_5 .



Fonte: [78]

Figura 14 – $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR curvas de defasagem de PZABP (a) e PZABP30 (b) juntamente com AlPO_4 cristalino. As curvas preta, vermelha, verde e azul mostram ajustes parabólicos aos dados até uma defasagem de $\Delta S/S_0 = 0,2$ para AlPO_4 e as unidades Al^4 , Al^5 e Al^6 nos vidros.



Fonte: [78]

Tabela 8 – Deslocamento químico isotrópico de ^{27}Al RMN, δ_{iso} , alargamento gaussiano, lb , porcentagens de área e largura de distribuição de parâmetros quadripolares, σ , obtidos a partir de simulações de formato de linha usando o modelo de distribuição Czjzek. Os valores absolutos médios de PQ estão listados entre parênteses. Os numerais nos outros rótulos de amostra denotam % em peso de Nb_2O_5 .

| % massa de Nb_2O_5 | $\delta_{iso} /$ ppm ($\pm 0,2$ ppm) | | | $\sigma (\overline{P_Q}) /$ MHz ($\pm 0,1$ MHz) | | | lb / ppm ($\pm 0,2$ ppm) | | | $f /$ % ($\pm 1\%$) | | |
|------------------------------------|--|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------------|-----------------|-----------------|
| | Al ⁴ | Al ⁵ | Al ⁶ | Al ⁴ | Al ⁵ | Al ⁶ | Al ⁴ | Al ⁵ | Al ⁶ | Al ⁴ | Al ⁵ | Al ⁶ |
| PZABP | 42,2 | 10,5 | -10,4 | 2,9 (5,9) | 3,1 (6,4) | 2,4 (4,9) | 12,5 | 5,9 | 4,3 | 7 | 13 | 80 |
| 0 | 41,6 | 12,7 | -10,5 | 3,3 (6,7) | 3,8 (7,8) | 2,6 (5,3) | 15,1 | 13,2 | 9,4 | 11 | 30 | 59 |
| 10 | 42,9 | 12,2 | -8,7 | 3,0 (6,1) | 3,8 (7,8) | 2,9 (5,9) | 13,7 | 12,3 | 5,7 | 16 | 32 | 52 |
| 20 | 42,3 | 13,0 | -9,9 | 3,1 (6,4) | 4,0 (8,1) | 2,8 (5,7) | 12,1 | 9,4 | 7,9 | 23 | 32 | 45 |
| 30 | 44,2 | 13,8 | -13,3 | 3,1 (6,4) | 3,7 (7,7) | 2,1 (4,4) | 12,7 | 9,0 | 9,9 | 54 | 35 | 11 |

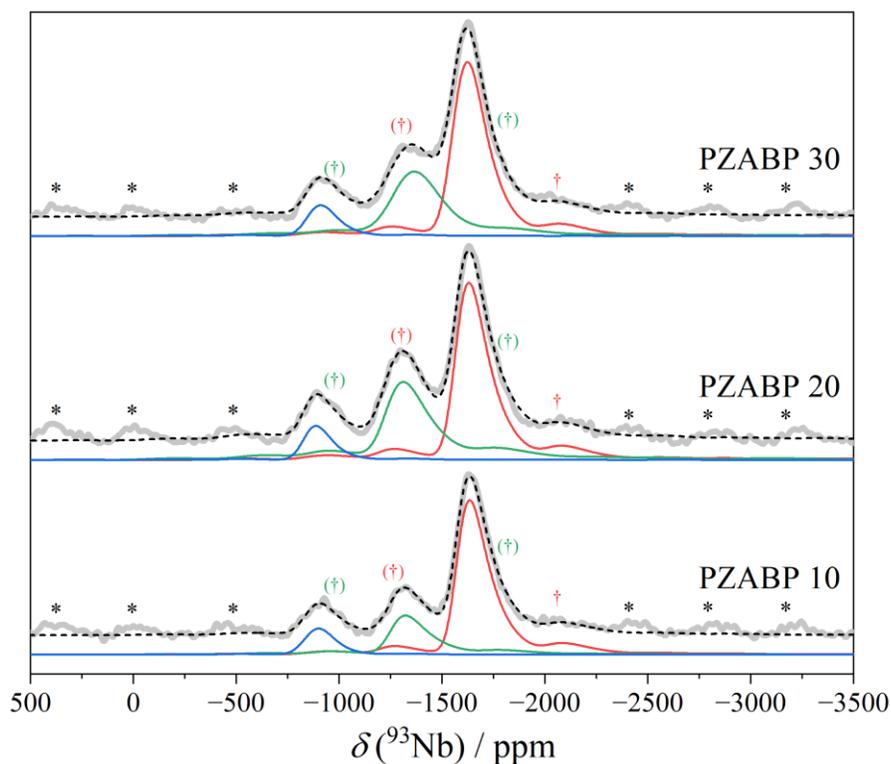
Tabela 9 – Segundos momentos dipolares heteronucleares, $M_{2(\text{Al-P})}$, ($\pm 10\%$ salvo indicação em contrário), extraídos das curvas de defasagem $^{27}\text{Al}\{^{31}\text{P}\}$ REDOR e número médio de vizinhos mais próximos de P, $\text{CN}_{(\text{AlOP})}$, para Al⁴, Al⁵ e unidades Al⁶. Os segundos momentos foram corrigidos por um fator $f = 0,77$, contabilizando a discrepância entre o valor teórico (van-Vleck) e experimental de M_2 do composto modelo AlPO_4 . Valores brutos obtidos de ajustes parabólicos aos dados são dados entre parênteses. Os numerais nos rótulos das amostras denotam % em massa de Nb_2O_5 .

| Amostra | $M_{2(\text{Al-P})} / 10^6 \text{ rad}^2\text{s}^{-2}$ | | |
|-----------------|--|-----------------|-----------------|
| | Al ⁴ | Al ⁵ | Al ⁶ |
| AlPO_4 | 5,64 (4,34) | - | - |
| PZABP | 2,4 (1,8) $\pm 20\%$ | 3,7 (2,9) | 4,4 (3,4) |
| PZABP30 | 4,4 (3,4) | 5,3 (4,1) | 5,2 (4,0) |

4.4.3. MAS RMN ^{93}Nb

A **Figura 15** mostra espectros de MAS-NMR de ^{93}Nb das amostras contendo Nb_2O_5 em estudo, revelando três componentes de transição central sem características flanqueados por bandas laterais giratórias de baixa intensidade decorrentes da transição central ($m = \pm 1/2 \leftrightarrow m = \pm 1/2$) e numerosas transições de satélite ($\pm m \leftrightarrow \pm (m \pm 1)$), com $m = (\{1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 9/2\})$. Comparado com espectros de RMN de ^{93}Nb de vidros contendo Nb_2O_5 encontrados na literatura [84–98], a combinação benéfica do campo magnético bastante alto de 14,1 T e MAS muito rápido (60 kHz), permite uma resolução sem precedentes. Assim, pela primeira vez (até onde sabemos) três ambientes locais distintos de ^{93}Nb podem ser evidenciados em vidros com resolução pico a pico. Os componentes CT podem ser bem simulados por distribuições Czjzek [99] de parâmetros de interação quadrupolar (**Tabela 10**). Nos vidros contendo Nb, principalmente Nb em coordenação seis, são observados deslocamentos químicos isotrópicos próximos a -1200 ppm, no presente caso, deslocamentos próximos a -840 (componente A – pirâmide quadrada), -1250 (componente B - octaédrico) e -1555 ppm (componente C - bipirâmide trigonal) são encontrados. Com relação ao componente de alta frequência, A, um trabalho sistemático em compostos cristalinos de Nb, Lapina et al., [100] relatam quatro e cinco locais coordenados de Nb para ressoar com mudanças químicas isotrópicas de -650 a -950 ppm e -920 a -990 ppm, respectivamente; para as unidades anteriores, foram relatadas constantes de acoplamento quadrupolo bastante altas acima de 70 MHz. No presente caso, os ajustes de Czjzek sugerem produto quadrupolar médio (P_Q) com valores de cerca de 35 MHz, situados mais perto de sítios Nb de cinco coordenadas, variando de 10 a 50 MHz. O deslocamento químico isotrópico de cerca de -1250 ppm observado para o componente B é típico para Nb em coordenação seis, sendo visto em muitos vidros óxidos e Nb_2O_5 cristalino. Por fim, o deslocamento químico do componente C cai na região do Nb na coordenação sete, enquanto as magnitudes médias das constantes de acoplamento quadrupolar são semelhantes às das unidades de NbO_6 . De fato, nos casos em que a segunda esfera de coordenação do Nb é dominada por outros heteroátomos como P ou Ge, observam-se deslocamentos químicos menores. Em vidros $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{NaPO}_3$, por exemplo, um componente ressonante próximo a -1500 ppm foi previamente atribuído a unidades de NbO_6 [90,101]. A **Figura 15** indica ainda que os espectros são apenas fracamente dependentes dos teores de nióbio. Para atribuições de picos específicos para unidades estruturais contendo Nb, será necessário trabalho adicional em compostos modelo de fosfato de nióbio cristalino e experimentos 2D seletivos de interação, bem como cálculos *ab-initio*.

Figura 15 – Espectros de MAS RMN ^{93}Nb Hahn-spinecho sincronizados com rotor das amostras em estudo. Asteriscos e punhais marcam bandas laterais giratórias de transições de satélite e transições centrais, respectivamente, enquanto parênteses indicam a sobreposição de transições centrais com bandas laterais giratórias de transição central. Os numerais nos rótulos das amostras denotam % em massa de Nb_2O_5 . As curvas coloridas denotam simulações das transições centrais dos três sítios distintos de nióbio observados, usando o modelo Czjzek de uma ampla distribuição de constantes de acoplamento quadrupolar.



Fonte: [78]

Tabela 10 – Deslocamento químico isotrópico de ^{93}Nb RMN, δ_{iso} , alargamento gaussiano, lb, porcentagens de área e largura de distribuição de parâmetro quadrupolar, σ , obtidos a partir de simulações de formato de linha usando o modelo de distribuição Czjzek. Os números entre parênteses denotam os valores médios absolutos de P_Q obtidos do modelo de distribuição. Os numerais nos rótulos das amostras denotam % em massa de Nb_2O_5 .

| % massa de Nb_2O_5 | $\delta_{\text{iso}} /$ ppm (± 5 ppm) | | | $\sigma (\overline{P_Q}) /$ MHz (± 1 MHz) | | | lb / ppm (± 5 ppm) | | | $f /$ % ($\pm 3\%$) | | |
|------------------------------------|---|-------|-------|---|---------|---------|----------------------------|-----|-----|--------------------------|----|----|
| | A | B | C | A | B | C | A | B | C | A | B | C |
| PZABP10 | -845 | -1245 | -1568 | 16 (33) | 23 (48) | 21 (42) | 131 | 119 | 103 | 10 | 22 | 68 |
| PZABP20 | -831 | -1224 | -1562 | 17 (35) | 25 (51) | 21 (42) | 111 | 143 | 109 | 8 | 37 | 55 |
| PZABP30 | -851 | -1275 | -1554 | 18 (37) | 23 (48) | 20 (41) | 122 | 202 | 126 | 9 | 33 | 58 |

Os numerais nas amostras referem-se a % em massa de Nb_2O_5

4.5. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

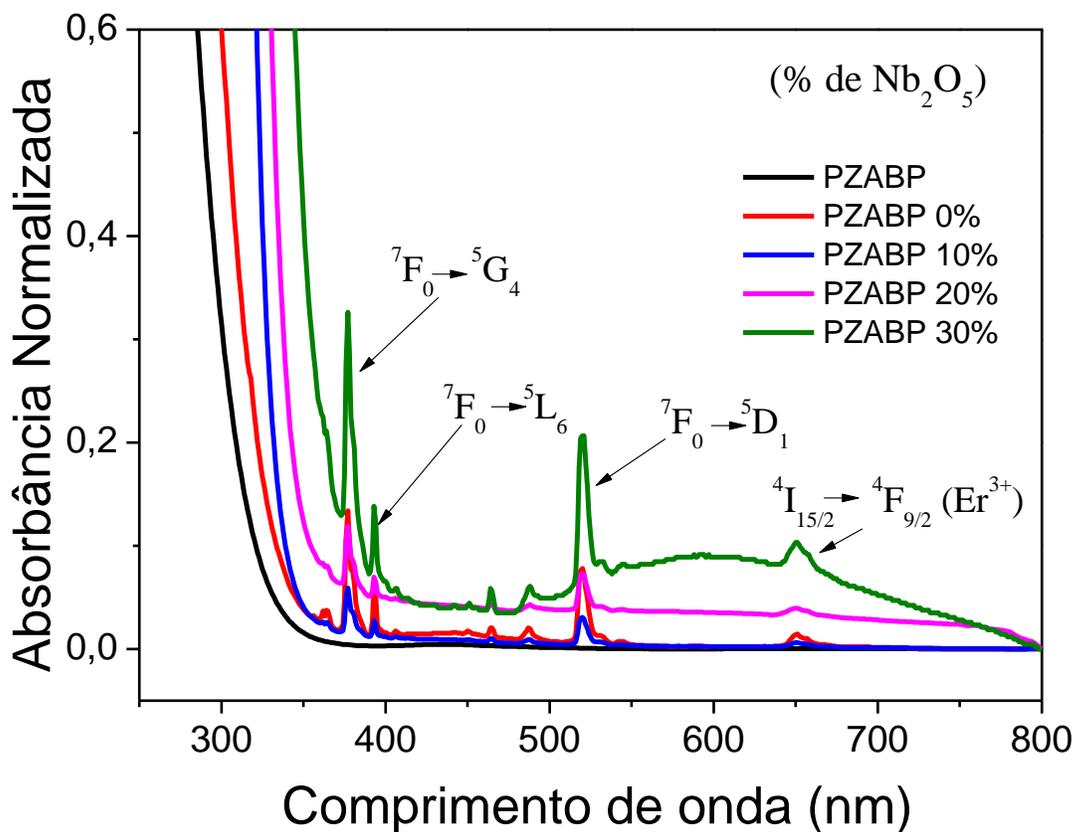
Nota-se que os materiais absorvem energia na região do ultravioleta, em comprimentos de onda abaixo de 350 nm, como observado pela banda de alta intensidade do espectro de absorção na região do UV-Vis das amostras de vidro PZABP (**Figura 16**). Esta é referente a banda de absorção característica dos formadores da matriz. Apenas para efeito de comparação o ZnO , Al_2O_3 , BaO e PbO , possuem bandas de absorção em 378, 275, 325 e 260 nm, respectivamente [102–105]. No caso dos elementos TR^{3+} , as bandas presentes acima da 350 nm nos mostram a presença destes íons no sistema. Já o Nb_2O_5 possui bandas de absorção que ficam entre 350 a 400 nm [108]. Neste sentido em comparação com os demais óxidos presentes na estrutura é de se esperar o deslocamento da banda observado em função da quantidade de Nb_2O_5 adicionado [7,109] Assim é possível observar um leve deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maior com aumento do Nb_2O_5 , sendo esta característica também observada no trabalho de *Mao et al*, [52] ao estudar vidros $40\text{ZnO}-40\text{P}_2\text{O}_5-x(10\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5-0,2\text{Pr}^{3+})$.

Já as bandas em comprimentos de onda de menor energia e de menor intensidade estão relacionadas as transições de íon Eu^{3+} e são originadas do nível $^7\text{F}_0$ (estado fundamental) em temperatura ambiente (25 °C e inferiores) [49,106,107]. As bandas de absorção dos íons Eu^{3+} no estado fundamental $^7\text{F}_0$ estão centrados em 362 nm ($^5\text{D}_4$), 376 nm ($^5\text{G}_4$), 393 nm ($^5\text{L}_6$), 464 nm ($^5\text{D}_2$), 520 nm ($^5\text{D}_1$) [106]. Sendo essas transições intraconfiguracionais dos orbitais $4f \rightarrow 4f$ permitidas pelas regras de seleção de spin e proibidas por Laporte [7,107,108]. Sendo que segundo a regra de seleção de spin, em uma transição eletrônica, a multiplicidade de spin não dever ser alterada, ou seja $\Delta S = 0$. Já regra de

seleção de Laporte define que transição eletrônica ocorre quando há mudança no momento angular orbital do elétron, durante a transição eletrônica. Assim $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $p \rightarrow f$ e $d \rightarrow f$ são transições permitidas.

Uma informação importante que merece destaque é a presença uma banda de absorção alargada na região de 600 nm, com aumento da concentração de nióbio. Uma vez que a presença desta banda de absorção pode ser atribuída à presença de nióbio no estado de alta oxidação Nb^{+4} (d^1), já o íon Nb^{+5} (d^0) não exibe absorção UV-vis [52,109,110][52,57] Esta banda é compreensível para a amostra com 30 % Nb_2O_5 que fisicamente possuem coloração azul. O pico de absorção na região de 650 nm, pode ser atribuída à presença do íon Er^{3+} referente a transição $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$.

Figura 16 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%).



A partir dos espectros de absorção apresentados, os *bandgaps* ópticos foram calculados usando o método de Tauc [111], por meio da **Equação 2**:

$$(\alpha hv)^{1/r} = B (hv - E_g)$$

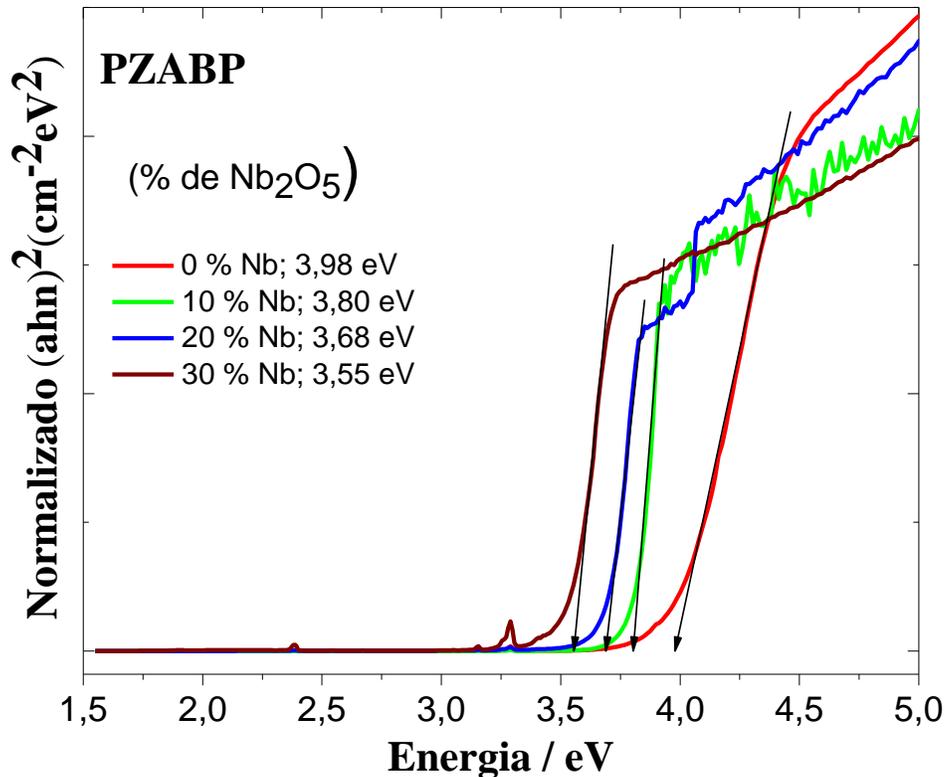
(Equação 2)

Onde: α é o coeficiente de absorvidade do material dado por $2,303 (A/d)$, com A sendo a absorbância e d , a espessura da amostra; hv é a energia do fóton; B é uma constante de proporcionalidade; r pode assumir dois valores, estando relacionado com as transições entre a banda de valência e a banda de condução, sendo $1/2$ para transições diretas e 2 para transições indiretas; e E_g é a energia de *gap* óptico do material. Essa energia de *gap* é a energia mínima necessária para que os elétrons sejam promovidos da banda de valência para a banda de condução. Como mostra a equação, para obter a energia de *gap* é necessário fazer uma extrapolação da curva do gráfico de $(\alpha hv)^{1/r}$ versus hv , onde E_g corresponde ao valor que a reta toca o eixo y quando $\alpha hv = 0$.

Os gráficos segundo o método de Tauc obtidos podem ser visualizados nas **Figura 17**, o aumento sucessivo na concentração de Nb_2O_5 no sistema provoca a redução de energia do *bandgap*. Essa diminuição do *bandgap* também foi observada no trabalho de Sene et al, onde vidros fosfatos dopados com TR^{3+} apresentaram diminuição na energia do *bandgap* em função da concentração de Nb_2O_5 [7,112].

Já no estudo de Marcondes et, al [84]. ao trabalhar com vidros a base de germânio e nióbio ($90-x$) $GeO_2-xNb_2O_5-10K_2O$ os valores de *bandgap* encontrados também reduzem de 3,70; 3,33; 3,11; 3,08 e 3,02 eV para as amostras com 0Nb, 5Nb, 10Nb, 15Nb e 20Nb, respectivamente. É sugerido que a diminuição do *bandgap* pode estar relacionado ao número de coordenação do nióbio, polarizabilidade da matriz ao *bandgap* que o Nb_2O_5 apresenta de forma intrínseca

Figura 17 – *Bandgap* das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%).



Fonte: [78]

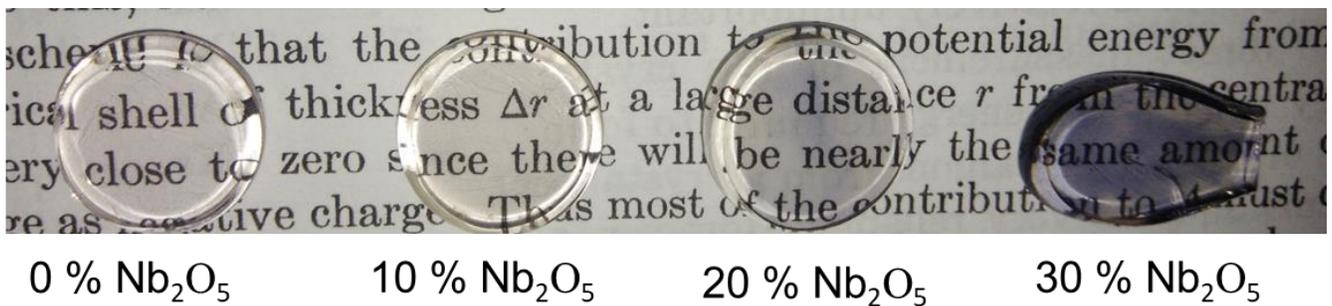
Os vidros PZABP obtidos neste estudo, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20 e 30 % em massa de Nb_2O_5 são apresentados na (Figura 18). É possível observar coloração do vidro com o aumento da concentração de Nb_2O_5 como observado nos espectros de absorção dos vidros. Isso ocorre porque a absorção molar é dependente da concentração de Nb_2O_5 presente no vidro. De acordo com Rani et al, [113] a diminuição nos valores de *bandgap* em vidro de borato devido ao aumento na concentração de Nb_2O_5 está associado com a formação do oxigênio não-ponte na estrutura. O fato de o nióbio apresentar um estado de oxidação igual a +5, pode promover defeitos e deslocar os valores de *bandgap* ao entrar na estrutura do vidro.

A coloração azulada observada com o aumento do Nb_2O_5 corrobora aos relatados em estudos anteriores de sistemas semelhantes usando vidros fosfatos [114,115]. Segundo estes, a cor azul está associada à presença de íons Nb^{4+} , ocorrendo em pares binucleares ($\text{Nb}^{4+} - \text{O} - \text{Nb}^{4+}$). E que a oxidação

desses íons Nb^{4+} podem ser controlados pela temperatura de fusão do material e a quantidade oxigênio no vidro para oxidar os íons Nb^{4+} a íons Nb^{5+} .

O grupo de Stunda-Zujeva estudou a formação e as fases cristalinas do vidro $xP_2O_5-yNb_2O_5-zCaO-8Na_2O$ com o objetivo de compreender melhor a relação entre vidros fosfato e óxidos de elementos de transição [116]. Eles verificaram que reações em fase sólida entre Nb_2O_5 e P_2O_5 podem causar alteração no número de oxidação do Nb que possui um papel fundamental na formação do sistema. O cátion Nb^{4+} atua como um modificador de vidro (vidro fica azul).

Figura 18 – Vidros observados a olho nu das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%).



Fonte: [78]

4.6. Energia de Urbach, *Bandgap* direto e indireto, Basicidade óptica e eletronegatividade óptica

A energia de Urbach é uma medida direta da desordem induzida pela temperatura e que também inclui a desordem estrutural devido a defeitos, deslocamentos e tensões em materiais vítreos. Desta forma, para entender o grau de desorganização no sistema, aplicou-se o cálculo de energia de Urbach [117], por meio da **Equação 3**:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu - E_g}{Eu}\right) \tag{Equação 3}$$

Onde h é a constante de Plank, ν é a frequência da onda incidente, E_g é o valor da energia de *gap*, α o valor do coeficiente de absorção e Eu é a energia de Urbach. O perfil deste decaimento basicamente reflete na densidade de estados de energia existentes na região proibida ou de *bandgap*. Quanto menor

for à inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, mais desordenado se encontra os íons na estrutura do material.

Os valores de *bandgap* diretos e indiretos foram calculados usando novamente a teoria de Tauc, para entender melhor a estrutura do vidro e sua contribuição para a luminescência do sistema, a diferença de energia entre eles e a energia de Urbach foram calculados em função da concentração de Nb₂O₅ no vidro PZABP, e os resultados estão apresentados na **Tabela 11**.

Em estudo realizado por Rego-Filho utilizando um sistema vítreo semelhante PZABP co-dopado com Yb³⁺/Tm³⁺ e aplicando o modelo Davis-Mott, obteve-se uma energia de *bandgap* (E_g) de 3,91 eV para uma amostra não dopada [118]. Esse valor é próximo ao calculado no presente estudo, que foi de 3,98 eV para o *bandgap* direto e 3,75 eV para o *bandgap* indireto para amostra PZABP não dopada com Nb₂O₅. Além disso, a adição do Nb₂O₅ levou a uma diminuição na banda para 3,55 eV (*bandgap* direto) e 3,38 eV (*bandgap* indireto) na amostra PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, com 30 % em massa de Nb₂O₅. Apesar da mudança na energia de banda das amostras, o decréscimo é de apenas 26% quando comparadas as amostras não dopada e dopada com Nb₂O₅. Esta pequena mudança indica que maiores concentrações de dopagem podem ser acomodadas na estrutura da matriz PZABP sem mudanças drásticas em sua estrutura geral.

Tabela 11 – Valores de *bandgap* direto e indireto e a diferença entre ambos calculado com base na equação de Tauc, e energia de Urbach calculada com base nos dados experimentais do espectro UV-Vis.

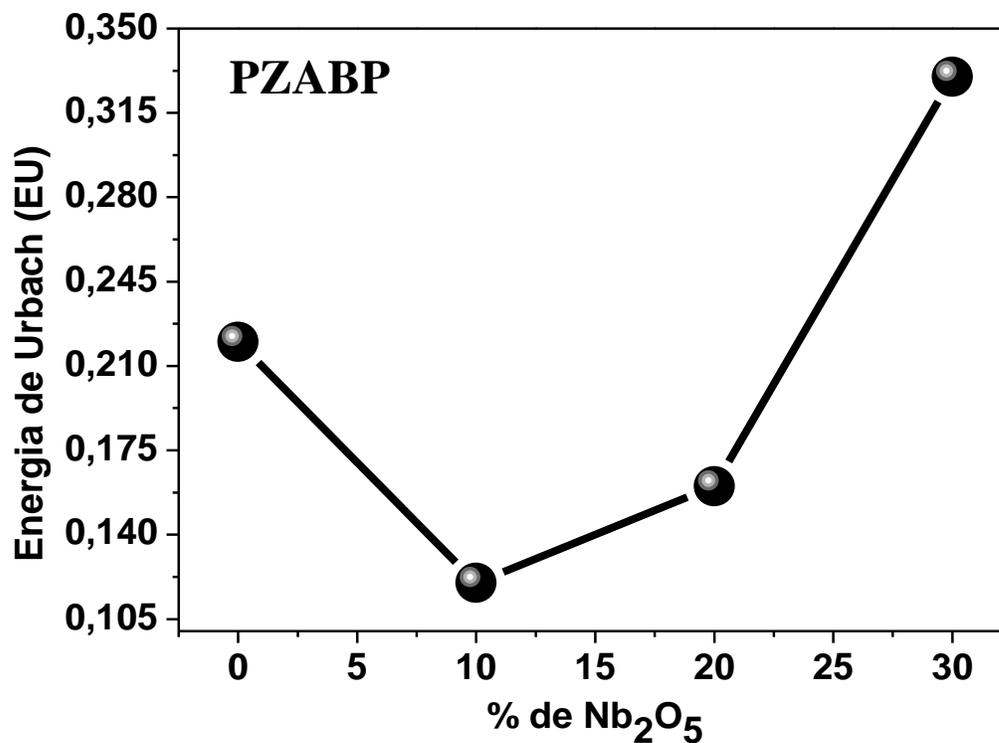
| % Nb ₂ O ₅ | <i>Bandgap</i> Direto (D) eV | <i>Bandgap</i> Indireto (I) eV | Δ(DI) | UE* |
|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------|------|
| 0 | 3,98 | 3,75 | 0,23 | 0,22 |
| 10 | 3,80 | 3,62 | 0,18 | 0,12 |
| 20 | 3,68 | 3,51 | 0,17 | 0,16 |
| 30 | 3,55 | 3,38 | 0,17 | 0,33 |

* Energia de Urbach.

A teoria de Urbach [7,75] foi aplicada para medir o grau de desarranjo que o Nb₂O₅ pode estar provocando na estrutura do vidro PZABP. O valor diminui para 0,12 eV quando a quantidade de Nb₂O₅ é de 10% em massa, e aumenta para 0,33 eV para 30%, indicando que quantidades maiores de Nb₂O₅ aumentam o grau de desordem de curto alcance no sistema, conforme mostrado na **Figura 19** e na **Tabela 11**. Este comportamento é semelhante ao observado no estudo Rani, onde foram estudados vidros preparados com B₂O₃ e avaliado a influência da variação do Nb₂O₅, obtendo valores de energia de Urbach

(ΔE) na faixa de 0,12–0,22 eV, com aumento do grau de distúrbio causado pelo Nb_2O_5 para os vidros estudados [113]. Esse comportamento foi o inverso do observado por Senthil, que trabalhou com vidros teluritos de composição $TeO_2 - BaO - SrO - Nb_2O_5$, e o aumento da quantidade de Nb_2O_5 nos materiais apresentou menores energias de Urbach, o que sugere a possibilidade de ordenação local, resultante do mínimo no número de defeitos em relação às demais composições [119].

Figura 19 – Energia de Urbach em função da porcentagem de Nb_2O_5 nas amostras de vidro PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e Nb_2O_5 com 0,0; 10; 20 e 30% em massa.



Fonte: Adaptada de [78]

A basicidade óptica teórica (Λ_{th}) que é capacidade do vidro óxido em contribuir com cargas negativas e define o poder da doação de elétrons do oxigênio no vidro. Está foi calculada pela [Equação 4](#), baseada no trabalho de Duff et al, (Duffy, 1980a; Honma et al., 2000, 2002):

$$\Lambda_{th} = X_{P_2O_5} \times \Lambda(P_2O_5) + X_{ZnO} \times \Lambda(ZnO) + X_{Al_2O_3} \times \Lambda(Al_2O_3) + X_{BaO} \times \Lambda(BaO) + X_{PbO} \times \Lambda(PbO) + X_{Yb_2O_3} \times \Lambda(Yb_2O_3) + X_{Eu_2O_3} \times \Lambda(Eu_2O_3) + X_{Er_2O_3} \times \Lambda(Er_2O_3) + X_{Nb_2O_5} \times \Lambda(Nb_2O_5)$$

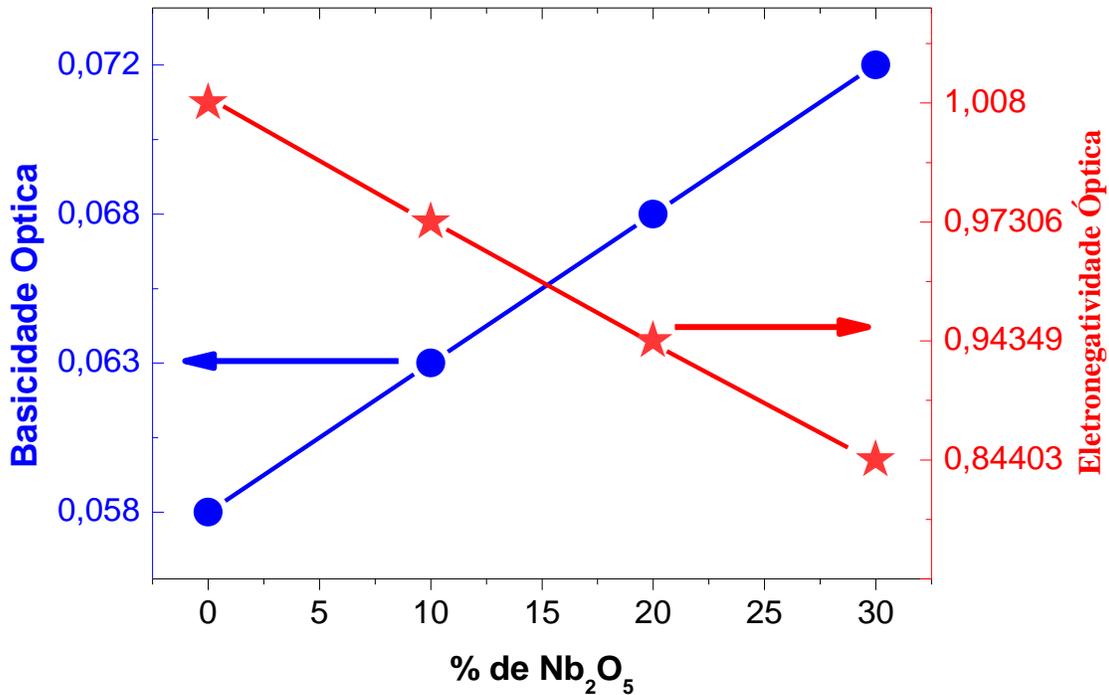
(Equação 4)

Onde $X_{P_2O_5}$, X_{ZnO} , X_{BaO} e outros são as frações molares dos óxidos na composição do vidro com base na quantidade de oxigênio e foram retirados da **Tabela 12**. Os valores $\Lambda(P_2O_5)$, $\Lambda(ZnO)$, $\Lambda(Al_2O_3)$ e outros são os valores de basicidade óptica de cada óxido presente na composição do vidro PZAPB foram: $Nb_2O_5 = 1,05$, $P_2O_5 = 0,33$, $ZnO = 1,03$, $Al_2O_3 = 0,6$, $BaO = 1,21$, $PbO = 1,19$, $Yb_2O_3 = 0,893$, $Eu_2O_3 = 0,976$ e $Er_2O_3 = 0,929$ [121].

O aumento da concentração de Nb_2O_5 resulta no aumento da basicidade óptica oriunda do efeito nefelauxético verificado a partir do trabalho relatado por Duffy e Ingram [NO_PRINTED_FORM], na **Figura 20**. O aumento dos valores de basicidade optica dos vidros PZABP em função do Nb_2O_5 , demonstra que os vidros com maior concentração de nióbio possuem maior poder doador de elétrons, ligações com menor energia de ligação e maior caráter iônico. O aumento da concentração de Nb^{5+} pode estar de alguma forma contribuindo para o aumento da distorção da nuvem eletrônica dos átomos de oxigênio.

Assim, com base nos valores de *bandgap* indireto (E_g), a eletronegatividade óptica que é definida como transferência de elétrons do ânion para o cátion foi calculada com base na equação de Duffy [126] $\chi_{opt} = 0.2688 \times E_g$, (**Tabela 12**). Os resultados indicam uma diminuição deste parâmetro com o aumento do nióbio na matriz.

Figura 20 – Basicidade óptica (bolinha) e eletronegatividade óptica (estrela) em função da porcentagem de Nb₂O₅ nas amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30 (massa%).



* O símbolo círculo representa basicidade óptica e estrela eletronegatividade óptica.
 Fonte:[78]

Tabela 12 – Basicidade óptica (Lg) calculada com base na teoria de Duffy e Ingram [123] e eletronegatividade óptica (c_{opt}) utilizando a fração molar de cada óxido na composição do vidro em função da concentração de Nb₂O₅.

| Fração molar dos óxidos na composição do vidro | | | | | | | |
|--|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|--------------------------------|--------|--------|
| Basicidade Óptica (Lg) | χ_{opt} | | | | | | |
| | Eletronegatividade Óptica | Nb ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | ZnO | Al ₂ O ₃ | BaO | PbO |
| 0,0581 | 1,0080 | 0 | 0,0600 | 0,0150 | 0,0050 | 0,0100 | 0,0100 |
| 0,0628 | 0,9730 | 0,1 | 0,0540 | 0,0135 | 0,0045 | 0,0090 | 0,0090 |
| 0,0675 | 0,9435 | 0,2 | 0,0480 | 0,0120 | 0,0040 | 0,0080 | 0,0080 |
| 0,0722 | 0,8440 | 0,3 | 0,0420 | 0,0105 | 0,0035 | 0,0070 | 0,0070 |

4.7. Acoplamento por Prisma

Por meio da técnica de acoplamento de prismas, verificou-se o índice de refração das amostras das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20 e 30 % em massa de Nb_2O_5 . Observa-se que o índice de refração aumenta em função do aumento da quantidade de Nb_2O_5 no sistema em diferentes comprimentos de onda (532,8; 632,8 e 1538 nm) em função da polarização (TE e TM) (**Tabela 13**). Os resultados são esperados porque o índice de refração do componente $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 2,40$ [124] é maior que os valores dos materiais de partida (exceto o óxido de chumbo), sendo: $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,43$, $\text{ZnO} = 1,90$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,75$, $\text{BaO} = 1,91$, $\text{PbO} = 2,53$, $\text{Er}_2\text{O}_3 = 1,92$, $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 1,90$ e $\text{Yb}_2\text{O}_3 = 1,90$ no comprimento de onda utilizado $\lambda = 589,3$ nm [125].

Outros fatores que também justificam o aumento do índice de refração com o aumento do teor de Nb_2O_5 na matriz fosfato é a elevada polarizabilidade dos átomos de nióbio. Além disso, a inserção de Nb_2O_5 pode aumentar a formação de oxigênios aniônicos e contribuir para o aumento do índice de refração [84,126].

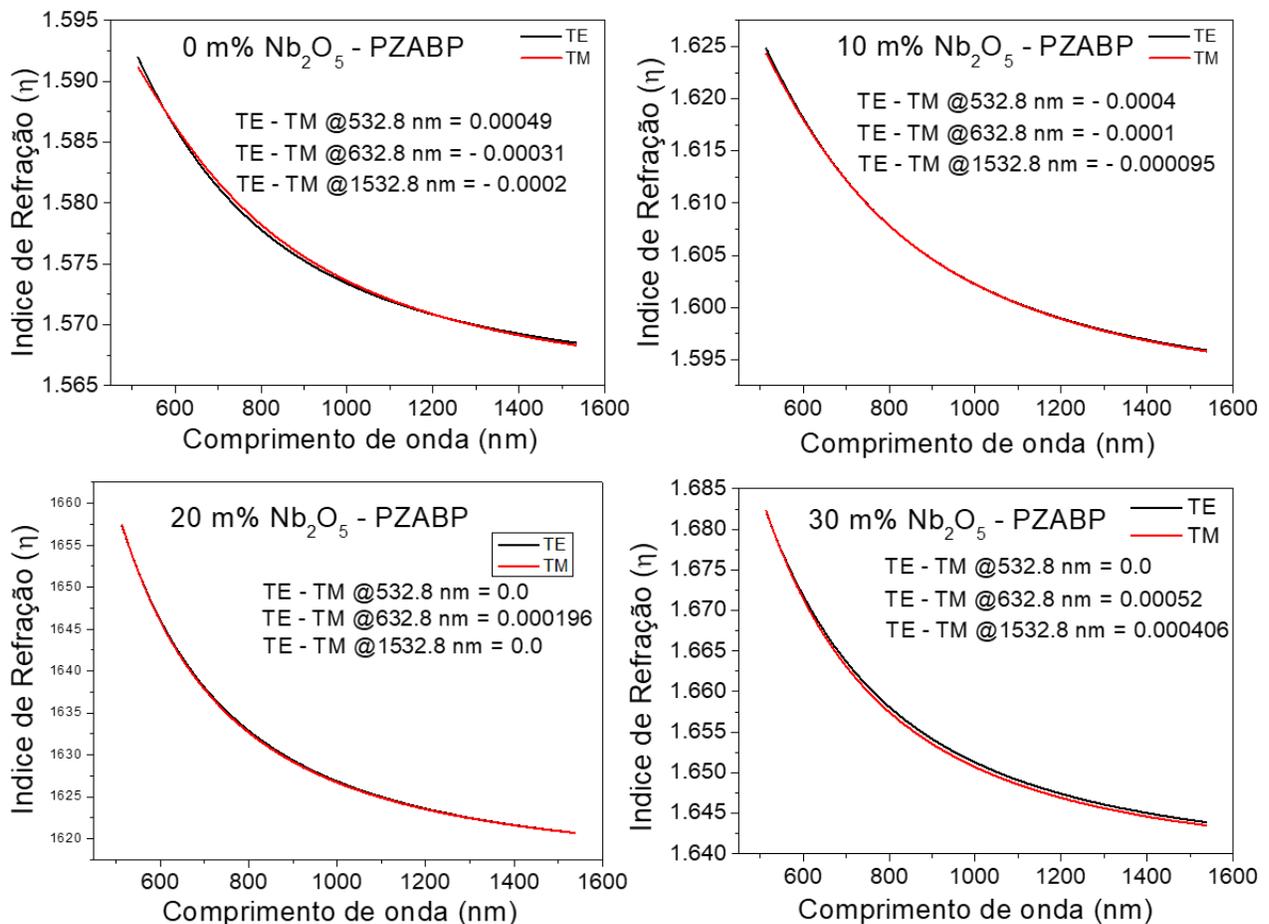
Um feixe de luz policromático se propaga num meio material, a velocidade de propagação de cada onda que o compõe é diferente. Essa variação do índice de refração com o comprimento de onda ou frequência da luz é chamada de dispersão. A dispersão é uma propriedade de todos os materiais transparentes. Assim, na **Figura 21** é possível observar curvas de dispersão dos índices de refração em relação ao comprimento de onda das amostras PZABP. Os valores apresentam pouca variação com o aumento do Nb_2O_5 e seguem tendência natural em sistemas vítreos.

Além disso, analisando os perfis para os modos TE e TM nota-se que eles são similares, indicando que os materiais apresentam uma birrefringência desprezível.

Tabela 13 – Índice de refração das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) em função da concentração de Nb_2O_5 em 532,8; 632,8 e 1538 nm para os modos TE e TM.

| % de Nb_2O_5 | Índice de Refração | | | | | |
|------------------------------|--------------------|--------|----------|--------|---------|--------|
| | 532,8 nm | | 632,8 nm | | 1538 nm | |
| | TE | TM | TE | TM | TE | TM |
| 0 | 1,5927 | 1,5927 | 1,5896 | 1,5856 | 1,5696 | 1,5698 |
| 10 | 1,6233 | 1,6225 | 1,6160 | 1,6159 | 1,5959 | 1,5958 |
| 20 | 1,6544 | 1,6544 | 1,6430 | 1,6428 | 1,6207 | 1,6267 |
| 30 | 1,6796 | 1,6796 | 1,6688 | 1,6683 | 1,6439 | 1,6435 |

Figura 21 – Curvas índice de refração das amostras PZABP, Yb^{3+} contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).

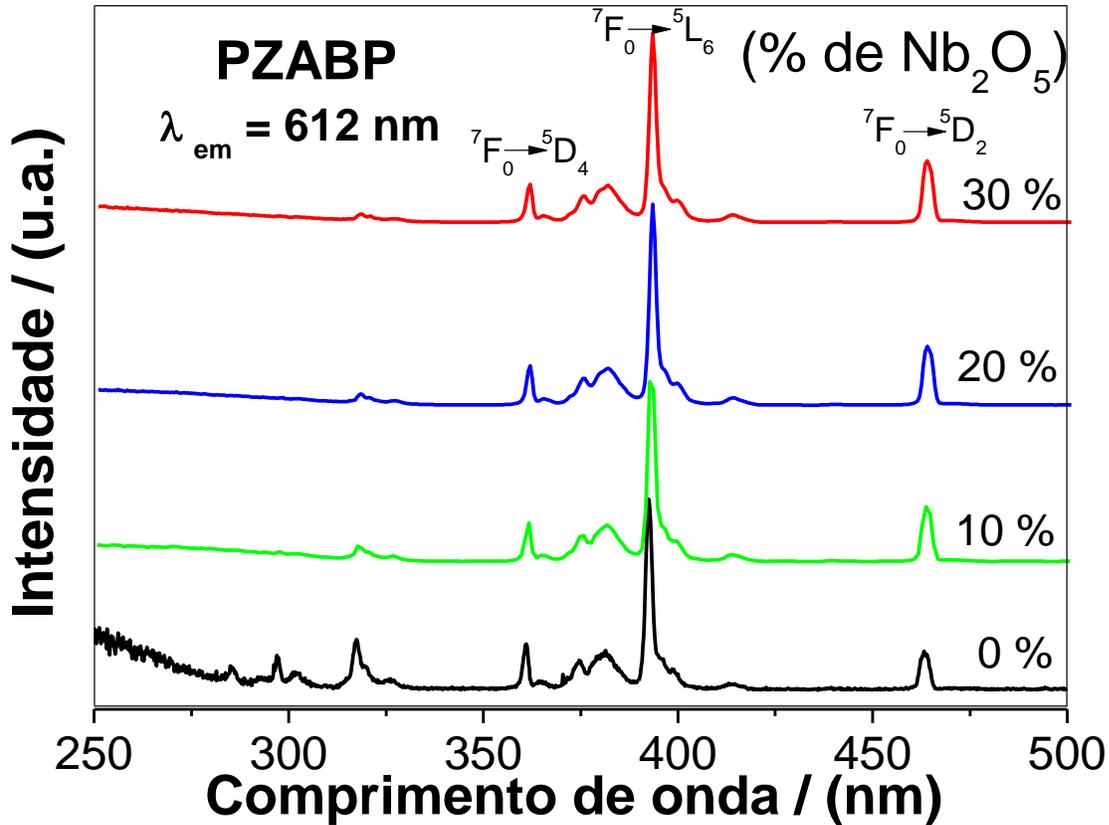


4.8. Propriedades Luminescentes

4.8.1. Espectros de Excitação

Os espectros de excitação dos materiais PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30 % em massa de Nb_2O_5 foram registrados na faixa espectral de 250 a 500 nm, à temperatura ambiente, monitorando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} localizada em 612 nm (**Figura 22**). Todos os espectros apresentaram bandas semelhantes como $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (361 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (463 nm), à temperatura ambiente. A transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (392,5 nm) representa a banda de maior intensidade. Observa-se que as bandas abaixo de 325 nm diminuem de intensidade em função da concentração do Nb_2O_5 . Este efeito pode ser associado à diminuição do *bandgap* do sistema provocado pela presença variação da concentração deste óxido como discutido nos espectros de Uv-Vis.

Figura 22 – Espectros de excitação das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%), com λ_{emiss} : 612 nm, à temperatura ambiente.



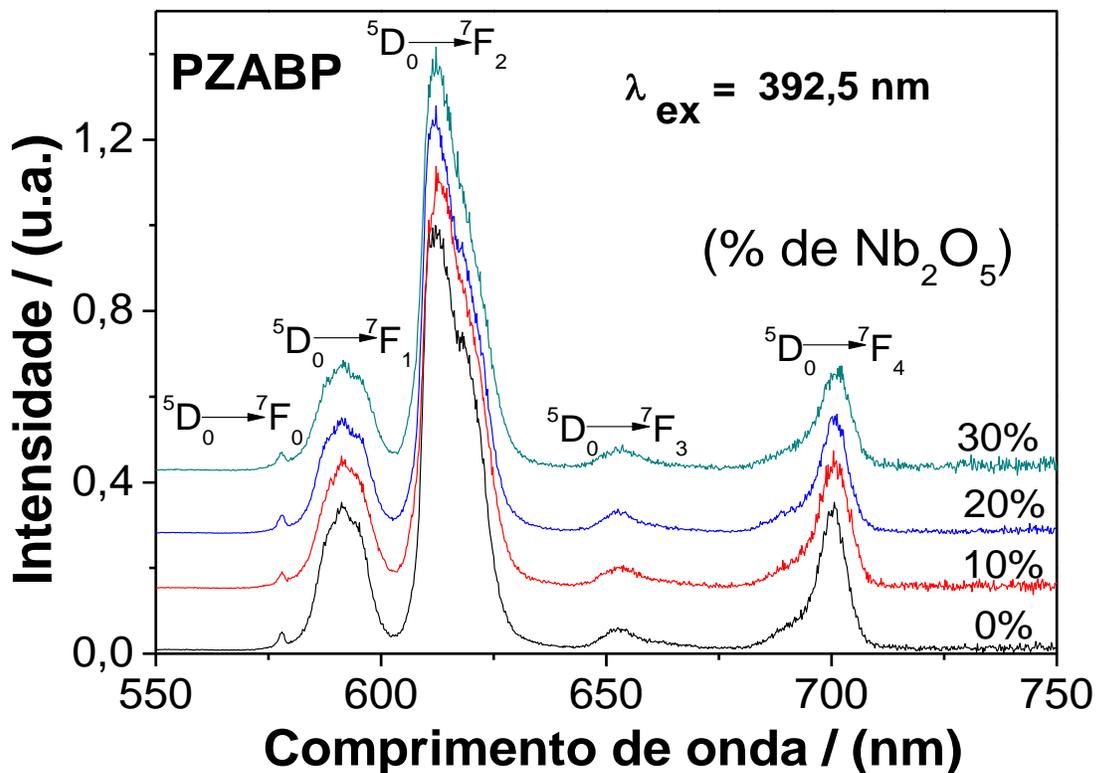
Fonte:[78]

4.8.2. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos materiais PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30 % em massa de Nb_2O_5 foram registrados na faixa de 550-750 nm sob excitação na transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ referente ao íon Eu^{3+} em 392,5 nm (Figura 23). As bandas observadas nos espectros de emissão são atribuídas ao decaimento do estado excitado 5D_0 para os 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) estados de baixa energia centrados em 578 nm (7F_0), 592 nm (7F_1), 612 nm (7F_2), 653 nm (7F_3) banda vibrônica e 700 nm (7F_4), respectivamente. A banda de emissão mais proeminente

corresponde à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ localizada em 612 nm [106]. É verificado de forma geral um alargamento das bandas nos espectros de emissão indicando que o íon Eu^{3+} está presente em ambientes de baixa simetria, provocando um alargamento não homogêneo. Este comportamento é característico do íon Eu^{3+} em ambiente amorfo, sendo neste caso um vidro.

Figura 23 – Espectros de emissão das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação no íon Eu^{3+} (392,5 nm).



Fonte: [78]

A emissão atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é pouco influenciada por mudanças no ambiente químico, sendo de caráter dipolo magnético, já a emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é essencialmente de caráter dipolo elétrico, e sua intensidade é muito sensível à interação do campo cristalino ao redor do íon, podendo assim determinar informações quanto à simetria do sistema [12]. Portanto, a razão entre as áreas

integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ permite a investigação do ambiente químico ao redor do íon Eu^{3+} .

A **Tabela 14** apresenta a razão das áreas integradas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, que se correlaciona com a assimetria do íon Eu^{3+} [127–129]. A razão tende a diminuir de 4,17 para 3,25 com o aumento do teor de óxido de nióbio, indicando que os íons Eu^{3+} são deslocados para ambientes de maior simetria com o aumento do Nb_2O_5 . Este efeito pode estar relacionado ao aumento NbO_6 em regiões mais ordenadas.

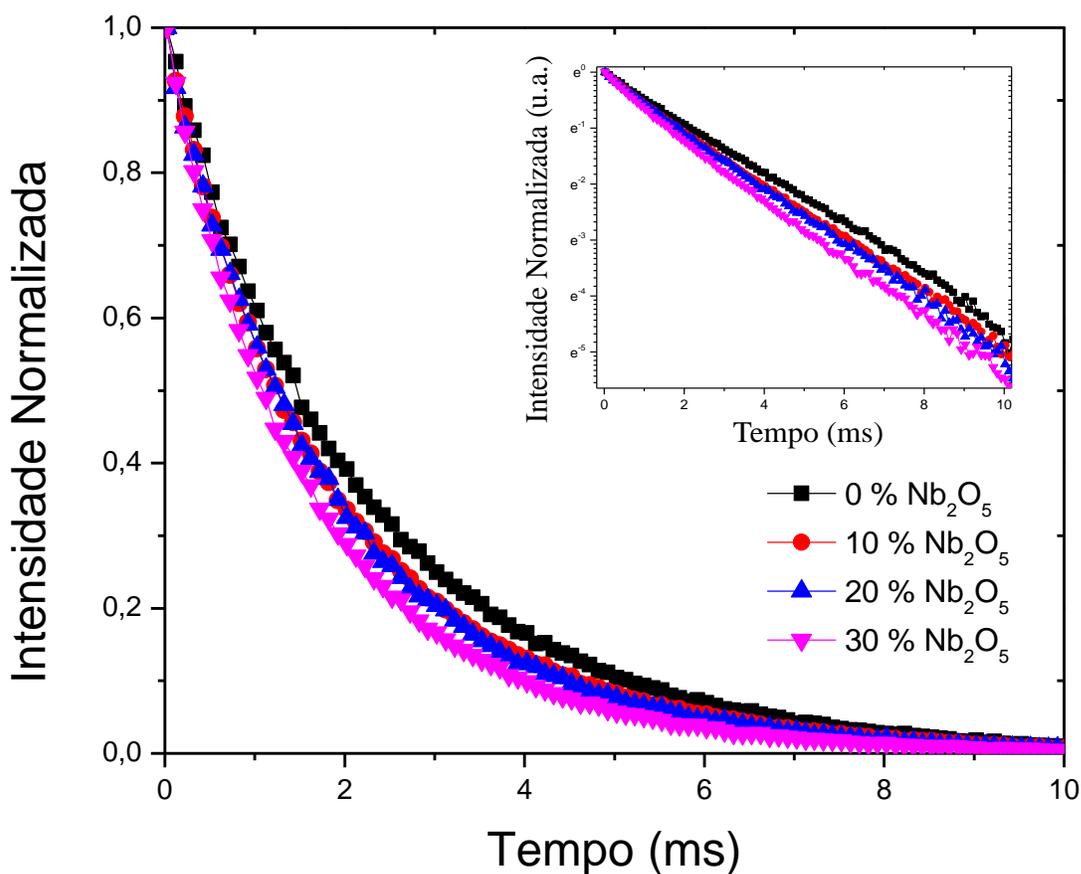
Tabela 14 – Valores de relação entre ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das bandas de Eu^{3+} nas amostras de vidro PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 com 0,0; 10; 20 e 30 (massa%) com base nos espectros de emissão obtidos.

| % massa de Nb_2O_5 | Razão: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ |
|------------------------------------|--|
| 0 | 4,17 |
| 10 | 3,64 |
| 20 | 3,24 |
| 30 | 3,25 |

4.8.3. Tempo de Vida

Os valores de tempo de vida do Eu^{3+} foram registrados monitorando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (612 nm) sob excitação em 392,5 nm, referente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (Figura 24). A curva foi ajustada de acordo com o decaimento do comportamento biexponencial, indicando que os íons Eu^{3+} estão inseridos em pelo menos dois sítios diferentes na estrutura vítrea.

Figura 24 – Decaimento de fluorescência da emissão de Eu^{3+} em 612 nm das amostras de vidro de PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) de vidros após excitação pulsada a 392,5 respectivamente, em função do teor de Nb_2O_5 .



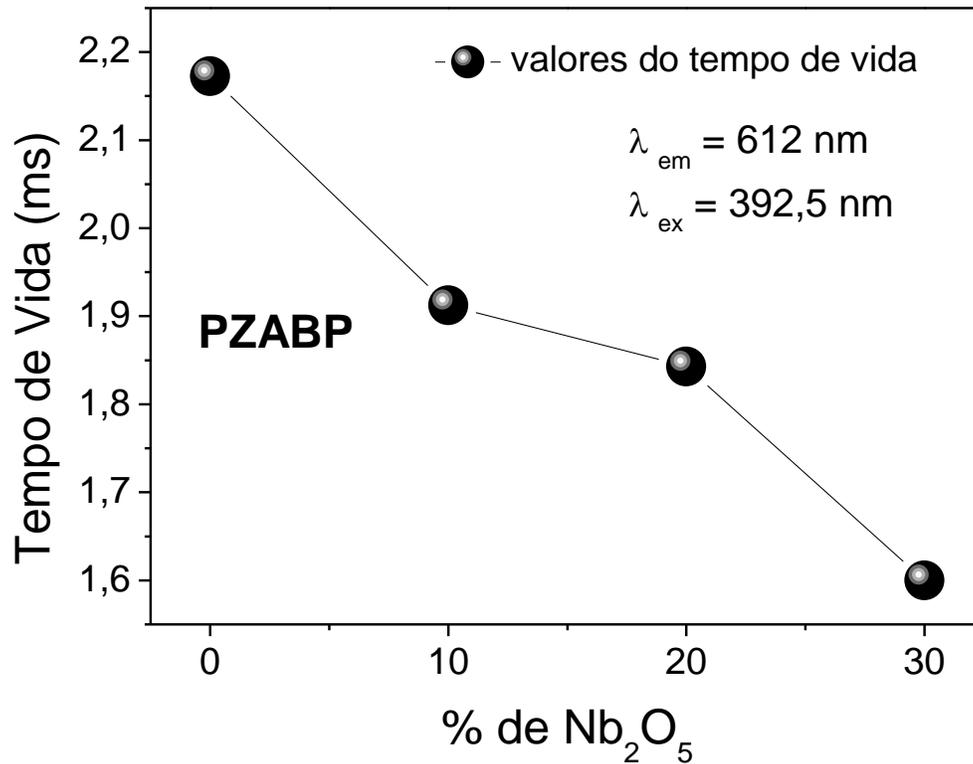
Fonte: [78]

Esses valores indicam que o tempo de vida do estado excitado do íon Eu^{3+} diminui de 2,17 para 1,62 ms com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , como visto na **Tabela 15 e Figura 25**. Os valores de tempo de vida são semelhantes aos relatados na literatura para um sistema fosfato também dopado com TR^{3+} na presença de óxido de nióbio [7].

Tabela 15 – Valores de tempo de vida deduzidos da análise de decaimento biexponencial e do momento em que a intensidade de emissão atingiu a fração $1/e$ do valor de intensidade inicial após excitação pulsada, obtidos nos vidros em estudo.

| % massa de Nb_2O_5 | τ_1 (± 0.1 ms) | τ_2 (± 0.1 ms) | valores $1/e$ (± 0.1 ms) |
|------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 0 | 0,765 | 2,431 | 2,1727 |
| 10 | 0,802 | 2,235 | 1,9124 |
| 20 | 0,829 | 2,108 | 1,8427 |
| 30 | 0,6551 | 1,9038 | 1,6000 |

Figura 25 – Valores de vida útil obtidos pelo cálculo 1/e das amostras de vidro PZABP contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%) respectivamente.



Os resultados indicam que o Nb_2O_5 pode estar contribuindo para a supressão da luminescência do sistema PZABP, aumentando o processo não radiativo e/ou relaxação cruzada, e assim diminuindo os valores de tempo de vida. Outro ponto que deve ser levado em consideração é que o aumento da quantidade de Nb_2O_5 (índice de refração de $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 2,35$ a $632,8 \text{ nm}$) altera os valores do índice de refração do meio. Assim, o aumento do índice de refração leva a uma redução nos valores de vida do estado excitado devido a uma maior interação da radiação eletromagnética em sistemas de maiores densidades eletrônicas, neste caso provocada pelo aumento da quantidade de Nb_2O_5 no sistema [130–133].

4.8.4. Parâmetros de Judd-Ofelt

As propriedades espectroscópicas dos íons TR^{3+} , tais como: tempo de vida radiativo, probabilidade de emissão, eficiência quântica e ambiente local dos elementos lantanídeos podem ser determinadas a partir da teoria de *Judd-Ofelt* (JO) [134,135]. Esses parâmetros, possibilita entender melhor as propriedades ópticas do material [136].

Assim, com base nos espectros de excitação (λ_{ex} : 392, 5 nm) do vidro, especificamente para o íon Eu^{3+} , foram calculados os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt* utilizando o coeficiente de emissão radiativa, empregando o programa Mathcad 14.0 [137] e que pode ser expresso pela **Equação 5** [134,135].

$$A_{\text{rad}} = \frac{4e^2\omega^3}{\hbar c^3} \left[\frac{n(n^n + 2)^2}{9} \right] \sum_{\lambda} \Omega_{\lambda} \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde e é a carga elementar do elétron, ω é a frequência angular da transição, \hbar é a constante de Planck reduzida ($\hbar = h/2\pi$); n é o índice de refração do meio, $U^{(\lambda)}$ são os elementos de matrizes reduzidas e Ω_{λ} são os parâmetros de intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{\lambda}$ ($\lambda = 2, 4$ e 6). O índice de refração utilizado foram os determinados experimentalmente e vistos na **Tabela 13**. Os elementos de matrizes reduzidas correspondem a $\langle {}^7F_J \| U^{(2)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0032$ e $\langle {}^7F_J \| U^{(4)} \| {}^5D_0 \rangle^2 = 0,0023$ para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, respectivamente [138,139]. Vale ressaltar que neste trabalho, não será considerado o valor de Ω_6 (rigidez do meio), uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ apresenta baixa intensidade de emissão.

O coeficiente de emissão radiativa das transições do íon Eu^{3+} pode ser calculado, com base no espectro de emissão, de acordo com a **Equação 6**:

:

$$A_{0 \rightarrow J} = A_{0 \rightarrow 1} \left(\frac{\sigma_{0 \rightarrow 1}}{S_{0 \rightarrow 1}} \right) \left(\frac{S_{0 \rightarrow J}}{\sigma_{0 \rightarrow J}} \right) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde os coeficientes $\sigma_{0 \rightarrow J}$ e $S_{0 \rightarrow J}$ são, respectivamente, o baricentro e a área da banda relativa à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, e o coeficiente $A_{0 \rightarrow 1}$ é aproximadamente igual 50 cm^{-1} .

O tempo de vida (τ), as taxas não radiativas (A_{nrad}) e radiativas (A_{rad}) são relatadas através da equação: $A_{\text{tot}} = 1/\tau = A_{\text{nrad}} + A_{\text{rad}}$, onde A_{rad} é a taxa obtida pela soma sobre os operadores A_{0-J} , para cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ que é dada por $A_{\text{rad}} = \sum A_{0-J}$. A eficiência quântica intrínseco (η) do nível emissor 5D_0 é dado por meio da **Equação 7**:

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}}$$

(Equação 7)

Os dados obtidos a partir das equações descritas podem ser vistos na **Tabela 16**, onde são apresentados os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , bem como, os valores de taxa radiativa (A_{rad}), taxa não radiativa (A_{nrad}), taxa total (A_{total}), índice de refração (τ) e eficiência quântica de emissão (η) do vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30 % em massa de Nb_2O_5 . Destaca-se que, os dados obtidos pela teoria de *Judd-Ofelt* são de caráter teórico e não levam em consideração efeitos dissipativos como perda de energia por efeitos térmicos ou vibração da rede na forma de fônons.

Os parâmetros Ω_2 e Ω_4 para as matrizes PZABP são apresentados na **Figura 26**. De acordo com a literatura, o parâmetro de intensidade Ω_2 (correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) revela a assimetria do ambiente local em torno do sítio Eu^{3+} e o grau de covalência das ligações lantanídeo-ligante. Assim, quanto menor o valor de Ω_2 , menor a assimetria local [42,136,140–142]. Esta mudança em Ω_2 mostra que existe alteração no caráter hipersensível da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e que as matrizes com maior concentração de nióbio possuem estruturas diferentes, em relação às matrizes sem e com baixa concentração (Nb_2O_5 : 0 e 10 massa%), com uma assimetria local relativamente menor (organização nas proximidades dos íons RE), ou seja, o nióbio aumenta a assimetria das matrizes PZABP. O parâmetro Ω_4 (correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) refere-se às interações entre os íons Eu^{3+} - Eu^{3+} e entre o íon Eu^{3+} e o ligante, suas mudanças ocorrem de acordo com a distância entre eles [42,136,140,143]. Como a concentração de íons Eu^{3+} é fixado em 1 (% em peso) para todos os sistemas estudados, o valor de Ω_4 é

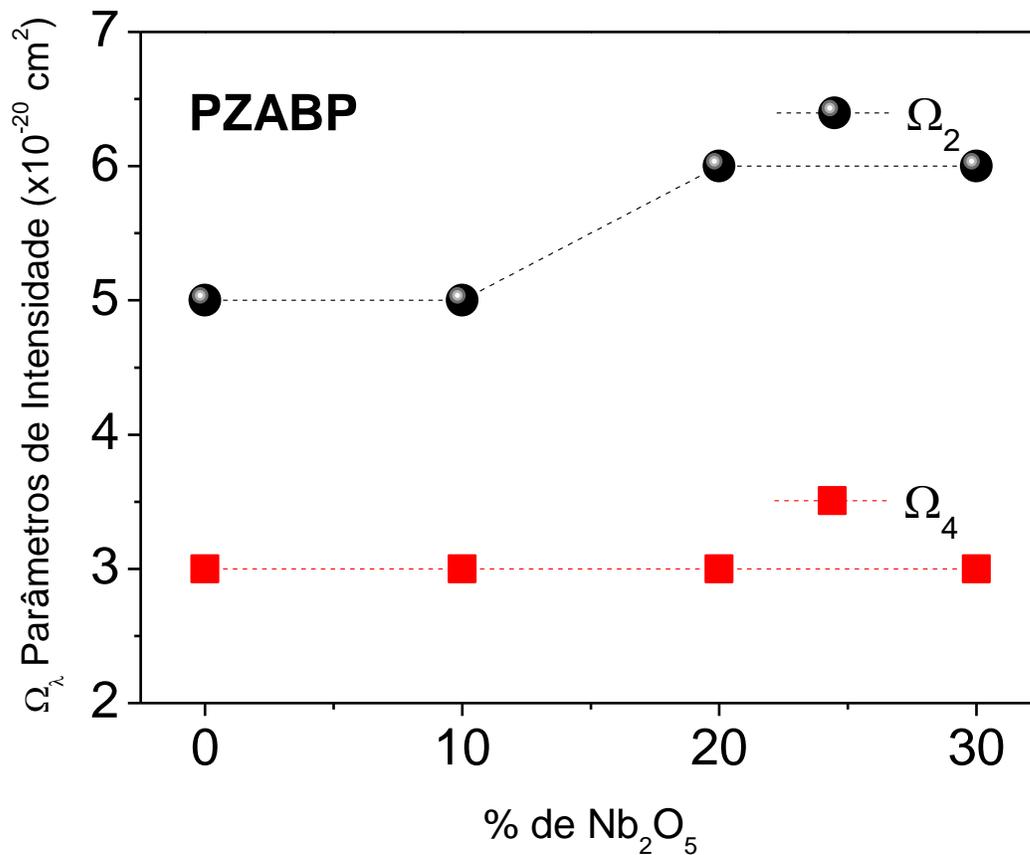
$(4 \times 10^{-20} \text{ cm}^2)$ praticamente constante. Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 maiores que os de Ω_4 sugerem um comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} .

Tabela 16 – Parâmetros ópticos calculados pela teoria de *Judd-Ofelt* obtidos para o vidro PZABP.

| PZABP %Nb ₂ O ₅ | Ω_2 | Ω_4 | A_{rad} | A_{nrad} | A_{total} | Índice Refração | τ | η |
|--|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|--------|
| | (10^{-20} cm ²) | (10^{-20} cm ²) | (s ⁻¹) | (s ⁻¹) | (s ⁻¹) | (TE) | (ms) | (%) |
| 0 | 5 | 3 | 312 | 149 | 460 | 1,5927 | 2,1727 | 68 |
| 10 | 5 | 3 | 344 | 179 | 523 | 1,6229 | 1,9124 | 66 |
| 20 | 6 | 3 | 371 | 171 | 543 | 1,6544 | 1,8427 | 68 |
| 30 | 6 | 3 | 387 | 238 | 625 | 1,6796 | 1,6 | 62 |

* Parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), taxas radiativas (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e total (A_{total}), tempo de vida (τ) e rendimento quântico intrínseco (η).

Figura 26 – Comportamento dos parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt* $\Omega_{2,4}$ das matrizes PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20 e 30 (massa%) à temperatura ambiente.

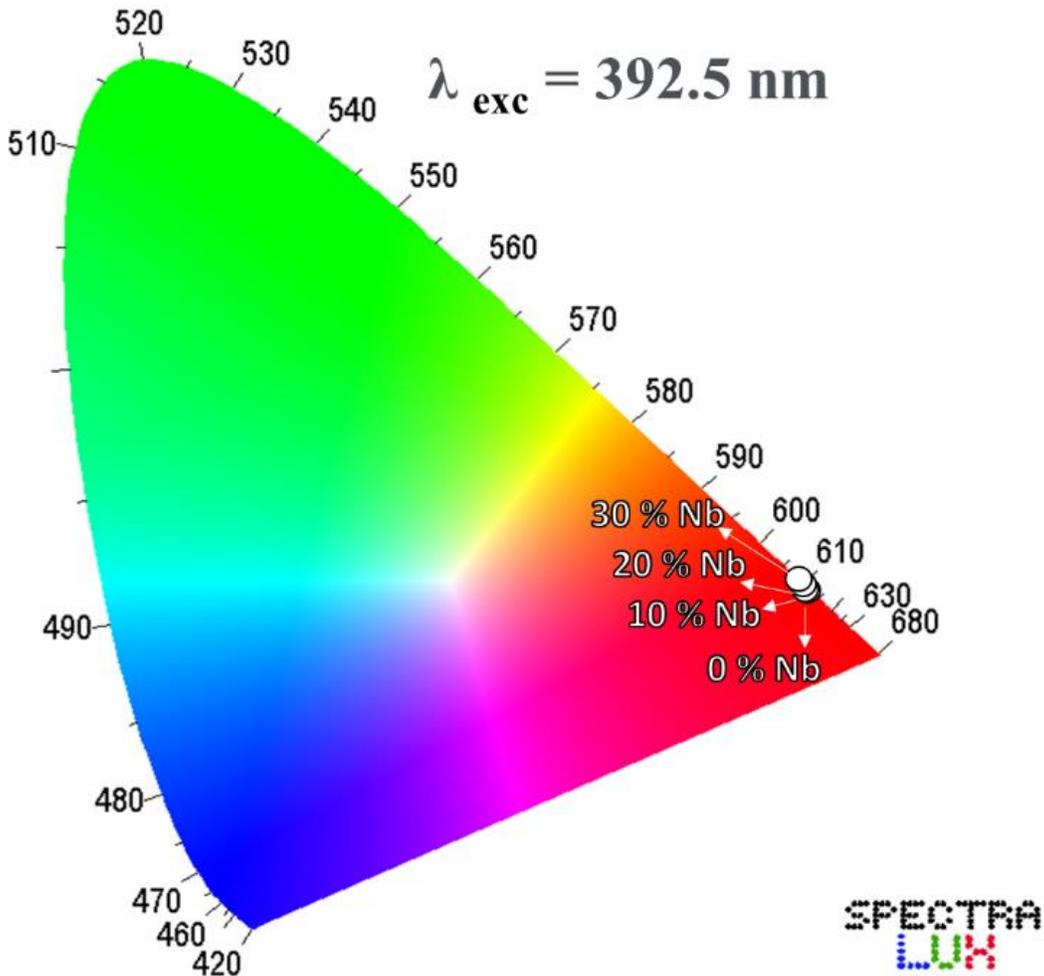


Os valores de tempo de vida do Eu^{3+} ($1/e$) referente a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) sob excitação em 392,5 nm (Eu_2O_3 em 1% em peso) foram utilizados para determinar eficiência quântica (η) dos vidros, obtendo de 68% a 62% de eficácia, para as concentrações Nb_2O_5 de 0 a 30 massa%. A eficiência quântica diminuiu levemente à medida que o conteúdo de nióbio aumenta. Esta diminuição pode estar relacionada com interações entre os íons Eu^{3+} , que são perturbados pela presença do nióbio e assim induzindo à “relaxação não radiativa” que são vibrações da rede sem a emissão de fótons. Outro fator que talvez justifique a diminuição da eficiência quântica é à presença de impurezas OH (contaminação por H_2O). Esta contaminação da água pode ter duas origens: água adsorvida pelas matérias-primas e contaminação pela umidade do ar durante a síntese [142].

4.8.5. Coordenadas de cromaticidade CIE

As coordenadas de cromaticidade CIE obtidas pelo programa SpectraChroma 1.0.1 [144] foram baseados em seus respectivos espectros de emissão. Todas as amostras de PZABP: Eu^{3+} apresentam emissão monocromática na região do visível-vermelho sob excitação em 392,5 nm **Figura 27**, com apenas uma pequena influência do teor de Nb_2O_5 no máximo de emissão e largura de linha.

Figura 27 – Diagrama CIE obtidos a partir dos espectros de emissão dos vidros PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) sob excitação UV a 392,5 nm.



Fonte: [78]

4.9. Upconversion

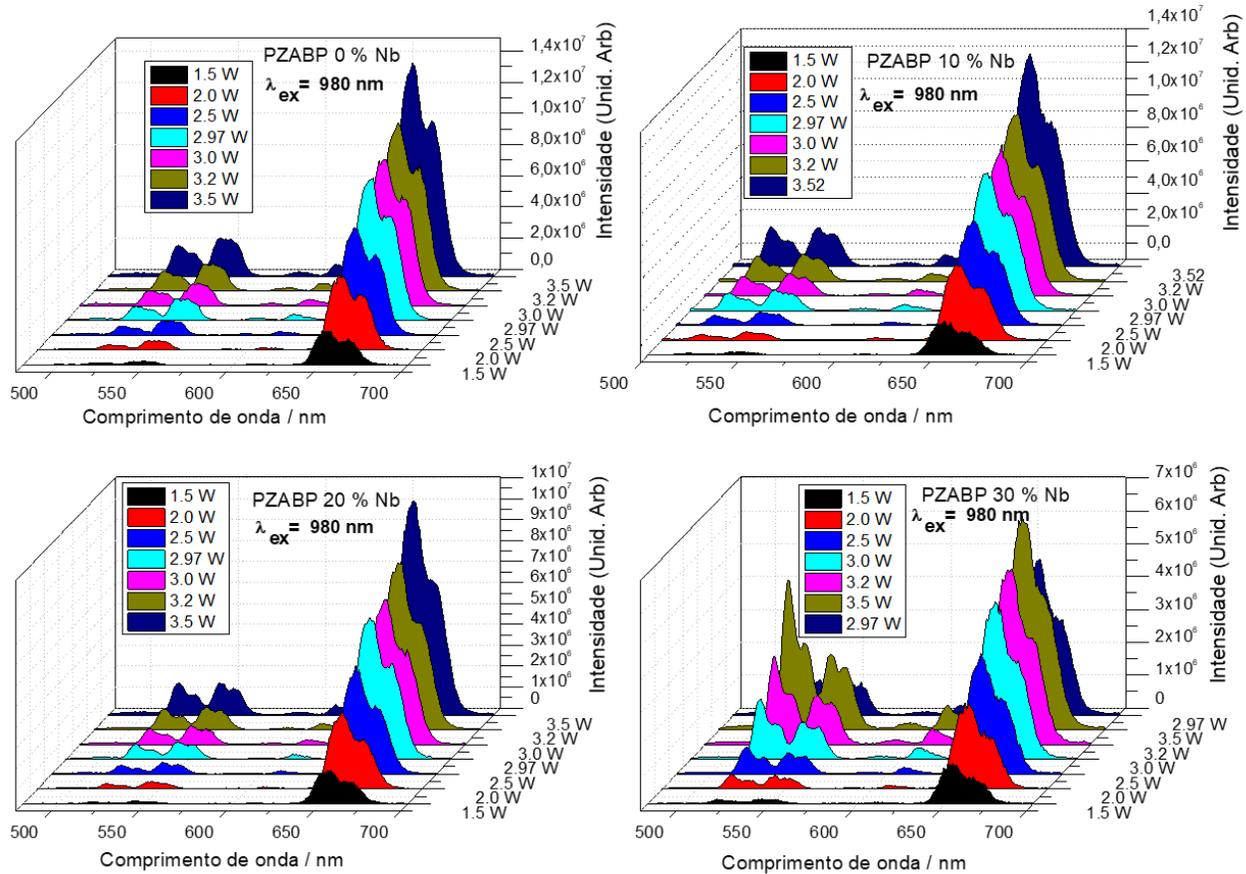
4.9.1. Espectros de emissão

Os materiais dopados com o par $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ são amplamente investigados devido à sua luminescência por *upconversion*. Nesses materiais, a emissão verde (com bandas finas em torno de 525 nm e 543 nm) e a emissão vermelha (~655 nm) são normalmente observadas quando submetidas à excitação no infravermelho em torno de 980 nm [145]

Os espectros de emissão dos materiais PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30 % em massa de Nb_2O_5 , quando submetido à excitação em 980 nm, apresentam bandas de emissão características na região entre 500 e 700 nm, à temperatura ambiente (**Figura 28**). Essas bandas de emissão são atribuídas ao fenômeno de *upconversion* presente no sistema usando Yb^{3+} como sensibilizador nessas amostras triplamente dopadas com TR^{3+} . As bandas de emissão localizadas entre 500 e 550 nm, 570 e 630 nm e entre 630 e 700 nm são atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^5\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}). Essas transições podem aparecer por meio de diferentes mecanismos. Um dos mecanismos sugeridos para a emissão na região verde poderia ser a excitação de elétrons do estado $^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} para o estado $^4\text{I}_{11/2}$ do mesmo íon e posterior promoção do estado $^4\text{I}_{11/2}$ para o estado $^4\text{F}_{7/2}$ do mesmo íon por um segundo fóton. Posteriormente, mecanismos de decaimento não radiativo podem ocorrer para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, promovendo o decaimento radiativo para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, produzindo assim emissão verde. Um mecanismo alternativo pode envolver o íon Yb^{3+} como sensibilizador. O bombeamento a 980 nm promove a excitação simultânea de Er^{3+} e Yb^{3+} entre os níveis $^4\text{I}_{15/2}$ a $^4\text{I}_{11/2}$ e de $^2\text{F}_{7/2}$ a $^2\text{F}_{5/2}$, respectivamente. Então o Yb^{3+} transfere energia para o Er^{3+} promovendo o elétron do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. Após o decaimento não radiativo, conforme explicado anteriormente, a emissão verde dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ seria observada.

Emissões na faixa entre 630 e 690 nm observadas na **Figura 28** são atribuídas aos íons Er^{3+} , ocorrendo a partir dos níveis de energia $^4\text{F}_{9/2}$ que podem ser preenchidos por meio de transferência de energia do íon Yb^{3+} ou decaimentos não radiativos dos níveis $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$ do íon Er^{3+} . As bandas de emissão com menor intensidade no espectro posicionadas entre 570 e 630 nm são atribuídas à emissão do íon Eu^{3+} , chamada de emissão hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que está sendo populada via transferência de energia dos íons Er^{3+} e/ou Yb^{3+} [15].

Figura 28 – Espectro de Emissão 3D das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm.



Fonte: [78]

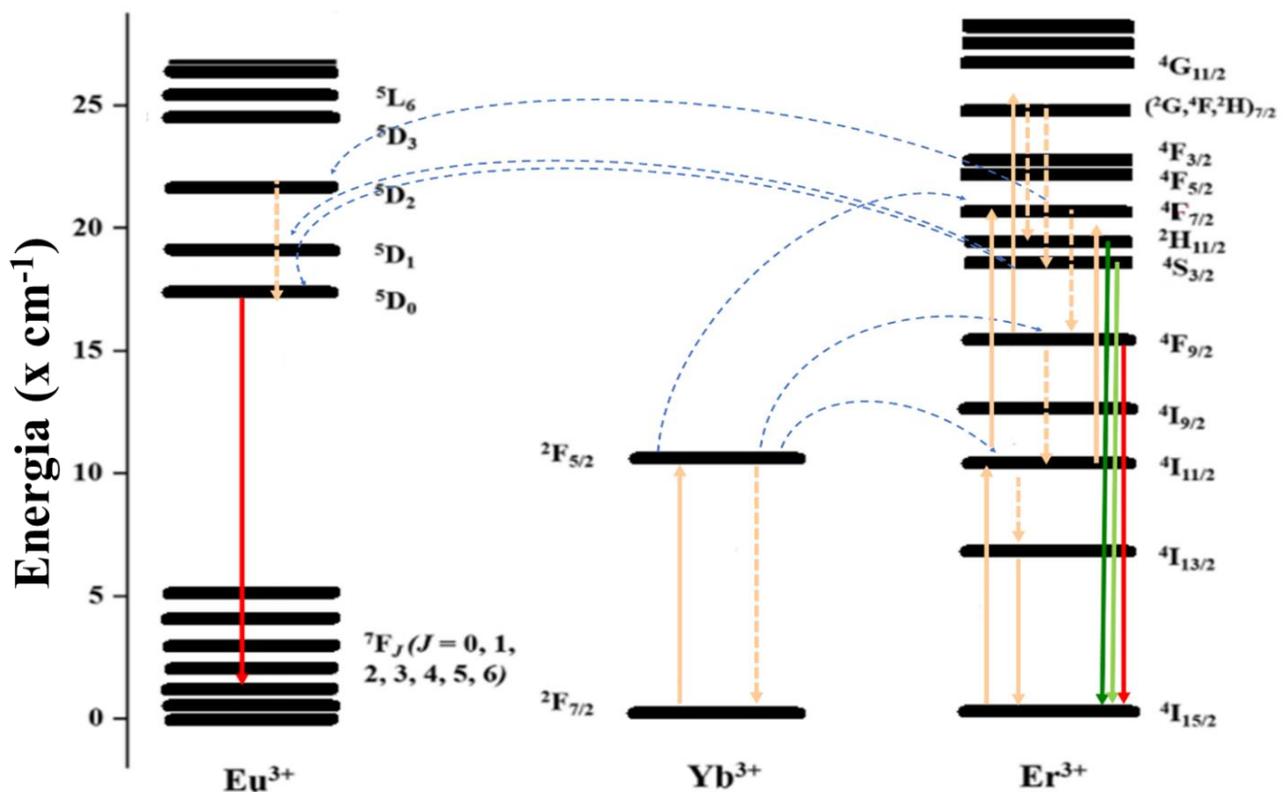
Foi realizado o cálculo da razão da áreas integradas da emissão do vermelho em relação ao verde dos materiais PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30 % em massa de Nb_2O_5 , quando submetido à excitação em 980 nm **Tabela 17**. É possível observar que a emissão no vermelho com bandas de emissão em 630 a 700 nm atribuídas às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^5\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) possui maior área de emissão em relação as bandas no verde em 510 a 575 nm atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}). Não é observado uma linearidade na razão entre a emissão no vermelho/verde em relação a potência de excitação e a concentração de Nb_2O_5 . Podendo apenas confirmar que as emissões a partir dos níveis de energia $^4\text{F}_{9/2}$ são as predominantes no sistema.

Tabela 17 – Valores da razão da emissão no vermelho/verde dos vidros PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm.

| % massa de Nb_2O_5 | 1,5 W | 2,0 W | 2,5 W | 2,97 W | 3,0 W | 3,2 W | 3,5 W |
|------------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|
| 0 | 3,364 | 4,662 | 2,386 | 5,704 | 6,450 | 7,060 | 3,325 |
| 10 | 2,490 | 3,844 | 1,718 | 4,576 | 5,415 | 9,363 | 12,738 |
| 20 | 2,374 | 2,114 | 4,342 | 2,213 | 2,284 | 3,651 | 3,150 |
| 30 | 1,209 | 1,366 | 3,964 | 8,023 | 5,914 | 2,891 | 1,709 |

Os mecanismos propostos estão apresentados no diagrama parcial de níveis de energia da **Figura 29**.

Figura 29 – Diagrama de níveis de energia e possíveis mecanismos de transferência de energia PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm.

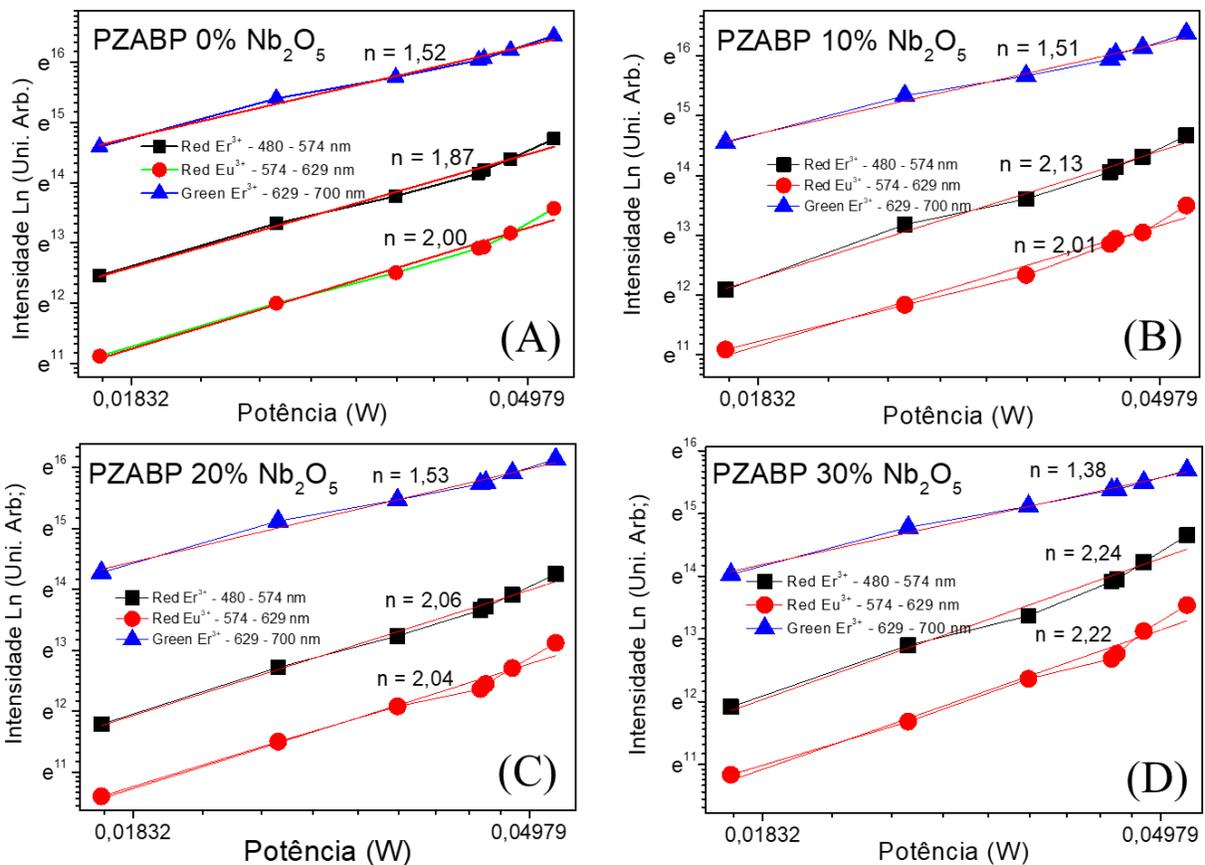


Fonte: [78]

Os gráficos da **Figura 30** fornecem informações importantes sobre o número de fótons envolvidos no processo de emissão de *upconversion* e o entendimento de seus possíveis mecanismos. A intensidade das bandas de emissão de *upconversion* está relacionada com a potência de excitação de acordo com a expressão $I \propto P^n$, onde I é a área de emissão integrada, P a potência da fonte de excitação e n o número de fótons envolvidos no processo de excitação [40].

De acordo com os resultados, o comportamento linear observado para todas as amostras apresentando declividades com valores entre 1,38 e 2,24, indicam que os números de fótons absorvidos estão em torno de 2, sugerindo que os mecanismos de *upconversion* do material ocorrem através da absorção de dois fótons.

Figura 30 – Dependência das áreas de emissão de *upconversion* em função da potência de excitação em 654 nm das amostras de vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : A) 0, B) 10, C) 20 e D) 30 (massa%), à temperatura ambiente.



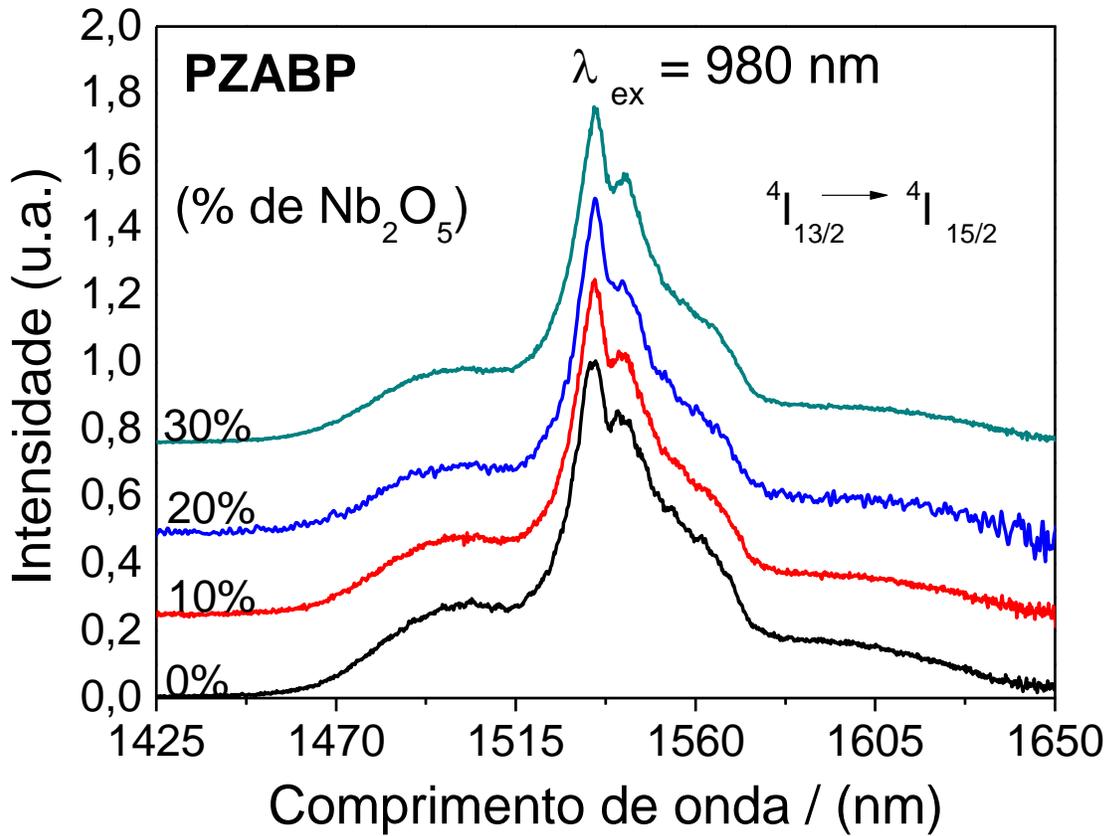
Fonte: [78]

4.10. Fotoluminescência no Infravermelho Próximo

Os espectros de emissão na região do infravermelho entre 1450 nm e 1650 nm de materiais PZABP sob excitação a 980 nm com 100 mW de potência de bombeamento, são mostrados na **Figura 31**. As amostras mostraram emissão intensa na região do infravermelho próximo, com emissão máxima em torno de 1535 nm. Esta banda é atribuída à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} [7,65,146]. A **Tabela 17** mostra o baricentro em torno de 1535 nm e os valores de largura a meia altura (FWHM) das bandas de emissão das amostras PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20 e 30 % em massa de Nb_2O_5 . Este é um parâmetro crítico comumente utilizado para avaliar as matrizes candidatas à amplificadores ópticos.

Maiores valores de FWHM são encontrados em amostras com menores porcentagens de Nb_2O_5 . Assim, estreitamento da banda pode ser explicado pelo aumento na força da interação entre os oxigênios terminais e os íon Nb^{5+} com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , como discutidos pelos perfis dos espectros de emissão, assim como entre as relações das intensidades das bandas de emissão entre os níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. O aumento a concentração leva a uma tendencia de aumentar a simetria do sistema consequentemente do íons TR^{3+} emissor, contribuindo com o estreitamento das bandas.

Figure 31 – Espectros de emissão PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20 e 30 (massa%), sob excitação a 980 nm, à temperatura ambiente.



Fonte: [78]

Tabela 18 – Posição e FWHM da banda de emissão posicionada em torno de 1550 nm em função da porcentagem de Nb₂O₅, presente no vidro PZABP, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20 e 30 (massa%), sob excitação em 980 nm.

| % massa de Nb ₂ O ₅ | Pico Máximo de | |
|--|----------------|-------|
| | Emissão | FWHM |
| 0 | 1535,0 | 30,65 |
| 10 | 1534,8 | 23,27 |
| 20 | 1535,2 | 20,53 |
| 30 | 1534,6 | 23,5 |

5. CONCLUSÕES PARA AMOSTRA PZABP

A amostra $60\text{P}_2\text{O}_5.15\text{ZnO}.5\text{Al}_2\text{O}_3.10\text{BaO}.10\text{PbO}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20 e 30% (massa%) e TR^{3+} , foram preparados com sucesso pelo processo de fusão. Os vidros obtidos apresentaram incorporação relativamente alta de quantidade de Nb_2O_5 , o que mostra uma ampla possibilidade de incorporação deste óxido. Com o aumento da concentração de Nb_2O_5 o vidro passa do transparente para uma cor azul.

Os Termogramas diferenciais de temperatura revelam que a adição do Nb_2O_5 aumenta a temperatura de transição vítrea, sugerindo que a incorporação do óxido promove conexões entre Nb – O – P, resultante em uma substituição do fósforo por íons nióbio na rede. Entretanto, os valores de Tg se mantem em temperaturas consideradas moderadas (460 a 524 °C), o que faz que o custo-benefício seja positivo para possíveis aplicações, uma vez os custos são menores por não necessitarem de fornos de altas temperaturas para obtenção.

Os difratogramas de raios X confirmam a natureza amorfa do vidro e os espectros Raman indicaram que a estrutura do vidro é pouco modificada com a adição de Nb_2O_5 , mas é possível observar a formação de novas ligações entre o nióbio e a matriz, além de um leve alargamento do sinal indicando a formação de um sistema de baixa simetria de curto alcance.

Com base nos experimentos de ressonância magnética nuclear, os resultados MAS RMN ^{31}P apresentam um deslocamento -29 ppm na amostra livre de Nb_2O_5 , para -24 ppm para amostra com o maior conteúdo Nb_2O_5 , indicando a formação da fase metafosfato (Q^2). Além de indicar uma interação do metafosfato (Q^2) com as espécies de nióbio da estrutura. Os MAS RMN ^{93}Nb são observados três ambientes locais distintos para o ^{93}Nb evidenciados com deslocamentos próximos a -840 (coordenação cinco), -1250 (coordenação seis) e -1555 ppm (coordenação sete) e que coordenação hexacoordenada NbO_6 cresce com o aumento da concentração do Nb_2O_5 . Os espectros MAS RMN ^{27}Al indicam a presença do alumínio em quatro, cinco e seis coordenações, prevalecendo espécies de alumínio de seis coordenadas nas amostras sem nióbio e quatro coordenadas em sua concentração máxima 30% (massa).

Estudos de absorção óptica indicam os íons Nb^{4+} são responsáveis pela cor azul e que as intensidades de emissão de terras raras, tempos de vida do estado excitado e a eficiência quântica são apenas moderadamente afetados pela incorporação de Nb_2O_5 . Assim, a matriz de vidro PZABP relatada aqui pode ser considerada uma candidata promissora como hospedeira de dispositivos fotônicos. A presença de Nb_2O_5 no sistema permite o ajuste fino do índice de refração de acordo com o teor de Nb_2O_5

desse óxido, para atender requisitos de aplicações específicas. Ao mesmo tempo, a incorporação de Nb_2O_5 não afeta significativamente os processos de *upconversion* envolvendo os dopantes de terras raras.

Foi observada aumento na banda de emissão em torno de 1535 nm, correspondente à banda C-telecom, devido a mudanças na simetria da vizinhança dos íons Er^{3+} causadas pela adição de nióbio, com um FWHM de 30,65 nm. Essas mudanças na simetria são confirmadas pelos resultados do parâmetro Ω_2 . Além disso, os resultados sugerem que os vidros podem ser aplicados em diversos sistemas, tais como: conversores de energia da faixa UV para o visível, filtros para comprimento de onda UV e na fabricação de fibras ópticas para uso como amplificador óptico na região C-.

CAPITULO II

6. AMOSTRA PANK

$40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) e contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3

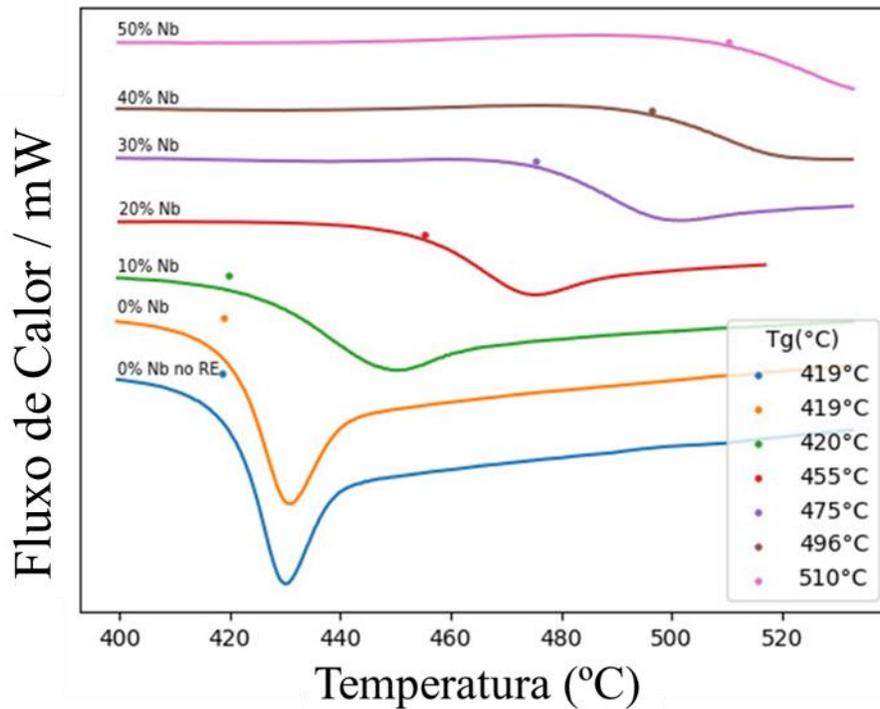
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico apresenta os resultados e discussão que resultaram no artigo “*Niobium oxide influence in the phosphate glasses triply doped with Er³⁺/Yb³⁺/Eu³⁺ prepared by the melting process*” (DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121051>). Experimentos extras foram realizados.

6.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

A partir do gráfico de CED (**Figura 32**) é possível verificar a mudança na capacidade calorífica atribuída ao amolecimento do vidro PANK posicionado entre 419 a 510 °C, com a temperatura de transição vítrea (tg) aumentando em função do aumento da quantidade de Nb₂O₅. Com discussão semelhante ao já exposto no capítulo anterior para o vidro PZABP, o aumento da temperatura de transição vítrea está relacionada à conectividade da rede provocada pelo aumento do Nb₂O₅ (0 a 50%) e sugere uma substituição progressiva do fósforo por íons nióbio que geralmente possuem alto número de coordenação e resulta em maior conectividade na rede vítrea. A temperatura de transição vítrea para amostra PANK sem a presença do Nb₂O₅ corrobora com o observado no trabalho de Filho et al [55] que ao estudar vidros fosfato (PANK) sintetizados usando diferentes quantidades de potássio/alumínio: 40P₂O₅ - (25-x)Al₂O₃ - 35Na₂O - xK₂O, onde x = 5; 7,5; 10; 12,5; 15 e 17,5 mol % observaram uma redução da temperatura de transição vítrea na rede de 413, 409, 404, 395, 381 a 357 °C com o aumento do K₂O, diferente do Nb₂O₅ que atua como um intermediário/modificador aumentando o número de ligações com a cadeia de fosfato melhorando a estabilidade química e aumentando a temperatura de transição vítrea. A adição do modificador K₂O quebra e despolimeriza a rede de fosfato, enfraquecendo a força de ligação além de contribuir com a formação de cátions e ânions de oxigênio (ou seja, aumentando os NBOs).

Figura 32 – Termogramas diferenciais das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%). Os eventos endotérmico de transição vítrea com ponto de início são indicados por asteriscos.

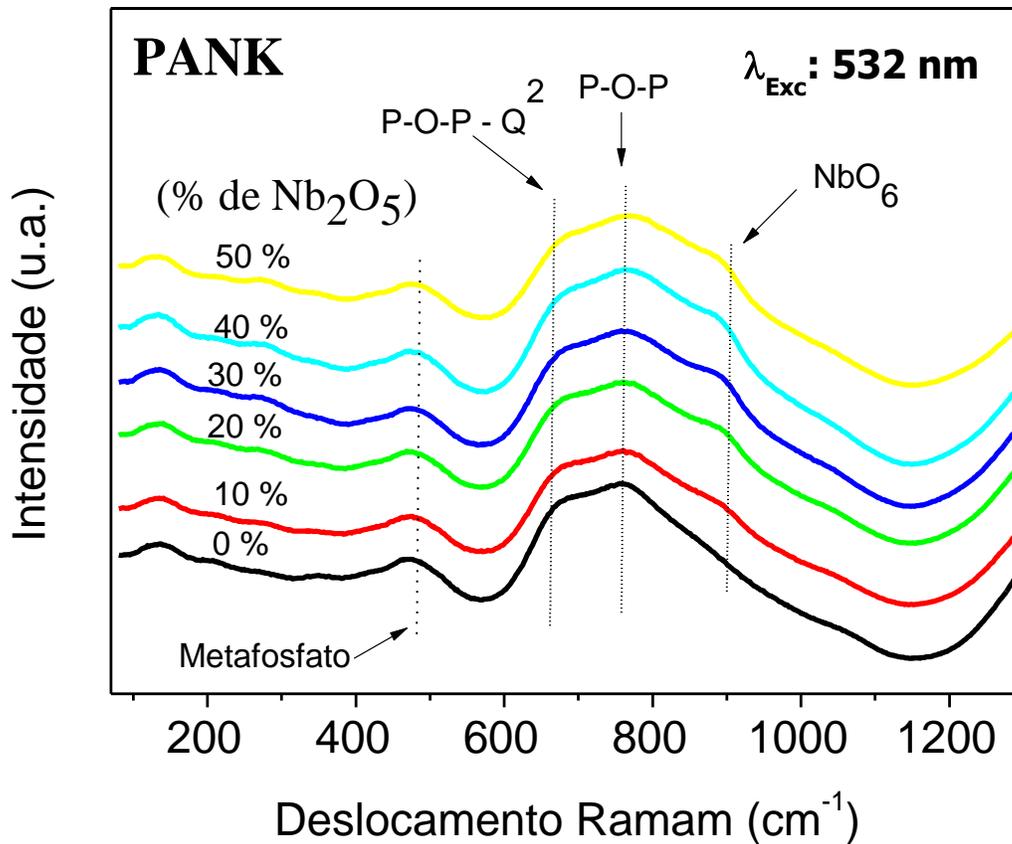


6.2. Espectroscopia Raman

Observa-se uma semelhança no perfil das bandas dos espectros Raman de vidros luminescentes PANK triplamente dopados 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 e contendo 0 a 50% (massa) de Nb_2O_5 (**Figura 33**). Para todas as amostras observa-se bandas largas, indicando baixa simetria do sistema a curto alcance e evidenciando a baixa cristalinidade das amostras. Banda em 810 cm^{-1} atribuída às vibrações de ligações Nb-O presente na estrutura do NbO_6 [83,84]. Existe uma banda localizada em 672 cm^{-1} atribuída aos modos de alongamento simétrico da ligação P-O no P-O-P, conexões presentes no tetraedro Q^2 [82–84]. A banda de baixa intensidade, localizada em torno de 477 cm^{-1} é atribuída às vibrações das cadeias de metafosfato [80]. Outra banda posicionada em 777 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento simétrico da ligação P-O-P. A banda localizada em 910 cm^{-1} é atribuída à vibração do octaedro NbO_6 [84,85,147], em que a intensidade dessa banda aumenta em função da concentração de Nb_2O_5 . Alguns sinais acima 1300 cm^{-1} referente as vibrações de alongamento da

ligação P-O não foram observados, indicando que possivelmente os picos de espalhamento estão “cobertos” pela intensa fluorescência da amostra, mesmo em amostras que não contêm TR^{3+} .

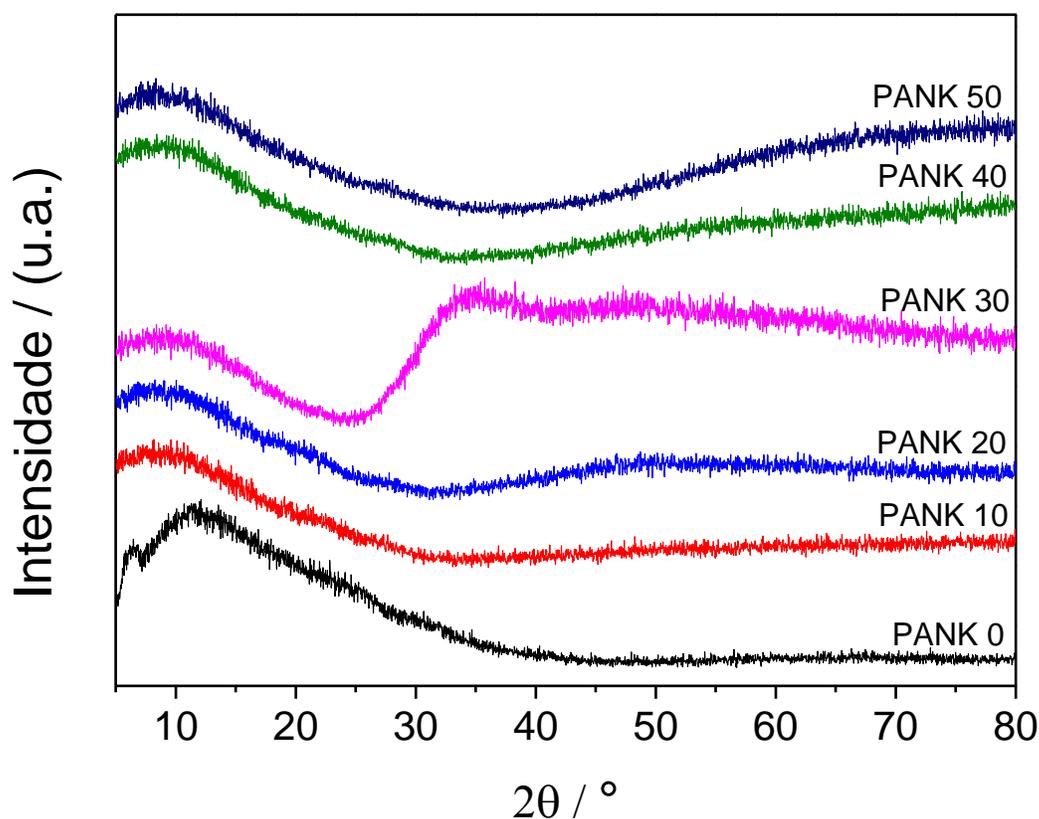
Figura 33 – Espectro Raman das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



6.3. Difractometria de Raios X (DRX)

Como pode ser observado na **Figura 34**, os difratogramas de raios X (DRX) para os vidros PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Yb_2O_3 e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) apresentam um halo associado a um caráter não-cristalino. A ausência de picos nos difratogramas mostra que a inserção do nióbio não favoreceu a cristalização do vidro.

Figure 34 – Difratomogramas de Raios X das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).

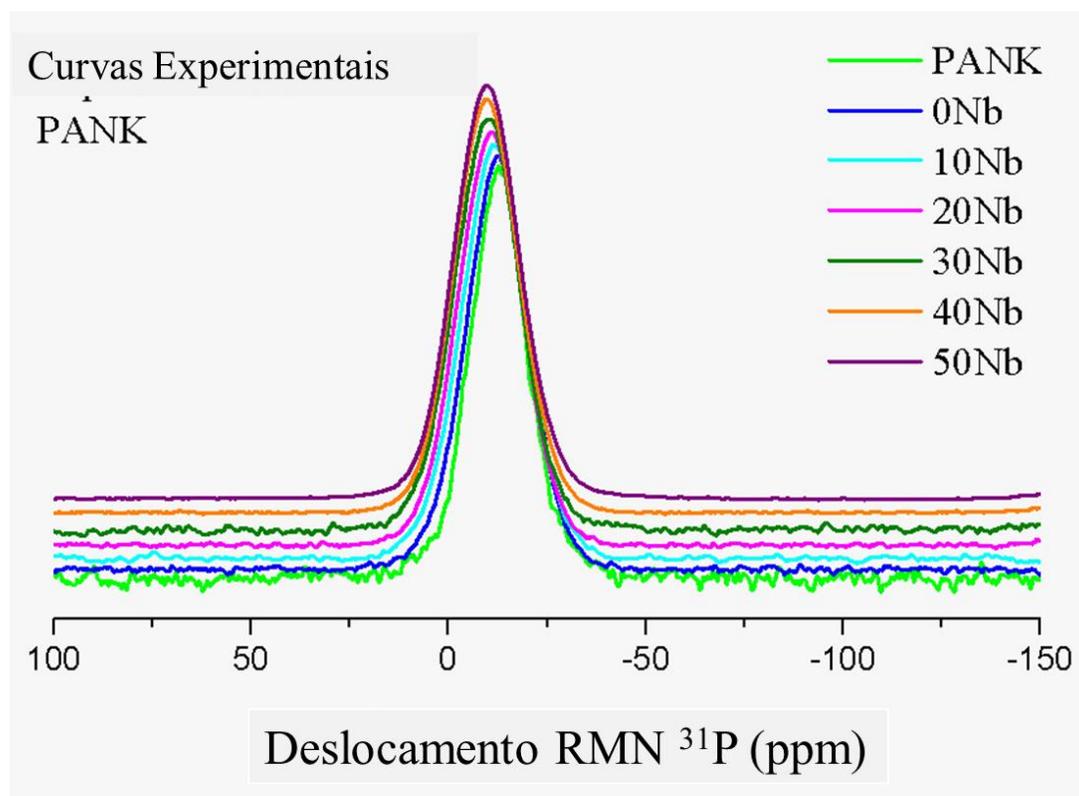


6.4. Estudo RMN do estado sólido

6.4.1. MAS RMN ^{31}P

Os espectros de MAS RMN ^{31}P do estado sólido para as amostras PANK são apresentados na **Figura 35**. Observa-se um deslocamento químico médio gradual em todo o espectro MAS-RMN ^{31}P de -14 ppm, na amostra livre de Nb_2O_5 , para -12 ppm na amostra com o maior conteúdo Nb_2O_5 , refletindo a uma unidade Q^I (pirofosfato) [148]. O desvio químico do ^{31}P ocorre devido a sensibilidade ao grau de coordenação da cadeia fosfato com o oxigênio da cadeia tetraédrica vizinha e também pela interação com as espécies de nióbio, levando assim a uma leve mudança no ambiente químico do fósforo.

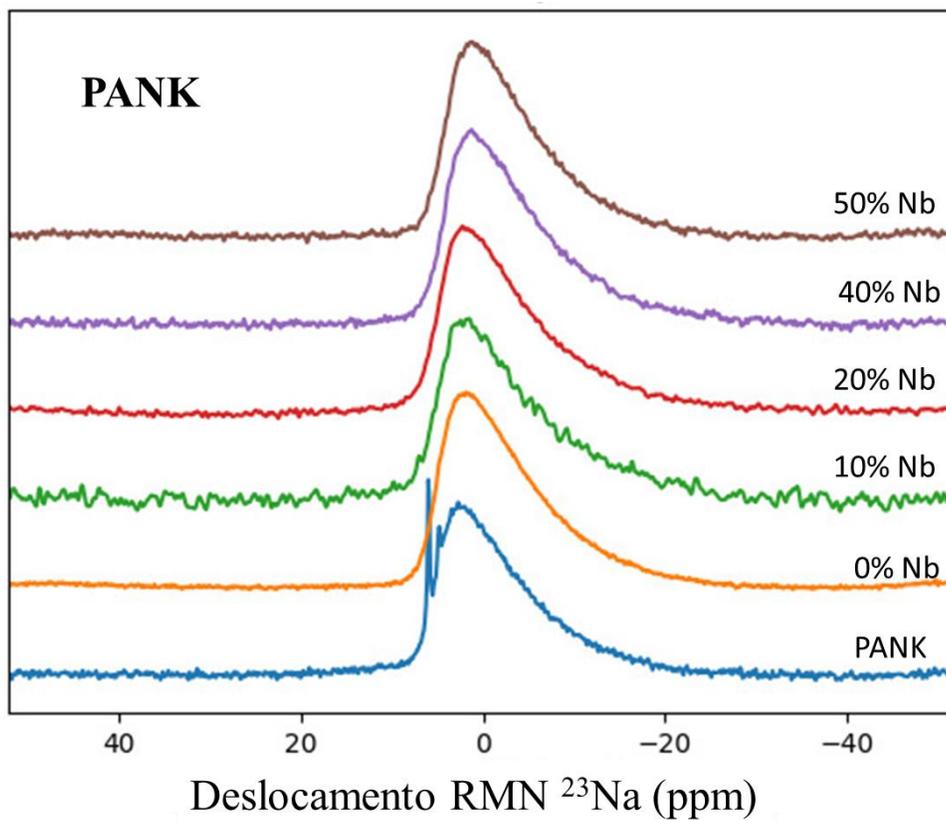
Figure 35 – MAS RMN ^{31}P das amostras PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



6.4.2. MAS RMN ^{23}Na

Os dados de MAN RMN ^{23}Na são apresentados na [Figura 36](#), e apenas um pico largo com deslocamento em -1 ppm é detectado, não produzindo assim uma boa resolução no sentido de identificar múltiplos picos, portanto, não são observados múltiplos sítios de sódio [149,150]. O RMN ^{23}Na de um vidro reflete apenas a média ambiente, que embora muito importante na ciência do vidro, mas não produz a resolução de diferentes ambientes estruturais ou químicos.

Figure 36 – MAS RMN ^{23}Na das amostras PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



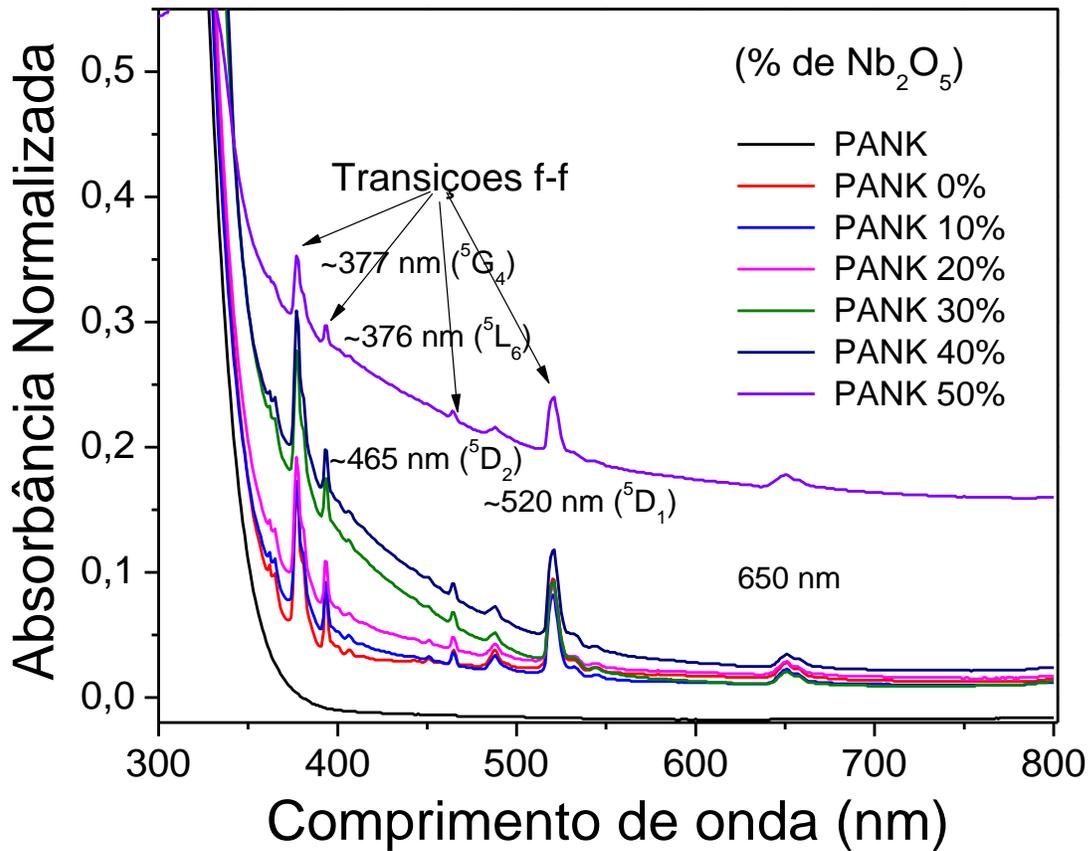
6.5. Espectro de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Observa-se que os materiais PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 na proporção de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa, absorvem energia na região do ultravioleta, em comprimentos de onda abaixo de 350 nm, como visto pela banda de alta intensidade no espectro (Figura 37). Esta se refere às bandas de valência para bandas de condução ($\text{BV} \rightarrow \text{BC}$), que é a absorção de energia características da matriz, os metais presentes na composição do vidro como Al^{3+} , Na^+ e K^+ na forma de óxidos contribuem com a formação desta banda intensa, onde o Al_2O_3 , Na_2O e K_2O possuem bandas de absorção em torno de 275 nm [102], 331 nm [151] e 30,4 nm [152], respectivamente. Como reportado anteriormente a presença desses óxidos no sistema contribuem com a formação do *bandgap* do material de modo geral.

[NO_PRINTED_FORM]A regra de seleção de Laporte define que transição eletrônica ocorre quando há mudança no momento angular orbital do elétron, durante a transição eletrônica. Assim, como mencionado anteriormente, $s \rightarrow p$, $p \rightarrow d$, $p \rightarrow f$ e $d \rightarrow f$ são transições permitidas. As bandas em comprimentos de onda acima de 350 nm, mais finas e de menor intensidade estão relacionadas as transições de íon Eu^{3+} , como as transições em 377 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$), 393,5 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$), 464,8 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$), e 520 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$). Essas transições intraconfiguracionais dos orbitais $4f \rightarrow 4f$ são proibidas por Laporte e permitidas pelas regras de seleção de spin [108], isto é, durante uma transição eletrônica, a multiplicidade de spin não deve ser alterada, ou seja $\Delta S = 0$.

Vale destacar a presença de uma pequeno pico de absorção centrada em 650 nm que pode ser atribuído à presença do íon Er^{3+} referente a transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$.

Figura 37 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).
 [NO_PRINTED_FORM]



Fonte: [7]

Para estimar o *gap* óptico das amostras foi realizado um ajuste de acordo com a equação de Tauc [111] (descrita na seção anterior, [Equação 2](#)).

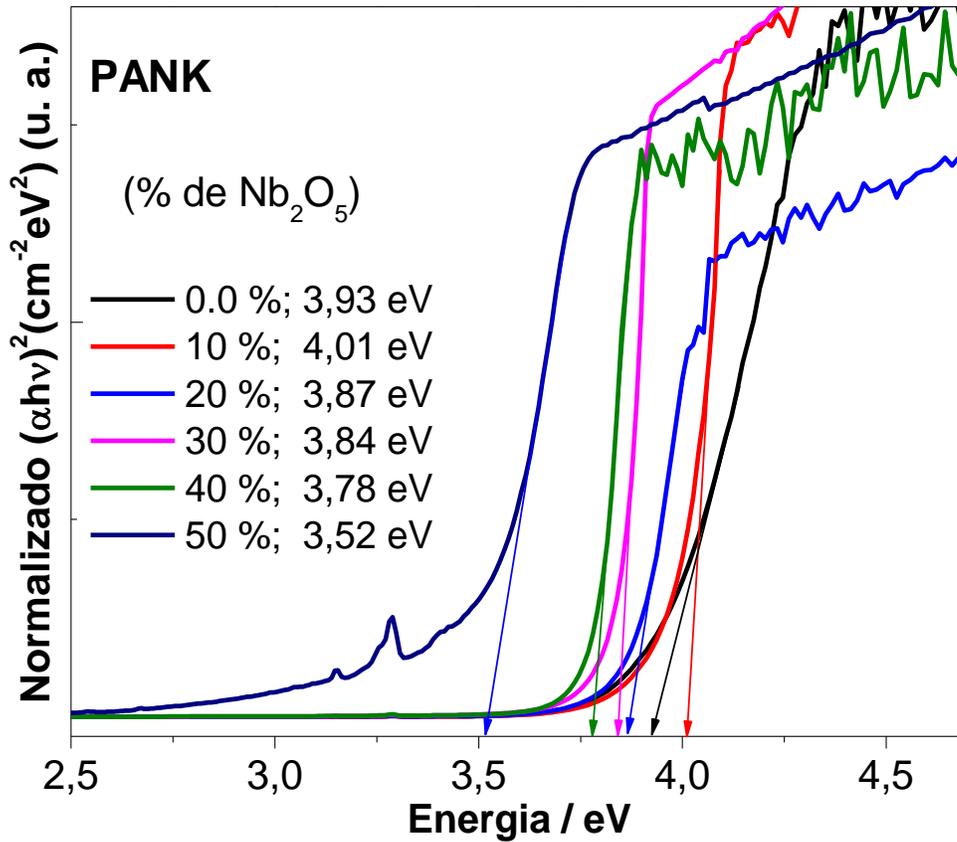
$$(\alpha h\nu)^{1/r} = B (h\nu - E_g)$$

(Equação 2)

Observa-se que a adição de Nb_2O_5 no sistema provoca a redução de energia do *bandgap* (**Figura 38**). Os resultados aqui relatados corroboram com os resultados obtidos por Sene et al., onde o estudo estrutural e óptico de vidros de fosfato de nióbio dopados com TR^{3+} mostrou uma diminuição na energia do *bandgap* em função da concentração de Nb_2O_5 [112]. Já no estudo de Rani et al, [113] a diminuição dos valores de *bandgap* em vidros borato conforme o aumento da concentração de Nb_2O_5 , está associada à formação do oxigênio não-ponte na estrutura. O fato de o nióbio apresentar estado de oxidação igual a +5, pode promover este tipo de defeito e deslocar os valores de *bandgap*, quando adicionado na estrutura dos vidros. Assim, esse mesmo comportamento foi observado neste material.

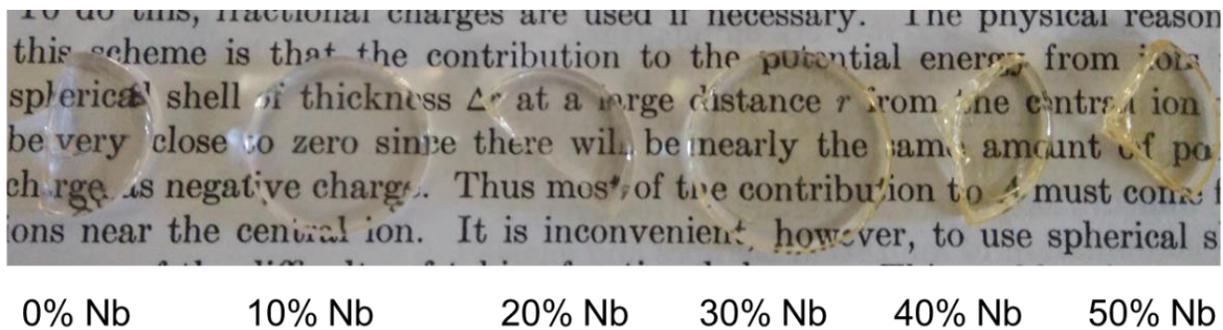
A **Figura 39**, referente as amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa de Nb_2O_5 mostra que é possível observar coloração no vidro com aumento da concentração do Nb_2O_5 . Esse comportamento está relacionado ao aumento da absorvidade molar, que depende da concentração de Nb_2O_5 presente no vidro. A coloração amarelo-clara é vista proporcionalmente com o aumento do nióbio nos vidros, os íons Nb^{5+} atuam como um intermediário ou formadores do sistema levando a uma coloração amarelo [116].

Figura 38 – *Bandgap* das amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



Fonte:[7]

Figura 39 – Transparência em relação a composição do vidro observada a olho nu das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



Fonte: [7]

6.6. Energia de Urbach, *Bandgap* direto e indireto, basicidade óptica e eletronegatividade óptica

Para entender o grau de desorganização no sistema na presença de Nb₂O₅, aplicou-se o cálculo de energia de Urbach, (descrita na seção anterior, [Equação 3](#)) [117].

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{hv - E_g}{E_u}\right)$$

(Equação 3)

Os valores de *bandgap* diretos e indiretos foram calculados novamente usando a teoria de Tauc, para entender melhor a estrutura do vidro e sua contribuição para a luminescência do sistema, a diferença de energia entre eles e a energia de Urbach foram calculados em função da concentração de Nb₂O₅ no vidro PANK. Os resultados estão apresentados na [Tabela 18](#).

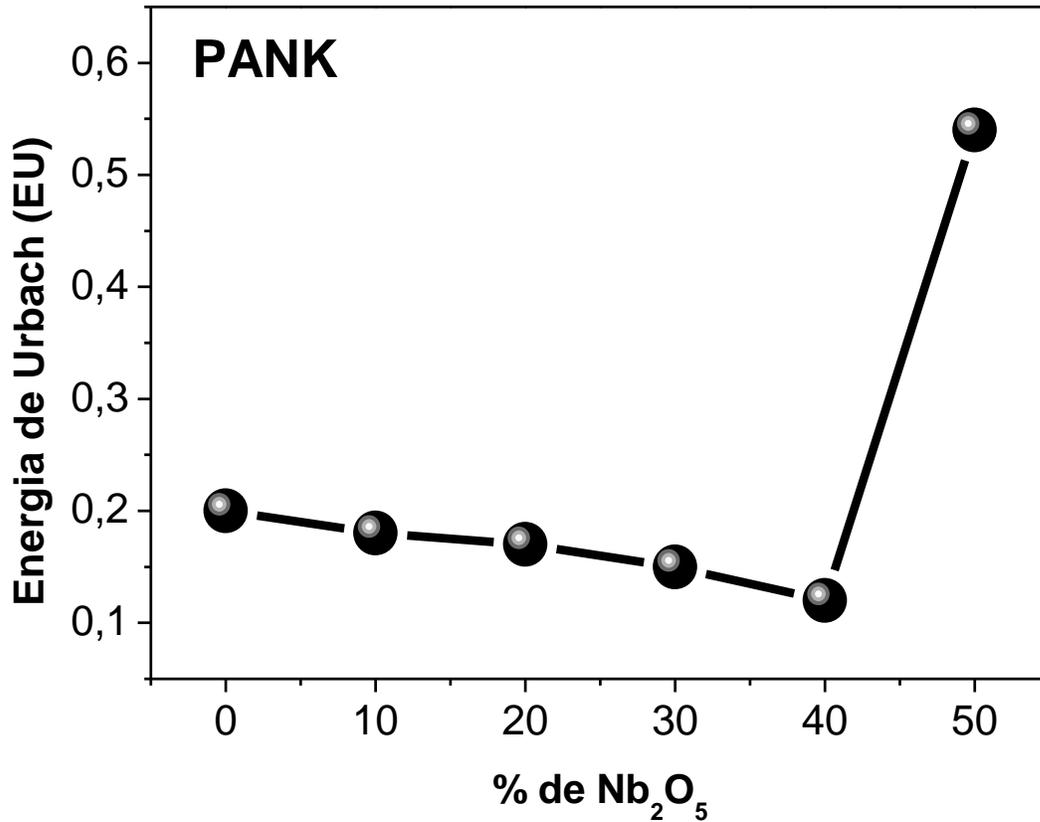
Tabela 18 – Valores de *bandgap* direto e indireto e a diferença entre ambos calculado com base na equação de Tauc, e energia de Urbach calculada com base nos dados experimentais do espectro UV-Vis.

| % Nb ₂ O ₅ | <i>Bandgap</i> Direto (D) eV | <i>Bandgap</i> Indireto (I) eV | Δ (D-I) | UE* |
|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------|------|
| 0 | 3,93 | 3,46 | 0,27 | 0,2 |
| 10 | 4,01 | 3,7 | 0,31 | 0,18 |
| 20 | 3,87 | 3,65 | 0,2 | 0,17 |
| 30 | 3,84 | 3,64 | 0,17 | 0,15 |
| 40 | 3,78 | 3,61 | 0,17 | 0,12 |
| 50 | 3,52 | 3,07 | 0,45 | 0,54 |

* Energia de Urbach.

De acordo com a [Figura 40](#) construída com base nos resultados obtidos da teoria de Urbach para os vidros PANK, observa-se uma leve diminuição nos valores da Energia de Urbach, (0,2 para 0,12 eV), indicando que a presença de Nb₂O₅ causa uma leve organização das estruturas em até 40%, sugerindo que nesta concentração a estrutura do óxido está sendo favorável na análise desta energia. Porém, na quantidade de 50% de Nb₂O₅, há um aumento drástico para 0,54 eV, o que indica que esta proporção de Nb na estrutura pode estar causando a quebra de algumas ligações químicas e formando defeitos estruturais. Este comportamento é sustentado pelos experimentos de Raman e RMN que revela mudanças drásticas para a amostra 50% de Nb₂O₅. Já este perfil de uma diminuição e seguido de aumento da energia Urbach é parecido com os observados no capítulo anterior para os vidros PZABP.

Figura 40 – Energia de Urbach em função da porcentagem de Nb₂O₅ nas amostras de vidro PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, e Nb₂O₅ com 0,0; 10; 20, 30, 40 e 50 (massa%).



Com base nos resultados relatados por Marimuth et al. [122,153,154] e na teoria relatada por Duffy e Ingram [123], a basicidade óptica dos vidros PANK foram calculadas pela **Equação 8**, visando entender o comportamento da ligação na presença de Nb₂O₅.

$$\Lambda_{th} = X_{P2O5} \times \Lambda(P2O5) + X_{Al2O3} \times \Lambda(Al2O3) + X_{Na2O} \times \Lambda(Na2O) + X_{K2O} \times \Lambda(K2O) + X_{Yb2O3} \times \Lambda(Yb2O3) \\ + X_{Eu2O3} \times \Lambda(Eu2O3) + X_{Er2O3} \times \Lambda(Er2O3) + X_{Nb2O5} \times \Lambda(Nb2O5)$$

(Equação 8)

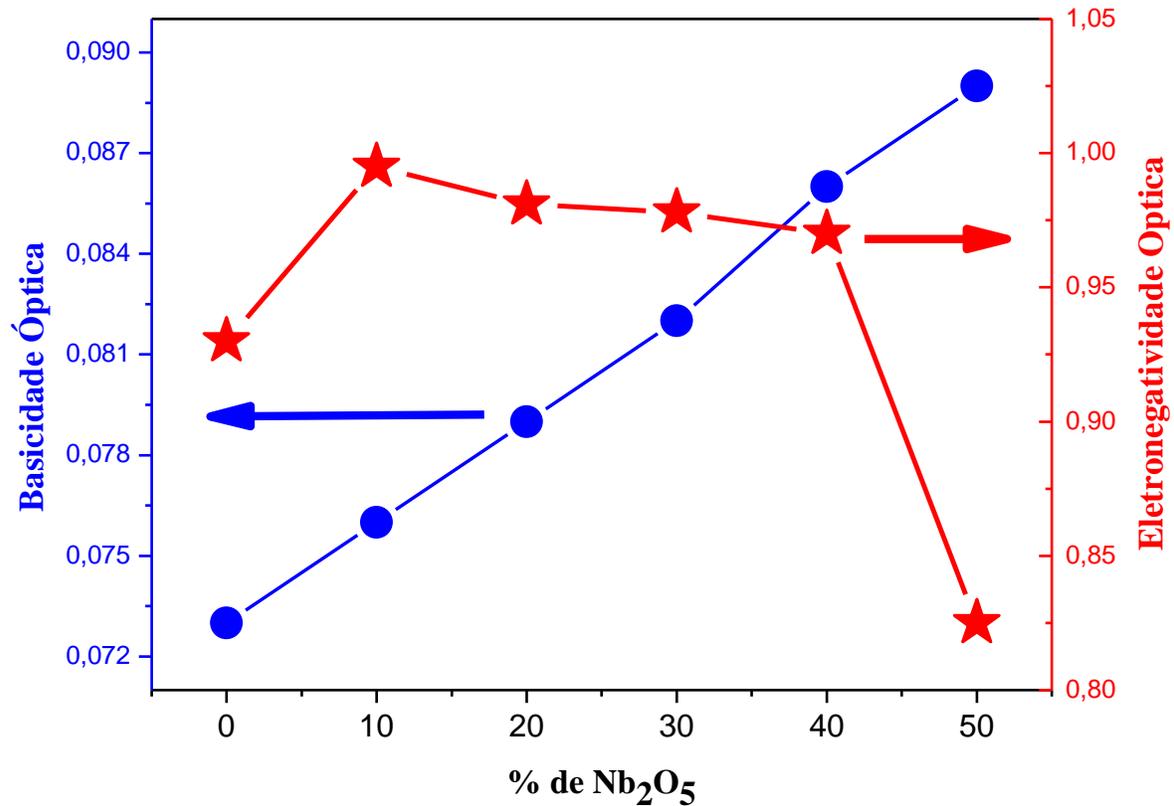
A fração molar dos óxidos na composição do vidro são apresentados na **Tabela 19**, e os valores de basicidade óptica de cada óxido presente na composição do vidro PANK são: $\text{Nb}_2\text{O}_5 = 1,05$, $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,33$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,6$, $\text{Na}_2\text{O} = 1,15$, $\text{K}_2\text{O} = 1,4$, $\text{Yb}_2\text{O}_3 = 0,893$, $\text{Eu}_2\text{O}_3 = 0,976$ e $\text{Er}_2\text{O}_3 = 0,929$ [121,155].

Já a eletronegatividade óptica foi calculada a partir da equação de Duff [126], usando como base os resultados sobre *bandgap* indireto (E_g) discutidos anteriormente e empregando a relação empírica $0,2688 \times E_g$ (**Tabela 19**). Os resultados obtidos sobre basicidade óptica e eletronegatividade óptica são apresentados na **Figura 41**.

Tabela 20 – Basicidade óptica (Δg) e eletronegatividade óptica (χ_{opt}) dos vidros PANK utilizando a fração molar de cada óxido na composição do vidro em função da concentração de Nb_2O_5 .

| Basicidade Óptica (Δg) | χ_{opt} Eletronegatividade Óptica | Fração molar dos óxidos na composição do vidro | | | | |
|-------------------------------------|---|--|------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| | | Nb_2O_5 | P_2O_5 | Al_2O_3 | Na_2O | K_2O |
| 0,073 | 0,930 | 0 | 0,0400 | 0,0200 | 0,0350 | 0,0500 |
| 0,076 | 0,995 | 0,1 | 0,0360 | 0,0180 | 0,0315 | 0,0450 |
| 0,079 | 0,981 | 0,2 | 0,0320 | 0,0160 | 0,0280 | 0,0400 |
| 0,082 | 0,978 | 0,3 | 0,0280 | 0,0140 | 0,0245 | 0,0350 |
| 0,086 | 0,970 | 0,4 | 0,0240 | 0,0120 | 0,0210 | 0,0300 |
| 0,089 | 0,825 | 0,5 | 0,0200 | 0,0100 | 0,0175 | 0,0250 |

Figura 41 – Basicidade óptica e eletronegatividade óptica em função da porcentagem de Nb₂O₅ nas amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



* O símbolo círculo representa basicidade óptica e estrela eletronegatividade óptica.

Como é possível observar na **Figura 41**, os valores de basicidade óptica aumentam em função da concentração de Nb₂O₅. De acordo com Mariyappan et al., [153] em vidro de fluoroborato de sódio e bismuto a basicidade óptica aumenta em função da concentração de Dy₂O₃, indicando o aumento do poder de doação de elétrons do oxigênio no vidro devido ao acréscimo da carga negativa no átomo de oxigênio. Com base neste relato, sugerimos que o mesmo comportamento está ocorrendo na composição do vidro deste trabalho, em que a presença de Nb⁵⁺ provoca distorção da nuvem eletrônica do oxigênio.

A eletronegatividade óptica cresce e se mantém relativamente estável para as amostras PANK até 40% de Nb₂O₅ e diminui consideravelmente para a amostra com 50% de Nb₂O₅. O maior valor da eletronegatividade óptica indica o caráter iônico da ligação, mostrando o efeito do Nb₂O₅ na composição.

6.7. Acoplamento por Prisma

Com base na técnica de acoplamento de prisma, os índices de refração das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e Nb_2O_5 nas proporções de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa, foram obtidos em 532,8; 632,8 e 1538 nm para os modos TE e TM, estando os valores apresentados na **Tabela 20**. Durante as medições a temperatura foi mantida constante em 25 °C. Como é possível observar o índice de refração do vidro aumenta de 1,5 para 1,6 em função da concentração de Nb_2O_5 , resultado este que corrobora com o observado na literatura onde íons como Ti^{4+} , Nb^{5+} e W^{6+} influenciam positivamente no aumento do índice de refração [63,112,156]. Este comportamento ocorre uma vez que a densidade eletrônica do Nb^{5+} é maior do que a dos demais cátions formadores da rede em função do aumento da concentração do Nb_2O_5 no sistema. A diferença de TE-TM é extremamente baixo ($\pm 0,0003$ em média), mostrando que a birrefringência dos vidros é desprezível.

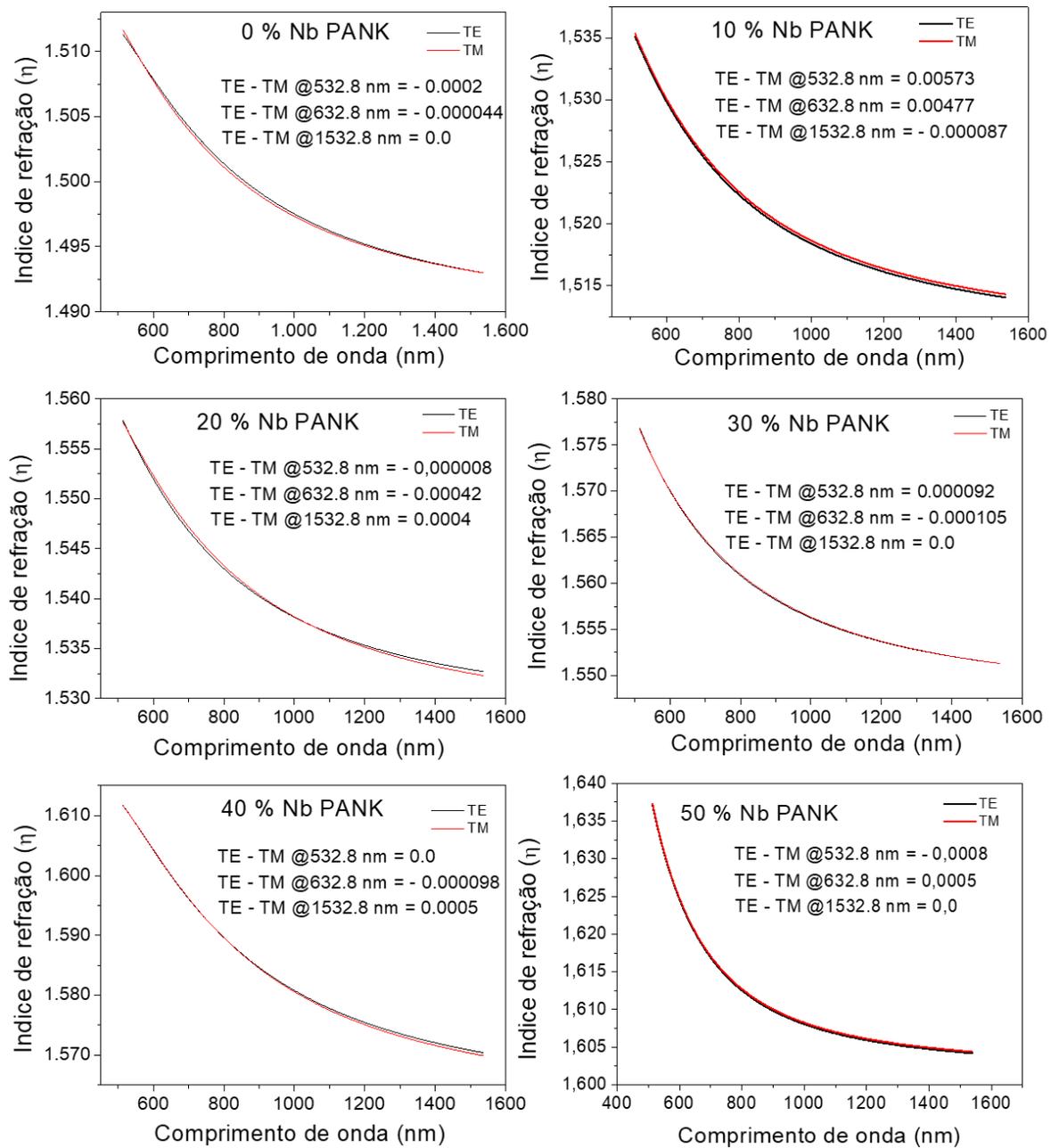
Em estudo realizado por Ramponi et al, [58] o índice de refração do sistema fosfato, formado por $61\text{P}_2\text{O}_5$, $12,5\text{Al}_2\text{O}_3$, $19\text{Na}_2\text{O}$, 4BaO , $3,5(\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Er}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ foi medido em diferentes comprimentos de onda, variando de 532 a 1534 nm e boa precisão (quatro dígitos decimais). Os índices de refração foram de 1,5415 a 532 nm; 1,5369 a 633 nm; 1,5318 a 855 nm; 1,5303 a 956 nm; 1,5288 a 1064 nm; 1,5257 a 1311 nm; e 1,5235 a 1534 nm. Assim, as densidades dos outros íons metálicos presentes na estrutura do vidro, é de se esperar o aumento. Destaca-se que os valores seguem um padrão semelhante ao nosso estudo ao se avaliar apenas uma amostra, com valores em torno de 1,5 e com diminuição deste em comprimentos de onda no infravermelho.

A **Figura 42** apresenta as curvas de dispersão das amostras PANK, construídas a partir dos valores obtidos da **Tabela 20**. mostrando a variação dos índices de refração em função do comprimento de onda.

Tabela 21 – Índice de refração do vidro PANK em função da concentração de Nb₂O₅ em 532,8; 632,8 e 1538 nm para os modos TE e TM.

| % de Nb ₂ O ₅ | Índice de Refração | | | | | |
|-------------------------------------|--------------------|--------|----------|--------|---------|--------|
| | 532,8 nm | | 632,8 nm | | 1538 nm | |
| | TE | TM | TE | TM | TE | TM |
| 0 | 1,5106 | 1,5108 | 1,5066 | 1,5064 | 1,4830 | 1,4940 |
| 10 | 1,5341 | 1,5341 | 1,5285 | 1,5283 | 1,5143 | 1,5144 |
| 20 | 1,5565 | 1,5565 | 1,5501 | 1,5505 | 1,5327 | 1,5323 |
| 30 | 1,5752 | 1,5751 | 1,5680 | 1,5684 | 1,5513 | 1,5513 |
| 40 | 1,6102 | 1,6102 | 1,6014 | 1,6015 | 1,5704 | 1,5699 |
| 50 | 1,6331 | 1,6339 | 1,6222 | 1,6217 | 1,6044 | 1,6044 |

Figura 42 – Curvas índice de refração das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).

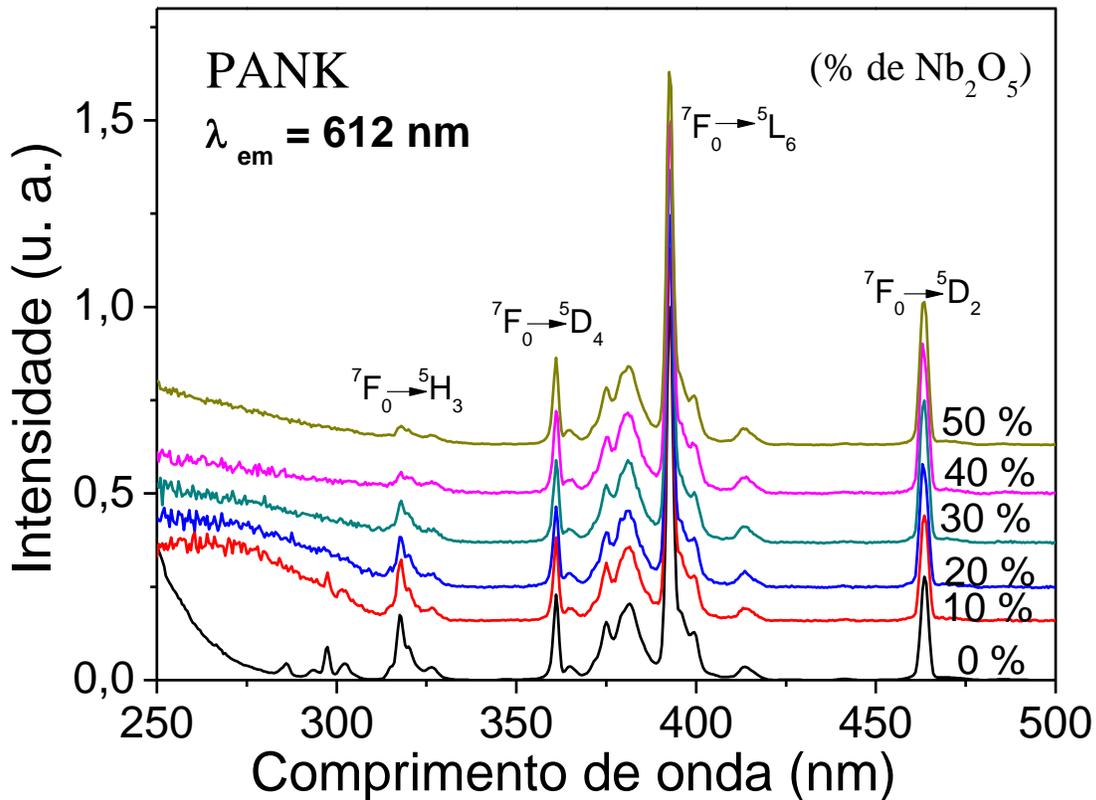


6.8. PROPRIEDADES LUMINESCENTES

6.8.1. Espectros de Excitação

Os espectros de excitação do material PANK foram monitorados na faixa espectral de 250 a 500 nm, à temperatura ambiente, monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} com $\lambda_{\text{emiss}} = 612$ nm (**Figura 43**). Os espectros de excitação dos materiais apresentaram bandas intensas e finas atribuídas às transições intraconfiguracionais 4f–4f do íon Eu^{3+} confirmando a presença desse íon nas amostras, mesmo com o aumento das concentrações de Nb_2O_5 . As bandas são geradas a partir do nível de energia 7F_0 para os níveis excitados (em nm): 5H_3 (317 nm), 5D_4 (362 nm), 5L_7 (379 nm), 5L_6 (392 nm), 5D_3 (406 nm) e 5D_2 (463 nm). Como pode ser visto, a transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (~392,5 nm) apresenta a maior intensidade entre as demais transições intraconfiguracionais. A transição $^7F_0 \rightarrow ^5H_3$ em 317 nm diminui sua intensidade conforme o aumento da concentração do Nb_2O_5 . Essa diminuição pode estar relacionada ao fato do subnível 5H_3 ser mais externo (mais energético) e interagir mais fortemente com o nióbio, sendo afetados pelas vibrações de rede (fônons de rede), resultando na supressão das bandas de excitação, ou então devido a diminuição nos valores do *bandgap* do sistema em função da quantidade de Nb_2O_5 .

Figura 43 – Espectros de excitação das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%), com λ_{emiss} : 612 nm, à temperatura ambiente.

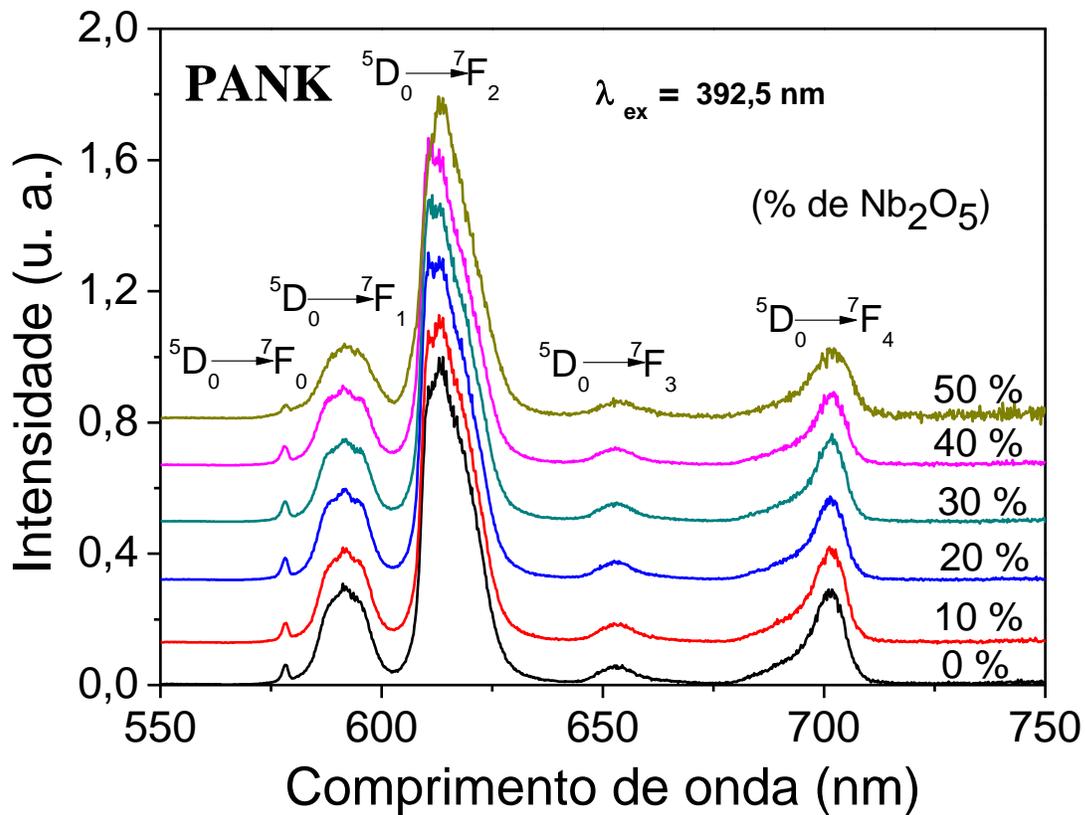


Fonte: [7]

6.8.2. Espectros de Emissão

Os espectros de emissão dos materiais PANK foram registrados na faixa de 550-750 nm, sob excitação na banda estreita do Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) em 392,5 nm (**Figura 44**). Nos espectros são observadas bandas alargadas atribuídas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde J : 0-4), dominadas pela transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 613 nm [157,158]. As bandas em 578 a 591, de 613 a 654 e em 702 nm, estão associadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, respectivamente [14,158].

Figura 44 – Espectros de emissão das amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação no íon Eu^{3+} (392,5 nm).



Fonte: [7]

Íons Eu^{3+} são considerados sondas estruturais, uma vez que a banda de transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (permitida por dipolo magnético) e a banda de transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (permitida por dipolo elétrico) hipersensível a mudanças estruturais nas vizinhas do íon, podem ser utilizadas aplicando a relação ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para estimar a simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} . Nesse sentido, quanto maior o valor da relação entre as áreas da banda, menor o grau de simetria da região do íon Eu^{3+} .

Assim, a razão das áreas das bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ revela um decréscimo de 1,07 para 0,95, com o aumento da concentração de Nb_2O_5 na matriz vítrea. Os resultados para esta relação são apresentados na **Tabela 21**. Este comportamento indica que o aumento da concentração de Nb_2O_5 leva Eu^{3+} a ambientes com maior simetria na matriz hospedeira, diminuindo a probabilidade da

transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Maior valor de razão ($R > 1$) indica baixa simetria, enquanto menor valor de razão ($0 < R < 1$) representa maior simetria em torno do íon Eu^{3+} dopante [159]. Portanto, a alta concentração de Nb_2O_5 (50% em massa) poderia levar o íon Eu^{3+} aos sítios de maior simetria. O fato de possivelmente estar ocorrendo a formação de oxigênio não-ponte pode contribuir para o aumento de mecanismos não radiativos e conseqüentemente redução dos processos de luminescência. Entretanto, de modo geral, a razão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ não alterou significativamente com a adição de Nb_2O_5 na matriz fosfato. Como reportado anteriormente para os vidros PZABP, pode-se considerar que o mesmo efeito pode estar acontecendo, onde o aumento da quantidade de Nb^{5+} promove uma maior interação com oxigênio terminais, promovendo uma maior interação e conseqüentemente levando a formação de ambientes com maiores simetrias.

Além das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ quando presente, essa transição indica a ocupação do íon Eu^{3+} em sítios de simetria sem centro de inversão (não centrossimétricos) [132].

Tabela 22 – Valores de relação entre ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das bandas de Eu^{3+} nas amostras de vidro PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente e Nb_2O_5 com 0,0; 10; 20, 30, 40 e 50 (massa%) com base nos espectros de emissão obtidos.

| % massa de Nb_2O_5 | Razão: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ |
|----------------------|--|
| 0 | 1,07 |
| 10 | 1,04 |
| 20 | 0,98 |
| 30 | 0,96 |
| 40 | 0,95 |
| 50 | 0,95 |

6.8.3. Tempo de Vida

Os valores de tempo de vida do Eu^{3+} foram registrados monitorando a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (612 nm) sob excitação em 392,5 nm, referente à transição ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (Figura 45). A curva foi ajustada de acordo com o decaimento do comportamento biexponencial, indicando que os íons Eu^{3+} estão inseridos em pelo menos dois sítios simétricos na estrutura vítrea. Os valores do tempo de vida (τ_1 e τ_2) não variaram linearmente, mas nota-se a tendência à diminuição com o acréscimo de Nb_2O_5 .

O cálculo $1/e$ foi realizado para obter uma média dos valores de tempo de vida de cada amostra e mostram que o aumento da concentração de Nb_2O_5 leva a uma supressão do tempo de vida de 2,211 para 0,907 ms, como pode ser visto na **Tabela 22**. Este comportamento é um indicativo de que os íons Eu^{3+} podem estar localizados em ambientes ricos em Nb_2O_5 , à presença de defeitos que promovem a supressão da luminescência [132,133,160,161].

Figura 45 – Decaimento de fluorescência da emissão de Eu^{3+} em 612 nm das amostras de vidro de PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) de vidros após excitação pulsada a 392,5 respectivamente, em função do teor de Nb_2O_5 .

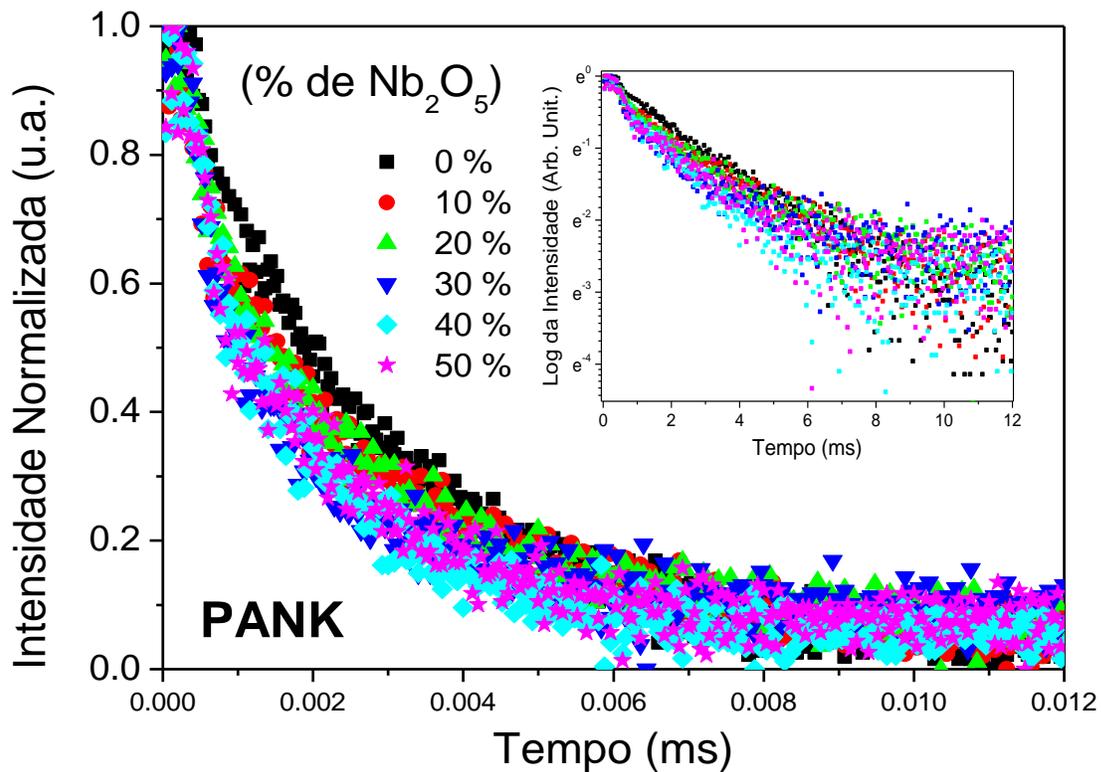
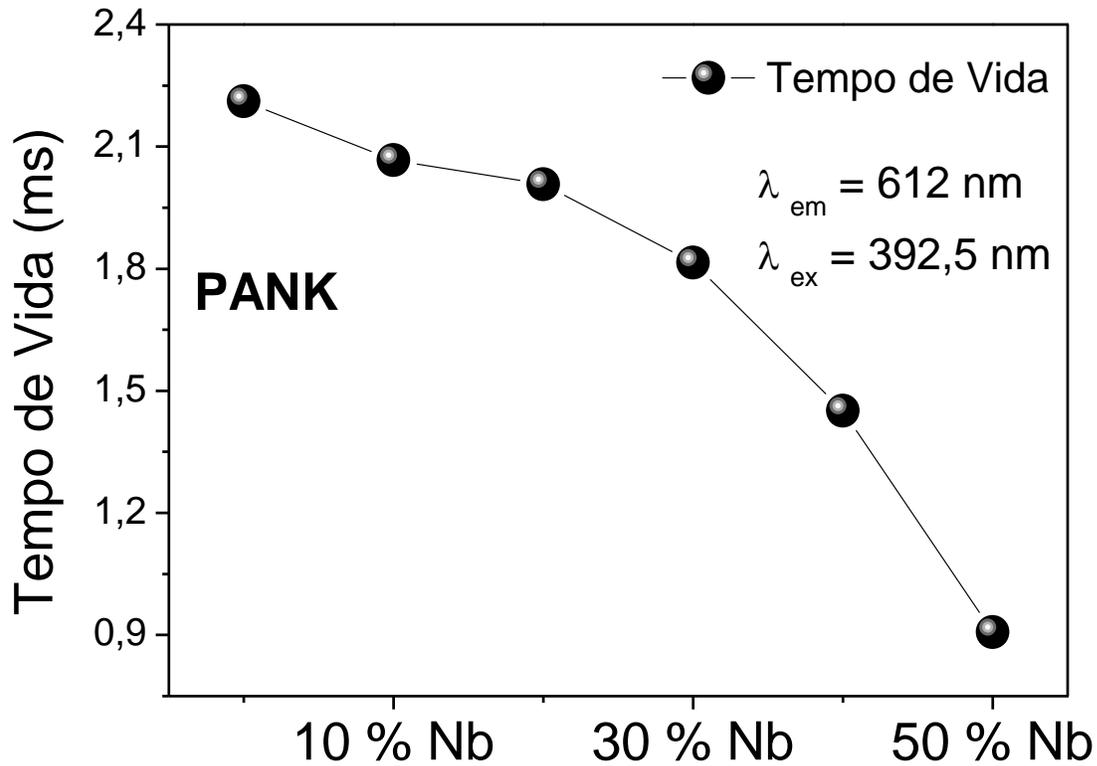


Tabela 23 – Valores de tempo de vida deduzidos da análise de decaimento biexponencial e do momento em que a intensidade de emissão atingiu a fração 1/e do valor de intensidade inicial após excitação pulsada, obtidos nos vidros em estudo.

| % massa de Nb ₂ O ₅ | τ_1 ($\pm 0,1$ ms) | τ_2 ($\pm 0,1$ ms) | valores 1/e ($\pm 0,1$ ms) |
|---|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 0 | 2,504 | 0,546 | 2,211 |
| 10 | 2,455 | 0,901 | 2,067 |
| 20 | 0,509 | 2,260 | 2,007 |
| 30 | 0,665 | 2,260 | 1,814 |
| 40 | 1,85 | 0,748 | 1,451 |
| 50 | 0,365 | 1,762 | 0,907 |

Assim, em concentrações mais baixas de Nb₂O₅, tempos de vida mais longos estão associados ao íon Eu³⁺ nos sítios, o que aumenta a probabilidade de transição dipolo. A redução nos valores de tempo de vida, com base no cálculo 1/e, em relação ao aumento de Nb₂O₅, é apresentada na **Figura 46**. Pode-se destacar que a microestrutura do sistema pode ser ajustada por condições externas, como campo elétrico, temperatura de preparação do material e pressão [162]. A quantidade de Nb₂O₅ na composição pode contribuir para o aumento de defeitos, que podem contribuir para o aumento de processos não radiativos, suprimir a luminescência e alterar os valores de vida útil. Outro ponto que deve ser destacado é que o aumento da quantidade de Nb₂O₅ (índice de refração do Nb₂O₅ = 2,35 a 632,8 nm) altera os valores do índice de refração do meio. Nesse sentido, o aumento do índice de refração leva a uma redução nos valores de tempo de vida do estado excitado [163]. Aquino et al. relataram em seus trabalhos sobre os guias de onda planares à base de SiO₂-Nb₂O₅ dopados com Er³⁺ preparados por um processo sol-gel, que os índices de refração desses guias de onda aumenta em função da adição de Nb₂O₅ e o tempo de vida dos valores da emissão NIR em torno de 1532 nm diminuem com o aumento da concentração de Nb₂O₅ [164]. É possível, portanto, observar que os materiais sintetizados seguem basicamente o mesmo comportamento. Outro ponto que deve ser considerado é a formação de oxigênio não em ponte (ortofosfato) na estrutura devido à presença de Nb⁵⁺, que afeta o deslocamento dos valores de *bandgap*, além de também afetar a relação de ⁵D₀ → ⁷F₂ / ⁵D₀ → ⁷F₁ bandas de emissão e, conseqüentemente, os valores de tempo de vida do estado excitado.

Figura 46 – Valores de vida útil obtidos pelo cálculo 1/e das amostras de vidro PANK contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) respectivamente.



6.8.4. Parâmetros de Judd-Ofelt

Com base nos espectros de excitação e emissão do vidro, especificamente para o íon Eu³⁺, foram calculados os parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt* [135] empregando o programa Mathcad 14.0 [137]. Os cálculos dos parâmetros de intensidade referente ao estudo são descritos em detalhes na seção anterior (**Equação 5, 6 e 7**).

A **Tabela 23** apresenta os parâmetros de intensidade experimentais (Ω_λ), eficiência quântica de emissão (η), tempo de vida (τ), taxas não radiativas (A_{nrad}), radiativas (A_{rad}) determinados para os vidros PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente e Nb₂O₅: 0, 10,

20, 30, 40 e 50 (massa%). É observada uma ligeira mudança nos valores dos parâmetros de intensidade, sugerindo pequenas diferenças estruturais ao redor dos íons devido à adição de Nb₂O₅ na matriz.

Os valores dos parâmetros de intensidade $\Omega_2 > \Omega_4$, indicam um comportamento hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu³⁺ [165,166], bem como a assimetria em torno do íon no vidro PANK. O aumento dos valores de Ω_2 sugere pequenas mudanças angulares na geometria de coordenação do íon Eu³⁺ [167] em função da concentração de Nb₂O₅ e indica que existe aumento da assimetria do sistema, observado pelas alterações na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ **Figura 47**. Esta tendência de variação no valor de Ω_2 com a adição de Nb₂O₅ pode estar relacionada à maior polarização do ligante na ligação Nb-O em relação à ligação P-O.

O parâmetro Ω_4 (correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) é praticamente constante, uma vez que a concentração de íons Eu³⁺ é fixado em 1 (% em peso) para todos os vidros estudados. Assim, observasse pouca alteração na distância entre o íon Eu³⁺ e os ligantes do sistema, mesmo com aumento considerável da concentração do Nb₂O₅.

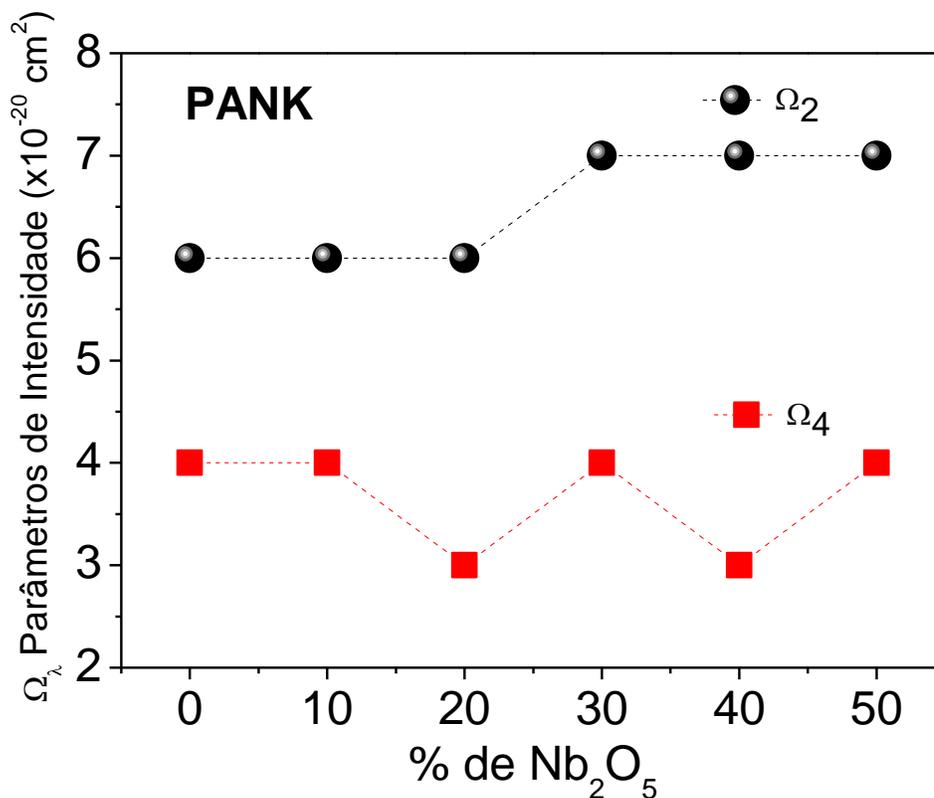
Os rendimentos quânticos intrínsecos (η) de emissão dos vidros PANK, apresentaram valores em média de 65 % para as amostras Nb₂O₅: 0, 10, 20, 40 e 50 (massa%) com dopagem de 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente. Estes resultados indicam que o aumento da concentração do Nb₂O₅ não provoca uma supressão de luminescência do material de forma linear. É possível sugerir que parte da energia do íon ativador é transferida para o íon vizinho (terra rara) pelo mecanismo de relaxação cruzada nos sistemas de nióbio.

Tabela 24 – Parâmetros ópticos calculados pela teoria de *Judd-Ofelt* obtidos para o vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).

| % Nb_2O_5 | Ω_2 (10^{-20} cm^2) | Ω_4 (10^{-20} cm^2) | A_{rad} (s^{-1}) | A_{nrad} (s^{-1}) | A_{total} (s^{-1}) | Índice Refração (TE) 632,8 nm | τ (ms) | η (%) |
|---------------------------|---|---|---|--|---|----------------------------------|----------------|---------------|
| 0 | 6 | 4 | 293 | 159 | 452 | 1,5066 | 2,211 | 65 |
| 10 | 6 | 4 | 319 | 164 | 484 | 1,5285 | 2,067 | 66 |
| 20 | 6 | 3 | 325 | 175 | 500 | 1,5501 | 2,007 | 65 |
| 30 | 6 | 4 | 350 | 165 | 515 | 1,5680 | 1,814 | 64 |
| 40 | 7 | 3 | 380 | 173 | 552 | 1,6014 | 1,451 | 69 |
| 50 | 7 | 4 | 410 | 279 | 689 | 1,6222 | 0,907 | 59 |

* Parâmetros de intensidade experimental (Ω_λ), taxas radiativas (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e total (A_{total}), tempo de vida (τ) e rendimento quântico intrínseco (η).

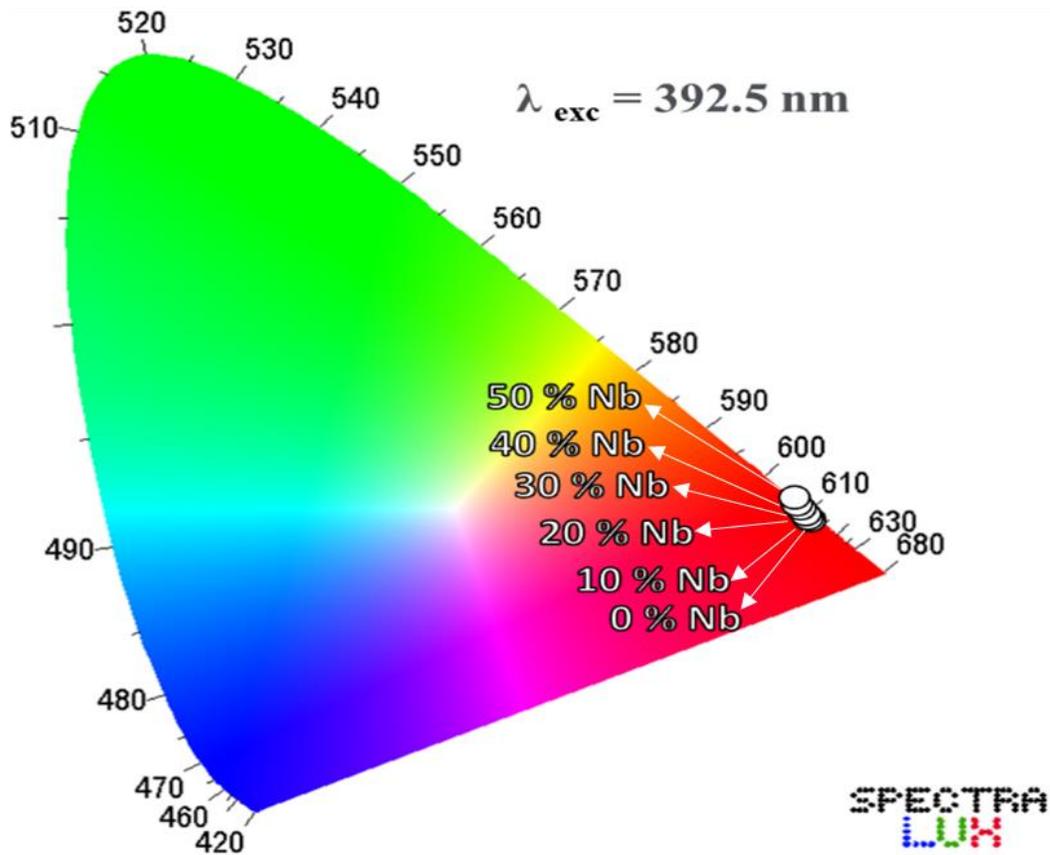
Figura 47 – Comportamento dos parâmetros de intensidade de *Judd-Ofelt* $\Omega_{2,4}$ das matrizes PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%).



6.8.5. Coordenadas de cromaticidade CIE

O CIE obtidas pelo programa SpectraChroma 1.0.1 [82], mostra as coordenadas de cromaticidade das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e Nb_2O_5 nas proporções de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa. Todas as amostras exibiram emissão monocromática vermelha sob excitação em 392,5 nm (Figura 48). Nota-se que as amostras foram levemente influenciadas pela variação na quantidade de Nb_2O_5 , com todas as emitindo na cor vermelha, devido à influência das bandas de emissão de íons Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). É importante destacar que atualmente o desenvolvimento de marcadores com luminescência persistente no vermelho é um dos grandes desafios na área de dispositivos fotônicos [168].

Figura 48 – Diagrama CIE baseado na emissão dos espectros de emissão de amostras de vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e Nb_2O_5 nas concentrações de 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa sob excitação UV a 392,5 nm.



Fonte: [7]

6.9. Upconversion

6.9.1. Espectros de emissão

A **Figura 49** mostra os espectros de emissões 3D dos materiais PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % de Nb_2O_5 , referente as transições intraconfiguracionais f-f na região entre 500 e 700 nm sob excitação em 980 nm.

Os espectros de emissão localizadas entre 460 e 565 nm, 575 e 625 nm e entre 630 e 700 nm são atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (Eu^{3+}) e $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^5\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}). Essas transições podem aparecer por diferentes mecanismos. Sendo a emissão na região verde ser a excitação de elétrons do estado $^4\text{I}_{15/2}$ de Er^{3+} para o estado $^4\text{I}_{11/2}$ e posteriormente para o estado $^4\text{F}_{7/2}$ do mesmo íon por um segundo fóton. Em seguida, mecanismos de decaimento não radiativo para os níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$, promovendo o decaimento radiativo para o estado fundamental $^4\text{I}_{15/2}$, levando a emissão verde, mecanismo conhecido como absorção de estado excitado (ESA, *excited-state absorption*). Um mecanismo alternativo pode envolver o íon Yb^{3+} como sensibilizador que é conhecido como conversão ascendente por transferência de energia (ETU, *energy transfer upconversion*). Primeiramente ocorre a excitação simultânea de Er^{3+} e Yb^{3+} entre os níveis $^4\text{I}_{15/2}$ a $^4\text{I}_{11/2}$ e de $^2\text{F}_{7/2}$ a $^2\text{F}_{5/2}$, respectivamente. Então o Yb^{3+} transfere energia para o Er^{3+} promovendo o elétron do nível $^4\text{I}_{11/2}$ para o nível $^4\text{F}_{7/2}$. Após o decaimento não radiativo, ocorre a emissão verde dos níveis $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. Emissões na faixa entre 630 e 700 nm são atribuídas aos íons Er^{3+} , ocorrendo a partir dos níveis de energia $^4\text{F}_{9/2}$, que podem ser preenchidos via transferência de energia do íon Yb^{3+} ou decaimentos não radiativos do $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$ e $^4\text{S}_{3/2}$. As bandas de emissão posicionadas entre 575 e 625 nm são atribuídas à emissão hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ de Eu^{3+} , que é potencializada pela transferência de energia dos íons Er^{3+} e/ou Yb^{3+} . O mecanismo proposto para este sistema foi postulado por Buarque et al., [15,129] e estão apresentados no diagrama parcial de níveis de energia da **Figura 29**, descrita em detalhes na seção anterior.

Foi realizado o cálculo da razão da emissão do vermelho em relação ao verde **Tabela 25**, dos materiais PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa de Nb_2O_5 , quando submetido à excitação em 980 nm. É possível observar que a emissão no vermelho em 630 a 700 nm atribuídas às transições $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^5\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}) possui maior área em relação a emissão no verde em 500 e 550 nm atribuídas às transições $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (Er^{3+}). Não

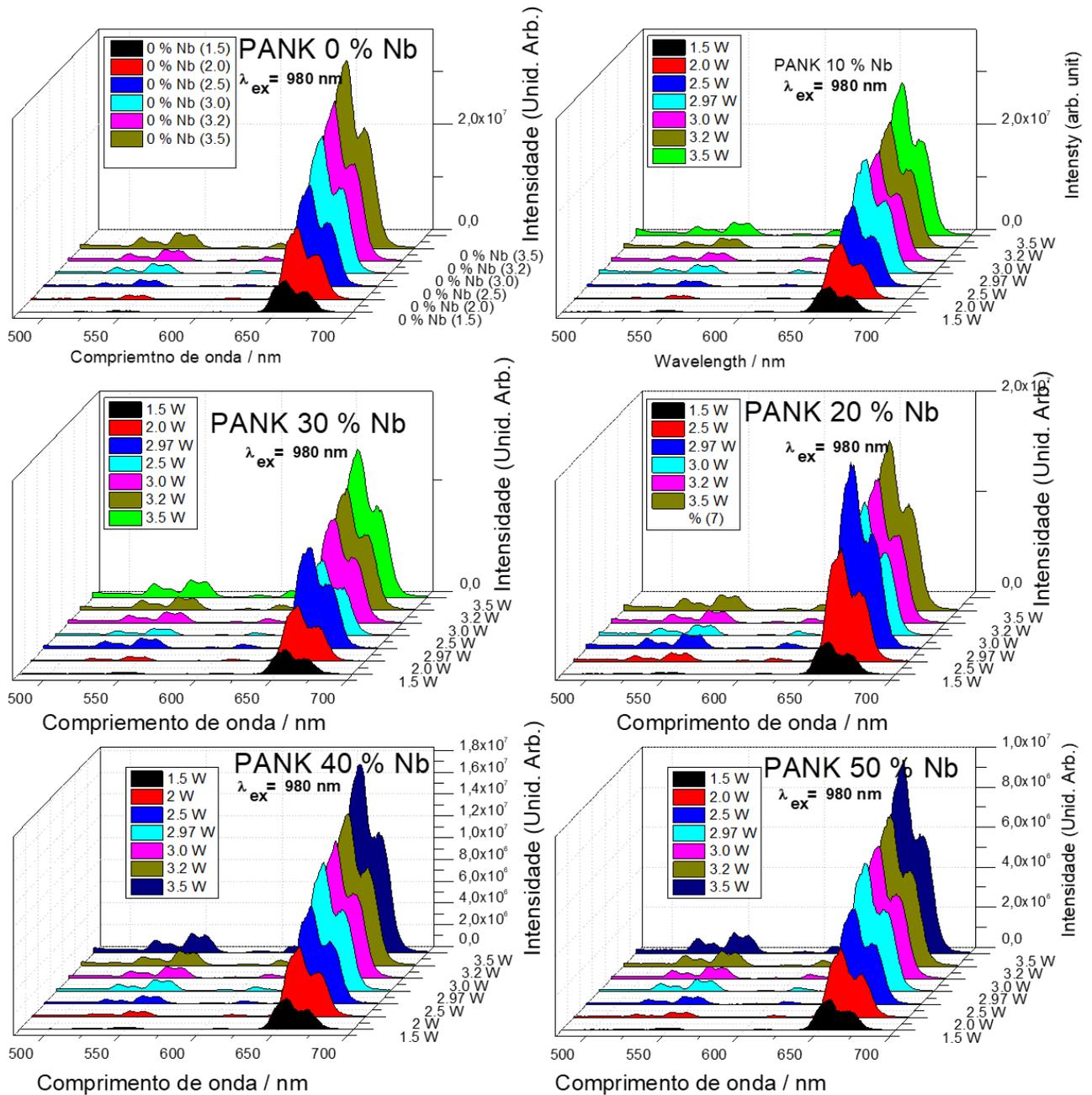
é observado uma linearidade na razão avaliada e a potência de excitação. Confirma-se que as emissões a partir dos níveis de energia $^4F_{9/2}$ são predominantes no sistema.

Assim, os vidros fosfatos com nióbio tridopados e utilizando íons Er^{3+}/Yb^{3+} são matrizes promissoras para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, como laser na região do visível e infravermelho, além de amplificadores ópticos na região de 1550 nm.

Tabela 25 – Valores da razão da emissão no vermelho/verde dos vidros PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm.

| % massa de Nb_2O_5 | 1,5 W | 2,0 W | 2,5 W | 2,97 W | 3,0 W | 3,2 W | 3,5 W |
|----------------------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| 0 | 1,307 | 2,386 | 2,723 | - | 3,032 | 3,447 | 4,759 |
| 10 | 3,260 | 4,431 | 2,498 | 3,060 | 2,721 | 3,980 | 6,023 |
| 20 | 1,562 | 4,233 | 5,042 | 2,381 | 1,796 | 2,270 | 3,051 |
| 30 | 1,218 | 4,423 | 2,112 | 4,120 | 4,699 | 6,220 | 2,283 |
| 40 | 4,518 | 1,699 | 3,251 | 5,694 | 1,664 | 1,799 | 3,679 |
| 50 | 2,247 | 1,820 | 4,018 | 1,800 | 2,086 | 2,842 | 4,763 |

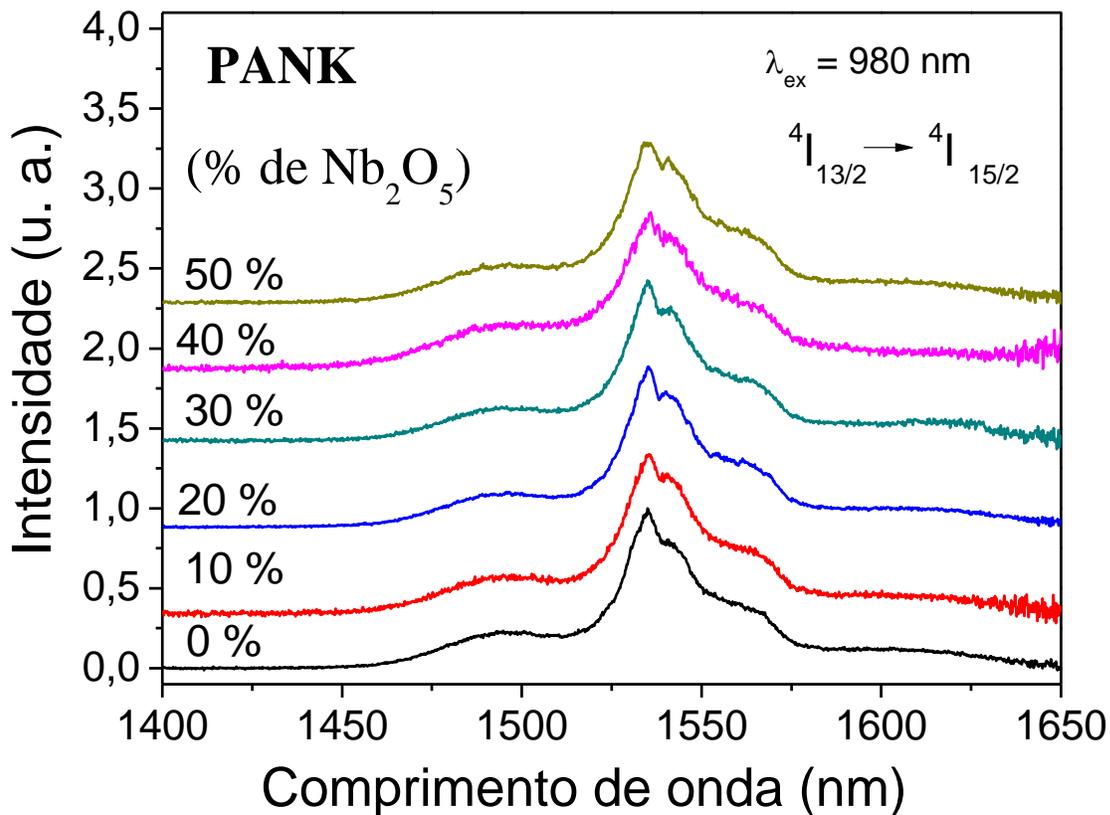
Figura 49 – Espectro de Emissão 3D das amostras PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) à temperatura ambiente, com excitação a 980 nm.



6.10. Fotoluminescência no Infravermelho Próximo

Os espectros de emissão na região do infravermelho entre 1400 e 1650 nm dos vidros PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa de Nb_2O_5 , sob excitação a 980 nm com 100 mW de potência, pode ser observado na **Figura 50**.

Figure 50 – Espectros de emissão de amostras de vidro de PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er_2O_3 , Eu_2O_3 e Yb_2O_3 , respectivamente, e 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % em massa de Nb_2O_5 sob excitação de laser a 980 nm, à temperatura ambiente.



Fonte: [7]

Todas as amostras apresentaram emissão intensa na região do infravermelho próximo, com pico máximo de emissão centrado em torno de 1535 nm. Esta faixa de emissão é atribuída à

transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} formada por quatro picos de divisão total próximos em 1494, 1529, 1551 e 1593 nm. Os picos em 1529 e 1551 nm correspondem ao dipolo magnético (que é independente do campo do ligante), enquanto 1494 e 1593 nm correspondem aos componentes do dipolo elétrico [40,136,146]. Estes últimos são sensíveis à mudança da estrutura do vidro e são o principal motivo para o alargamento dos espectros de luminescência e o aumento de FWHM na banda [136]. A grande interesse tecnológico referente a essa transição, uma vez que esses materiais podem ter aplicações como amplificadores ópticos para banda C-telecom.

Sob excitação a 980 nm, simultaneamente ocorre a excitação eletrônica de Yb^{3+} de seu estado fundamental ${}^2F_{7/2}$ para o estado excitado ${}^2F_{5/2}$. O íon Yb^{3+} pode atuar como um sensibilizador e absorve a radiação do laser neste comprimento de onda de forma mais eficiente do que o íon Er^{3+} , pois possui uma seção de absorção em 980 nm, superior ao Er^{3+} . Na sequência, ocorre a transferência de energia do estado excitado ${}^2F_{5/2}$ de Yb^{3+} para o estado ${}^4I_{11/2}$ dos íons Er^{3+} . Através de processos de decaimento não radiativos, o ${}^4I_{13/2}$ de Er^{3+} pode ser povoado, resultando na emissão em torno de 1532 nm, atribuída à transição ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ [42]. É importante ressaltar que a emissão de Er^{3+} não foi suprimida pelos grupos OH, indicando que esses grupos não estavam presentes ou que permaneceram em concentrações mínimas [169–171]. Esta é uma evidência de que o relaxamento multifônico devido a grupos hidroxila e hospedeiro estava ausente. Conforme demonstrado por Balda et al. [172], a menor quantidade de grupos OH pode estar relacionada ao teor de Nb_2O_5 . O aumento da intensidade de emissão e largura de banda está diretamente relacionado à eficiência de uso, portanto, os amplificadores ópticos de matriz PANK dopados com diferentes quantidades de íons Nb^{5+} apresentam potencial para amplificação óptica [146].

A **Tabela 24** mostra a posição central e os valores de FWHM (Largura a meia altura) da emissão no infravermelho dos materiais. Os valores de FWHM para os vidros estudados são 23, 25, 22, 22, 28 e 27 para as amostras PANK, contendo Nb_2O_5 : 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) respectivamente. Esses valores FWHM são menores do que aqueles relatados por Rivera-López et al.[173], como 37, 44 e 48 nm para as amostras dopadas com 1, 2 e 4 mol% de Er_2O_3 em vidros de fosfato. Mas equivalentes aos observados no trabalho de Soltani et al. [174], com 23, 22 e 21 nm de FWHM. Neste caso, o autor utilizou a mesma concentração que a do nosso trabalho de íons Er^{3+} ao trabalhar com vidros fosfato de composição: $(84,7 - x)/2\text{Na}_2\text{O} - (84,7 - x)/2\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{ZnO} - 0,3\text{Er}_2\text{O}_3 - x\text{Ag}_2\text{CO}_3$, onde $x = 0, 0,5$ e 1 mol%.

Maiores valores de FWHM são encontrados em amostras com maior porcentagem de Nb_2O_5 , 40 e 50%. Este comportamento pode sugerir que os valores de FWHM estão relacionados com a

concentração de Nb₂O₅ presente na matriz, o que leva a um ambiente não homogêneo de Er³⁺, resultando em bandas de emissão IV ligeiramente alargadas. Esse resultado está de acordo com o observado nos parâmetros Ω₂ discutidos anteriormente, que revela maior assimetria local com o aumento do nióbio. Aquino et al. [65,164,175] relataram que as propriedades de luminescência no IV do nanocompósito SiO₂ - Nb₂O₅ dopado com Er³⁺ também aumentou a emissão com a presença do Nb₂O₅. O alargamento é explicado pela estrutura cristalina ortorrômbica complexa particular do óxido de nióbio [65].

O FWHM é um parâmetro óptico importante, pois está relacionado à formação de uma região de ganho mais plana no material dopado com Er³⁺, que por sua vez eleva o número de canais (WDM). Os resultados tornam o material promissor para uso em amplificadores ópticos operando na terceira janela de telecomunicações e em dispositivos de conversão de energia, como células solares também.

Tabela 26 – Posição e FWHM da banda de emissão posicionada em torno de 1550 nm em função da porcentagem de Nb₂O₅, presente no vidro PANK, contendo 0,3; 1,0 e 1,2 % em massa de Er₂O₃, Eu₂O₃ e Yb₂O₃, respectivamente, Nb₂O₅: 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%), sob excitação em 980 nm.

| % massa de Nb ₂ O ₅ | Pico Máximo de | |
|--|----------------|-------|
| | Emissão | FWHM |
| 0 | 1535,06 | 23,28 |
| 10 | 1535,80 | 25,37 |
| 20 | 1535,06 | 22,81 |
| 30 | 1535,06 | 22,78 |
| 40 | 1535,06 | 28,23 |
| 50 | 1535,06 | 27,91 |

7. CONCLUSÕES PARA AMOSTRA PANK

As amostras PANK $40\text{P}_2\text{O}_5.20\text{Al}_2\text{O}_3.35\text{Na}_2\text{O}.5\text{K}_2\text{O}$ (mol%) + $x\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0, 10, 20, 30, 40 e 50 (massa%) e TR^{3+} , foram preparados com sucesso pelo processo de fusão. Os vidros obtidos apresentaram incorporação relativamente alta de quantidade de Nb_2O_5 , o que mostra uma ampla possibilidade de incorporação deste óxido. Com o aumento da concentração de Nb_2O_5 o vidro passa do transparente para uma cor amarelo claro.

Os Termogramas diferenciais de temperatura revelam que a adição do Nb_2O_5 aumenta a temperatura de transição vítrea (419 a 510 °C), sugerindo que o Nb_2O_5 se insere entre os tetraedros de fosfato PO_4 , resultando em ligações cruzadas, maior conectividade da rede vítrea e em consequência maior viscosidade e estabilidade térmica. Os valores de T_g se mantem em temperaturas consideradas moderadas o que faz que o custo-benefício seja positivo para possíveis aplicações. Os difratogramas de raios X (DRX) para os vidros apresentam um halo associado a um caráter não-cristalino, sugerindo a natureza amorfa do vidro. Já os espectros Raman indicaram que a estrutura do vidro é pouco modificada com a adição de Nb_2O_5 , mas consegue-se observar a formação de novas ligações entre o nióbio e a matriz. Os espectros de MAS RMN ^{31}P para o vidro PANK apresentam o crescimento da fase pirofosfato (Q^1) com a adição do Nb_2O_5 , já os espectros MAN RMN ^{23}Na não indicaram alteração de fase com adição do mesmo.

A matriz de vidro PANK relatada aqui pode ser considerada uma candidata promissora como hospedeira de dispositivos fotônicos. Visto que, a presença de Nb_2O_5 contribui para o aumento da luminescência dos íons európio na matriz PANK, já que distorce o sítio de simetria iônica nas matrizes dos vidros fosfatados, contribuindo para o aumento do dipolo elétrico e consequentemente aumentando a probabilidade da transição eletrônica. Todas as amostras apresentaram intensa emissão de fotoluminescência sob excitação na região UV-VIS, em que a coloração vermelha observada foi atribuída ao íon Eu^{3+} presente na composição. Os espectros de emissão 3D sugerem que a matriz vítrea obtida apresenta o fenômeno de *upconversion* com potencial para aplicação em sistemas conversores de energia solar. Confirmando assim, que a incorporação de Nb_2O_5 não afeta significativamente os processos de *upconversion* e *downconversion*. Os valores de tempo de vida da emissão do íon Eu^{3+} mostraram um decréscimo com o aumento da concentração de nióbio, indicando um ambiente mais rico em óxido de nióbio ao redor do Eu^{3+} , visto que a diminuição do tempo de vida pode estar relacionada ao aumento do índice de refração local. Finalmente, o tempo de vida ajustado em uma exponencial de segunda ordem

sugerem a possibilidade da presença do Eu^{3+} em sítios distintos do vidro. Desta forma a concentração de Nb_2O_5 é um moduladora dessas propriedades.

Por outro lado, quando as amostras são excitadas a 980 nm apresentam uma significativa emissão centradas em torno de 1535 nm atribuída a transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ do Er^{3+} , com FWHM de até 28,23 nm para 40% em peso de Nb_2O_5 , correspondente à banda C-telecom. Esses resultados são promissores e sugerem que as amostras podem vir a serem utilizadas como amplificador óptico.

O efeito do Nb_2O_5 na natureza da ligação no vidro PANK, bem como no rendimento quântico, foi visivelmente claro para este sistema. Os parâmetros ópticos baseados na teoria de *Judd-Ofelt* indicam que o Nb_2O_5 promove o aumento dos parâmetros não radiativos e radiativos com valores adequados de rendimento quântico e também a covalência do Eu^{3+} com o ligante ao redor do sistema devido ao $\Omega_2 > \Omega_4$. Outro ponto verificado foi o aumento do índice de refração em função da concentração de Nb_2O_5 . Os resultados sugerem que os vidros podem ser aplicados em diversos sistemas, tais como: conversores de energia da faixa UV para o visível, filtros para comprimento de onda UV e na fabricação de fibras ópticas para uso como amplificador óptico na região C-.

8. PERSPECTIVAS

Conforme os resultados obtidos no presente trabalho, perspectivas para estudos futuros dos materiais PZABP e PANK foram criadas, como a obtenção de vitrocerâmicas por um processo parcial de cristalização do vidro em questão, podendo assim produzir materiais que podem ser utilizados em proteções à prova de bala, vidros de automóveis e na substituição às telas de smartphones e tablets, que tem como vantagem em relação ao vidro a capacidade de ser mais fina e leve. Desta forma prevemos a realização dos seguintes experimentos:

- Preparação de vitrocerâmicas transparentes contendo nanopartículas de Nb_2O_5 a partir das amostras PZABP e PANK. Será realizado tratamento térmico em temperaturas 50 °C acima dos valores determinados de transição vítrea (t_g) por 8 h.
- Avaliar as mudanças estruturais e possível formação de cristais de Nb_2O_5 causadas após a obtenção das vitrocerâmicas por: Difratoograma de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia de Força Atômica (AFM). Todos os experimentos propostos serão realizados pela Rede de laboratórios Multiusuários (RELAM) da Universidade Federal de Uberlândia.
- Investigar os fenômenos de *upconversion* separados e simultaneamente. As medidas serão realizadas no Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP em colaboração com o Grupo de Pesquisa Mater Lumen sob a coordenação da Professora Dra. Rogéria Rocha Gonçalves.
- Buscar aplicação do material PZABP e PANK como filtros em células fotovoltaicas convencionais.

9. REFERÊNCIAS

- [1] International Year of Glass 2022. Acesso em: https://www.iyog2022.org/home/press_release, (n.d.).
- [2] Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, Nações Unidas Brasil. Acesso em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>, (n.d.).
- [3] Com Ciência, Revista Eletrônica de Jornalismo Científico. Acesso em: <https://www.comciencia.br/o-que-e-agenda-2030-das-nacoes-unidas-e-quais-sao-os-objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel>, (n.d.).
- [4] Y. Chen, J. Wang, C. Liu, J. Tang, X. Kuang, M. Wu, Q. Su, UV-Vis-NIR luminescence properties and energy transfer mechanism of LiSrPO_4 : Eu^{2+} , Pr^{3+} suitable for solar spectral convertor, *Opt Express*. 21 (2013) 3161–3169. <https://doi.org/10.1364/OE.21.003161>.
- [5] J.S. Agnaldo, J.B. V Bastos, J.C. Cressoni, G.M. Viswanathan, Células solares de TiO_2 sensibilizado por corante, *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 28 (2006) 77–84. <https://doi.org/10.1590/S1806-11172006000100010>.
- [6] H. Lian, Z. Hou, M. Shang, D. Geng, Y. Zhang, J. Lin, Rare earth ions doped phosphors for improving efficiencies of solar cells, *Energy*. 57 (2013) 270–283. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.019>.
- [7] J.H. Faleiro, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, H.P. Barbosa, B.H.S.T. da Silva, K. de O. Lima, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Niobium oxide influence in the phosphate glasses triply doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ prepared by the melting process, *J Non Cryst Solids*. 571 (2021) 121051. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121051>.
- [8] H.K. Dhanda, M. Kaur, G. Singh, Conversion efficiency optimization of CdTe-CdS heterojunction based solar cell for different substrate materials, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 12 (2017) 247–253. <https://doi.org/10.1166/jno.2017.2014>.
- [9] H. Li, C. Chen, J. Jin, W. Bi, B. Zhang, X. Chen, L. Xu, D. Liu, Q. Dai, H. Song, Near-infrared and ultraviolet to visible photon conversion for full spectrum response perovskite solar cells, *Nano Energy*. 50 (2018) 699–709. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.024>.
- [10] W. Van Sark, A. Meijerink, R.E.I. Schropp, Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles, *Third Generation Photovoltaics*. 4 (2012). <https://doi.org/10.5772/39213>.
- [11] J. De Wild, A. Meijerink, J.K. Rath, W.G.J.H.M. Van Sark, R.E.I. Schropp, Upconverter solar cells: Materials and applications, *Energy Environ Sci*. 4 (2011) 4835–4848. <https://doi.org/10.1039/c1ee01659h>.

- [12] L. Rocha, S. Ribeiro, A. Pereira, M. Schiavon, J. Ferrari, Upconversion and infrared emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ obtained by sol-gel process, *Processing and Application of Ceramics*. 9 (2015) 23–31. <https://doi.org/10.2298/PAC1501023R>.
- [13] A. Apostoluk, Y. Zhu, B. Canut, B. Masenelli, J. Delaunay, K. Znajdek, M. Sibiński, Investigation of luminescent properties of ZnO nanoparticles for their use as a down-shifting layer on solar cells, *Physica Status Solidi (c)*. 10 (2013) 1301–1307. <https://doi.org/10.1002/pssc.201200950>.
- [14] L.G.A. Carvalho, L.A. Rocha, J.M.M. Buarque, R.R. Gonçalves, C.S. Nascimento Jr, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, J.L. Ferrari, Color tunability in green, red and infra-red upconversion emission in $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped CeO_2 with potential application for improvement of efficiency in solar cells, *J Lumin.* 159 (2015) 223–228. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.027>.
- [15] J.M.M. Buarque, D. Manzani, S.L. Scarpari, M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, J. Esbenshade, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ photoluminescent material: A spectroscopy and structural study about potential application for improvement of the efficiency on solar cells, *Mater Res Bull.* 107 (2018) 295–307. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.07.007>
- [16] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem Soc Rev.* 34 (2005) 1048–1077. <https://doi.org/10.1039/b406082m>.
- [17] G. Haxel, Rare earth elements: critical resources for high technology, US Department of the Interior, US Geological Survey, 2002. <https://doi.org/10.3133/fs08702>.
- [18] Dominic Albuquerque, Os 10 maiores produtores de metais de terras raras, <https://Socientifica.Com.Br/Os-10-Maiores-Produtores-de-Metais-de-Terras-Raras/>. (2023).
- [19] R. Ganguli, D.R. Cook, Rare earths: A review of the landscape, *MRS Energy & Sustainability*. 5 (2018). <https://doi.org/10.1557/mre.2018.7>.
- [20] D. Guyonnet, M. Planchon, A. Rollat, V. Escalon, J. Tuduri, N. Charles, S. Vaxelaire, D. Dubois, H. Fargier, Material flow analysis applied to rare earth elements in Europe, *J Clean Prod.* 107 (2015) 215–228. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.123>.
- [21] F. de Carvalho Bernardino, S.A. Lourenço, M.A.T. da Silva, N.O. Dantas, Study of optical properties of borosilicate glass doped with Ytterbium as a function of the concentration, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*. 36 (n.d.) 19–28. <https://doi.org/10.5433/1679-0375.2015v36n1p19>.
- [22] G.A. Crosby, R.E. Whan, J.J. Freeman, Spectroscopic studies of rare earth chelates, *J Phys Chem.* 66 (1962) 2493–2499. <https://doi.org/10.1021/j100818a041>.
- [23] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W.G. Davenport, Rare earths: science, technology, production and use, Elsevier, 2014. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62735-3.00017-6>.

- [24] D.C. Arantes, C. de Mayrinck, J.D. Santos, L.F. Maia, L.F.C. Oliveira, M.A. Schiavon, D. Pasquini, R.C. de Lima, L.C. de Moraes, J. Esbenshade, Effect of structural and Eu³⁺ amount in TiO₂ semiconductor material on downconversion photoluminescence properties, *Opt Mater (Amst)*. 88 (2019) 522–533. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.020>.
- [25] C. de Mayrinck, R.L. Siqueira, J. Esbenshade, M.A. Schiavon, R.C. de Lima, H.P. Barbosa, S.J.L. Ribeiro, J.L. Ferrari, Downconversion and upconversion observed from Er³⁺/Yb³⁺/Eu³⁺ tri-doped-Y₂O₃ for application in energy conversion, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152591>.
- [26] J. Tang, M. Sun, Y. Huang, J. Gou, Y. Zhang, G. Li, Y. Li, Y. Man, J. Yang, Study on optical properties and upconversion luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass for highly sensitive temperature measuring, *Opt Mater Express*. 7 (2017) 3238–3250. <https://doi.org/10.1364/OME.7.003238>.
- [27] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals.*, (1968).
- [28] T.K. de L. Rezende, Avaliação das propriedades fotônicas do material fotoluminescente à base de SiO₂ e Gd₂O₃ triplamente-dopado com Er³⁺/Yb³⁺/Eu³⁺ para conversão de energia, Dissertation. (2021). <https://doi.org/http://orcid.org/0000-0001-6976-690X>.
- [29] J.L. Ferrari, K. de O. Lima, R.R. Gonçalves, Refractive Indexes and Spectroscopic Properties to Design Er³⁺-Doped SiO₂-Ta₂O₅ Films as Multifunctional Planar Waveguide Platforms for Optical Sensors and Amplifiers, *ACS Omega*. 6 (2021) 8784–8796. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05351>.
- [30] W. Zhang, Z. Wang, J. Xu, Research on a surface-relief optical waveguide augmented reality display device, *Appl Opt*. 57 (2018) 3720–3729. <https://doi.org/10.1364/AO.57.003720>.
- [31] Y. Zhang, F. Fang, Development of planar diffractive waveguides in optical see-through head-mounted displays, *Precis Eng*. 60 (2019) 482–496. <https://doi.org/10.1016/j.precisioneng.2019.09.009>.
- [32] Y.-H. Lee, T. Zhan, S.-T. Wu, Prospects and challenges in augmented reality displays., *Virtual Real. Intell. Hardw*. 1 (2019) 10–20. <https://doi.org/10.3724/SP.J.2096-5796.2018.0009>.
- [33] L. Eisen, M. Meyklyar, M. Golub, A.A. Friesem, I. Gurwich, V. Weiss, Planar configuration for image projection, *Appl Opt*. 45 (2006) 4005–4011. <https://doi.org/10.1364/AO.45.004005>.
- [34] L.H. Slooff, A. Van Blaaderen, A. Polman, G.A. Hebbink, S.I. Klink, F. Van Veggel, D.N. Reinhoudt, J.W. Hofstraat, Rare-earth doped polymers for planar optical amplifiers, *J Appl Phys*. 91 (2002) 3955–3980. <https://doi.org/10.1063/1.1454190>.
- [35] L. FOCC FIBRA Co., Componentes ópticos avançados - amplificador de fibra dopada com érbio (EDFA), <Http://Pt.Opticalpatchcable.Com/News/Advanced-Optical-Components-Erbium-Doped-Fib-24307101.Html>. (2019).

- [36] R.R. Gonçalves, G. Carturan, M. Montagna, M. Ferrari, L. Zampedri, S. Pelli, G.C. Righini, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, Erbium-activated HfO₂-based waveguides for photonics, *Opt Mater (Amst)*. 25 (2004) 131–139. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00261-1](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00261-1).
- [37] M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, D. Manzani, R.R. Gonçalves, G. Poirier, F.C. Cassanges, C.J.S. de Matos, C.R. Mendonça, L. de Boni, L. Misoguti, *Materiais vítreos e luz: Parte 2*, *Quim Nova*. 39 (2016) 340–351. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160017>.
- [38] N. Yao, J. Huang, K. Fu, X. Deng, M. Ding, X. Xu, Rare earth ion doped phosphors for dye-sensitized solar cells applications, *RSC Adv*. 6 (2016) 17546–17559. <https://doi.org/10.1039/C5RA27033B>.
- [39] Y. Shang, S. Hao, C. Yang, G. Chen, Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials, *Nanomaterials*. 5 (2015) 1782–1809. <https://doi.org/10.3390/nano5041782>.
- [40] R. V Perrella, M.A. Schiavon, E. Pecoraro, S.J.L. Ribeiro, J.L. Ferrari, Broadened band C-telecom and intense upconversion emission of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped CaYAlO₄ luminescent material obtained by an easy route, *J Lumin*. 178 (2016) 226–233. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.05.056>.
- [41] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, T. Sasikala, P. Packiyaraj, L.R. Moorthy, G.V. Prakash, Luminescence characterization of Eu³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications, *J Lumin*. 156 (2014) 80–86. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.07.022>.
- [42] S.A. Lourenco, N.O. Dantas, E.O. Serqueira, W.E.F. Ayta, A.A. Andrade, M.C. Filadelpho, J.A. Sampaio, M.J. V Bell, M.A. Pereira-da-Silva, Eu³⁺ photoluminescence enhancement due to thermal energy transfer in Eu₂O₃-doped SiO₂–B₂O₃–PbO₂ glasses system, *J Lumin*. 131 (2011) 850–855. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.11.028>.
- [43] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, *J Non Cryst Solids*. 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [44] E.A. Abou Neel, D.M. Pickup, S.P. Valappil, R.J. Newport, J.C. Knowles, Bioactive functional materials: a perspective on phosphate-based glasses, *J Mater Chem*. 19 (2009) 690–701. <https://doi.org/10.1039/B810675D>.
- [45] I. Ahmed, C.A. Collins, M.P. Lewis, I. Olsen, J.C. Knowles, Processing, characterisation and biocompatibility of iron-phosphate glass fibres for tissue engineering, *Biomaterials*. 25 (2004) 3223–3232. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.013>.
- [46] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 3a ed., 1925. <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-642-78723-2.pdf>.

- [47] Z. Teixeira, O.L. Alves, I.O. Mazali, Structure, thermal behavior, chemical durability, and optical properties of the Na₂O–Al₂O₃–TiO₂–Nb₂O₅–P₂O₅ glass system, *Journal of the American Ceramic Society*. 90 (2007) 256–263. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01399.x>.
- [48] R. Mada, S. Meruva, M.J. V. Bell, V. Anjos, Effect of TeO₂ on optical and 1.06 μm emission in Nd³⁺-doped phosphate glass for high-power lasers, *Journal of the Optical Society of America B*. 40 (2023) 1148. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.482646>.
- [49] N. Vijaya, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped zinc fluorophosphate glasses, *J Mol Struct*. 1036 (2013) 42–50. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.037>.
- [50] J.E. Marion, M.J. Weber, Phosphate laser glasses, *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. 28 (1991) 271–287.
- [51] M. Jerroudi, L. Bih, M. Azrou, B. Manoun, I. Saadoune, P. Lazor, Investigation of novel low melting phosphate glasses inside the Na₂O–K₂O–ZnO–P₂O₅ system, *J Inorg Organomet Polym Mater*. 30 (2020) 532–542. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01213-0>.
- [52] S. Mao, C. Ta, H. Wen, R.A. Talewar, Optical properties of 40ZnO-40P₂O₅-x (10Li₂O-10Nb₂O₅-0.2 Pr³⁺) glass, *Results in Optics*. (2023) 100429. <https://doi.org/10.1016/j.rio.2023.100429>.
- [53] R.F. Falci, T.C. Ranquine, N.O. Dantas, V. Anjos, M.J. V Bell, Upconversion and near infrared emission in Yb–Tm mediated by ZnTe crystals in oxide glasses, *Opt Mater (Amst)*. 124 (2022) 111843. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111843>.
- [54] J.S. Kumar, K. Pavani, T. Sasikala, A.S. Rao, N.K. Giri, S.B. Rai, L.R. Moorthy, Photoluminescence and energy transfer properties of Sm³⁺ doped CFB glasses, *Solid State Sci*. 13 (2011) 1548–1553. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2011.05.020>.
- [55] J.C. Filho, S.C. Zilio, D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Almeida Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Effects of aluminum substitution by potassium in the P₂O₅–Al₂O₃–Na₂O–K₂O phosphate glasses, *J Alloys Compd*. 815 (2020) 152359. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152359>.
- [56] P.A. Bingham, R.J. Hand, S.D. Forder, Doping of iron phosphate glasses with Al₂O₃, SiO₂ or B₂O₃ for improved thermal stability, *Mater Res Bull*. 41 (2006) 1622–1630. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.02.029>.
- [57] H. Wen, S. Xie, J. Cui, S. Mao, L. Luo, M.G. Brik, Optical properties of 3d transition metal ion-doped aluminophosphate glasses, *J Lumin*. 213 (2019) 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.016>.
- [58] R. Ramponi, R. Osellame, M. Marangoni, G. Sorbello, P. Laporta, S. Jiang, Y. Hu, N. Peyghambarian, New Er-doped phosphate glass for ion-exchange active waveguides: accurate determination of the refractive index, *Opt Mater (Amst)*. 14 (2000) 291–296. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00009-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00009-4).

- [59] M.R. Dousti, G.Y. Poirier, R.J. Amjad, A.S.S. de Camargo, Luminescence quenching versus enhancement in $\text{WO}_3\text{-NaPO}_3$ glasses doped with trivalent rare earth ions and containing silver nanoparticles, *Opt Mater (Amst)*. 60 (2016) 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.08.005>.
- [60] G. Poirier, F.S. Ottoboni, F. Castro Cassanjes, Á. Remonte, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, Redox behavior of molybdenum and tungsten in phosphate glasses, *J Phys Chem B*. 112 (2008) 4481–4487. <https://doi.org/10.1021/jp711709r>.
- [61] R.K. Brow, The structure of simple phosphate glasses, *J Non Cryst Solids*. 263 (2000) 1–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [62] J. Wisniak, Charles Hatchett: el descubridor del niobio, *Educación Química*. 26 (2015) 346–355. <https://doi.org/10.1016/j.eq.2015.07.004>.
- [63] C.G.O. Bruziquesi, J.G. Balena, M.C. Pereira, A.C. Silva, L.C.A. Oliveira, Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil, *Quim Nova*. 42 (2020) 1184–1188. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.
- [64] J.L. Ferrari, K.O. Lima, L.J.Q. Maia, S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, Structural and spectroscopic properties of luminescent Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ nanocomposites, *Journal of the American Ceramic Society*. 94 (2011) 1230–1237. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04191.x>.
- [65] F.T. Aquino, R.R. Pereira, J.L. Ferrari, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Unusual broadening of the NIR luminescence of Er^{3+} -doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica host: Preparation and their structural and spectroscopic study for photonics applications, *Mater Chem Phys*. 147 (2014) 751–760. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.016>.
- [66] A.R. Alves, A. dos R. Coutinho, The evolution of the niobium production in Brazil, *Materials Research*. 18 (2015) 106–112. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.276414>.
- [67] C.R. Kesavulu, A.C.A. Silva, M.R. Dousti, N.O. Dantas, A.S.S. De Camargo, T. Catunda, Concentration effect on the spectroscopic behavior of Tb^{3+} ions in zinc phosphate glasses, *J Lumin*. 165 (2015) 77–84. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.012>.
- [68] A.A. Andrade, V. Pilla, S.A. Lourenço, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, Fluorescence quantum efficiency dependent on the concentration of Nd^{3+} doped phosphate glass, *Chem Phys Lett*. 547 (2012) 38–41. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.07.062>.
- [69] T. Gullion, Rotational-echo, double-resonance NMR, *Modern Magnetic Resonance*. (2006) 713–718. https://doi.org/10.1007/1-4020-3910-7_89.
- [70] M. Bertmer, H. Eckert, Dephasing of spin echoes by multiple heteronuclear dipolar interactions in rotational echo double resonance NMR experiments, *Solid State Nucl Magn Reson*. 15 (1999) 139–152. [https://doi.org/10.1016/S0926-2040\(99\)00050-8](https://doi.org/10.1016/S0926-2040(99)00050-8).

- [71] J.C.C. Chan, H. Eckert, Dipolar Coupling Information in Multispin Systems: Application of a Compensated REDOR NMR Approach to Inorganic Phosphates, *Journal of Magnetic Resonance*. 147 (2000) 170–178. <https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2191>.
- [72] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magnetic Resonance in Chemistry*. 40 (2002) 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [73] C.L.J. de Lima, B. Pastena, R.P.R.D. Nardi, J.T. Gouvêa Junior, J.L. Ferrari, F.C. Cassanjes, G. Poirier, Thermal, structural and crystallization study of niobium potassium phosphate glasses, *Materials Research*. 18 (2015) 13–16. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.333814>.
- [74] B.N. Nelson, G.J. Exarhos, Vibrational spectroscopy of cation-site interactions in phosphate glasses, *J Chem Phys*. 71 (1979) 2739–2747. <https://doi.org/10.1063/1.438679>.
- [75] Y.B. Saddeek, E.R. Shaaban, F.M. Abdel-Rahim, K.H. Mahmoud, Thermal analysis and infrared study of Nb₂O₅–TeO₂ glasses, *Philosophical Magazine*. 88 (2008) 3059–3073. <https://doi.org/10.1080/14786430802499012>.
- [76] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [77] J. CHA, T. KUBO, H. TAKEBE, M. KUWABARA, Compositional dependence of properties of SnO-P₂O₅ glasses, *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 116 (2008) 915–919. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.915>.
- [78] J.H. Faleiro, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, H.P. Barbosa, B.H.S.T. da Silva, K. de O. Lima, G. de Freitas Silva, R.R. Gonçalves, R. Falci, Y. Messadeq, Niobium incorporation into rare-earth doped aluminophosphate glasses: Structural characterization, optical properties, and luminescence, *J Non Cryst Solids*. 605 (2023) 122173. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122173>.
- [79] A.K. Yadav, P. Singh, A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy, *RSC Adv*. 5 (2015) 67583–67609. <https://doi.org/10.1039/C5RA13043C>.
- [80] I. Soltani, S. Hraiech, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, B. Gelloz, M. Férid, Growth of silver nanoparticles stimulate spectroscopic properties of Er³⁺ doped phosphate glasses: Heat treatment effect, *J Alloys Compd*. 686 (2016) 556–563. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.027>.
- [81] L.M. Marcondes, S. Maestri, B. Sousa, R.R. Gonçalves, F.C. Cassanjes, G.Y. Poirier, High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties, *Journal of the American Ceramic Society*. 101 (2018) 220–230. <https://doi.org/10.1111/jace.15215>.
- [82] C.D. Freschi, J.T. Gouveia, L. Marcondes, J.L. Ferrari, F.C. Cassanjes, G. Poirier, Crystallization of anatase TiO₂ in niobium potassium phosphate glasses, *Materials Research*. 20 (2017) 502–508. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-0265>.

- [83] G. Monteiro, L.F. Santos, J.C.G. Pereira, R.M. Almeida, Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses, *J Non Cryst Solids*. 357 (2011) 2695–2701. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.062>.
- [84] L.M. Marcondes, S. Maestri, B. Sousa, R.R. Gonçalves, F.C. Cassanjes, G.Y. Poirier, High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties, *Journal of the American Ceramic Society*. 101 (2018) 220–230. <https://doi.org/10.1111/jace.15215>.
- [85] Y. Takahashi, H. Masai, M. Osada, T. Fujiwara, Precursive stage of nanocrystallization in niobium oxide-containing glass, *Appl Phys Lett*. 95 (2009) 71909. <https://doi.org/10.1063/1.3211989>.
- [86] T. Otsuka, M.R. Cicconi, D. Dobesh, B. Schroeder, T. Hayakawa, ⁹³Nb NMR Study of (K, Na) NbO₃ -Doped SiO₂-Na₂O-Al₂O₃ Glasses, *Physica Status Solidi (b)*. (2022) 2200016. <https://doi.org/10.1002/pssb.202200016>.
- [87] U. Hoppe, L. Delevoye, L. Montagne, M. v. Zimmermann, A.C. Hannon, Structure of Nb₂O₅ - NaPO₃ glasses by X-ray and neutron diffraction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8520–8528. <https://doi.org/10.1039/C2CP42772A>.
- [88] S. Chenu, U. Werner-Zwanziger, C. Calahoo, J.W. Zwanziger, Structure and properties of NaPO₃-ZnO-Nb₂O₅-Al₂O₃ glasses, *J Non Cryst Solids*. 358 (2012) 1795–1805. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.027>.
- [89] J.V. Hanna, K.J. Pike, T. Charpentier, T.F. Kemp, M.E. Smith, B.E.G. Lucier, R.W. Schurko, L.S. Cahill, A ⁹³ Nb Solid-State NMR and Density Functional Theory Study of Four- and Six-Coordinate Niobate Systems, *Chemistry - A European Journal*. 16 (2010) 3222–3239. <https://doi.org/10.1002/chem.200901581>.
- [90] A. Flambard, J.J. Videau, L. Delevoye, T. Cardinal, C. Labrugère, C.A. Rivero, M. Couzi, L. Montagne, Structure and nonlinear optical properties of sodium–niobium phosphate glasses, *J Non Cryst Solids*. 354 (2008) 3540–3547. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.03.017>.
- [91] D. Khabibulin, K. Romanenko, M. Zuev, O. Lapina, Solid state NMR characterization of individual compounds and solid solutions formed in Sc₂O₃□V₂O₅□Nb₂O₅□Ta₂O₅ system, *Magnetic Resonance in Chemistry*. 45 (2007) 962–970. <https://doi.org/10.1002/mrc.2086>.
- [92] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, S. Steuernagel, ⁹³Nb and ¹⁷O NMR chemical shifts of niobiophosphate compounds, *Solid State Nucl Magn Reson*. 32 (2007) 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2007.07.001>.
- [93] K.O. Drake, D. Carta, L.J. Skipper, F.E. Sowrey, R.J. Newport, M.E. Smith, A multinuclear solid state NMR study of the sol–gel formation of amorphous Nb₂O₅-SiO₂ materials, *Solid State Nucl Magn Reson*. 27 (2005) 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.08.008>.
- [94] A. Flambard, L. Montagne, L. Delevoye, G. Palavit, J.-P. Amoureux, J.-J. Videau, Solid-state NMR study of mixed network sodium–niobium phosphate glasses, *J Non Cryst Solids*. 345–346 (2004) 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.07.046>.

- [95] R.T. Hart, M.A. Anspach, B.J. Kraft, J.M. Zaleski, J.W. Zwanziger, P.J. DeSanto, B. Stein, J. Jacob, P. Thiyagarajan, Optical Implications of Crystallite Symmetry and Structure in Potassium Niobate Tellurite Glass Ceramics, *Chemistry of Materials*. 14 (2002) 4422–4429. <https://doi.org/10.1021/cm020615q>.
- [96] P. Kalenda, L. Koudelka, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, J. Trebosc, Glass to crystal transformation in the ternary BaO Nb₂O₅-P₂O₅ system, *J Mol Struct*. 1143 (2017) 472–477. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.112>.
- [97] M. Dolhen, M. Allix, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, C. Genevois, S. Chenu, P.-E. Coulon, M. Colas, J. Cornette, J.-R. Duclère, F. Brisset, O. Masson, P. Thomas, G. Delaizir, A comprehensive study of the glass/translucent anti-glass/transparent ceramic structural ordering in the Bi₂O₃Nb₂O₅-TeO₂ system, *Acta Mater*. 189 (2020) 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.062>.
- [98] D.L. Costa-silva, J.F. Bartolomé, A.C. Silva, S. Mello-Castanho, Structural and thermal influence of niobia in aluminoborosilicate glasses, *Ceram Int*. 48 (2022) 18433–18440. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.112>.
- [99] G. Czjzek, J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J.M.D. Coey, J.-P. Rebouillat, A. Liénard, Atomic coordination and the distribution of electric field gradients in amorphous solids, *Phys Rev B*. 23 (1981) 2513–2530. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.2513>.
- [100] O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, K. V. Romanenko, Z. Gan, M.G. Zuev, V.N. Krasil'nikov, V.E. Fedorov, ⁹³Nb NMR chemical shift scale for niobia systems, *Solid State Nucl Magn Reson*. 28 (2005) 204–224. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2005.09.003>.
- [101] L.M. Marcondes, H. Bradtmüller, S.N. Carvalho dos Santos, L.K. Nolasco, C.R. Mendonça, S.H. Santagneli, G.Y. Poirier, M. Nalin, Structural and luminescence characterization of europium-doped niobium germanate glasses and glass-ceramics: Novel insights from ⁹³Nb solid-state NMR spectroscopy, *Ceram Int*. 48 (2022) 20801–20808. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.062>.
- [102] R. Singh, R.K. Soni, Laser synthesis of aluminium nanoparticles in biocompatible polymer solutions, *Applied Physics A*. 116 (2014) 689–701. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8487-z>.
- [103] M. Pudukudy, Z. Yaakob, Facile Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity, *J Clust Sci*. 26 (2015) 1187–1201. <https://doi.org/10.1007/s10876-014-0806-1>.
- [104] M.A. Ansari, N. Jahan, Structural and Optical Properties of BaO Nanoparticles Synthesized by Facile Co-precipitation Method, *Materials Highlights*. 2 (2021) 23. <https://doi.org/10.2991/mathi.k.210226.001>.
- [105] A. Miri, M. Sarani, A. Hashemzadeh, Z. Mardani, M. Darroudi, Biosynthesis and cytotoxic activity of lead oxide nanoparticles, *Green Chem Lett Rev*. 11 (2018) 567–572. <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1547926>.

- [106] G.H. Silva, V. Anjos, M.J. V Bell, A.P. Carmo, A.S. Pinheiro, N.O. Dantas, Eu^{3+} emission in phosphate glasses with high UV transparency, *J Lumin.* 154 (2014) 294–297. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.04.043>.
- [107] F.A. Bomfim, J.R. Martinelli, L.R.P. Kassab, T.A.A. Assumpção, C.B. De Araújo, Infrared-to-visible upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ co-doped PbO-GeO_2 glass with silver nanoparticles, *J Non Cryst Solids.* 356 (2010) 2598–2601. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.03.028>.
- [108] J.B. Prasannakumar, Y.S. Vidya, K.S. Anantharaju, G. Ramgopal, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.D. Prasad, S.C. Prashantha, R.B. Basavaraj, H. Rajanaik, Bio-mediated route for the synthesis of shape tunable $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles: photoluminescence and antibacterial properties, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 151 (2015) 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.06.081>.
- [109] A.L. Martinez, M.T. Sonoda, R. Lebullenger, M.C.C. Custódio, A.C. Hernandez, Oxyfluoride glasses containing LiNbO_3 , *J Non Cryst Solids.* 247 (1999) 35–38. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00028-9).
- [110] V. Pham, S. Lee, M. Trinh, K. Lim, D.S. Hamilton, Light-Induced Absorption and Holographic Recording in Pr: LiNbO_3 , *JOURNAL-KOREAN PHYSICAL SOCIETY.* 49 (2006) 533.
- [111] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater Res Bull.* 3 (1968) 37–46. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(68\)90023-8](https://doi.org/10.1016/0025-5408(68)90023-8).
- [112] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Optical and structural characterization of rare earth doped niobium phosphate glasses, *J Non Cryst Solids.* 348 (2004) 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.127>.
- [113] S. Rani, S. Sanghi, A. Agarwal, S. Khasa, Influence of Nb_2O_5 on the optical band gap and electrical conductivity of $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2 (2009) 012041. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012041>.
- [114] R.R. Rakhimov, V.J. Turney, D.E. Jones, S.N. Dobryakov, Yu.A. Borisov, A.I. Prokof'ev, A.I. Aleksandrov, Electron paramagnetic resonance and quantum-mechanical analysis of binuclear niobium clusters in lithium–niobium phosphate glasses, *J Chem Phys.* 118 (2003) 6017–6021. <https://doi.org/10.1063/1.1556752>.
- [115] L. Ghussn, R.M.C.V. Reis, R.K. Brow, D.B. Baker, Color bleaching and oxygen diffusion in a niobium phosphate glass, *J Non Cryst Solids.* 401 (2014) 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.11.004>.
- [116] A. Stunda-Zujeva, J. Vecstaudža, G. Kriekē, L. Bērziņa-Cimdiņa, Glass Formation and Crystallization in $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ System., *Material Science & Applied Chemistry.* 34 (2017). <https://doi.org/10.1515/msac-2017-0003>.

- [117] F. Urbach, The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids., (n.d.).
- [118] F.G. Rego-Filho, N.O. Dantas, A.C.A. Silva, M.V.D. Vermelho, C. Jacinto, A.S. Gouveia-Neto, IR-to-visible frequency upconversion in Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped phosphate glass, *Opt Mater (Amst)*. 73 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.07.037>.
- [119] G. Senthil Murugan, Y. Ohishi, TeO₂–BaO–SrO–Nb₂O₅ glasses: a new glass system for waveguide devices applications, *J Non Cryst Solids*. 341 (2004) 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.006>.
- [120] T. Honma, R. Sato, Y. Benino, T. Komatsu, V. Dimitrov, Electronic polarizability, optical basicity and XPS spectra of Sb₂O₃–B₂O₃ glasses, *J Non Cryst Solids*. 272 (2000) 1–13. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00156-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00156-3).
- [121] T. Honma, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, R. Sato, V. Dimitrov, Electronic polarizability, optical basicity, and interaction parameter of La₂O₃ and related glasses, *J Appl Phys*. 91 (2002) 2942–2950. <https://doi.org/10.1063/1.1436292>.
- [122] J.A. Duffy, Trends in energy gaps of binary compounds: an approach based upon electron transfer parameters from optical spectroscopy, *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 13 (1980) 2979. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/16/008>.
- [123] J.A. Duffy, M.D. Ingram, An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, *J Non Cryst Solids*. 21 (1976) 373–410. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90027-2).
- [124] K. Kukli, M. Ritala, M. Leskelä, R. Lappalainen, Niobium oxide thin films grown by atomic layer epitaxy, *Chemical Vapor Deposition*. 4 (1998) 29–34. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3862\(199801\)04:01<29::AID-CVDE29>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3862(199801)04:01<29::AID-CVDE29>3.0.CO;2-R).
- [125] R. D. Shannon, R.C. Shannon, O. Medenbach, R.X. Fischer, Refractive index and dispersion of fluorides and oxides, *J Phys Chem Ref Data*. 31 (2002) 931–970. <https://doi.org/10.1063/1.1497384>.
- [126] D. Manzani, T. Gualberto, J.M.P. Almeida, M. Montesso, C.R. Mendonça, V.A.G. Rivera, L. De Boni, M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, Highly nonlinear Pb₂P₂O₇-Nb₂O₅ glasses for optical fiber production, *J Non Cryst Solids*. 443 (2016) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.019>.
- [127] B. Milićević, V. Đorđević, K. Vuković, G. Dražić, M.D. Dramićanin, Effects of Li⁺ co-doping on properties of Eu³⁺ activated TiO₂ anatase nanoparticles, *Opt Mater (Amst)*. 72 (2017) 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.029>.
- [128] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, *Coord Chem Rev*. 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.

- [129] A.L. Pena, J.M.M. Buarque, M.A. Schiavon, J.L. Rangel, I. Carvalho, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Structural and optical investigations of Eu^{3+} -doped TiO_2 nanopowders, *Ceram Int.* 42 (2016) 6914–6923. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.077>.
- [130] C. Tregidgo, J.A. Levitt, K. Suhling, Effect of refractive index on the fluorescence lifetime of green fluorescent protein, *J Biomed Opt.* 13 (2008) 031218. <https://doi.org/10.1117/1.2937212>.
- [131] M.R. Dousti, G.Y. Poirier, A.S.S. de Camargo, Structural and spectroscopic characteristics of Eu^{3+} -doped tungsten phosphate glasses, *Opt Mater (Amst).* 45 (2015) 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.03.033>.
- [132] H. Huang, G.Q. Xu, W.S. Chin, L.M. Gan, C.H. Chew, Synthesis and characterization of $\text{Eu: Y}_2\text{O}_3$ nanoparticles, *Nanotechnology.* 13 (2002) 318. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/3/316>.
- [133] L.L.S. Alves, R.C. de Lima, M.A. Schiavon, R.R. Gonçalves, H.P. Barbosa, J.L. Ferrari, Photoluminescence properties of the material based on $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{: Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ under different in situ temperature prepared by the sol-gel process, *J Lumin.* 222 (2020) 117109. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117109>.
- [134] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J Chem Phys.* 37 (1962) 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [135] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physical Review.* 127 (1962) 750. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [136] M. Caetano, A.C.A. Silva, C.S. José Filho, R.F. de Moraes, T.O. Sales, A.A. Andrade, N.O. Dantas, High quantum efficiency of Er^{3+} ions in phosphate glasses: controlled atmosphere and addition of fluoride, *J Lumin.* 228 (2020) 117599. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117599>.
- [137] PTC Mathcad, (n.d.).
- [138] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF_3 , 1978. <https://doi.org/10.2172/6417825>.
- [139] C.A. Kodaira, H.F. de Brito, O.L. Malta, O.A. Serra, Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method, *J Lumin.* 101 (2003) 11–21. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00384-8](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00384-8).
- [140] E.O. Serqueira, R.F. de Moraes, N.O. Dantas, Controlling the spectroscopic parameters of Er^{3+} -doped sodium silicate glass by tuning the Er_2O_3 and Na_2O concentrations, *J Alloys Compd.* 560 (2013) 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.01.139>.
- [141] M. Seshadri, E.F. Chillece, J.D. Marconi, F.A. Sigoli, Y.C. Ratnakaram, L.C. Barbosa, Optical characterization, infrared emission and visible up-conversion in Er^{3+} doped tellurite glasses, *J Non Cryst Solids.* 402 (2014) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.05.024>.

- [142] K. Ouannes, M.T. Soltani, M. Poulain, G. Boulon, G. Alombert-Goget, Y. Guyot, A. Pillonnet, K. Lebbou, Spectroscopic properties of Er³⁺-doped antimony oxide glass, *J Alloys Compd.* 603 (2014) 132–135. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.008>.
- [143] D.M. Shi, Y.G. Zhao, X.F. Wang, G.H. Liao, C. Zhao, M.Y. Peng, Q.Y. Zhang, Effects of alkali ions on thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped gallogermanate glasses, *Physica B Condens Matter.* 406 (2011) 628–632. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.11.066>.
- [144] Paolini, T. B. (2021). SpectraChroma (Version 1.0.1) [Computer software].
- [145] H.-X. Mai, Y.-W. Zhang, L.-D. Sun, C.-H. Yan, Size-and phase-controlled synthesis of monodisperse NaYF₄: Yb, Er nanocrystals from a unique delayed nucleation pathway monitored with upconversion spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C.* 111 (2007) 13730–13739. <https://doi.org/10.1021/jp073919e>.
- [146] D.H.S. Reis, E. Pecoraro, F.C. Cassanjes, G.Y. Poirier, R.R. Gonçalves, J. Esbenshade, S.J.L. Ribeiro, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Multifunctional possible application of the Er³⁺/Yb³⁺-coped Al₂O₃ prepared by recyclable precursor (aluminum can) and also by sol-gel process, *Opt Mater (Amst).* 84 (2018) 504–513. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.07.017>.
- [147] I. Enomoto, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Synthesis of nanocrystals in KNb (Ge, Si) O₅ glasses and chemical etching of nanocrystallized glass fibers, *J Solid State Chem.* 179 (2006) 1821–1829. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.03.028>.
- [148] H. Eckert, Structural characterization of noncrystalline solids and glasses using solid state NMR, *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc.* 24 (1992) 159–293. [https://doi.org/10.1016/0079-6565\(92\)80001-V](https://doi.org/10.1016/0079-6565(92)80001-V).
- [149] H. Koller, G. Engelhardt, A.P.M. Kentgens, J. Sauer, ²³Na NMR spectroscopy of solids: Interpretation of quadrupole interaction parameters and chemical shifts, *J Phys Chem.* 98 (1994) 1544–1551. <https://doi.org/10.1021/j100057a004>.
- [150] R. Youngman, NMR spectroscopy in glass science: a review of the elements, *Materials.* 11 (2018) 476. <https://doi.org/10.3390/ma11040476>.
- [151] G. Nataraju, P.M. Mohan, A. Laxman, P. Naresh, N. Narsimlu, K.S. Kumar, Physical and optical properties of Na₂O doped BaO containing boro-Tellurite glasses for battery applications, *J Appl Phys.* 14 (2022) 43–50.
- [152] E.A. Mikajlo, M.J. Ford, Energy and momentum resolved band structure of K₂O: electron momentum spectroscopy and linear combination of atomic orbitals calculation, *Journal of Physics: Condensed Matter.* 15 (2003) 6955–6968. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/41/005>.
- [153] M. Mariyappan, S. Arunkumar, K. Marimuthu, White light emission and spectroscopic properties of Dy³⁺ ions doped bismuth sodiumfluoroborate glasses for photonic applications, *J Alloys Compd.* 723 (2017) 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.244>.

- [154] E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, J.A. Duffy, Optical basicity and refractivity of germanate glasses, *J Phys Chem B*. 106 (2002) 8988–8993. <https://doi.org/10.1021/jp0207230>.
- [155] A. Leboutteiller, P. Courtine, Improvement of a bulk optical basicity table for oxidic systems, *J Solid State Chem*. 137 (1998) 94–103. <https://doi.org/10.1006/jssc.1997.7722>.
- [156] F.F. Sene, J.R. Martinelli, L. Gomes, Synthesis and characterization of niobium phosphate glasses containing barium and potassium, *J Non Cryst Solids*. 348 (2004) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2004.08.122>.
- [157] L.A. Rocha, M.A. Schiavon, S.J.L. Ribeiro, R.R. Gonçalves, J.L. Ferrari, Eu^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ prepared by the sol–gel process: structural and optical properties, *J Solgel Sci Technol*. 76 (2015) 260–270. <https://doi.org/10.1007/s10971-015-3773-6>.
- [158] O.L. Malta, Theoretical crystal-field parameters for the YOCl: Eu^{3+} system. A simple overlap model, *Chem Phys Lett*. 88 (1982) 353–356. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)87103-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87103-0).
- [159] R. Reisfeld*, E. Zigansky, M. Gaft, Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals, *Mol Phys*. 102 (2004) 1319–1330. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>.
- [160] J.L. Ferrari, A.M. Pires, M.R. Davolos, The effect of Eu^{3+} concentration on the Y_2O_3 host lattice obtained from citrate precursors, *Mater Chem Phys*. 113 (2009) 587–590. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.08.002>.
- [161] C. de Mayrinck, D.P. Santos, S.J.L. Ribeiro, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Reassessment of the potential applications of Eu^{3+} -doped Y_2O_3 photoluminescent material in ceramic powder form, *Ceram Int*. 40 (2014) 15965–15971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.125>.
- [162] Y.G. Choi, R.J. Curry, B.J. Park, K.H. Kim, J. Heo, D.W. Hewak, Controlling fluorescence lifetime of rare-earth element in amorphous inorganic solids via very small compositional adjustments, *J Appl Phys*. 98 (2005) 23523. <https://doi.org/10.1063/1.1996854>.
- [163] C. Tregidgo, J.A. Levitt, K. Suhling, Effect of refractive index on the fluorescence lifetime of green fluorescent protein, *J Biomed Opt*. 13 (2008) 031218. <https://doi.org/10.1117/1.2937212>.
- [164] F.T. Aquino, J.L. Ferrari, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Broadband NIR emission in novel sol–gel Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ glass ceramic planar waveguides for photonic applications, *Opt Mater (Amst)*. 35 (2013) 387–396. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.029>.
- [165] M. Kumar, T.K. Seshagiri, S. V Godbole, Fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of Eu^{3+} doped SrBPO_5 , *Physica B Condens Matter*. 410 (2013) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.040>.

- [166] D.U. Maheswari, J.S. Kumar, L.R. Moorthy, K. Jang, M. Jayasimhadri, Emission properties of Eu^{3+} ions in alkali tellurofluorophosphate glasses, *Physica B Condens Matter*. 403 (2008) 1690–1694. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.09.089>.
- [167] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Variation of fluorescence lifetimes and Judd-Ofelt parameters between Eu^{3+} doped bulk and nanocrystalline cubic Lu_2O_3 , *J Phys Chem B*. 108 (2004) 20137–20143. <https://doi.org/10.1021/jp0480504>.
- [168] H.F. Brito, J. Hölsä, T. Laamanen, M. Lastusaari, M. Malkamäki, L.C. V Rodrigues, Persistent luminescence mechanisms: human imagination at work, *Opt Mater Express*. 2 (2012) 371–381. <https://doi.org/10.1364/OME.2.000371>.
- [169] R.R. Gonçalves, J.J. Guimarães, J.L. Ferrari, L.J.Q. Maia, S.J.L. Ribeiro, Active planar waveguides based on sol–gel Er^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{–ZrO}_2$ for photonic applications: Morphological, structural and optical properties, *J Non Cryst Solids*. 354 (2008) 4846–4851. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.055>.
- [170] R.R. Gonçalves, Y. Messaddeq, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, S.J.L. Ribeiro, Erbium-activated silica–zirconia planar waveguides prepared by sol–gel route, *Thin Solid Films*. 516 (2008) 3094–3097. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.07.183>.
- [171] L. Zampedri, M. Ferrari, C. Armellini, F. Visintainer, C. Tosello, S. Ronchin, R. Rolli, M. Montagna, A. Chiasera, S. Pelli, Erbium-activated silica-titania planar waveguides, *J Solgel Sci Technol*. 26 (2003) 1033–1036. <https://doi.org/10.1023/A:1020734018629>.
- [172] R. Balda, A. Oleaga, J. Fernandez, J.M. Fdez-Navarro, Spectroscopy and frequency upconversion of Er^{3+} ions in lead niobium germanate glasses, *Opt Mater (Amst)*. 24 (2003) 83–90. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(03\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00109-5).
- [173] F. Rivera-López, P. Babu, L. Jyothi, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, C.K. Jayasankar, V. Lavín, $\text{Er}^{3+}\text{–Yb}^{3+}$ codoped phosphate glasses used for an efficient 1.5 μm broadband gain medium, *Opt Mater (Amst)*. 34 (2012) 1235–1240. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.017>.
- [174] I. Soltani, S. Hraiech, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Férid, Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of Er^{3+} doped phosphate glass, *Opt Mater (Amst)*. 46 (2015) 454–460. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.05.003>.
- [175] F.T. Aquino, J.L. Ferrari, L.J.Q. Maia, S.J.L. Ribeiro, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from $\text{Er}^{3+}\text{–Yb}^{3+}$ co-doped Nb_2O_5 nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics, *J Lumin*. 170 (2016) 431–443. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.077>.

ANEXOS

Artigos Científicos Publicados Decorrentes da Pesquisa



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Niobium oxide influence in the phosphate glasses triply doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ prepared by the melting process

José Henrique Faleiro^a, Noelio O. Dantas^b, Anielle C.A. Silva^b, Helliomar P. Barbosa^a, Bruno H. S.T. da Silva^c, Karmel de O. Lima^d, Rogéria Rocha Gonçalves^d, Jefferson Luis Ferrari^{a,*}

^a Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras (DeMITeR), Laboratório de Materiais Fotoluminescentes (LAMAF), Instituto de Química – (IQ), Universidade Federal de Uberlândia – (UFU), Av. João Naves de Ávila, 2121 – Bairro Santa Mônica, CEP: 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturais e Funcionais (LNMFIS), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, 57072-900, Maceió, AL, Brazil

^c Núcleo de pesquisa em síntese orgânica e catálise (NuPSOC) - Laboratório de Materiais Fotoluminescentes (LAMAF) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), Av. João Naves de Ávila, 2121 – Bairro Santa Mônica, CEP: 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^d Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados –Mater Lumen, Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, CEP: 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brazil

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121051>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol

Niobium incorporation into rare-earth doped aluminophosphate glasses: Structural characterization, optical properties, and luminescence

José Henrique Faleiro^a, Noelio O. Dantas^b, Anielle C.A. Silva^b, Helliomar P. Barbosa^a, Bruno H. S.T. da Silva^c, Karmel de O. Lima^d, Guilherme de Freitas Silva^d, Rogéria Rocha Gonçalves^d, Rodrigo Falci^e, Younès Messadeq^e, Isabela Dias de Oliveira Branco^f, Bianca M. Cerrutti^f, Henrik Bradtmüller^g, Hellmut Eckert^{f,h}, Jefferson Luis Ferrari^{a,*}

^a Desenvolvimento de Materiais Inorgânicos com Terras Raras (DeMITeR), Laboratório de Materiais Fotoluminescentes (LAMAF), Instituto de Química – (IQ), Universidade Federal de Uberlândia – (UFU), Av. João Naves de Ávila, 2121 – Bairro Santa Mônica, CEP: 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturais e Funcionais (LNMFIS), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Maceió, AL 57072-900, Brazil

^c Núcleo de Pesquisa em Síntese Orgânica e Catálise (NuPSOC) - Laboratório de Materiais Fotoluminescentes (LAMAF) - Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia UFU, Av. João Naves de Ávila, 2121 – Bairro Santa Mônica, CEP: 38400-902, Brazil

^d Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados –Mater Lumen, Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, Av. Bandeirantes, 3900, CEP: Ribeirão Preto, SP 14040-901, Brazil

^e Centre d'Optique et Photonique et Laser, Laval University, Québec, Canada

^f São Carlos Institute of Physics, University of São Paulo, São Carlos, SP 13566-590, Brazil

^g Department of Materials Engineering, Vitreous Materials Laboratory, Federal University of São Carlos, Sao Carlos, SP 13565-905, Brazil

^h Institut für Physikalische Chemie, WWU Münster, Corrensstr. 30, Münster D48149, Germany

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122173>