



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU
INSTITUTO DE FÍSICA – INFIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA – PPFIS

LUIZ PEREIRA DA SILVA NETO

**IMPACTO DO NÍOBIO EM MATERIAIS LUMINESCENTES: VIDROS FOSFATO
NANOESTRUTURADOS COM CdS E DOPADOS COM TERRAS RARAS**

UBERLÂNDIA – MG
JUNHO/2026

LUIZ PEREIRA DA SILVA NETO

**IMPACTO DO NIÓBIO EM MATERIAIS LUMINESCENTES: VIDROS FOSFATO
NANOESTRUTURADOS COM CdS E DOPADOS COM TERRAS RARAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade

UBERLÂNDIA – MG

JUNHO/2026

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

S586 Silva Neto, Luiz Pereira da, 1980-
2026 Impacto do nióbio em materiais luminescentes: vidros fosfato nanoestruturados com CdS e dopados com terras raras [recurso eletrônico] / Luiz Pereira da Silva Neto. - 2026.

Orientadora: Acácio Aparecido de Castro Andrade.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Física.
Modo de acesso: Internet.
DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2026.483>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

1. Física. I. Andrade, Acácio Aparecido de Castro, 1970-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Física. III. Título.

CDU: 53

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



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Doutorado				
Data:	26 junho de 2026	Hora de início:	14:20	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula do Discente:	12223FIS002				
Nome do Discente:	Luiz Pereira da Silva Neto				
Título do Trabalho:	Impacto do nióbio em materiais luminescentes: vidros fosfato nanoestruturados com CdS e dopados com terras raras				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Óptica e Fotônica				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	N.A				

Reuniu-se, por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: José Maria Villas Bôas - INFIS/UFU, Gustavo Foresto Brito de Almeida - INFIS/UFU, Ricardo Souza da Silva - UFTM, Sidney Alves Lourenço - UTFPR e Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Acácio Aparecido de Castro Andrade, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e 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 para a 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.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/06/2026, às 17:39, 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 **Ricardo Souza da Silva, Usuário Externo**, em 26/06/2026, às 17:44, 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 **José Maria Villas Boas, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/06/2026, às 17:45, 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 **Gustavo Foresto Brito de Almeida, Professor(a) do Magistério Superior**, em 26/06/2026, às 17:48, 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 **Sidney Alves Lourenço, Usuário Externo**, em 26/06/2026, às 20:19, 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 **7431890** e o código CRC **B51E1254**.

AGRADECIMENTOS

- Agradeço às mulheres que amo, em especial à minha mãe, Joana Lopes Silva, à minha sogra, Maria do Socorro Lopes, e à minha esposa, Dagmar Lopes dos Santos. Ao meu pai, Luiz Pereira da Silva Filho, expresso minha gratidão pelo apoio moral e material. Ao meu filho, Jeziel Lopes Pereira, e ao meu irmão, Luciano Lopes da Silva, agradeço pelo carinho. Estendo, ainda, meu agradecimento a todos os familiares e amigos que, de forma moral e/ou material, contribuíram para a minha trajetória e evolução na vida acadêmica.
- Expresso minha sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Dr. Acácio Aparecido de Castro Andrade, pela confiança, pela paciência e por todos os ensinamentos teóricos e práticos compartilhados ao longo do doutorado.
- Ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, agradeço pela colaboração e produção das amostras utilizadas nesta tese. Ao Prof. Dr. José Carlos da Silva Filho, manifesto minha gratidão pela colaboração na produção dos artigos publicados.
- Agradeço aos professores Fabricio Macedo de Souza, Alexandre Marletta, Viviane Pilla, Acácio Aparecido de Castro Andrade e George Balster Martins, que ministraram, respectivamente, as disciplinas Mecânica Quântica II, Interação da Radiação com a Matéria, Tópicos de Física Experimental, Estudo Dirigido e Seminários, pela valiosa contribuição à minha formação acadêmica.
- Ao técnico do Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da UFU, Guilherme de Lima Fernandes, agradeço pela realização das medidas de espectroscopia Raman.
- Meus sinceros agradecimentos a todos os membros do Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM). Aos professores Gustavo Foresto Brito de Almeida Viviane Pilla e Djalmar Nestor Messias, expresso minha gratidão. Aos alunos, especialmente Nilmar, Jorge, Sthanley, Vitor e Teófanés, registro meu agradecimento pela disponibilidade em ajudar e pela contribuição ao longo dessa trajetória.
- Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e, especialmente, à FAPEMIG pela concessão da bolsa de doutorado.

“O princípio da ciência, quase sua definição, é o seguinte: o teste de todo conhecimento é o experimento. O experimento é o único juiz da ‘verdade’ científica.”

Richard Phillips Feynman

RESUMO

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), quando incorporado a vidros dopados com íons terras raras trivalentes (TR^{3+}), tem despertado um crescente interesse da comunidade científica em virtude de seu potencial para o desenvolvimento de materiais luminescentes destinados a aplicações em dispositivos ópticos. Neste estudo, foram investigados dois conjuntos de amostras baseados na matriz de vidro fosfato PANK: $\text{PANK} - \text{zNb}_2\text{O}_5$ e $\text{PANK} - \text{yCdS} - \text{zNb}_2\text{O}_5$, ambos dopados com óxidos de neodímio (Nd_2O_3) e európio (Eu_2O_3). O objetivo consistiu em investigar o impacto da adição de Nb_2O_5 sobre as propriedades estruturais e luminescentes desses sistemas vítreos. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia Raman, absorção óptica, fotoluminescência (PL), fotoluminescência resolvida no tempo, incluindo medidas em função da temperatura e análise térmica diferencial (DTA). Os resultados indicam que o Nb_2O_5 atua predominantemente como formador de rede, promovendo a redução da energia de fônon dos sistemas vítreos. Essa modificação estrutural foi corroborada pelo aumento da razão de intensidade relativa (R) e do parâmetro de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2), os quais indicaram maior assimetria dos sítios ocupados pelos íons TR^{3+} . Nas amostras dopadas com Eu_2O_3 , os espectros de PL mostraram que a incorporação de Nb_2O_5 eleva a intensidade da banda de emissão centrada em 612 nm, associada à transição hipersensível ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). A análise das curvas de decaimento de PL revelou que, no sistema nanoestruturado com nanocristais (NCs) de CdS, os íons TR^{3+} distribuem-se entre dois sítios médios distintos de baixa simetria. No sistema vítreo sem CdS, por outro lado, esses íons ocupam um único sítio médio de baixa simetria. Em ambos os conjuntos investigados, os tempos de vida dos níveis metaestáveis $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} diminuíram com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , indicando que as alterações estruturais estão modulando as taxas de emissão radiativa e não radiativa dos íons TR^{3+} . Todas as amostras analisadas apresentaram razão de ramificação igual ou superior a 70% para a transição hipersensível do Eu^{3+} . No sistema vítreo sem CdS, a eficiência quântica de PL do Eu^{3+} aumentou de 79%, na amostra livre de Nb_2O_5 , para 93%, na amostra com a maior concentração de Nb_2O_5 . Esses resultados demonstram que o Nb_2O_5 atua como um eficiente modular e aprimorador das propriedades estruturais e luminescentes de vidros fosfato, tornando os vidros fosfato–nióbio promissores para o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes avançados com potencial para aplicações em dispositivos fotônicos.

Palavras-chave: vidro fosfato; pentóxido de nióbio; íons terras raras; NCs de CdS; energia de fônon; parâmetros de Judd–Ofelt; eficiência quântica; materiais luminescentes.

ABSTRACT

Niobium pentoxide (Nb_2O_5), when incorporated into glasses doped with trivalent rare-earth ions (RE^{3+}), has attracted growing interest from the scientific community due to its potential for the development of luminescent materials for optical device applications. In this study, two sets of samples based on the PANK phosphate glass matrix were investigated: $\text{PANK} - z\text{Nb}_2\text{O}_5$ and $\text{PANK} - y\text{CdS} - z\text{Nb}_2\text{O}_5$, both doped with neodymium oxide (Nd_2O_3) and europium oxide (Eu_2O_3). The objective was to investigate the impact of Nb_2O_5 addition on the structural and luminescent properties of these glass systems. The samples were characterized by Raman spectroscopy, optical absorption, photoluminescence (PL), time-resolved photoluminescence, including temperature-dependent measurements, and differential thermal analysis (DTA). The results indicate that Nb_2O_5 acts predominantly as a network former, promoting a reduction in the phonon energy of the glass systems. This structural modification was corroborated by the increase in the relative intensity ratio (R) and in the Judd–Ofelt intensity parameter (Ω_2), which indicated greater asymmetry of the sites occupied by the RE^{3+} ions. In the Eu_2O_3 -doped samples, the PL spectra showed that the incorporation of Nb_2O_5 increases the intensity of the emission band centered at 612 nm, associated with the hypersensitive transition ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). The analysis of the PL decay curves revealed that, in the nanostructured system containing CdS nanocrystals (NCs), the RE^{3+} ions are distributed between two distinct low-symmetry average sites. In the glass system without CdS, on the other hand, these ions occupy a single low-symmetry average site. In both investigated sets, the lifetimes of the metastable $^4\text{F}_{3/2}$ level of Nd^{3+} and the $^5\text{D}_0$ level of Eu^{3+} decreased with increasing Nb_2O_5 concentration, indicating that the structural changes are modulating the radiative and non-radiative emission rates of the RE^{3+} ions. All analyzed samples exhibited branching ratios equal to or greater than 70% for the hypersensitive Eu^{3+} transition. In the glass system without CdS, the PL quantum efficiency of Eu^{3+} increased from 79% in the Nb_2O_5 -free sample to 93% in the sample with the highest Nb_2O_5 concentration. These results demonstrate that Nb_2O_5 acts as an efficient modulator and enhancer of the structural and luminescent properties of phosphate glasses, making niobium-phosphate glasses promising for the development of advanced photoluminescent materials with potential applications in photonic devices.

Keywords: *phosphate glass; niobium pentoxide; rare-earth ions; CdS NCs; phonon energy; Judd–Ofelt parameters; quantum efficiency; luminescent materials.*

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Representação das unidades estruturais Q^p do vidro fosfato. Os átomos estão indicados pelas seguintes cores: preta (fósforo), verde (oxigênios ligantes) e vermelha (oxigênios não ligantes). Fonte: adaptada das referências [47,48].27
- Figura 2** – Ilustração da estrutura do vidro fosfato, onde os átomos representados na cor preta (fósforo), verde (oxigênios ligantes) e vermelha (oxigênios não ligantes). Fonte: Adaptada da referência [47].27
- Figura 3** – (a) Ilustração do efeito de confinamento quântico em pontos quânticos; (b) representação da largura dos poços de potencial de níveis de energia de pontos quânticos comparada a moléculas, átomos e partículas agregadas (do inglês *bulk*); (c) representação da dependência do *band gap* dos nanocristais com o tamanho das partículas. Fonte: [53].29
- Figura 4** – Representação dos processos de absorção, emissão radiativa e deslocamento de Stokes em um sistema de dois níveis eletrônicos. (a) Energias de absorção e emissão considerando uma rede rígida. (b) Energias de absorção e emissão em uma rede vibrante, descritas em função da coordenada configuracional Q ; as setas onduladas indicam relaxações vibracionais não radiativas. (c) Representação espectral do deslocamento Stokes entre as bandas de absorção e emissão. Fonte: Adaptada das referências [53,65].34
- Figura 5** – Representação dos processos de decaimento radiativo e não radiativo de um estado emissor, em que A_{rad} corresponde à taxa de decaimento radiativo, A_{nrad} à taxa de decaimento não radiativo e N_0 à população inicial do estado emissor. Fonte: Adaptada da referência [53].36
- Figura 6** – Curva de decaimento da intensidade de fotoluminescência (PL) normalizada em função do tempo, em milissegundos (ms). A curva experimental, representada em preto, foi registrada sob excitação por um laser de 532 nm, com modulação realizada por um *chopper* óptico com frequência de 30 Hz. A curva contínua, em vermelho, corresponde ao ajuste teórico obtido por meio de uma função de decaimento monoexponencial. O *inset* apresenta a mesma curva de decaimento em escala monologarítmica (*monolog*). Fonte: Produzida pelo autor.38
- Figura 7** – Algumas emissões permitidas pela regra de seleção para os cinco primeiros níveis de energia de Bohr do átomo de hidrogênio. Fonte: Adaptada da referência [66].40
- Figura 8** – Ilustração de funções de distribuição radial do lutécio ($[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$). Fonte: [53]. *Inset*: Representação ilustrativa da estrutura atômica dos íons Lantanídeos. Fonte: Adaptada da referência [72].43

Figura 9 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando as interações elétron–elétron (Termos), acoplamento spin–órbita (Níveis) e efeito do campo ligante (Subníveis Stark). Fonte: Adaptada da Referência [80].	44
Figura 10 – Diagrama parcial dos níveis de energia $4f^n$ dos íons TR^{3+} . Considerando o íon terra rara livre. Fonte: [53].	46
Figura 11 – Espectros de emissão de vários lantanídeos em filmes finos de $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$ na faixa de 450–1410 nm. Fonte: Adaptada da referência [81].	46
Figura 12 – Ilustração de algumas aplicações das terras raras (TR). Fonte: Referência [83].	48
Figura 13 – (a) Principais reservas mundiais de terras raras em 2024. (b) Produção de TR pelos principais países em 2024. A produção brasileira foi incluída na categoria “Outros Países”. Fonte: Elaborada pelo próprio autor a partir dos dados obtidos nas referências [10,11].	49
Figura 14 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Eu^{3+} , destacando as principais emissões radiativas a partir do nível metaestável ($^5\text{D}_0$) sob excitação por um laser operando em 532 nm. Estão indicadas as transições de dipolo elétrico (DE), dipolo magnético (DM) e proibidas. A seta ondulada descendente representa o decaimento não radiativo. Fonte: Adaptada da referência [85], com uso de dados obtidos na referência [22].	51
Figura 15 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} , destacando as principais emissões radiativas a partir do nível eletrônico metaestável ($^4\text{F}_{3/2}$) sob excitação por um laser operando em 532 nm. As setas onduladas descendentes representam os decaimentos não radiativos. Fonte: Adaptada das referências [87,88].	52
Figura 16 – Mecanismo de relaxação multifônon em terras raras, representando a energia de fônon ($\hbar\omega$) da rede vítrea e/ou de grupos hidroxila (OH). Fonte: Referência [53].	63
Figura 17 – Ilustração do mecanismo de relaxação multifônon induzido pelas vibrações da matriz PANK. (a) Processo de decaimento não radiativo a partir do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} . (b) Processo de decaimento não radiativo a partir do nível metaestável $^5\text{D}_0$ do íon de Eu^{3+} . A sigla TENR designa a transferência de energia não radiativa do íon TR^{3+} para a matriz hospedeira. Fonte: Produzida pelo autor com base nas referências [28,86].	65
Figura 18 – Representação esquemática do mecanismo de relaxação multifônon induzido pelas vibrações dos grupos hidroxila (OH) encontrados em moléculas de H_2O , evidenciando o processo de decaimento não radiativo dos íons de Nd^{3+} em (a) e de Eu^{3+} em (b), inseridos na matriz hospedeira. A sigla TENR denomina a transferência de energia não radiativa do íon TR^{3+} para os grupos OH presentes na matriz PANK. Fonte: (a) Produzida pelo autor; (b) Adaptada da referência [53].	66

Figura 19 – Representação do mecanismo de relaxação cruzada entre íons de Nd^{3+} , responsável pela supressão da luminescência. Fonte: Adaptada das referências [28,107].	67
Figura 20 – (a) Principais reservas mundiais de nióbio em 2024. (b) Produção de nióbio pelos principais países em 2024. Fonte: Elaborada pelo próprio autor baseado nos dados obtidos nas referências [10,11].	69
Figura 21 – Imagens representativas das amostras: (a) vidro fosfato e vidro fosfato nanoestruturado com CdS ; (b) e (c) vidro fosfato nanoestruturado com diferentes concentrações de Nb_2O_5 , dopado com Eu_2O_3 e Nd_2O_3 , respectivamente. Fonte: Produzida pelo autor.	73
Figura 22 – Imagens representativas das amostras de vidro fosfato com diferentes concentrações de Nb_2O_5 e dopadas com (a) Eu_2O_3 e (b) Nd_2O_3 . Fonte: Produzida pelo autor.	73
Figura 23 – Imagem ilustrativa do espectrômetro Raman confocal utilizado na aquisição dos espectros Raman. Fonte: Referência [112].	75
Figura 24 – Fotografia do espectrofotômetro e da esfera integradora utilizados na aquisição dos espectros de absorção óptica. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	76
Figura 25 – Configuração experimental utilizada para medir a fotoluminescência dos íons TR^{3+} em função da temperatura. A indica a posição da amostra, e os elementos ópticos empregados são: E (espelho), L (lente), F (filtro) e D (detector). Fonte: Adaptada da referência [113].	77
Figura 26 – Configuração experimental utilizada para medir o tempo de vida de fotoluminescência dos íons TR^{3+} em função da temperatura. A indica a posição da amostra, e os elementos ópticos empregados são: E (espelho), L (lente), Div (divisor de feixe), F (filtro) e D (detector). Fonte: Adaptada das referências [88,113].	78
Figura 27 – Espectros Raman das amostras de vidro fosfato. (a) sem Nb_2O_5 e (b) com Nb_2O_5 . Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	80
Figura 28 – Representação de como a adição de Nb_2O_5 atua na estrutura do vidro fosfato. (a) matriz de vidro fosfato e (b) matriz de vidro fosfato–nióbio. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	83
Figura 29 – (a) Espectros de PL normalizados pela intensidade do pico de 591 nm para as amostras dopadas com íons de Eu^{3+} . <i>Inset</i> : Espectros de PL das amostras PE, PEC e PEC20Nb em 77 K. (b) Parâmetro da razão de assimetria (R) dos sítios. <i>Inset</i> : Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons de Eu^{3+} sob excitação de um laser de 532 nm à temperatura ambiente. A linha é apenas um guia para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	86

Figura 30 – Espectros de absorção óptica das amostras (a) P (vidro fosfato PANK), PC (vidro fosfato nanoestruturado com NCs de CdS) e (b) PE (matriz PANK dopada com Eu^{3+}). Fonte: Produzida pelo próprio autor.	90
Figura 31 – Espectros das amostras do sistema vítreo PANK – yCdS – zNb_2O_5 dopadas com Nd_2O_3 . (a) Absorção óptica e (b) fotoluminescência. Os espectros de absorção óptica foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo autor.	91
Figura 32 – (a) Tempo de vida médio (τ_{Nd}) do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} . <i>Inset</i> : Exemplo de curva de decaimento de PL em escala <i>monolog</i> da transição eletrônica ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$) para as amostras PNC20Nb e PNC50Nb. As curvas de decaimento foram obtidas com um feixe de excitação em 532 nm com uma potência de 50 mW e um <i>chopper</i> com frequência de 240 Hz. A linha é apenas um guia para os olhos. (b) Processo de transferência de energia radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} sob excitação de 532 nm. (c) Níveis de energia dos íons de Nd^{3+} e a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) dos NCs de CdS. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	92
Figura 33 – (a) Tempo de vida médio (τ_{Eu}) do nível eletrônico metaestável $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} em temperatura ambiente. A linha é apenas um guia para os olhos. (b) Curvas de decaimento de PL das amostras PE, PEC10Nb e PEC30Nb. <i>Inset</i> : As mesmas curvas de decaimento de PL em escala <i>monolog</i> . Essas curvas de decaimento foram obtidas com uma fonte de excitação em 532 nm com uma potência de 100 mW e um <i>chopper</i> com frequência de 30 Hz. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	94
Figura 34 – Representação das reações químicas de introdução de grupos OH na estrutura do vidro fosfato. (a) Por meio da troca iônica $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ e (b) Por meio da quebra das ligações P–O–P. Fonte: Adaptada das referências [167,168].	100
Figura 35 – Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação em 532 nm, com variação da temperatura das amostras entre 77 e 480 K: (a) amostra PN e (b) amostra PE. Fonte: Produzida pelo autor.	104
Figura 36 – (a) Área (intensidade integrada) das bandas, centradas em 751 e 805 nm, dos espectros de PL da amostra PN em função da temperatura; (b) Área das bandas de PL, centradas em 877 nm e 612 nm, correspondentes às amostras PNC30Nb e PEC30Nb, respectivamente, em função da temperatura. As linhas que conectam os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	106
Figura 37 – (a) Espectros de fotoluminescência da amostra PC (vidro fosfato nanoestruturado com CdS) em função da variação da temperatura. (b) Área (intensidade integrada) da banda de	

emissão da amostra PC em função da temperatura. A linha é apenas um guia para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	107
Figura 38 – Espectros de emissão da amostra de vidro fosfato nanoestruturado com CdS e dopada com Nd_2O_3 em função da temperatura. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	108
Figura 39 – (a) Tempo de vida (τ_{Nd}) do nível eletrônico metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. (b) Tempo de vida (τ_{Eu}) do nível eletrônico metaestável $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. As medidas foram realizadas sob excitação por laser operando em 532 nm. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	109
Figura 40 – Espectros Raman das amostras de (a) vidro fosfato e (b) vidro fosfato–nióbio. Os espectros das amostras de vidro fosfato–nióbio foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo autor.	112
Figura 41 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras P e P50Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	113
Figura 42 – Tendência da área relativa A_r ($\pm 0,1\%$) dos modos ativos de vibração em função da concentração de Nb_2O_5 : (a) referentes às unidades estruturais PO_4 e (b) às unidades estruturais NbO_6 . As linhas tracejadas são usadas apenas como um guia visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	117
Figura 43 – Curvas de DTA das amostras P, P5Nb, P10Nb e P20Nb.	119
Figura 44 – (a) Espectros de absorção óptica da matriz PANK, na forma não dopada e contendo diferentes concentrações de Nb_2O_5 , registrados no intervalo de 280 a 1400 nm. O <i>Inset</i> apresenta os mesmos espectros na região de 280 a 400 nm. Plote Tauc para determinar a E_g da (b) banda direta e (c) banda indireta e (d) Imagens representativas das amostras do sistema vítreo: PANK – zNb_2O_5 , onde $z = 0, 5, 10, 20, 30, 40$ e 50 (peso%). Fonte: Produzida pelo próprio autor.	120
Figura 45 – Espectros de absorção óptica das amostras de vidro fosfato contendo diferentes quantidades de Nb_2O_5 e dopadas com (a) Eu_2O_3 e (b) Nd_2O_3 . Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo autor.	123
Figura 46 – (a) Os espectros de PL foram registrados sob excitação de um laser de 532 nm, à temperatura ambiente, e posteriormente normalizados em relação à intensidade do pico de emissão centrado em 592 nm, para as amostras do sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 dopadas com Eu_2O_3 . (b) Razão de intensidade relativa de PL (R) e parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt	

(Ω_2). As linhas tracejadas são apresentadas exclusivamente com a finalidade de orientação visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	126
Figura 47 – Espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 . Fonte: Produzida pelo próprio autor.	128
Figura 48 – (a) Curvas de decaimento de PL das amostras PE, PE5Nb, PE10Nb, PE20Nb, PE30Nb, PE40Nb e PE50Nb. <i>Inset</i> : as mesmas curvas apresentadas em escala <i>monolog</i> . Os dados foram obtidos sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW modulada por um <i>chopper</i> óptico operando com frequência de 30 Hz. (b) Tempos de vida do estado emissor $^5\text{D}_0$ dos íons de Eu^{3+} , determinados à temperatura ambiente, com incerteza experimental de $\pm 0,02$ ms. A linha tracejada é empregada unicamente como um guia visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	130
Figura 49 – (a) Curvas de decaimento de PL das amostras PN, PN5Nb, PN10Nb, PN20Nb, PN30Nb, PN40Nb e PN50Nb. <i>Inset</i> : as mesmas curvas apresentadas em escala <i>monolog</i> . Os dados foram obtidos sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW modulada por um <i>chopper</i> óptico operando com frequência de 240 Hz. (b) Tempo de vida do nível $^4\text{F}_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} à temperatura ambiente, com erro experimental de ± 10 μs . A linha tracejada é usada apenas como um guia visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	130
Figura 50 – (a) Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} , contendo as transições eletrônicas observadas nos espectros de absorção óptica (setas ascendentes, em azul) e de fotoluminescência (setas descendentes, em verde) das amostras dopadas com Eu_2O_3 . (b) Representação esquemática do processo da transferência de energia não radiativa (TENR) dos íons de Eu^{3+} para os grupos OH presentes na matriz hospedeira, indicando que o íon é excitado por um laser operando em 532 nm, seguido por um decaimento não radiativo (NR) e, posteriormente, pelo processo de relaxação multifônon a partir dos níveis metaestáveis do íon de Eu^{3+} , induzido pelos osciladores OH. Fonte: Produzida pelo autor.	132
Figura 51 – (a) Taxas de emissão radiativa (A_{rad} , s^{-1}) e não radiativa (A_{nrad} , s^{-1}); (b) eficiência quântica de fotoluminescência (η) das amostras do sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 dopadas com Eu_2O_3 , calculada pela expressão $\eta = \tau_{\text{Eu}}/\tau_{\text{rad}} \times 100\%$, onde τ_{Eu} ($\pm 0,02$ ms) foi obtido a partir da excitação do Eu^{3+} por uma fonte laser de 532 nm. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	133
Figura 52 – Espectros de fotoluminescência (PL) em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K: (a) amostra PN dopada com Nd^{3+} e (b) amostra PE dopada com Eu^{3+} . As medidas foram obtidas sob excitação em 532 nm. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	136

Figura 53 – Área (intensidade integrada) das bandas dos espectros de fotoluminescência (PL) em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K. (a) Banda centrada em 877 nm para as amostras dopadas com Nd^{3+} . (b) Banda centrada em 612 nm para as amostras dopadas com Eu^{3+} . As linhas que conectam os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo autor.	137
Figura 54 – FWHM das bandas dos espectros de PL em função da temperatura, no intervalo de 80 a 480 K. (a) Largura a meia altura da banda centrada em 877 nm para as amostras dopadas com Nd_2O_3 . (b) Largura a meia altura da banda centrada em 612 nm para as amostras dopadas com Eu_2O_3 . As linhas que conectam os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo autor.	138
Figura 55 – Tempo de vida em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K, para amostras com diferentes concentrações de Nb_2O_5 . As medidas foram realizadas sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW, modulada por um <i>chopper</i> óptico operando com frequência de 240 Hz para o Nd^{3+} e de 30 Hz para o Eu^{3+} . (a) Tempo de vida (τ_{Nd}) do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} . (b) Tempo de vida (τ_{Eu}) do nível metaestável $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} . Fonte: Produzida pelo autor.	139
Figura 56 – (a) Tempo de vida (τ_{Nd}) do nível eletrônico metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. (b) Tempo de vida (τ_{Eu}) do nível eletrônico metaestável $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. As medidas foram realizadas sob excitação em 532 nm. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo autor.	140
Figura 57 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras P, PNC, PNC5Nb e PNC10Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	147
Figura 58 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.	147
Figura 59 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras P, P5Nb, P10Nb, P20Nb, P30Nb, P40Nb e P50Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos	

espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global.

Fonte: Produzida pelo próprio autor..... 150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Configurações eletrônicas das terras raras.....	30
Tabela 2 – Espectro eletromagnético.....	32
Tabela 3 – Regras de seleção da teoria de Judd–Ofelt para transições intraconfiguracionais f – f. Nessa notação, S representa o número quântico do momento angular de spin total, L o número quântico do momento angular orbital total e J o número quântico do momento angular total.....	42
Tabela 4 – Conjunto de amostras de vidro fosfato nanoestruturado com NCs semicondutores de CdS, contendo diferentes concentrações de Nb ₂ O ₅ e dopadas com íons TR ³⁺	72
Tabela 5 – Conjunto de amostras de vidro fosfato com diferentes concentrações de Nb ₂ O ₅ e dopadas com íons TR ³⁺	74
Tabela 6 – Valores do número de onda k (cm ⁻¹) e da área relativa A_r (%) obtidos da deconvolução Gaussiana de cada espectro da Figura 1.....	82
Tabela 7 – O parâmetro razão de assimetria (R), ver Equação (46), do Eu ³⁺ em vidro fosfato e vidro de fosfato–nióbio.....	88
Tabela 8 – Parâmetros obtidos no ajuste biexponencial das curvas de decaimento de PL das amostras dopadas com Nd ₂ O ₃	95
Tabela 9 – Parâmetros obtidos no ajuste biexponencial das curvas de decaimento de PL das amostras dopadas com Eu ₂ O ₃	95
Tabela 10 – Razão de assimetria R (R_f); parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2 e Ω_4) $\times 10^{-20}$ cm ² ; taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) s ⁻¹ , taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) s ⁻¹ e taxa de emissão total (A_{total}) s ⁻¹ ; tempos de vida radiativo (τ_{rad}) ms e experimental (τ_{Eu}) ($\pm 0,03$ ms); seção de choque de emissão estimulada no pico $\sigma_{02} \times 10^{-22}$ cm ² , associada à transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ ; razão de ramificação (β_{02})% da transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ ; e eficiência quântica de fotoluminescência (η) das amostras dopadas com Eu ₂ O ₃ . A eficiência quântica de fotoluminescência foi determinada pela relação $\eta = \tau_{Eu}/\tau_{rad} \times 100\%$	98
Tabela 11 – Razão de intensidade relativa (R), também denominada razão de assimetria, em função da concentração de Nb ₂ O ₅ e da temperatura das amostras do sistema vítreo PANK – yCdS – zNb ₂ O ₅ dopadas com Eu ₂ O ₃	109
Tabela 12 – Valores do número de onda k (± 2 cm ⁻¹) e da área relativa A_r ($\pm 0,1\%$) dos modos Raman ativos obtidos através do processo de deconvolução Gaussiana de cada espectro apresentado na Figura 40.....	115

Tabela 13 – Valores da energia de <i>gap</i> óptico (bandas direta e indireta) e da temperatura de transição vítrea das amostras do sistema vítreo PANK – zNb ₂ O ₅ , com z = 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 (peso%).	121
Tabela 14 – Razão de assimetria R (R_f); parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2 e Ω_4) $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$; taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) s^{-1} , taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) s^{-1} e taxa de emissão total (A_{total}) s^{-1} ; tempos de vida radiativo (τ_{rad}) ms e experimental (τ_{Eu}) ($\pm 0,02$ ms); seção de choque de emissão estimulada no pico $\sigma_{02} \times 10^{-22} \text{ cm}^2$, associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; razão de ramificação (β_{02})% da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; e eficiência quântica de fotoluminescência (η) das amostras dopadas com Eu ₂ O ₃ . A eficiência quântica de fotoluminescência foi determinada pela relação $\eta = \tau_{Eu}/\tau_{rad} \times 100\%$.	134
Tabela 15 – Números de onda das posições de pico das bandas nos espectros Raman da PANK (40P ₂ O ₅ – 15Al ₂ O ₃ – 35Na ₂ O – 10K ₂ O) e do CdS, juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.	148
Tabela 16 – Números de onda das posições de pico das bandas Raman do Nb ₂ O ₅ nos espectros das amostras P, PNC, PNC5Nb, PNC10Nb, PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb, juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.	149
Tabela 17 – Números de onda das posições de pico das bandas nos espectros Raman da PANK (40P ₂ O ₅ – 15Al ₂ O ₃ – 35Na ₂ O – 10K ₂ O), juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.	151
Tabela 18 – Números de onda das posições de pico das bandas Raman do Nb ₂ O ₅ nos espectros das amostras P, P5Nb, P10Nb, P20Nb, P30Nb, P40Nb e P50Nb, juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.	152

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	22
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivo geral.....	25
2.2	Objetivos específicos	25
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	26
3.1	Vidro fosfato.....	26
3.2	Nanocristais	28
3.3	Os elementos terras raras	29
3.3.1	Luminescência	31
3.3.2	Regras de seleção.....	39
3.3.3	Propriedades Espectroscópicas.....	42
3.3.4	Os íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}	47
3.4	Teoria de Judd–Ofelt.....	52
3.4.1	Parâmetros de Judd–Ofelt com base em espectros de absorção.....	53
3.4.2	Parâmetros de Judd–Ofelt com base em espectros de emissão	57
3.4.3	Decaimento não radiativo em íons TR^{3+}	62
3.5	Pentóxido de Níbio (Nb_2O_5)	68
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	70
4.1	Processo de produção das amostras	70
4.2	Técnicas de caracterização.....	75
4.2.1	Espectroscopia Raman.....	75
4.2.2	Análise térmica diferencial (DTA)	76
4.2.3	Caracterização óptica.....	76
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
5.1	Vidros do sistema PANK – yCdS – zNb_2O_5 dopados com Nd^{3+} e Eu^{3+}	79
5.1.1	Análise dos espectros Raman	79

5.1.2	Fotoluminescência do Eu^{3+} como sonda espectroscópica	84
5.1.3	Impacto do Nb_2O_5 nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}	89
5.1.4	Influência da temperatura nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}	103
5.1.5	Conclusões: amostras do sistema PANK – yCdS – zNb_2O_5 dopadas com Nd^{3+} e Eu^{3+}	110
5.2	Vidros do sistema PANK – zNb_2O_5 dopados com Nd^{3+} e Eu^{3+}	111
5.2.1	Análise dos espectros Raman	111
5.2.2	Análise térmica diferencial (DTA)	118
5.2.3	Absorbância	119
5.2.4	Fotoluminescência, medidas de tempo de vida e parâmetros de Judd–Ofelt .	124
5.2.5	Influência da temperatura nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}	135
5.2.6	Conclusões: amostras do sistema PANK – zNb_2O_5 dopadas com Nd^{3+} e Eu^{3+}	140
6	CONCLUSÕES GERAIS.....	141
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	143
APÊNDICE A: Artigos científicos publicados.....		144
APÊNDICE B: Trabalhos apresentados em eventos científicos		145
APÊNDICE C: Deconvolução Gaussiana e tabela de atribuição dos modos vibracionais das bandas nos espectros Raman		147
APÊNDICE C ₁ : Sistema vítreo PANK – yCdS – zNb_2O_5 dopado com Nd^{3+}		147
APÊNDICE C ₂ : Sistema vítreo PANK – zNb_2O_5		150
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		153

1 INTRODUÇÃO

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), quando incorporado em vidros dopados com íons trivalentes de terras raras (TR^{3+}), tem sido amplamente investigado com a finalidade de desenvolver novos materiais luminescentes com potencial para aplicações em dispositivos ópticos [1–3]. Atualmente, há uma variedade de aplicações para materiais luminescentes, tais como: lâmpadas fluorescentes compactas, lâmpadas LED, displays, células solares, marcadores biológicos, sensores ópticos de temperatura, amplificadores ópticos e lasers [4–9]. Adicionalmente, o nióbio (Nb), assim como os elementos terras raras (TR), possui elevada relevância estratégica, sendo classificado como um mineral crítico [10].

Em 2024, de acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) [10], o Brasil ocupou a primeira posição em reservas mundiais de Nb_2O_5 , com aproximadamente 89% do total global. No mesmo ano, o país também liderou a produção mundial de nióbio, respondendo por cerca de 95% da produção global. Segundo a Agência Nacional de Mineração (ANM) [11], a produção brasileira de pentóxido de nióbio concentrou-se nos estados de Minas Gerais (MG), com 65,4%, e Goiás (GO), com 34,6%, sendo a maior jazida localizada em Araxá-MG [12]. Esse cenário evidencia a elevada relevância estratégica do nióbio para o Brasil, especialmente para o estado de Minas Gerais. Nesse contexto, justifica-se a investigação do impacto de sua incorporação em vidros luminescentes, visando à identificação de potenciais aplicações em dispositivos luminescentes inovadores.

O vidro fosfato tem sido amplamente utilizado como matriz hospedeira em virtude de sua elevada solubilidade para íons TR^{3+} , ampla janela de transparência óptica, que se estende do ultravioleta ao infravermelho próximo, e energia de fônon intermediária [13,14]. No entanto, esse sistema vítreo também apresenta algumas limitações, como energia de fônon relativamente elevada e higroscopicidade significativa. Em vidros fosfato higroscópicos [15], durante a fusão e a formação do vidro, presume-se que as moléculas de água (H_2O) provenientes da atmosfera do forno reajam com a estrutura da rede vítrea. Esse processo favorece a incorporação de grupos OH, reduzindo a quantidade de ligações P–O–P na estrutura vítrea e promovendo a formação de terminações de cadeia na forma de grupos P–OH. Tais limitações contribuem para o aumento da probabilidade de decaimentos não radiativo e para a diminuição da durabilidade química, tornando necessária a incorporação de óxidos intermediários capazes de aprimorar a estrutura desses sistemas vítreos.

Nesse contexto, o Nb_2O_5 destaca-se como um componente particularmente relevante, por se tratar de um óxido intermediário [16,17], isto é, capaz de atuar como modificador e/ou

formador de rede vítrea. O pentóxido de nióbio apresenta diversas propriedades notáveis, como elevados índices de refração linear e não linear, alta constante dielétrica e elevada transmitância óptica [12,18]. Assim, dependendo da composição química da matriz vítrea, o Nb_2O_5 pode desempenhar de forma eficiente o papel de formador de rede [19]. Essas características tornam o pentóxido de nióbio um candidato promissor para o desenvolvimento de sistemas vítreos.

Neste estudo, dentre os íons TR^{3+} , optou-se pela utilização do európio (Eu_2O_3) e do neodímio (Nd_2O_3) como dopantes. O európio destaca-se como um dos elementos mais amplamente investigados para aplicações fotoluminescentes [20,21]. Ademais, o íon de Eu^{3+} é frequentemente mencionado na literatura como uma sonda espectroscópica [22]. A razão de intensidade relativa (R), definida como a razão entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (dipolo elétrico, hipersensível) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (dipolo magnético, pouco sensível à simetria), constitui um relevante indicador de mudanças na simetria dos sítios ocupados pelos íons de Eu^{3+} [22]. Desse modo, a espectroscopia de luminescência do Eu^{3+} oferece um método eficaz para investigar alterações microestruturais na rede vítrea. Adicionalmente, a teoria de Judd–Ofelt [23,24] foi utilizada, nas amostras dopadas com Eu_2O_3 , para determinar os parâmetros de intensidade Ω_q ($q = 2, 4$ e 6) e as grandezas radiativas deles derivadas. Entre esses parâmetros, Ω_2 é sensível à assimetria do sítio e à natureza química dos ligantes que circundam o íon TR^{3+} , enquanto Ω_4 e Ω_6 constituem sondas importantes para avaliar alterações no caráter covalente das interações entre o íon TR^{3+} e os ligantes [24–26].

Por sua vez, o Nd^{3+} destaca-se entre os íons terras raras mais utilizados em diferentes aplicações, quando se considera o volume total consumido desses elementos [6]. Além disso, em razão de sua elevada intensidade de emissão em torno de 1060 nm, o neodímio é amplamente empregado, principalmente em sistemas laser, como no laser de cristal Nd: YAG. Por essa razão, o primeiro vidro laser foi dopado com neodímio [27]. Nos últimos anos, a produção de vidros laser tem sido predominantemente realizada utilizando vidros fosfato dopados com Nd_2O_3 [28], pois esses materiais são candidatos promissores para aplicações em lasers de estado sólido de alta potência [14].

Por outro lado, relatos na literatura indicam que a inserção de pentóxido de nióbio no vidro fosfato aumenta a temperatura de transição vítrea (T_g) e a durabilidade química desse material. Esse efeito tem sido observado, por exemplo, em vidros fosfato de nióbio com as determinadas composições químicas $50\text{P}_2\text{O}_5 - (50 - x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $(50 - x/2)\text{P}_2\text{O}_5 - (50 - x/2)\text{Na}_2\text{O} - x\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($x = 0 - 40$ mol%) [29]. Isso acontece porque, na estrutura da rede vítrea, as cadeias P–O–P são substituídas por cadeias Nb–O–P e Nb–O–Nb, nas quais a energia

de ligação do Nb–O > P–O [30]. Adicionalmente, para o vidro fosfato de nióbio com a composição nominal $(100 - x)[(P_2O_5)/3 - (BaO)/3 - (K_2O)/3] - xNb_2O_5$, onde $x = 0 - 60$ mol%, observou-se que as alterações na estrutura da rede, causadas pela incorporação de Nb_2O_5 no vidro fosfato, resultaram na redução dos grupos OH e do coeficiente de expansão térmica, bem como no aumento da densidade, do módulo de elasticidade e do índice de refração linear [31,32]. Além disso, tem sido relatado que a presença de pentóxido de nióbio no vidro provoca uma redução da energia de fônon e um aumento da polarizabilidade eletrônica e da eficiência quântica de fotoluminescência [19,33,34]. Por outro lado, para a matriz de vidro fosfato de nióbio com a composição $xNb_2O_5 - (1 - x)NaPO_3$, onde $x = 0 - 0.40$ mol%, Flambard *et al.* [18] notaram um aumento do índice de refração não linear, devido à adição de Nb_2O_5 no vidro fosfato.

Considerando essas características, para aplicações ópticas, o vidro fosfato de nióbio é amplamente reconhecido como uma matriz hospedeira superior para íons TR^{3+} , quando comparado ao vidro fosfato [1,35]. Por isso, o vidro fosfato–nióbio tem sido sugerido para várias aplicações, tais como: filtros na região do UV; conversores de energia do UV e IR para o visível; fabricação de fibras ópticas para usar como amplificador óptico na 3ª janela de telecomunicação [3,35]; Laser no visível (laranja–vermelho) e no NIR ($1,056 \mu m$) [1,36]; diodos emissores de luz branca (W–LEDs) [37] e imobilização de resíduos nucleares [29]. No entanto, até onde temos conhecimento, o presente estudo relata pela primeira vez o desenvolvimento de uma matriz de vidro fosfato–nióbio, nanoestruturada com NCs de CdS, ampliando assim as possibilidades de aplicação deste material em dispositivos ópticos avançados.

Neste contexto, um sistema de vidro fosfato foi investigado e apresenta propriedades luminescentes promissoras quando dopado com íons de Nd^{3+} , tais como eficiência quântica e seção de choque de emissão estimulada [38–40]. Para aprimorar seu desempenho, a matriz foi nanoestruturada mediante a incorporação de NCs de CdS. Tal modificação permite a transferência de energia radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} , resultando em um aumento significativo da eficiência quântica de fotoluminescência na faixa do infravermelho próximo [41,42]. À luz dessas descobertas, neste trabalho, estudamos a matriz de vidro fosfato, denominado PANK, com a composição química nominal $40P_2O_5 - 15Al_2O_3 - 35Na_2O - 10K_2O$ (mol%), em dois sistemas vítreos distintos: (i) PANK – zNb_2O_5 e (ii) PANK – $yCdS - zNb_2O_5$ (nanoestruturado com NCs de CdS), dopada com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , para investigar a influência da incorporação de Nb_2O_5 nas propriedades estruturais e luminescentes destes materiais. Assim, a presença de pentóxido de nióbio nestes materiais tem como objetivo controlar e aprimorar

suas propriedades estruturais e luminescentes, visando o desenvolvimento de vidros fotoluminescentes inovadores e eficientes. A caracterização dessas amostras vítreas foi realizada através da aplicação das técnicas espectroscópicas: Absorção óptica, fotoluminescência (PL), fotoluminescência resolvida no tempo (tempo de vida), espalhamento Raman e análise térmica diferencial (DTA).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Os sistemas de vidro fosfato (PANK) têm sido objeto de investigação por parte do nosso Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM). Conforme relatado por Filho *et al.* [43], foi observado que a matriz PANK, com a composição nominal $40\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 35\text{Na}_2\text{O} - 10\text{K}_2\text{O}$ (mol%), apresenta um coeficiente térmico do caminho óptico próximo de zero ($ds/dT \approx 0$). Em outras palavras, o comportamento atérmico deste material à temperatura ambiente o qualifica como um candidato promissor para aplicações em sistemas de laser de estado sólido de alta potência [44]. Em virtude dessa descoberta relevante, propomos aprimorar outras propriedades desta matriz. Assim, o objetivo primordial deste trabalho consiste em investigar de maneira detalhada o efeito da variação da concentração de Nb_2O_5 sobre as propriedades estruturais e ópticas da matriz PANK, em dois sistemas vítreos: PANK – $z\text{Nb}_2\text{O}_5$ e PANK – $y\text{CdS} - z\text{Nb}_2\text{O}_5$ (nanoestruturado com NCs semicondutores de CdS), dopada com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , visando possíveis aplicações em dispositivos ópticos.

2.2 Objetivos específicos

Para obter o objetivo principal, foram necessárias as seguintes etapas específicas:

- a) Produzir amostras vítreas dos sistemas PANK – $z\text{Nb}_2\text{O}_5$ e PANK – $y\text{CdS} - z\text{Nb}_2\text{O}_5$, dopadas com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , variando a concentração de Nb_2O_5 na matriz de vidro fosfato PANK;
- b) Investigar, por espectroscopia Raman, as modificações estruturais induzidas pela incorporação de Nb_2O_5 na matriz PANK, com ênfase na formação das redes estruturais Nb–O–P e Nb–O–Nb;
- c) Determinar, por análise térmica diferencial, a influência da concentração de Nb_2O_5 sobre a temperatura de transição vítrea das amostras do sistema PANK – $z\text{Nb}_2\text{O}_5$;

- d) Avaliar o efeito da adição de Nb_2O_5 sobre a energia de fônon dos sistemas vítreos e sua relação com os processos de decaimento não radiativo dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} ;
- e) Utilizar os íons de Eu^{3+} como sonda espectroscópica para analisar as mudanças na simetria dos sítios ocupados pelos íons terras raras, por meio da razão de intensidade relativa (R) e do parâmetro de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2);
- f) Investigar, por espectroscopia de absorção óptica e fotoluminescência, o impacto do Nb_2O_5 nas propriedades ópticas dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} ;
- g) Analisar e ajustar as curvas de decaimento da intensidade de fotoluminescência dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} , a fim de determinar os tempos de vida experimentais dos níveis metaestáveis e avaliar a influência das alterações estruturais promovidas pela incorporação de Nb_2O_5 sobre esses parâmetros luminescentes;
- h) Determinar, nas amostras dopadas com Eu_2O_3 , os parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt Ω_q e as grandezas radiativas deles derivadas, incluindo a taxa de emissão radiativa total, a razão de ramificação, a seção de choque de emissão estimulada, o tempo de vida radiativo e a eficiência quântica de fotoluminescência;
- i) Investigar a influência da temperatura nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} , por meio da análise da intensidade de emissão e dos tempos de vida experimentais;
- j) Examinar de forma integrada as propriedades estruturais, térmicas e luminescentes dos sistemas vítreos investigados, visando avaliar o potencial dos vidros fosfato–nióbio dopados com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 para aplicações em dispositivos fotônicos.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Com a finalidade de compreender a influência do pentóxido de nióbio nas propriedades estruturais e ópticas dos sistemas vítreos $\text{PANK} - z\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{PANK} - y\text{CdS} - z\text{Nb}_2\text{O}_5$ dopados com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , apresentaremos, neste capítulo, um breve relato sobre vidros fosfato, nanocristais, os elementos terras raras e a teoria de Judd–Ofelt, que descreve o efeito da interação dos íons TR^{3+} com os ligantes do material.

3.1 Vidro fosfato

Atualmente, o vidro é definido como um material em estado sólido não cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea. Por ser um sólido não cristalino, a disposição dos átomos

na estrutura da rede vítrea é desordenada, apesar de apresentar uma ordem de curto alcance [45]. Os vidros à base de fosfato, na qual o formador de rede é o pentóxido de fósforo (P_2O_5), são constituídos por unidades fundamentais de tetraedros de fosfato (PO_4). Como mostrado na Figura 1, cada unidade PO_4 é composta por um átomo central de fósforo, representado na cor preta, ligado a três átomos de oxigênio através de ligações simples. O quarto átomo de oxigênio está conectado por uma ligação dupla e, por isso, não contribui para a formação da estrutura vítrea [46,47].

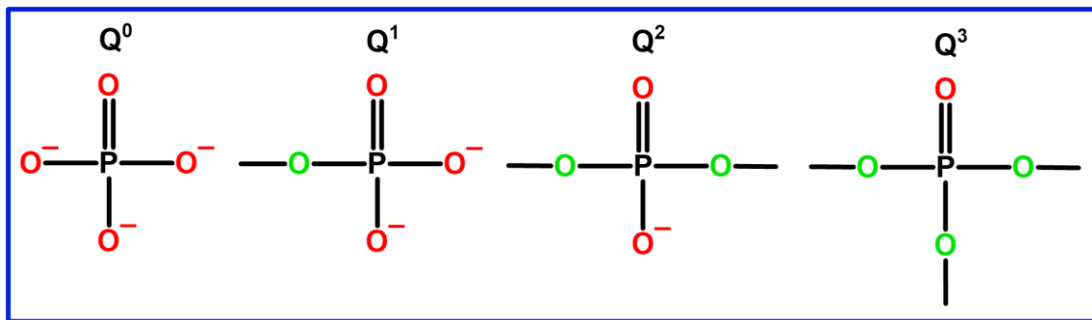


Figura 1 – Representação das unidades estruturais Q^p do vidro fosfato. Os átomos estão indicados pelas seguintes cores: preta (fósforo), verde (oxigênios ligantes) e vermelha (oxigênios não ligantes). Fonte: adaptada das referências [47,48].

Para a formação do vidro fosfato (Figura 2), os tetraedros PO_4 se ligam, por meio de ligações covalentes, através dos BOs (oxigênios ligantes), representados em verde na Figura 2, originando as cadeias do tipo P–O–P que constituem a rede vítrea. Por outro lado, os oxigênios terminais que não formam uma ponte entre os átomos de fósforo são chamados de oxigênios não ligantes (NBOs), indicados na cor vermelha na Figura 2.

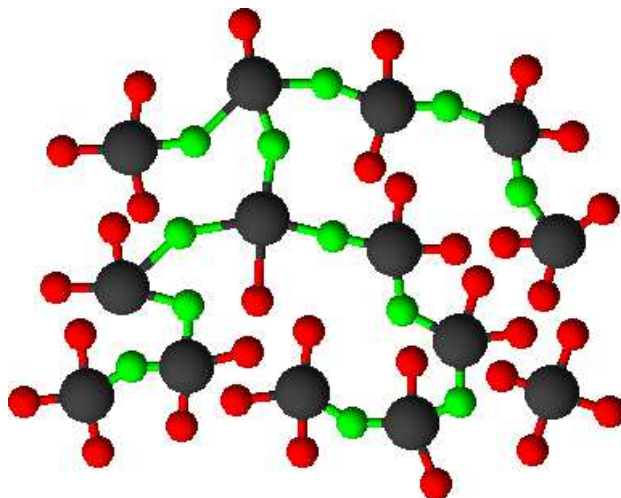


Figura 2 – Ilustração da estrutura do vidro fosfato, onde os átomos representados na cor preta (fósforo), verde (oxigênios ligantes) e vermelha (oxigênios não ligantes). Fonte: Adaptada da referência [47].

Neste contexto estrutural, os tetraedros de fosfato podem ser descritos por unidades estruturais do tipo Q^p (ver Figura 1) [47–50], onde $p = 0, 1, 2$ ou 3 representa o número de BOs (átomos destacados em verde na Figura 1) presentes em cada grupo PO_4 . Dessa forma, a unidade estrutural Q^0 , denominada ortofosfato, indica os grupos PO_4 isolados, contendo quatro NBOs; Q^1 (pirofosfato) corresponde aos tetraedros de fosfato com um BO e três NBOs; a unidade vibracional Q^2 , conhecida como metafosfato, representa os grupos PO_4 com dois BOs e dois NBOs e, por fim, Q^3 (ultrafosfato) refere-se aos tetraedros PO_4 com três BOs e um NBO [48,51].

3.2 Nanocristais

Os nanocristais (NCs) semicondutores são pequenas partículas cristalinas com dimensões na escala nanométrica, tipicamente compreendidas entre 1 e 100 nm [52]. Dentre os NCs, destacam-se os pontos quânticos (do inglês *Quantum Dots*), que representam uma classe específica de nanocristais semicondutores, cujos tamanhos são menores ou iguais ao raio de Bohr dos éxcitons (distância média do par elétron–buraco), conforme ilustrado na Figura 3(a). Nos pontos quânticos, tanto os elétrons quanto os buracos encontram-se confinados nas três direções espaciais, resultando na quantização dos níveis de energia eletrônicos, como representado na Figura 3(b). Esse fenômeno, comumente denominado de confinamento quântico com dimensão zero [53], é responsável pelas propriedades ópticas relevantes dos pontos quânticos. Em contraste, quando o tamanho dos NCs excede o raio de Bohr dos éxcitons, estes passam a se comportar como materiais *bulk* (Figura 3(a)), uma vez que não apresentam o efeito de confinamento quântico.

A Figura 3(c) mostra a representação da dependência da energia do *band gap* dos NCs com o seu tamanho. Em outras palavras, observa-se que, à medida que o diâmetro dos NCs aumenta, a energia do *band gap* diminui [54]. Essa característica permite a sintonização das propriedades luminescentes dos pontos quânticos por meio do controle de suas dimensões. Os pontos quânticos semicondutores têm sido amplamente investigados em diversas aplicações, incluindo diodos emissores de luz (LEDs) [55], lasers [56] e células solares [57].

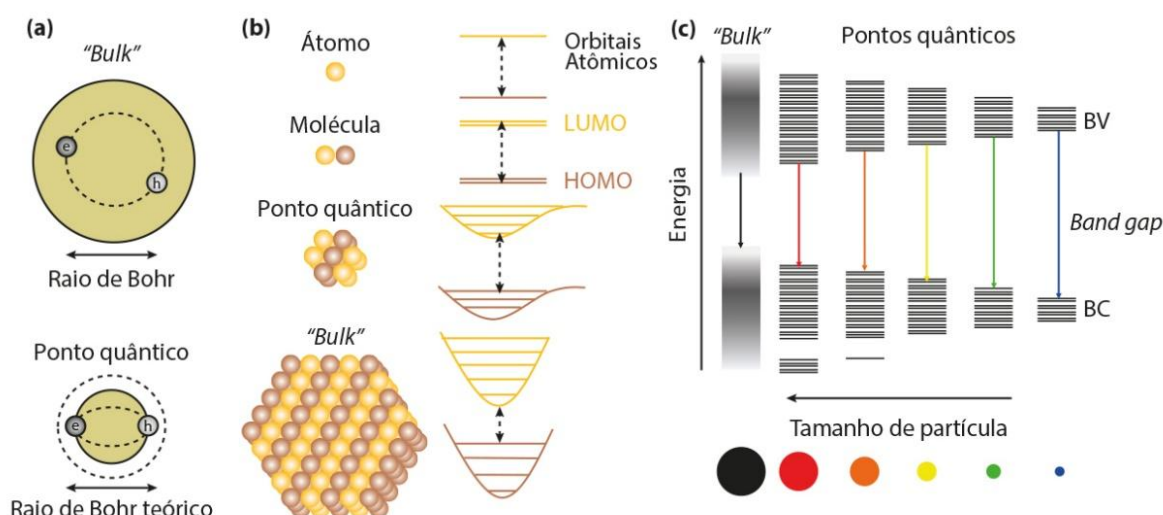


Figura 3 – (a) Ilustração do efeito de confinamento quântico em pontos quânticos; (b) representação da largura dos poços de potencial de níveis de energia de pontos quânticos comparada a moléculas, átomos e partículas agregadas (do inglês *bulk*); (c) representação da dependência do *band gap* dos nanocristais com o tamanho das partículas. Fonte: [53].

Dentre os nanocristais semicondutores inorgânicos, o sulfeto de cádmio (CdS) tem despertado especial interesse da comunidade científica devido às suas bandas de absorção e emissão localizadas na região visível do espectro eletromagnético. Além disso, os NCs de CdS exibem seção de choque de absorção significativamente maior que a dos íons terras raras, favorecendo uma absorção óptica mais eficiente da radiação incidente [58]. Esse comportamento torna os NCs de CdS potenciais sensibilizadores ópticos, uma vez que também tem sido observada a transferência de energia radiativa desses nanocristais para os íons de Nd^{3+} .

3.3 Os elementos terras raras

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) [59] define o termo terras raras (TR) como o conjunto de 17 elementos químicos, formado por 15 elementos que constituem a série lantanídeos, os quais se estendem do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$), acrescidos de mais 2 elementos, o escândio ($Z = 21$) e o ítrio ($Z = 39$). A similaridade das propriedades químicas dos TR tem origem em suas configurações eletrônicas. A Tabela 1 mostra a configuração eletrônica dos elementos TR, tanto no estado fundamental neutro quanto no estado de oxidação $3+$, o qual é considerado o mais estável e apresenta um raio iônico médio da ordem de 105 pm. Em particular, os lantanídeos (Ln) distinguem-se pelo preenchimento progressivo dos orbitais $4f^n$, onde n varia de 0 a 14 elétrons.

Tabela 1 – Configurações eletrônicas das terras raras.

Elemento químico	Símbolo	Número atômico (Z)	TR ⁰	TR ³⁺	Raio iônico* (pm)
Escândio	Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	[Ar]	87,0
Ítrio	Y	39	[Kr] 5d ¹ 5s ²	[Kr]	101,9
Lantânio	La	57	[Xe] 4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	116,0
Cério	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹	114,3
Praseodímio	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	112,6
Neodímio	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	110,9
Promécio	Pm	61	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	109,3
Samário	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	107,9
Európio	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	106,6
Gadolínio	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	105,3
Térbio	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	104,0
Disprósio	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	102,7
Hólmio	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	101,4
Érbio	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	100,4
Túlio	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	99,4
Itérbio	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	98,5
Lutécio	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	97,7

Configuração eletrônica do Argônio (Z = 18), do Criptônio (Z = 36) e do Xenônio (Z = 54). Para o Argônio: [Ar] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶, Criptônio: [Kr] = [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁶ e Xenônio: [Xe] = [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁶. * Raios iônicos efetivos para número de coordenação igual a 8. Fonte: Adaptada da referência [53].

Apesar da denominação “terras raras” sugerir escassez na crosta terrestre, sabe-se, atualmente, que esses elementos não são necessariamente raros, uma vez que sua abundância é superior à de elementos como prata e mercúrio, os quais não são classificados como raros [60]. Ademais, a soma das abundâncias dos 17 elementos terras raras é comparável à soma das abundâncias de 5 metais amplamente conhecidos: cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb), zinco (Zn) e estanho (Sn) [60]. Entretanto, diferentemente do Cu, que é encontrado em depósitos minerais mais concentrados, as TR encontram-se amplamente dispersas na crosta terrestre, geralmente em baixas concentrações em diversos tipos de rochas, o que torna seus processos de extração e separação mais complexos e onerosos.

3.3.1 Luminescência

No século XIX, o físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831–1879), ao unificar a eletricidade e o magnetismo, obteve uma equação de onda cuja velocidade de propagação no vácuo é dada por $c = 1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$, em que ϵ_0 e μ_0 representam, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do vácuo [61]. Surpreendentemente, o valor previsto por essa expressão coincidiu com o da velocidade da luz no vácuo, previamente determinada por métodos experimentais. Esse resultado levou à conclusão de que a luz possui uma natureza eletromagnética. A partir desse marco, a luz passou a ser compreendida como uma onda eletromagnética descrita pelas quatro equações de Maxwell, as quais constituem a base da eletrodinâmica clássica. Em comentário célebre, Feynman *et al.* [62] ressaltaram a profundidade dessa unificação ao afirmar que Maxwell poderia ter dito: "Faça-se a eletricidade e o magnetismo, e se fará a luz!".

A Tabela 2 apresenta o espectro eletromagnético e detalha, em particular, a região correspondente ao espectro visível, compreendida entre 400 e 760 nm. As ondas eletromagnéticas são caracterizadas por uma frequência de oscilação ν (Hz) relacionada ao comprimento de onda λ (m) pela expressão $\nu = c/\lambda$. Na faixa visível do espectro eletromagnético, diferentes frequências estão associadas a diferentes cores percebidas pelo olho humano.

Entretanto, no contexto desta tese, torna-se necessário considerar a luz sob a perspectiva da mecânica quântica. Essa descrição é fundamental para a compreensão dos processos de absorção e emissão em materiais luminescentes, uma vez que, na interação radiação–matéria, a troca de energia ocorre de maneira discreta entre os fótons incidentes e os átomos, moléculas ou íons do material, cujos níveis eletrônicos são quantizados. No âmbito da mecânica clássica, admite-se que a troca de energia entre a radiação eletromagnética e os “osciladores”, atribuídos aos átomos presentes nas paredes internas da cavidade de um corpo negro, ocorre de forma contínua, isto é, qualquer quantidade de energia pode ser absorvida ou emitida [63]. Contudo, essa concepção foi abandonada na mecânica quântica em virtude da discrepância entre as previsões da teoria clássica e os resultados experimentais, especialmente na região de altas frequências do espectro da radiação de corpo negro. Essa inconsistência ficou conhecida como a catástrofe do ultravioleta.

Tabela 2 – Espectro eletromagnético.

Espectro eletromagnético		
Frequência (Hz)	Tipo	Comprimento de onda (m)
10^{22}	Raios gama	10^{-13}
10^{21}		10^{-12}
10^{20}		10^{-11}
10^{19}		10^{-10}
10^{18}	Raios X	10^{-9}
10^{17}		10^{-8}
10^{16}	Ultravioleta	10^{-7}
10^{15}	Visível	10^{-6}
10^{14}	Infravermelho	10^{-5}
10^{13}		10^{-4}
10^{12}		10^{-3}
10^{11}	Micro-ondas	10^{-2}
10^{10}		10^{-1}
10^9		1
10^8	TV, FM	10
10^7		10^2
10^6	AM	10^3
10^5		10^4
Espectro visível		
Frequência (Hz)	Cor	Comprimento de onda (m)
$1,0 \times 10^{15}$	ultravioleta próximo	$3,0 \times 10^{-7}$
$7,5 \times 10^{14}$	azul mais curto visível	$4,0 \times 10^{-7}$
$6,5 \times 10^{14}$		azul
$5,6 \times 10^{14}$	verde	$5,4 \times 10^{-7}$
$5,1 \times 10^{14}$	amarelo	$5,9 \times 10^{-7}$
$4,9 \times 10^{14}$	laranja	$6,1 \times 10^{-7}$
$3,9 \times 10^{14}$	vermelho mais longo visível	$7,6 \times 10^{-7}$
$3,0 \times 10^{14}$		infravermelho próximo

Fonte: Referência [61].

Com o objetivo de obter concordância entre a teoria com os resultados experimentais, Max Planck postulou, em 14 de dezembro de 1900, durante uma reunião da Sociedade Alemã de Física, que a troca de energia deveria ocorrer de forma “quantizada”. Segundo esse postulado, um oscilador de frequência ν somente poderia emitir ou absorver energia em múltiplos inteiros de um “*quantum* de energia”, dado por [63].

$$E = h\nu \quad (1)$$

onde $h \cong 4,136 \times 10^{-15} \text{ eV s} \cong 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ é a constante de Planck e ν a frequência.

Posteriormente, em um trabalho publicado em 1905, Albert Einstein propôs uma interpretação teórica do efeito fotoelétrico fundamentada na ideia de que a radiação eletromagnética é constituída por quanta de energia. Nas palavras de Einstein, “A ideia mais simples é que um *quantum* de luz transfere toda a sua energia a um único elétron: vamos supor que é isso que acontece” [63]. De acordo com Nussenzveig [63], o nome “fóton” foi introduzido pela primeira vez em 1926, em um trabalho publicado por G. N. Lewis, para designar um “*quantum* de luz”.

Nesse contexto, quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, diferentes processos podem ocorrer, tais como reflexão, refração, transmissão, absorção e espalhamento. No processo de absorção óptica, a energia absorvida promove o sistema (átomo, íon, molécula ou estrutura equivalente) para um estado eletrônico e/ou vibracional excitado, termodinamicamente instável. Como o sistema tende a retornar a uma condição de menor energia, correspondente ao estado de equilíbrio, essa energia excedente pode ser liberada por processos radiativos, associados à emissão de fótons, e/ou por processos não radiativos, que podem envolver, entre outros mecanismos, a emissão de fônons. De modo análogo à quantização do campo eletromagnético, que dá origem aos fótons, a quantização das vibrações elásticas da rede dá origem aos fônons. Desse modo, um fônon pode ser compreendido como um *quantum* de energia ($\hbar\omega$) associado a um modo normal de vibração da rede [64]. Por outro lado, o processo de emissão radiativa é denominado de luminescência. Em função da natureza da fonte de excitação, a luminescência pode ser classificada em diferentes categorias, tais como fotoluminescência (PL), eletroluminescência, termoluminescência e quimioluminescência. A fotoluminescência corresponde ao tipo de luminescência em que a excitação ocorre por meio da absorção de fótons. No presente trabalho, serão investigados os sistemas vítreos fotoluminescentes.

A Figura 4 ilustra os processos de absorção, emissão radiativa e o deslocamento Stokes em um sistema com dois níveis eletrônicos, representado por um íon emissor incorporado a uma rede cristalina. No modelo de rede rígida, os níveis de energia indicados na Figura 4(a) são definidos considerando que o íon emissor e as espécies (átomos, íons ou moléculas) vizinhas permanecem em posições fixas na rede. Entretanto, em sólidos reais, as espécies vibram em torno de suas posições de equilíbrio, fazendo com que o íon emissor experimente diferentes distâncias em relação à sua vizinhança. Em consequência, cada nível eletrônico passa a estar associado a um conjunto de configurações nucleares. Considerando uma única coordenada de distância nuclear (Q) e assumindo que as vibrações das espécies sejam harmônicas, os níveis eletrônicos podem ser representados por curvas parabólicas de energia potencial, conforme

mostrado na Figura 4(b). Dessa forma, evidencia-se que as vibrações da rede influenciam os estados eletrônicos do íon emissor, indicando a presença do acoplamento elétron-fônon [65].

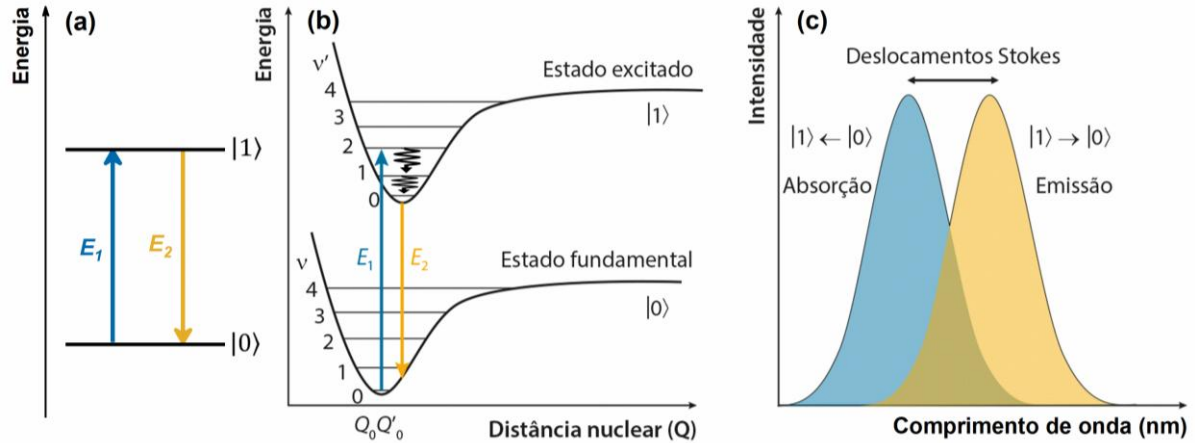


Figura 4 – Representação dos processos de absorção, emissão radiativa e deslocamento de Stokes em um sistema de dois níveis eletrônicos. (a) Energias de absorção e emissão considerando uma rede rígida. (b) Energias de absorção e emissão em uma rede vibrante, descritas em função da coordenada configuracional Q ; as setas onduladas indicam relaxações vibracionais não radiativas. (c) Representação espectral do deslocamento Stokes entre as bandas de absorção e emissão. Fonte: Adaptada das referências [53,65].

Nesse contexto, o diagrama dos níveis eletrônicos fundamental $|0\rangle$ e excitado $|1\rangle$, ambos contendo os subníveis vibracionais, é apresentado na Figura 4(b). A absorção de um fóton, indicada por E_1 , seta ascendente em azul, promove o íon emissor do nível vibracional fundamental do estado eletrônico fundamental $|0\rangle$ para um nível vibracional excitado do estado eletrônico excitado $|1\rangle$. Em seguida, ocorre decaimento não radiativo por emissão de fônons dentro do estado $|1\rangle$, conforme representado pelas setas onduladas. Posteriormente, a emissão de um fóton, indicada por E_2 , seta descendente em amarelo, conduz o íon emissor de volta ao estado eletrônico fundamental. Como parte da energia absorvida é dissipada na rede cristalina antes da emissão radiativa, a energia do fóton emitido é menor que a energia do fóton absorvido, isto é, $E_2 < E_1$. Convém destacar que a transição eletrônica entre os estados vibracionais fundamentais ($v_0 \leftrightarrow v'_0$) é conhecida como transição zero-fônon [65]. Essa denominação decorre do fato de que tal transição ocorre sem a participação de processos assistidos por fônons, ou seja, sem criação ou aniquilação de fônons durante a transição óptica.

A Figura 4(c) apresenta o deslocamento Stokes. A banda azul representa a absorção, enquanto a banda amarela corresponde à emissão. Considerando-se apenas os dois níveis eletrônicos representados na Figura 4(a), sem levar em conta o acoplamento com os modos vibracionais da rede, as bandas de absorção e emissão tenderiam a apresentar máximos de

intensidade na mesma energia. Contudo, devido à relaxação vibracional após a absorção, o pico da banda de emissão é, em geral, deslocado para menores energias, ou, equivalentemente, para maiores comprimentos de onda, em relação ao pico da banda de absorção. Esse deslocamento é denominado de deslocamento Stokes e resulta da perda parcial de energia por processos de decaimento não radiativo.

O deslocamento Stokes constitui uma característica relevante em sistemas luminescentes, pois reduz a sobreposição espectral entre as bandas de absorção e emissão e, conseqüentemente, diminui a probabilidade de reabsorção da luz emitida pelo próprio íon emissor [65]. Além disso, essa discussão permite compreender por que a eficiência quântica é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos pelo sistema [22], e não diretamente como a razão entre as energias absorvida e emitida. Em outras palavras, essa grandeza expressa a probabilidade de que um fóton absorvido resulte na emissão de um fóton, independentemente da diferença de energia entre eles. Nesse processo, a energia emitida radiativamente pode ser menor que a energia absorvida, uma vez que parte da energia é dissipada na rede cristalina sob a forma de fônons, isto é, calor.

Nesse contexto, é pertinente definir o tempo de vida de um estado excitado de um material fotoluminescente. Considere-se que uma fonte de excitação promova um grande número de íons emissores do material para um determinado estado eletrônico excitado. Esse processo de bombeamento ocorre até que esse estado atinja uma população inicial N_0 . Após o desligamento da fonte de excitação, essa população passa a decair espontaneamente em função do tempo, de acordo com a expressão [66]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -A_{total}N(t) \quad (2)$$

em que $N(t)$ representa o número de íons no estado excitado no instante t , e A_{total} , expressa em (s^{-1}), corresponde à taxa de emissão espontânea total (probabilidade de emissão espontânea total por unidade de tempo). Essa taxa inclui as contribuições dos processos radiativos e não radiativos, podendo ser expressa como a soma da taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) e da taxa de decaimento não radiativo (A_{nrad}), conforme ilustrado na Figura 5. Assim, o termo $A_{total}N(t)$ representa o número de íons desexcitado por meio de processos radiativos e não radiativos por unidade de tempo. Nesse modelo, considera-se que os íons emissores foram promovidos a um estado fora do equilíbrio e, após cessada a excitação, retornam ao estado de menor energia, o estado fundamental, por meio dos mecanismos de decaimento. Admite-se

ainda que, durante o intervalo de observação do decaimento, não ocorra novamente a excitação dos íons. A Equação (2) pode ser reescrita como:

$$\frac{dN(t)}{N(t)} = -A_{total}dt \quad (3)$$

Integrando ambos os lados da Equação (3) e resolvendo, obtém-se:

$$N(t) = N_0 e^{-A_{total}t} \quad (4)$$

em que N_0 representa a população inicial do estado excitado em $t = 0$, instante imediatamente posterior ao desligamento da fonte de excitação, como ilustrado na Figura 5(a)). Para uma lei de decaimento exponencial, a constante de tempo é dada por:

$$\tau = \frac{1}{A_{total}} \quad (5)$$

na qual τ representa o tempo de vida do nível eletrônico excitado, usualmente denominado tempo de vida experimental (τ_{exp}), expresso em segundos (s). Esse parâmetro é definido como o intervalo de tempo necessário para que a população $N(t)$ do estado excitado seja reduzida a $1/e \approx 0,368$ de seu valor inicial N_0 [66]. Substituindo a Equação (5) na Equação (4), obtém-se:

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad (6)$$

Fazendo-se $t = \tau$ na Equação (6), obtemos $N(\tau) = N_0/e$, conforme representado na Figura 5(b), em concordância com a definição previamente apresentada para o tempo de vida.

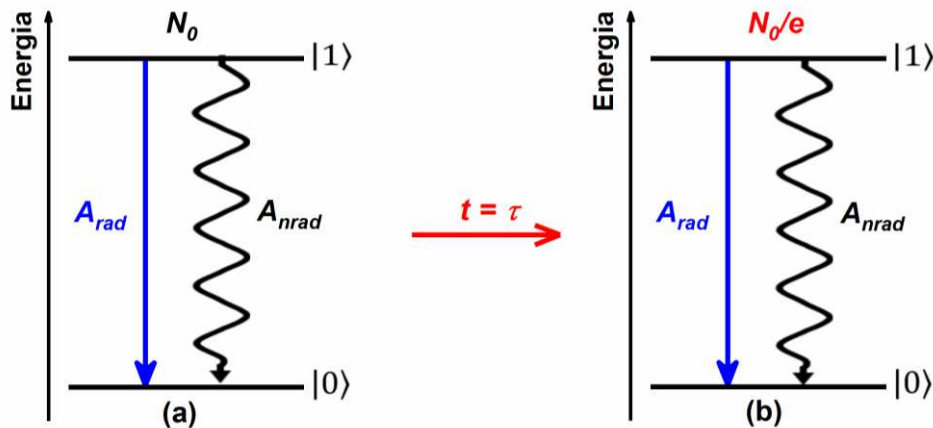


Figura 5 – Representação dos processos de decaimento radiativo e não radiativo de um estado emissor, em que A_{rad} corresponde à taxa de decaimento radiativo, A_{nrad} à taxa de decaimento não radiativo e N_0 à população inicial do estado emissor. Fonte: Adaptada da referência [53].

De acordo com Carneiro Neto [67], dependendo do sistema de detecção empregado, a intensidade de emissão nos espectros de fotoluminescência pode ser expressa tanto em termos do número de fótons emitidos por unidade de tempo, $I = A_{rad}N$, quanto em termos de potência radiativa, $I = \hbar\omega A_{rad}N$. Em ambos os casos, a intensidade de emissão $I(t)$ é diretamente proporcional à população $N(t)$ do estado excitado. Considerando-se que, nas medidas experimentais de fotoluminescência, o sinal registrado pelo sistema de detecção é proporcional ao número de fótons emitidos por segundo, pode-se escrever [68,69]:

$$I(t) = A_{rad}N(t) \quad (7)$$

onde o produto $A_{rad}N(t)$ corresponde ao número de íons que deixam o estado excitado por meio de processos radiativos por unidade de tempo. Substituindo a Equação (6) na Equação (7) e considerando que $I_0 = A_{rad}N_0$, obtém-se a seguinte expressão [68].

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (8)$$

Com base na Equação (8), podemos calcular o tempo de vida de um estado excitado a partir da curva de decaimento da intensidade de fotoluminescência. Como exemplo, a Figura 6 mostra a curva de decaimento da intensidade de PL normalizada em função do tempo para um sistema vítreo dopado com íons de Eu^{3+} , correspondente à amostra PE50Nb investigada neste trabalho. A curva experimental, representada em preto, foi registrada sob excitação por laser de 532 nm, com modulação realizada por um *chopper* óptico operando à frequência de 30 Hz. A linearidade observada na representação monologarítmica (*monolog*) da curva de decaimento, apresentada no *inset* da Figura 6, indica que o decaimento pode ser ajustado por uma função monoexponencial, conforme deduzido na Equação (8). De acordo com essa equação, quando $t = \tau$, tem-se $I(\tau) = I_0/e$, o que corresponde, por definição, ao tempo de vida do nível eletrônico excitado. Conforme indicado na Figura 6, o valor do tempo de vida experimental dos íons de Eu^{3+} , obtido por meio do ajuste teórico representado pela curva vermelha, é de 1,65 ms. Ressalta-se, entretanto, que há situações em que a curva de decaimento não apresenta comportamento linear em escala *monolog*. Nesses casos, os íons emissores podem estar distribuídos em diferentes ambientes locais médios, de modo que o ajuste teórico deve ser realizado por uma função multiexponencial.

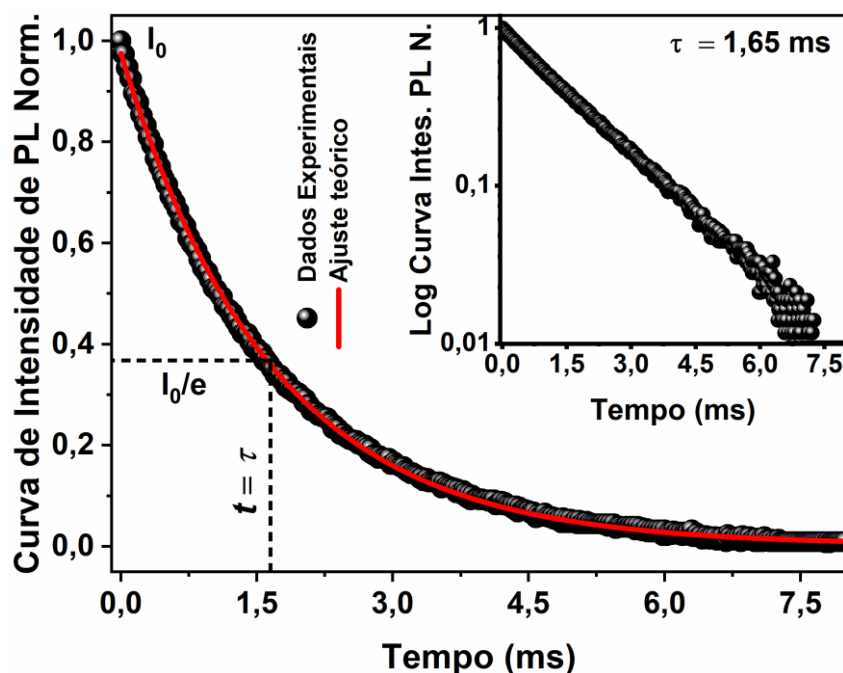


Figura 6 – Curva de decaimento da intensidade de fotoluminescência (PL) normalizada em função do tempo, em milissegundos (ms). A curva experimental, representada em preto, foi registrada sob excitação por um laser de 532 nm, com modulação realizada por um *chopper* óptico com frequência de 30 Hz. A curva contínua, em vermelho, corresponde ao ajuste teórico obtido por meio de uma função de decaimento monoexponencial. O *inset* apresenta a mesma curva de decaimento em escala monologarítmica (*monolog*). Fonte: Produzida pelo autor.

Embora a fotoluminescência seja frequentemente classificada em fluorescência e fosforescência, essa distinção é mais apropriada para sistemas moleculares. Para íons TR^{3+} , as emissões são geralmente descritas como fotoluminescência decorrente de transições intraconfiguracionais $f - f$. [53]. De modo geral, a fluorescência está associada a emissões nas quais o momento angular de spin total é conservado, isto é, transições permitidas pela regra de seleção de spin ($\Delta S = 0$). Por outro lado, a fosforescência está relacionada a emissões que envolvem mudanças no estado de spin, sendo, portanto, proibidas por spin. Dessa forma, na fluorescência, as transições radiativas ocorrem entre estados de mesma multiplicidade, como em transições singleto–singleto, sendo permitidas pela regra de seleção de spin. Em razão disso, apresentam maior probabilidade de emissão espontânea total por unidade de tempo e, conseqüentemente, menores tempos de vida do nível emissor, geralmente na faixa de nanossegundos (ns) a microssegundos (μs) [68,70]. Em contrário, na fosforescência, as transições radiativas ocorrem entre estados de diferentes multiplicidades, como em transições tripleto–singleto, sendo proibidas pela regra de seleção de spin. Como consequência, essas transições apresentam menor probabilidade de emissão espontânea total por unidade de tempo

e, portanto, maiores tempos de vida do nível emissor, comumente situados na faixa de milissegundos (ms) a segundos (s) [65,68,71].

3.3.2 Regras de seleção

De acordo com as regras de seleção de paridade da mecânica quântica, as transições eletrônicas $f - f$ nos íons terras raras são, em princípio, proibidas. Entretanto, essas transições são experimentalmente observadas. Para tornar essa discussão mais clara, apresentamos, ao longo desta subseção, uma breve análise das regras de seleção a partir do caso do átomo de hidrogênio.

No contexto da fotoluminescência de terras raras, as transições eletrônicas para estados excitados podem ser descritas por operadores associados à interação com a radiação eletromagnética. Entre os principais operadores associados às transições ópticas, destacam-se o operador de dipolo elétrico ($\vec{P}$), de paridade ímpar, o operador de dipolo magnético ($\vec{M}$), de paridade par, e o operador de quadrupolo elétrico ($\vec{Q}$), também de paridade par. A expressão matemática do operador de transição por dipolo elétrico pode ser escrita conforme a Equação (9) [72,73]:

$$\vec{P} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (9)$$

onde e é a carga elementar e $\vec{r}_i$ é a posição dos elétrons de valência em relação ao núcleo.

As regras de seleção derivam da condição de que o elemento de matriz do momento de transição eletrônica (W), entre os estados inicial e final, definido na Equação (10) [53,74,75], deve ser diferente de zero.

$$W = \langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \quad (10)$$

em que ψ_i e ψ_f são as funções de onda dos estados inicial e final, respectivamente, $d\tau$ é o elemento de volume diferencial e μ é o operador de transição eletrônica, que representa os operadores de dipolo elétrico, dipolo magnético e quadrupolo elétrico. Dessa forma, quando $W \neq 0$, a transição eletrônica é classificada como permitida. Em contrapartida, quando $W = 0$, a transição é considerada proibida pela regra de seleção de paridade, também denominada de regra de Laporte [75]. Convém ressaltar, contudo, que essa regra não impede completamente a

ocorrência da transição, mas apenas a torna muito menos provável. Essa condição é particularmente importante na análise de transições radiativas entre estados atômicos. No caso do átomo de hidrogênio, por exemplo, cujo Hamiltoniano apresenta simetria esférica, transições por dipolo elétrico somente são permitidas quando $\Delta l = \pm 1$, onde l representa o número quântico do momento angular orbital [66].

A Figura 7 apresenta algumas emissões radiativas permitidas para os cinco primeiros níveis de energia do átomo de hidrogênio. Ressalta-se que as energias desses níveis, dadas por: $E_n = -13,6/n^2$ (eV), são obtidas para o caso ideal de átomos isolados, em repouso e à temperatura de 0 K [76]. De acordo com a notação espectroscópica, $l = 0$ (s), $l = 1$ (p), $l = 2$ (d) e $l = 3$ (f), observa-se que as transições radiativas permitidas pela regra de seleção de Laporte para dipolo elétrico são do tipo $s \leftrightarrow p$, $p \leftrightarrow d$ e $d \leftrightarrow f$. Por outro lado, as transições $s \leftrightarrow s$, $p \leftrightarrow p$, $d \leftrightarrow d$ e $f \leftrightarrow f$ são proibidas. Além disso, sabe-se que a degenerescência de um nível associada a cada valor de l é dada por $2l + 1$ subníveis. Assim, por exemplo, o estado $2s$ é não degenerado, enquanto o estado $2p$ apresenta degenerescência tripla. Adicionalmente, nota-se que o nível $2s$ não pode decair via emissão radiativa por dipolo elétrico para o estado $1s$, uma vez que essa transição viola a regra de Laporte. Como o único nível disponível de menor energia é o estado $1s$, o nível $2s$ comporta-se como um estado metaestável, apresentando tempo de vida muito superior ao dos três subníveis $2p$, cujos tempos de vida são iguais e da ordem de 1,6 ns [66].

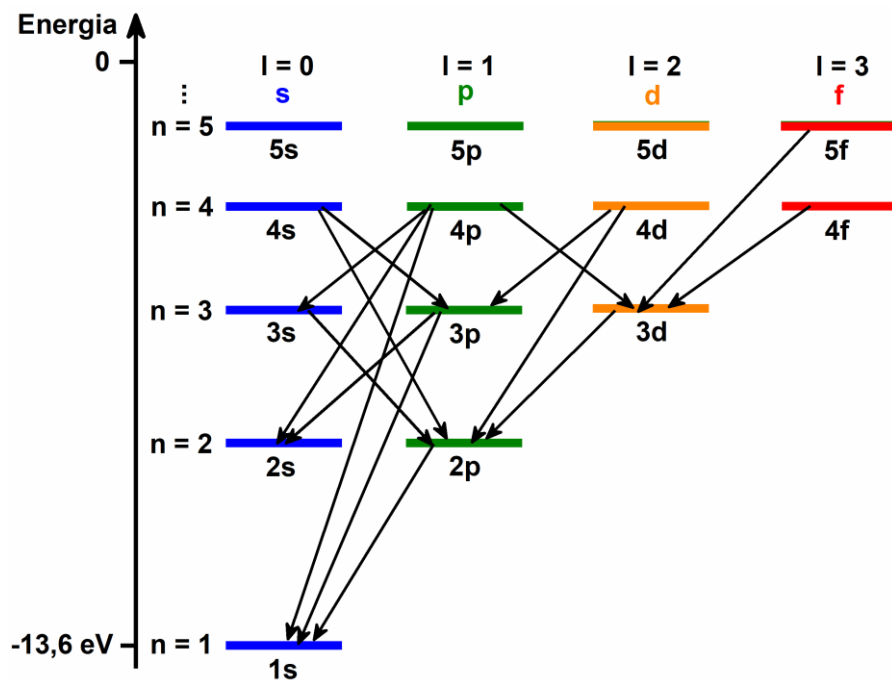


Figura 7 – Algumas emissões permitidas pela regra de seleção para os cinco primeiros níveis de energia de Bohr do átomo de hidrogênio. Fonte: Adaptada da referência [66].

Segundo Sakurai [75], Wigner demonstrou, pela primeira vez, que a regra de Laporte, inicialmente obtida de forma fenomenológica a partir da análise de linhas espectrais antes do advento da mecânica quântica, constitui uma consequência direta da regra de seleção de paridade. A paridade da função de onda do átomo de hidrogênio é determinada por $(-1)^l$, sendo par para valores pares de l e ímpar para valores ímpares [77]. Conforme mostrado na Equação (9), o operador de dipolo elétrico possui paridade ímpar. Como consequência, se as funções de onda dos estados inicial e final, ψ_i e ψ_f , apresentarem a mesma paridade, isto é, ambas pares ou ambas ímpares, o integrando da Equação (10) terá paridade ímpar. Nessas condições, a integral se anula, pois a contribuição de cada elemento de volume é cancelada pela contribuição do elemento diametralmente oposto, resultando em $W = 0$. Dessa forma, compreende-se porque as transições com $\Delta l = 0$ ou $\Delta l = \pm 2$ são proibidas, pois as funções de onda dos estados inicial e final apresentam a mesma paridade. [77]. Por outro lado, uma transição por dipolo elétrico é permitida quando as funções de onda dos estados inicial e final apresentam paridades opostas, como indicado na Figura 7.

No caso dos íons TR^{3+} , as transições eletrônicas observadas ocorrem predominante por meio do operador de dipolo elétrico [22]. Nesses íons, tais transições são, em geral, intraconfiguracionais do tipo $f - f$. Por essa razão, as funções de onda dos estados inicial e final apresentam a mesma paridade e, como discutido anteriormente, essas transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte. Entretanto, essa regra aplica-se apenas aos íons TR^{3+} livres no estado gasoso, isto é, na condição em que apresentam simetria esférica [53,72]. Contudo, essa regra de seleção pode ser parcialmente relaxada quando os íons são introduzidos, nos materiais, em sítios não centrossimétricos, ou seja, sem simetria de inversão, em virtude da pequena mistura de funções de onda de estados eletrônicos oriundos de configurações de paridades opostas, como $f - d$ e $f - g$. Em outras palavras, o campo cristalino gerado pelos ligantes da matriz hospedeira quebra a simetria esférica do íon, favorecendo a ocorrência de transições por dipolo elétrico [78]. Em razão disso, a teoria de Judd–Ofelt [23,24], que será discutida na Seção 3.4, denomina esse processo como transição por dipolo elétrico induzido, ou forçado [22]. Segundo Walsh [72], nesse caso, a simetria esférica do íon é reduzida à simetria pontual do sítio que ele ocupa na matriz hospedeira.

A Tabela 3 apresenta as regras de seleção da teoria de Judd–Ofelt para as transições intraconfiguracionais $f - f$. Essas regras são estabelecidas com base nos números quânticos L , S e J , uma vez que os níveis de energia dos íons TR^{3+} são descritos pela notação espectroscópica

$2S+1L_J$, onde S representa o número quântico do momento angular de spin total, L o número quântico do momento angular orbital total e o J o número quântico do momento angular total [22]. Observa-se que o operador de dipolo elétrico induzido possui paridade ímpar, ao passo que os operadores de dipolo magnético e quadrupolo elétrico apresentam paridade par. Desse modo, as transições eletrônicas em íons terras raras podem ocorrer por mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético e quadrupolo elétrico, de acordo com as respectivas regras de seleção apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Regras de seleção da teoria de Judd–Ofelt para transições intraconfiguracionais $4f - 4f$. Nessa notação, S representa o número quântico do momento angular de spin total, L o número quântico do momento angular orbital total e J o número quântico do momento angular total.

Operador	Paridade do operador	ΔS	ΔL	ΔJ^*
Dipolo elétrico induzido	Ímpar	0	≤ 6	≤ 6 (2, 4 e 6, se J ou $J' = 0$)
Dipolo magnético	Par	0	0	$0, \pm 1$
Quadrupolo elétrico	Par	0	$0, \pm 1, \pm 2$	$0, \pm 1, \pm 2$

* A transição radiativa $J = 0 \leftrightarrow J' = 0$ é sempre proibida. Fonte: Adaptada das referências [22,72].

De acordo com Carneiro Neto [67], embora a mistura entre os orbitais 4f e 5d seja pequena, com participação da ordem de 0,1% dos orbitais 5d, ela constitui a principal contribuição para a quebra da paridade das funções de onda da configuração 4f, permitindo a ocorrência das transições $4f - 4f$ por causa da relaxação parcial da regra de seleção de Laporte. Dessa forma, apresentou-se a fundamentação teórica que explica a ocorrência das transições $4f - 4f$ dos íons TR^{3+} . Embora sejam proibidas por paridade pela regra de seleção de Laporte, essas transições podem ser observadas experimentalmente em decorrência do relaxamento parcial dessa regra quando os íons são inseridos em uma matriz hospedeira. Nesse sentido, a teoria de Judd–Ofelt estabelece novas regras de seleção de paridade, apresentadas na Tabela 3.

3.3.3 Propriedades Espectroscópicas

A característica eletrônica mais importante dos cátions trivalentes de terras raras (TR^{3+}) reside no fato de que os orbitais 4f são protegidos do potencial eletrostático dos ligantes pelos orbitais preenchidos mais externos 5s e 5p, conforme ilustrado na Figura 8. Essa blindagem proporcionada pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p em relação ao ambiente químico no qual os íons TR^{3+} estão inseridos torna os elétrons dos orbitais 4f pouco sensíveis aos efeitos do campo

cristalino gerado pelos ligantes, como indicado no *inset* da Figura 8. Como consequência, os íons TR^{3+} apresentam um conjunto singular de propriedades espectroscópicas que fundamenta suas aplicações tecnológicas, destacando-se os níveis de energia bem definidos, as bandas de emissão estreitas e a elevada eficiência quântica de fotoluminescência [79].

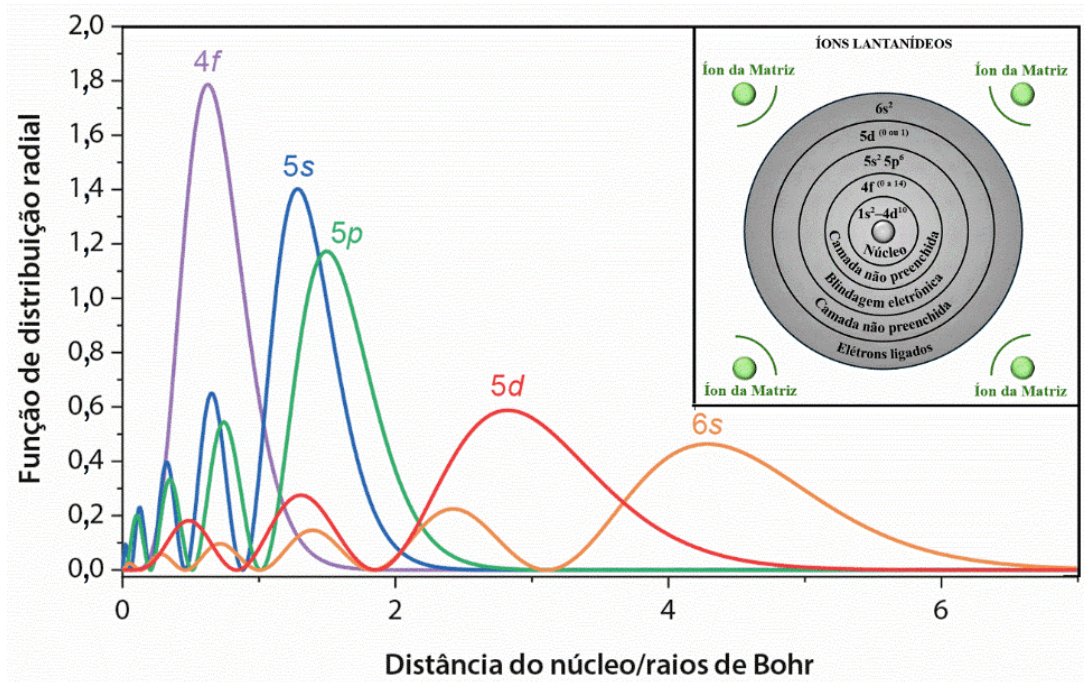


Figura 8 – Ilustração de funções de distribuição radial do lutécio ($[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$). Fonte: [53]. *Inset*: Representação ilustrativa da estrutura atômica dos íons Lantanídeos. Fonte: Adaptada da referência [72].

O número de microestados (M), associado à configuração eletrônica dos íons TR^{3+} , decorrente das possíveis combinações de ocupação dos sete orbitais $4f^n$, pode ser determinado pela Equação (11) [22], conforme expresso a seguir.

$$M = \frac{N!}{n! (N - n)!} = \frac{14!}{n! (14 - n)!} \quad (11)$$

onde N é o número máximo de elétrons que podem ocupar a camada $4f$ e n o número de elétrons na camada $4f$. Por exemplo, para o íon de Eu^{3+} que contém 6 elétrons na camada $4f$, há 3003 microestados possíveis. Entretanto, a degenerescência da configuração eletrônica $4f^n$ pode ser quebrada por várias perturbações, tais como: interação elétron-elétron, acoplamento spin-órbita e a perturbação do campo cristalino dos ligantes, conforme apresentado na Figura 9.

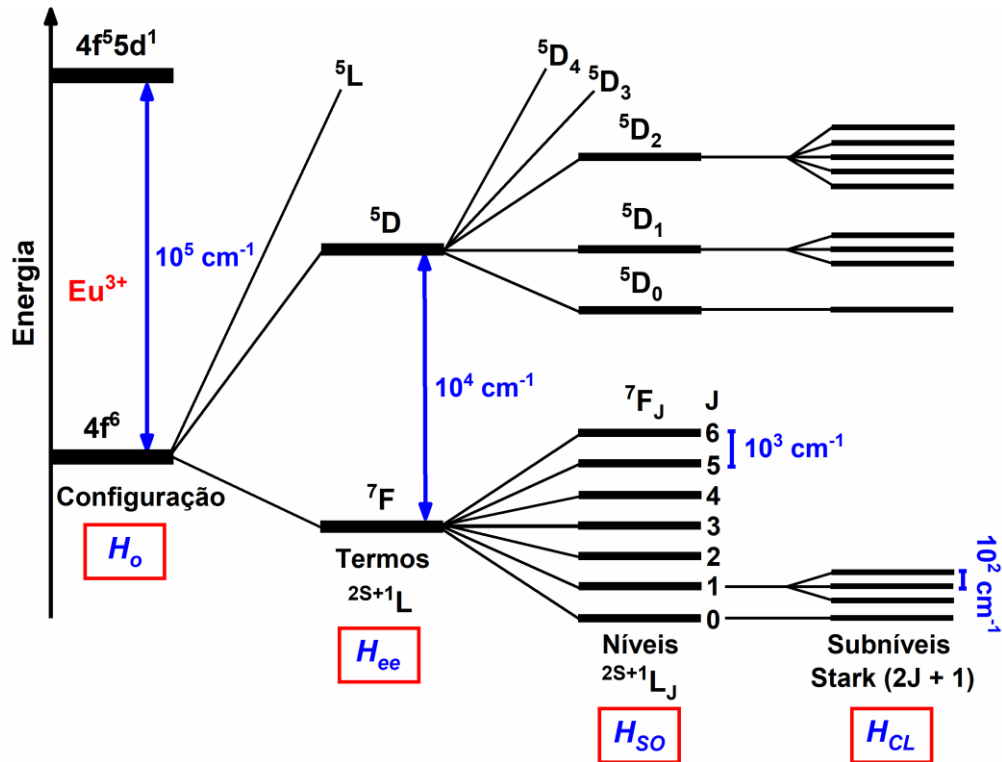


Figura 9 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Eu^{3+} ($4f^6$) mostrando as interações elétron-elétron (Termos), acoplamento spin-órbita (Níveis) e efeito do campo ligante (Subníveis Stark). Fonte: Adaptada da Referência [80].

Para compreender a influência do campo cristalino dos ligantes sobre a energia da configuração eletrônica $4f^n$ dos íons TR^{3+} , precisamos considerar duas situações distintas: a do íon livre, que apresenta simetria esférica, e a do íon inserido em um ambiente químico na matriz hospedeira. Nessa perspectiva, o Hamiltoniano do íon livre pode ser expresso por

$$H_{\text{livre}} = H_0 + H_{ee} + H_{SO} \quad (12)$$

onde H_0 representa o Hamiltoniano não perturbado, responsável por descrever a interação núcleo-elétrons, bem como as contribuições das energias cinéticas de todos os elétrons do íon; H_{ee} corresponde ao Hamiltoniano perturbado associado à interação elétron-elétron de valência; e H_{SO} refere-se ao Hamiltoniano perturbado relativo ao acoplamento spin-órbita. Cabe destacar que, como as autofunções do Hamiltoniano do íon livre possuem simetria esférica, elas podem ser expressas em termos dos harmônicos esféricos [72]. De acordo com a teoria desenvolvida por Judd [23] e Ofelt [24], em 1962, quando o íon é inserido em um ambiente químico, o Hamiltoniano total do íon livre perturbado pela matriz hospedeira passa a ser descrito pela Equação (13) [28,53,72].

$$H = H_{\text{livre}} + H_{\text{CL}} \quad (13)$$

onde H_{CL} representa o Hamiltoniano de perturbação associado ao campo cristalino gerado pelos ligantes da matriz. A Equação (13) pode, portanto, ser reescrita na forma,

$$H = \left(-\frac{\hbar}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z_{ef} e^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{s}_i \cdot \vec{l}_i) + \sum_{i=1}^N V_{\text{CL}}(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (14)$$

no qual os quatro primeiros termos correspondem ao Hamiltoniano do íon livre, enquanto o quinto termo corresponde ao Hamiltoniano perturbado pelo campo cristalino dos ligantes da matriz hospedeira. Nessa expressão, $\hbar$ é a constante reduzida de Planck, e a carga elementar, m a massa do elétron, eZ_{ef} a carga nuclear efetiva, r_i a distância entre o elétron i e o núcleo, e r_{ij} a distância entre os elétrons i e j . A constante de acoplamento spin-órbita é dada por $\xi(r_i) = (\hbar^2/2m^2e^2r_i)[dV(r_i)/dr_i]$, onde $V(r_i)$ é o potencial que atua sobre os elétrons 4f, $\vec{l}_i$ é o momento angular orbital e $\vec{s}_i$ o momento angular de spin do elétron i . O termo $V_{\text{CL}}(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ representa o potencial eletrostático gerado pelos elétrons dos ligantes na posição $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ dos elétrons de valência do íon TR^{3+} . Uma descrição mais detalhada do formalismo de Judd–Ofelt será apresentada na Seção 3.4.

As transições intraconfiguracionais do tipo $4f^n \rightarrow 4f^n$ ocorrem nos íons TR^{3+} , conforme mostrado no diagrama parcial dos níveis de energia apresentado na Figura 10. Esses níveis são descritos pela notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$, em que dependendo do valor de L , atribui-se uma letra maiúscula correspondente, tal como: S ($L = 0$), P ($L = 1$), D ($L = 2$), F ($L = 3$), G ($L = 4$), H ($L = 5$), I ($L = 6$), K ($L = 7$), L ($L = 8$), M ($L = 9$), ... [22]. Em geral, essas transições são governadas predominantemente pelo mecanismo de dipolo elétrico e, em princípio, são proibidas por paridade pela regra de seleção de Laporte, válida para o íon TR^{3+} livre, que apresenta simetria esférica. Contudo, quando o íon é inserido em um ambiente químico, essa regra pode ser relaxada em razão da mistura de funções de onda. Adicionalmente, o campo cristalino gerado pelos ligantes remove a simetria esférica do íon e quebra a degenerescência de cada nível de energia, de acordo com a simetria pontual do sítio ocupado pelo íon TR^{3+} [72]. Como consequência, são produzidos $(2J + 1)$ subníveis Stark para os íons terras raras com número par de elétrons na camada 4f e $(J + 1/2)$ subníveis Stark para os íons TR com número ímpar de elétrons nessa mesma camada [53], conforme exemplificado para o Eu^{3+} na Figura 9.

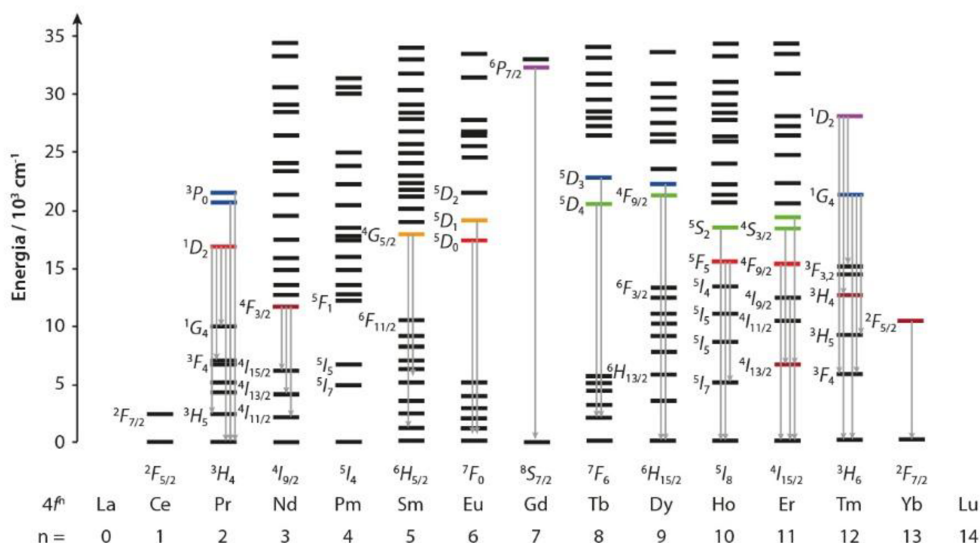


Figura 10 – Diagrama parcial dos níveis de energia $4f^n$ dos íons TR^{3+} . Considerando o íon terra rara livre. Fonte: [53].

Conforme discutido, a blindagem eletrônica confere aos íons TR^{3+} níveis de energia bem definidos, resultando em bandas de emissão estreitas distribuídas ao longo de uma ampla faixa espectral, como apresentado na Figura 11. Essa diversidade espectral possibilita emissões em diferentes regiões específicas do visível, como o azul para o Tm^{3+} , o verde para o Er^{3+} e Ho^{3+} , o amarelo e o laranja para o Dy^{3+} e o Sm^{3+} , e o vermelho intenso para o Eu^{3+} , além de emissões no infravermelho próximo, como as observadas para o Nd^{3+} e o Yb^{3+} . Dessa forma, os íons TR^{3+} podem ser selecionados em função de seus comprimentos de onda de emissão característicos, o que viabiliza o desenvolvimento de materiais luminescentes para diversas aplicações.

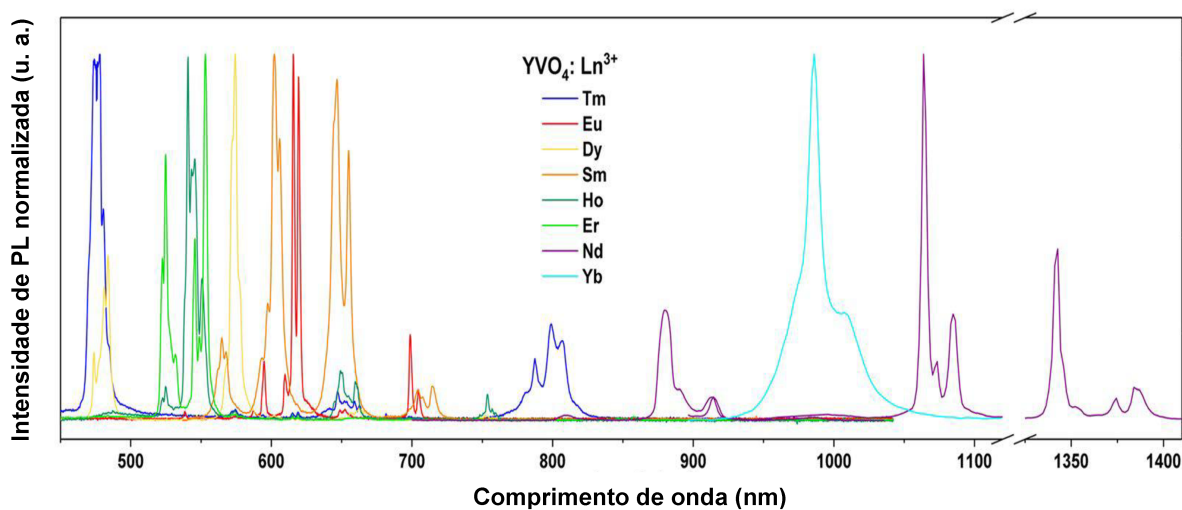


Figura 11 – Espectros de emissão de vários lantanídeos em filmes finos de $YVO_4:Ln^{3+}$ na faixa de 450–1410 nm. Fonte: Adaptada da referência [81].

3.3.4 Os íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}

As principais aplicações das terras raras reportadas na literatura [4–9,53] decorrem de suas propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas. Entre essas aplicações, destacam-se a fabricação de cerâmicas de alta resistência, polimento fino de superfícies, metalurgia, refino do petróleo, catálise automotiva, ímãs permanentes de alta eficiência, bem como o desenvolvimento de materiais luminescentes (usados em lâmpadas fluorescentes compactas, lâmpadas de LEDs, displays, marcadores biológicos, sensores ópticos de temperatura, amplificadores ópticos e lasers.). Além disso, as terras raras também são empregadas na composição de baterias para veículos híbridos e vidros especiais. A Figura 12 ilustra algumas dessas aplicações.

Em relação às propriedades magnéticas, os elementos terras raras desempenham um papel indispensável na produção de ímãs permanentes de alto desempenho, com notável destaque para o sistema Nd–Fe–B (neodímio–ferro–boro), amplamente empregado em motores elétricos, geradores, turbinas eólicas, sensores, equipamentos médicos, dispositivos eletrônicos e sistemas de armazenamento de dados [82]. No cenário mundial, esses materiais são considerados estratégicos para o desenvolvimento de tecnologias voltadas à transição energética, bem como para os setores aeroespacial e de defesa, visto que diversos dispositivos contemporâneos, incluindo veículos aéreos não tripulados (drones), dependem crucialmente de ímãs permanentes à base de terras raras em seus motores [82]. O desenvolvimento desses ímãs possibilitou a fabricação de motores mais compactos, leves e eficientes, constituindo um fator essencial para a evolução tecnológica de alta performance.

Nesse contexto, a crescente demanda por ímãs permanentes contendo íons trivalentes de terras raras tem ampliado a relevância geopolítica e econômica desses elementos na cadeia global de materiais críticos. No entanto, embora as propriedades magnéticas das terras raras apresentem elevada importância tecnológica e estratégica, a presente tese concentra-se na investigação das propriedades ópticas de sistemas vítreos dopados com íons TR^{3+} . O objetivo central deste trabalho reside em contribuir para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes com potencial de aplicação em dispositivos fotônicos.

Mil e uma utilidades na alta tecnologia

Os elementos de terras-raras têm características eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas, associadas à leveza, resistência e eficiência energética. Veja onde estão as terras-raras e em que produtos elas são aproveitadas

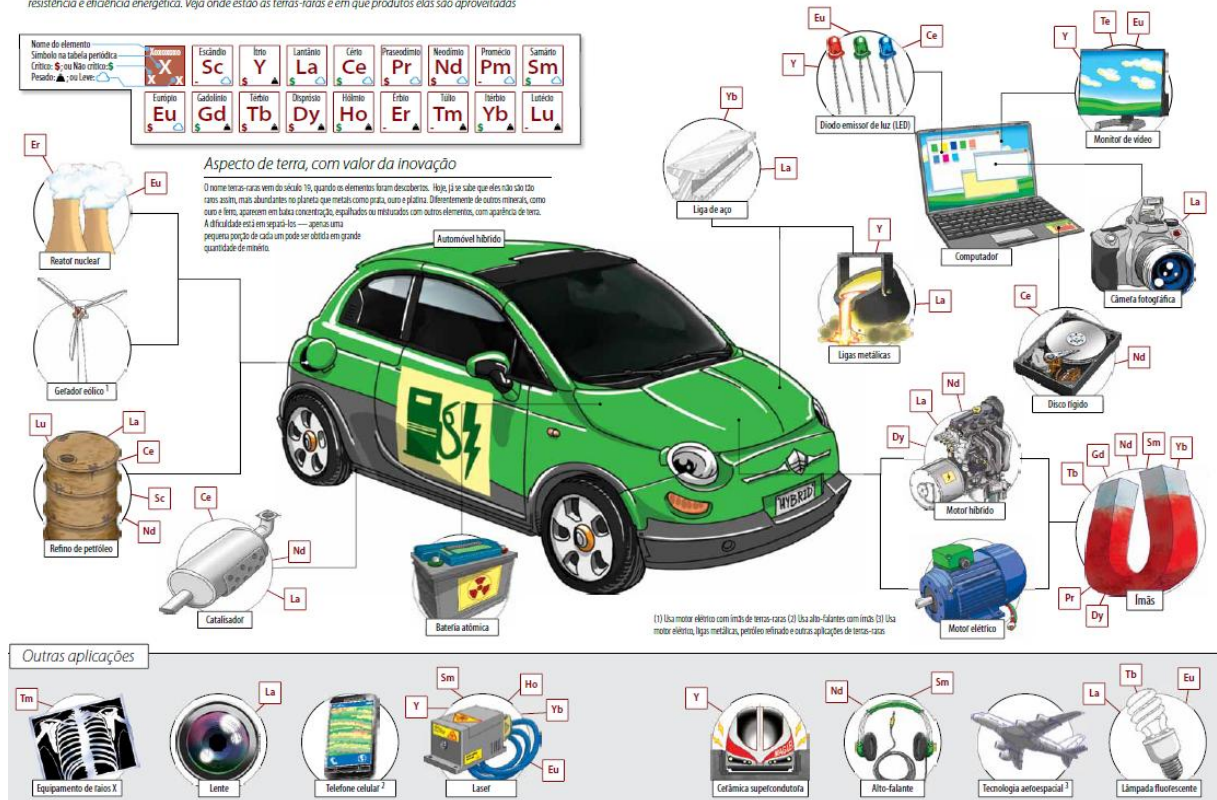


Figura 12 – Ilustração de algumas aplicações das terras raras (TR). Fonte: Referência [83].

As terras raras são classificadas como minerais críticos [10], isto é, recursos naturais de elevada importância econômica e alto risco de suprimento, essenciais para as tecnologias relacionadas à transição energética e à defesa do país. Em 2024, as reservas mundiais desses elementos foram estimadas em 81,1 milhões de toneladas [10,11], sendo os principais países detentores apresentados na Figura 13(a). Nesse cenário, o Brasil ocupa a segunda posição, com 13,9% das reservas globais, atrás apenas da China, que lidera com 54,2%. As terras raras são encontradas na natureza em mais de 250 minerais, destacando-se, do ponto de vista comercial, a monazita, a bastnasita, a xenotima e, mais recentemente, as argilas iônicas [11]. No Brasil, um importante depósito de monazita, um dos três principais minérios utilizados na extração de terras raras, localiza-se em Araxá, Minas Gerais [53]. Os depósitos de argilas iônicas, por sua vez, encontram-se distribuídos em diferentes regiões do país, incluindo Araxá, Poços de Caldas e Tapira (MG), Catalão e Minaçu (GO), e Jacupiranga e Itapirapuã (SP), entre outras localidades [11].

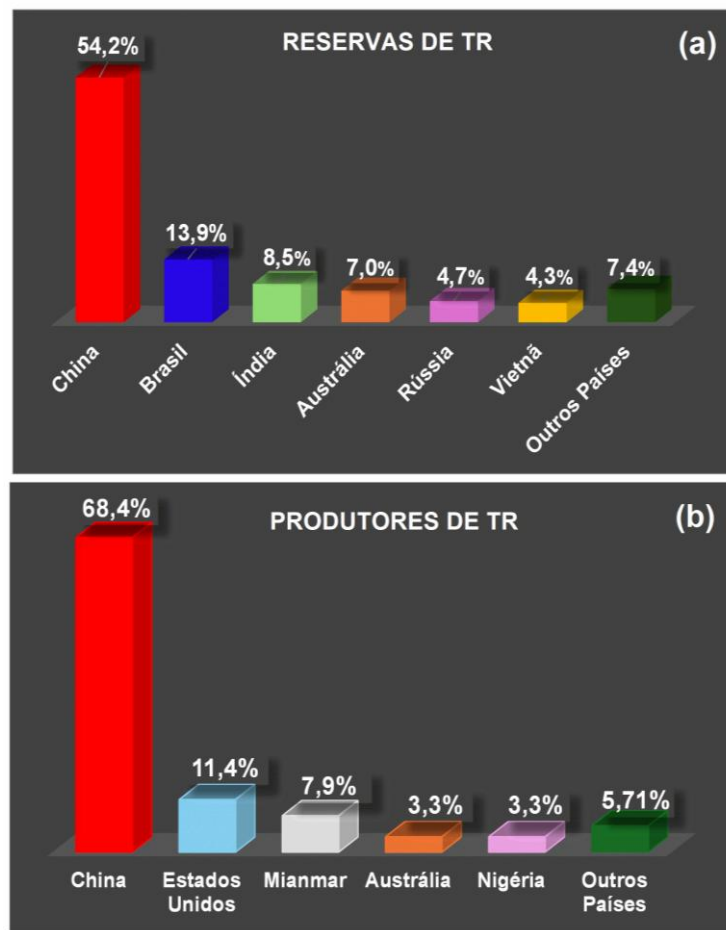


Figura 13 – (a) Principais reservas mundiais de terras raras em 2024. (b) Produção de TR pelos principais países em 2024. A produção brasileira foi incluída na categoria “Outros Países”. Fonte: Elaborada pelo próprio autor a partir dos dados obtidos nas referências [10,11].

Por outro lado, a Figura 13(b) apresenta os principais países produtores de terras raras. Em 2024, a produção mundial desses elementos foi de 394,5 mil toneladas [10,11]. A China, responsável por 68,4% desse total, lidera amplamente a produtora mundial de TR. Assim, além de deter a maior reserva, o país também dispõe da maior produção global, o que lhe confere forte influência sobre o valor dessa *commodity* e de seus produtos industrializados [53]. Os Estados Unidos ocupam a segunda posição, com 11,4% da produção mundial. O Brasil, por sua vez, apesar de possuir a segunda maior reserva global de TR, contribuiu com apenas 1% da produção em 2024. Por esse razão, sua produção foi incluída na categoria “Outros Países”, conforme indicado na Figura 13(b). De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM) [11], a produção brasileira decorre da operação da mina de argilas iônicas da empresa Serra Verde Pesquisa e Mineração Ltda., localizada em Minaçu, Goiás. Embora o Brasil atualmente não ocupe posição de destaque na produção global de terras raras, a extração de monazita teve início no país na década de 1880, em Prado, Bahia. Até 1915, o Brasil permaneceu como o

maior fornecedor mundial desse mineral [83]. Ademais, segundo a Revista de Audiências Públicas do Senado Federal, de setembro de 2013 [83], foram elaboradas propostas voltadas ao aproveitamento estratégico dos minerais terras raras no país, com vistas à inovação e à produção de equipamentos de alta tecnologia. No entanto, observa-se que o Brasil ainda não conseguiu converter seu expressivo potencial geológico em protagonismo industrial nesse setor tecnológico. Em 05 de maio de 2026, a Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), a Academia Brasileira de Ciências (ABC), a Sociedade Brasileira de Química (SBQ), a Sociedade Brasileira de Geologia (SBG), a Sociedade Brasileira de Física (SBF) e a Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) afirmaram que “o gargalo não é científico: é industrial, pois grupos vinculados ao INCT – Terras Raras (PATRIA) já dominam rotas laboratoriais para separação de neodímio, praseodímio, disprósio, térbio e lantânio com pureza superior a 99,9%” [84]. Em contrapartida, outros países buscam alternativas para reduzir a dependência em relação ao monopólio chinês.

Neste trabalho, dentre os elementos terras raras, foram selecionados o európio (Eu_2O_3) e o neodímio (Nd_2O_3) como dopantes. A Figura 14 mostra o diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Eu^{3+} . Sob excitação por uma fonte laser operando em 532 nm, o que corresponde a fótons com energia de aproximadamente 18.797 cm^{-1} (2,33 eV), o íon de Eu^{3+} absorve esses fótons, promovendo os elétrons do nível $^7\text{F}_1$ para o nível $^5\text{D}_1$, conforme indicado pela seta ascendente em verde no diagrama dos níveis de energia. Em seguida, ocorre o decaimento não radiativo do nível $^5\text{D}_1$ para o nível eletrônico metaestável $^5\text{D}_0$. A partir desse nível, ocorrem as emissões radiativas por dipolo elétrico (DE), representadas pelas setas descendentes em azul, e por dipolo magnético (DM), indicada pela seta descendente em magenta. Por sua vez, as setas descendentes em vermelho representam as transições proibidas pelas regras de seleção da teoria de Judd–Ofelt. Cabe destacar que as emissões oriundas dos estados excitados $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$, situados acima do nível metaestável, são menos prováveis [22]. Segundo Binnemans [22], para cada transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0$ a 6), podem ser observados diferentes comprimentos de onda de emissão, dentro dos intervalos indicados na Figura 14. Esse comportamento decorre de pequenas alterações no diagrama de energia do Eu^{3+} , provocadas pelos diferentes sítios de simetria ocupados pelos íons em distintas matrizes hospedeiras.

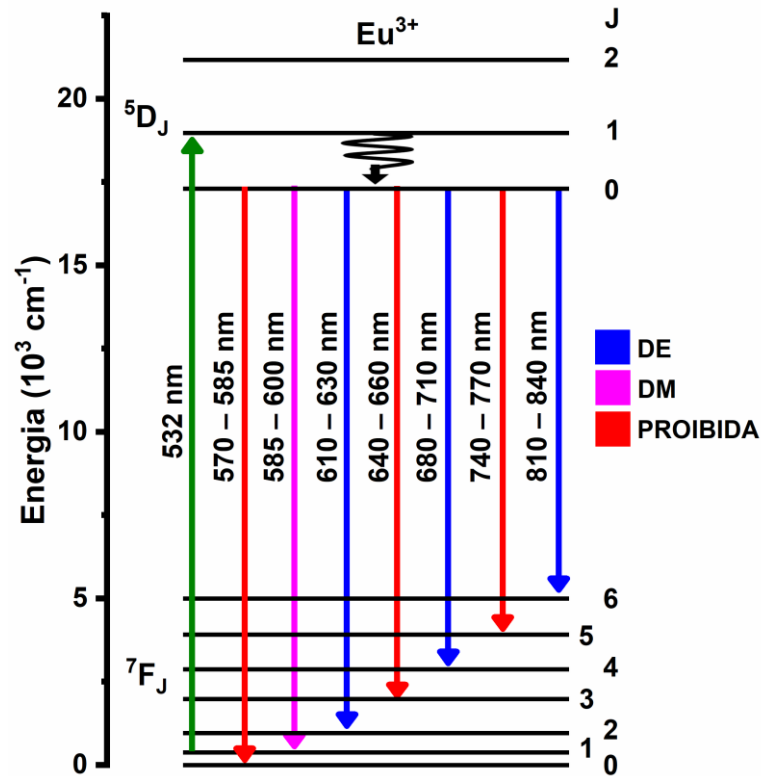


Figura 14 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Eu^{3+} , destacando as principais emissões radiativas a partir do nível metaestável ($^5\text{D}_0$) sob excitação por um laser operando em 532 nm. Estão indicadas as transições de dipolo elétrico (DE), dipolo magnético (DM) e proibidas. A seta ondulada descendente representa o decaimento não radiativo. Fonte: Adaptada da referência [85], com uso de dados obtidos na referência [22].

Por outro lado, a Figura 15 apresenta o diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} , destacando as principais emissões radiativas a partir do nível $^4\text{F}_{3/2}$. A seta ascendente na cor verde representa a excitação do íon de Nd^{3+} por um laser operando em 532 nm. Em seguida, o íon emite vários fônons de baixa energia e relaxa rapidamente ($\ll 1\text{ns}$) [86] até o nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$. Esse processo é denominado de relaxação em cascata de fônons [86]. A partir desse nível metaestável, ocorrem as quatro emissões radiativas, representadas pelas setas descendentes em azul. Dentre elas, a transição $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (1060 nm) apresenta a maior probabilidade de emissão radiativa por unidade de tempo. Além disso, em virtude do acoplamento térmico, os níveis excitados ($^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$) e ($^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$), localizados acima do nível $^4\text{F}_{3/2}$, podem ser termicamente populados. Dessa forma, dependendo da temperatura da amostra investigada, podem ser observadas as transições ($^4\text{F}_{5/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$) $\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, em torno de 800 nm, e ($^4\text{F}_{7/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) $\rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, em torno de 750 nm, indicadas pelas setas descendentes em vermelho na Figura 15.

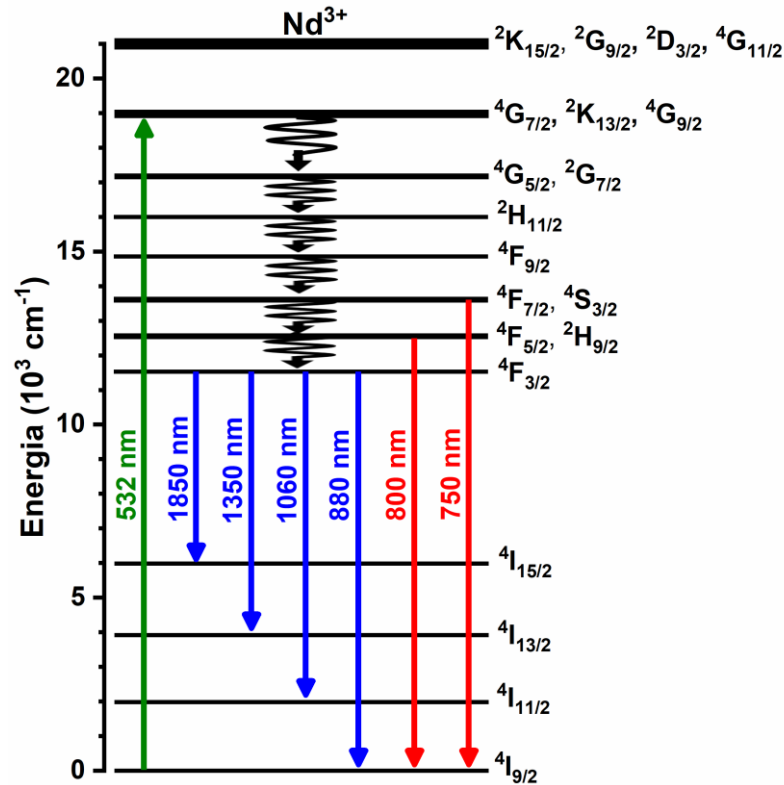


Figura 15 – Diagrama parcial dos níveis de energia do íon de Nd^{3+} , destacando as principais emissões radiativas a partir do nível eletrônico metaestável ($^4\text{F}_{3/2}$) sob excitação por um laser operando em 532 nm. As setas onduladas descendentes representam os decaimentos não radiativos. Fonte: Adaptada das referências [87,88].

Nesse contexto, optou-se pela utilização dos óxidos de Eu_2O_3 e Nd_2O_3 como dopantes, pelas razões apresentadas a seguir. O európio destaca-se pela emissão na região do vermelho com elevada pureza cromática, característica fundamental para o desenvolvimento de dispositivos luminescentes de alto desempenho [20,21]. Além disso, o Eu^{3+} atua como uma sonda espectroscópica da microestrutura local, uma vez que suas transições eletrônicas permitem inferir a simetria do sítio por ele ocupado na matriz hospedeira [22]. O neodímio, por sua vez, quando se considera o volume total consumido de terras raras, destaca-se como um dos elementos TR mais utilizados em diversas aplicações [6]. Em razão de sua intensa emissão centrada em aproximadamente 1060 nm (ver Figura 15), o Nd^{3+} é amplamente empregado, principalmente em sistemas laser, como no caso do laser de cristal Nd: YAG.

3.4 Teoria de Judd–Ofelt

Esta teoria foi desenvolvida em 1962 por Judd [23] e Ofelt [24]. Nesta teoria, o mecanismo de dipolo elétrico (que seria proibido por paridade) ganha importância devido a misturas de estados oriundos de configurações de paridades opostas aos estados da configuração

$4f^n$ (chamado de mecanismo por dipolo elétrico forçado) [24]. Em outras palavras, essa teoria surge devido a observação de que o campo cristalino dos ligantes de paridade ímpar pode misturar estados de paridade opostas ($4f^n$ e $4f^{n-1}5d$) na função de onda do íon terra rara. Considerando que os fundamentos da teoria de Judd–Ofelt (JO) encontram-se amplamente consolidados na literatura [23,24,72,74], esta tese limita-se a apresentar somente uma revisão concisa de seus principais aspectos teóricos.

3.4.1 Parâmetros de Judd–Ofelt com base em espectros de absorção

Os parâmetros de intensidades de Judd–Ofelt, Ω_q (com $q = 2, 4$ e 6), desempenham papel central na análise da microestrutura local e das características das ligações químicas no entorno imediato dos íons terras raras (TR^{3+}). Tais parâmetros fornecem informações relevantes sobre a simetria do sítio e o caráter covalente das interações íon–ligantes. Usualmente, os valores de Ω_q são calculados a partir dos espectros de absorção óptica dos íons TR^{3+} .

No âmbito da teoria de JO, as transições ópticas não são tratadas individualmente entre os subníveis Stark, mas descritas por meio do baricentro associado ao conjunto desses subníveis, correspondente aos níveis caracterizados pelos números quânticos do momento angular total J e J' . À temperatura ambiente, assume-se que todos os subníveis Stark do estado fundamental encontram-se igualmente populados [72]. Segundo esse formalismo, as forças do oscilador, associadas às transições $4f^n - 4f^n$, de dipolo elétrico forçado (f_{JO}^{DE}) e de dipolo magnético (f_{JO}^{DM}) [72,74,89], partindo de um estado fundamental $|\psi_J\rangle$, caracterizado pelo número quântico J , para um estado excitado $|\psi_{J'}\rangle$, caracterizado por J' , são expressas por:

$$f_{JO}^{DE}(J \rightarrow J') = \frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{q=2,4,6} \Omega_q |\langle \psi_J | U^{(q)} | \psi_{J'} \rangle|^2 \quad (15)$$

$$f_{JO}^{DM}(J \rightarrow J') = \frac{h}{6mc\bar{\lambda}} \frac{n}{(2J+1)} |\langle \psi_J | L + 2S | \psi_{J'} \rangle|^2 \quad (16)$$

onde m é a massa do elétron, c a velocidade da luz no vácuo, h a constante de Planck, Ω_q os parâmetros de intensidades de JO, usualmente expressos em cm^2 , $\bar{\lambda}$ o comprimento de onda médio da transição $J \rightarrow J'$ e n o índice de refração do material medido em $\bar{\lambda}$. No caso da absorção óptica, o termo $(n^2+2)^2/9n$ corresponde à correção do campo local de Lorentz. L é o número quântico do momento angular orbital total, enquanto S representa o número quântico do

momento angular de spin total. Os operadores tensoriais unitários da transição são indicados por $U^{(q)}$, e $\langle \psi_J || U^{(q)} || \psi_{J'} \rangle$ corresponde aos elementos de matriz reduzidos. Esses elementos de matriz foram previamente calculados e tabelados por Carnall *et al.* [90], já que esses valores são invariáveis em relação ao ambiente químico do material. Para determinadas transições, consideram-se simultaneamente as contribuições associadas ao dipolo elétrico induzido (DE) e ao dipolo magnético (DM). Nessas condições, a força do oscilador total é dada por: $f_{JO}^{total} = f_{JO}^{DE} + f_{JO}^{DM}$.

Com base nos espectros de absorção óptica dos íons TR^{3+} , é possível calcular a força do oscilador experimental (f_{exp}) associada à transição $J \rightarrow J'$ por meio da Equação (17) [89,91,92].

$$f_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 \bar{\lambda}^2} \int_{J \rightarrow J'} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (17)$$

onde e representa a carga elementar e σ_{abs} a seção de choque de absorção, definida por $\sigma_{abs}(\lambda) = \alpha(\lambda)/N$ (cm^2) [89], sendo N a concentração de íons TR^{3+} (em $\text{íons}/\text{cm}^3$) e $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção óptica. Esta grandeza é expressa por $\alpha(\lambda) = 2,303A(\lambda)/L$ (cm^{-1}) [32,93], onde $A(\lambda)$ corresponde à absorbância e L à espessura do material. Dessa forma, a partir dos espectros de absorção óptica, é possível determinar os valores experimentais da força do oscilador f_{exp} , atribuída a cada transição $J \rightarrow J'$. Ressalta-se que as forças do oscilador, tanto teórica quanto experimental, são grandezas adimensionais.

Conforme exposto anteriormente, com o objetivo de investigar as interações entre os íons TR^{3+} e a matriz hospedeira, torna-se necessária a determinação dos parâmetros de intensidade da teoria de JO (Ω_q). Esses parâmetros experimentais são obtidos por meio da comparando entre as forças do oscilador teórica e experimental, a partir da condição $f_{JO}^{total} = f_{exp}$, sendo o sistema de equações resultante resolvido pelo Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) [89]. Considerando-se exclusivamente as transições via dipolo elétrico induzido, tem-se $f_{JO}^{DE} = f_{exp}$. Substituindo-se as Equações (15) e (17) nessa expressão e definindo-se a força de linha associada ao dipolo elétrico induzido S_{JO}^{DE} (em cm^2) como [72,89]

$$S_{JO}^{DE}(J, J') = \sum_{q=2,4,6} \Omega_q |\langle \psi_J || U^{(q)} || \psi_{J'} \rangle|^2, \quad (18)$$

obtem-se a seguinte relação:

$$\frac{8\pi^2 mc}{3h(2J+1)\bar{\lambda}} \frac{(n^2+2)^2}{9n} S_{JO}^{DE}(J, J') = \frac{mc^2}{\pi e^2 \bar{\lambda}^2} \int_{J \rightarrow J'} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda. \quad (19)$$

Dessa forma, ao isolar a força de linha calculada pela teoria de JO, obtém-se a Equação (20) [72,89]. Nesta equação, o parâmetro $S_{exp}(J, J')$ é denominado força de linha experimental, uma vez que é determinado a partir dos dados experimentais obtidos dos espectros de absorção óptica dos íons TR^{3+} .

$$S_{exp}(J \rightarrow J') = \frac{3hc(2J+1)}{8\pi^3 e^2 \bar{\lambda}} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int_{J \rightarrow J'} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda \quad (20)$$

Convém recordar que J corresponde ao número quântico do momento angular total do nível fundamental. Considerando que a força de linha experimental é usualmente reportada na literatura [72,89] em unidades de cm^2 , a seção de choque de absorção integrada, $\int_{J \rightarrow J'} \sigma_{abs}(\lambda) d\lambda$, deve ser expressa em $cm^2 nm$, com o comprimento de onda médio ($\bar{\lambda}$) em nm (ver Equação (20)). Em consequência, as constantes físicas envolvidas nessa equação devem ser expressas nas seguintes unidades: $h = 6,626 \times 10^{-30}$ ($cm^2 kg$)/s, $c \approx 3 \times 10^{10}$ cm/s, e $e = 1,519 \times 10^{-11}$ ($cm^{3/2} kg^{1/2}$)/s.

Nesse contexto, ao se considerarem somente as contribuições associadas às transições de dipolo elétrico induzido, observa-se que os parâmetros fenomenológicos da teoria de Judd–Ofelt (Ω_q), podem ser calculados pela igualdade entre as Equações (18) e (20), isto é, $S_{JO}^{DE} = S_{exp}$. O conjunto de equações assim obtido é resolvido por meio do Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) [89]. Por outro lado, ao se incluírem simultaneamente as contribuições provenientes das transições de dipolo elétrico induzido e dipolo magnético, a força de linha teórica total passa a ser expressa por $S_{JO}^{total} = S_{JO}^{DE} + S_{JO}^{DM}$, onde a contribuição de dipolo magnético é dada por $S_{JO}^{DM} = (h/4\pi mc)^2 |\langle \psi_J | L + 2S | \psi_{J'} \rangle|^2$, em unidades de cm^2 [89]. Nessas condições, os parâmetros Ω_q podem ser determinados impondo-se a igualdade entre a força de linha teórica total e a experimental, ou seja, $S_{JO}^{total} = S_{exp}$. Para uma descrição mais aprofundada desse formalismo, consulte as referências [23,24,72,74,89,91].

Na prática experimental, os parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_q) são determinadas a partir do espectro de absorção óptica, da concentração de íons TR^{3+} no material investigado e do índice de refração. Uma vez conhecidos os parâmetros Ω_q , torna-se possível calcular a probabilidade de emissão radiativa espontânea por unidade de tempo, ou taxa de

emissão radiativa ($A_{J'J}$), associada a cada transição óptica do íon TR^{3+} , do estado excitado $|\psi_{J'}\rangle$ para um estado de menor energia $|\psi_J\rangle$, conforme expresso pela Equação (21) [72,89].

$$A_{J'J}(J' \rightarrow J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h\bar{\lambda}^3(2J' + 1)} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{JO}^{DE} + n^3 S_{JO}^{DM} \right] \quad (21)$$

Nessa expressão, J' corresponde ao momento angular total do nível excitado superior. No caso da emissão óptica, o fator $n(n^2 + 2)^2/9$ representa a correção do campo local de Lorentz do dipolo elétrico induzido.

A partir dos valores da taxa de emissão radiativa $A_{J'J}$, podem ser determinadas outras grandezas espectroscópicas derivadas de grande relevância, tais como o tempo de vida radiativo teórico (τ_{rad}), dado pela Equação (22) [72,74], a razão de ramificação ($\beta_{J'J}$), definida na Equação (23) [72,74] e a seção de choque de emissão estimulada no pico ($\sigma_{J'J}$), expressa na Equação (24) [85,94]:

$$\tau_{rad}(J') = \frac{1}{\sum_J A_{J'J}(J' \rightarrow J)} \quad (22)$$

$$\beta_{J'J}(J' \rightarrow J) = \frac{A_{J'J}(J' \rightarrow J)}{\sum_J A_{J'J}(J' \rightarrow J)} \quad (23)$$

$$\sigma_{J'J}(\lambda_p)(J' \rightarrow J) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2} \frac{I_{J'J}^{Max}}{\int I_{J'J}(\lambda) d\lambda} A_{J'J}(J' \rightarrow J) \quad (24)$$

Essas grandezas espectroscópicas desempenham papel fundamental na caracterização óptica de materiais dopados com íons terras raras, sendo particularmente relevantes para aplicações em dispositivos fotônicos avançados. A razão de ramificação $\beta_{J'J}$ de cada transição $J' \rightarrow J$ corresponde à razão entre a taxa de emissão radiativa associada à transição do nível inicial J' para o nível final J e a taxa de emissão radiativa total da transição $J' \rightarrow J$, obtida pela soma das taxas de emissão radiativas do estado emissor J' para todos os estados finais J permitidos. Assim, valores $\beta_{J'J} > 0,5$ (ou 50%) indicam que a transição em análise apresenta elevado potencial para aplicações laser. Outro parâmetro importante é a seção de choque de emissão estimulada, a qual é essencial para a previsão e a avaliação do desempenho laser de um material [85,94].

3.4.2 Parâmetros de Judd–Ofelt com base em espectros de emissão

À luz do que foi apresentado na subseção anterior, os parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt Ω_q (com $q = 2, 4$ e 6), podem ser determinados experimentalmente a partir dos espectros de absorção óptica dos íons TR^{3+} . No entanto, no caso especial do íon de Eu^{3+} , que tem uma transição de dipolo magnético ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) usada para normalizar a intensidade das demais transições, uma vez que sua probabilidade de emissão radiativa por unidade de tempo (A_{01}) é constante, ou seja, é insensível à simetria do sítio do íon, pode-se utilizar os espectros de emissão para calcular os parâmetros de intensidades de JO, conforme relatado nas referências [22,85,95].

Os parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_q) de materiais dopados com Eu^{3+} podem ser obtidos de maneira direta e simplificada a partir das intensidades integradas das bandas de emissão atribuídas às transições $J' \rightarrow J$, utilizando-se a formulação estabelecida e consolidada na literatura [22,85]:

$$\Omega_q = \frac{S_{DM} \bar{k}_1^3}{e^2 \bar{k}_q^3 \left| \langle ^7\text{F}_J || U^{(q)} || ^5\text{D}_0 \rangle \right|^2} \frac{9n^3}{n(n^2 + 2)^2} \frac{\int I_q(\bar{k}) d\bar{k}}{\int I_1(\bar{k}) d\bar{k}} \quad (25)$$

onde n representa o índice de refração do meio. Diferentemente da subseção anterior, para maior clareza, as constantes serão apresentadas nesta subseção nas unidades em que são usualmente reportadas na literatura [22,85,95], conforme descrito a seguir: $e = 4,803 \times 10^{-10}$ esu, correspondente à carga elementar; $S_{DM} = 9,6 \times 10^{-42}$ esu² cm² = $9,6 \times 10^{-6}$ Debye², que representa a força de linha do dipolo magnético associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Os termos $\int I_1(\bar{k}) d\bar{k}$ e $\bar{k}_1$ correspondem, respectivamente, à intensidade integrada e ao número de onda médio (em cm⁻¹) da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. De modo análogo, $\int I_q(\bar{k}) d\bar{k}$ e $\bar{k}_q$ referem-se às intensidades integradas e aos números de onda médios das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, com $q = J = 2, 4$ e 6 . Esse número de onda médio ($\bar{k}_q$) pode ser obtido a partir do comprimento de onda médio ($\bar{\lambda}$) por meio da relação: $\bar{k}_q(\text{cm}^{-1}) = 10^7 / \bar{\lambda}(\text{nm})$. Os elementos de matriz reduzidos ao quadrado $\left| \langle ^7\text{F}_J || U^{(q)} || ^5\text{D}_0 \rangle \right|^2$ assumem os valores 0,0032, 0,0023 e 0,0002 para $q = J = 2, 4$ e 6 , respectivamente, conforme reportado na literatura [85,90,95].

À luz da teoria de Judd–Ofelt, observa-se que o parâmetro de intensidade Ω_2 (ver Equação (25)) é diretamente proporcional à intensidade integrada da banda hipersensível atribuída à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ dos íons de Eu^{3+} . Em decorrência dessa relação, o parâmetro Ω_2 apresenta elevada sensibilidade às variações de simetria dos sítios ocupados por esses íons no

material hospedeiro, constituindo um importante indicador do ambiente local. Na prática experimental, apenas os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 podem ser determinados a partir dos espectros de fotoluminescência, uma vez que a banda de emissão associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ apresenta intensidade extremamente baixa, geralmente abaixo do limite de detecção dos espectrofluorímetros convencionais. Em razão disso, a intensidade integrada dessa transição é considerada nula, resultando em $\Omega_6 = 0$ [22,53].

O conhecimento dos parâmetros de intensidade Ω_q , determinados pela teoria de JO, permite calcular a probabilidade de emissão radiativa por unidade de tempo (também denominada de taxa de emissão radiativa) das transições intraconfiguracionais $4f - 4f$ dos íons de Eu^{3+} . A taxa de emissão radiativa (A_{0J}) de cada transição $J' \rightarrow J$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, com $J = 0$ a 6) é dada por [22,85,94,95]:

$$A_{0J}(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) = \frac{64\pi^4 \bar{k}_q^3}{3h(2J' + 1)} \left[\frac{n(n^2 + 2)^2}{9} S_{DE} + n^3 S_{DM} \right] \quad (26)$$

em que h é a constante de Planck. O termo $(2J' + 1)$ representa a degenerescência do estado inicial. Para o nível metaestável 5D_0 ($J' = 0$), tem-se $2J' + 1 = 1$. A grandeza S_{DE} (em $\text{esu}^2 \text{cm}^2$) corresponde à força de linha do dipolo elétrico forçado, definida por [22,85,94,95]:

$$S_{DE} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_q |\langle ^7F_J || U^{(q)} || ^5D_0 \rangle|^2 \quad (27)$$

A taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) é obtida pelo somatório das taxas de emissão radiativas das transições permitidas, conforme [85,94]:

$$A_{rad} = \sum_{J=1,2,4,6} A_{0J}(^5D_0 \rightarrow ^7F_J) \quad (28)$$

As taxas de emissão radiativas associadas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (com $J = 0, 3$ e 5) não foram consideradas, pois tais transições são proibidas pelas regras de seleção da teoria de Judd–Ofelt, resultando em $A_{00} = A_{03} = A_{05} = 0$ [22], conforme indicado no diagrama dos níveis de energia da **Figura 14**. Além disso, como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ não foi observada experimentalmente, adotou-se $\Omega_6 = 0$ e, consequentemente, $A_{06} = 0$.

Conforme reportado na literatura [22,53,94,95], existe um procedimento mais direto para determinar a A_{0J} . Considerando-se a metodologia usual, na qual os espectros de emissão são registrados em intensidade (proporcional ao número de fótons por segundo) por

comprimento de onda, a intensidade da banda correspondente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (I_{0J}) é proporcional à taxa de emissão radiativa de cada transição e à população N_0 do nível emissor 5D_0 [69]:

$$I_{0J} = A_{0J}N_0 \quad (29)$$

Tomando a transição de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ como referência e estabelecendo a razão entre as intensidades das transições, obtém-se:

$$\frac{I_{0J}}{I_{01}} = \frac{A_{0J}N_0}{A_{01}N_0} \quad (30)$$

Como todas as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (com $J = 0 - 6$) se originam do mesmo nível emissor, as populações se cancelam na Equação (30). Considerando que as intensidades são diretamente proporcionais às intensidades integradas das bandas de emissão (Γ_{0J}), a Equação (30) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{\Gamma_{0J}}{\Gamma_{01}} \right) \quad (31)$$

sendo A_{01} a taxa de emissão radiativa da transição de dipolo magnético (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$). Considerando apenas essa transição de dipolo magnético, tem-se $S_{DE} = 0$ na Equação (26). Dessa forma, substituindo todas as constantes físicas na equação resultante, obtém-se: $A_{01} = 14,65 n^3 (s^{-1})$, onde n é o índice de refração do meio [53,69]. Por fim, inserindo esse resultado na **Equação (31)**, chega-se à expressão para a taxa de emissão radiativa (A_{0J}) correspondente a cada transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, conforme apresentada a seguir:

$$A_{0J} = 14,65 n^3 \left(\frac{\Gamma_{0J}}{\Gamma_{01}} \right) \quad (32)$$

onde Γ_{01} representa a intensidade integrada da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (área da banda de dipolo magnético), e Γ_{0J} a intensidade integrada da banda de emissão associada à respectiva transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Ao aplicar o somatório sobre o índice J em ambos os membros da Equação (32), obtém-se a taxa de emissão radiativa total (A_{rad}), tal como apresentada na Equação (33) [22,53,69,95].

$$A_{rad} = 14,65 n^3 \left(\frac{\Gamma_{total}}{\Gamma_{01}} \right) \quad (33)$$

na qual Γ_{total} corresponde à soma das áreas das bandas associadas às transições permitidas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 4$ e 6).

A partir da taxa de emissão radiativa total (A_{rad}), obtida por meio da teoria de JO, pode-se calcular o tempo de vida radiativo do estado emissor dos íons de Eu^{3+} , conforme expresso na Equação (34) [22,72], apresentada a seguir.

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{rad}} \quad (34)$$

O tempo de vida experimental (τ_{exp}) corresponde ao intervalo de tempo necessário para que a população do estado emissor decaia para $1/e$ do seu valor inicial [66], sendo definido por [22,28,53]:

$$\tau_{exp} = \frac{1}{A_{total}} \quad (35)$$

com

$$A_{total} = A_{rad} + A_{nrad} \quad (36)$$

onde A_{nrad} é a taxa de emissão não radiativa e A_{total} a taxa de emissão total. É importante destacar que o tempo de vida experimental leva em conta dois termos de decaimento de um nível emissor: a A_{rad} e a A_{nrad} . Combinando as Equações (34) – (36), obtém-se:

$$A_{nrad} = A_{total} - A_{rad} = \frac{1}{\tau_{exp}} - \frac{1}{\tau_{rad}} \quad (37)$$

Adicionalmente, a A_{nrad} leva em consideração vários mecanismos de desativação não radiativa, tais como relaxação cruzada e relaxação multifônon induzida por vibrações da matriz hospedeira e/ou por vibrações dos grupos hidroxila (OH). Na próxima subseção, tais processos de desativação não radiativa serão apresentados e discutidos de forma detalhada.

Como discutido na subseção anterior, a partir da taxa de emissão radiativa, calcula-se a razão de ramificação radiativa β_{0J} atribuída a cada transição do nível emissor metaestável 5D_0

para os níveis 7F_J , de acordo com a Equação (23), aqui reescrita especificamente para o európio na forma a seguir [22,72,74]:

$$\beta_{0J}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) = \frac{A_{0J}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)}{\sum_{J=1,2,4,6} A_{0J}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J)} \quad (38)$$

Usualmente, os valores da razão de ramificação β_{0J} são expressos em porcentagem, sendo obtidos pela multiplicação da Equação (38) por 100%. Considerando que $A_{06} = 0$, resulta, consequentemente, em $\beta_{06} = 0$.

A seção de choque de emissão estimulada no pico (σ_{IJ}), definida na Equação (24) [85,94], para o caso dos íons de Eu^{3+} , associada às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, pode ser reescrita como:

$$\sigma_{0J}(\lambda_p)({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n^2} \frac{I_{0J}^{Max}}{\int I_{0J}(\lambda) d\lambda} A_{0J}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J) \quad (39)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo, λ_p e I_{0J}^{Max} correspondem ao comprimento de onda do pico e à intensidade máxima da banda de emissão, respectivamente. Novamente, em virtude de $A_{06} = 0$, a seção de choque de emissão associada à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ é nula, isto é, $\sigma_{06} = 0$.

Por outro lado, com base nos tempos de vida experimental e radiativo, é possível determinar a eficiência quântica de fotoluminescência (η), também denominada de eficiência quântica intrínseca [22,85], por meio da Equação (40) [94,95].

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}} = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \quad (40)$$

Convencionalmente, os valores de η são apresentados em porcentagem, devendo-se multiplicar o resultado da Equação (40) por 100%.

Por fim, observa-se que a aplicação do formalismo de Judd–Ofelt possibilita a determinação dos parâmetros de intensidade fenomenológicos Ω_q (com $q = 2, 4$ e 6), bem como das grandezas espectroscópicas deles derivadas, tais como as taxas de emissão radiativa e não radiativa, o tempo de vida radiativo, a razão de ramificação e a seção de choque de emissão estimulada. Ademais, a partir do conhecimento do tempo de vida experimental, torna-se possível determinar a eficiência quântica de fotoluminescência dos íons TR^{3+} .

Conforme relatado por Malta *et al.* [96], ainda existem limitações associadas à aplicação da teoria de JO e à interpretação dos parâmetros dela derivados, especialmente em vidros

dopados com íons terras raras. Entre essas limitações, destaca-se a descrição das transições hipersensíveis, que constituem um dos fenômenos mais intrigantes no estudo espectroscópico de íons TR^{3+} . Essas transições não são adequadamente descritas pela teoria padrão de Judd–Ofelt, uma vez que essa abordagem não contempla integralmente todas as interações íon–ligantes relevantes envolvidas no processo de transição [22].

Para descrever de forma mais precisa a intensidade das transições hipersensíveis, torna-se necessário considerar um mecanismo adicional ao formalismo de JO. Jørgensen e Judd [97] foram os primeiros a propor o mecanismo de acoplamento dinâmico, também conhecido como modelo de polarização dos ligantes, com o objetivo de explicar a hipersensibilidade em transições $4f-4f$. Esse mecanismo considera a capacidade do ambiente químico de ser polarizado pela radiação de excitação. Consequentemente, os campos eletromagnéticos induzidos pelos ligantes podem contribuir para as transições nos íons TR^{3+} , resultando em forças do oscilador da ordem de 10^{-6} .

Segundo Malta *et al.* [96], a hipersensibilidade dessas transições é explicada pelo mecanismo de acoplamento dinâmico, o qual contribui significativamente para a intensidade das bandas associadas às transições $4f-4f$, conforme também discutido na referência [26]. Esse modelo explica, por exemplo, a elevada intensidade da banda de fotoluminescência atribuída à transição hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) dos íons de Eu^{3+} , ao considerar a contribuição combinada do mecanismo de dipolo elétrico forçado e do acoplamento dinâmico para a intensidade da transição. Dessa forma, a intensidade de emissão passa a depender do número de coordenação, da polarizabilidade dos ligantes e da simetria do sítio ocupado pelos íons de Eu^{3+} , justificando a natureza hipersensível dessa transição.

3.4.3 Decaimento não radiativo em íons TR^{3+}

Considerando que a eficiência quântica de fotoluminescência é inversamente proporcional à taxa de emissão não radiativa, tal como estabelecido na Equação (40), torna-se pertinente analisar os principais mecanismos responsáveis pelos processos de decaimento não radiativo. Nesse contexto, a taxa de emissão não radiativa A_{nrad} atribuída a um nível emissor do íon TR^{3+} pode ser expressa como a soma das contribuições de todos os mecanismos de desativação não radiativa, de acordo com a expressão [28]:

$$A_{nrad} = A_{nrad}^{MF} + A_{nrad}^{RC} + A_{nrad}^{IM} \quad (41)$$

onde A_{nrad}^{MF} corresponde ao mecanismo de relaxação multifônon, A_{nrad}^{RC} refere-se ao mecanismo de relaxação cruzada e A_{nrad}^{IM} representa o mecanismo de transferência de energia não radiativa para impurezas presentes na matriz hospedeira.

Em sistemas vítreos dopados com íons TR^{3+} , a supressão da luminescência decorrente da relaxação multifônon constitui, em geral, o principal fator de decaimento não radiativo [53]. Nesse mecanismo, a população do nível emissor é reduzida por transições não radiativas que envolvem a emissão simultânea de múltiplos fônons, cada qual com energia $\hbar\omega$, associados aos modos vibracionais da matriz hospedeira e/ou ao modo vibracional de grupos hidroxila (OH), conforme ilustrado na Figura 16.

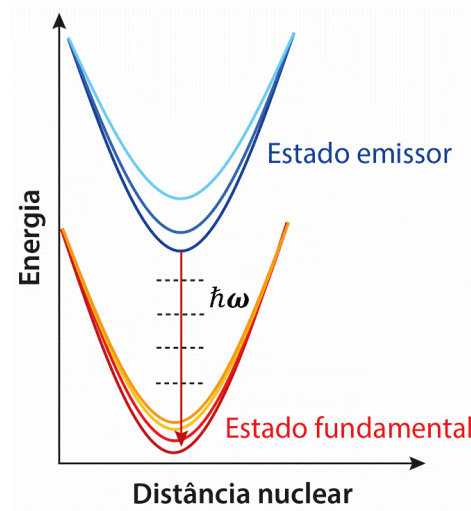


Figura 16 – Mecanismo de relaxação multifônon em terras raras, representando a energia de fônon ($\hbar\omega$) da rede vítrea e/ou de grupos hidroxila (OH). Fonte: Referência [53].

De acordo com o formalismo proposto por Riseberg e Moos [98], amplamente reportado e discutido na literatura [71,86,99–101], a taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon, associada à transição eletrônica $J' \rightarrow J$, apresenta dependência explícita com a temperatura e pode ser descrita pela seguinte expressão [98]:

$$A_{nrad}^{MF}(T) = A_{nrad}^{MF}(0) \left[\frac{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)}}{e^{\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)} - 1} \right]^{\frac{\Delta E}{\hbar\omega}} \quad (42)$$

em que $A_{nrad}^{MF}(0)$ corresponde à taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon em $T = 0 \text{ K}$, condição na qual todos os fônons encontram-se inicialmente no estado vibracional fundamental. O termo $\hbar\omega$ representa a energia do fônon (em cm^{-1}), k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A grandeza $\Delta E = E_{J'} - E_J$, expressa em cm^{-1} , representa a

diferença de energia entre o nível emissor e o nível eletrônico inferior da transição, conforme ilustrado na Figura 16. A Equação (42) evidencia que a taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon aumenta com a elevação da temperatura do material.

Por outro lado, na teoria de Miyakawa e Dexter [102], a taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon pode ser descrita pela Equação (43), usualmente conhecida como lei do *gap* de energia:

$$A_{nrad}^{MF}(T) = A_0 e^{-\alpha(T)\Delta E} \quad (43)$$

na qual

$$\alpha(T) = \frac{1}{\hbar\omega} \left\{ \ln \left[\frac{p}{g(n(T) + 1)} \right] - 1 \right\} \quad (44)$$

onde A_0 corresponde à taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon para uma energia de *gap* igual a zero [103,104], g é o parâmetro que representa a intensidade do acoplamento elétron-fônon e $n(T)$ é a distribuição de Bose-Einstein, dada por: $n(T) = 1/[e^{(\hbar\omega/k_B T)} - 1]$. Essa função representando o número médio de fônons termicamente excitados em uma dada temperatura. No limite $T \rightarrow 0$, tem-se $n \rightarrow 0$ e $\alpha(T) \approx \alpha_0$, sendo α_0 e A_0 parâmetros característicos da matriz hospedeira [103,104]. O parâmetro p representa o número de fônons emitidos, todos com a mesma energia $\hbar\omega$, envolvidos no processo de desativação não radiativa. Esse parâmetro pode ser calculado a partir da seguinte relação [102,104]:

$$p = \frac{\Delta E}{\hbar\omega} \quad (45)$$

Desse modo, quanto maior for a ΔE , maior será o número de fônons requeridos na transição e, conseqüentemente, menor será a A_{nrad}^{MF} . Por outro lado, para menores valores de $\hbar\omega$ (ver Figura 16), o parâmetro p assume valores mais elevados, implicando, igualmente, em menores taxas de emissão não radiativa por relaxação multifônon.

Nesse contexto, para que a contribuição do mecanismo de relaxação multifônon seja efetivamente relevante na composição da taxa de emissão não radiativa, é necessário que o número de fônons envolvidos no processo de desativação não radiativa não exceda, tipicamente, 5 fônons, conforme reportado na referência [53]. Para valores de $p > 5$, a contribuição da taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon (Equação (43)) torna-se desprezível para a A_{nrad} (Equação (41)). Sob essa perspectiva, com vistas à maximização da eficiência quântica de fotoluminescência de íons TR^{3+} , torna-se imprescindível a seleção de matrizes vítreas com

baixa energia de fônon, uma vez que tais sistemas minimizam as perdas energéticas por dissipação térmica e favorecem a predominância dos processos de emissão radiativa.

O Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM) tem investigado o sistema vítreo a base de fosfato denominado PANK, cuja principal energia de fônon, associada ao modo vibracional dominante no espectro Raman, é da ordem de $\hbar\omega \approx 1100 \text{ cm}^{-1}$, conforme previamente reportado por Filho *et al.* [43,88]. Com o objetivo de facilitar a compreensão do mecanismo de relaxação multifônon, a Figura 17 apresenta uma ilustração esquemática dos processos de desativação não radiativa envolvendo, por exemplo, os íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} . Observa-se que a desativação dos íons ocorre por meio da emissão sucessiva de vários fônons associados aos modos vibracionais da matriz hospedeira. Na Figura 17(a), evidencia-se a transferência de energia não radiativa (TENR) do íon de Nd^{3+} para a matriz PANK, seguida do decaimento não radiativo a partir do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$, envolvendo 5 fônons da matriz, em virtude de $\Delta E \approx 5500 \text{ cm}^{-1}$. Por sua vez, para o íon de Eu^{3+} (Figura 17(b)), observa-se um processo análogo; entretanto, a desativação a partir do nível emissor requer a participação de 11 fônons da matriz, dado que $\Delta E \approx 12300 \text{ cm}^{-1}$. Essa análise evidencia, de forma inequívoca, a forte dependência do mecanismo de relaxação multifônon em relação à diferença de energia entre os níveis eletrônicos envolvidos na transição.

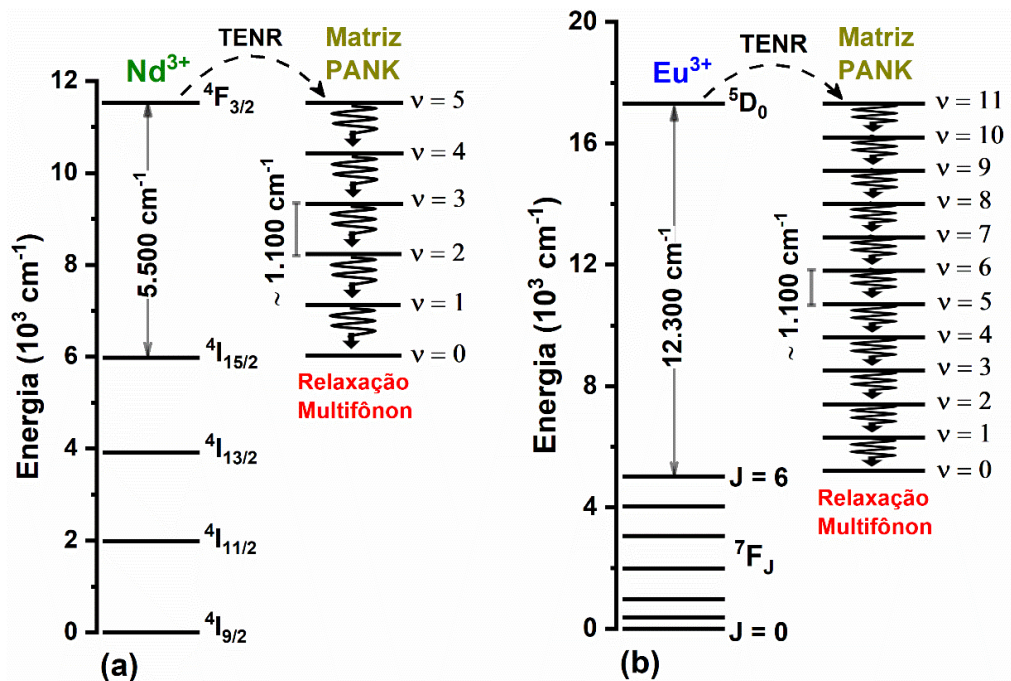


Figura 17 – Ilustração do mecanismo de relaxação multifônon induzido pelas vibrações da matriz PANK. (a) Processo de decaimento não radiativo a partir do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ do íon de Nd^{3+} . (b) Processo de decaimento não radiativo a partir do nível metaestável $^5\text{D}_0$ do íon de Eu^{3+} . A sigla TENR designa a transferência de energia não radiativa do íon TR^{3+} para a matriz hospedeira. Fonte: Produzida pelo autor com base nas referências [28,86].

Em contraste, a Figura 18 ilustra o mecanismo de relaxação multifônon induzido pelas vibrações dos grupos hidroxila (OH). Nesse mecanismo, ocorre inicialmente a transferência de energia não radiativa dos íons de Nd^{3+} para os grupos hidroxila presentes na matriz PANK. Em seguida, verifica-se a desativação não radiativa mediada por aproximadamente 2 fônons atribuídos ao modo vibracional dos osciladores O–H, cuja energia característica é da ordem de $\hbar\omega \approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ [32], conforme representado na Figura 18(a). De modo análogo, a Figura 18(b) apresenta processo semelhante para o íon de Eu^{3+} , porém envolvendo aproximadamente 3 fônons associados aos grupos OH. Em razão da elevada energia de fônon dos osciladores O–H, o número de fônons exigido pelo mecanismo de relaxação multifônon para promover a desativação não radiativa dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} é inferior a cinco. Consequentemente, a contribuição do modo vibracional dos grupos OH para a taxa de emissão não radiativa por relaxação multifônon $A_{\text{nrad}}^{\text{MF}}$ torna-se mais significativa do que aquela associada aos modos vibracionais da matriz PANK.

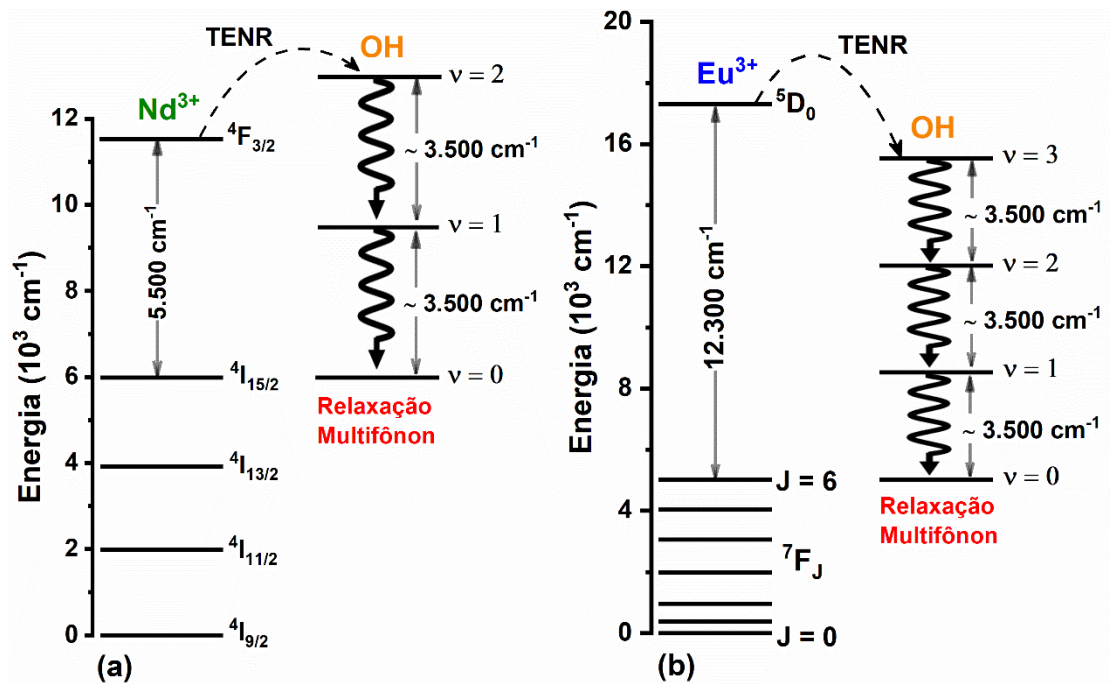


Figura 18 – Representação esquemática do mecanismo de relaxação multifônon induzido pelas vibrações dos grupos hidroxila (OH) encontrados em moléculas de H_2O , evidenciando o processo de decaimento não radiativo dos íons de Nd^{3+} em (a) e de Eu^{3+} em (b), inseridos na matriz hospedeira. A sigla TENR denomina a transferência de energia não radiativa do íon TR^{3+} para os grupos OH presentes na matriz PANK. Fonte: (a) Produzida pelo autor; (b) Adaptada da referência [53].

O mecanismo de relaxação cruzada (A_{nrad}^{RC}) consiste em um processo de transferência de energia não radiativa entre dois íons TR^{3+} idênticos [105–107]. Em outras palavras, trata-se de um fenômeno de supressão da luminescência induzido pela concentração dos íons dopantes incorporados à matriz hospedeira [53]. A contribuição desse mecanismo para a taxa de emissão não radiativa torna-se relevante à medida que a concentração do dopante aumenta, uma vez que a redução da distância $TR^{3+}-TR^{3+}$ favorece a probabilidade de transferência de energia entre íons vizinhos.

Como exemplo, a Figura 19 representa o mecanismo de relaxação cruzada entre dois íons de Nd^{3+} . Na etapa inicial, a diferença de energia quase ressonante entre as transições ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ favorece a transferência de energia não radiativa do íon inicialmente excitado no nível ${}^4F_{3/2}$ para o íon vizinho que se encontra no estado fundamental (${}^4I_{9/2}$). Ao término dessa etapa, ambos os íons passam a ocupar o mesmo nível ${}^4I_{15/2}$. Na etapa subsequente, os dois íons de Nd^{3+} decaem para o estado fundamental por meio da relaxação em cascata de fônons. Como consequência, a energia inicialmente armazenada no sistema é integralmente convertida em energia térmica. No presente trabalho, para fins de análise comparativa, a concentração de dopantes foi mantida constante em todas as amostras investigadas. Dessa forma, a contribuição do mecanismo de relaxação cruzada para a A_{nrad} pode ser considerada equivalente em todas as amostras.

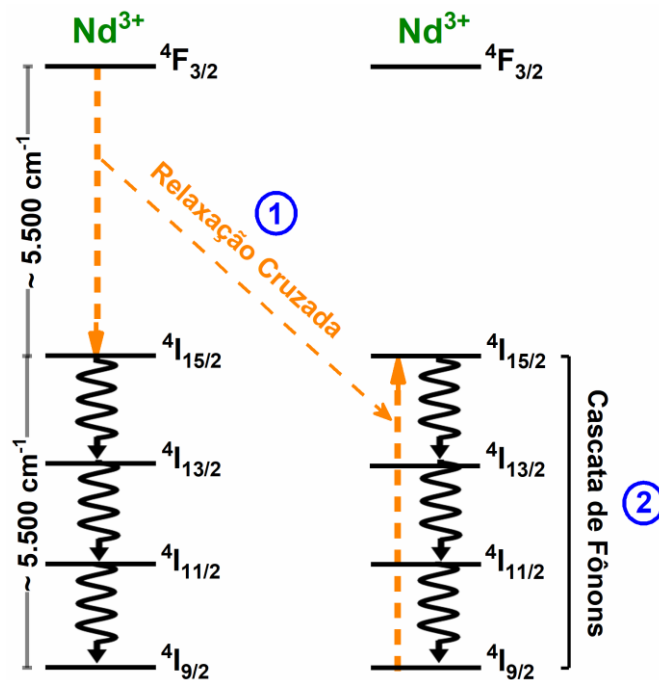


Figura 19 – Representação do mecanismo de relaxação cruzada entre íons de Nd^{3+} , responsável pela supressão da luminescência. Fonte: Adaptada das referências [28,107].

Por fim, o último termo da Equação (41) corresponde à contribuição das impurezas presentes no sistema vítreo para a taxa de emissão não radiativa. Tais impurezas, incluindo grupos hidroxila (OH) provenientes de moléculas de água (H₂O), íons de metais de transição e outros íons terras raras, são tipicamente incorporadas durante as etapas de síntese dos vidros [28]. A supressão da luminescência induzida por metais de transição decorre, principalmente, da sobreposição espectral entre as bandas de emissão de determinados íons TR³⁺ e as bandas de absorção óptica desses metais. Esse mecanismo é particularmente relevante para alguns metais de transição, tais como ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu), conforme relatado na literatura [28,108,109].

3.5 Pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅)

O nióbio (Nb) é um elemento químico metálico de número atômico 41, cuja configuração eletrônica no estado fundamental é 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶ 4s² 3d¹⁰ 4p⁶ 5s¹ 4d⁴. Em sistemas vítreos, os estados de oxidação de maior interesse são, principalmente, Nb⁵⁺ e Nb⁴⁺, sendo o estado Nb⁵⁺ o mais estável. Assim como os elementos terras raras e o lítio, o nióbio também é classificado como um mineral crítico [10].

Segundo o Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) [10], em 2024, as reservas globais de nióbio, expressas como pentóxido de nióbio (Nb₂O₅) contido no minério, ultrapassaram 17 milhões de toneladas. A Figura 20(a) apresenta a participação percentual dos principais países detentores dessas reservas, evidenciando que o Brasil ocupa a primeira posição, com 88,6% do total mundial. Por sua vez, a produção global de concentrado de Nb₂O₅, em 2024, foi de 152.489 mil toneladas [10,11]. Conforme mostrado na Figura 20(b), o Brasil, com 94,4% desse total, também lidera como a maior produtora mundial de nióbio. Além do Brasil, apenas o Canadá, com 4,7% da produção global, apresenta participação relevante. De acordo com a Agência Nacional de Mineração (ANM) [11], a produção brasileira de concentrado de nióbio concentrou-se nos estados de Minas Gerais, com 65,4%, e Goiás, com 34,6%. A maior jazida localiza-se em Araxá, Minas Gerais [12], e a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) destaca-se como a empresa de maior produção de nióbio no mundo.

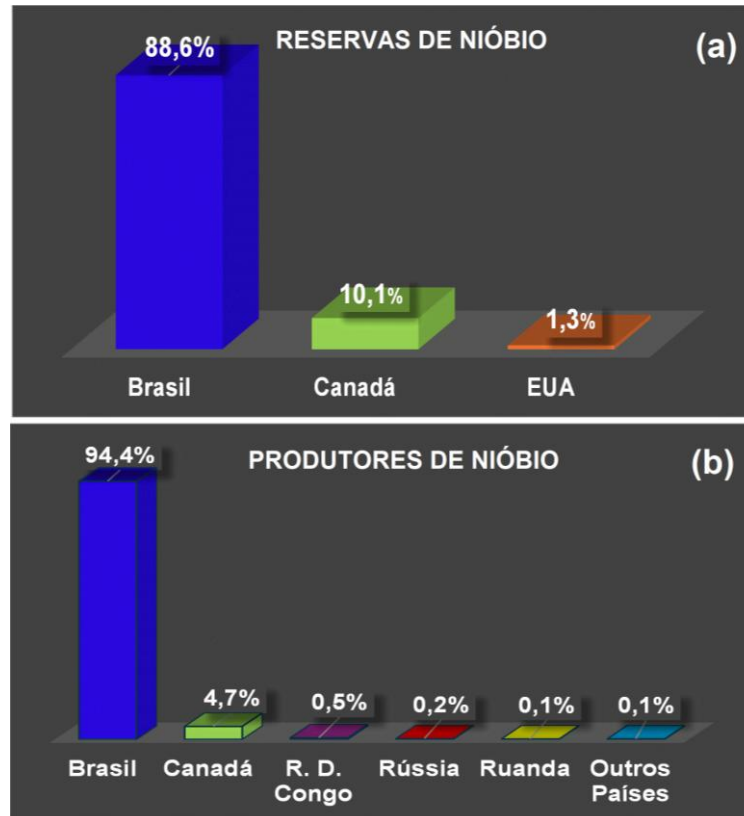


Figura 20 – (a) Principais reservas mundiais de nióbio em 2024. (b) Produção de nióbio pelos principais países em 2024. Fonte: Elaborada pelo próprio autor baseado nos dados obtidos nas referências [10,11].

O pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e a liga ferro–nióbio constituem os dois principais produtos à base de nióbio [11]. Essa liga metálica apresenta propriedades relevantes, tais como elevado ponto de fusão, alta condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, ductilidade, elevada resistência mecânica e resistência à corrosão [110,111]. Em razão dessas características, o nióbio é amplamente empregado na produção de ligas destinadas a aplicações tecnológicas, como, por exemplo, na fabricação de componentes de turbinas de aeronaves que operam em altas temperaturas, tanto para fins comerciais quanto militares.

Nesse contexto, o Brasil detém posição de destaque no mercado mundial do nióbio. Além de ser classificado como mineral crítico, esse elemento figura entre os produtos minerais de maior relevância estratégica para o país, sobretudo em razão de sua expressiva participação nas exportações, principalmente na forma de liga ferro–nióbio. Segundo Bruziquesi *et al.* [110], o nióbio é um elemento estratégico para o Brasil devido à sua ampla importância econômica e tecnológica. Além de seu uso consolidado na produção de ligas especiais, pesquisas recentes destacam seu potencial em aplicações de maior valor agregado, incluindo fármacos, materiais para energias renováveis e nanomateriais avançados.

Na presente tese, o nióbio foi empregado na forma de pentóxido de nióbio. O Nb_2O_5 é classificado como um óxido intermediário [16,17], podendo atuar tanto como modificador de rede, atribuído ao estado Nb^{4+} , quanto como formador de rede, associado ao estado Nb^{5+} , de rede vítrea, a depender da composição química nominal da matriz vítrea. O pentóxido de nióbio desempenha um papel de destaque no aprimoramento das propriedades dos vidros, promovendo, por exemplo, o aumento da transmitância óptica, da constante dielétrica, dos índices de refração linear e não linear, e da estabilidade química, térmica e mecânica de vidros fosfato [12,18,110].

Como exemplo, a introdução de Nb_2O_5 em vidros fosfato com composição química nominal $50\text{P}_2\text{O}_5 - (50 - x)\text{Na}_2\text{O} - x\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $(50 - x/2)\text{P}_2\text{O}_5 - (50 - x/2)\text{Na}_2\text{O} - x\text{Nb}_2\text{O}_5$, onde $x = 0 - 40$ mol%, promoveu o aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e da durabilidade química desse material [29]. Em vidros fosfato com composição química $(100 - x)[(\text{P}_2\text{O}_5)/3 - (\text{BaO})/3 - (\text{K}_2\text{O})/3] - x\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x = 0 - 60$ mol%, observou-se a redução da concentração de grupos OH e do coeficiente de expansão térmica, acompanhada de um aumento da densidade, do módulo de elasticidade e do índice de refração linear [31,32]. Já em sistemas vítreos $x\text{Nb}_2\text{O}_5 - (1 - x)\text{NaPO}_3$ ($x = 0 - 0.40$ mol%), percebeu-se o aumento do índice de refração não linear [18]. Além disso, de acordo com a literatura [19,33,34], a incorporação de pentóxido de nióbio em sistemas vítreos pode promover a redução da energia de fônon e o aumento da polarizabilidade eletrônica e da eficiência quântica de fotoluminescência dos íons TR^{3+} . Em função disso, o vidro fosfato-nióbio é amplamente reconhecido, para aplicações ópticas, como uma matriz hospedeira superior para íons TR^{3+} quando comparada ao vidro fosfato [1,35].

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, relataremos o método de síntese e os reagentes químicos utilizados na produção das amostras, bem como as técnicas de caracterização.

4.1 Processo de produção das amostras

O vidro fosfato PANK, com a composição química nominal de $40\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 35\text{Na}_2\text{O} - 10\text{K}_2\text{O}$ (mol%), foi sintetizado usando o método tradicional de fusão-resfriamento, conforme descrito por Dantas *et al.* [39]. Neste estudo, investigamos uma série de amostras com a seguinte composição: $\text{PANK} + [w\text{Nd}_2\text{O}_3 - x\text{Eu}_2\text{O}_3 - y\text{CdS} - z\text{Nb}_2\text{O}_5]$, onde w , x e y

podem assumir os valores 0 ou 1 (peso %) e $z = 0, 5, 10, 20, 30, 40$ e 50 (peso %). Todos os reagentes químicos utilizados apresentavam elevado grau de pureza ($\geq 99\%$) e foram adquiridos da Sigma–Aldrich, exceto o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), de pureza $99,9\%$, doado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), localizada em Araxá–MG, Brasil. Essas amostras foram sintetizadas no Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturais e Funcionais do Instituto de Física da UFAL pelo Dr. Noelio Oliveira Dantas, colaborador do GPOTM.

O processo de produção das amostras foi realizado em três etapas distintas. Na primeira etapa, visou-se a produção da matriz PANK com os reagentes P_2O_5 , Al_2O_3 , Na_2CO_3 e K_2CO_3 , no qual foram pesados e misturados. Posteriormente, a mistura obtida foi colocada em um cadinho de platina e conduzida ao forno para aquecimento a uma temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em condição de atmosfera normal. Após a fusão dos reagentes, o resfriamento rápido foi realizado com o objetivo de evitar a cristalização, prensado-se o material entre duas chapas de latão a uma temperatura de aproximadamente $0\text{ }^\circ\text{C}$. Na etapa subsequente, a matriz vítrea resultante foi pulverizada e separada granulometricamente. Para obtenção das amostras dopadas, na etapa final, 5 g do pó da matriz PANK foram misturados com os dopantes Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , CdS e Nb_2O_5 nas concentrações necessárias para produzir cada amostra. Em seguida, cada mistura foi colocada em outro cadinho de platina e aquecida no forno à temperatura de $1350\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min em atmosfera redutora. Após a fusão, o líquido resultante foi submetido a um resfriamento rápido à $250\text{ }^\circ\text{C}$. Com o objetivo de promover a nucleação e o crescimento dos nanocristais de CdS [42], bem como reduzir as tensões internas resultantes do processo de resfriamento rápido na produção do vidro, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico à temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ por 72 h. Por fim, as amostras vítreas foram cortadas e polidas em ambos os lados, visando a redução da rugosidade superficial e a obtenção de faces planas e paralelas.

As amostras produzidas foram organizadas em dois conjuntos distintos: (i) aquelas com espessura média de $2,25 \pm 0,05\text{ mm}$, obtidas a partir do sistema vítreo PANK + $[\text{wNd}_2\text{O}_3 - \text{xEu}_2\text{O}_3 - \text{yCdS} - \text{zNb}_2\text{O}_5]$, cujas composições nominais estão descritas na Tabela 4, com a respectiva representação visual apresentada na Figura 21; e (ii) aquelas sem a adição de CdS , contendo espessura média de $3,03 \pm 0,05\text{ mm}$, provenientes do sistema vítreo PANK + $[\text{wNd}_2\text{O}_3 - \text{xEu}_2\text{O}_3 - \text{zNb}_2\text{O}_5]$, com composições nominais listadas na Tabela 5, acompanhadas das representações visuais correspondentes, mostradas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, para as amostras dopadas com Nd^{3+} e Eu^{3+} , e na Figura 44, para as amostras não dopadas.

Tabela 4 – Conjunto de amostras de vidro fosfato nanoestruturado com NCs semicondutores de CdS, contendo diferentes concentrações de Nb₂O₅ e dopadas com íons TR³⁺.

PANK + [wNd ₂ O ₃ – xEu ₂ O ₃ – yCdS – zNb ₂ O ₅]											
PANK (g)	w	Nd ₂ O ₃ (g)	x	Eu ₂ O ₃ (g)	y	CdS (g)	z	Nb ₂ O ₅ (g)	Amostra	Espessura (± 0,05 mm)	Razão * [Nb ₂ O ₅]/[P ₂ O ₅]
5	0	0	0	0	0	0	0	0	P	2,20	0
5	0	0	0	0	1	0,05	0	0	PC	2,10	0
5	0	0	1	0,05	0	0	0	0	PE	2,10	0
5	0	0	1	0,05	1	0,05	0	0	PEC	2,20	0
5	0	0	1	0,05	1	0,05	5	0,25	PEC5Nb	2,25	0,125
5	0	0	1	0,05	1	0,05	10	0,50	PEC10Nb	2,45	0,250
5	0	0	1	0,05	1	0,05	20	1,00	PEC20Nb	2,20	0,500
5	0	0	1	0,05	1	0,05	30	1,50	PEC30Nb	2,35	0,750
5	0	0	1	0,05	1	0,05	40	2,00	PEC40Nb	2,25	1,000
5	0	0	1	0,05	1	0,05	50	2,50	PEC50Nb	2,45	1,250
5	1	0,05	0	0	0	0	0	0	PN	2,15	0
5	1	0,05	0	0	1	0,05	0	0	PNC	2,30	0
5	1	0,05	0	0	1	0,05	5	0,25	PNC5Nb	2,25	0,125
5	1	0,05	0	0	1	0,05	10	0,50	PNC10Nb	2,25	0,250
5	1	0,05	0	0	1	0,05	20	1,00	PNC20Nb	2,20	0,500
5	1	0,05	0	0	1	0,05	30	1,50	PNC30Nb	2,25	0,750
5	1	0,05	0	0	1	0,05	40	2,00	PNC40Nb	2,25	1,000
5	1	0,05	0	0	1	0,05	50	2,50	PNC50Nb	2,25	1,250

* Na síntese das amostras, a cada 5 g do pó da matriz PANK, encontram-se 2 g de P₂O₅. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

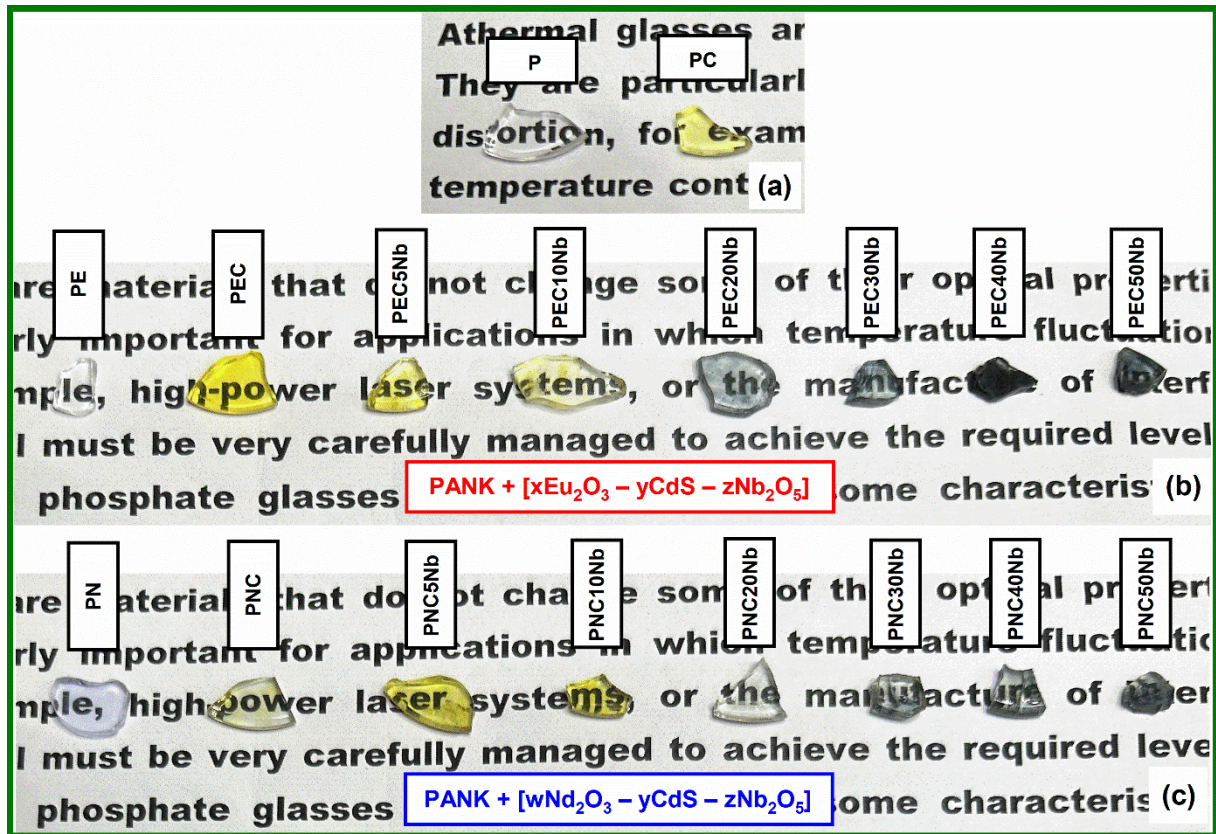


Figura 21 – Imagens representativas das amostras: (a) vidro fosfato e vidro fosfato nanoestruturado com CdS; (b) e (c) vidro fosfato nanoestruturado com diferentes concentrações de Nb_2O_5 , dopado com Eu_2O_3 e Nd_2O_3 , respectivamente. Fonte: Produzida pelo autor.

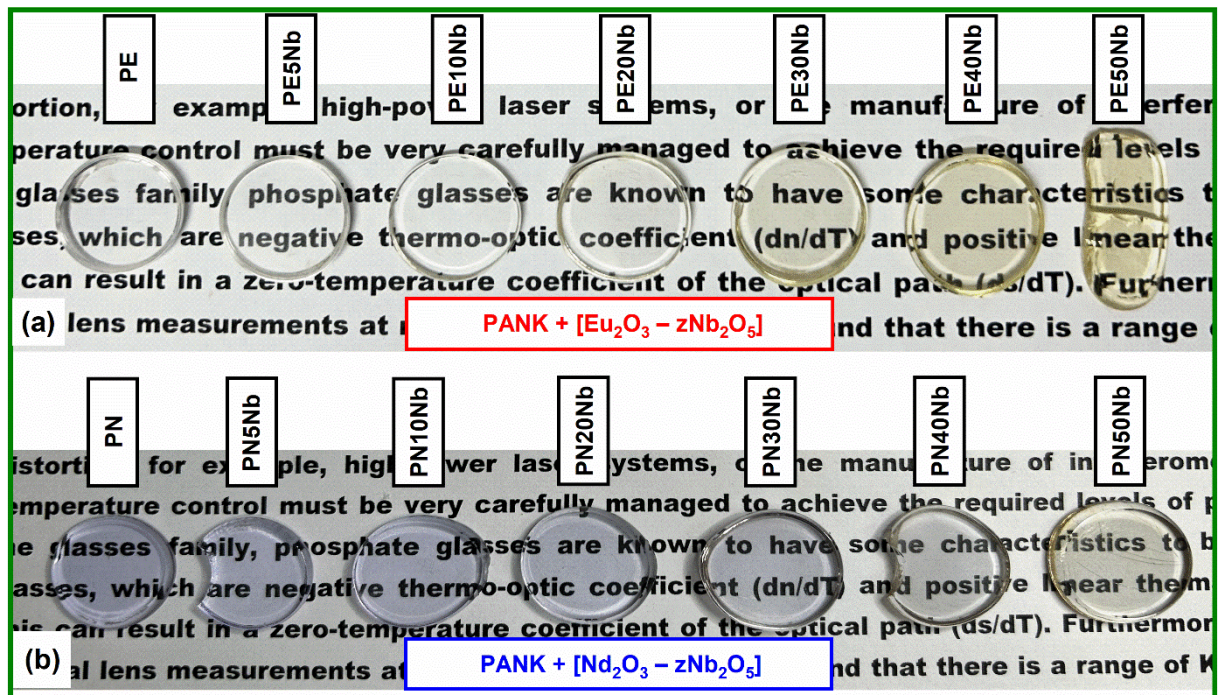


Figura 22 – Imagens representativas das amostras de vidro fosfato com diferentes concentrações de Nb_2O_5 e dopadas com (a) Eu_2O_3 e (b) Nd_2O_3 . Fonte: Produzida pelo autor.

Tabela 5 – Conjunto de amostras de vidro fosfato com diferentes concentrações de Nb₂O₅ e dopadas com íons TR³⁺.

PANK + [wNd ₂ O ₃ – xEu ₂ O ₃ – zNb ₂ O ₅]									
PANK (g)	w	Nd ₂ O ₃ (g)	x	Eu ₂ O ₃ (g)	z	Nb ₂ O ₅ (g)	Amostra	Espessura (± 0,05 mm)	Razão * [Nb ₂ O ₅]/[P ₂ O ₅]
5	0	0	0	0	0	0	P	2,85	0
5	0	0	0	0	5	0,25	P5Nb	2,55	0,125
5	0	0	0	0	10	0,50	P10Nb	2,50	0,250
5	0	0	0	0	20	1,00	P20Nb	2,75	0,500
5	0	0	0	0	30	1,50	P30Nb	2,90	0,750
5	0	0	0	0	40	2,00	P40Nb	3,20	1,000
5	0	0	0	0	50	2,50	P50Nb	3,20	1,250
5	0	0	1	0,05	0	0	PE	2,95	0
5	0	0	1	0,05	5	0,25	PE5Nb	2,65	0,125
5	0	0	1	0,05	10	0,50	PE10Nb	2,75	0,250
5	0	0	1	0,05	20	1,00	PE20Nb	3,15	0,500
5	0	0	1	0,05	30	1,50	PE30Nb	3,55	0,750
5	0	0	1	0,05	40	2,00	PE40Nb	3,80	1,000
5	0	0	1	0,05	50	2,50	PE50Nb	3,60	1,250
5	1	0,05	0	0	0	0	PN	2,90	0
5	1	0,05	0	0	5	0,25	PN5Nb	2,70	0,125
5	1	0,05	0	0	10	0,50	PN10Nb	2,75	0,250
5	1	0,05	0	0	20	1,00	PN20Nb	3,00	0,500
5	1	0,05	0	0	30	1,50	PN30Nb	3,50	0,750
5	1	0,05	0	0	40	2,00	PN40Nb	3,55	1,000
5	1	0,05	0	0	50	2,50	PN50Nb	3,30	1,250

* Na síntese das amostras, a cada 5 g do pó da matriz PANK, encontram-se 2 g de P₂O₅. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

4.2 Técnicas de caracterização

A caracterização das amostras vítreas foi realizada com o objetivo de investigar suas propriedades estruturais, térmicas e ópticas. Para esse fim, foram empregadas as seguintes técnicas espectroscópicas: Absorção óptica; fotoluminescência (PL); fotoluminescência com resolução temporal (tempo de vida); espalhamento Raman e análise térmica diferencial (DTA).

4.2.1 Espectroscopia Raman

A caracterização estrutural das amostras foi realizada por espectroscopia Raman, utilizando-se um espectrômetro HORIBA, modelo LabRAM HR Evolution, equipado com uma fonte laser de excitação operando em 532 nm e uma potência de saída de 50 mW. No entanto, empregou-se um filtro atenuador ajustado para 10% da potência total do laser, resultando em uma potência incidente efetiva de aproximadamente 5 mW sobre as amostras. A Figura 23 apresenta uma imagem ilustrativa desse equipamento. Os espectros Raman foram registrados na faixa de 100 a 1500 cm^{-1} , com uma resolução espectral de 1 cm^{-1} . Ademais, cada espectro Raman obtido foi submetido a um ajuste de múltiplos picos por meio de funções Gaussianas, utilizando-se o software Origin 2018, com o objetivo de identificar, com maior precisão, todos os modos vibracionais ativos.



Figura 23 – Imagem ilustrativa do espectrômetro Raman confocal utilizado na aquisição dos espectros Raman. Fonte: Referência [112].

4.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)

O comportamento térmico das amostras vítreas foi investigado usando a técnica de análise térmica diferencial (DTA), realizada com o equipamento SHIMADZU, modelo DTG-60H. As curvas de DTA resultantes foram empregadas para determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras. As medidas foram realizadas em amostras pulverizadas na faixa de temperatura de 200 a 600 °C, sob atmosfera de ar e com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min. No entanto, devido às limitações térmicas dos cadinhos de alumínio utilizados nas medições, não foi possível inferir a T_g das amostras contendo concentrações de Nb₂O₅ iguais ou superiores a 30% em peso.

4.2.3 Caracterização óptica

Para a caracterização óptica dos vidros, foi determinada a medida do índice de refração linear (n) em 532 nm. Nas amostras vítreas do conjunto contendo CdS, identificados como PE, PEC, PEC5Nb, PEC10Nb, PEC20Nb, PEC30Nb, PEC40Nb e PEC50Nb, os valores obtidos foram, respectivamente, 1,51; 1,51; 1,52; 1,53; 1,55; 1,58; 1,61 e 1,63. Já para as amostras sem CdS, nomeadas como PE, PE5Nb, PE10Nb, PE20Nb, PE30Nb, PE40Nb e PE50Nb, os índices de refração linear determinados, em 532 nm, foram 1,51; 1,53; 1,57; 1,61; 1,65; 1,69 e 1,73, respectivamente. Os espectros de absorção óptica foram obtidos usando o espectrofotômetro SHIMADZU (UV-2600i) na faixa de 200 a 1400 nm. A Figura 24 apresenta uma fotografia desse equipamento, juntamente com a esfera integradora utilizada nessas medidas. Esse acessório amplia a faixa espectral de medição até 1400 nm. Adicionalmente, com base nesses espectros, a energia de *gap* da banda óptica (E_g) das amostras não dopadas com TR³⁺ foi estimada.



Figura 24 – Fotografia do espectrofotômetro e da esfera integradora utilizados na aquisição dos espectros de absorção óptica. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Por outro lado, para as amostras dopadas com 1% em peso de Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , os espectros de fotoluminescência (PL) foram obtidos com o uso de um espectrofotômetro compacto THORLABS (CCS200). A excitação dos íons TR^{3+} foi realizada por meio de uma fonte laser de estado sólido de onda contínua (CW), operando em 532 nm. As medidas foram registradas no intervalo de detecção de 200 a 1000 nm, com resolução de 4 pixels/nm. Essas medidas de PL foram realizadas em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K, utilizando um criostato JANIS (VPF-100). A variação térmica foi controlada por um controlador de temperatura LAKESHORE, modelo 335 *Temperature Controller*, com temperatura inicial de 77 K e taxa de aquecimento de 3 K/min. Conforme a montagem experimental mostrada na Figura 25, o espectrofotômetro foi conectado a um notebook e a um fotodetector de silício da THORLABS (DET36A/M), responsável pela coleta do sinal de PL emitido pela amostra. A fim de suprimir a detecção da radiação de excitação, um filtro óptico passa-alta, com comprimento de onda de corte em 550 nm, foi posicionado à frente do fotodetector. Por fim, todos os espectros de PL obtidos foram normalizados pelo valor da potência de excitação e do tempo de integração.

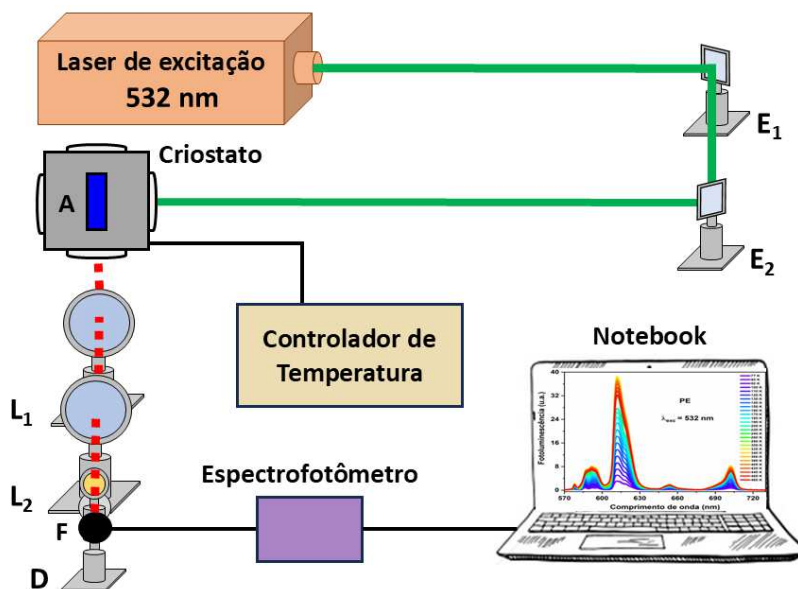


Figura 25 – Configuração experimental utilizada para medir a fotoluminescência dos íons TR^{3+} em função da temperatura. A indica a posição da amostra, e os elementos ópticos empregados são: E (espelho), L (lente), F (filtro) e D (detector). Fonte: Adaptada da referência [113].

As curvas de decaimento de PL, obtidas no mesmo intervalo de temperaturas, foram registradas empregando-se a mesma fonte de excitação, modulada por um *chopper* óptico, de acordo com a configuração experimental apresentada na Figura 26. O sinal de PL foi

monitorado por meio de um osciloscópio digital KEYSIGHT (DSO1014A), conectado a um notebook. O osciloscópio foi acoplado a dois fotodetectores de silício da THORLABS (DET36A/M): um deles foi configurado para servir como sinal de referência, enquanto o outro foi especificamente dedicado à detecção da emissão de fotoluminescência proveniente da amostra. O mesmo filtro óptico passa-alta, com comprimento de onda de corte em 550 nm, foi posicionado à frente do fotodetector responsável pela detecção da PL. Finalmente, as curvas de decaimento obtidas foram ajustadas por funções monoexponenciais para as amostras do sistema vítreo do conjunto sem adição de CdS e por funções biexponenciais para as amostras contendo CdS, permitindo a determinação dos tempos de vida experimentais (τ_{exp}) dos níveis emissores metaestáveis $^4F_{3/2}$ e 5D_0 dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, em cada uma das amostras vítreas investigadas.

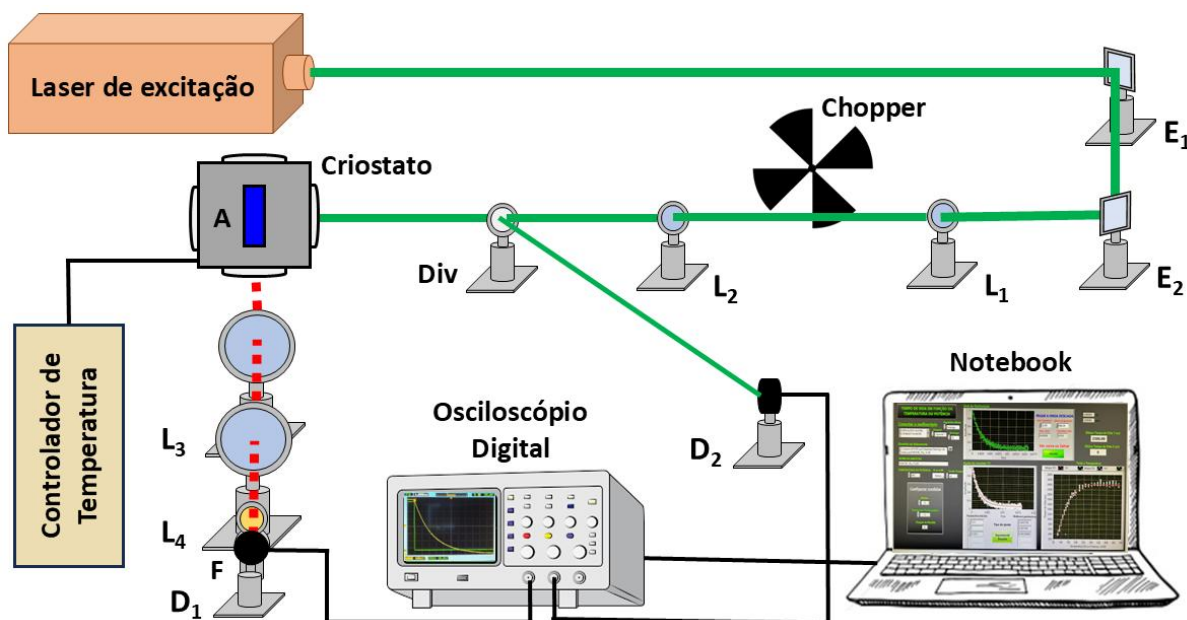


Figura 26 – Configuração experimental utilizada para medir o tempo de vida de fotoluminescência dos íons TR^{3+} em função da temperatura. A indica a posição da amostra, e os elementos ópticos empregados são: E (espelho), L (lente), Div (divisor de feixe), F (filtro) e D (detector). Fonte: Adaptada das referências [88,113].

Na abordagem convencional da teoria de Judd–Ofelt, os parâmetros de intensidade Ω_q são usualmente calculados a partir de espectros de absorção, sendo considerados confiáveis dentro de uma margem de erro de até $\pm 20\%$ [114,115]. No presente estudo, entretanto, os parâmetros Ω_q (com $q = 2, 4$ e 6) e as grandezas espectroscópicas deles derivadas foram obtidos a partir dos espectros de emissão das amostras dopadas com 1% em peso de Eu^{3+} . Para esse fim, empregou-se o software JOES (Judd–Ofelt from Emission Spectra) [85], desenvolvido

especificamente para a determinação dos parâmetros de Judd–Ofelt com base em espectros de emissão dos íons de Eu^{3+} . A utilização desse software permitiu calcular os parâmetros Ω_q com erro inferior a $\pm 10\%$, assegurando maior precisão aos resultados quando comparados à abordagem tradicional baseada em espectros de absorção óptica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir, serão relatados e discutidos os impactos da incorporação de pentóxido de nióbio nas propriedades estruturais e ópticas dos sistemas vítreos PANK – zNb_2O_5 e PANK – $\text{yCdS} - \text{zNb}_2\text{O}_5$, ambos dopados com íons terras raras (Nd^{3+} e Eu^{3+}).

5.1 Vidros do sistema PANK – $\text{yCdS} - \text{zNb}_2\text{O}_5$ dopados com Nd^{3+} e Eu^{3+}

Parte dos resultados e da discussão abordados nesta seção resultaram na publicação do artigo intitulado “*Influence of Nb_2O_5 on the luminescent and structural properties of nanostructured phosphate glasses doped with RE^{3+} ions*” (para mais detalhes, consulte o Apêndice A ou <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123232>). Ademais, esses resultados também foram apresentados em diversos eventos científicos, conforme apresentado no Apêndice B.

5.1.1 Análise dos espectros Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa para a investigação estrutural de materiais. Contudo, para compreender adequadamente as possíveis alterações estruturais decorrentes da incorporação de pentóxido de nióbio à matriz de vidro fosfato (PANK), é fundamental uma leitura atenta da análise apresentada anteriormente na Seção 3.1, referente à composição estrutural do vidro fosfato.

Os espectros Raman das amostras vítreas, nomeadas como P, PC, PN, PNC, PNC5Nb, PNC10Nb, PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb, no intervalo de $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, são mostrados na Figura 27. Os espectros Raman das amostras P, PC, PN e PNC (Figura 27(a)) exibem cinco bandas localizadas aproximadamente em 209 , 348 , 531 , 760 e 1070 cm^{-1} , cujos valores são semelhantes aos obtidos por Filho *et al.* [43]. Entretanto, com o incremento de pentóxido de nióbio na matriz PNC, observou-se o surgimento de novos modos vibracionais em torno de 290 , 830 e 900 cm^{-1} , conforme ilustrado na Figura 27(b).

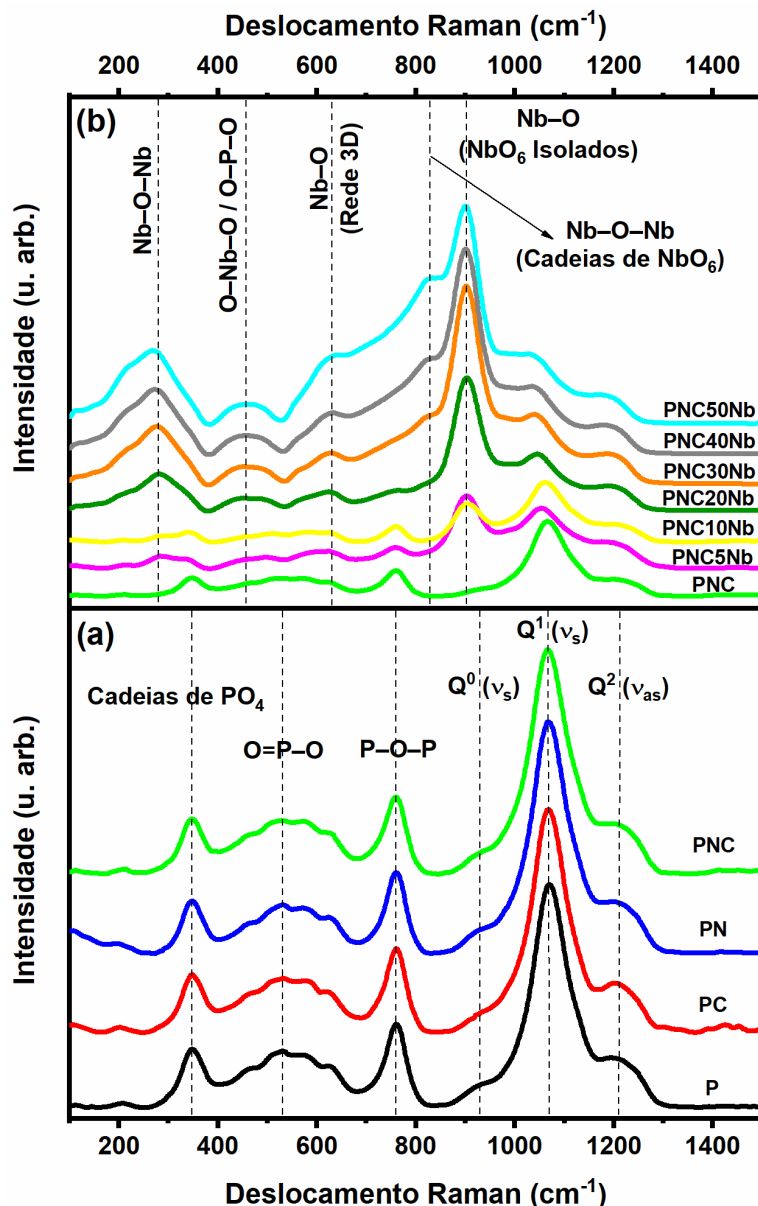


Figura 27 – Espectros Raman das amostras de vidro fosfato. (a) sem Nb₂O₅ e (b) com Nb₂O₅. Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Para melhorar a análise e a compreensão dos espectros apresentados na Figura 27, um processo de deconvolução Gaussiana foi realizado para identificar todos os modos de vibração ativos presentes nas bandas de cada espectro Raman das amostras vítreas. As deconvoluções obtidas encontram-se representadas na Figura 57 (amostras P, PNC, PNC5Nb e PNC10Nb) e na Figura 58 (amostras PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb), ambas incluídas no Apêndice C. Com o propósito de tornar mais acessível a análise dos resultados, foram produzidas duas tabelas contendo as atribuições dos modos vibracionais ativos correspondentes às bandas Raman de cada amostra. A Tabela 15 apresenta as atribuições vinculadas às unidades vibracionais da matriz PANK e do CdS, enquanto a Tabela 16 compila aquelas associadas às

unidades estruturais de nióbio (NbO_6). Ambas as tabelas encontram-se disponível no Apêndice C. Por fim, os valores do número de onda (k) e da área relativa (A_r) dos modos Raman, obtidos a partir da deconvolução dos espectros, são apresentados na Tabela 6.

Na amostra PNC, sem nióbio, as bandas observadas estão associadas aos modos Raman da matriz de vidro fosfato P [43]. No entanto, a presença de NCs de CdS dobrou a área relativa da banda em torno de 300 cm^{-1} , devido a uma sobreposição das bandas atribuídas aos modos de vibração de flexão da ligação O–P–O [43,116] e ao primeiro fônon óptico longitudinal (1LO) dos NCs de CdS [43,117,118]. Com a incorporação de uma pequena quantidade de Nb_2O_5 na matriz de vidro, como evidenciado pelas amostras PNC5Nb e PNC10Nb na Tabela 6, duas bandas distintas emergem em 292 e 902 cm^{-1} . A banda em 292 cm^{-1} tem sido atribuída ao modo de vibração de flexão da ligação Nb–O–Nb [29,119], enquanto a banda em 902 cm^{-1} é associada à vibração da ligação curta Nb–O em um octaedro (NbO_6) com NBOs e/ou com alto grau de distorção (referindo-se a unidades estruturais de NbO_6 isolados) [16,29,30,120,121]. Além disso, como pode ser visto na Tabela 6, a partir de 20% em peso de Nb_2O_5 na matriz PANK, uma nova banda de baixa intensidade emerge em 830 cm^{-1} . Esta banda tem sido associada aos modos de vibração das ligações Nb–O–Nb, que são interconectadas em uma cadeia de NbO_6 [29,31,122,123].

Especificamente, as duas bandas localizadas em $455\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ e $620\text{--}632\text{ cm}^{-1}$ são provavelmente produzidas pela sobreposição das bandas Raman do tetraedro PO_4 e do octaedro NbO_6 . A banda em $455\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ tem sido atribuída aos modos vibracionais de acoplamento das ligações O–P–O e O–Nb–O [31,43,120,124]. Por outro lado, a banda na região de $620\text{--}632\text{ cm}^{-1}$ está associada à vibração de estiramento simétrico da ligação Nb–O nos octaedros (NbO_6) ligados pelos cantos em uma estrutura de rede 3D, e ao modo de alongamento simétrico dos BOs nas unidades Q^2 (PO_2)[−] das ligações P–O–P, juntamente com as vibrações das ligações Al–O [29,43,120,123,125].

Conforme mostrado na Tabela 6, algumas mudanças específicas nos valores de k e A_r das bandas Raman podem ser observadas, mesmo na menor concentração de pentóxido de nióbio. Entretanto, mudanças mais significativas nos espectros (Figura 27) ocorrem quando a razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,5$ (ver Tabela 4), tais como: (i) *Redshift* da banda na região de $270\text{--}292\text{ cm}^{-1}$; (ii) Aumento da área relativa da banda em 760 cm^{-1} ; (iii) Aumento da intensidade, alargamento e *blueshift* da nova banda na faixa de $830\text{--}840\text{ cm}^{-1}$; (iv) Diminuição da intensidade e estreitamento da banda mais intensa, localizada em torno de 902 cm^{-1} ; (v)

Diminuição e *redshift* da banda em 1030–1045 cm^{-1} ; (vi) Supressão de bandas em 302, 531, 1022 e 1117 cm^{-1} .

Tabela 6 – Valores do número de onda k (cm^{-1}) e da área relativa A_r (%) obtidos da deconvolução Gaussiana de cada espectro da Figura 1.

Deconvolução Gaussiana															
P		PNC		PNC5Nb		PNC10Nb		PNC20Nb		PNC30Nb		PNC40Nb		PNC50Nb	
k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r
209	0,8	209	0,6	209	0,5	209	0,5	210	5,9	208	5,3	207	4,9	205	6,4
				292	4,2	292	2,9	292	9,0	285	9,5	282	10,0	270	9,0
302	0,3	301	0,6												
348	5,6	348	4,6	345	0,8	345	2,5	340	0,3	337	0,6	336	0,5	326	0,5
462	2,1	462	2,5	455	2,6	455	1,6	460	4,1	459	3,3	458	2,7	456	2,5
505	1,8	505	1,5	502	1,3	502	3,0								
531	3,5	531	3,9												
580	4,4	580	4,2	580	5,8	580	5,3								
630	1,8	630	2,7	630	2,7	630	1,8	620	7,0	622	6,2	625	6,9	632	11,3
760	8,8	760	9,1	760	10,8	760	5,5	760	6,0	760	12,0	760	16,2	760	18,5
								830	4,5	835	7,5	837	10,2	840	14,3
				902	24,4	902	16,6	902	27,8	902	25,8	902	22,7	903	15,4
930	3,5	930	3,9	980	4,3	960	4,2	965	4,5	964	5,3	965	4,7	954	3,6
1022	13,9	1022	15,3												
1070	27,4	1070	26,1	1062	32,0	1062	42,7	1045	22,6	1041	18,0	1037	16,1	1030	13,8
1117	13,5	1117	14,0												
1210	12,7	1210	11,0	1202	10,8	1202	13,5	1192	8,3	1185	6,5	1182	4,9	1176	4,6

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Na Tabela 6, para a razão de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,5$, notamos que à medida que A_r das bandas, atribuídas aos modos de vibração de alongamento simétrico dos NBOs na unidade estrutural $\text{Q}^1 (\text{PO}_3)^{2-}$ (1070 cm^{-1}) e de alongamento assimétrico dos NBOs na unidade estrutural $\text{Q}^2 (\text{PO}_2)^-$ (1210 cm^{-1}) de fosfato, diminuem, a área relativa da banda, associada ao modo Raman das ligações Nb–O–Nb nas cadeias de octaedros NbO_6 , aumenta. Por outro lado, no intervalo de $0,75 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1,25$ (ver Tabela 4), observou-se uma diminuição na área relativa da banda atribuída à ligação curta Nb–O em octaedros NbO_6 isolados. Consequentemente, a A_r da banda, associada à ligação Nb–O em octaedros NbO_6 compartilhado pelos cantos em estrutura tridimensional, aumenta. Isso representa uma evidência da formação de aglomerados de octaedros NbO_6 em uma rede 3D na estrutura do vidro. Esses resultados são consistentes com as descobertas relatadas na literatura [18,29,120]. Devido a mudanças no

ambiente químico e à distorção do octaedro NbO_6 , foi observado um *blueshift* e um alargamento da banda em 830 cm^{-1} , além de um estreitamento da banda Raman em 902 cm^{-1} , à medida que a quantidade de pentóxido de nióbio aumentou [19,119,123].

Em particular, a banda localizada em 531 cm^{-1} tem sido vinculada aos modos vibracionais de flexão das ligações O-P-O e O=P-O , acoplados aos modos das ligações Nb-O [29,116,120]. Com o aumento do pentóxido de nióbio, observamos a supressão desta banda e de outros picos atribuídos aos modos Raman de fosfato. Isso provavelmente se deve ao forte acoplamento dos modos vibracionais de estiramento das ligações P-O e Nb-O , resultando na formação de ligações P-O-Nb [19,126]. Adicionalmente, a grande seção de choque de espalhamento e a polarizabilidade eletrônica do Nb contribuem para uma maior eficiência de espalhamento Raman em octaedros de nióbio em comparação aos tetraedros de fosfato [34,122,123]. Isso implica na redução ou até mesmo na supressão da intensidade da banda Raman atribuída aos modos de vibração do grupo PO_4 . Por fim, o aumento da concentração de Nb_2O_5 na rede vítrea conduz à depolimerização das cadeias de tetraedros de fosfato [29,30], resultando na formação de cadeias de octaedros de nióbio. A visualização desse aspecto fica mais claro na representação estrutural apresentada na Figura 28.

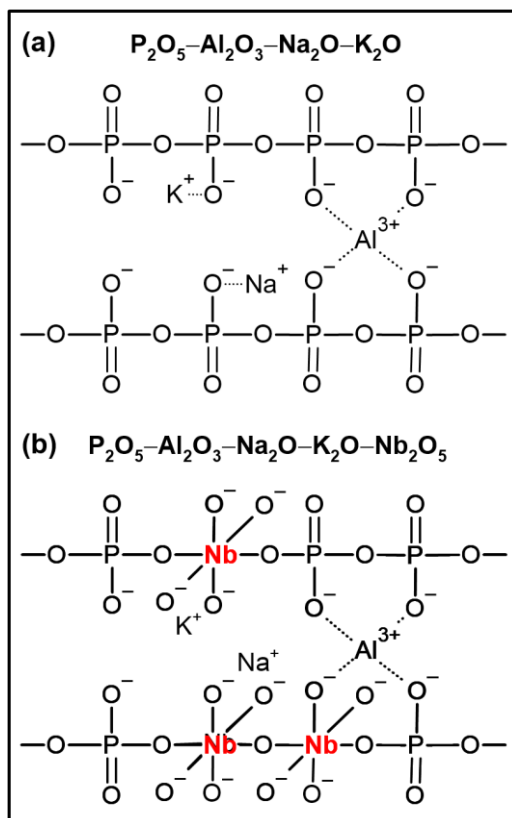


Figura 28 – Representação de como a adição de Nb_2O_5 atua na estrutura do vidro fosfato. (a) matriz de vidro fosfato e (b) matriz de vidro fosfato-nióbio. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Na Figura 28, não representamos as distorções do NbO_6 , bem como os NCs de CdS e Nd_2O_3 , devido à sua baixa concentração, em comparação com a matriz PANK, nas amostras analisadas. A matriz de vidro é composta de cadeias de tetraedros PO_4 , conforme ilustrado na Figura 28(a). A introdução de óxidos modificadores Na_2O e K_2O no sistema vítreo provoca a quebra das ligações covalentes P-O-P . Consequentemente, ligações iônicas são formadas entre os oxigênios não ligantes, que possuem carga negativa, e os íons de K^+ , Na^+ e Al^{3+} [18,19,43]. Após a adição de Nb_2O_5 à matriz de vidro fosfato, a substituição parcial dos grupos PO_4 por NbO_6 é observada na Figura 28(b), devido à afinidade eletrônica, conduzindo à formação de cadeias aleatórias de tetraedros de fosfato e octaedros de nióbio. Por causa disso, observa-se um aumento do número de NBOs na matriz de vidro fosfato-nióbio. Os cátions K^+ e Na^+ são deslocados para as cavidades estruturais nas proximidades dos octaedros de nióbio, a fim de compensar seu excesso de carga negativa [18,19,127,128].

O Nb_2O_5 é conhecido por ser um óxido intermediário, o que significa que pode atuar como um modificador e/ou formador de rede, dependendo da composição química da matriz vítrea [16,17]. Neste estudo, através das análises Raman, observamos que a incorporação de Nb_2O_5 na matriz produz uma redução das cadeias P-O-P , um aumento significativo das cadeias P-O-Nb e Nb-O-Nb na estrutura da rede e uma redução da principal energia de fônon da matriz de $\sim 1060 \text{ cm}^{-1}$ para 900 cm^{-1} . Essas observações sugerem que o pentóxido de nióbio exibe uma boa capacidade para atuar como agente formador de rede no vidro fosfato de nióbio, o que está em boa concordância com as informações relatadas nas referências [18,29,123].

5.1.2 Fotoluminescência do Eu^{3+} como sonda espectroscópica

Para estudar a simetria ou assimetria do sítio e o ambiente químico local dos íons de TR^{3+} na matriz PANK com a adição de Nb_2O_5 , utilizamos a fotoluminescência dos íons de Eu^{3+} como uma sonda espectroscópica, principalmente, devido à sua transição hipersensível ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), que é mostrada no diagrama de energia da Figura 29 [22]. Este procedimento é usado como complemento aos resultados obtidos pela análise dos espectros Raman que mostram uma notável alteração da rede vítrea com o conteúdo de Nb_2O_5 .

A Figura 29(a) exibe os espectros de PL normalizados, com uma excitação em 532 nm, das amostras PE, PEC, PEC5Nb, PEC10Nb, PEC20Nb, PEC30Nb, PEC40Nb e PEC50Nb na faixa de 565 a 725 nm, onde cinco bandas de emissão foram identificadas em torno de 578 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), 591 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 612 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 653 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) e 702 nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow$

7F_4), e representadas no *inset* da Figura 29(b) [22,129]. Quando o Eu^{3+} ocupa sítios com simetria de inversão, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é proibida, tanto pelo dipolo elétrico forçado quanto pelo dipolo magnético, de acordo com as regras de seleção. Desse modo, a presença da banda de baixa intensidade em 578 nm indica que os íons Eu^{3+} estão localizados em sítios de baixa simetria [48,50]. De acordo com a literatura, o surgimento desta banda resulta da mistura das funções de onda dos níveis eletrônicos da configuração $4f^6$ do európio com diferentes valores de J . Esta mistura é causada pela perturbação do campo cristalino dos ligantes. Em outras palavras, a função de onda do estado fundamental 7F_0 pode incluir contribuições das funções de onda dos níveis 7F_2 , 7F_4 e 7F_6 [130,131]. Este processo gera a relaxação das regras de seleção da teoria de Judd–Ofelt, permitindo que esta transição seja observada. Adicionalmente, como os estados 5D_0 e 7F_0 não são degenerados, esperava-se apenas um único pico para esta transição eletrônica. No entanto, a forma assimétrica da banda de emissão indica que existe múltiplos picos para esta transição, como mostrado no *inset* da Figura 29(a) para os espectros de PL em 77 K. Isso sugere, provavelmente, a existência de diferentes sítios ou ambientes químicos médios ocupados pelo Eu^{3+} na matriz hospedeira [132]. A banda em torno de 591 nm, atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, é controlada pelo mecanismo de dipolo magnético. Portanto, é quase insensível a mudanças na simetria do sítio e no ambiente onde o íon está inserido no vidro. Por causa dessa característica, os espectros de PL foram normalizados pela intensidade máxima da emissão em 591 nm para comparar as intensidades das bandas, conforme mostrado na Figura 29(a). Para o európio, a degenerescência de cada nível $^{2S+1}L_J$ é igual a $2J + 1$. Consequentemente, nessa transição eletrônica, na qual $J = 1$, são obtidos 3 subníveis Stark. Aplicando o método de deconvolução Gaussiana aos espectros de PL da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ nas amostras a 77 K, identificamos mais de três picos associados a essa transição. Baseado neste resultado e na baixa intensidade de emissão desta banda, sugerimos novamente a potencial existência de múltiplos sítios de baixa simetria onde os íons Eu^{3+} estão inseridos na matriz de vidro de fosfato–nióbio [22].

A banda mais intensa em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) ocorre devido ao mecanismo de dipolo elétrico forçado. Esta transição eletrônica, diferentemente da $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, é hipersensível a qualquer mudança na simetria do sítio e/ou no ambiente químico na vizinhança dos íons de Eu^{3+} . Normalmente, se os íons de Eu^{3+} estão em sítios com geometria centrossimétrica, a intensidade das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é menor que a da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ [22]. Entretanto, na Figura 29(a) foi notado que essa banda em 612 nm é dominante, indicando que os íons de Eu^{3+} estão inseridos em sítios de baixa simetria (sem centro de inversão), relaxando as regras de seleção e favorecendo o mecanismo de dipolo elétrico induzido. Adicionalmente,

verificou-se que a intensidade de PL dessa banda hipersensível do Eu_2O_3 apresenta dependência direta em relação ao teor de Nb_2O_5 incorporado ao sistema vítreo.

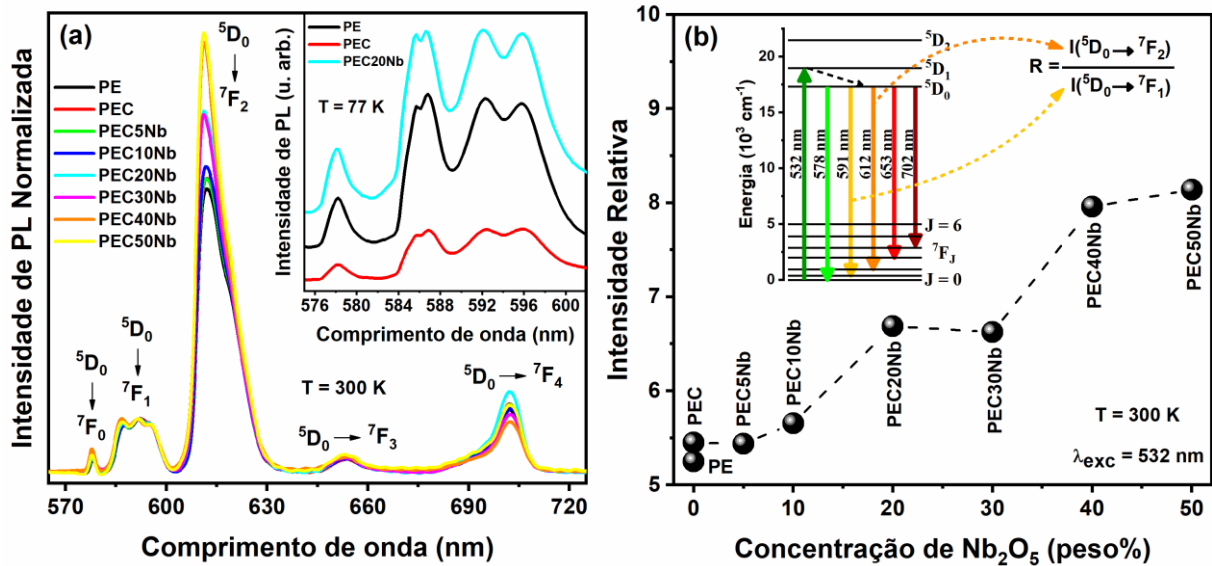


Figura 29 – (a) Espectros de PL normalizados pela intensidade do pico de 591 nm para as amostras dopadas com íons de Eu^{3+} . *Inset*: Espectros de PL das amostras PE, PEC e PEC20Nb em 77 K. (b) Parâmetro da razão de assimetria (R) dos sítios. *Inset*: Diagrama parcial dos níveis de energia dos íons de Eu^{3+} sob excitação de um laser de 532 nm à temperatura ambiente. A linha é apenas um guia para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Em seguida, ao analisar a relação entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, torna-se possível avaliar o grau de simetria ou assimetria local do sítio ocupado pelo íon emissor à medida que o Nb_2O_5 é incorporado ao sistema vítreo. Essa análise pode ser realizada por meio do parâmetro denominado razão de assimetria (R), amplamente reportado na literatura [22,129,133,134], o qual é definido a partir da razão de intensidade relativa dessas transições, conforme expresso na Equação (46).

$$R = \frac{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)}{I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \quad (46)$$

De forma equivalente, uma outra representação da razão de assimetria, denotada por R_Γ , pode ser obtida a partir da área (intensidade integrada) das bandas de emissão. Esse parâmetro é menos usual, embora também tenha sido empregado na literatura [135–137], sendo definido pela seguinte relação:

$$R_\Gamma = \frac{\Gamma_{02}}{\Gamma_{01}} \quad (47)$$

na qual Γ_{01} e Γ_{02} representam as intensidades integradas das bandas de emissão atribuídas, respectivamente, às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Considerando que a razão de assimetria pode ser determinada por meio dos parâmetros R e R_F , é necessário explicitar o procedimento adotado para evitar inconsistências na comparação com dados reportados na literatura.

Os resultados deste parâmetro R para as amostras dopadas com európio estão representados na Figura 29(b) e, como pode ser observado, R aumenta com o conteúdo de Nb_2O_5 . Na literatura, geralmente, para $0 < R \leq 1$, os íons de Eu^{3+} ocupam sítios simétricos, e para $R > 1$ sítios assimétricos (baixa simetria) [133,134]. A Figura 29(b) mostra que a razão de assimetria é maior que 1. Esse resultado sugere que os íons de Eu^{3+} estão em sítios assimétricos na matriz de vidro fosfato. Para comparação, apresentamos alguns valores de R em vidro fosfato e vidro fosfato de nióbio na Tabela 7. Observou-se um aumento no valor de R de 5,25 para 5,45 ao comparar a amostra PE com a amostra PEC, esta última contendo NCs de CdS. No entanto, mantendo-se constante a quantidade de CdS e variando-se a concentração de Nb_2O_5 no intervalo de 0 a 50% em peso, observou-se que o valor do parâmetro R aumentou de 5,45 para 8,14. Esse comportamento indica que a distorção da simetria dos sítios e dos ligantes em torno dos íons de Eu^{3+} se intensifica com o aumento do conteúdo de Nb_2O_5 , promovendo maior assimetria nos sítios ocupados por esses íons nas amostras de vidro fosfato–nióbio [133]. Como consequência, o aumento da assimetria local favorece a elevação da taxa de emissão radiativa associada à transição hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) [138,139]. Dessa forma, quanto maiores os valores do parâmetro R , maior será a eficiência de fotoluminescência dos íons de Eu^{3+} [140]. Na análise comparativa entre a amostra PEC (livre de Nb_2O_5) e a amostra PEC50Nb, contendo a maior concentração de Nb_2O_5 , evidenciou-se um incremento de aproximadamente 49% na intensidade máxima de emissão em 612 nm. Esse resultado corrobora com as mudanças observadas nos espectros Raman devido à inserção de Nb_2O_5 , tais como: intensidade, deslocamento e alargamento das bandas.

Tabela 7 – O parâmetro razão de assimetria (R), ver Equação (46), do Eu^{3+} em vidro fosfato e vidro de fosfato-nióbio.

Composição química nominal do vidro	R	Referência
44P ₂ O ₅ –17K ₂ O–9Al ₂ O ₃ –29CaF ₂ –1Eu ₂ O ₃	2,52	[141]
49P ₂ O ₅ –49BaO–2Eu ₂ O ₃	3,39	[142]
53,33P ₂ O ₅ –10Nb ₂ O ₅ –7,65ZnO–3,20Al ₂ O ₃ –9,60BaO–13,99PbO–0,9Eu ₂ O ₃ –0,27Er ₂ O ₃ –1,1Yb ₂ O ₃	3,64	[3]
50P ₂ O ₅ –5Nb ₂ O ₅ –45BaO (1,0 peso% de Eu ₂ O ₃)	4,08	[139]
45P ₂ O ₅ –10Nb ₂ O ₅ –25BaO–20Na ₂ O (1,0 peso% de Eu ₂ O ₃)	4,22	[139]
45P ₂ O ₅ –15Nb ₂ O ₅ –20BaO–20Na ₂ O (1, peso% de Eu ₂ O ₃)	4,25	[139]
66P ₂ O ₅ –32MgO–2Eu ₂ O ₃	4,33	[142]
58,5P ₂ O ₅ –17,0K ₂ O–14,5BaO–9,0Al ₂ O ₃ –1,0Eu ₂ O ₃	4,55	[143]
55,5P ₂ O ₅ –17,0K ₂ O–11,5BaO–6,0BaF ₂ –9,0Al ₂ O ₃ –1,0Eu ₂ O ₃	4,69	[143]
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1 peso% de Eu ₂ O ₃)	5,25	Neste trabalho
49,5P ₂ O ₅ –49,5BaO–1Eu ₂ O ₃	5,28	[144]
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ , 1CdS e 5Nb ₂ O ₅ em peso%)	5,44	Neste trabalho
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ e 1CdS em peso%)	5,45	Neste trabalho
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ , 1CdS e 10Nb ₂ O ₅ em peso%)	5,66	Neste trabalho
49,5P ₂ O ₅ –49,5SrO–1Eu ₂ O ₃	5,69	[144]
49,5P ₂ O ₅ –49,5CaO–1Eu ₂ O ₃	6,30	[144]
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ , 1CdS e 30Nb ₂ O ₅ em peso%)	6,63	Neste trabalho
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ , 1CdS e 20Nb ₂ O ₅ em peso%)	6,69	Neste trabalho
49,5P ₂ O ₅ –49,5MgO–1Eu ₂ O ₃	7,04	[144]
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ , 1CdS e 40Nb ₂ O ₅ em peso%)	7,96	Neste trabalho
40P ₂ O ₅ –15Al ₂ O ₃ –35Na ₂ O–10K ₂ O (1Eu ₂ O ₃ , 1CdS e 50Nb ₂ O ₅ em peso%)	8,14	Neste trabalho
24,0P ₂ O ₅ –48,0Na ₂ O–28,0WO ₃ (1,0 peso% de Eu ₂ O ₃)	8,30	[145]
18,1P ₂ O ₅ –36,2Na ₂ O–45,7WO ₃ (1,0 peso% de Eu ₂ O ₃)	8,80	[145]

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

5.1.3 Impacto do Nb₂O₅ nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd³⁺ e Eu³⁺

A Figura 30 exibe os espectros de absorção óptica das amostras P, PC e PE. Em particular, a Figura 30(a) mostra o espectro da matriz de vidro fosfato, denominada PANK (amostra P), e da matriz de vidro fosfato nanoestruturada com nanocristais (NCs) de CdS (amostra PC), no intervalo de 250 a 900 nm. Observa-se que o espectro de absorção da amostra P apresenta uma banda larga e intensa na região do ultravioleta, acompanhada por uma ampla janela de transparência na região do UV-Vis-NIR. Esse comportamento é consistente com o reportado por Filho *et al.* [43] para a PANK. A elevada solubilidade química e a extensa janela de transparência da matriz PANK tornam-na adequada para a dopagem com materiais luminescentes, como o CdS. Com a incorporação dos NCs de CdS na amostra P, observou-se um deslocamento da borda da banda de absorção óptica, resultando em um aumento da absorção na faixa de 350 a 500 nm. Tal efeito está relacionado ao processo de absorção característico dos NCs de CdS, como evidenciado no espectro da amostra PC mostrado na Figura 30(a).

De acordo com Yu *et al.* [58], o diâmetro dos NCs de CdS pode ser estimado utilizando a Equação (48), a qual consiste em uma função polinomial empírica que estabelece a relação entre o comprimento de onda máximo do primeiro pico de absorção excitônica ($\lambda_{Máx}$, em nm) e o diâmetro médio dos NCs de CdS ($D_{Médio}$, em nm).

$$D_{Médio} = (-6,6521 \times 10^{-8})\lambda_{Máx}^3 + (1,9557 \times 10^{-4})\lambda_{Máx}^2 - (9,2352 \times 10^{-2})\lambda_{Máx} + (13,29) \quad (48)$$

O procedimento empregado para determinar o $\lambda_{Máx}$ da banda de absorção dos NCs de CdS está detalhadamente descrito na referência [41]. Verificou-se que a posição do primeiro pico da banda de absorção excitônica está localizada em aproximadamente 454 nm (± 1 nm), o que corresponde a uma energia de *gap* de 2,73 eV ($\pm 0,02$ eV), conforme apresentado na Figura 30(a). A partir da substituição do valor de $\lambda_{Máx}$ na Equação (48), determinou-se que o diâmetro médio dos NCs de CdS é de 5,4 nm ($\pm 0,2$ nm), também representado na mesma figura. Este resultado está em consonância com os valores relatados por Camilo *et al.* [41,42] e Sonawane *et al.* [146] para matrizes de vidro fosfato nanoestruturadas com CdS. É importante ressaltar que o resultado obtido é consistente, uma vez que se encontra dentro da faixa de tamanhos reportada nos dados experimentais apresentados na referência [58]. Contudo, surge a seguinte questão: as nanoestruturas formadas na amostra PC correspondem, em média, a NCs de CdS do tipo ponto quântico ou *bulk*? De acordo com Serqueira *et al.* [147] e Dantas *et al.* [148], o CdS *bulk* apresenta $\lambda_{Máx}$ (E_g) de aproximadamente 480 nm (2,58 eV). Considerando que o

valor de $\lambda_{M\acute{a}x}$ obtido neste estudo é inferior ao do CdS *bulk*, infere-se que na amostra PC foram formados pontos quânticos de CdS [149]. Adicionalmente, como será discutido na Seção 5.2.3, a presença de Nb₂O₅ também exerce influência sobre o limite da borda da banda de absorção da matriz PANK, o que impossibilitou a determinação do $D_{M\acute{e}dio}$ dos NCs de CdS nas demais amostras.

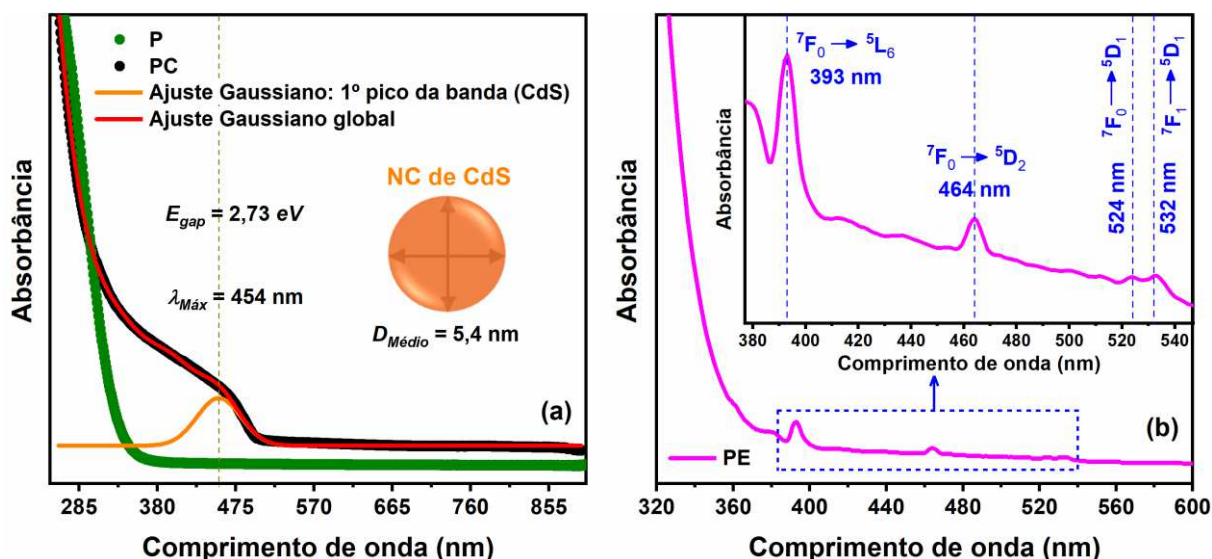


Figura 30 – Espectros de absorção óptica das amostras (a) P (vidro fosfato PANK), PC (vidro fosfato nanoestruturado com NCs de CdS) e (b) PE (matriz PANK dopada com Eu³⁺). Fonte: Produzida pelo próprio autor.

O espectro de absorção óptica da amostra dopada com 1% em peso de Eu₂O₃, nomeada como PE, está apresentado na Figura 30(b), no intervalo de 320 a 600 nm. Conforme evidenciado na região ampliada exibida no *inset* dessa figura, identificam-se quatro bandas de absorção óptica de baixa intensidade, centradas em 393, 464, 524 e 532 nm, associadas, respectivamente, às transições eletrônicas $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$ e $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ [22,150]. Dentre essas bandas, a localizada em torno de 393 nm ($^7F_0 \rightarrow ^5L_6$) destaca-se por exibir a maior intensidade. Ressalta-se que três das transições mencionadas têm origem no nível fundamental 7F_0 , enquanto apenas uma delas ($^7F_1 \rightarrow ^5D_1$) se inicia a partir do primeiro estado excitado 7F_1 . Em virtude da baixa intensidade de absorção e da ausência de modificações significativas nas bandas associadas aos íons de Eu³⁺ em função da quantidade de Nb₂O₅, as demais amostras não foram apresentadas na Figura 30(b).

A Figura 31 apresenta os espectros de absorção óptica e de fotoluminescência (PL) das amostras dopadas com 1% em peso de Nd₂O₃. Na Figura 31(a) são exibidos os espectros de absorção óptica das amostras PN, PNC, PNC5Nb, PNC10Nb, PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb, registrados na faixa espectral de 350 a 900 nm. Esses espectros revelam

as principais bandas de absorção centradas em 512, 525, 583, 747, 804 e 875 nm, que correspondem às transições $^4I_{9/2} \rightarrow (^2K_{15/2} + ^4G_{11/2})$, $(^2K_{13/2} + ^4G_{7/2} + ^4G_{9/2})$, $(^2G_{7/2} + ^4G_{5/2})$, $(^4S_{3/2} + ^4F_{7/2})$, $(^2H_{9/2} + ^4F_{5/2})$ e $^4F_{3/2}$, respectivamente [32]. Entre essas transições, a banda de absorção em 583 nm é particularmente intensa e representa a transição hipersensível dos íons de Nd^{3+} que depende do ambiente químico local [1,151]. Como pode ser visto, nenhuma mudança significativa foi observada nessa transição específica do Nd, mesmo com a inserção de NCs de CdS e Nb_2O_5 na rede vítrea. Conforme previamente discutido, a incorporação de CdS no vidro fosfato induz uma mudança no limite de transparência do ultravioleta para visível no espectro, resultando no aumento da absorção no intervalo de 350–500 nm, atribuído à absorção dos NCs de CdS, conforme evidenciado na Figura 31(a).

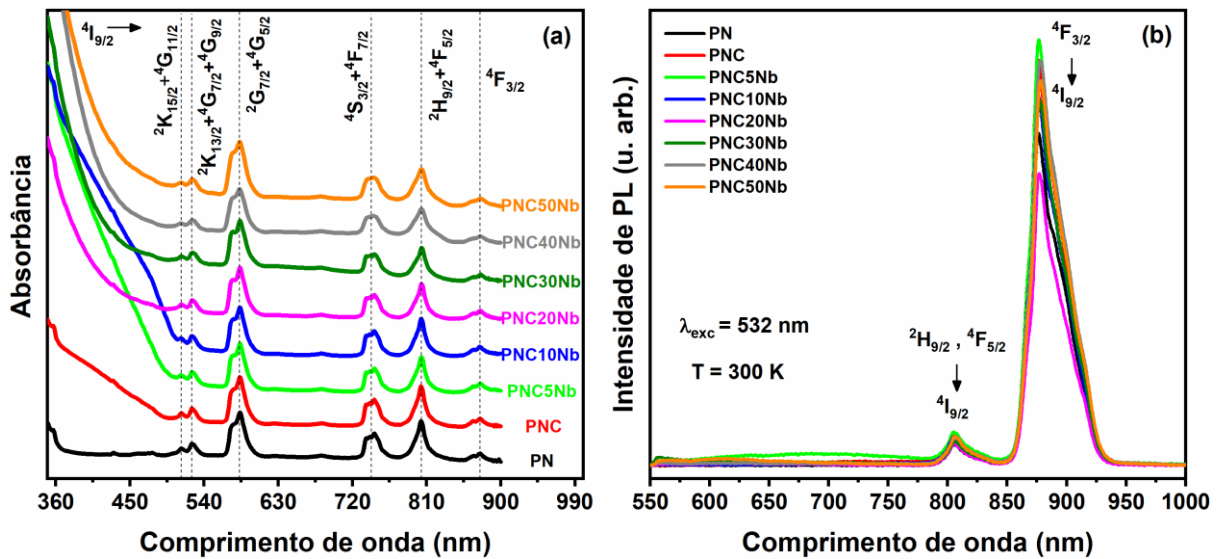


Figura 31 – Espectros das amostras do sistema vítreo PANK – yCdS – zNb₂O₅ dopadas com Nd₂O₃. (a) Absorção óptica e (b) fotoluminescência. Os espectros de absorção óptica foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo autor.

Em contrário, a Figura 31(b) apresenta os espectros de PL, sob excitação de 532 nm, das amostras PN, PNC, PNC5Nb, PNC10Nb, PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb na região de 550 a 1000 nm. Duas bandas de emissão centradas em torno de 805 e 876 nm são observadas, mas a emissão principal em torno de 1060 nm, relacionada à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ dos íons de Nd^{3+} , não foi observada porque o sistema experimental é restrito à aquisição de dados na faixa de 200–1000 nm. Conforme discutido por Filho *et al.* [40], os níveis eletrônicos $(^2H_{9/2}, ^4F_{5/2})$, situados acima do estado metaestável no diagrama de energia do Nd^{3+} (Figura 15), podem ser populados termicamente em temperaturas superiores a 200 K. Por outro lado, o nível $(^4S_{3/2}, ^4F_{7/2})$ só é populado por excitação térmica em temperaturas maiores que 350 K. Por isso, à temperatura ambiente, é possível observar, nos espectros de emissão da Figura 31(b), a banda

em 805 nm ($^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), mas não a banda em 751 nm ($^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$). Além disso, há uma variação na intensidade da banda em 876 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) com a quantidade de nióbio (ver Figura 31(b)). Por outro lado, a larga banda de luminescência de baixa intensidade na faixa de 550–850 nm está relacionada à emissão dos NCs de CdS [41].

Para examinar a dinâmica da emissão dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} sob a influência do pentóxido de nióbio, foram realizadas medições de tempo de vida, monitorando-se os níveis eletrônicos metaestáveis $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} e 5D_0 do Eu^{3+} , com excitação em 532 nm. Como exemplo, algumas curvas de decaimento de PL em escala *monolog* são apresentadas nos *insets* da Figura 32(a) para as amostras dopadas com Nd_2O_3 e da Figura 33(b) para as amostras dopadas com Eu_2O_3 .

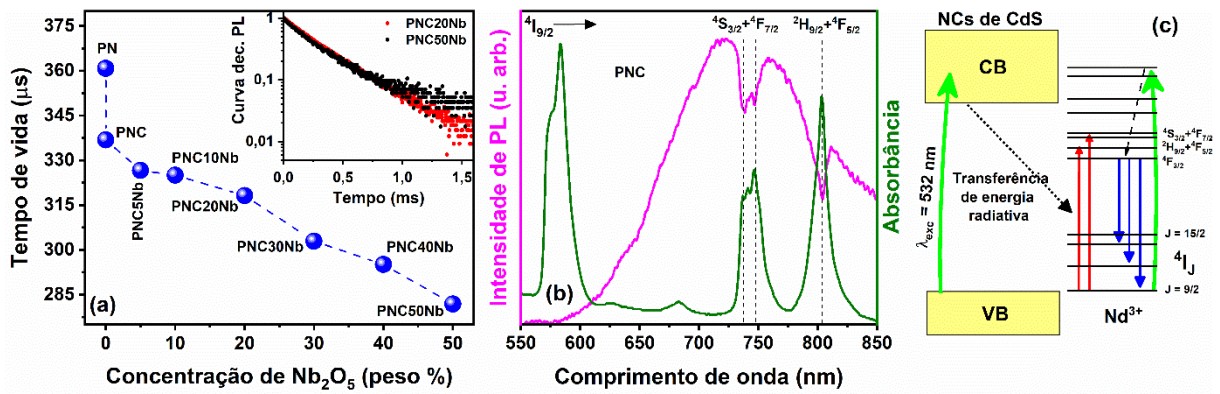


Figura 32 – (a) Tempo de vida médio (τ_{Nd}) do nível metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} . *Inset*: Exemplo de curva de decaimento de PL em escala *monolog* da transição eletrônica ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) para as amostras PNC20Nb e PNC50Nb. As curvas de decaimento foram obtidas com um feixe de excitação em 532 nm com uma potência de 50 mW e um *chopper* com frequência de 240 Hz. A linha é apenas um guia para os olhos. (b) Processo de transferência de energia radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} sob excitação de 532 nm. (c) Níveis de energia dos íons de Nd^{3+} e a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB) dos NCs de CdS. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Na Figura 33(b), exibimos as curvas de decaimento de PL das amostras PE, PEC10Nb e PEC30Nb como ilustração. Desse modo, os dados experimentais obtidos foram ajustados por meio de um modelo de decaimento biexponencial, do qual se obtiveram dois tempos de vida experimentais para os íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} . Esse resultado indica a existência de dois sítios de simetria média distintos nos quais os íons TR^{3+} estão inseridos. Tal interpretação está em concordância com o que foi reportado na literatura [41,152–154] e é corroborada pelos resultados obtidos a partir da análise dos espectros de PL do európio, apresentados no *inset* da Figura 29(a) e discutidos na subseção anterior. Os parâmetros de ajuste A_1 , A_2 , τ_1 e τ_2 obtidos para as amostras dopadas com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 estão apresentados, respectivamente, na Tabela 8 e Tabela 9, juntamente com os tempos de vida médios dos íons de Nd^{3+} (τ_{Nd}) e Eu^{3+} (τ_{Eu}).

Esses tempos de vida médios experimentais foram calculados a partir da Equação (49) [41], apresentada a seguir.

$$\tau_{Nd(Eu)} = \frac{\sum_k A_k \tau_k}{\sum_k A_k} \quad (49)$$

As Tabela 8 e Tabela 9 reúnem os valores experimentais dos tempos de vida experimentais associados aos processos de decaimento dos íons terras raras investigados. Para os íons de Nd^{3+} , os valores de τ_1 encontram-se no intervalo de 188 a 255 μs , enquanto, para os íons de Eu^{3+} , os valores correspondentes variam entre 0,06 e 2,11 ms. Ambos são atribuídos a processos de decaimento rápido ou curto, com frações populacionais médias de aproximadamente 29% e 42%, respectivamente. Por sua vez, os valores de τ_2 observados para os íons de Nd^{3+} (330 – 456 μs) e para os íons de Eu^{3+} (1,72 – 3,35 ms) estão associados a processos de decaimento lento ou longo, apresentando frações populacionais médias de aproximadamente 71% e 58%, respectivamente. A presença desses dois regimes distintos de decaimento sugere, do ponto de vista microestrutural, a existência de dois ambientes locais diferentes ocupados pelos íons TR^{3+} : um sítio de simetria média que favorece um decaimento mais rápido e outro que promove um decaimento mais lento dos íons [137,153,154]. Como evidenciado na Subseção 5.1.2, os íons encontram-se localizados em sítios assimétricos nas amostras investigadas. Nesse contexto, o componente de decaimento rápido, responsável pelo menor tempo de vida experimental (τ_1), está relacionado ao sítio de maior grau de assimetria local [154]. Em contrapartida, o componente de decaimento lento, que resulta no maior tempo de vida experimental (τ_2), está associado ao sítio de menor assimetria. Esse resultado indica que a maior parte dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} ocupa sítios com menor grau de assimetria.

A Figura 32(a) apresenta os valores dos tempos de vida médios do nível metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} (τ_{Nd}). De modo análogo, a Figura 33(a) mostra os valores dos tempos de vida médios do nível metaestável 5D_0 do Eu^{3+} (τ_{Eu}) para as amostras PE, PEC, PEC5Nb, PEC10Nb, PEC20Nb, PEC30Nb, PEC40Nb e PEC50Nb.

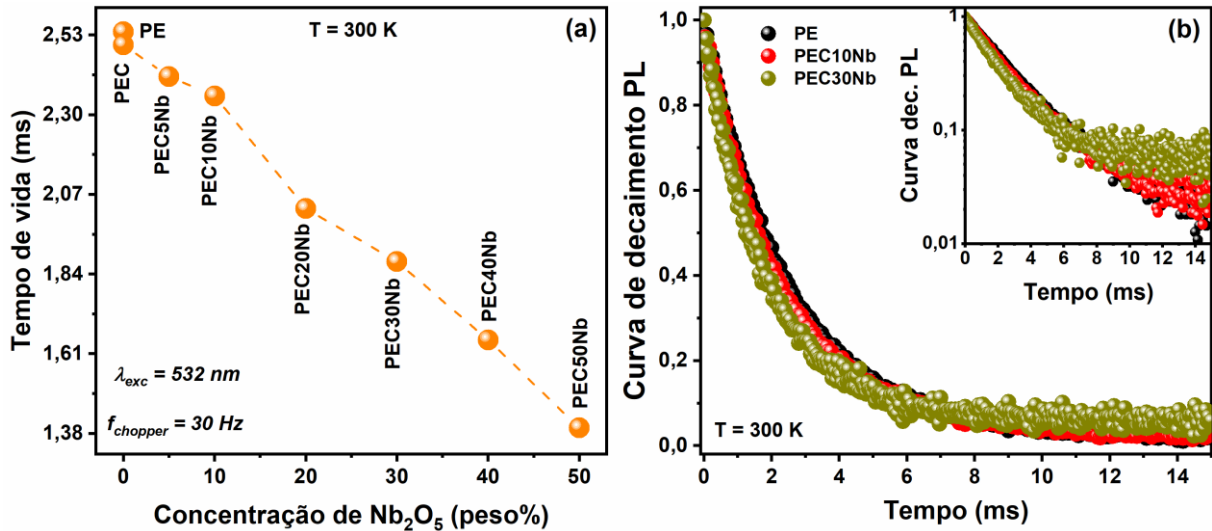


Figura 33 – (a) Tempo de vida médio (τ_{Eu}) do nível eletrônico metaestável 5D_0 do Eu^{3+} em temperatura ambiente. A linha é apenas um guia para os olhos. (b) Curvas de decaimento de PL das amostras PE, PEC10Nb e PEC30Nb. *Inset*: As mesmas curvas de decaimento de PL em escala *monolog*. Essas curvas de decaimento foram obtidas com uma fonte de excitação em 532 nm com uma potência de 100 mW e um *chopper* com frequência de 30 Hz. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Inicialmente, observamos uma diminuição no valor do τ_{Nd} de 361 para 337 μs ao comparar a amostra PN com a amostra PNC, que é nanoestruturada com NCs de CdS. Esse comportamento é esperado devido ao processo de transferência de energia radiativa do CdS para Nd^{3+} em amostras de vidro [41,148]. Esse processo ocorre por causa da grande sobreposição entre o espectro de PL dos NCs de CdS e os picos de absorção $^4I_{9/2} \rightarrow ({}^2H_{9/2} + {}^4F_{5/2})$ e $^4I_{9/2} \rightarrow ({}^4S_{3/2} + {}^4F_{7/2})$ dos íons de Nd^{3+} , como mostrado na Figura 32(b), favorece a redução do tempo de vida por emissão estimulada do estado ${}^4F_{3/2}$ [148]. Este processo de transferência de energia radiativa do CdS para Nd^{3+} é representado no diagrama de energia da Figura 32(c) e explicado por Dantas *et al.* [148] e Camilo *et al.* [41]. Adicionalmente, os valores do τ_{Nd} obtidos para as amostras PN ($\sim 361\text{ }\mu s$) e PNC (337 μs) estão em concordância com os relatados por Filho *et al.* [44] e Camilo *et al.* [41,155], respectivamente. No entanto, a principal influência no tempo de vida do Nd^{3+} está associado à diminuição de 337 para 282 μs , devido à inserção de pentóxido de nióbio na matriz vítrea. Essa redução está em conformidade com o comportamento observado em outras matrizes vítreas contendo Nb_2O_5 e dopadas com íons TR^{3+} [3,35,156].

Na Figura 33(a), ao comparar a amostra PE com a amostra PEC (contendo NCs de CdS), nota-se que a redução no valor do τ_{Eu} é praticamente insignificante. Esse efeito pode ser considerado irrelevante, uma vez que não ocorre processo de transferência de energia radiativa do CdS para Eu^{3+} , diferentemente do que se observa nas amostras dopadas com Nd_2O_3 . Além

disso, o valor do τ_{Eu} obtido para a amostra PE (2,54 ms) apresenta excelente concordância com os valores reportados na literatura para vidros fosfatos dopados com Eu_2O_3 [157–159]. Entretanto, observa-se uma influência significativa da incorporação de pentóxido de nióbio na matriz vítrea sobre o tempo de vida médio dos íons de Eu^{3+} , o qual diminui quase linearmente de 2,50 ms (amostra PEC) para 1,40 ms (amostra PEC50Nb), conforme evidenciado na Figura 33(a) e na Tabela 9. Esse comportamento também foi observado em outras matrizes vítreas contendo Nb_2O_5 e dopadas com íons de Eu^{3+} [139].

Tabela 8 – Parâmetros obtidos no ajuste biexponencial das curvas de decaimento de PL das amostras dopadas com Nd_2O_3 .

Amostra	A_1 ($\pm 0,07$)	τ_1 ($\pm 10 \mu s$)	A_2 ($\pm 0,07$)	τ_2 ($\pm 10 \mu s$)	τ_{Nd} ($\pm 12 \mu s$)	<i>R-Square</i>
PN	0,47	255	0,53	456	361	0,9995
PNC	0,28	175	0,72	400	337	0,9981
PNC5Nb	0,16	119	0,83	367	327	0,9991
PNC10Nb	0,21	137	0,78	375	325	0,9985
PNC20Nb	0,20	141	0,80	362	318	0,9994
PNC30Nb	0,37	167	0,62	384	303	0,9981
PNC40Nb	0,38	168	0,61	375	295	0,9972
PNC50Nb	0,22	118	0,76	330	282	0,9966

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Tabela 9 – Parâmetros obtidos no ajuste biexponencial das curvas de decaimento de PL das amostras dopadas com Eu_2O_3 .

Amostras	A_1 ($\pm 0,06$)	τ_1 ($\pm 0,02 ms$)	A_2 ($\pm 0,06$)	τ_2 ($\pm 0,04 ms$)	τ_{Eu} ($\pm 0,03 ms$)	<i>R-Square</i>
PE	0,65	2,11	0,34	3,35	2,54	0,9989
PEC	0,64	2,05	0,36	3,30	2,50	0,9937
PEC5Nb	0,56	1,79	0,43	3,21	2,41	0,9985
PEC10Nb	0,48	1,61	0,52	3,05	2,35	0,9987
PEC20Nb	0,39	1,39	0,60	2,45	2,03	0,9965
PEC30Nb	0,23	1,17	0,75	2,10	1,88	0,9948
PEC40Nb	0,20	0,58	0,80	1,92	1,65	0,9809
PEC50Nb	0,20	0,06	0,80	1,72	1,40	0,9939

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Nesta tese, utilizou-se o software JOES (Judd–Ofelt *from Emission Spectra*) [85] para a determinação dos parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt, Ω_q ($q = 2, 4$ e 6), bem como das grandezas radiativas. Com base na Equação (25), empregada pelo referido software, os parâmetros Ω_q foram calculados a partir das intensidades integradas das bandas de fotoluminescência das amostras de vidro fosfato dopadas com Eu_2O_3 , nanoestruturadas com CdS e contendo diferentes quantidades de Nb_2O_5 .

De acordo com o que foi discutido na Subseção 5.1.2, a análise dos espectros de PL do vidro dopado com íons de Eu^{3+} evidenciou um aumento da razão de assimetria (R), de 5,25 para 8,14, como mostrado na Figura 29(b). Como já mencionado, a razão de assimetria pode ser determinada a partir dos parâmetros R e R_F . Assim, a fim de evitar possíveis erros comparativos em relação aos dados reportados na literatura, os valores de R e R_F obtidos neste estudo foram apresentados na Tabela 10. Adicionalmente, analisou-se o parâmetro de intensidade de Judd–Ofelt Ω_2 , o qual, assim como R [136], permite inferir o grau de assimetria do sítio ocupado pelos íons. Cabe destacar que Ω_2 está relacionado a efeitos de curto alcance [160], sendo altamente sensível à assimetria do sítio do dopante [26,140], além de incluir a influência de fatores adicionais, tais como a polarizabilidade dos ligantes [160]. De modo análogo ao observado para R , os valores de Ω_2 também apresentaram aumento progressivo, passando de $7,87 \times 10^{-20}$ (amostra PE) para $10,72 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ (amostra PEC50Nb), com uma discreta flutuação no valor correspondente à amostra PEC30Nb, conforme apresentado na Tabela 10. O comportamento de Ω_2 indica, portanto, um aumento da assimetria do sítio, em concordância com os resultados obtidos para o parâmetro R . Desse modo, o maior conteúdo de pentóxido de nióbio na amostra conduz a valores mais elevados de R e Ω_2 , acompanhados de redução no tempo de vida experimental. Wang *et al.* [139] relataram anteriormente esse mesmo comportamento em matrizes vítreas de fosfato–nióbio e silicato–nióbio dopadas com Eu_2O_3 . Em consequência, a adição de Nb à matriz promove mudanças significativas na estrutura da rede vítrea, uma vez que a substituição de unidades PO_4 por NbO_6 provoca distorções na simetria dos sítios e modifica o ambiente químico em torno dos íons TR^{3+} . Nesse contexto, o aumento da assimetria dos sítios favorece o relaxamento das regras de seleção previstas pela teoria de Judd–Ofelt, resultando em elevação da taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) associada à transição $4f - 4f$ [153,154], conforme indicado na Tabela 10. Como consequência, observa-se uma redução no tempo de vida experimental dos íons TR^{3+} , em consonância com os resultados apresentados na Tabela 8 e Tabela 9. Tal comportamento decorre do fato de que o tempo de vida experimental é inversamente proporcional à taxa de emissão total, A_{total} (ver

Equação (35)), sendo A_{total} definida como a soma da taxa de emissão radiativa total com a taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}), conforme descrito na Equação (36).

Ademais, alguns autores atribuem a redução do tempo de vida experimental ao aumento do índice de refração linear decorrente da introdução de nióbio na matriz [35,156,161]. Conforme deduzido na Subseção 3.4.2, a Equação (33) indica que a taxa de emissão radiativa total, A_{rad} , é diretamente proporcional ao cubo do índice de refração linear do sistema vítreo (n). No presente estudo, notamos um acréscimo no índice de refração linear, em 532 nm, de $\sim 1,51$ para a amostra PE, livre de Nb_2O_5 , para 1,63 na amostra PEC50Nb, que apresenta a maior concentração de Nb_2O_5 . Esse resultado está em concordância com os dados previamente relatados por Faleiro *et al.* [35].

Em trabalhos publicados recentemente [26,53], os parâmetros Ω_4 e Ω_6 tem sido considerados as sondas estruturais mais adequadas para estimar o caráter covalente das ligações entre os íons de Eu^{3+} e os ligantes presentes no ambiente químico local. Como apresentado na Tabela 10, os valores de Ω_4 variam entre 2,63 e 4,25 ($\times 10^{-20} \text{ cm}^2$), sugerindo alterações na covalência das ligações em decorrência das modificações estruturais induzidas pela variação da concentração de Nb_2O_5 . Por outro lado, o parâmetro Ω_6 é usualmente considerado nulo, uma vez que a banda de fotoluminescência associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ apresenta intensidade desprezível [162]. No presente trabalho, essa banda específica não foi observada nos espectros de PL de nenhuma das amostras dopadas com Eu_2O_3 ; por essa razão, considerou-se $\Omega_6 = 0$. Observa-se, ainda, na Tabela 10, que todas as amostras apresentam a relação $\Omega_2 > \Omega_4$, comportamento típico do Eu^{3+} em diferentes sistemas vítreos [163]. Essa tendência evidencia o parâmetro Ω_2 está diretamente relacionado à intensidade integrada da banda atribuída à transição hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), o que sugere que os íons TR^{3+} ocupam sítios com elevada assimetria local [164].

À luz do que foi discutido na Subseção 3.4.2, sabe-se que, a partir dos parâmetros Ω_q , é possível calcular as grandezas radiativas das amostras vítreas dopadas com Eu_2O_3 . Neste estudo, o software JOES [85] também foi empregado para determinar as taxas de emissão radiativa (A_{0J}) correspondentes a cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, assim como a taxa de emissão radiativa total (A_{rad}), com base nas Equações (26) – (28). A partir dos valores da taxa de emissão radiativa total obtidos pelo software, calculou-se, segundo a teoria de Judd–Ofelt e com o uso da Equação (34), o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do nível metaestável 5D_0 dos íons de Eu^{3+} . Os resultados referentes a A_{rad} e τ_{rad} foram sumarizados na Tabela 10. Como explicado anteriormente, o aumento da concentração de Nb_2O_5 no sistema vítreo promove a

elevação da A_{rad} e, conseqüentemente, a redução do τ_{rad} , com exceção de uma flutuação observada para a amostra PEC30Nb. Essa tendência está em concordância com o aumento da intensidade de fotoluminescência da banda hipersensível do Eu^{3+} , conforme apresentado na Figura 29.

Tabela 10 – Razão de assimetria R (R_f); parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2 e Ω_4) $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$; taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) s^{-1} , taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) s^{-1} e taxa de emissão total (A_{total}) s^{-1} ; tempos de vida radiativo (τ_{rad}) ms e experimental (τ_{Eu}) ($\pm 0,03$ ms); seção de choque de emissão estimulada no pico (σ_{02}) $\times 10^{-22} \text{ cm}^2$, associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; razão de ramificação (β_{02})% da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$; e eficiência quântica de fotoluminescência (η) das amostras dopadas com Eu_2O_3 . A eficiência quântica de fotoluminescência foi determinada pela relação $\eta = (\tau_{Eu}/\tau_{rad}) \times 100\%$.

Amostra	R (R_f)	Ω_2	Ω_4	A_{rad}	A_{nrad}	A_{total}	τ_{rad}	σ_{02}	β_{02}	τ_{Eu}	η
PE	5,25 (4,93)	7,87	3,54	342	52	394	2,92	8,46	70	2,54	87
PEC	5,45 (5,05)	8,06	3,79	352	48	400	2,84	8,71	70	2,50	88
PEC5Nb	5,44 (5,33)	8,70	3,88	381	34	415	2,62	9,01	71	2,41	92
PEC10Nb	5,66 (5,51)	8,99	3,60	394	32	426	2,54	9,55	73	2,35	93
PEC20Nb	6,69 (6,01)	9,87	4,25	450	43	493	2,22	10,76	73	2,03	91
PEC30Nb	6,62 (5,63)	9,12	3,07	432	100	532	2,31	10,52	75	1,88	81
PEC40Nb	7,96 (6,29)	10,13	2,63	489	117	606	2,05	12,73	78	1,65	80
PEC50Nb	8,14 (6,69)	10,72	3,81	555	159	714	1,80	13,39	76	1,40	78

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Com base nos valores experimentais do tempo de vida do Eu^{3+} (τ_{Eu}), determinaram-se as taxas de emissão total (A_{total}) por meio da Equação (35). Adicionalmente, a partir dos valores das A_{rad} e A_{total} , calcularam-se as taxas de emissão não radiativa A_{nrad} , de acordo com a Equação (36). Os valores obtidos foram registrados na Tabela 10. Como discutido na Subseção 3.4.3, o parâmetro A_{nrad} leva em consideração a contribuição de todos os mecanismos de desativação não radiativa do estado emissor dos íons TR^{3+} , tais como os processos de relaxação cruzada e multifônon.

No presente estudo, considerando-se que as concentrações de Nd^{3+} e Eu^{3+} são idênticas em todas as amostras, infere-se que a contribuição do mecanismo de transição não radiativa por relaxação cruzada para a taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) pode ser considerada equivalente entre as amostras analisadas. Desse modo, o efeito de concentração dos dopantes não exerce influência significativa sobre a diferenciação das propriedades ópticas observadas.

Por outro lado, verificou-se uma redução da principal energia de fônon do vidro fosfato (PANK) para o vidro fosfato-nióbio, de ~ 1060 para 900 cm^{-1} , a qual, provavelmente, não constitui um fator relevante para a diminuição do tempo de vida dos íons TR^{3+} . Em razão da baixa energia de fônon dos vidros fosfato-nióbio, da ordem de 900 cm^{-1} , em comparação com outros óxidos formadores de vidro ($\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ para TeO_2 , $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ para GeO_2 , $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ para SiO_2 , $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ para P_2O_5 , $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ para B_2O_3) [165], bem como da provável baixa concentração de grupos OH, observa-se que $A_{rad} > A_{nrad}$ (ver Tabela 10). Assim, notou-se que o principal fator responsável pela redução do tempo de vida experimental dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} foi o aumento da A_{rad} .

A diferença de energia entre os níveis eletrônicos $^4\text{F}_{3/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$ do íon de Nd^{3+} é de 5.500 cm^{-1} , enquanto, para o íon de Eu^{3+} , a diferença entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_6$ é de aproximadamente 12.300 cm^{-1} . Considerando a energia de fônon do vidro fosfato-nióbio, a desativação não radiativa do estado emissor dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} requer, respectivamente, cerca de 6 e 14 fônons. Dessa forma, em virtude do amplo *gap* de energia desses íons TR^{3+} e da baixa energia de fônon do vidro fosfato-nióbio, a probabilidade de emissão não radiativa por unidade de tempo (A_{nrad}), via relaxação multifônon associada às vibrações da matriz hospedeira, pode ser considerada desprezível. Entretanto, com o acréscimo do teor de Nb nas amostras contendo európio, observou-se inicialmente uma redução da A_{nrad} até o valor mínimo na amostra PEC10Nb, seguida de um aumento expressivo até a amostra PEC50Nb, que apresenta a maior concentração de Nb_2O_5 , como indicado na Tabela 10. Essa variação na taxa de emissão não radiativa estar relacionada, provavelmente, à depopulação do nível metaestável $^5\text{D}_0$ por meio da relaxação multifônon induzida pela vibração dos grupos OH. Adicionalmente, a energia de fônon associada à vibração da ligação O–H é da ordem de 3.500 cm^{-1} [32]. Assim, ao se considerar a energia de fônon dos grupos OH, a desativação do estado emissor do Eu^{3+} pode ocorrer com a emissão de apenas 3 fônons, conforme ilustrado na Figura 18(b). Para o Nd^{3+} , a supressão da luminescência por grupos OH é ainda mais provável [166], pois a população eletrônica do nível $^4\text{F}_{3/2}$ pode decair com a emissão de apenas 2 fônons, como mostrado na Figura 18(a). Em razão da elevada energia de fônon dos osciladores O–H, o decaimento não radiativo dos íons TR^{3+} por relaxação multifônon torna-se mais provável, pois o processo passa a requerer menos de 5 fônons, conforme discutido na Subseção 3.4.3. Nesse contexto, sugere-se que a diminuição da A_{nrad} está relacionada à redução da concentração de grupos OH, enquanto o aumento da A_{nrad} pode ser atribuído à elevação dessa concentração. Segundo Sene *et al.* [32], a redução da concentração de grupos OH com o aumento da incorporação de Nb_2O_5

na matriz de vidro fosfato constitui uma explicação plausível para a diminuição observada na taxa de emissão não radiativa.

Os vidros fosfato são, geralmente, higroscópicos [15]. Desse modo, durante a fusão e a formação do vidro, presume-se que as moléculas de água (H_2O), provenientes tanto da atmosfera do forno quanto dos óxidos precursores reajam, quimicamente, com a estrutura do vidro fosfato por meio das reações apresentadas na Figura 34.

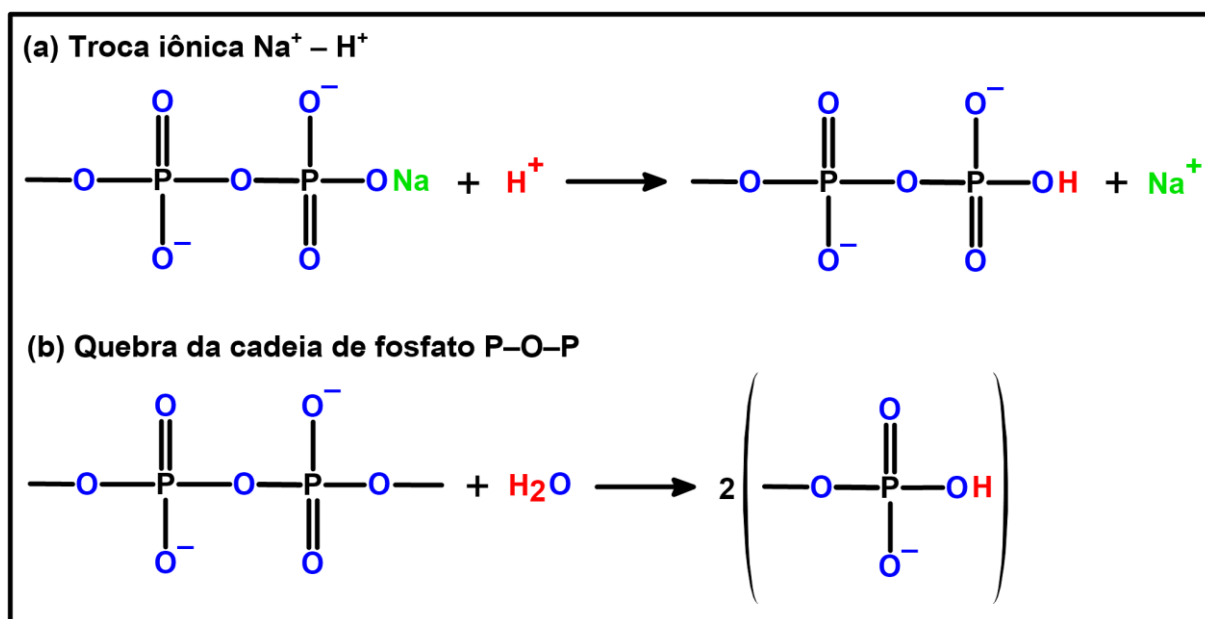


Figura 34 – Representação das reações químicas de introdução de grupos OH na estrutura do vidro fosfato. (a) Por meio da troca iônica $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ e (b) Por meio da quebra das ligações P–O–P. Fonte: Adaptada das referências [167,168].

De acordo com a literatura [15,167,168], a incorporação de grupos OH em vidros fosfato pode ocorrer por diferentes reações químicas. A primeira reação, ilustrada na Figura 34(a), envolve trocas iônicas $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sem ruptura das ligações covalentes P–O–P. A segunda, apresentada na Figura 34(b), envolve a quebra dessas ligações. Em ambos os casos, a incorporação de grupos OH reduz a quantidade de cadeias P–O–P na estrutura vítrea, resultando na formação de terminações de cadeia na forma de grupos (P–OH). Diversos estudos [15,167–170] têm demonstrado que a presença de OH na rede de vidros fosfato promove a diminuição do comprimento das cadeias e/ou da densidade de ligações cruzadas. Além disso, os resultados reportados por Suratwala *et al.* [169] indicam que o aumento do teor de OH no vidro favorece a taxa de crescimento de trincas no vidro, sugerindo uma diminuição da resistência à fratura.

A incorporação de grupos OH na estrutura vítrea também pode modificar as propriedades térmicas, mecânicas e ópticas [15]. No presente estudo, as amostras nanoestruturadas com CdS apresentaram diminuição da qualidade óptica em razão da presença

de defeitos estruturais, tais como tensões residuais. Na Seção 4.1, a Figura 21 apresenta as imagens representativas das amostras do sistema vítreo PANK – yCdS – zNb₂O₅ dopadas com Nd₂O₃ e Eu₂O₃. Na Figura 21(a), percebe-se que a amostra P apresenta elevada transparência visual, enquanto a amostra PC exibe a coloração amarelada típica do CdS [146]. Por outro lado, nas amostras apresentadas na Figura 21(b) e (c), com concentrações entre 30% e 50% em peso de Nb₂O₅, observou-se uma coloração variando do azul-claro ao azul-escuro.

De acordo com a literatura [119,171], vidros com coloração azul estão relacionados à predominância do estado de oxidação Nb⁴⁺, enquanto os vidros amarelados estão associados à predominância de Nb⁵⁺. Como relatado na Subseção 5.1.1, o Nb₂O₅ é um óxido intermediário e, portanto, pode atuar tanto como modificador quanto como formador de rede, a depender da composição química do sistema vítreo [16,17]. Nesse sentido, o Nb⁴⁺ tende a atuar como modificador de rede na estrutura vítrea, ao passo que o Nb⁵⁺ desempenha o papel de formador de rede [172].

Nesse contexto, sugere-se a predominância do estado de oxidação Nb⁵⁺, associado à atuação do nióbio como formador de rede, nas amostras contendo até 20% em peso de Nb₂O₅. Em consequência, infere-se um aumento da densidade de ligações cruzadas e da temperatura de transição vítrea (T_g) desses sistemas, em concordância com o que foi reportado na literatura [18,29,31,122,173]. Por outro lado, a tonalidade azul observada na Figura 21 para as amostras com maiores concentrações de pentóxido de nióbio, no intervalo entre 30% e 50% em peso de Nb₂O₅, com razão $0,75 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 1,25$, indica a predominância do estado de oxidação Nb⁴⁺, atribuído à atuação do nióbio como modificador de rede. Esse resultado pode estar relacionado à presença de CdS nas amostras. Ao se compararem os constituintes do sistema vítreo, observa-se que os nanocristais de CdS apresentam diâmetro médio da ordem de nanômetros, enquanto os raios iônicos dos íons associados aos óxidos de fósforo (P₂O₅), alumínio (Al₂O₃), sódio (Na₂O), potássio (K₂O), nióbio (Nb₂O₅) e terras raras (Nd₂O₃ e Eu₂O₃) situam-se na faixa de dezenas a centenas de picômetros. Essa expressiva discrepância de escalas pode induzir alterações estruturais na rede vítrea, favorecendo, preferencialmente nas amostras PEC30Nb–PEC50Nb, a formação de nióbio no estado de oxidação Nb⁴⁺.

Para essas amostras, além da depolimerização das cadeias de fosfato promovida pelos óxidos modificadores de sódio e potássio [18,19,43,51], soma-se a depolimerização associada à elevada da presença de nióbio no estado modificador de rede, Nb⁴⁺. Em consequência, o elevado grau de depolimerização da rede vítrea aumenta a concentração de oxigênios não ligantes (NBOs), favorecendo a formação de interações iônicas entre os NBOs, carregados negativamente, e os íons de Na⁺ e K⁺. Segundo Marchin *et al.* [167], essa condição favorece,

sobretudo, o mecanismo de troca iônica $\text{Na}^+(\text{K}^+) - \text{H}^+$, promovendo uma maior incorporação de grupos OH à estrutura vítrea. Nas amostras contendo a partir de 30% em peso de Nb_2O_5 , esse aumento da concentração de grupos OH contribuiu para a elevação da taxa de emissão não radiativa A_{nrad} . Além disso, o encurtamento das cadeias de fosfato reduz a conectividade média da rede vítrea, tornando-a mais aberta e mais suscetível à difusão de moléculas de água, o que favorece o desenvolvimento de tensões superficiais e internas no vidro. Esse conjunto de fatores intensifica a desordem estrutural da rede vítrea, favorecendo o surgimento de tensões residuais e, conseqüentemente, a formação de trincas e fraturas nos sistemas vítreos. Como resultado, observa-se uma redução da qualidade óptica dessas amostras nanoestruturadas com CdS, como mostrado na Figura 21.

A eficiência quântica de fotoluminescência (η) constitui, igualmente, um parâmetro relevante na análise das propriedades ópticas das amostras investigadas. No caso do Eu^{3+} , a eficiência quântica de fotoluminescência foi determinada a partir dos valores dos tempos de vida experimental e radiativo, por meio da Equação (40). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 10. Observou-se um aumento na η de 88% na amostra PEC (livre de Nb_2O_5) para 92% na amostra PEC5Nb, que contém a menor quantidade de Nb_2O_5 . Notou-se, ainda, que as amostras PEC5Nb a PEC20Nb mantêm os valores da eficiência quântica aproximadamente constantes. Por outro lado, percebeu-se uma redução acentuada da η , de 91% na amostra PEC20Nb para 78% na amostra PEC50Nb, a qual apresenta a maior concentração de Nb_2O_5 . Os valores obtidos estão em concordância com aqueles reportados nas referências [141,143,159,174,175] para o Eu_2O_3 dopando vidros à base de fosfato.

À luz desses resultados, verifica-se que o aumento da concentração de Nb_2O_5 no sistema vítreo promove a redução da A_{nrad} e, conseqüentemente, a elevação da η nas amostras com até 20% em peso de Nb_2O_5 , uma vez que $\eta = A_{\text{rad}}/(A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}})$. Em contrapartida, nas amostras com concentração igual ou superior a 30% em peso de Nb_2O_5 , observou-se uma diminuição da eficiência quântica de fotoluminescência do Eu^{3+} , em decorrência do aumento da taxa de emissão não radiativa. Esse comportamento sugere que as amostras PEC5Nb–PEC20Nb apresentam a predominância de Nb^{5+} , cuja atuação como formador de rede contribui para a supressão dos processos de decaimento não radiativo. Por outro lado, as amostras PEC30Nb–PEC50Nb exibem a predominância de Nb^{4+} , cuja atuação como modificador de rede favorece os mecanismos de decaimento não radiativo, provavelmente em razão do aumento da densidade de defeitos estruturais e da maior incorporação de grupos OH na estrutura vítrea.

Para avaliar a viabilidade dessas amostras para aplicação em dispositivos luminescentes, foram analisados os parâmetros seção de choque de emissão estimulada no pico $\sigma_{0J}(\lambda_p)$ e razão de ramificação radiativa β_{0J} , associados às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ dos íons de Eu^{3+} . O software JOES [85] foi novamente usado para calcular, com base nas Equações (38) e (39), os parâmetros σ_{0J} e β_{0J} . Como esperado, os resultados mostraram que os valores da σ_{02} e β_{02} , atribuídos à transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, são superiores aos valores associados às demais transições em todas as amostras analisadas. Por essa razão, apenas esses valores foram apresentados na Tabela 10. Com o aumento da quantidade de Nb, observou-se um incremento significativo da σ_{02} , que passou de $8,46 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$, na amostra PE, para $13,39 \times 10^{-22} \text{ cm}^2$, na amostra PEC50Nb. Valores elevados da seção de choque de emissão estimulada são altamente desejáveis para o desenvolvimento de materiais lasers com alto ganho óptico ($\sigma_{0J} \times \tau_{rad}$) [136,140], uma vez que esse parâmetro expressa a capacidade do meio ativo de amplificar a radiação por emissão estimulada. O valor médio do ganho óptico ($\sigma_{02} \times \tau_{rad}$) das amostras listadas na Tabela 10 é de aproximadamente $24,5 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$. Esse resultado é comparável aos valores reportados na literatura para vidros à base de fosfato, entre $(18,8 \text{ e } 23,7) \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ [176], germanato, $19,8 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ [177], e silicoborato, $24,9 \times 10^{-25} \text{ cm}^2\text{s}$ [178], todos dopados com Eu_2O_3 .

Adicionalmente, a razão de ramificação β_{02} varia de 70% a 78% em função da concentração de Nb_2O_5 nas amostras. Considerando que razões de ramificação superiores a 50% são consideradas promissoras para ação laser [134,136,140], os resultados indicam que essas amostras apresentam potencial para aplicação em dispositivos emissores de luz vermelha. Entre os sistemas investigados, a amostra PEC10Nb destaca-se como aquela de melhor desempenho óptico para possíveis aplicações em lasers, amplificadores ópticos e diodos emissores de luz (LEDs), por combinar elevada seção de choque de emissão estimulada, alta razão de ramificação e a maior eficiência quântica entre as amostras analisadas.

5.1.4 Influência da temperatura nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}

Os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 foram medidos em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K. Verificou-se, em todas as amostras analisadas, uma dependência sistemática da intensidade de fotoluminescência (PL) dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} com a variação da temperatura. Como exemplo representativo, a Figura 35 apresenta os resultados obtidos para as amostras PN e PE.

Nos espectros de emissão da amostra PN, registrados na faixa de 725 a 960 nm (Figura 35(a)), observa-se, à temperatura de 77 K, a presença de uma única banda, centrada em 877 nm, associada à transição eletrônica $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. Com o aumento da temperatura, notou-se não apenas a intensificação da emissão da banda em 877 nm, mas também o surgimento de novas bandas, a partir de 220 K e 360 K, localizadas em 805 nm ($^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$) e 751 nm ($^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$), respectivamente, conforme apresentado na Figura 36(a). Além de emergirem nessas temperaturas específicas, a área (intensidade integrada) dessas bandas de emissão apresentou crescimento progressivo com o aumento da temperatura. Comportamento análogo foi relatado por Filho *et al.* [40] na investigação da matriz PANK dopada com Nd_2O_3 . Essas duas bandas de emissão aparecem porque os níveis de energia ($^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2}$) e ($^4S_{3/2}$, $^4F_{7/2}$) são populados termicamente, devido à excitação térmica da população de elétrons do estado eletrônico metaestável $^4F_{3/2}$. Esse efeito ocorre porque esses três estados estão termicamente acoplados, em virtude da pequena diferença média de energia entre eles ($\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$) [40]. Como consequência do surgimento dessas bandas adicionais, observou-se uma redução na intensidade da banda em 877 nm a partir de aproximadamente 340 K.

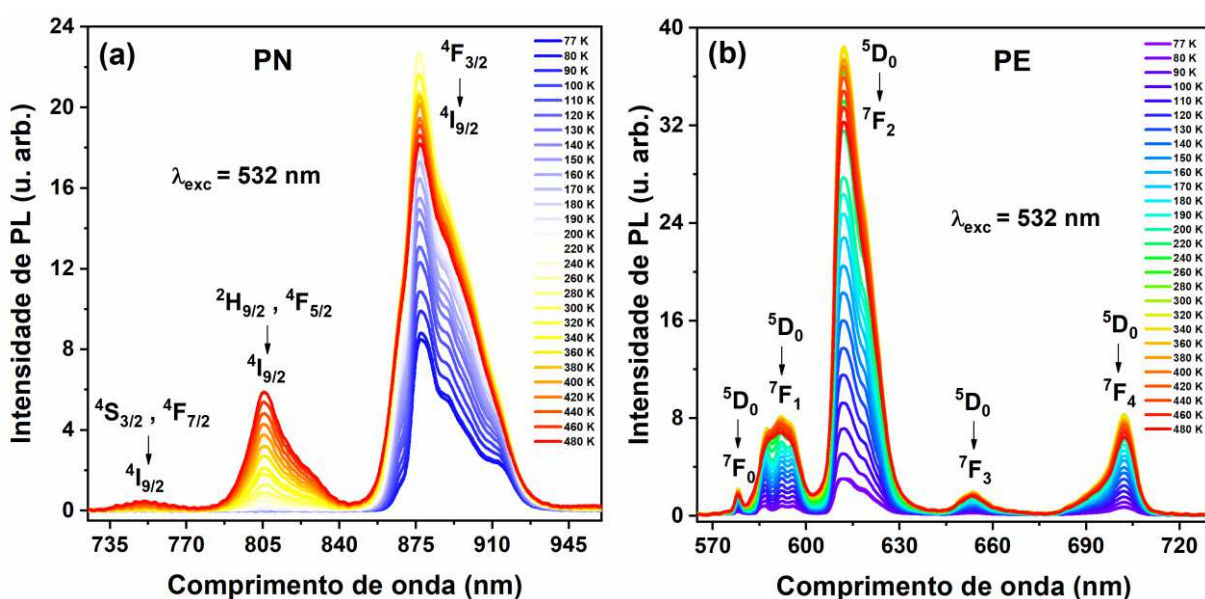


Figura 35 – Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação em 532 nm, com variação da temperatura das amostras entre 77 e 480 K: (a) amostra PN e (b) amostra PE. Fonte: Produzida pelo autor.

Por outro lado, a Figura 35(b) mostra os espectros de emissão do Eu^{3+} em função da temperatura para a amostra PE. Observa-se que a intensidade de PL da banda hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) do íon de európio aumenta progressivamente com a elevação da temperatura até atingir um valor máximo em torno de 320 K. Acima dessa temperatura, verifica-se uma redução

gradual da intensidade de emissão. Comportamento semelhante foi reportado na referência [139] para vidros fosfato-nióbio dopados com Eu_2O_3 .

A fonte de excitação utilizada é um laser operando em 532 nm, correspondente a 18.797 cm^{-1} . Considerando-se o desdobramento Stark dos níveis envolvidos, a transição ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, reportada em torno de 18.594 cm^{-1} [22], pode ser considerada ressonante com a radiação incidente. Em um íon livre, os níveis com $J = 1$, como ${}^7\text{F}_1$ e ${}^5\text{D}_1$ do Eu^{3+} , apresentam degenerescência $(2J + 1) = 3$. Contudo, quando o íon é incorporado a uma matriz hospedeira, o campo cristalino gerado pelos ligantes quebra a degenerescência, promovendo o desdobramento dos níveis em subníveis Stark, conforme representado na Figura 9. Como consequência, transições entre os subníveis Stark associados à transição ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ podem ocorrer em energias próximas a 18.794 cm^{-1} . Dessa forma, essa transição torna-se praticamente ressonante com a excitação em 532 nm, em concordância com os dados experimentais do espectro de absorção óptica da amostra PE apresentados na Figura 30(b).

O primeiro estado excitado ${}^7\text{F}_1$ do íon de Eu^{3+} é termicamente populado a partir do estado fundamental ${}^7\text{F}_0$, em razão da pequena diferença de energia entre esses níveis, de aproximadamente 380 cm^{-1} [22,136], conforme evidenciado no diagrama de níveis de energia apresentado na Figura 14. A população desses níveis depende da temperatura e é descrita pela distribuição de Boltzmann. Dessa forma, à temperatura ambiente, estima-se que aproximadamente 35% dos íons de Eu^{3+} ocupem o nível ${}^7\text{F}_1$, enquanto cerca de 65% permanecem no nível ${}^7\text{F}_0$ [22]. Segundo Phan *et al.* [140], a população não desprezível de íons de Eu^{3+} no nível ${}^7\text{F}_1$ justifica a presença, nos espectros de absorção, de transições originadas tanto do nível ${}^7\text{F}_0$ quanto do nível ${}^7\text{F}_1$.

Com o aumento da temperatura, a população do nível ${}^7\text{F}_0$ diminui, ao passo que a população do nível ${}^7\text{F}_1$ aumenta [179]. Esse efeito favorece a absorção ressonante associada à transição ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, resultando no aumento da intensidade de fotoluminescência até aproximadamente 320 K. Em contrapartida, acima dessa temperatura, observa-se uma redução da intensidade de emissão, atribuída ao aumento da contribuição de processos não radiativos termicamente ativados, responsáveis pela supressão térmica da PL. Conforme discutido na Subseção 3.4.3, em sistemas vítreos dopados com terras raras, a relaxação multifônon constitui um dos principais mecanismos de decaimento não radiativo. Além disso, a taxa de decaimento não radiativo associada a esse mecanismo aumenta com a elevação da temperatura do material, tal como descrito pela Equação (42).

Para fins de exemplificação, a Figura 36(b) apresenta a variação da intensidade integrada da banda dominante de PL em função da temperatura para as amostras PNC30Nb e

PEC30Nb. Notou-se que as áreas integradas das bandas de emissão em 877 nm, atribuída ao neodímio, e em 612 nm, associada ao európio, exibem comportamento análogo. Em ambas as amostras, observou-se um aumento da intensidade de fotoluminescência com a elevação da temperatura até atingir um valor máximo em torno de 340 K. Esse comportamento também foi reportado na literatura para sistemas vítreos dopados com Nd_2O_3 [180] e Eu_2O_3 [139]. Ressalte-se que a mesma tendência foi observada em todas as amostras investigadas.

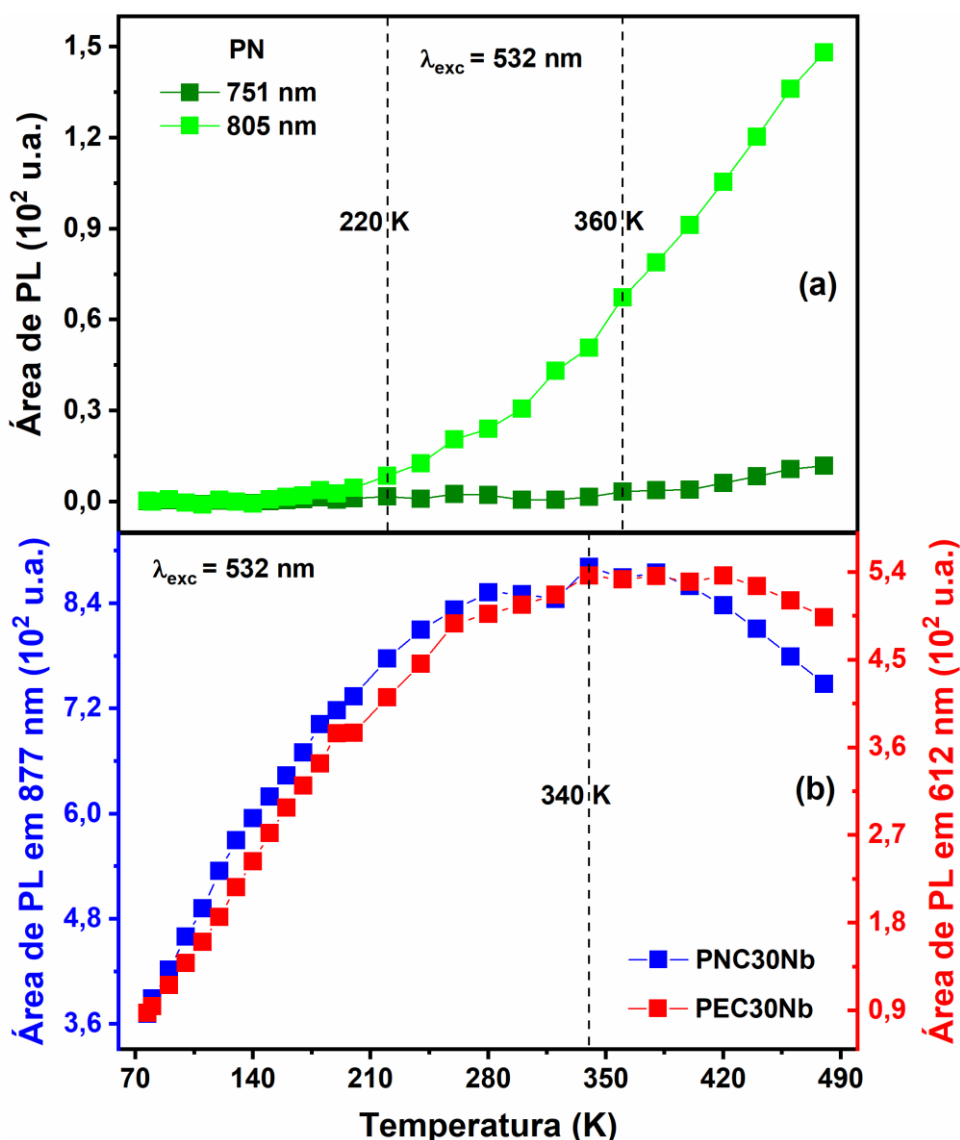


Figura 36 – (a) Área (intensidade integrada) das bandas, centradas em 751 e 805 nm, dos espectros de PL da amostra PN em função da temperatura; (b) Área das bandas de PL, centradas em 877 nm e 612 nm, correspondentes às amostras PNC30Nb e PEC30Nb, respectivamente, em função da temperatura. As linhas que conectam os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

A Figura 37 apresenta os espectros de emissão da matriz PANK nanoestruturada com nanocristais (NCs) de CdS (amostra denominada PC), obtidos em diferentes temperaturas no

intervalo espectral de 550 a 1000 nm. Os espectros de fotoluminescência dos NCs de CdS exibem uma banda larga centrada em aproximadamente 750 nm, conforme mostrado na Figura 37(a). Observa-se que a intensidade dessa banda decresce progressivamente com a elevação da temperatura, como evidenciado na Figura 37(b). Esse comportamento é característico de NCs de CdS, conforme reportado na literatura [71,181].

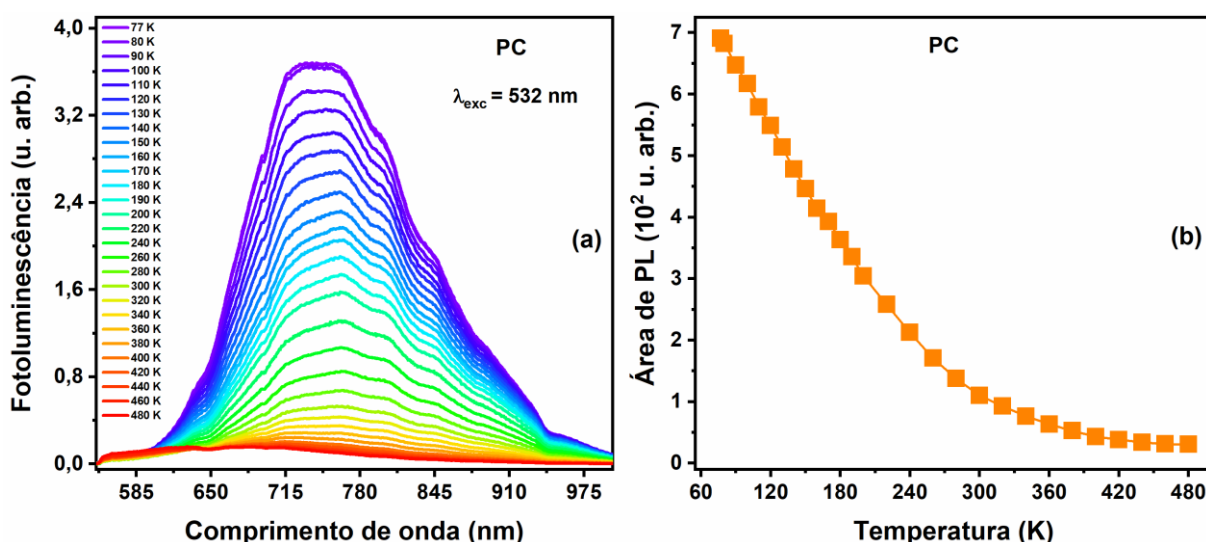


Figura 37 – (a) Espectros de fotoluminescência da amostra PC (vidro fosfato nanoestruturado com CdS) em função da variação da temperatura. (b) Área (intensidade integrada) da banda de emissão da amostra PC em função da temperatura. A linha é apenas um guia para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Com o objetivo de evidenciar, de forma mais clara, o aumento da intensidade de todas as bandas dos espectros de PL dos íons de Nd^{3+} com a elevação da temperatura, bem como a redução da emissão associada aos NCs de CdS sob a mesma condição térmica, a Figura 38 apresenta os espectros de emissão da amostra PNC, utilizados aqui como exemplo. Observa-se, em concordância com as análises anteriores, o surgimento das referidas bandas nas temperaturas previamente determinadas, decorrente da população térmica de níveis excitados a partir do nível metaestável $^4\text{F}_{3/2}$. Essas bandas são atribuídas às transições $(^2\text{H}_{9/2}, ^4\text{F}_{5/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ e $(^4\text{S}_{3/2}, ^4\text{F}_{7/2}) \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Além disso, como evidenciado na subseção anterior, as depressões observadas na banda atribuída aos NCs de CdS constituem evidência do processo de transferência de energia radiativa dos NCs de CdS para os íons de Nd^{3+} .

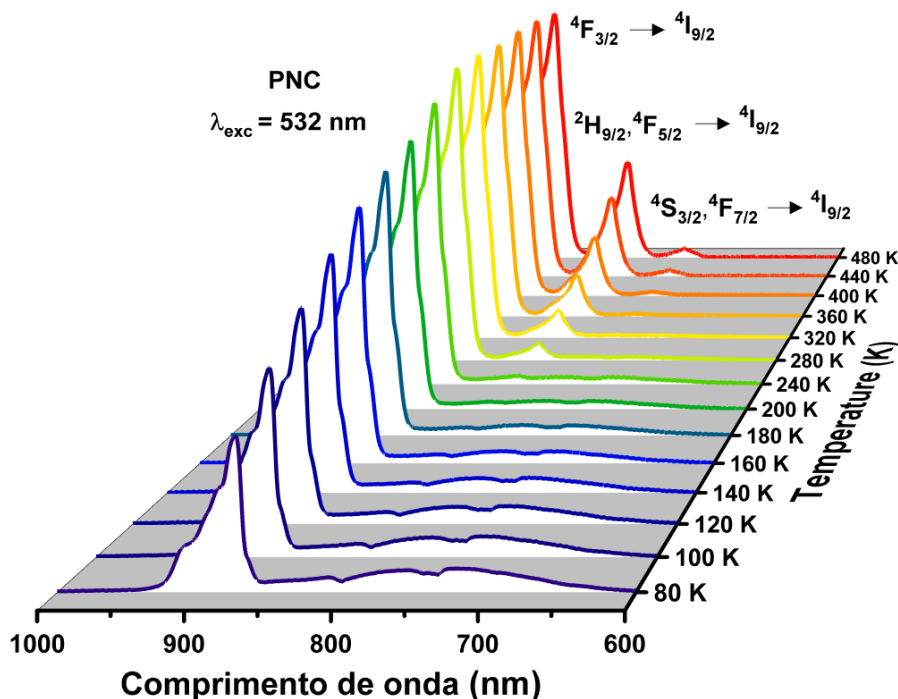


Figura 38 – Espectros de emissão da amostra de vidro fosfato nanoestruturado com CdS e dopada com Nd_2O_3 em função da temperatura. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

A Tabela 11 apresenta a razão de intensidade relativa (R), também denominada razão de assimetria, em função da concentração de Nb_2O_5 e da temperatura das amostras de vidro fosfato nanoestruturadas com NCs de CdS e dopadas com Eu_2O_3 . Observou-se que o parâmetro R depende tanto da quantidade de Nb_2O_5 incorporada ao vidro fosfato-nióbio quanto da temperatura do sistema vítreo. De acordo com a análise realizada na Subseção 5.1.2, à temperatura ambiente, R aumenta com o incremento da concentração de pentóxido de nióbio. Essa mesma tendência é mantida nas diferentes temperaturas de medida apresentadas na tabela. Além disso, notou-se que o parâmetro R tende a aumentar com a elevação da temperatura para todas as amostras investigadas. Esse resultado sugere que, com o aumento da temperatura, os íons de Eu^{3+} passam a experimentar ambientes químicos locais mais assimétricos, favorecendo a relaxação parcial das regras de seleção por dipolo elétrico e, consequentemente, o aumento da razão de intensidade relativa.

Tabela 11 – Razão de intensidade relativa (R), também denominada razão de assimetria, em função da concentração de Nb_2O_5 e da temperatura das amostras do sistema vítreo PANK – $\text{yCdS} - \text{zNb}_2\text{O}_5$ dopadas com Eu_2O_3 .

TEMPERATURA (K)	RAZÃO DE INTENSIDADE RELATIVA (R)							
	PE	PEC	PEC5Nb	PEC10Nb	PEC20Nb	PEC30Nb	PEC40Nb	PEC50Nb
100	4,81	4,76	4,50	5,03	5,74	5,76	6,85	6,88
200	4,92	5,25	5,15	5,33	6,37	6,52	7,49	7,51
300	5,25	5,45	5,44	5,66	6,69	6,62	7,96	8,14
400	5,36	5,43	5,65	6,08	6,88	6,84	8,23	8,31
480	5,46	5,79	5,81	6,27	7,19	7,15	9,02	8,68

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Na subseção anterior, mais precisamente na Figura 32(a) e Figura 33(a), foi apresentada e discutida a variação do tempo de vida médio em função da concentração de Nb_2O_5 , à temperatura ambiente. A Figura 39, por sua vez, exibe o tempo de vida dos níveis metaestáveis do Nd^{3+} e do Eu^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. Conforme mostrado na Figura 39(a) e Figura 39(b), observa-se que todas as amostras investigadas apresentaram a mesma tendência de redução do tempo de vida dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} , respectivamente, com o aumento da concentração de Nb_2O_5 . Esse resultado indica que a incorporação de pentóxido de nióbio aos sistemas vítreos influencia o tempo de vida dos íons emissores independentemente da temperatura.

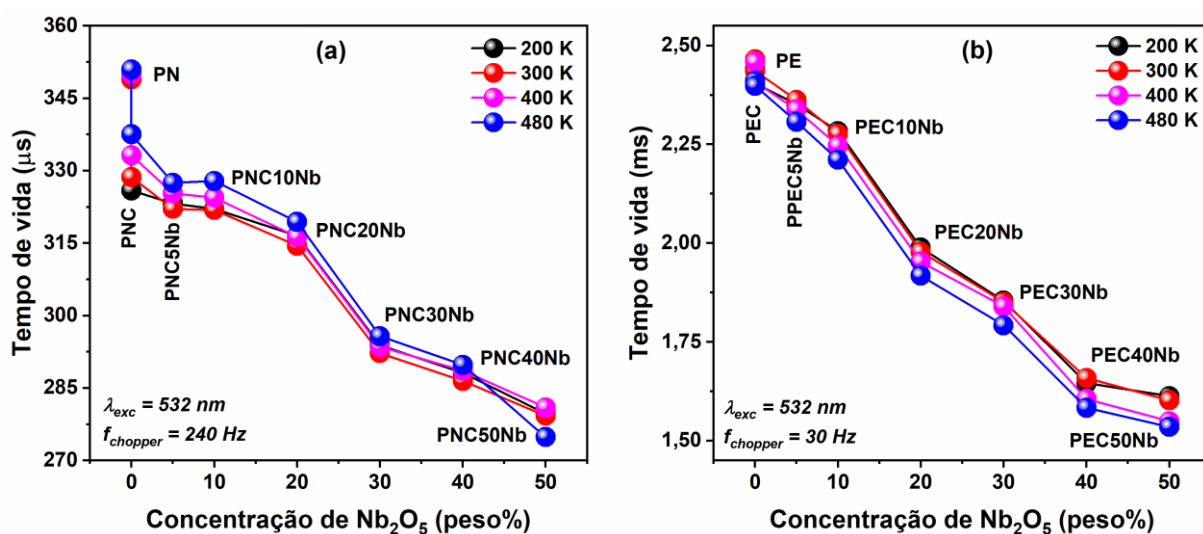


Figura 39 – (a) Tempo de vida (τ_{Nd}) do nível eletrônico metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. (b) Tempo de vida (τ_{Eu}) do nível eletrônico metaestável 5D_0 do Eu^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes

temperaturas. As medidas foram realizadas sob excitação por laser operando em 532 nm. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

5.1.5 Conclusões: amostras do sistema PANK – yCdS – zNb₂O₅ dopadas com Nd³⁺ e Eu³⁺

Em conclusão, os resultados obtidos por meio das técnicas espectroscópicas de espalhamento Raman, absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo revelam a influência do pentóxido de nióbio nas propriedades estruturais e luminescentes da matriz PANK presente no sistema vítreo: PANK – yCdS – zNb₂O₅ (nanoestruturado com NCs semicondutores de CdS), dopado com íons de Nd³⁺ e Eu³⁺. A análise Raman mostra que as bandas associadas aos modos dos NbO₆, em cadeias e redes 3D na estrutura das amostras, emergem com a adição de Nb₂O₅. Essas alterações estruturais indicam que esse óxido desempenha um papel significativo como agente intermediário (atuando simultaneamente como formador e modificador) de rede na matriz, reduzindo a energia de fônon de ~1060 cm⁻¹ no vidro fosfato para 900 cm⁻¹ no vidro fosfato–nióbio. As mudanças na estrutura foram confirmadas pelo aumento dos parâmetros R e Ω_2 , os quais indicam um incremento na assimetria dos sítios onde os íons TR³⁺ estão inseridos no vidro. Como consequência, observou-se que a incorporação de Nb promoveu um aumento de aproximadamente 49% na intensidade máxima de emissão em 612 nm, correspondente à transição ⁵D₀ → ⁷F₂ do Eu³⁺, na comparação entre as amostras PEC e PEC50Nb. Além disso, a análise das curvas de decaimento de PL evidencia que os íons TR³⁺ estão distribuídos aleatoriamente em dois sítios médios de baixa simetria. O tempo de vida médio dos níveis metaestáveis ⁴F_{3/2} do Nd³⁺ e ⁵D₀ do Eu³⁺ foi reduzido de 337 para 282 μs e de 2,50 para 1,40 ms, respectivamente, com a inserção de Nb₂O₅ na rede vítrea. Adicionalmente, as análises em função da temperatura demonstraram que todas as amostras apresentaram resposta fotoluminescente dependente da temperatura, evidenciada pelas variações da intensidade de PL, da razão de assimetria (R) e dos tempos de vida dos íons de Nd³⁺ e Eu³⁺. Todas as amostras investigadas apresentaram razão de ramificação igual ou superior a 70% para a transição hipersensível do Eu³⁺, enquanto a amostra PEC10Nb exibiu a maior eficiência quântica de fotoluminescência, de 93%. Os altos valores dos parâmetros radiativos indicam que os vidros fosfato–nióbio nanoestruturados e dopados com Eu₂O₃ apresentam potencial para aplicação em lasers e LEDs vermelhos com emissão em 612 nm. Assim, conclui-se que o Nb₂O₅ apresenta potencial para ser utilizado nesses materiais como modulador de suas propriedades estruturais e luminescentes, visando o desenvolvimento de materiais fotoluminescentes inovadores.

5.2 Vidros do sistema PANK – zNb_2O_5 dopados com Nd^{3+} e Eu^{3+}

Nesta seção, serão discutidos os resultados obtidos na caracterização das amostras do sistema vítreo sintetizadas sem a incorporação de nanocristais (NCs) semicondutores de CdS. Parte desses resultados e das análises aqui apresentadas culminaram na publicação do artigo intitulado “*Impact of Nb_2O_5 on the Glass Structure and Quantum Efficiency of Eu^{3+} -doped Phosphate Glasses*” (detalhes adicionais podem ser consultados no Apêndice A ou no endereço eletrônico <https://link.springer.com/article/10.1007/s13538-026-02010-0>).

5.2.1 Análise dos espectros Raman

Agora, discutiremos o impacto estrutural decorrente da variação da concentração de pentóxido de nióbio no sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 . A Figura 40 apresenta os espectros Raman das amostras vítreas, denominadas P, P5Nb, P10Nb, P20Nb, P30Nb, P40Nb e P50Nb, em uma faixa de número de onda compreendido entre 100 e 1500 cm^{-1} . O espectro Raman da amostra de vidro fosfato, livre de pentóxido de nióbio (Figura 40(a)), revela cinco bandas assimétricas com posição de pico em torno de 205, 348, 531, 758 e 1095 cm^{-1} . Esses resultados são semelhantes aos dados relatados nas referências [43,182]. Por outro lado, os espectros Raman das amostras de vidro fosfato–nióbio (Figura 40(b)) exibem três novas bandas, centralizadas aproximadamente em 280, 840 e 910 cm^{-1} , atribuídas à presença de Nb_2O_5 na estrutura do vidro fosfato. Esse comportamento também foi observado por Silva Neto *et al.* [182], ao investigarem as mudanças estruturais na rede de vidro fosfato em função da variação da concentração de pentóxido de nióbio. A comparação entre amostras com concentrações idênticas de Nb_2O_5 evidencia que os espectros Raman exibidos na Figura 40(b) apresentam forte similaridade com aqueles mostrados na Figura 27(b).

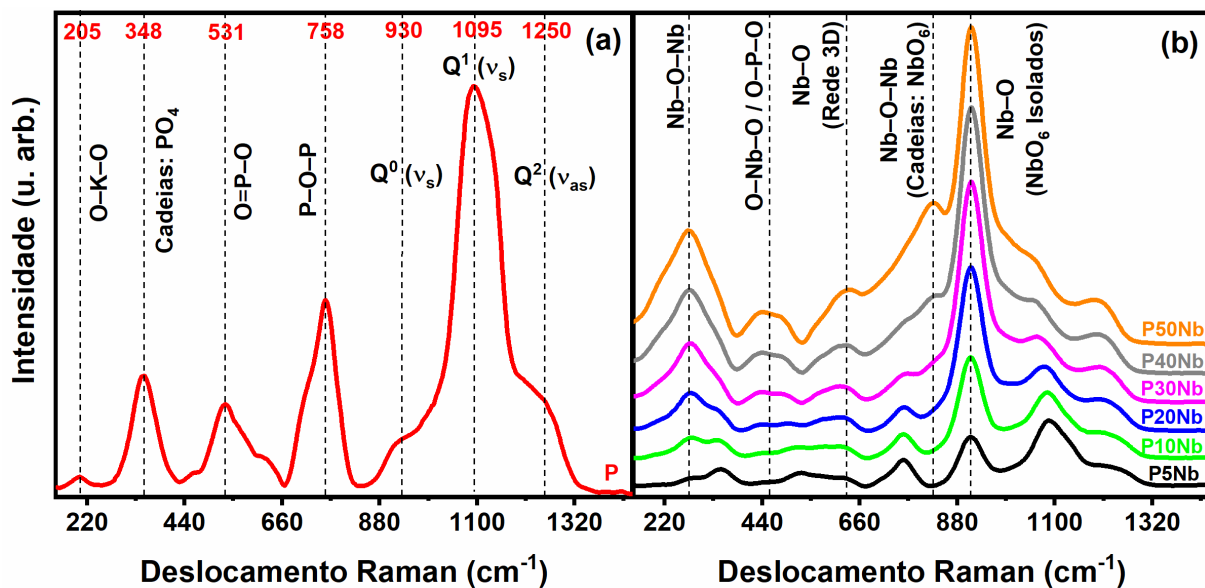


Figura 40 – Espectros Raman das amostras de (a) vidro fosfato e (b) vidro fosfato-nióbio. Os espectros das amostras de vidro fosfato-nióbio foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo autor.

A fim de identificar todos os modos Raman ativos presentes nas bandas assimétricas de cada espectro ilustrado na Figura 40, foi realizado um ajuste com múltiplos picos, utilizando funções Gaussianas. Para exemplificação, a Figura 41 exibe a deconvolução Gaussiana referente às amostras P e P50Nb, destacando, mais uma vez, o papel relevante do Nb_2O_5 na modificação estrutural da matriz de vidro fosfato (PANK). As deconvoluções de todas as amostras analisadas estão na Figura 59, disponível no Apêndice C. Para facilitar a interpretação dos resultados, foram elaboradas duas tabelas contendo as atribuições dos modos vibracionais ativos associados às bandas Raman de cada amostra. Essas informações encontram-se organizadas na Tabela 17, que reúne as atribuições dos modos referentes às unidades vibracionais da matriz PANK, principalmente das unidades de fosfato (PO_4), e na Tabela 18, dedicada às unidades estruturais de nióbio (NbO_6), ambas apresentadas no Apêndice C. Os resultados provenientes do processo de deconvolução Gaussiana dos espectros foram organizados na Tabela 12, a qual descreve a variação do número de onda (k) e da área relativa (A_r) dos modos Raman em função da quantidade de Nb_2O_5 incorporada à rede vítrea.

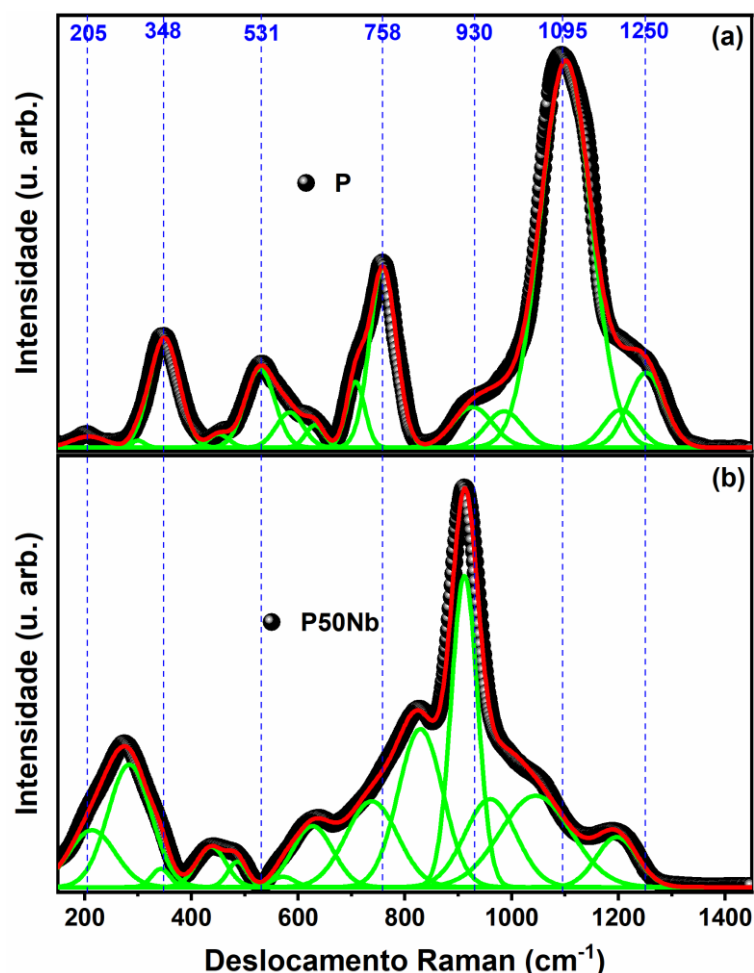


Figura 41 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras P e P50Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Na amostra P, livre de pentóxido de nióbio (Figura 40(a)), as bandas observadas no espectro Raman são atribuídas aos modos vibracionais das diferentes unidades PO_4 presentes na matriz de vidro fosfato, com exceção da banda de menor frequência, localizada em 205 cm^{-1} , usualmente associada ao modo de vibração de flexão das ligações O–K–O [43]. Dentre as quatro unidades estruturais derivadas do grupo PO_4 , somente as unidades Q^3 não foram identificadas neste espectro Raman. Na região de alta frequência, destaca-se uma banda dominante em aproximadamente 1095 cm^{-1} atribuída ao modo de vibração de estiramento simétrico dos NBOs das unidades $\text{Q}^1 (\text{PO}_3)^{2-}$ [51,125]. Esse resultado indica uma predominância das unidades Q^1 (pirofosfato) na constituição da estrutura vítrea da PANK, o que pode ser explicado pelo efeito de depolimerização das unidades Q^3 e Q^2 promovido pela presença dos óxidos modificadores (Na_2O e K_2O), bem como do trióxido intermediário (Al_2O_3) [18,19,43,51]. No entanto, com a incorporação de pentóxido de nióbio na matriz de vidro

fosfato, na razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \leq 0,25$ (ver Tabela 5), percebeu-se alterações significativas nos espectros da Figura 40(b), conforme evidenciado nas amostras P5Nb e P10Nb apresentadas na Tabela 12. Em particular, surgiram duas novas bandas centradas em 280 e 910 cm^{-1} . A banda em 280 cm^{-1} é associada aos modos de flexão das ligações Nb–O–Nb [29,119]. Já a banda em 910 cm^{-1} tem sido atribuída às vibrações de estiramento simétrico dos NBOs das ligações curtas Nb–O em unidades octaédricas de nióbio (NbO_6) isoladas [16,29,30,120].

A partir da deconvolução Gaussiana dos espectros Raman ilustrados na Figura 40(b), foram identificados mais três modos Raman adicionais relacionados ao grupo NbO_6 . Estas bandas centradas em ~ 450 , 525 e 630 cm^{-1} tem sido atribuída à sobreposição das bandas geradas pelas unidades vibracionais PO_4 e NbO_6 . A banda em torno de 450 cm^{-1} está vinculada aos modos vibracionais acoplados das ligações O–P–O e O–Nb–O [31,120,124]. Enquanto a banda em $\sim 525 \text{ cm}^{-1}$ refere-se aos modos de flexão das ligações O–P–O e O=P–O, também acoplados às vibrações das ligações Nb–O [29,116]. Por sua vez, a banda em aproximadamente 630 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de estiramento simétrico dos BOs das ligações P–O–P nas unidades Q^2 . Esta banda também corresponde às vibrações das ligações Al–O, bem como aos modos de estiramento simétrico das ligações Nb–O nos octaedros NbO_6 ligados pelos cantos, formando uma estrutura de rede tridimensional [29,43,123,125].

Devido ao aumento da concentração de Nb_2O_5 na estrutura do vidro fosfato, observa-se a supressão progressiva das bandas localizadas em torno de 300, 710, 927 e 1200 cm^{-1} correspondentes aos modos vibracionais característicos das unidades PO_4 . Tal comportamento pode ser explicado pelo forte acoplamento entre os modos vibracionais de estiramento das ligações P–O e Nb–O. Isso favorece a formação de ligações P–O–Nb e promove uma reorganização estrutural na rede vítrea [19,126]. Ademais, a elevada seção de choque de espalhamento e a notável polarizabilidade eletrônica do pentóxido de nióbio contribuem para uma maior eficiência no espalhamento Raman das unidades NbO_6 , em comparação com as unidades PO_4 [34,122,123]. Por outro lado, a partir da razão $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,50$ nas amostras vítreas, observamos o surgimento de uma nova banda Raman em aproximadamente 840 cm^{-1} , cuja intensidade é sensível ao conteúdo de pentóxido de nióbio, como evidenciado nas amostras P20Nb a P50Nb, apresentadas na Tabela 12. Na literatura, esta banda é geralmente atribuída aos modos vibracionais das ligações Nb–O–Nb, referentes à formação de cadeias de octaedros de nióbio (NbO_6) [29,31,122,123].

Tabela 12 – Valores do número de onda k ($\pm 2 \text{ cm}^{-1}$) e da área relativa A_r ($\pm 0,1\%$) dos modos Raman ativos obtidos através do processo de deconvolução Gaussiana de cada espectro apresentado na Figura 40.

Deconvolução Gaussiana													
P		P5Nb		P10Nb		P20Nb		P30Nb		P40Nb		P50Nb	
k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r	k	A_r
208	1,0	210	0,1	215	1,1	216	2,1	215	4,2	215	5,9	214	5,8
		282	2,4	280	5,3	282	7,9	282	9,2	284	10,3	284	11,7
300	0,2												
349	8,1	347	5,6	344	3,9	341	2,4	337	2,0	341	1,5	343	0,7
451	0,7	453	1,3	442	1,4	437	0,8	437	1,3	438	2,7	437	2,6
528	5,8	525	4,2	514	2,7	497	1,5	486	1,0	489	0,9	486	1,1
584	2,4	584	3,0	585	3,5	585	2,6	571	0,8	575	1,6	572	0,5
632	1,0	629	1,2	631	1,3	630	1,3	620	2,7	635	3,5	627	5,5
707	3,0	716	1,2	716	0,4								
759	11,9	759	7,4	761	5,8	759	4,4	761	5,5	758	8,5	738	9,8
						846	5,3	848	8,2	838	9,0	829	15,6
		911	18,4	911	31,8	910	30,4	911	28,6	910	24,3	911	18,1
927	4,0												
986	3,3	987	4,3	1001	4,6	977	8,7	970	8,7	963	9,4	960	9,9
1101	48,7	1092	39,2	1085	26,8	1074	22,3	1059	18,6	1051	15,5	1045	14,3
1205	3,2	1180	3,1										
1252	6,7	1235	8,5	1211	11,5	1206	10,3	1199	9,3	1197	7,0	1197	4,5

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Para facilitar a visualização da tendência da área relativa (A_r) das bandas Raman com a variação da concentração de Nb_2O_5 registrados na Tabela 12, plotamos os principais modos vibracionais ativos das unidades estruturais PO_4 (Figura 42(a)) e das unidades estruturais NbO_6 (Figura 42(b)). Para as amostras P e P5Nb, a banda em torno de 1095 cm^{-1} apresentou a maior A_r , indicando que o modo Raman dominante está relacionado às unidades Q^1 (ν_s dos NBOs).

Esse resultado sugere que a rede vítrea dessas amostras foi formada predominantemente por unidades pirofosfato. Na Figura 42(a), observamos uma redução da A_r das unidades Q^1 no intervalo de 0 a 10% em peso de Nb_2O_5 , acompanhada por um aumento simultâneo das áreas relativas das unidades Q^0 (v_s dos NBOs) e Q^2 (v_{as} dos NBOs). Essa reorganização das unidades estruturais na rede vítrea decorre do processo de depolimerização das unidades Q^1 , conforme representado pela reação: $2Q^1 \rightarrow Q^2 + Q^0$ [47,48,116,183]. Adicionalmente, a Tabela 12 mostra o deslocamento da posição de pico da banda das unidades Q^1 para regiões de menor energia no espectro Raman, corroborando com a evidência de que a inserção de Nb_2O_5 induz a quebra das ligações P–O–P e promove a formação das ligações P–O–Nb na rede vítrea. Com o aumento da quantidade de nióbio ($Nb_2O_5/P_2O_5 \geq 0,25$) na PANK, notamos, na Figura 42(a), uma diminuição da A_r das unidades Q^1 e Q^2 , resultando em um aumento contínuo na população de unidades Q^0 . No intervalo de $0,50 \leq Nb_2O_5/P_2O_5 \leq 1,25$, a presença marcante de unidades vibracionais Q^0 sugere um elevado grau de depolimerização da rede de vidro fosfato, como ilustrado pela seguinte transformação das unidades estruturais: $Q^2 \rightarrow Q^1 \rightarrow Q^0$ [184].

Por outro lado, a Figura 42(b) evidência o crescimento da área relativa do modo de flexão Nb–O–Nb com o incremento do conteúdo de pentóxido de nióbio. No intervalo $0,25 \leq Nb_2O_5/P_2O_5 \leq 1,25$, a banda dominante passa a ser aquela com modo ativo em 910 cm^{-1} associado às unidades de NbO_6 isolados. Contudo, com o aumento da quantidade de Nb na estrutura vítrea, observamos uma diminuição na área relativa dos NbO_6 isolados no intervalo de 10 a 50% em peso de Nb_2O_5 , resultando no aumento da A_r da banda em 840 cm^{-1} dos NbO_6 em cadeias e da banda em 630 cm^{-1} dos aglomerados de octaedros de nióbio em rede 3D. Ademais, percebeu-se que à medida que a A_r da banda em 348 cm^{-1} , referente à cadeias de PO_4 , diminui (Figura 42(a)), a área relativa das cadeias de NbO_6 aumenta (Figura 42(b)), com o aumento da concentração de pentóxido de nióbio. Os resultados ilustrados na Figura 42 estão em concordância com os dados previamente relatados na literatura [18,29,31,122,171,182].

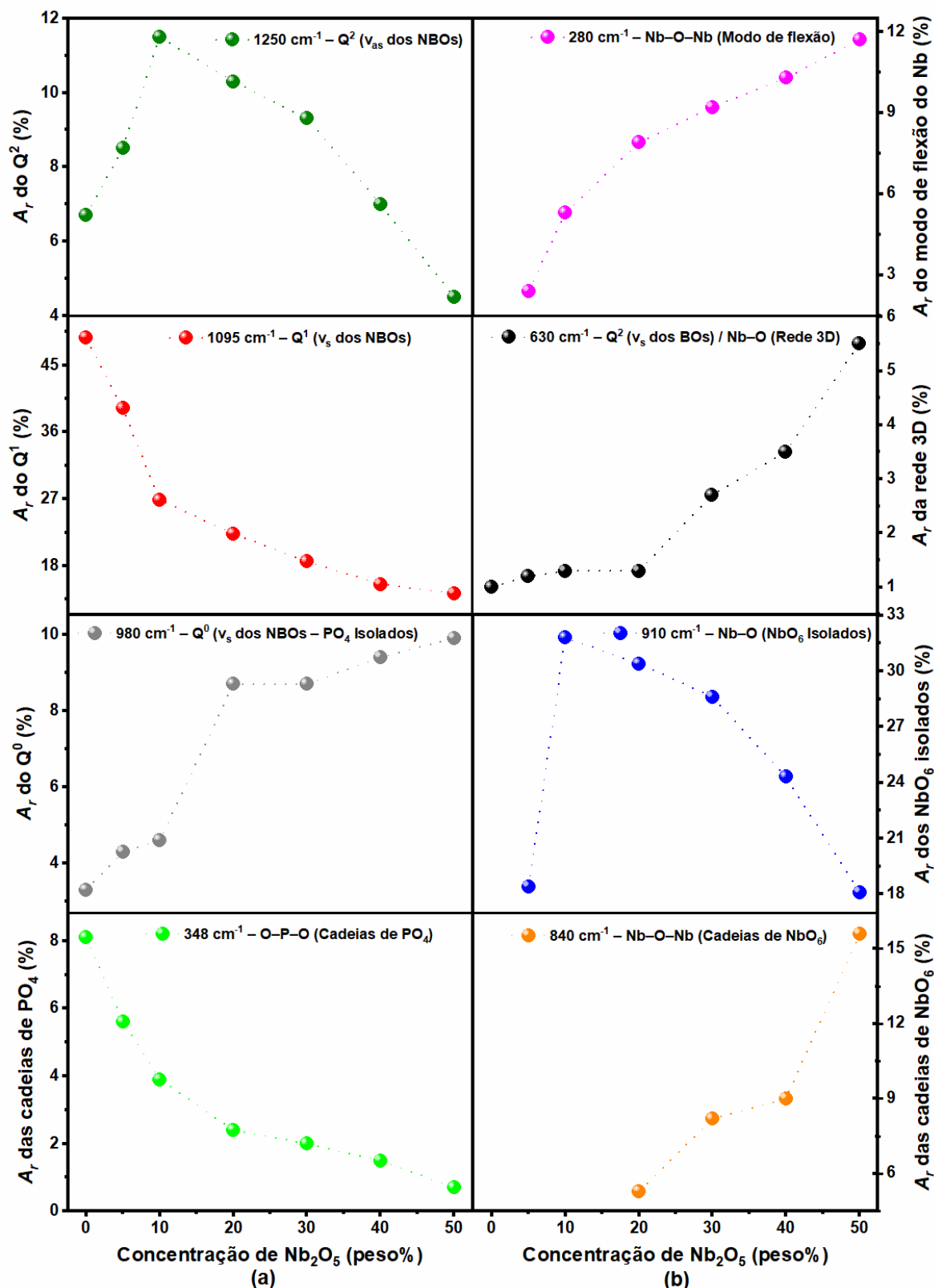


Figura 42 – Tendência da área relativa A_r ($\pm 0,1\%$) dos modos ativos de vibração em função da concentração de Nb_2O_5 : (a) referentes às unidades estruturais PO_4 e (b) às unidades estruturais NbO_6 . As linhas tracejadas são usadas apenas como um guia visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Por fim, a Tabela 12 mostra o *redshift* da banda atribuída às unidades metafosfato, destacando, mais uma vez, o efeito de depolimerização das cadeias P–O–P. Esse processo conduz à substituição progressiva das unidades PO₄ por NbO₆, resultando na formação de cadeias mistas compostas por tetraedros de fosfato e octaedros de nióbio (P–O–Nb), bem como de cadeias puramente constituídas por octaedros de nióbio (Nb–O–Nb) [29,30]. Adicionalmente, com a adição de 10% em peso de pentóxido de nióbio na matriz de vidro fosfato, observou-se uma mudança significativa no principal modo vibracional ativo da rede, refletida na redução da energia de fônon do vidro de ~1095 para 910 cm⁻¹. Diante dessas descobertas e em conformidade com as referências [18,29,123,182], sugerimos que, para a razão Nb₂O₅/P₂O₅ ≥ 0,50, o pentóxido de nióbio atua como um excelente formador de rede no vidro fosfato–nióbio.

5.2.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A caracterização térmica foi realizada nas amostras do sistema vítreo sem CdS e não dopadas com TR³⁺. A Figura 43 apresenta as curvas de análise térmica diferencial (DTA) das amostras P, P5Nb, P10Nb e P20Nb. A partir dessas curvas de DTA foram determinadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), cujos valores estão registrados na Tabela 13. Observa-se que a T_g aumenta de 430 °C, na amostra P (livre de Nb₂O₅), para 466 °C na amostra P20Nb, contendo 20% em peso de Nb₂O₅. Esse resultado indica que o aumento do teor de Nb₂O₅ promove maior estabilidade térmica e melhor durabilidade química, o que sugere um incremento na densidade de conectividade da rede vítrea nos sistemas fosfato–nióbio. Tal comportamento é amplamente reportado na literatura [18,29,31,122,173] e é usualmente atribuído ao papel do Nb⁵⁺ como óxido formador de rede. O pentóxido de nióbio promove a substituição parcial das cadeias P–O–P no vidro fosfato por cadeias Nb–O–P e Nb–O–Nb na estrutura dos vidros fosfato–nióbio, em consonância com os resultados obtidos na análise estrutural por espectroscopia Raman. Segundo Koudelka *et al.* [171] e Benyounoussy *et al.* [30], as ligações Nb–O apresentam maior energia de ligação em comparação às ligações P–O, o que explica o aumento observado na T_g .

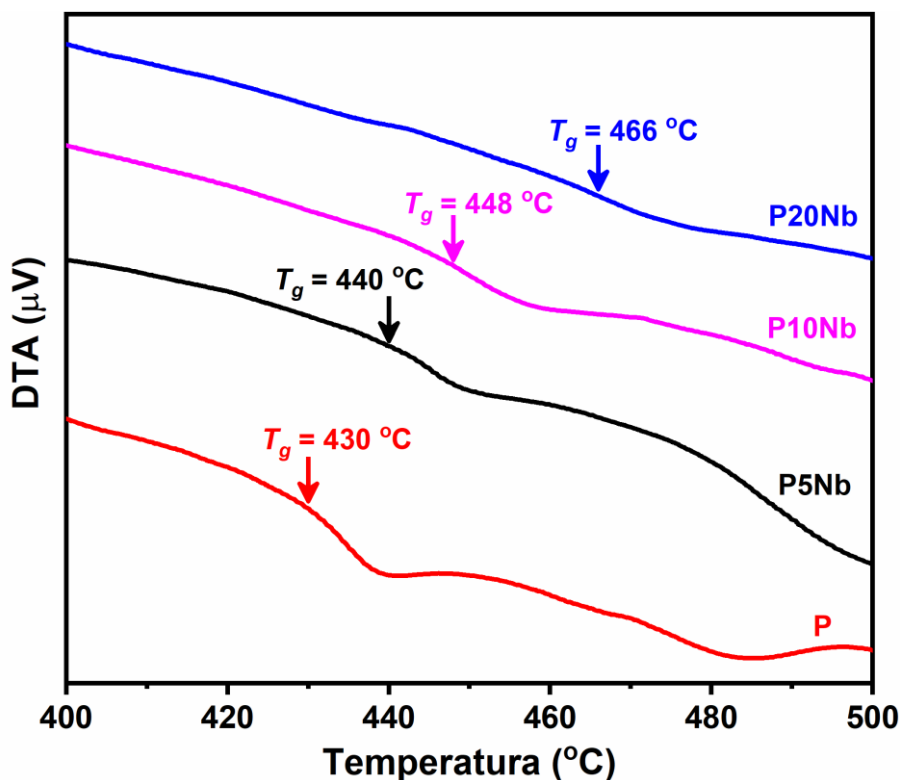


Figura 43 – Curvas de DTA das amostras P, P5Nb, P10Nb e P20Nb.

5.2.3 Absorbância

Para calcular a energia de *gap* óptico (E_g) das amostras vítreas, utilizaremos o modelo teórico desenvolvido inicialmente por Tauc *et al.* [185,186] e depois aprimorado por Davis e Mott [187]. Este modelo, conhecido como equação de Tauc, pode ser expresso pela Equação (50) apresentada a seguir.

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = \beta(h\nu - E_g) \quad (50)$$

onde α é o coeficiente de absorção, $h\nu$ é a energia do fóton e β e γ são constantes.

Começamos medindo os espectros de absorção óptica das amostras P, P5Nb, P10Nb, P20Nb, P30Nb, P40Nb e P50Nb no intervalo de 280 a 1400 nm. Como não foram observadas bandas de absorção na região do visível e do infravermelho próximo, apresentamos os espectros na Figura 44(a) até 1000 nm. A amostra P, livre de Nb_2O_5 , exibe uma banda larga de alta intensidade na região do ultravioleta. Isso é característico do vidro fosfato PANK, conforme relatado anteriormente por Filho *et al.* [43]. À medida que a concentração de pentóxido de nióbio na matriz aumenta de 0 a 50% em peso, observa-se um *redshift* na borda desta banda de

absorção óptica, conforme evidenciado no *inset* da Figura 44(a). Tal comportamento tem sido também reportado na literatura para outros vidros fosfato-nióbio [30,32].

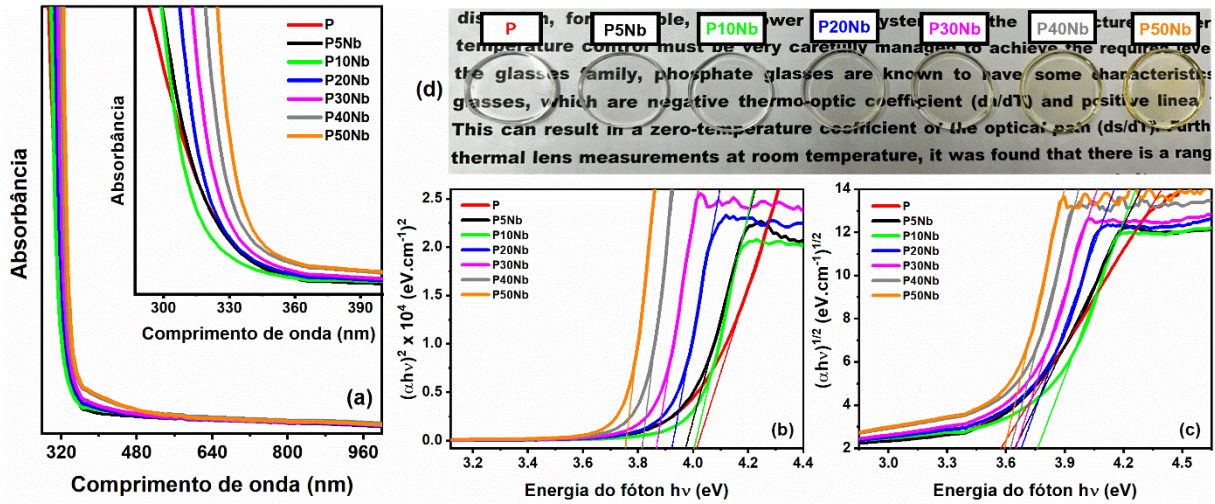


Figura 44 – (a) Espectros de absorção óptica da matriz PANK, na forma não dopada e contendo diferentes concentrações de Nb₂O₅, registrados no intervalo de 280 a 1400 nm. O *Inset* apresenta os mesmos espectros na região de 280 a 400 nm. Plote Tauc para determinar a E_g da (b) banda direta e (c) banda indireta e (d) Imagens representativas das amostras do sistema vítreo: PANK – zNb₂O₅, onde z = 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 (peso%). Fonte: Produzida pelo próprio autor.

A partir dos espectros de absorção óptica, Figura 44(a), calculamos o coeficiente de absorção das amostras através da expressão $\alpha = 2,303A/L$ (cm⁻¹) [32,93], na qual A é a absorbância e L é a espessura do vidro. A energia do fóton foi determinada usando a relação $h\nu = 1240/\lambda$ (eV). Geralmente, o expoente γ pode assumir dois valores que depende da natureza das transições eletrônicas permitidas entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução em semicondutores e isolantes. Para $\gamma = 1/2$ (Figura 44(b)) e para $\gamma = 2$ (Figura 44(c)) temos as transições da banda direta permitida e da banda indireta permitida, respectivamente [136,188]. De acordo com a equação Tauc (ver Equação (50)), foram obtidos os valores da E_g da banda direta e indireta das amostras pela extrapolação da região linear das curvas nas Figura 44(b) e (c) até o eixo da energia do fóton, onde $(\alpha h\nu)^2 = 0$ e $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$, respectivamente. Os resultados da E_g da banda direta e indireta estão sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores da energia de *gap* óptico (bandas direta e indireta) e da temperatura de transição vítrea das amostras do sistema vítreo PANK – zNb₂O₅, com z = 0, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 (peso%).

Amostra	Energia de <i>gap</i> (E_g)		Temperatura de transição vítrea (T_g) (°C)
	Banda direta (eV)	Banda indireta (eV)	
P	4,01	3,56	430
P5Nb	3,97	3,63	440
P10Nb	4,00	3,75	448
P20Nb	3,92	3,67	466
P30Nb	3,87	3,64	–
P40Nb	3,82	3,62	–
P50Nb	3,75	3,59	–

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Para a amostra P, os valores da energia de *gap* óptico da banda direta e indireta são 4,01 e 3,56 eV, respectivamente. Esses valores são consistentes com aqueles repostados por Faleiro *et al.* [35] para o vidro fosfato PANK. Como mostrado na Tabela 13, um aumento progressivo no conteúdo de Nb₂O₅ no sistema vítreo corresponde a uma diminuição da energia de *gap*. De acordo com Senthil Murugan *et al.* [189], o *redshift* da borda da banda de absorção e a redução do valor da E_g com o aumento na concentração de pentóxido de nióbio, sugerem um aumento no número de NBOs na rede vítrea. Rani *et al.* [190], afirmam que em vidros óxidos, o máximo da banda de valência é predominantemente composto por orbitais 2p dos oxigênios. Considerando que os orbitais associados aos NBOs (envolvendo os elétrons mais fracamente ligados) possuem maior energia em comparação aos dos BOs (envolvendo os elétrons mais fortemente ligados), o aumento da concentração de NBOs promove uma elevação na energia do máximo da banda de valência. Como consequência, ocorre uma reestruturação eletrônica que reduz a diferença entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução, resultando em uma diminuição da energia de *gap* óptico. Esse comportamento é consistente com aqueles previamente reportados para vidros fosfato–nióbio [30,35,191]. Esse resultado corrobora com as alterações estruturais na rede vítrea decorrentes da incorporação de Nb₂O₅, conforme sugerido pela análise dos espectros Raman a qual revela que a adição de Nb₂O₅ à matriz de vidro fosfato promove a substituição das unidades PO₄ por NbO₆. Tal mudança nas unidades estruturais explica o aumento na quantidade de NBOs nos vidros fosfato–nióbio, em concordância com o que tem sido relatado na literatura [30,182,191].

A Figura 44(d) apresenta as imagens das amostras do sistema vítreo PANK, na forma não dopada e contendo diferentes quantidades de Nb_2O_5 . Observa-se que todas as amostras revelam ótima transparência visual. Além disso, com o acréscimo da concentração de Nb_2O_5 , percebe-se o surgimento de uma coloração levemente amarelada, cuja intensidade aumenta gradualmente. Essa mudança na coloração está relacionada aos diferentes estados de oxidação do nióbio, os quais dependem da composição química do sistema e das condições empregadas durante o processo de síntese do vidro. De acordo com a literatura [172,192], vidros contendo pentóxido de nióbio podem apresentar-se incolores quando a concentração de Nb é baixa, ou podem exibir colorações que variam do amarelo-claro ao azul-escuro, dependendo da quantidade de nióbio incorporada. Especificamente, vidros com tonalidade amarela tendem a ser ricos em Nb^{5+} , enquanto aqueles com coloração azul estão associados usualmente com maiores proporções de Nb^{4+} [119,171]. Dessa forma, com base nestas referências [29,30,35,193], a coloração amarela-clara observada nas amostras de vidro fosfato-nióbio (Figura 44(d)) pode ser atribuída à predominância do estado de oxidação do Nb^{5+} na estrutura vítrea. Adicionalmente, o estado de oxidação do Nb desempenha uma função relevante na formação da rede vítrea. De acordo com Stunda-Zujeva *et al.* [172], o íon Nb^{5+} atua como formador de rede, ao passo que o Nb^{4+} exerce a função de modificador de rede na estrutura vítrea.

A Figura 45 mostra os espectros de absorção óptica das amostras de vidro fosfato incorporando diferentes quantidades de Nb_2O_5 e dopadas com Eu_2O_3 e Nd_2O_3 . Os espectros correspondentes às amostras dopadas com 1% em peso de Eu^{3+} , nomeadas como PE, PE5Nb, PE10Nb, PE20Nb, PE30Nb, PE40Nb e PE50Nb, no intervalo de 380 a 565 nm, estão apresentados na Figura 45(a). Esses espectros exibem quatro bandas de absorção óptica de baixa intensidade, centradas em 393, 464, 524 e 532 nm, atribuídas às transições eletrônicas ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, respectivamente [22,150]. As correspondentes transições eletrônicas estão representadas no diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 50(a). Todas as transições observadas são regidas por mecanismos de dipolo elétrico forçado, com exceção da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, que ocorre por dipolo magnético e cuja intensidade é independente do ambiente químico ao redor do íon de Eu^{3+} . Dentre as bandas observadas, a banda localizada em 393 nm (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$) destaca-se por apresentar a maior intensidade. Adicionalmente, é importante ressaltar que três das transições mencionadas têm origem no estado fundamental ${}^7\text{F}_0$, enquanto uma delas (${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$) tem como ponto de partida o primeiro estado excitado ${}^7\text{F}_1$. Esta última transição ocorre em virtude da pequena diferença de energia entre os níveis ${}^7\text{F}_0$ e ${}^7\text{F}_1$, aproximadamente 380 cm^{-1} , conforme evidenciado no diagrama de níveis de energia do

íon de Eu^{3+} (ver Figura 14) [22,136]. Como é amplamente reconhecido, a população desses níveis varia com a temperatura, de acordo com a distribuição de Boltzmann. Consequentemente, à temperatura ambiente, estima-se que aproximadamente 35% dos íons de Eu^{3+} ocupem o primeiro estado excitado, enquanto os 65% restantes permanecem no estado fundamental. Dessa forma, o nível $^7\text{F}_1$ é termicamente populado a partir da população do nível $^7\text{F}_0$ [22]. Embora os espectros de absorção óptica possam ser utilizados na investigação da simetria do sítio ocupado pelo íon de Eu^{3+} , a partir da análise de suas transições eletrônicas características, sua aplicação apresenta limitações relevantes em razão da baixa intensidade dessas transições [22,194]. Por essa razão, na próxima subseção, optaremos por empregar os espectros de fotoluminescência como uma sonda espectroscópica para deduzir a simetria do sítio.

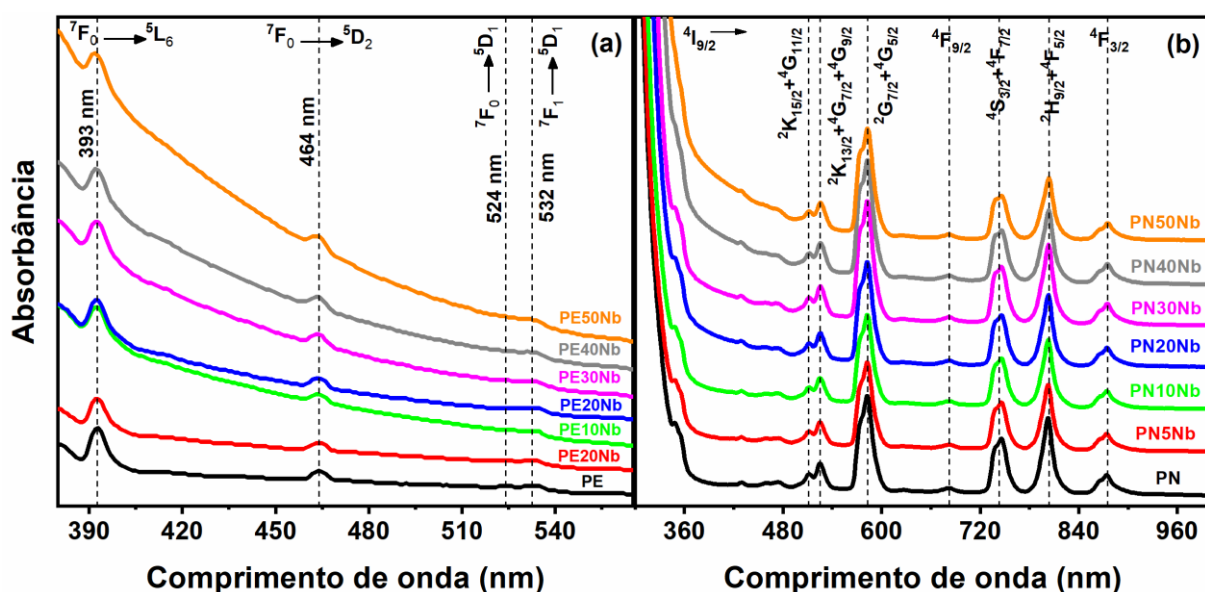


Figura 45 – Espectros de absorção óptica das amostras de vidro fosfato contendo diferentes quantidades de Nb_2O_5 e dopadas com (a) Eu_2O_3 e (b) Nd_2O_3 . Os espectros foram deslocados verticalmente para melhor visualização. Fonte: Produzida pelo autor.

Por outro lado, os espectros de absorção óptica das amostras dopadas com 1% em peso de Nd^{3+} , denominadas PN, PN5Nb, PN10Nb, PN20Nb, PN30Nb, PN40Nb e PN50Nb, na região espectral de 300 a 1000 nm, estão apresentados na Figura 45(b). Nesses espectros, foram identificadas sete bandas de absorção, localizadas aproximadamente em 512, 526, 583, 682, 746, 804 e 875 nm, as quais estão associadas às transições eletrônicas $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow (^2\text{K}_{15/2} + ^4\text{G}_{11/2})$, $(^2\text{K}_{13/2} + ^4\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{9/2})$, $(^2\text{G}_{7/2} + ^4\text{G}_{5/2})$, $^4\text{F}_{9/2}$, $(^4\text{S}_{3/2} + ^4\text{F}_{7/2})$, $(^2\text{H}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2})$ e $^4\text{F}_{3/2}$, respectivamente [32,195,196]. Ao contrário das transições observadas para o Eu^{3+} , todas as transições do Nd^{3+} têm sua origem no estado fundamental $^4\text{I}_{9/2}$. Ademais, notamos que a banda em torno de 583

nm, atribuída à transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^2G_{7/2} + ^4G_{5/2}$, se destaca como a mais intensa dentre as bandas detectadas. Esta transição é reconhecida na literatura como a hipersensível, o que indica que sua intensidade é suscetível à influência da simetria do sítio e da natureza do ambiente químico em torno dos íons de Nd^{3+} [1,151,182]. Por fim, não foram observadas mudanças relevantes na intensidade, posição ou largura das bandas de absorção dos íons de Eu^{3+} e Nd^{3+} em função da variação da concentração de Nb_2O_5 na matriz hospedeira, conforme demonstrado na Figura 45.

5.2.4 Fotoluminescência, medidas de tempo de vida e parâmetros de Judd–Ofelt

Conforme discutido na subseção anterior, com o intuito de complementar os resultados obtidos por espectroscopia Raman, empregaremos as propriedades luminescentes dos íons de Eu^{3+} como sondas espectroscópicas para determinar a simetria dos sítios ocupados pelos íons TR^{3+} . Sabe-se que, quando os íons TR^{3+} estão em estado livre, as transições via dipolo elétrico são proibidas por paridade. No entanto, ao serem inseridos em um ambiente químico, observa-se que a maioria das bandas presentes nos espectros de emissão, associadas às transições intraconfiguracionais $4f-4f$, tornam-se parcialmente permitidas em decorrência do mecanismo de dipolo elétrico forçado. A intensidade dessas bandas pode ser satisfatoriamente descrita pela teoria de Judd–Ofelt (JO) [23,24], a qual demonstra que esse mecanismo de dipolo elétrico forçado resulta de uma pequena mistura de estados eletrônicos de paridades opostas. Em outras palavras, observou-se que o campo cristalino gerado pelos ligantes pode induzir a mistura de estados de paridade opostas na função de onda do íon TR^{3+} , relaxando as regras de seleção de Laporte. Por se tratar de uma teoria amplamente consolidada, largamente empregada e discutida na literatura [22–24,72,74,95,96], optou-se por apresentar, na Seção 3.4, apenas uma breve revisão de seus fundamentos teóricos.

Os parâmetros de intensidade da teoria de Judd–Ofelt, Ω_q (com $q = 2, 4$ e 6), podem ser obtidos experimentalmente a partir dos espectros de absorção óptica dos íons TR^{3+} . No caso específico do íon de Eu^{3+} (ver Subseção 3.4.2), a presença da transição de dipolo magnético ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), utilizada como referência, possibilita, adicionalmente, a obtenção desses parâmetros por meio de espectros de emissão [22,85,94]. No presente estudo, empregou-se o software JOES (Judd–Ofelt from Emission Spectra) [85] para o cálculo dos parâmetros de intensidade Ω_q e das grandezas derivadas, a partir dos espectros de emissão dos íons de Eu^{3+} incorporados à matriz PANK, contendo diferentes concentrações de Nb_2O_5 . Os parâmetros de

intensidade de JO (Ω_q) foram determinados com base nas intensidades integradas das bandas de fotoluminescência, conforme descrito pela Equação (25).

A Figura 46 apresenta os espectros de fotoluminescência (PL), a razão de intensidade relativa (R) e o parâmetro de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2) das amostras contendo Eu_2O_3 como dopante na matriz vítrea, preparadas com diferentes concentrações de Nb_2O_5 . Em particular, a Figura 46(a) exibe os espectros de emissão normalizados (em 592 nm) das amostras dopadas com 1% em peso de Eu^{3+} , na faixa espectral de comprimento de onda de 570 a 720 nm. Sob excitação de uma fonte laser em 532 nm, essas amostras exibiram cinco bandas de emissão distintas, centradas em 578, 592, 612, 653 e 702 nm, em ótima concordância com os dados relatados nas referências [134,139,141]. Essas bandas estão relacionadas às transições eletrônicas originadas a partir do nível emissor metaestável $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ (com $J = 0, 1, 2, 3$ e 4 , respectivamente) [22,129], como apresentado na Figura 50(a).

Para comparar as intensidades das bandas de emissão, todos os espectros de PL foram normalizados pela intensidade máxima da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ [139,140], centrada em 592 nm, conforme apresentado na Figura 46(a). Esta transição intraconfiguracional, permitida por paridade, decorre do mecanismo de dipolo magnético, cuja probabilidade de emissão radiativa por unidade de tempo revela-se praticamente independente das perturbações do campo cristalino gerado pelos ligantes. Em consequência disso, sua intensidade de emissão é pouco sensível à simetria do sítio ocupado e à natureza do ambiente químico ao redor dos íons de Eu^{3+} . Por outro lado, a banda centrada aproximadamente em 612 nm, atribuída à transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, resulta do processo de dipolo elétrico forçado. A intensidade dessa banda é fortemente influenciada pela simetria dos sítios ocupados pelos íons emissores, bem como pelas características do ambiente químico circundante. Em virtude disso, tal transição é classificada como transição hipersensível. Como discutido, essas transições intraconfiguracionais de dipolo elétrico são proibidas pelas regras de seleção de Laporte para íons livres [22,197,198]. Entretanto, quando os íons de Eu^{3+} são incorporados em um ambiente local com simetria de inversão, a banda associada à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de dipolo magnético torna-se a mais intensa no espectro de PL, originando uma emissão alaranjada no material. Em contrário, quando os íons ocupam sítios assimétricos (sem simetria de inversão), há relaxamento das regras de seleção de paridade, favorecendo a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, que passa a dominar o espectro de emissão, resultando em emissão de tonalidade vermelha, conforme evidenciado na Figura 46(a). Essa observação sugere que os íons Eu^{3+} ocupam predominantemente sítios assimétricos nos vidros investigados. Adicionalmente, constatou-se que o incremento da concentração de Nb_2O_5 na matriz promove um aumento de aproximadamente 38% na intensidade máxima da

banda de emissão relativa à transição hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Este comportamento indica uma provável alteração na simetria dos sítios ocupados pelos íons de Eu^{3+} , assim como modificações no ambiente local, em decorrência da variação na composição química e estrutural da rede vítrea.

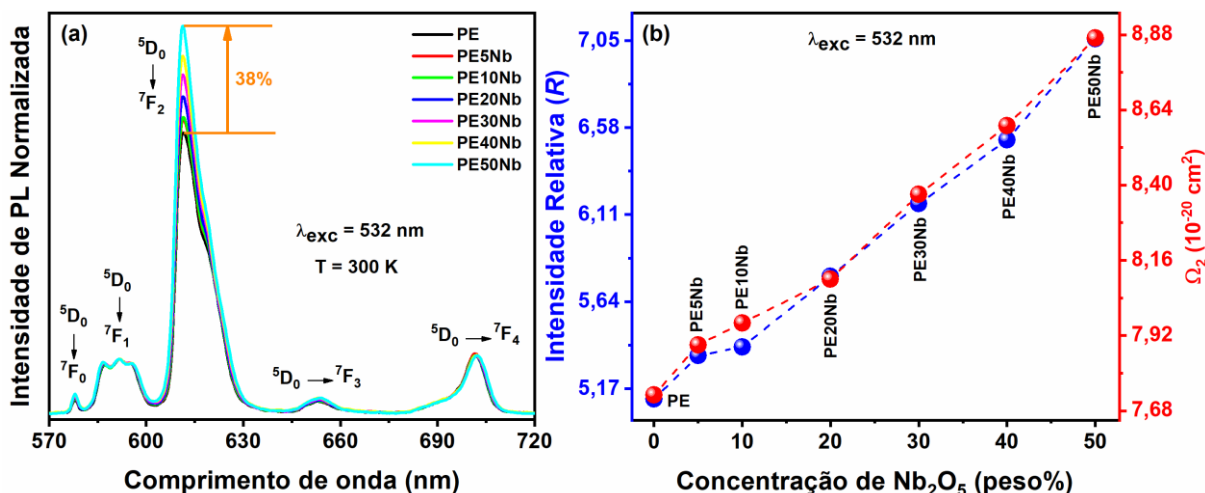


Figura 46 – (a) Os espectros de PL foram registrados sob excitação de um laser de 532 nm, à temperatura ambiente, e posteriormente normalizados em relação à intensidade do pico de emissão centrado em 592 nm, para as amostras do sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 dopadas com Eu_2O_3 . (b) Razão de intensidade relativa de PL (R) e parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2). As linhas tracejadas são apresentadas exclusivamente com a finalidade de orientação visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

A razão de intensidade relativa (R) de fotoluminescência dos íons de Eu^{3+} , expressa pela Equação (46), atua como um indicador da simetria ou assimetria dos sítios nos quais os íons TR^{3+} estão incorporados. Esse parâmetro R é também amplamente referido na literatura como razão de assimetria. Por exemplo, para materiais vítreos, uma razão de $R > 1$ indica que os íons de Eu^{3+} ocupam sítios de baixa simetria, ou seja, assimétricos [133]. Conforme mostrado na Figura 46(b) e registrado na Tabela 14, observa-se um aumento gradual no parâmetro R , passando de 5,11 na amostra livre de Nb_2O_5 (PE) para 7,06 na amostra com maior quantidade de Nb_2O_5 (PE50Nb). Esses resultados sugerem que os íons Eu^{3+} são incorporados em sítios cada vez mais assimétricos dentro da estrutura vítrea das amostras analisadas à medida que o conteúdo de Nb_2O_5 aumenta. Os valores de R obtidos neste estudo estão em conformidade com aqueles reportados na literatura para o Eu_2O_3 utilizado como dopante em matrizes vítreas de fosfato [143,144,182] e fosfato-nióbio [3,139,182] (ver Tabela 7). Ademais, tendências similares foram relatadas por Wang *et al.* [139] e Silva Neto *et al.* [182], os quais também observaram o aumento do parâmetro R em decorrência da adição de Nb_2O_5 em vidros fosfato dopados com óxido de európio. Como discutido na Subseção 5.1.2, a razão de assimetria também pode ser calculada a partir do parâmetro R_F (ver Equação (47)). Embora ambos os

parâmetros, R e R_T , forneçam essencialmente a mesma informação acerca da microestrutura dos sítios e, conseqüentemente, apresentem a mesma tendência com o aumento da concentração de pentóxido de nióbio, seus valores numéricos diferem ligeiramente. Dessa forma, a fim de evitar possíveis equívocos na comparação com dados encontrados na literatura, os valores de R_T obtidos nesta investigação também foram apresentados na Tabela 14.

Além do aumento no parâmetro R , observamos também um aumento no parâmetro Ω_2 com a quantidade de pentóxido de nióbio. Esse parâmetro Ω_2 , de acordo com a teoria de Judd–Ofelt, também fornece uma medida do grau de distorção da simetria do sítio onde o íon está incorporado na matriz hospedeira, similar ao parâmetro R . Embora ambos os parâmetros demonstrem sensibilidade às mudanças na assimetria do sítio e na natureza química dos ligantes, Ω_2 incorpora, adicionalmente, os efeitos relacionados à polarizabilidade dos ligantes nas proximidades dos íons de Eu^{3+} . Em contraste com o parâmetro R , para obter Ω_2 é necessário incluir a correção do campo local de Lorentz, estabelecendo, portanto, uma dependência explícita em relação ao índice de refração do material [22]. Notavelmente, o valor de Ω_2 aumentou de $7,73 \times 10^{-20}$ para $8,87 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, conforme mostrado na Figura 46(b) e Tabela 14. Esses resultados são consistentes com aqueles previamente reportados na literatura [35,139,141,143,159]. Adicionalmente, o comportamento do parâmetro Ω_2 indica um aumento na assimetria do sítio, em concordância com a tendência observada para o parâmetro R e em conformidade com os resultados descritos por outros autores para vidros fosfato–nióbio dopados com Eu^{3+} [35,139]. O comportamento dos parâmetros R e Ω_2 é semelhante ao observado na Figura 29(b) e na Tabela 10 para as amostras da composição PANK – yCdS – zNb₂O₅ dopadas com Eu_2O_3 . A tendência similar entre os parâmetros R e Ω_2 reforça a interpretação de que o aumento progressivo na quantidade de Nb₂O₅, de 0 a 50% em peso, induz uma distorção crescente na simetria dos sítios ocupados pelos íons TR^{3+} . Tal distorção favorece a relaxação das regras de seleção, intensificando a probabilidade de emissão radiativa por unidade de tempo da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, como mostrado na Tabela 14 e observado na Figura 46(a)). Conseqüentemente, um aumento gradual na intensidade da emissão indica uma maior eficiência na emissão de luminescência vermelha com o aumento do conteúdo de pentóxido de nióbio.

Por outro lado, a Figura 47 mostra os espectros de emissão dos vidros dopados com 1% em peso de Nd^{3+} , no intervalo de 775 a 975 nm. As amostras, nomeadas como PN, PN5Nb, PN10Nb, PN20Nb, PN30Nb, PN40Nb e PN50Nb, foram excitadas por uma fonte de 532 nm e revelaram duas bandas de emissão localizadas, aproximadamente, em 805 e 876 nm. Essas

bandas são atribuídas, respectivamente, às transições $^2H_{9/2}$, $^4F_{5/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ e $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ [32]. As demais bandas de emissão previstas para o íon de Nd^{3+} não foram observadas, conforme descrito na Subseção 5.1.3 e reportado nas referências [40,182]. No intervalo espectral analisado, a banda em torno de 876 nm apresentou a maior intensidade. Adicionalmente, observou-se uma variação na intensidade dessa banda de emissão, associada à transição $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, em função da concentração de Nb_2O_5 na matriz vítrea, em concordância com a referência [182].

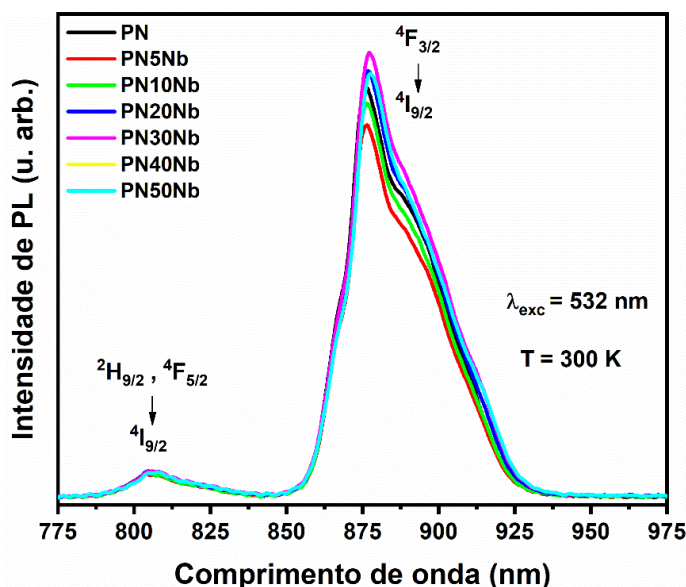


Figura 47 – Espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 . Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Dentre os parâmetros fenomenológicos de Judd–Ofelt, Ω_4 e Ω_6 apresentam maior sensibilidade, em comparação a Ω_2 , em relação às mudanças no caráter covalente das ligações entre o íon TR^{3+} e os ligantes ao seu redor [26]. Em virtude dessa característica, os parâmetros Ω_4 e Ω_6 constituem sondas espectroscópicas mais eficazes para inferir o grau de covalência nas interações entre o Eu^{3+} e os átomos ou íons do ambiente químico local [26]. Geralmente, o parâmetro Ω_6 é frequentemente omitido nas análises, uma vez que a banda de emissão, associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, apresenta baixa intensidade [162]. No presente estudo, tal banda não foi observada no espectro de PL do Eu^{3+} , motivo pelo qual adotou-se $\Omega_6 = 0$. Na Tabela 14, observa-se uma leve redução no valor de Ω_4 , de $2,90 \times 10^{-20}$ para $2,71 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$, atribuída à incorporação de Nb_2O_5 na rede vítrea, sugerindo pouca influência do nióbio na covalência das ligações. Os valores de Ω_4 estão em conformidade com aqueles reportados na literatura para sistemas de vidros fosfato e fosfato–nióbio dopados com Eu_2O_3 [35,139]. Adicionalmente, verificou-se que $\Omega_2 > \Omega_4$ em todas as amostras dopadas com Eu_2O_3 (ver Tabela 14), o que está de acordo com a tendência descrita na literatura para materiais

vítreos [35,139,140,160,163]. Tal comportamento reflete a natureza hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, sugerindo que os íons de Eu^{3+} ocupam sítios assimétricos [164,199].

Com base nos valores dos parâmetros Ω_q , o software JOES [85] foi empregado para calcular as taxas de emissão radiativa (A_{0J}) associadas a cada transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, bem como a taxa de emissão radiativa total (A_{rad}), conforme estabelecido nas Equações (26) – (28). A partir da taxa de emissão radiativa total, determinou-se o tempo de vida radiativo (τ_{rad}) do estado emissor 5D_0 dos íons de Eu^{3+} , de acordo com a Equação (34). Os valores obtidos para A_{rad} e τ_{rad} foram registrados na Tabela 14. Conforme discutido anteriormente, a elevação da concentração de Nb_2O_5 promove o aumento da A_{rad} (ver Figura 51(a)), acompanhado por uma redução correspondente no τ_{rad} . Esse comportamento corrobora com o incremento observado na intensidade da banda de emissão associada à transição hipersensível do íon de Eu^{3+} .

Os níveis eletrônicos metaestáveis 5D_0 dos íons de Eu^{3+} e $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} foram monitorados para investigar o impacto do Nb_2O_5 sobre o tempo de vida experimental (τ_{exp}), medido à temperatura ambiente sob excitação promovida por uma fonte laser de 532 nm. A Figura 48 apresenta as curvas de decaimento de fotoluminescência e os tempos de vida experimental das amostras dopadas com 1% em peso de Eu_2O_3 . Já a Figura 49 mostra as curvas de decaimento de fotoluminescência e os tempos de vida experimental das amostras com 1% em peso de Nd_2O_3 . As curvas de decaimento de PL, exibidas nas Figura 48(a) e Figura 49(a), foram sucessivamente ajustadas utilizando uma função monoexponencial, conforme evidenciado pelo comportamento linear observado nos *insets* destas figuras. Esses resultados, em contraste com aqueles obtidos para as amostras do sistema PANK – yCdS – z Nb_2O_5 , sugerem que os íons TR^{3+} ocupam, predominantemente, um único tipo de sítio com uma simetria local média na estrutura vítrea das amostras [153]. A Figura 48(b) mostra os valores dos tempos de vida experimental das amostras dopadas com Eu^{3+} . A amostra PE, livre de nióbio, exibiu um tempo de vida experimental dos íons de Eu^{3+} (τ_{Eu}) de 2,40 ms ($\pm 0,02$ ms), o qual está em excelente concordância com os dados previamente reportados na literatura para vidros fosfato dopados com Eu_2O_3 [157–159]. Com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , foi observada uma redução linear no τ_{Eu} , de 2,40 ms (amostra PE) para 1,65 ms (amostra PE50Nb), como mostrado na Figura 48(b) e na Tabela 14. Uma tendência semelhante tem sido observada em outros sistemas vítreos dopados com Eu^{3+} , como fosfato–nióbio, silicato–nióbio e germanato–nióbio [35,139,156].

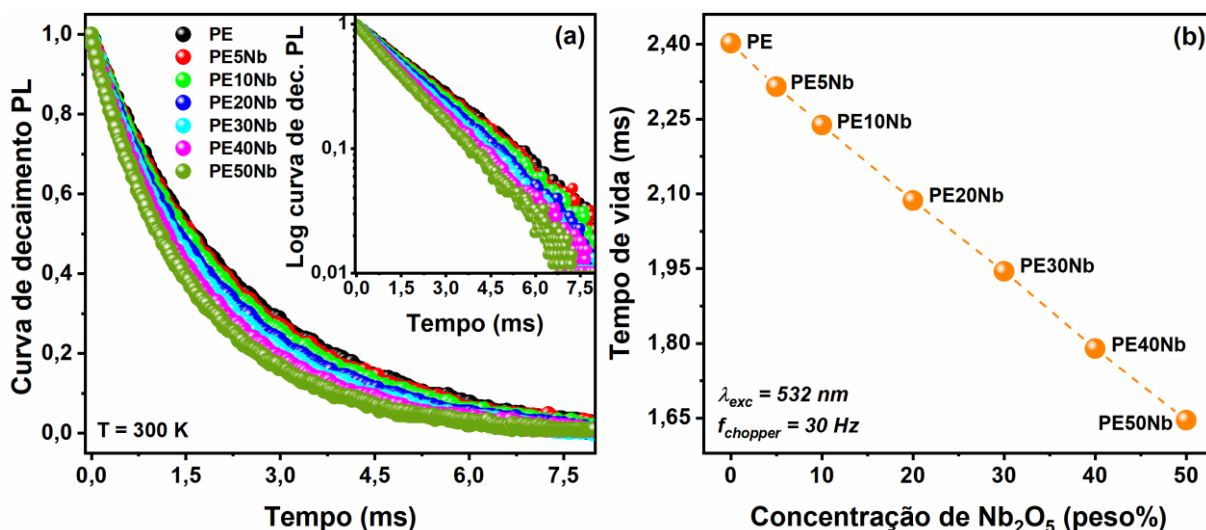


Figura 48 – (a) Curvas de decaimento de PL das amostras PE, PE5Nb, PE10Nb, PE20Nb, PE30Nb, PE40Nb e PE50Nb. *Inset*: as mesmas curvas apresentadas em escala *monolog*. Os dados foram obtidos sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW modulada por um *chopper* óptico operando com frequência de 30 Hz. (b) Tempos de vida do estado emissor 5D_0 dos íons de Eu^{3+} , determinados à temperatura ambiente, com incerteza experimental de $\pm 0,02 \text{ ms}$. A linha tracejada é empregada unicamente como um guia visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

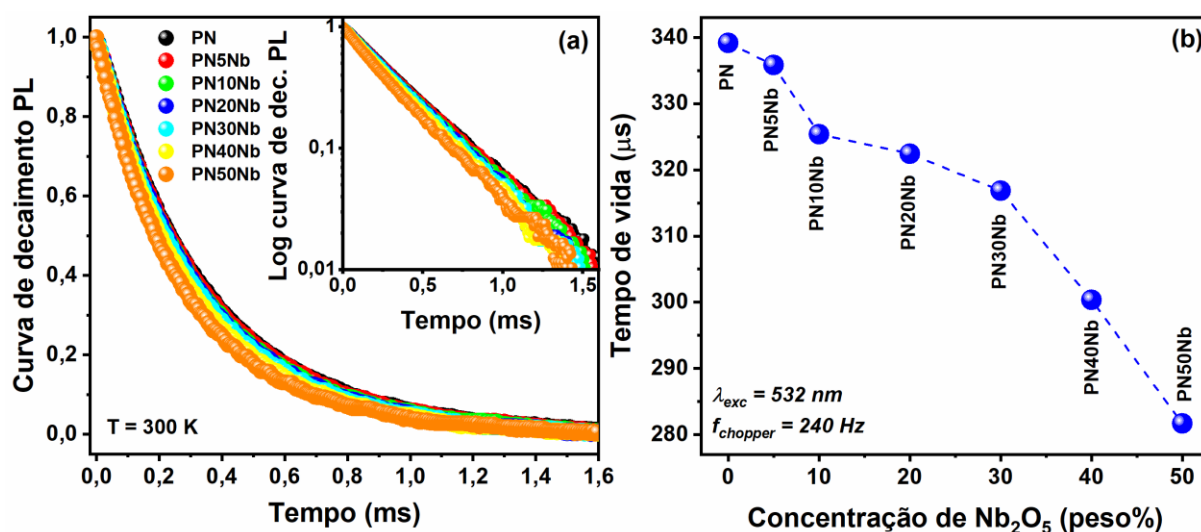


Figura 49 – (a) Curvas de decaimento de PL das amostras PN, PN5Nb, PN10Nb, PN20Nb, PN30Nb, PN40Nb e PN50Nb. *Inset*: as mesmas curvas apresentadas em escala *monolog*. Os dados foram obtidos sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW modulada por um *chopper* óptico operando com frequência de 240 Hz. (b) Tempo de vida do nível $^4F_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} à temperatura ambiente, com erro experimental de $\pm 10 \mu\text{s}$. A linha tracejada é usada apenas como um guia visual. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

A Figura 49(b) apresenta os valores dos tempos de vida experimental das amostras dopadas com Nd^{3+} . Verifica-se, novamente, que a incorporação de pentóxido de nióbio

promove a redução dos valores do τ_{Nd} , passando de 339 μ s na amostra livre de Nb₂O₅ (PN) para 281 μ s ($\pm 10 \mu$ s) na amostra contendo a maior quantidade de Nb₂O₅ (PN50Nb). A tendência de redução observada no tempo de vida experimental dos íons de Eu³⁺ e Nd³⁺ nas amostras do conjunto sem CdS mostra-se análoga àquela registrada para o sistema vítreo contendo CdS, conforme discutido na Subseção 5.1.3.

Para as amostras vítreas dopadas com Eu₂O₃, as taxas de emissão total (A_{total}) foram determinadas a partir dos valores experimentais do tempo de vida (τ_{Eu}), conforme estabelecido na Equação (35). Adicionalmente, as taxas de emissão não radiativa (A_{nrad}) foram calculadas com base nas A_{rad} e A_{total} , ou, de forma equivalente, nos tempos de vida radiativos (τ_{rad}) calculados por meio do software JOES [85] e nos valores experimentais do τ_{Eu} , de acordo com a Equação (37). Os resultados obtidos também foram apresentados na Tabela 14, possibilitando uma análise quantitativa dos mecanismos de emissão radiativa e não radiativa envolvidos. Como relatado na Subseção 3.4.3, o parâmetro A_{nrad} engloba vários mecanismos de desativação não radiativa do estado emissor dos íons, incluindo, entre outros, os processos de relaxação cruzada e relaxação multifônon. A relaxação multifônon é, geralmente, induzida pelos modos vibracionais da matriz hospedeira e/ou pelo modo vibracional associado aos grupos hidroxila (OH). Neste estudo, a transferência de energia não radiativa via relaxação cruzada não é considerada relevante, visto que todas as amostras investigadas contêm a mesma concentração de Eu₂O₃. Curiosamente, observou-se uma redução na A_{nrad} com a incorporação de Nb₂O₅, conforme mostrado na Figura 51(a). Esse resultado sugere que a presença de nióbio pode mitigar outros processos não radiativos, como a relaxação multifônon. Tal interpretação é sustentada pelos resultados da espectroscopia Raman, os quais mostram que a energia de fônon dominante nos vidros fosfato-nióbio ($\sim 910 \text{ cm}^{-1}$) é menor àquela observada em óxidos formadores de vidro típicos, tais como SiO₂ ($\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$), P₂O₅ ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) e B₂O₃ ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) [165]. Ademais, a presumida baixa concentração de grupos OH nas amostras contribui para a minimização da relaxação multifônon. Juntos, esses fatores contribuem para uma condição na qual $A_{rad} > A_{nrad}$, conforme evidenciado pelos dados da Tabela 14.

Considerando a energia de fônon dos vidros fosfato-nióbio e a diferença de energia entre os níveis eletrônicos ⁵D₀ e ⁷F₆ do Eu³⁺, da ordem de 12300 cm^{-1} , de acordo com o amplamente conhecido diagrama de níveis de energia, estima-se que seriam necessários aproximadamente 13 ou 14 fônons para promover a desativação não radiativa do estado emissor dos íons de Eu³⁺. Em virtude do grande *gap* de energia e da baixa energia de fônon dos vidros fosfato-nióbio, este processo de relaxação multifônon induzido pela vibração da matriz

hospedeira pode ser considerado desprezível. Adicionalmente, a energia de fônon associada à vibração da ligação O–H está no intervalo de ~ 3300 a 3500 cm^{-1} [22,32]. Considerando esses valores, a desativação do estado emissor dos íons de Eu^{3+} poderiam ocorrer com a emissão de cerca de 3 ou 4 fônons, tornando mais provável a transferência de energia não radiativa via mecanismo de relaxação multifônon induzido pela vibração dos grupos OH, conforme representado na Figura 50(b). No entanto, de acordo com Sene *et al.* [32], a concentração de grupos OH diminuem com o aumento da incorporação de Nb_2O_5 na matriz de vidro fosfato, o que provavelmente explica a redução observada na taxa de emissão não radiativa.

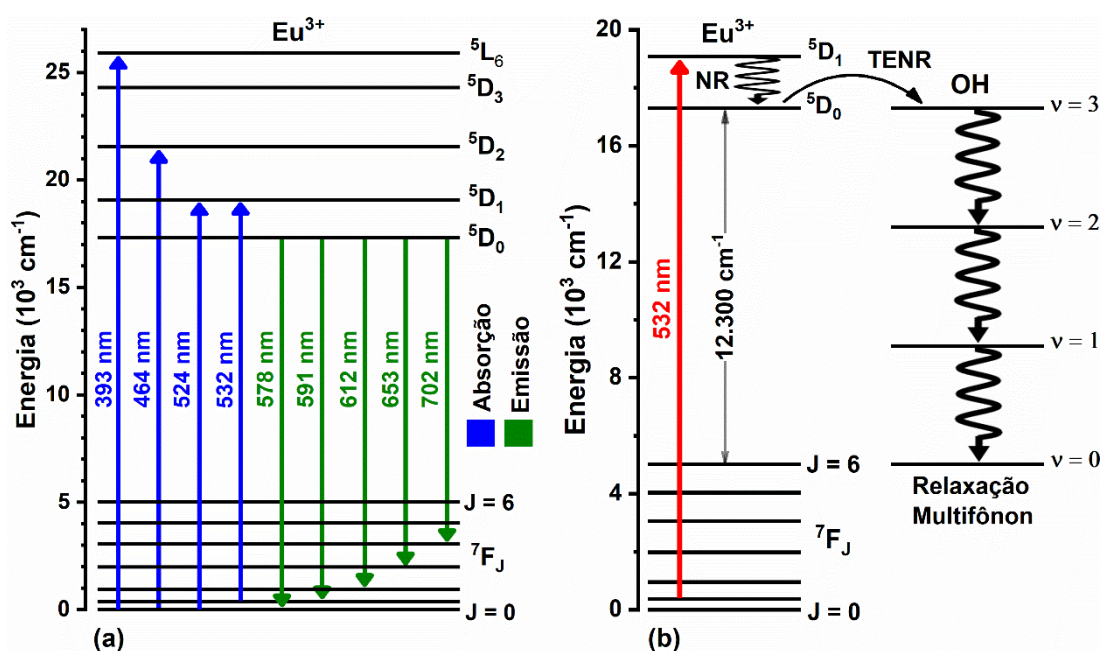


Figura 50 – (a) Diagrama dos níveis de energia do Eu^{3+} , contendo as transições eletrônicas observadas nos espectros de absorção óptica (setas ascendentes, em azul) e de fotoluminescência (setas descendentes, em verde) das amostras dopadas com Eu_2O_3 . (b) Representação esquemática do processo da transferência de energia não radiativa (TENR) dos íons de Eu^{3+} para os grupos OH presentes na matriz hospedeira, indicando que o íon é excitado por um laser operando em 532 nm, seguido por um decaimento não radiativo (NR) e, posteriormente, pelo processo de relaxação multifônon a partir dos níveis metaestáveis do íon de Eu^{3+} , induzido pelos osciladores OH. Fonte: Produzida pelo autor.

Utilizando os tempos de vida experimental e radiativo, calculou-se a eficiência quântica de fotoluminescência (η) por meio da Equação (40), sendo os valores obtidos registrados na Tabela 14. Observou-se uma melhoria significativa na eficiência quântica de PL dos íons de Eu^{3+} , aumentando de 79% na amostra livre de Nb_2O_5 (PE) para 93% na amostra com o maior conteúdo de Nb_2O_5 (PE50Nb), conforme evidenciado na Figura 51(b). Esse aprimoramento é atribuído à incorporação de Nb_2O_5 na matriz vítrea, a qual suprimiu efetivamente a taxa de emissão não radiativa, promovendo, consequentemente, a elevação da η . Ressalta-se que os

valores obtidos são comparáveis aos reportados na literatura para sistemas vítreos à base de fosfato dopados com Eu^{3+} [141,143,159,174,175].

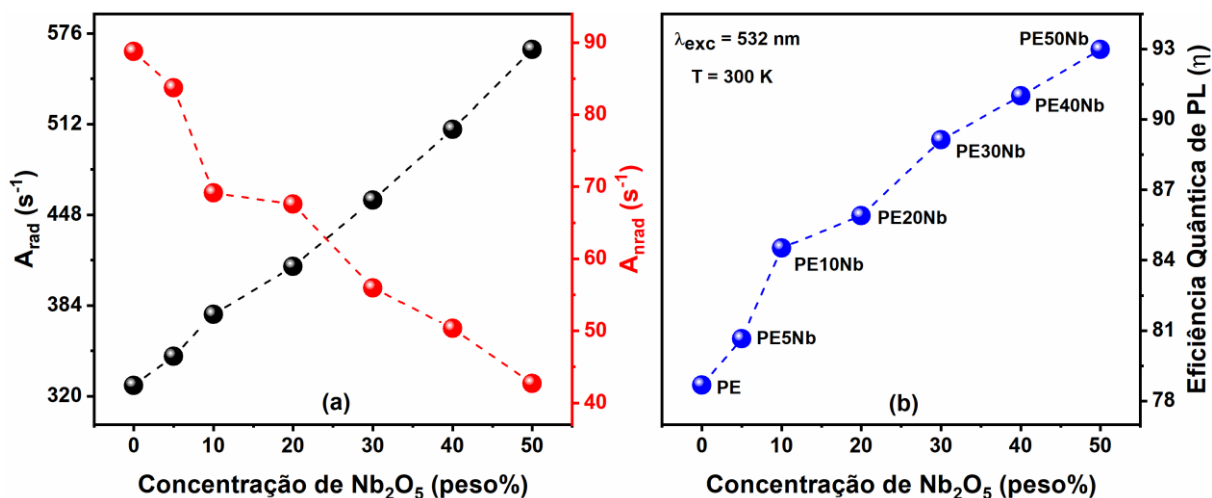


Figura 51 – (a) Taxa de emissão radiativa total (A_{rad} , s^{-1}) e taxa de emissão não radiativa (A_{nr} , s^{-1}); (b) eficiência quântica de fotoluminescência (η) das amostras do sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 dopadas com Eu_2O_3 , calculada pela expressão $\eta = \tau_{\text{Eu}}/\tau_{\text{rad}} \times 100\%$, onde τ_{Eu} ($\pm 0,02$ ms) foi obtido a partir da excitação do Eu^{3+} por uma fonte laser de 532 nm. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

A supressão da taxa de emissão não radiativa, juntamente com o aumento observado na taxa de emissão radiativa total e, conseqüentemente, à elevação da eficiência quântica de PL do Eu^{3+} , como indicado na Figura 51, é atribuída às modificações estruturais induzidas pela incorporação de Nb_2O_5 . Especificamente, observou-se que a introdução de Nb_2O_5 à matriz de vidro fosfato PANK promove a substituição de unidades estruturais do tipo PO_4 por NbO_6 , ocasionando alterações significativas na estrutura da rede vítrea. Essas alterações estruturais induzem distorções na simetria dos sítios ocupados pelos íons de Eu^{3+} e modificam a natureza do ambiente químico local, conforme demonstrado pelos parâmetros estruturais R e Ω_2 . O aumento da assimetria nos sítios favorece o processo de relaxação das regras de seleção previstas pela teoria de Judd–Ofelt, culminando em um acréscimo na taxa de emissão radiativa total, em concordância com os resultados reportados nas referências [153,154,182]. Como consequência, observou-se uma diminuição no tempo de vida experimental dos íons de Eu^{3+} , como evidenciado na Figura 48(b). Tal redução no τ_{Eu} está largamente relacionado ao aumento na A_{rad} . Conforme previamente discutido, o parâmetro Ω_2 é dependente do índice de refração linear do vidro (n), implicando que A_{rad} seja diretamente proporcional ao n^3 , como mostrado na Equação (33) e reportado na literatura [22,53,69,95]. Nesta presente investigação, o índice de refração linear da amostra PE, medido em 532 nm, foi de 1,51, valor que está em excelente

concordância com os relatados para matrizes de vidro fosfato [35,43]. Com a adição sistemática de Nb₂O₅ na matriz, notamos um aumento progressivo no índice de refração linear, atingindo 1,73 na amostra PE50Nb. A tendência crescente do índice de refração linear com o conteúdo de Nb₂O₅ está em concordância com outros estudos sobre vidros fosfato–nióbio [18,32,35,122,193]. Esse comportamento contribui para a compreensão do aumento na taxa de emissão radiativa total e, consequentemente, a redução no tempo de vida experimental dos íons de Eu³⁺. Além disso, diversos estudos têm correlacionado a redução no tempo de vida experimental com o incremento no índice de refração linear, fenômeno atribuído à incorporação de Nb⁵⁺ na estrutura da rede vítreo [35,156,161].

Tabela 14 – Razão de assimetria R (R_f); parâmetros de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2 e Ω_4) $\times 10^{-20} \text{ cm}^2$; taxa de emissão radiativa total (A_{rad}) s^{-1} , taxa de emissão não radiativa (A_{nrad}) s^{-1} e taxa de emissão total (A_{total}) s^{-1} ; tempos de vida radiativo (τ_{rad}) ms e experimental (τ_{Eu}) ($\pm 0,02$ ms); seção de choque de emissão estimulada no pico (σ_{02}) $\times 10^{-22} \text{ cm}^2$, associada à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; razão de ramificação (β_{02})% da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$; e eficiência quântica de fotoluminescência (η) das amostras dopadas com Eu₂O₃. A eficiência quântica de fotoluminescência foi determinada pela relação $\eta = (\tau_{Eu}/\tau_{rad}) \times 100\%$.

Amostra	R (R_f)	Ω_2	Ω_4	A_{rad}	A_{nrad}	A_{total}	τ_{rad}	σ_{02}	β_{02}	τ_{Eu}	η
PE	5,11 (4,73)	7,73	2,90	328	89	417	3,05	8,01	72	2,40	79
PE5Nb	5,35 (4,83)	7,89	2,89	348	84	432	2,87	8,35	72	2,32	81
PE10Nb	5,40 (4,90)	7,96	2,83	378	69	447	2,65	8,69	73	2,24	84
PE20Nb	5,78 (5,02)	8,10	2,79	412	68	480	2,43	9,21	73	2,09	86
PE30Nb	6,17 (5,22)	8,37	2,74	458	56	514	2,18	9,93	74	1,94	89
PE40Nb	6,51 (5,41)	8,59	2,78	508	50	558	1,97	10,56	75	1,79	91
PE50Nb	7,06 (5,64)	8,87	2,71	565	43	608	1,77	11,54	75	1,65	93

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

De acordo com o que foi discutido na Seção 3.4, baseado na taxa de emissão radiativa (A_{0J}) de cada transição, é possível também calcular a razão de ramificação radiativa β_{0J} e a seção de choque de emissão estimulada no pico $\sigma_{0J}(\lambda_p)$, atribuídas às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ do Eu³⁺, em conformidade com as Equações (38) e (39). Dessa forma, usando-se o software JOES [85], foram calculados os parâmetros β_{02} e σ_{02} relativos à transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos íons de Eu³⁺. Os valores obtidos foram sumarizados na Tabela 14. Esses parâmetros radiativos são particularmente relevantes para a caracterização espectroscópica de materiais luminescentes. Observou-se que o valor da σ_{02} para essa transição aumenta progressivamente

com a concentração de Nb_2O_5 , variando de $(8,01 - 11,54) \times 10^{-22} \text{ cm}^2$. Esse incremento na σ_{02} constitui um indicador fundamental da melhoria no processo de amplificação óptica no interior do material. Valores mais elevados da $\sigma_{0J}(\lambda_p)$ indicam que, para uma dada intensidade de luz incidente, há maior probabilidade de emissão estimulada por parte de um íon excitado, contribuindo de forma mais eficaz para o processo de amplificação. Tal característica é crucial para o desenvolvimento de amplificadores ópticos e sistemas lasers de alta eficiência, uma vez que influencia diretamente o coeficiente de ganho e o limiar de emissão laser do material.

Para fins de esclarecimento, ressalta-se que a razão de ramificação de PL também constitui um parâmetro essencial para a avaliação do potencial de emissão laser de uma determinada transição. Está amplamente estabelecido na literatura que materiais que apresentam valores de β_{0J} superiores a 50%, para uma transição de emissão específica, são considerados candidatos promissores para aplicações em dispositivos laser [134,136,140]. No presente estudo, a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} apresentou valores da β_{02} superiores a 50% em todas as amostras vítreas investigadas, aumentando de 72% na amostra PE para 75% na amostra PE50Nb, como mostrado na Tabela 14. Os elevados valores da razão de ramificação e da eficiência quântica observados, quando comparados aos sistemas vítreos à base de fosfato [174,175], revelam o notável potencial dos vidros fosfato-nióbio para aplicações tecnológicas, tais como lasers e diodos emissores de luz (LEDs) vermelhos operando em 612 nm. Entre os vidros sintetizados, a amostra com maior concentração de Nb_2O_5 (PE50Nb) apresentou os valores mais elevados da A_{rad} , σ_{02} , β_{02} e η .

5.2.5 Influência da temperatura nas propriedades fotoluminescentes dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+}

Segundo Jaque *et al.* [200], em materiais fotoluminescentes, a temperatura influencia diversos parâmetros espectroscópicos, tais como a intensidade e a largura das bandas de emissão, o tempo de vida dos níveis excitados, entre outros. A Figura 52 apresenta, em representação tridimensional, os espectros de fotoluminescência (PL) das amostras do sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 , dopadas com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K. Observa-se, novamente, uma forte dependência da intensidade de PL dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} em relação à temperatura da amostra. Como exemplos representativos, são apresentados os espectros de emissão das amostras PN e PE na Figura 52(a) e Figura 52(b), respectivamente.

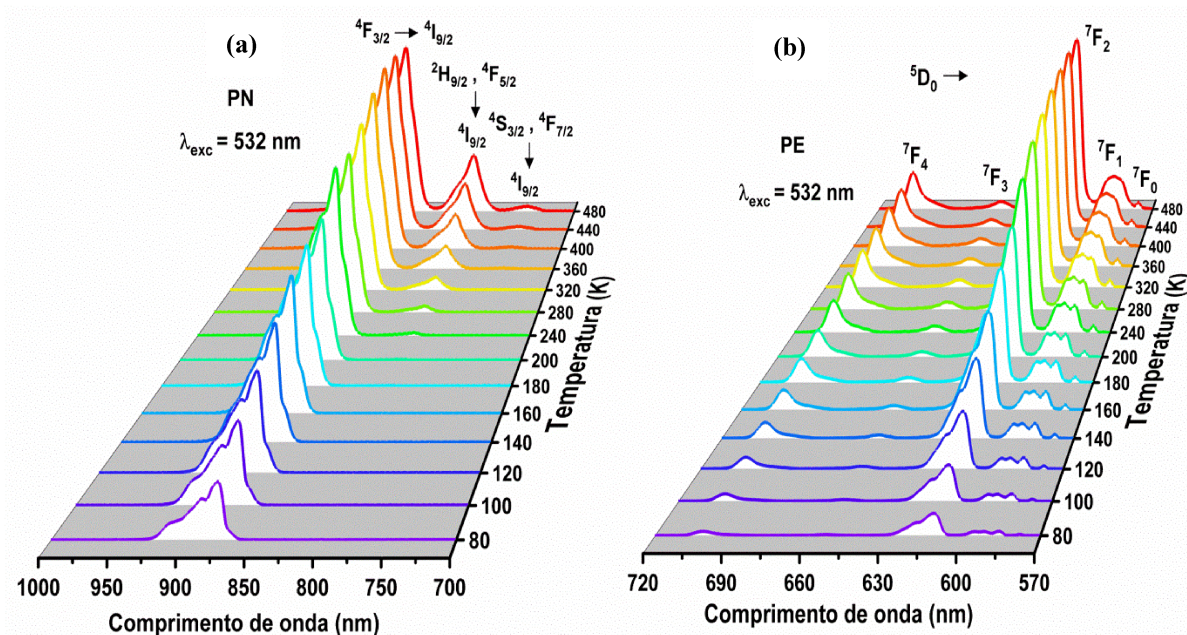


Figura 52 – Espectros de fotoluminescência (PL) em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K: (a) amostra PN dopada com Nd^{3+} e (b) amostra PE dopada com Eu^{3+} . As medidas foram obtidas sob excitação em 532 nm. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Essa dependência da intensidade de PL em função da temperatura foi observada em todas as amostras investigadas, conforme mostrado na Figura 53. Observa-se que a intensidade integrada das bandas de emissão centradas em 877 nm, para Nd^{3+} , e em 612 nm, para Eu^{3+} , aumenta progressivamente com a elevação da temperatura até atingir valores máximos em torno de 340 K e 400 K, respectivamente. Acima dessas temperaturas, verifica-se que a intensidade de emissão tende a permanecer aproximadamente constante.

Como discutido anteriormente, e em concordância com a referência [139], esse comportamento pode ser atribuído ao acoplamento térmico entre os níveis de energia e à competição entre dois efeitos: a absorção ressonante, favorecida pela proximidade entre a energia da fonte de excitação e a transição envolvida, e a supressão térmica da fotoluminescência, associada ao aumento da contribuição de processos de decaimento não radiativos com a temperatura. Dessa forma, a intensidade de PL aumenta até uma temperatura intermediária devido ao favorecimento da absorção ressonante e, posteriormente, tende a se estabilizar em virtude do equilíbrio entre os mecanismos de intensificação e supressão da fotoluminescência. Essa tendência de estabilização sugere que, nessa faixa de temperatura, os processos não radiativos não predominam sobre os mecanismos que favorecem a emissão, em contraste com o comportamento observado no conjunto de amostras nanoestruturadas com NCs de CdS.

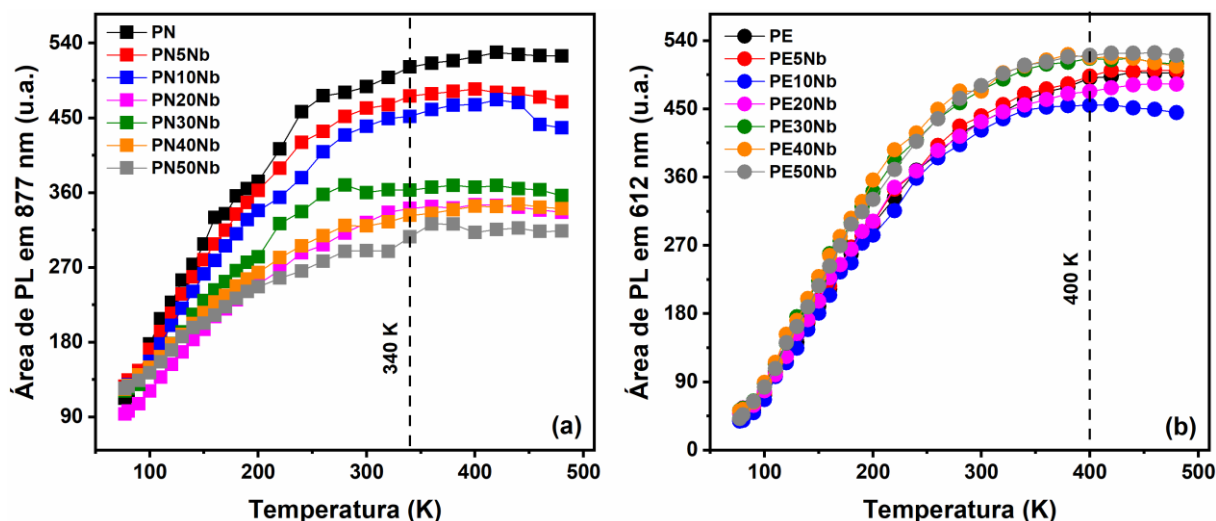


Figura 53 – Área (intensidade integrada) das bandas dos espectros de fotoluminescência (PL) em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K. (a) Banda centrada em 877 nm para as amostras dopadas com Nd^{3+} . (b) Banda centrada em 612 nm para as amostras dopadas com Eu^{3+} . As linhas que conectam os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo autor.

A Figura 54 apresenta a largura à meia altura das bandas dos espectros de fotoluminescência, representada pela sigla FWHM (do inglês *Full Width at Half Maximum*) em função da temperatura, no intervalo de 80 a 480 K, para as amostras de vidro fosfato contendo diferentes concentrações de Nb_2O_5 e dopadas com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 . Na Figura 54(a), observou-se que o aumento da temperatura promove o alargamento da banda centrada em 877 nm para todas as amostras dopadas com Nd_2O_3 . Comportamento semelhante foi reportado nas referências [40,200]. Na Figura 54(b), percebeu-se também um aumento da largura à meia altura da banda centrada em 612 nm com a elevação da temperatura nas amostras dopadas com Eu_2O_3 . Entretanto, para essas amostras, notou-se uma redução da FWHM com o aumento da concentração de Nb_2O_5 .

Em geral, o aquecimento de materiais contendo íons luminescentes intensifica as vibrações térmicas dos íons emissores e dos átomos ou moléculas vizinhas da matriz hospedeira [200]. Em razão disso, o alargamento das bandas de emissão tem sido frequentemente atribuído ao aumento da interação elétron-fônon [201,202]. Com a elevação da temperatura, cresce a população de fônons no sistema vítreo, favorecendo o acoplamento elétron-fônon. Como consequência, as bandas de fotoluminescência tendem a apresentar maior largura espectral. Por outro lado, como discutido anteriormente, a incorporação crescente de Nb_2O_5 ao vidro fosfato aumenta a assimetria dos sítios ocupados pelos íons e reduz a energia de fônon dominante do vidro fosfato-níbio. Essa redução da energia de fônon pode contribuir para a diminuição dos

processos de decaimento não radiativo por relaxação multifônon e, por conseguinte, para a redução da largura à meia altura da banda de PL centrada em 612 nm.

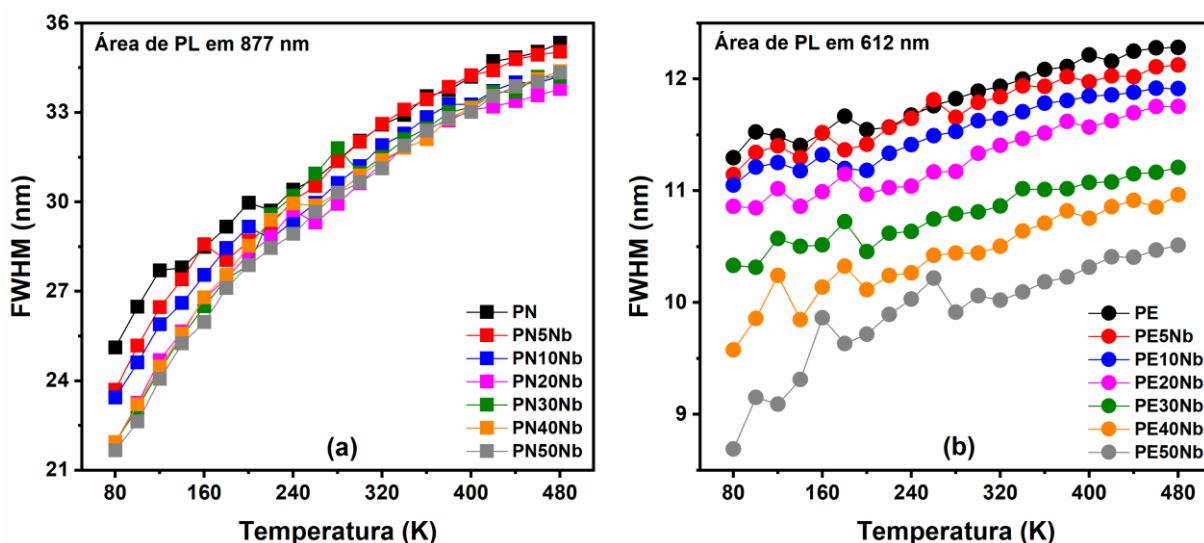


Figura 54 – FWHM das bandas dos espectros de PL em função da temperatura, no intervalo de 80 a 480 K. (a) Largura a meia altura da banda centrada em 877 nm para as amostras dopadas com Nd_2O_3 . (b) Largura a meia altura da banda centrada em 612 nm para as amostras dopadas com Eu_2O_3 . As linhas que conectam os pontos experimentais são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo autor.

A Figura 55 mostra o tempo de vida em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K, para as amostras do sistema vítreo dopadas com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 . As curvas de decaimento da intensidade de PL foram registradas sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW, modulada por um *chopper* óptico operando com frequência de 240 Hz para o Nd^{3+} e de 30 Hz para o Eu^{3+} . Como observado na Figura 55(a), o tempo de vida (τ_{Nd}) do nível eletrônico metaestável $^4\text{F}_{3/2}$ dos íons de Nd^{3+} diminui com a elevação da temperatura no intervalo de 77 a 200 K. Acima de 200 K, o τ_{Nd} tende a permanecer aproximadamente constante. Esse comportamento está em excelente concordância com o reportado por Filho *et al.* [40] para uma matriz de vidro fosfato dopada com Nd_2O_3 .

Na Figura 55(b), nota-se uma leve redução do tempo de vida (τ_{Eu}) do nível metaestável $^5\text{D}_0$ dos íons de Eu^{3+} com a elevação da temperatura, especialmente na faixa de 150 a 480 K. Tendência análoga foi reportada na referência [203]. Essa fraca dependência do τ_{Eu} com a temperatura pode ser atribuída à grande diferença de energia entre os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_6$ do Eu^{3+} , $\sim 12300 \text{ cm}^{-1}$. Conforme descrito pela Equação (43), quanto maior a energia do *gap*, menor tende a ser a taxa de decaimento não radiativo por relaxação multifônon. De acordo com a referência [204], essa elevada separação energética reduz a taxa de decaimento não radiativo

por relaxação multifônon, tornando o tempo de vida do estado 5D_0 menos sensível às variações de temperatura.

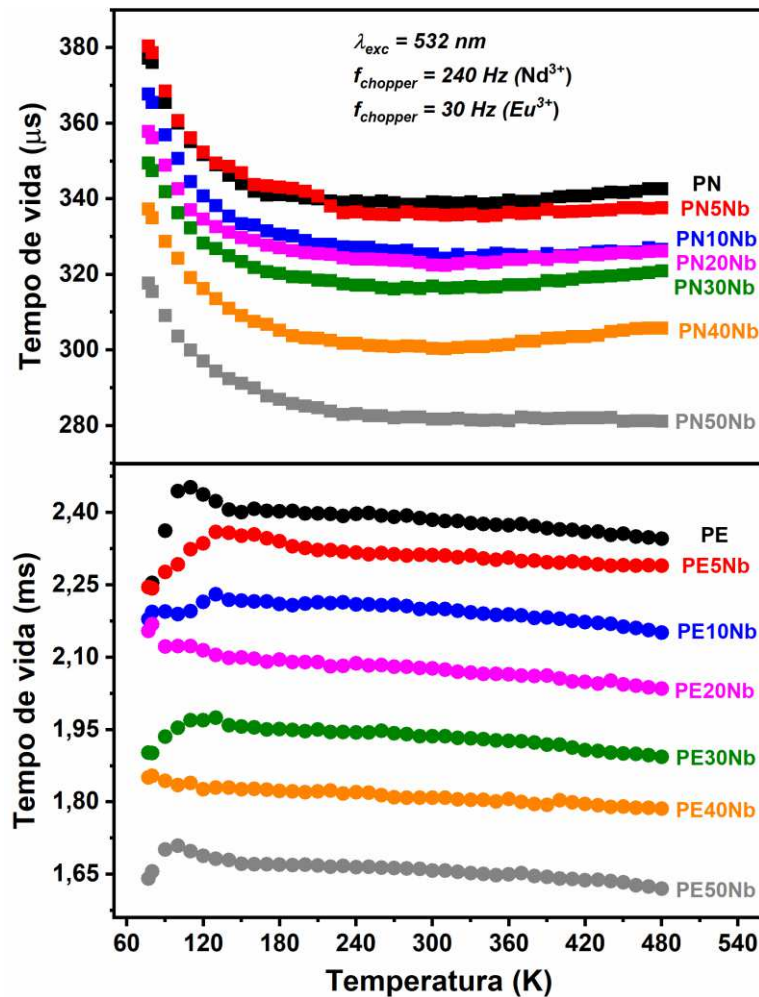


Figura 55 – Tempo de vida em função da temperatura, no intervalo de 77 a 480 K, para amostras com diferentes concentrações de Nb_2O_5 . As medidas foram realizadas sob excitação em 532 nm, utilizando-se uma fonte com potência de 80 mW, modulada por um *chopper* óptico operando com frequência de 240 Hz para o Nd^{3+} e de 30 Hz para o Eu^{3+} . (a) Tempo de vida (τ_{Nd}) do nível metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} . (b) Tempo de vida (τ_{Eu}) do nível metaestável 5D_0 do Eu^{3+} . Fonte: Produzida pelo autor.

Conforme descrito nas Equações (35) e (36), o tempo de vida de um nível excitado depende das taxas de emissão radiativa total (A_{rad}) e não radiativa (A_{nrad}). De modo geral, a A_{rad} tende a permanecer constante com a temperatura, enquanto a A_{nrad} aumenta com a elevação da temperatura [53,106]. No limite de baixa concentração de íons terras raras, a principal contribuição para a taxa de emissão não radiativa está associada ao mecanismo de relaxação multifônon. Como evidenciado pela Equação (42), esse processo torna-se mais eficiente com o aumento da temperatura. Dessa forma, a redução do tempo de vida dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} pode ser atribuída ao aumento da A_{nrad} .

A Figura 56 apresenta o tempo de vida dos níveis metaestáveis do Nd^{3+} e do Eu^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. Observa-se que o aumento da concentração de Nb_2O_5 promove uma diminuição dos valores do τ_{Nd} e do τ_{Eu} , independentemente da temperatura da amostra, conforme evidenciado na Figura 56(a) e Figura 56(b), respectivamente. Esse comportamento é semelhante ao observado na Figura 39 para as amostras nanoestruturadas com CdS.

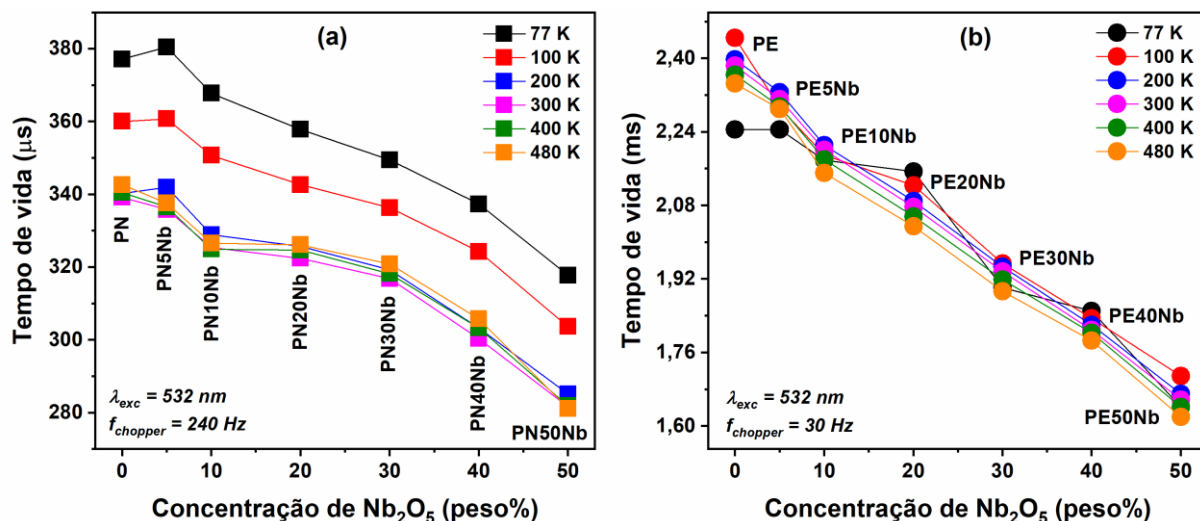


Figura 56 – (a) Tempo de vida (τ_{Nd}) do nível eletrônico metaestável $^4F_{3/2}$ do Nd^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. (b) Tempo de vida (τ_{Eu}) do nível eletrônico metaestável 5D_0 do Eu^{3+} em função da concentração de Nb_2O_5 , em diferentes temperaturas. As medidas foram realizadas sob excitação em 532 nm. As linhas contínuas são apenas guias para os olhos. Fonte: Produzida pelo autor.

5.2.6 Conclusões: amostras do sistema PANK – zNb_2O_5 dopadas com Nd^{3+} e Eu^{3+}

Neste estudo, investigou-se o impacto da incorporação de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na matriz de vidro fosfato PANK dopada com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 , com ênfase nas alterações estruturais e ópticas induzidas. A espectroscopia Raman revelou a depolimerização das cadeias P–O–P do vidro fosfato, promovida pela substituição progressiva das unidades estruturais PO_4 por NbO_6 . Tal substituição resultou na formação de cadeias P–O–Nb e Nb–O–Nb, conduzindo a uma redução significativa da energia de fônon do vidro. Essas modificações estruturais, induziram um aumento no número de oxigênios não ligantes, resultando no desvio para o vermelho da borda da banda de absorção e na diminuição da energia de *gap* da banda óptica, conforme observado nos espectros de absorção óptica. As medidas de fotoluminescência dos íons de Eu^{3+} demonstraram que a presença de Nb_2O_5 aumenta a assimetria dos sítios ocupados pelos íons TR^{3+} , conforme confirmado pelo aumento na razão de intensidade relativa (R) e no parâmetro de Judd–Ofelt (Ω_2). Conclui-se, portanto, que as modificações estruturais e químicas

no entorno dos íons de Eu^{3+} promoveram um aumento de aproximadamente 38% na intensidade de fotoluminescência da banda atribuída à transição hipersensível ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$). Além disso, as curvas de decaimento de PL dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} sugerem que esses íons estão inseridos em um único sítio médio de baixa simetria, confirmando a homogeneidade do ambiente local dos íons nos sistemas vítreos investigados. Com o aumento da incorporação de Nb_2O_5 na rede vítrea, o tempo de vida experimental dos níveis eletrônicos metaestáveis $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} foi reduzido de 339 para 281 μs e de 2,40 para 1,65 ms, respectivamente. As medidas realizadas em diferentes temperaturas também evidenciaram a sensibilidade térmica das propriedades fotoluminescentes das amostras, refletida nas variações da intensidade de PL, da largura à meia altura e dos tempos de vida dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} . Por fim, essas descobertas reforçam o impacto da inserção de Nb_2O_5 na estrutura dos vidros e, conseqüentemente, nas propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} , corroborando as evidências obtidas por meio das análises dos espectros Raman e de absorção óptica. O incremento da assimetria local, aliado à redução da energia de fônon, favoreceu a elevação da taxa de emissão radiativa total, ao mesmo tempo em que suprimiu processos de decaimento não radiativo, em especial a relaxação multifônon. Como consequência, observou-se um aumento na eficiência quântica de fotoluminescência de 79% para 93%, à medida que a concentração de Nb_2O_5 foi elevada de 0 para 50% em peso. Esses resultados indicam que o Nb_2O_5 atua como um formador de rede, promovendo reestruturações relevantes na matriz de vidro fosfato e aprimorando o desempenho luminescente dos íons de Eu^{3+} . Os vidros fosfato-nióbio dopados com Eu^{3+} aqui investigados, caracterizados por baixa energia de fônon, elevada eficiência de emissão no vermelho e alta razão de ramificação para a transição hipersensível dos íons de Eu^{3+} , configuram-se como materiais promissores para aplicações fotônicas, particularmente em dispositivos emissores de luz vermelha, como lasers e LEDs operando em torno de 612 nm.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Nesta tese, foi investigado o impacto da inserção de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) nas propriedades estruturais, térmicas e ópticas de vidros fosfato PANK, nos sistemas PANK – zNb_2O_5 e PANK – $\text{yCdS} - \text{zNb}_2\text{O}_5$, dopados com Nd_2O_3 e Eu_2O_3 . As amostras foram analisadas por espectroscopia Raman, análise térmica diferencial, absorção óptica, fotoluminescência e fotoluminescência resolvida no tempo, incluindo medidas em função da temperatura.

À luz dos resultados obtidos, a análise dos espectros Raman evidenciou que a incorporação de Nb_2O_5 induz a reorganização estrutural da matriz PANK, indicada pela redução

relativa das unidades vibracionais associadas aos grupos PO_4 e pelo surgimento de bandas Raman atribuídas às unidades NbO_6 . Esse comportamento indica a formação de ligações P-O-Nb e Nb-O-Nb , confirmando a participação do nióbio na estrutura da rede vítrea. Como consequência dessa reorganização, observou-se, em ambos os conjuntos, uma redução da energia de fônon do vidro fosfato-nióbio, confirmando as alterações estruturais induzidas pela incorporação de Nb_2O_5 ao vidro fosfato. Esse resultado indica que, no sistema vítreo com a composição química adequada, o Nb_2O_5 pode atuar predominantemente como formador de rede, promovendo a formação de uma matriz hospedeira mais favorável às propriedades luminescentes dos íons TR^{3+} . As medidas de análise térmica diferencial mostraram que a incorporação de Nb_2O_5 altera o comportamento térmico das amostras do sistema PANK – zNb_2O_5 . A temperatura de transição vítrea aumentou de 430 °C, na amostra livre de nióbio, para 466 °C, na amostra contendo 20% em peso de Nb_2O_5 . Esse resultado indica que a presença do Nb_2O_5 contribui para o fortalecimento da rede vítrea, promovendo o aumento da estabilidade térmica e da durabilidade química.

Os espectros de absorção óptica revelaram que o aumento da concentração de Nb_2O_5 provoca um *redshift* na borda da banda de absorção da matriz PANK, acompanhadas pela redução da energia de *gap* óptico. Essas modificações foram corroboradas pelo aumento da assimetria dos sítios ocupados pelos íons TR^{3+} , conforme indicado pela elevação da razão de intensidade relativa (R) e do parâmetro de intensidade de Judd–Ofelt (Ω_2). Nesse contexto, conclui-se que a fotoluminescência dos íons de Eu^{3+} mostrou-se uma sonda microestrutural eficiente para analisar a simetria dos sítios ocupados pelos íons terras raras. Nas amostras dopadas com Eu_2O_3 , esse aumento da assimetria favoreceu a probabilidade de emissão radiativa da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, resultando no aumento da intensidade da banda de emissão centrada em 612 nm. Adicionalmente, em ambos os conjuntos, os tempos de vida dos níveis eletrônicos metaestáveis $^4\text{F}_{3/2}$ do Nd^{3+} e $^5\text{D}_0$ do Eu^{3+} diminuíram com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , indicando que as modificações estruturais promovidas pelo pentóxido de nióbio influenciam as taxas de emissão radiativa e não radiativa dos íons emissores. Apesar dessas semelhanças, os dois conjuntos analisados apresentaram diferenças relevantes.

A análise das curvas de decaimento de fotoluminescência indicou que, no sistema vítreo PANK – yCdS – zNb_2O_5 , a presença simultânea de CdS e Nb_2O_5 levou à distribuição aleatória dos íons TR^{3+} em dois sítios médios distintos de baixa simetria. Em contrapartida, no sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 , as curvas de decaimento de PL indicaram que os íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} estão inseridos predominantemente em um único sítio médio de baixa simetria, sugerindo maior homogeneidade do ambiente local em comparação com o sistema nanoestruturado com CdS .

Além disso, no sistema nanoestruturado, foi observada a transferência de energia radiativa entre os NCs de CdS e os íons de Nd^{3+} . As análises em função da temperatura mostraram que as propriedades fotoluminescentes de ambos os conjuntos são sensíveis à variação térmica. As alterações observadas na intensidade de emissão e nos tempos de vida experimentais indicam a atuação de processos de decaimentos não radiativos termicamente ativados, especialmente a relaxação multifônon. Ademais, verificou-se que a redução dos tempos de vida experimentais com o aumento da quantidade de Nb_2O_5 ocorre independentemente da temperatura das amostras, evidenciando que as modificações estruturais promovidas pelo nióbio exercem papel determinante na dinâmica de emissão dos íons terras raras.

Todas as amostras investigadas apresentaram razão de ramificação igual ou superior a 70% para a transição hipersensível, indicando elevada probabilidade de emissão radiativa na região do vermelho. Além disso, no sistema PANK – zNb_2O_5 , a eficiência quântica de PL do Eu^{3+} aumentou de 79%, na amostra livre de Nb_2O_5 , para 93%, na amostra com maior concentração de Nb_2O_5 . Em síntese, os resultados confirmam que o Nb_2O_5 é um componente estratégico para o controle estrutural dos sistemas vítreos e para a otimização das propriedades fotoluminescentes dos íons TR^{3+} . Em particular, a baixa energia de fônon, os elevados valores de eficiência quântica e a alta razão de ramificação da transição hipersensível indicam que os vidros fosfato–nióbio dopados com Eu_2O_3 são materiais promissores para o desenvolvimento de dispositivos emissores de luz vermelha, tais como lasers e LEDs com emissão em torno de 612 nm.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como continuidade deste trabalho, pretende-se calcular a eficiência quântica de fotoluminescência das amostras dopadas com Nd_2O_3 . Adicionalmente, estudos futuros poderão aprofundar a investigação da influência dos grupos OH nos processos de desativação não radiativa dos íons de Nd^{3+} e Eu^{3+} . Propõe-se também que a síntese das amostras seja realizada em forno sob condições de vácuo, a fim de reduzir a disponibilidade de vapor d'água e, conseqüentemente, minimizar a incorporação de grupos OH à estrutura vítrea. Além disso, a produção de sistemas vítreos em função da concentração dos dopantes poderá permitir a identificação da concentração do dopante que maximiza a eficiência quântica de fotoluminescência dos íons TR^{3+} .

APÊNDICE A: Artigos científicos publicados

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123232>

Journal of Non-Crystalline Solids 646 (2024) 123232



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

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



Influence of Nb₂O₅ on the luminescent and structural properties of nanostructured phosphate glasses doped with RE³⁺ ions

Luiz P. Silva Neto^{a,*}, Nilmar Camilo^a, José C. Filho^{b,*}, Viviane Pilla^a, Luana E.S. Silva^c, Noelio O. Dantas^c, Acácio A. Andrade^{a,*}

^a Grupo de Propriedades Ópticas e Térmicas de Materiais (GPOTM), Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, CP 38400-902, Uberlândia, MG, Brazil

^b Instituto Federal do Norte Minas Gerais, Campus Januária, CP 39480-000, Januária, MG, Brazil

^c Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturais e Funcionais (LNMNF), Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, CP 57480-000, Maceió, AL, Brazil

<https://link.springer.com/article/10.1007/s13538-026-02010-0>

Brazilian Journal of Physics (2026) 56:82

<https://doi.org/10.1007/s13538-026-02010-0>



Impact of Nb₂O₅ on the Glass Structure and Quantum Efficiency of Eu³⁺-doped Phosphate Glasses

Luiz Pereira da Silva Neto¹ · José Carlos Silva Filho² · Nilmar Silva Camilo¹ · Viviane Pilla¹ · Luana Estefhane Santos Silva³ · Noelio Oliveira Dantas³ · Acácio Aparecido Andrade¹

Received: 27 October 2025 / Accepted: 5 January 2026

© The Author(s) 2026

APÊNDICE B: Trabalhos apresentados em eventos científicos





XI ENCONTRO MINEIRO DE FÍSICA

Certificado de Apresentação de Pôster

UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS

Certificamos que o trabalho intitulado **Efeito do Nb₂O₅ nas propriedades estruturais e ópticas da matriz de vidro fosfato nanoestruturadas com NCs de CdS e dopada com Eu₂O₃**, foi apresentado por **Luiz P. da Silva Neto**, com autoria de **Jorge E. Mabjaia, Luiz P. da Silva Neto, Nilmar S. Camilo, José C. S. Filho, Noelio O. Dantas e Acácio A. Andrade**, na modalidade pôster durante o XI Encontro Mineiro de Física, realizado na Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

Lavras, 09 de agosto de 2024

Angélica Sousa da Mata

Angélica Sousa da Mata
Coordenadora Geral

SBF
SOCIEDADE BRASILEIRA DE FÍSICA

FAPEMIG

APÊNDICE C: Deconvolução Gaussiana e tabela de atribuição dos modos vibracionais das bandas nos espectros Raman

APÊNDICE C₁: Sistema vítreo PANK – yCdS – zNb₂O₅ dopado com Nd³⁺

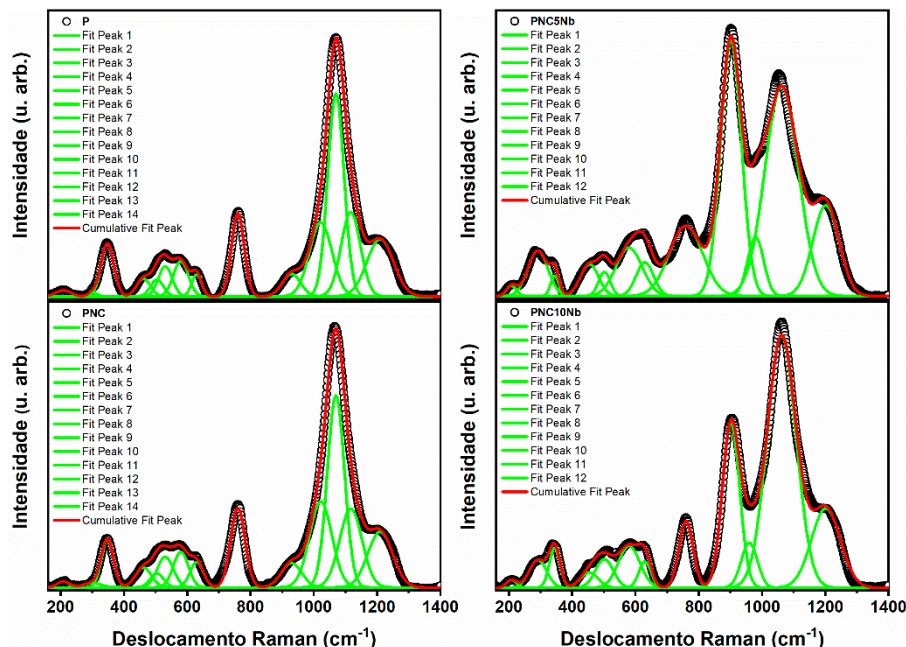


Figura 57 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras P, PNC, PNC5Nb e PNC10Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

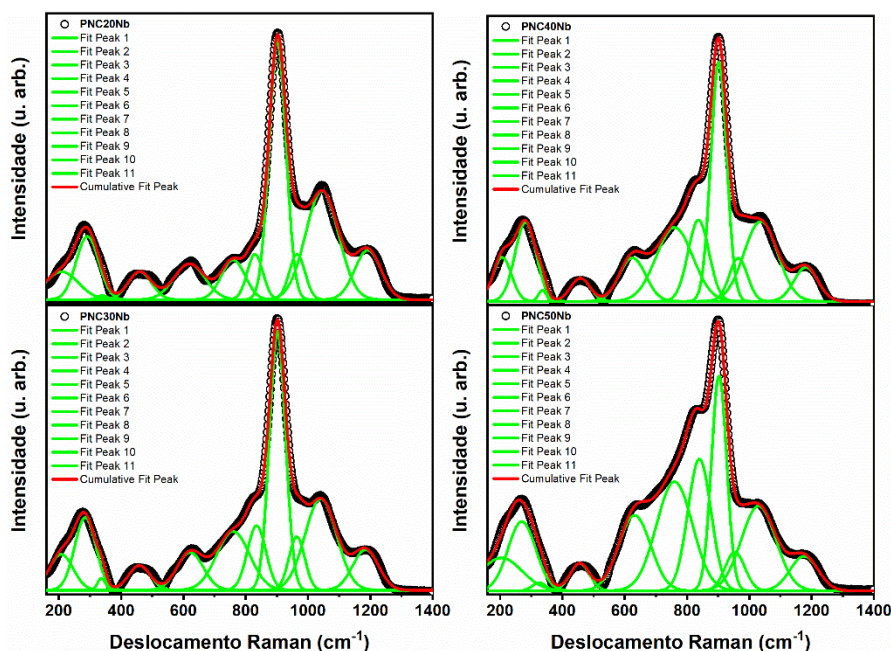


Figura 58 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Tabela 15 – Números de onda das posições de pico das bandas nos espectros Raman da PANK ($40\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 35\text{Na}_2\text{O} - 10\text{K}_2\text{O}$) e do CdS, juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.

ESPECTRO RAMAN		
NÚMERO DE ONDA (cm^{-1})		MODOS VIBRACIONAIS
PANK	CdS	
209	–	Modo de vibração de flexão das ligações O–K–O [43]
–	300	Primeiro fônon óptico longitudinal (1LO) [41,117,118]
302	–	Vibração de flexão e torção das ligações O–P–O e PO_2 [43,116,125]
348	–	Modo de flexão das cadeias de fosfato (tetraedro PO_4) com K como modificador [43,51,116,136]
462	–	Vibrações de flexão das ligações O–P–O sobrepostas às vibrações das unidades estruturais AlO_6 [43,49,205,206]
505	–	Frequência fundamental da unidade estrutural (PO_4^{3-}) ou harmônicos de vibração de flexão P=O [43,49]
531	–	Modos de flexão das ligações O–P–O e O=P–O e vibrações de flexão e torção atribuídas às vibrações de movimento do cátion e conformação da cadeia de fosfato [43,51,116]
580	–	Modo de vibração da ligação Al–O [43,125]
630	–	Vibração de alongamento simétrico dos BOs nas unidades Q^2 (PO_2) $^-$ das ligações P–O–P e vibração da ligação Al–O [43,116,125,136,174,205]
760	–	Modos de alongamento simétrico das ligações P–O–P em unidades de dímero Q^1 (P_2O_7) $^{4-}$ [17,43,122,174,205]
930	–	ν_s (Q^0): vibração de estiramento (alongamento) simétrico dos NBOs na unidade estrutural Q^0 (PO_4) $^{3-}$ [17,29,43,51,116,125,136,174]
1022	–	ν_s (Q^1): vibração de alongamento simétrico dos NBOs em Q^1 (PO_3) $^{2-}$ [17,29,43,51,125]
1070		
1117	–	ν_s (Q^2): vibração de alongamento simétrico dos NBOs em Q^2 (PO_2) $^-$ [29,43,51,116,125,136]
1210	–	ν_{as} (Q^2): vibração de alongamento assimétrico dos NBOs em Q^2 (PO_2) $^-$ [29,43,116,122,125,136,205]

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Tabela 16 – Números de onda das posições de pico das bandas Raman do Nb₂O₅ nos espectros das amostras P, PNC, PNC5Nb, PNC10Nb, PNC20Nb, PNC30Nb, PNC40Nb e PNC50Nb, juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.

ESPECTRO RAMAN						
NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)						MODOS VIBRACIONAIS
P [43]	CdS [41]	Nb ₂ O ₅ [207]	PNC	PNC 5 – 10Nb	PNC 20 – 50Nb	
209	–	–	209	209	205–210	
–	–	305	–	292	270–292	(262–305) Modo de vibração de flexão da ligação Nb–O–Nb [29,119]
302	300		301	–	–	
348	–	–	348	345	326–340	–
462	–	470	462	455	456–460	(430–480) Modos vibracionais de acoplamento das ligações O–P–O e O–Nb–O [31,120,124]
505	–	–	505	502	–	–
531	–	550	531	–	–	(520–559) Modos de flexão das ligações O–P–O acoplados aos modos das ligações Nb–O [29,120,124]
580	–	–	580	580	–	–
630	–	625 635	630	630	620–632	(620–635) Vibração de estiramento simétrico da ligação Nb–O em octaedros (NbO ₆) ligados pelos cantos em uma estrutura de rede 3D [17,29,30,120,123]
760	–	–	760	760	760	–
–	–	840	–	–	830–840	(820–865) Modos de vibração das ligações Nb–O–Nb em uma cadeia de NbO ₆ (unidades estruturais interconectadas formando cadeias de nióbio) [29,31,122–124,184]
–	–	900	–	902	902–903	(900–920) Vibração da ligação curta Nb–O em um NbO ₆ com NBOs e/ou com alto grau de distorção (NbO ₆ isolados) [16,17,29,30,119–123,184]
930	–	–	930	960–980	954–965	–
1022	–	–	1022	–	–	
1070	–	–	1070	1062	1030–1045	
1117	–	–	1117	–	–	
1210	–	–	1210	1202	1176–1192	

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

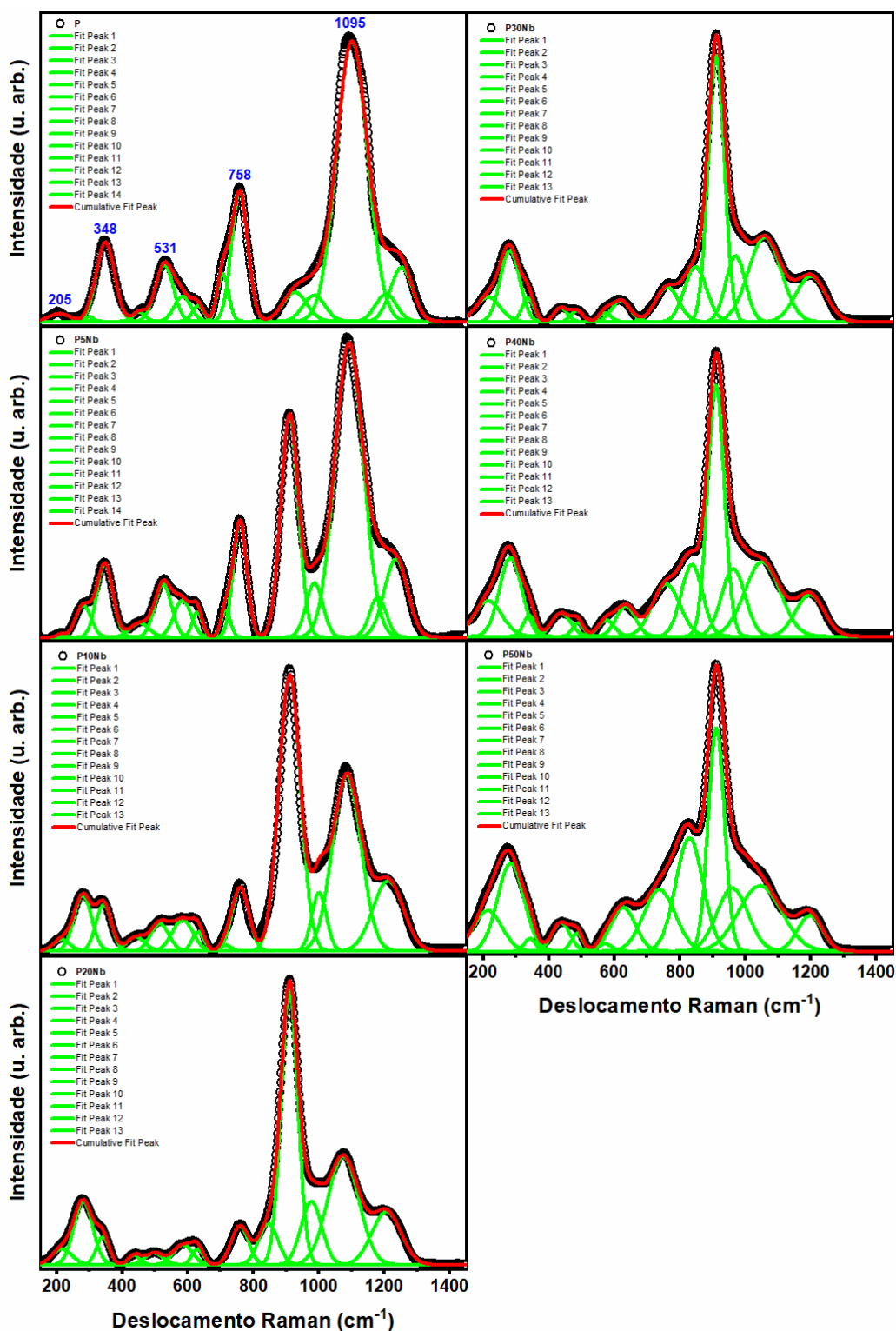
APÊNDICE C2: Sistema vítreo PANK – zNb_2O_5 

Figura 59 – Deconvolução Gaussiana dos espectros Raman das amostras P, P5Nb, P10Nb, P20Nb, P30Nb, P40Nb e P50Nb. As curvas em verde representam os ajustes Gaussianos correspondentes a cada modo vibracional ativo das bandas que compõem os respectivos espectros Raman, enquanto a curva em vermelho corresponde ao ajuste Gaussiano global. Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Tabela 17 – Números de onda das posições de pico das bandas nos espectros Raman da PANK ($40\text{P}_2\text{O}_5 - 15\text{Al}_2\text{O}_3 - 35\text{Na}_2\text{O} - 10\text{K}_2\text{O}$), juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.

ESPECTRO RAMAN	
NÚMERO DE ONDA cm^{-1}	MODOS VIBRACIONAIS
PANK	
208	Modo de vibração de flexão das ligações O–K–O [43]
300	Vibração de flexão e torção das ligações O–P–O e PO_2 [43,116,125]
349	Modo de flexão das cadeias de fosfato (tetraedro PO_4) com K como modificador [43,51,116,136]
451	Vibrações de flexão das ligações O–P–O sobrepostas às vibrações das unidades estruturais AlO_6 [43,49,205,206]
528	Modos de flexão das ligações O–P–O e O=P–O e vibrações de flexão e torção atribuídas às vibrações de movimento do cátion e conformação da cadeia de fosfato [43,51,116]
584	Modo de vibração da ligação Al–O [43,125]
632	Vibração de alongamento simétrico dos BOs nas unidades $\text{Q}^2 (\text{PO}_2)^-$ das ligações P–O–P e vibração da ligação Al–O [43,116,125,136,174,205]
707	Modos de alongamento simétrico das ligações P–O–P em unidades de dímero $\text{Q}^1 (\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ [17,43,122,174,205]
759	
927	$\nu_s (\text{Q}^0)$: vibração de estiramento (alongamento) simétrico dos NBOs na unidade estrutural $\text{Q}^0 (\text{PO}_4)^{3-}$ [17,29,43,51,116,125,136,174]
986	
1101	$\nu_s (\text{Q}^1)$: vibração de alongamento simétrico dos NBOs em $\text{Q}^1 (\text{PO}_3)^{2-}$ [17,29,43,51,125]
1205	$\nu_s (\text{Q}^2)$: vibração de alongamento simétrico dos NBOs em $\text{Q}^2 (\text{PO}_2)^-$ [29,43,51,116,125,136]
1252	$\nu_{as} (\text{Q}^2)$: vibração de alongamento assimétrico dos NBOs em $\text{Q}^2 (\text{PO}_2)^-$ [29,43,116,122,125,136,205]

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

Tabela 18 – Números de onda das posições de pico das bandas Raman do Nb₂O₅ nos espectros das amostras P, P5Nb, P10Nb, P20Nb, P30Nb, P40Nb e P50Nb, juntamente com suas atribuições dos modos vibracionais.

ESPECTRO RAMAN			
NÚMERO DE ONDA (cm ⁻¹)			MODOS VIBRACIONAIS
P [43]	Nb ₂ O ₅ [207]	P5Nb – P50Nb	
208	–	210–216	–
–	305	280–284	(262–305) Modo de vibração de flexão da ligação Nb–O–Nb [29,119]
300		–	
349	–	337–347	–
451	470	437–453	(430–480) Modos vibracionais de acoplamento das ligações O–P–O e O–Nb–O [31,120,124]
528	550	486–525	(520–559) Modos de flexão das ligações O–P–O acoplados aos modos das ligações Nb–O [29,120,124]
584	–	–	–
632	625 635	620–635	(620–635) Vibração de estiramento simétrico da ligação Nb–O em octaedros (NbO ₆) ligados pelos cantos em uma estrutura de rede 3D [17,29,30,120,123]
707	–	716	–
759	–	738–761	–
–	840	829–848	(820–865) Modos de vibração das ligações Nb–O–Nb em uma cadeia de NbO ₆ (unidades estruturais interconectadas formando cadeias de nióbio [29,31,122–124,184]
–	900	910–911	(900–920) Vibração da ligação curta Nb–O em um NbO ₆ com NBOs e/ou com alto grau de distorção (NbO ₆ isolados) [16,17,29,30,119–123,184]
927	–	–	–
986	–	960–1001	
1101	–	1045–1092	
1205	–	1180	
1252	–	1197–1235	

Fonte: Produzida pelo próprio autor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Manasa, T. Srihari, C. Basavapoornima, A.S. Joshi, C.K. Jayasankar, Spectroscopic investigations of Nd³⁺ ions in niobium phosphate glasses for laser applications, *J. Lumin.* 211 (2019) 233–242.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.023>.
- [2] L.M. Marcondes, L. Rodrigues, C. Ramos da Cunha, R.R. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, F.C. Cassanjes, G.Y. Poirier, Rare-earth ion doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical device applications, *J. Lumin.* 213 (2019) 224–234.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.012>.
- [3] 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 F. Silva, R.R. Gonçalves, R. Falci, Y. Messadeq, I.D. de O. Branco, B.M. Cerrutti, H. Bradtmüller, H. Eckert, J.L. Ferrari, 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>.
- [4] C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 511–516.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200301005>.
- [5] H.A. Höpfe, Recent developments in the field of Inorganic phosphors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 3572–3582.
<https://doi.org/10.1002/anie.200804005>.
- [6] P. Sousa Filho, A. Galaço, O. Serra, Rare earths: periodic table, discovery, exploration in brazil and applications, *Quim. Nova* (2019).
<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170438>.
- [7] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geoscience Frontiers* 10 (2019) 1285–1303.
<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- [8] Y. Shen, J. Lifante, I. Zabala-Gutierrez, M. de la Fuente-Fernández, M. Granado, N. Fernández, J. Rubio-Retama, D. Jaque, R. Marin, E. Ximendes, A. Benayas, Reliable and Remote Monitoring of Absolute Temperature during Liver Inflammation via Luminescence-Lifetime-Based Nanothermometry, *Advanced Materials* 34 (2022).
<https://doi.org/10.1002/adma.202107764>.

- [9] V. Uma, K. Marimuthu, G. Muralidharan, Effect of modifier oxides (SrO, Al₂O₃, ZnO, CdO, PbO and Bi₂O₃) on the luminescence properties of Er³⁺ doped telluroborate glasses for laser and optical amplifier applications, *J. Lumin.* 207 (2019) 534–544. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.001>.
- [10] U.S. Geological Survey, MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2025, Reston, Virginia, 2025. Acessado em 29 de março de 2026. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/mineral-commodity-summaries>.
- [11] Agência Nacional de Mineração, Sumário Mineral 2025: Ano-Base 2024., Brasília, 2025. Acessado em 29 de março de 2026. <http://www.anm.gov.br>.
- [12] 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>.
- [13] J.C. Filho, S.A. Lourenço, P.Z. Ferreira, V. Pilla, D.N. Messias, A.C. Almeida Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Thermal window of constant luminescence quantum efficiency of Nd³⁺-doped phosphate glass, *J. Lumin.* 180 (2016) 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.018>.
- [14] L. Hu, D. He, H. Chen, X. Wang, T. Meng, L. Wen, J. Hu, Y. Xu, S. Li, Y. Chen, W. Chen, S. Chen, J. Tang, B. Wang, Research and development of neodymium phosphate laser glass for high power laser application, *Opt. Mater. (Amst)*. 63 (2017) 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.052>.
- [15] J.S. Hayden, A.J. Marker III, T.I. Suratwala, J.H. Campbell, Surface tensile layer generation during thermal annealing of phosphate glass, *J. Non. Cryst. Solids* 263–264 (2000) 228–239. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00672-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00672-9).
- [16] K. Fukumi, S. Sakka, Coordination state of Nb⁵⁺ ions in silicate and gallate glasses as studied by Raman spectroscopy, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2819–2823. <https://doi.org/10.1007/BF00547456>.
- [17] S. Lee, H. Maeda, A. Obata, K. Ueda, T. Narushima, T. Kasuga, Structures and dissolution behaviors of MgO–CaO–P₂O₅–Nb₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 438 (2016) 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.02.006>.
- [18] 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>.

- [19] T. Komatsu, T. Honma, T. Tasheva, V. Dimitrov, Structural role of Nb₂O₅ in glass-forming ability, electronic polarizability and nanocrystallization in glasses: A review, *J. Non. Cryst. Solids* 581 (2022) 121414.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121414>.
- [20] C. Ye, Ca₂MgSi₂O₇: Ce³⁺/Tb³⁺/Eu³⁺ phosphors: Multicolor tunable luminescence via Ce³⁺ → Tb³⁺, Tb³⁺ → Eu³⁺ and Ce³⁺ → Tb³⁺ → Eu³⁺ energy transfers, *J. Lumin.* 213 (2019) 75–81.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.004>.
- [21] A.G. Bispo, S.A.M. Lima, L.D. Carlos, R.A.S. Ferreira, A.M. Pires, Red-Emitting Coatings for Multifunctional UV/Red Emitting LEDs Applied in Plant Circadian Rhythm Control, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 9 (2020) 016008.
<https://doi.org/10.1149/2.0122001JSS>.
- [22] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1–45.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.
- [23] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review* 127 (1962) 750–761.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [24] 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>.
- [25] R. Reisfeld, C.K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1977.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-66696-4>.
- [26] R.T. Moura, A.N. Carneiro Neto, R.L. Longo, O.L. Malta, On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f–4f transitions in Eu³⁺ complexes based on the chemical bond overlap polarizability, *J. Lumin.* 170 (2016) 420–430.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.016>.
- [27] J.H. Campbell, J.S. Hayden, A. Marker, High-Power Solid-State Lasers: a Laser Glass Perspective, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2 (2011) 3–29.
<https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2011.00044.x>.
- [28] J.H. Campbell, T.I. Suratwala, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, *J. Non. Cryst. Solids* 263–264 (2000) 318–341.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00645-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00645-6).

- [29] A. Senapati, S.K. Barik, R. Venkata Krishnan, S. Chakraborty, H. Jena, Studies on synthesis, structural and thermal properties of sodium niobium phosphate glasses for nuclear waste immobilization applications, *J. Therm. Anal. Calorim.* 148 (2023) 355–369.
<https://doi.org/10.1007/s10973-022-11760-3>.
- [30] S. Benyounoussy, L. Bih, F. Muñoz, F. Rubio-Marcos, M. Naji, A. El Bouari, Structure, dielectric, and energy storage behaviors of the lossy glass–ceramics obtained from Na_2O – Nb_2O_5 – P_2O_5 glassy–system, *Phase Transitions* 94 (2021) 634–650.
<https://doi.org/10.1080/01411594.2021.1949458>.
- [31] 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.jnoncrysol.2004.08.122>.
- [32] 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>.
- [33] L.M. Marcondes, C.R. da Cunha, B.P. de Sousa, S. Maestri, R.R. Gonçalves, F.C. Cassanjes, G.Y. Poirier, Thermal and spectroscopic properties studies of Er^{3+} –doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ –codoped niobium germanate glasses for optical applications, *J. Lumin.* 205 (2019) 487–494.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.046>.
- [34] K.A. Naseer, G. Sathiyapriya, K. Marimuthu, T. Piotrowski, M.S. Alqahtani, E.S. Yousef, Optical, elastic, and neutron shielding studies of Nb_2O_5 varied Dy^{3+} doped barium–borate glasses, *Optik (Stuttg.)* 251 (2022) 168436.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168436>.
- [35] 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>.
- [36] T. Srihari, C.K. Jayasankar, Spectral investigations of Sm^{3+} –doped niobium phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 66 (2017) 35–42.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.027>.
- [37] T. Srihari, C.K. Jayasankar, Fluorescence properties and white light generation from Dy^{3+} –doped niobium phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 69 (2017) 87–95.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.001>.

- [38] 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>.
- [39] N.O. Dantas, E.O. Serqueira, A.C.A. Silva, A.A. Andrade, S.A. Lourenço, High Quantum Efficiency of Nd^{3+} Ions in a Phosphate Glass System using the Judd–Ofelt Theory, *Brazilian Journal of Physics* 43 (2013) 230–238.
<https://doi.org/10.1007/s13538-013-0145-y>.
- [40] J.C. Filho, D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Temperature-dependence on the lifetime of Nd^{3+} -doped phosphate glass, *J. Lumin.* 219 (2020) 116901.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116901>.
- [41] N.S. Camilo, J.C.S. Filho, S.A. Lourenço, D.N. Messias, V. Pilla, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Study of the optical and structural properties of the phosphate glass doped with CdS nanocrystals and co-doped with Nd^{3+} ions, *J. Alloys Compd.* 864 (2021) 158126.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158126>.
- [42] N.S. Camilo, D.N. Messias, V. Pilla, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, High photoluminescence quantum efficiency in near infrared of CdS nanocrystals in glass phosphate matrix, *J. Lumin.* 249 (2022) 118956.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118956>.
- [43] 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 $\text{P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O}$ phosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 815 (2020) 152359.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152359>.
- [44] J.C.S. Filho, S.C. Zilio, N. Camilo, V. Pilla, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Athermal phosphate glass matrix at room temperature investigated by thermal lens, *Physica B Condens. Matter* 679 (2024) 415762.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2024.415762>.
- [45] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851.
<https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [46] G. Vijaya, S. Surendra, A. Amarnath, Optical Amplifiers from Rare–Earth Co–Doped Glass Waveguides, in: *Advances in Optical Amplifiers*, InTech, 2011.
<https://doi.org/10.5772/14196>.
- [47] F. Muñoz, J. Rocherullé, I. Ahmed, L. Hu, Phosphate Glasses, in: 2019: pp. 553–594.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-93728-1_16.

- [48] R.K. Brow, Review: the structure of simple phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 263–264 (2000) 1–28.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00620-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00620-1).
- [49] Y.M. Moustafa, K. El-Egili, Infrared spectra of sodium phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 240 (1998) 144–153.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00711-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00711-X).
- [50] C. Ivascu, I.B. Cozar, L. Daraban, G. Damian, Spectroscopic investigation of P_2O_5 – CdO – Li_2O glass system, *J. Non. Cryst. Solids* 359 (2013) 60–64.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.008>.
- [51] A. Moguš-Milanković, A. Gajović, A. Šantić, D.E. Day, Structure of sodium phosphate glasses containing Al_2O_3 and/or Fe_2O_3 . Part I, *J. Non. Cryst. Solids* 289 (2001) 204–213.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00701-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00701-3).
- [52] J. Chang, E.R. Waclawik, Colloidal semiconductor nanocrystals: controlled synthesis and surface chemistry in organic media, *RSC Adv.* 4 (2014) 23505–23527.
<https://doi.org/10.1039/C4RA02684E>.
- [53] F.A. Sigoli, A.G. Bispo Junior, P.C. Sousa Filho, *Lantanídeos: química, luminescência e aplicações*, Átomo, Campinas, 2022.
- [54] A.P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science* (1979). 271 (1996) 933–937.
<https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933>.
- [55] M.C. Schlamp, X. Peng, A.P. Alivisatos, Improved efficiencies in light emitting diodes made with $CdSe$ (CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 5837–5842.
<https://doi.org/10.1063/1.366452>.
- [56] V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M.G. Bawendi, Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots, *Science* (1979). 290 (2000) 314–317.
<https://doi.org/10.1126/science.290.5490.314>.
- [57] N.C. Greenham, X. Peng, A.P. Alivisatos, Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 17628–17637.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17628>.
- [58] W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng, Experimental Determination of the Extinction Coefficient of $CdTe$, $CdSe$, and CdS Nanocrystals, *Chemistry of Materials* 15 (2003) 2854–2860.

<https://doi.org/10.1021/cm034081k>.

- [59] N.G. Connelly, Nomenclature of inorganic chemistry. IUPAC recommendations 2005, Royal Society of Chemistry, 2005.
- [60] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Extractive metallurgy of rare earths, CRC Press, Boca Raton, 2005.
- [61] D.J. Griffiths, Introduction to electrodynamics, 3rd ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 1999.
- [62] R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands, Lições de Física de Feynman: Mecânica, Radiação e Calor, Bookman, Porto Alegre, 2008.
- [63] H.M. Nussenzveig, Curso de Física Básica: Ótica, Relatividade e Física Quântica, 2nd ed., Blucher, São Paulo, 2014.
- [64] I.S. Oliveira, Introdução à física do estado sólido, 3rd ed., Editora Livraria da Física, São Paulo, 2017.
- [65] J. García Solé, L.E. Bausá, D. Jaque, An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids, John Wiley & Sons, Chichester, England, 2005.
- [66] D.J. Griffiths, Introduction to quantum mechanics, 2nd ed., Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, Estados Unidos, 2005.
- [67] A.N. Carneiro Neto, Reinterpretando os efeitos do ambiente químico nos parâmetros de intensidades nas transições eletrônicas F-F, Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- [68] B. Valeur, Molecular fluorescence: principles and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [69] W. Thor, A.N. Carneiro Neto, R.T. Moura, K.-L. Wong, P.A. Tanner, Europium (III) coordination chemistry: structure, spectra and hypersensitivity, *Coord. Chem. Rev.* 517 (2024) 215927.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215927>.
- [70] J.R. Lakowicz, Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy, in: J.R. Lakowicz (Ed.), Principles of Fluorescence Spectroscopy, Springer US, Boston, MA, 2006: pp. 27–61.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4_2.
- [71] J.F. Silva, Fotoluminescência de nanomateriais versus temperatura: sintonização de cor e nanotermometria óptica, Tese, Universidade Federal de Alagoas, 2019.
- [72] B.M. Walsh, Judd-Ofelt theory: principles and practices, in: Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing, Springer Netherlands, Dordrecht, 2006: pp. 403–433.
https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.

- [73] J.-C.G. Bünzli, S. V. Eliseeva, Basics of Lanthanide Photophysics, in: P. Hänninen, H. Härmä (Eds.), *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-21023-5>.
- [74] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, 50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist’s view of the formalism and its application, *J. Lumin.* 136 (2013) 221–239.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.035>.
- [75] J.J. Sakurai, *Modern quantum mechanics*, Revised, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1994.
- [76] C. Valverde, B. Baseia, V.S. Bagnato, Mecanismos de alargamento de linhas espectrais atômicas, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 38 (2016).
<https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2016-0092>.
- [77] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, 1st ed., GEN LTC, Rio de Janeiro, 1979.
- [78] D. Garcia, M. Faucher, Crystal Field in Non-Metallic (Rare Earth) Compounds, in: K.A. GschneidnerK, L. Eyring (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science B.V., 1995: pp. 263–304.
[https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(05\)80113-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(05)80113-8).
- [79] G. Blasse, B.C. Grabmaier, A General Introduction to Luminescent Materials, in: *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994: pp. 1–9.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1.
- [80] J.G. Bünzli, The europium (III) ion as spectroscopic probe in bioinorganic chemistry, *Inorganica Chim. Acta* 139 (1987) 219–222.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84084-0](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84084-0).
- [81] M.N. Getz, O. Nilsen, P.-A. Hansen, Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO₄: Ln³⁺ (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) thin films made by atomic layer deposition, *Sci. Rep.* 9 (2019) 10247.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-46694-8>.
- [82] Y. Ghorbani, I.M.S.K. Ilankoon, N. Dushyantha, G.T. Nwaila, Rare earth permanent magnets for the green energy transition: Bottlenecks, current developments and cleaner production solutions, *Resour. Conserv. Recycl.* 212 (2025) 107966.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107966>.

- [83] S.E. de C.S. Brasília: Senado Federal, Terras-raras: estratégia para o futuro, Em Discussão!: Revista de Audiências Públicas Do Senado Federal 4 (2013) 6–16. Acessado em 29 de março de 2026.
<http://www2.senado.leg.br/bdsf/handle/id/496343>.
- [84] Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBMat), Sociedade Brasileira de Física (SBF), Sociedade Brasileira de Geologia (SBG), Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Academia Brasileira de Ciências (ABC), CARTA ABERTA AOS DEPUTADOS FEDERAIS: Por uma legislação de minerais críticos que promova soberania, ciência e desenvolvimento, 2026. Acessado em 19 de maio de 2026.
<https://www.sbfisica.org.br/v1/sbf/entidades-cientificas-unem-se-pela-soberania-em-torno-das-terras-raras/>.
- [85] A. Ćirić, S. Stojadinović, M. Sekulić, M.D. Dramićanin, JOES: An application software for Judd-Ofelt analysis from Eu^{3+} emission spectra, J. Lumin. 205 (2019) 351–356.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.048>.
- [86] C.B. Layne, Multiphonon relaxation and excitation transfer in rare-earth doped glasses, Thesis, California Univ., 1975.
- [87] V. Mehta, G. Aka, A.L. Dawar, A. Mansingh, Optical properties and spectroscopic parameters of Nd^{3+} -doped phosphate and borate glasses, Opt. Mater. (Amst). 12 (1999) 53–63.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00074-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00074-3).
- [88] J.C. da S. Filho, Estudo do comportamento atômico no sistema vítreo fosfato PANK em função da razão $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Tese, Universidade Federal de Uberlândia, 2021.
- [89] J. Hrabovsky, P. Varak, R. Krystufek, LOMS.cz computational platform for high-throughput classical and combinatorial Judd-Ofelt analysis and rare-earth spectroscopy, Sci. Rep. 15 (2025) 28945.
<https://doi.org/10.1038/s41598-025-13620-0>.
- [90] W.T. Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 , Argonne, IL (United States), 1978.
<https://doi.org/10.2172/6417825>.
- [91] Y. Gao, Q.-H. Nie, T.-F. Xu, X. Shen, Thermal stability, Judd–Ofelt theory analysis and spectroscopic properties of a new $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped germano-tellurite glass, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 61 (2005) 2822–2826.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.10.028>.

- [92] Costa. Leandro de Santana, Investigação da eficiência quântica de luminescência pela teoria de Judd-Ofelt: Aplicação aos vidros Aluminosilicato de Cálcio dopados com Érbio, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2014.
- [93] S.P. Edirisinghe, C.A. Hogarth, Optical properties of some copper phosphate glasses containing calcium and barium, *J. Mater. Sci. Lett.* 8 (1989) 789–792.
<https://doi.org/10.1007/BF01730139>.
- [94] E.H.H. Hasabeldaim, H.C. Swart, R.E. Kroon, Web-based application software for Judd-Ofelt analysis of Eu^{3+} ion luminescence, *Results in Optics* 16 (2024) 100688.
<https://doi.org/10.1016/j.rio.2024.100688>.
- [95] M.H. V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 1542–1548.
<https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- [96] O.L. Malta, L.D. Carlos, Intensities of 4f-4f transitions in glass materials, *Quim. Nova* 26 (2003) 889–895.
<https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000600018>.
- [97] Chr.K. Jørgensen, B.R. Judd, Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides, *Mol. Phys.* 8 (1964) 281–290.
<https://doi.org/10.1080/00268976400100321>.
- [98] L.A. Riseberg, H.W. Moos, Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals, *Physical Review* 174 (1968) 429–438.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.174.429>.
- [99] Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, I.N. Vorob'ev, E.O. Orlovskaya, N.P. Barnes, S.B. Mirov, Temperature dependencies of excited states lifetimes and relaxation rates of 3–5 phonon (4–6 μm) transitions in the YAG, LuAG and YLF crystals doped with trivalent holmium, thulium, and erbium, *Opt. Mater. (Amst)*. 18 (2002) 355–365.
[https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(01\)00174-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(01)00174-4).
- [100] S.A. Egorov, J.L. Skinner, On the theory of multiphonon relaxation rates in solids, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 1533–1543.
<https://doi.org/10.1063/1.469775>.
- [101] R. Reisfeld, Radiative and non-radiative transitions of rare-earth ions in glasses, in: *Rare Earths*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 123–175.
<https://doi.org/10.1007/BFb0116557>.

- [102] T. Miyakawa, D.L. Dexter, Phonon Sidebands, Multiphonon Relaxation of Excited States, and Phonon-Assisted Energy Transfer between Ions in Solids, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 2961–2969.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2961>.
- [103] D. Ramachari, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Phonon sideband spectrum and vibrational analysis of Eu^{3+} -doped niobium oxyfluorosilicate glass, *J. Lumin.* 143 (2013) 674–679.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.05.025>.
- [104] X. Joseph, R. George, S. Thomas, M. Gopinath, M.S. Sajna, N.V. Unnikrishnan, Spectroscopic investigations on Eu^{3+} ions in Li–K–Zn fluorotellurite glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 552–560.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.07.021>.
- [105] A.A. de C. Andrade, Aplicações das técnicas de lente térmica e Z-scan ao estudo de sólidos dopados, Tese, Universidade de São Paulo, 2002.
- [106] J.C. da S. Filho, Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK: Nd^{3+} em função da temperatura, Dissertação, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [107] V.M. Martins, Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd^{3+} , Er^{3+} e Pr^{3+} e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS, Tese, Universidade Federal de Uberlândia, 2013. Acessado em 01 de março de 2026.
<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15612>.
- [108] S.E. Stokowski, D. Krashkevich, Transition-Metal Ions in Nd-Doped Glasses: Spectra and Effects on Nd Fluorescence, *MRS Proceedings* 61 (1985) 273.
<https://doi.org/10.1557/PROC-61-273>.
- [109] P.R. Ehrmann, J.H. Campbell, T.I. Suratwala, J.S. Hayden, D. Krashkevich, K. Takeuchi, Optical loss and Nd^{3+} non-radiative relaxation by Cu, Fe and several rare earth impurities in phosphate laser glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 263–264 (2000) 251–262.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00682-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00682-1).
- [110] C. Bruziquesi, J. Balena, M. Pereira, A. Silva, L. Oliveira, Níóbio: um elemento químico estratégico para o Brasil, *Quim. Nova* (2019).
<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170442>.
- [111] R.M.F. Sousa, L.E. Fernandes, W. Guerra, Níóbio, *Química Nova Na Escola* 35 (2013) 68–69.
- [112] Laboratório de Física (Bloco 1X - Sala 36B - Campus Santa Mônica), Espectrômetro Raman Confocal, Universidade Federal de Uberlândia (2026). Acessado em 20 de abril de 2026.
<https://propp.ufu.br/conteudo/espectrometro-raman-confocal>.
- [113] N.S. Camilo, CARACTERIZAÇÃO TERMO-ÓPTICA DA MATRIZ PANK DOPADA COM CdS E Nd^{3+} , Dissertação, Universidade Federal de Uberlândia, 2021.

- [114] N.B.D. Lima, J.D.L. Dutra, S.M.C. Gonçalves, R.O. Freire, A.M. Simas, Chemical Partition of the Radiative Decay Rate of Luminescence of Europium Complexes, *Sci. Rep.* 6 (2016) 21204. <https://doi.org/10.1038/srep21204>.
- [115] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses, *J. Lumin.* 65 (1995) 227–245. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0022-2313(95)00073-9).
- [116] 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>.
- [117] C. Hu, X. Zeng, J. Cui, H. Chen, J. Lu, Size Effects of Raman and Photoluminescence Spectra of CdS Nanobelts, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 20998–21005. <https://doi.org/10.1021/jp407272u>.
- [118] V.M. Dzhagan, M.Ya. Valakh, C. Himcinschi, A.G. Milekhin, D. Solonenko, N.A. Yeryukov, O.E. Raevskaya, O.L. Stroyuk, D.R.T. Zahn, Raman and Infrared Phonon Spectra of Ultrasmall Colloidal CdS Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 19492–19497. <https://doi.org/10.1021/jp506307q>.
- [119] 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>.
- [120] S.M. Hsu, J.J. Wu, S.W. Yung, T.S. Chin, T. Zhang, Y.M. Lee, C.M. Chu, J.Y. Ding, Evaluation of chemical durability, thermal properties and structure characteristics of Nb–Sr–phosphate glasses by Raman and NMR spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids* 358 (2012) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.08.006>.
- [121] I. Enomoto, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, Synthesis of nanocrystals in $\text{KNb}(\text{Ge,Si})\text{O}_5$ 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>.
- [122] L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Potassium niobato-phosphate glasses and glass–ceramics, *J. Non. Cryst. Solids* 572 (2021) 121091. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121091>.
- [123] J. Holubová, Z. Černošek, P. Hejda, The influence of niobium on the structure of Nb_2O_5 – ZnO – P_2O_5 glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 502 (2018) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.020>.

- [124] M.G. Donato, M. Gagliardi, L. Sirleto, G. Messina, A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, G.C. Righini, Raman optical amplification properties of sodium–niobium–phosphate glasses, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010).
<https://doi.org/10.1063/1.3525162>.
- [125] Y. Yue, Y. Wang, Y. Cao, S. Chen, Q. Zhou, W. Chen, L. Hu, Effect of Al_2O_3 on structure and properties of Al_2O_3 – K_2O – P_2O_5 glasses, *Opt. Mater. Express* 8 (2018) 245.
<https://doi.org/10.1364/OME.8.000245>.
- [126] G.T. Stranford, R.A. Condrate, The vibrational spectra of α - MoPO_5 and α - NbPO_5 , *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 248–253.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(84\)90008-2](https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90008-2).
- [127] J.H. Lopes, A. Magalhães, I.O. Mazali, C.A. Bertran, Effect of Niobium Oxide on the Structure and Properties of Melt-Derived Bioactive Glasses, *Journal of the American Ceramic Society* 97 (2014) 3843–3852.
<https://doi.org/10.1111/jace.13222>.
- [128] R.O. Alekseev, L.A. Avakyan, G.Yu. Shakhgildyan, G.A. Komandin, V.I. Savinkov, N.A. Romanov, A.A. Veligzhanin, S.P. Lebedev, A.M. Ermakova, G.B. Sukharina, L.A. Bugaev, V.N. Sigaev, Local atomic structure of the high refractive index La_2O_3 – Nb_2O_5 – B_2O_3 glasses, *J. Alloys Compd.* 917 (2022) 165357.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165357>.
- [129] K. Selvaraju, K. Marimuthu, T.K. Seshagiri, S.V. Godbole, Thermal, structural and spectroscopic investigations on Eu^{3+} doped boro–tellurite glasses, *Mater. Chem. Phys.* 131 (2011) 204–210.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.09.006>.
- [130] P. Porcher, P. Caro, Influence of J–mixing on the phenomenological interpretation of the Eu^{3+} ion spectroscopic properties, *J. Lumin.* 21 (1980) 207–216.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(80\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0022-2313(80)90022-8).
- [131] O.L. Malta, W.M. Azevedo, E.A. Gouveia, G.F. de Sá, On the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition of the Eu^{3+} ion in the $\{(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}_3\text{Y}(\text{NCS})_6\}$ host, *J. Lumin.* 26 (1982) 337–343.
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(82\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0022-2313(82)90060-6).
- [132] Y. Huang, K. Jang, W. Zhao, K.H. Jang, H.S. Lee, H.J. Seo, Laser site–selective excitation and emission spectroscopy of Eu^{3+} –doped $\text{Ba}_3\text{BP}_3\text{O}_{12}$, *J. Alloys Compd.* 465 (2008) 474–478.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.114>.

- [133] 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>.
- [134] M. De, S. Sharma, S. Jana, Enhancement of $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ red emission of Eu^{3+} incorporated in lead sodium phosphate glass matrix, *Physica B Condens. Matter* 556 (2019) 131–135.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.12.020>.
- [135] E. Firmino, L. da Silva Oliveira, F.C. Borges Martins, J.C.S. Filho, H.P. Barbosa, A.A. Andrade, T. Karine de Lima Rezende, R.C. de Lima, M.A. Couto dos Santos, M.S. Góes, J.L. Ferrari, Eu^{3+} -doped $\text{SiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ containing Sr^{2+} for application as fingerprinting detector, *Opt. Mater. (Amst.)* 114 (2021) 111018.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111018>.
- [136] N. Vijaya, C.K. Jayasankar, Structural and spectroscopic properties of Eu^{3+} -doped zinc fluorophosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1036 (2013) 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.09.037>.
- [137] M. Jafar, A. Balhara, S.K. Gupta, Eu^{3+} as a spectroscopic probe to understand local site-luminescence correlation in novel Y_2TiO_5 : Eu^{3+} phosphor, *J. Mol. Struct.* 1289 (2023) 135795.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135795>.
- [138] S.K. Gupta, B. Rajeshwari, S.N. Achary, S.J. Patwe, A.K. Tyagi, V. Natarajan, R.M. Kadam, Europium Luminescence as a Structural Probe: Structure-Dependent Changes in Eu^{3+} -Substituted $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 6, 2$, and 0), *Eur. J. Inorg. Chem.* 2015 (2015) 4429–4436.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201500623>.
- [139] J. Wang, H. Song, X. Kong, H. Peng, B. Sun, B. Chen, J. Zhang, W. Xu, H. Xia, Fluorescence properties of trivalent europium doped in various niobate codoped glasses, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1482–1486.
<https://doi.org/10.1063/1.1536726>.
- [140] D. Van Phan, V.X. Quang, H. Van Tuyen, T. Ngoc, V.P. Tuyen, L.D. Thanh, N.X. Ca, N.T. Hien, Structure, optical properties and energy transfer in potassium-alumino-borotellurite glasses doped with Eu^{3+} ions, *J. Lumin.* 216 (2019) 116748.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116748>.
- [141] S. Nayab Rasool, L. Rama Moorthy, C. Kulala Jayasankar, Optical and luminescence properties of Eu^{3+} -doped phosphate based glasses, *Materials Express* 3 (2013) 231–240.
<https://doi.org/10.1166/mex.2013.1123>.
- [142] E.W.J.L. Oomen, A.M.A. van Dongen, Europium (III) in oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 111 (1989) 205–213.

[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90282-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90282-2).

- [143] S.S. Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, Th. Tröster, G. Wortmann, Optical absorption and photoluminescence studies of Eu^{3+} -doped phosphate and fluorophosphate glasses, *J. Lumin.* 126 (2007) 109–120.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.05.010>.
- [144] P. Babu, C.K. Jayasankar, Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *Physica B Condens. Matter* 279 (2000) 262–281.
[https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00876-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00876-5).
- [145] R. Reisfeld, H. Mack, A. Eisenberg, Y. Eckstein, Fluorescence of Eu^{3+} in Sodium Phosphotungstate Glasses, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 273–275.
<https://doi.org/10.1149/1.2134194>.
- [146] R.S. Sonawane, S.K. Apte, S.D. Naik, D.B. Raskar, B.B. Kale, Preparation and optical study of CdS nanocrystals embedded phosphate glass, *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 618–624.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.04.015>.
- [147] E.O. Serqueira, N.O. Dantas, V. Anjos, M.A. Pereira-da-Silva, M.J.V. Bell, Optical spectroscopy of Nd^{3+} ions in a nanostructured glass matrix, *J. Lumin.* 131 (2011) 1401–1406.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.03.032>.
- [148] N.O. Dantas, E.O. Serqueira, A.P. Carmo, M.J. V. Bell, V. Anjos, G.E. Marques, Energy transfer between CdS nanocrystals and neodymium ions embedded in vitreous substrates, *Opt. Lett.* 35 (2010) 1329.
<https://doi.org/10.1364/OL.35.001329>.
- [149] A.C.A. Silva, Pontos Quânticos Semicondutores Sintetizados via Soluções Coloidais Aquosas: Estudos e Aplicações Nanobiotecnológicas, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
- [150] J. Song, C. Zhang, C. Xu, Y. Qiang, A. Lu, L. Han, Structure and luminescent properties of Eu^{3+} -doped phosphate glass for display device applications, *Applied Physics A* 128 (2022) 629.
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05775-8>.
- [151] V.M. Martins, D.N. Messias, J.L. Doualan, A. Braud, P. Camy, N.O. Dantas, T. Catunda, V. Pilla, A.A. Andrade, R. Moncorgé, Thermo-optical properties of Nd^{3+} doped phosphate glass determined by thermal lens and lifetime measurements, *J. Lumin.* 162 (2015) 104–107.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.013>.
- [152] Q. Luo, X. Qiao, X. Fan, S. Liu, H. Yang, X. Zhang, Reduction and luminescence of europium ions in glass ceramics containing SrF_2 nanocrystals, *J. Non. Cryst. Solids* 354 (2008) 4691–4694.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.07.019>.

- [153] S.K. Gupta, S. Nigam, A.K. Yadav, M. Mohapatra, S.N. Jha, C. Majumder, D. Bhattacharyya, An insight into local environment of lanthanide ions in Sr_2SiO_4 : Ln (Ln = Sm, Eu and Dy), *New Journal of Chemistry* 39 (2015) 6531–6539.

<https://doi.org/10.1039/C5NJ01191D>.

- [154] S.K. Gupta, A.K. Yadav, D. Bhattacharya, S.N. Jha, V. Natarajan, Visible light emitting Ln^{3+} ion (Ln = Sm, Eu and Dy) as a structural probe: A case study with SrZrO_3 , *J. Lumin.* 164 (2015) 1–22.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.02.055>.

- [155] N.S. Camilo, J.C.S. Filho, V. Pilla, D.N. Messias, A.C.A. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Nd^{3+} high order electrical susceptibility induced by CdS nanocrystals in a phosphate glass matrix, *J. Non. Cryst. Solids* 612 (2023) 122345.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122345>.

- [156] 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 ^{93}Nb solid-state NMR spectroscopy, *Ceram. Int.* 48 (2022) 20801–20808.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.04.062>.

- [157] K.U. Kumar, S.S. Babu, Ch.S. Rao, C.K. Jayasankar, Optical and fluorescence spectroscopy of Eu_2O_3 -doped P_2O_5 – K_2O – KF – MO – Al_2O_3 (M = Mg, Sr and Ba) glasses, *Opt. Commun.* 284 (2011) 2909–2914.

<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.02.033>.

- [158] P. Babu, K.H. Jang, E.S. Kim, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, V. Lavín, H.J. Seo, Local field dependent fluorescence properties of Eu^{3+} ions in a fluorometaphosphate laser glass, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (2011) 2139–2147.

<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.01.033>.

- [159] K. Linganna, C.K. Jayasankar, Optical properties of Eu^{3+} ions in phosphate glasses, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 788–797.

<https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.031>.

- [160] S. Pravinraj, M. Vijayakumar, K. Marimuthu, Enhanced luminescence behaviour of Eu^{3+} doped heavy metal oxide telluroborate glasses for Laser and LED applications, *Physica B Condens. Matter* 509 (2017) 84–93.

<https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.01.008>.

- [161] 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>.
- [162] R. Balakrishnaiah, R. Vijaya, P. Babu, C.K. Jayasankar, M.L.P. Reddy, Characterization of Eu^{3+} -doped fluorophosphate glasses for red emission, *J. Non. Cryst. Solids* 353 (2007) 1397–1401.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.063>.
- [163] R. Rajaramakrishna, N. Intachai, S. Kothan, P. Prongsamrong, J. Kaewkhao, Red emission material from Eu^{3+} ion doped in oxy-fluoroborate glass system, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 295 (2023) 122599.
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2023.122599>.
- [164] S. Fazal, F. Zaman, S. Ali, Y. Iqbal, N. Chanithima, S. Tuscharoen, M. Ali, K. Hayat, S. Zulfiqar, M. Arshad, A. El-Denglawey, J. Kaewkhao, Investigation of europium-doped aluminium phosphate glass for red light generation, *Ceram. Int.* 48 (2022) 24751–24757.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.05.124>.
- [165] T. Komatsu, V. Dimitrov, Features of electronic polarizability and approach to unique properties in tellurite glasses, *Int. J. Appl. Glass Sci.* 11 (2020) 253–271.
<https://doi.org/10.1111/ijag.14776>.
- [166] M. Ajroud, M. Haouari, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier, C. Garapon, Investigation of the spectroscopic properties of Nd^{3+} -doped phosphate glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (2000) 3181–3193.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/13/324>.
- [167] N. Marchin, M. Thiruvilwa, F. Lodesani, S. Urata, J. Du, Glass-water interaction and corrosion of binary sodium phosphate glasses from reactive molecular dynamics simulations, *Appl. Surf. Sci.* 731 (2026) 166451.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2026.166451>.
- [168] H. Gao, T. Tan, D. Wang, Dissolution mechanism and release kinetics of phosphate controlled release glasses in aqueous medium, *Journal of Controlled Release* 96 (2004) 29–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2003.12.031>.
- [169] T.I. Suratwala, R.A. Steele, G.D. Wilke, J.H. Campbell, K. Takeuchi, Effects of OH content, water vapor pressure, and temperature on sub-critical crack growth in phosphate glass, *J. Non. Cryst. Solids* 263–264 (2000) 213–227.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00680-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00680-8).

- [170] R.M. Wenslow, K.T. Mueller, Structural Details of Aqueous Attack on a Phosphate Glass by $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ Cross-Polarization NMR, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 9033–9038.
<https://doi.org/10.1021/jp9824252>.
- [171] L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structure–property relationships in barium borophosphate glasses modified with niobium oxide, *J. Non. Cryst. Solids* 437 (2016) 64–71.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.01.017>.
- [172] A. Stunda-Zujeva, J. Vecstaudža, G. Krieķe, 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, *Materials Science and Applied Chemistry* 34 (2017).
<https://doi.org/10.1515/msac-2017-0003>.
- [173] L. Ensuncho, H. Bradtmüller, P.S. Salmon, H. Eckert, Structural Role of Nb_2O_5 in Phosphate Glasses: An Advanced Solid-State NMR Protocol for the Glass System $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(100-x)NaPO}_3$, *J. Am. Chem. Soc.* 147 (2025) 31147–31164.
<https://doi.org/10.1021/jacs.5c09793>.
- [174] V.B. Sreedhar, K. Venkata Krishnaiah, S.K. Nayab Rasool, V. Venkatramu, C.K. Jayasankar, Raman and photoluminescence studies of europium doped zinc–fluorophosphate glasses for photonic applications, *J. Non. Cryst. Solids* 505 (2019) 115–121.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.10.035>.
- [175] C.R. Kesavulu, K.K. Kumar, N. Vijaya, K.-S. Lim, C.K. Jayasankar, Thermal, vibrational and optical properties of Eu^{3+} -doped lead fluorophosphate glasses for red laser applications, *Mater. Chem. Phys.* 141 (2013) 903–911.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.06.021>.
- [176] M. Saad, W. Stambouli, S.A. Mohamed, H. Elhouichet, Ag nanoparticles induced luminescence enhancement of Eu^{3+} doped phosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 705 (2017) 550–558.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.410>.
- [177] M. Gökçe, Development of Eu^{3+} doped bismuth germanate glasses for red laser applications, *J. Non. Cryst. Solids* 505 (2019) 272–278.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.011>.
- [178] P. Aryal, C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, S.J. Kang, J. Kaewkhao, N. Chanthima, B. Damdee, Optical and luminescence characteristics of Eu^{3+} -doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:CaO}$ glasses for visible red laser and scintillation material applications, *Journal of Rare Earths* 36 (2018) 482–491.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.017>.

- [179] F.J. Caixeta, A.E. Berno, M.P. Abuçafy, E.P. Ferreira-Neto, L. V. Albino, T.A. Lodi, M. Nalin, E.C. Marques, A.M. Feltran, A.B. Acosta, V. dos S. de Souza, R.R. Gonçalves, S.J.L. Ribeiro, D.F. Franco, Luminescent thermometry using borogermanate glass doped with europium recovered from electronic waste, *J. Lumin.* 294 (2026) 121831. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2026.121831>.
- [180] J.C. da S. Filho, Estudo dos parâmetros termo-óticos do vidro fosfato PANK: Nd³⁺ em função da temperatura, Dissertação, Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- [181] J.E. Mabjaia, Síntese e caracterização termo-ótica de filmes finos de Au/CdSe para aplicação em células fotovoltaicas, Dissertação, Universidade Federal de Uberlândia, 2025.
- [182] L.P. Silva Neto, N. Camilo, J.C. Filho, V. Pilla, L.E.S. Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Influence of Nb₂O₅ on the luminescent and structural properties of nanostructured phosphate glasses doped with RE³⁺ ions, *J. Non. Cryst. Solids* 646 (2024) 123232. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123232>.
- [183] B. Qian, X. Liang, S. Yang, S. He, L. Gao, Effects of lanthanum addition on the structure and properties of iron phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1027 (2012) 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.05.078>.
- [184] L. Koudelka, P. Kalenda, P. Mošner, L. Montagne, B. Revel, Structure and properties of barium niobophosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 459 (2017) 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.01.009>.
- [185] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica Status Solidi (b)* 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [186] 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).
- [187] E.A. Davis, N.F. Mott, Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philosophical Magazine* 22 (1970) 0903–0922. <https://doi.org/10.1080/14786437008221061>.
- [188] P.H.M. Andrade, C. Volkringer, T. Loiseau, A. Tejeda, M. Hureau, A. Moissette, Band gap analysis in MOF materials: Distinguishing direct and indirect transitions using UV–vis spectroscopy, *Appl. Mater. Today* 37 (2024) 102094. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2024.102094>.

- [189] G. Senthil Murugan, Y. Ohishi, $\text{TeO}_2\text{--BaO--SrO--Nb}_2\text{O}_5$ 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>.
- [190] 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>.
- [191] Y.M. Lee, S.M. Hsu, S.W. Yung, T. Zhang, Y.S. Huang, J.J. Wu, C.H. Hsu, T.S. Chin, Structural characterizations and optical properties of new Li-Sr-Nb-phosphate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 144 (2014) 235–241.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.11.025>.
- [192] 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>.
- [193] R.A. Silva, G. Batista, R. Cassani, A.F. Teófilo, G.K. Martins, D.R. Cassar, F.C. Serbena, F. Cassanjes, G. Poirier, Thermal, chemical, and mechanical properties of niobium phosphate glasses and glass-ceramics, *Ceram. Int.* 50 (2024) 18618–18627.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.350>.
- [194] K. Binnemans, C. Görller-Walrand, Application of the Eu^{3+} ion for site symmetry determination, *Journal of Rare Earths* 14 (1996) 173–180.
- [195] M.M. Ismail, I.K. Batisha, L. Zur, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Lukowiak, Optical properties of Nd^{3+} -doped phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 99 (2020) 109591.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109591>.
- [196] M.J. Weber, R.A. Saroyan, R.C. Ropp, Optical properties of Nd^{3+} in metaphosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 44 (1981) 137–148.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(81\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(81)90138-1).
- [197] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994.
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>.
- [198] G. Blasse, A. Bril, Characteristic luminescence, *Philips Technical Review* 31 (1970) 303.
- [199] D. Uma Maheswari, J. Suresh 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>.

- [200] D. Jaque, F. Vetrone, Luminescence nanothermometry, *Nanoscale* 4 (2012) 4301.
<https://doi.org/10.1039/c2nr30764b>.
- [201] P.P. Sukul, Y. Singh, H. Swart, Ultra-wide band near-infrared (NIR) optical thermometry (12–673 K) performance enhanced by Stark sublevel splitting in Er^{3+} ions near the first biological window in the $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$: $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor, *Physical Chemistry Chemical Physics* 27 (2025) 270–282.
<https://doi.org/10.1039/D4CP03125C>.
- [202] B.M. Walsh, B. Di Bartolo, On the analysis of the thermal line shift and thermal line width of ions in solids, *J. Lumin.* 158 (2015) 265–267.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.10.015>.
- [203] J. Yu, L. Sun, H. Peng, M.I.J. Stich, Luminescent terbium and europium probes for lifetime based sensing of temperature between 0 and 70 °C, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 6975.
<https://doi.org/10.1039/c0jm01069c>.
- [204] C.Y. Morassuti, L.A.O. Nunes, S.M. Lima, L.H.C. Andrade, Eu^{3+} -doped alumino-phosphate glass for ratiometric thermometer based on the excited state absorption, *J. Lumin.* 193 (2018) 39–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.001>.
- [205] P.A. Bingham, R.J. Hand, O.M. Hannant, S.D. Forder, S.H. Kilcoyne, Effects of modifier additions on the thermal properties, chemical durability, oxidation state and structure of iron phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 355 (2009) 1526–1538.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.03.008>.
- [206] Y.B. Saddeek, M.A. Kaid, M.R. Ebeid, FTIR and physical features of Al_2O_3 – La_2O_3 – P_2O_5 – PbO glasses, *J. Non. Cryst. Solids* 387 (2014) 30–35.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.029>.
- [207] R.R. Pereira, F.T. Aquino, A. Ferrier, P. Goldner, R.R. Gonçalves, Nanostructured rare earth doped Nb_2O_5 : Structural, optical properties and their correlation with photonic applications, *J. Lumin.* 170 (2016) 707–717.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.068>.