



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS SOCIAIS, SAÚDE E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

BRENDA GOMES SILVA DE LIMA

**Estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e
espectroscópicas dos vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Pr^{3+}**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza
Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz – MA

2021

BRENDA GOMES SILVA DE LIMA

**Estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e
espectroscópicas dos vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Pr³⁺**

Orientador: Prof. Dr. Marcio José Barboza
Coorientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Ciências dos Materiais, da Universidade Federal do
Maranhão, como requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Área de concentração: Ciências Exatas

Imperatriz – MA

2021

BRENDA GOMES SILVA DE LIMA

**Estudo das propriedades estruturais, térmicas, ópticas e
espectroscópicas dos vidros Cálcio Boroaluminato dopados com Pr^{3+}**

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado da aluna **Brenda Gomes Silva de Lima**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz -MA, ____/____/____

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Marcio José Barboza (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

Profa. Dra. Franciana Pedrochi
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

Prof. Dr. Marcelo Sandrini
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Dedico este trabalho aos meus pais Luís Alves (in memoriam) e Lúdia Gomes, e à minha irmã Bruna Gomes.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por todo sustento e cuidado até aqui.

À minha mãe Lídia e minha irmã Bruna pelo incentivo e encorajamento ao longo dessa caminhada.

Ao João Victor pela parceria e cuidado nos momentos de desespero.

Ao meu orientador professor Marcio José Barboza, pela paciência em relação às minhas dificuldades e pelos conhecimentos compartilhados que me ajudaram no desenvolvimento e entendimento do meu trabalho.

Aos professores Alysso Steimacher e Franciana Pedrochi, pelas críticas construtivas que me abriram os olhos e pelos conhecimentos e plantinhas compartilhadas.

Aos colegas de trabalho do LEOF, que sempre se mostraram dispostos a ajudar, especialmente ao Gleison, Otávio e Natacya, os quais tiveram grande contribuição para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos cearenses Gleison, Ingrid e Carliana pela amizade e parceria dos perrengues e especialmente ao Raychimam que além disso, ajudou nas minhas limitações com a pesquisa.

Ao Thiago Lodi pela realização das medidas de absorção, luminescência, excitação e tempo de vida, e à Profa. Dra. Andrea Simone Stucchi de Camargo, por conceder o laboratório para realização destas, no Instituto de Física da Universidade de São Carlos (IFSC).

Ao Laboratório de Difração de Raios-X pelas medidas de DRX e ao Laboratório de Análises Térmicas (LAT) pelas medidas de DTA.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, pelos conhecimentos adquiridos.

À Universidade Federal do Maranhão e ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade da realização deste trabalho.

Aos órgãos que financiam a pesquisa brasileira, CAPES, CNPq e FAPEMA pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

No presente estudo, vidros Calcio Boroaluminato dopados com Pr^{3+} foram sintetizados e caracterizados. As amostras com a composição de $(25-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$, variando x de 0,25 a 2,0 % em peso, foram sintetizadas utilizando o método fusão/resfriamento em fornos de atmosfera a ar, com o intuito de entender como o íon dopante altera as propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas do vidro. Os resultados de difração de raios-X confirmaram a natureza amorfa dos vidros estudados e comprovaram que a incorporação de Pr^{3+} até 2% em peso, não induziu a cristalização do vidro. Os valores de densidade volumétrica e volume molar aumentaram em função da concentração de Pr_6O_{11} . Os resultados de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier mostraram bandas características dos vidros CaBAI e revelaram que não há conversão de unidades $\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$, para concentrações com até 2% de Pr_6O_{11} . Na análise térmica diferencial, observou-se que não houve variação da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de cristalização (T_x), de forma significativa com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} . O índice de refração e a polarizabilidade eletrônica dos vidros, aumentaram com o aumento das concentrações de Pr_6O_{11} . As bandas de coeficiente de absorção mostraram transições características do Pr^{3+} , na região do visível e no infravermelho, que são transições do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para os níveis de energia excitados. Os valores de *band gap* diminuíram com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} . Os espectros de excitação mostraram que os vidros CaBAI dopados com Pr_6O_{11} apresentam melhor excitação em 444 nm. Os espectros de luminescência apresentaram maior intensidade de emissão em ~601 nm, referente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, apresentando o *quenching* de emissão em concentrações maiores que 1,5% de Pr_6O_{11} . O diagrama CIE demonstrou que as emissões das amostras ocorrem na região laranja. O tempo de vida, para o nível $^1\text{D}_2$, diminui com o aumento da concentração de Pr^{3+} , devido às interações entre os íons $\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$. Os resultados obtidos sugerem que os vidros apresentam potencial para aplicações em dispositivos de fotônicos na região laranja.

Palavras-chaves: Vidros ópticos. Cálcio boroaluminato. Praseodímio.

ABSTRACT

Pr^{3+} doped calcium boroaluminate (CaBAI) glasses were synthesized and characterized. Samples with composition $(25-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$, varying x from 0.25 to 2.0 % wt, were synthesized by melting-quenching method, in air atmosphere furnaces, aiming understanding how the dopant changes the structural, thermal, spectroscopic and optical properties. X-ray diffraction confirmed the amorphous nature of the studied glasses and proved the addition of Pr^{3+} up to 2% wt, did not induce crystallization of the glass. The values of volumetric density and molar volume increased as a function of Pr^{3+} content. The FTIR spectrum showed characteristic bands of CaBAI glasses and revealed there is no conversion of units $\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$, with until 2% Pr_6O_{11} . In the analysis of DTA, it was observed that the T_g and T_x values did not change significantly with Pr_6O_{11} concentrations. The refractive index and the electronic polarizability of the glasses increased with Pr_6O_{11} concentrations. The absorption coefficient bands showed characteristic transitions of Pr^{3+} , in the visible and in the infrared regions, which are transitions from the $^3\text{H}_4$ ground state to the excited energy levels. The band gap decreased with the increase Pr_6O_{11} concentration. Excitation spectra showed that $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (444 nm) transition has gained maximum intensity as compared to other transitions and it was selected as excitation wavelength. The luminescence spectrum showed the highest emission intensity at 601 nm, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ transition, and concentration quenching was observed for concentrations higher than 1.5 wt% of Pr^{3+} . The CIE diagram demonstrated that the samples emissions occur in the orange region. The lifetime, for the $^1\text{D}_2$ level, decreases with increasing of Pr^{3+} concentration, due Pr^{3+} - Pr^{3+} interaction. The results obtained suggest that the synthesized and characterized glasses have potential for applications in photonic devices in the orange region.

Keywords: Optical glasses. CaBAI. Praseodymium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bidimensional: (a) do arranjo de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) da rede do vidro de composição A_2O_3 [22].	13
Figura 2 - Diagrama do Volume x Temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_m = ponto de fusão, T_g = temperatura de transição vítrea. Adaptado de [24].	15
Figura 3 - Anel de boroxol. Adaptado de [31]	16
Figura 4 - Grupos estruturais para vidros boratos: (a) grupo boroxol, (b) grupo triborato, (c) grupo ditriborato, (d) grupo metaborato, (e) grupo diborato, (f) grupo pentaborato, (g) grupo dipentaborato, (h) grupo tripentaborato. Adaptado de [34].	17
Figura 5 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Pr^{3+} [50].	20
Figura 6 - Densidade e índice de refração com a concentração de íons Pr^{3+} [63].	22
Figura 7 - Espectros de absorção dos vidros PBTNAPr [64].	23
Figura 8 - Absorbância vs. Concentração de PrF_3 para transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3F_3$ em vidros PBTNAPr [64].	24
Figura 9 - Espectro de excitação da amostra LiPbAlB com 1% em mol de Pr [65].	24
Figura 10 - Espectro de luminescência dos vidros Pr^{3+} :LABS. [66].	25
Figura 11 - Sobreposição das bandas de absorção e emissão do Pr^{3+} [66].	26
Figura 12 - Espectros de emissão sobrepostos de vidros de borato de bismuto e sódio e zinco dopado com Pr^{3+} . [67]	26
Figura 13 - Diagrama de nível de energia parcial do íon Pr^{3+} [67].	27
Figura 14 - Curvas de decaimento de fluorescência de vidros fosfato dopados com Pr^{3+} . [68]	28
Figura 15 - Diagrama de energia do Pr^{3+} em vidro fosfato com o processo de relaxação cruzada [68].	28
Figura 16 - Valores do tempo de vida do nível $^1D_2$ em função da concentração em 77 K [69].	29
Figura 17 - Rampa de aquecimento utilizada para preparação do vidro.	31
Figura 18 - Difração de raios-X – Lei de Bragg [27].	32
Figura 19 - Espectro de FTIR deconvoluído do vidro 0,25Pr.	36
Figura 20 - Termograma de DTA do vidro 2,0Pr.	37

Figura 21 - Esquema do método de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.	38
Figura 22 - Curvas a partir do monitoramento da intensidade do feixe refletido. A curva A representa a medição no sentido horário, e a curva B representa a medição no sentido anti-horário.....	39
Figura 23 - Plotagem das funções triestímulos da CIE (x, y e z). Adaptada de [100].	43
Figura 24 – Diagrama de Cromaticidade CIE. [98]	44
Figura 25 - Sinal de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra CaBAI com 0,25% de Pr_6O_{11}	45
Figura 26 - Fotografia das amostras sintetizadas, após o processo de corte e polimento óptico.	46
Figura 27 - Difrátogramas de raios-X dos vidros CaBAI base e dopados com Pr_6O_{11}	46
Figura 28 - Valores de densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de Pr_6O_{11} das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11}	47
Figura 29 - Espectro de FTIR dos vidros CaBAI dopados com Pr_6O_{11}	49
Figura 30 - Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de Pr_6O_{11}	50
Figura 31 - (a) Índice de refração das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11} . (b) Polarizabilidade eletrônica das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11}	52
Figura 32 - Coeficiente de Absorção dos vidros CaBAI base e dopados com Pr_6O_{11}	54
Figura 33 - Coeficiente de absorção para a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (444 nm) e concentração de íons Pr^{3+} por centímetro cúbico em função da concentração de Pr_6O_{11}	55
Figura 34 - (a) Energia do band gap óptico dos vidros CaBAI dopados com Pr^{3+} . (b) Band gap óptico em função da concentração de Pr_6O_{11}	56
Figura 35 - Espectros de excitação com monitoramento de emissão em 601 nm.....	57
Figura 36 - Espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com até 2,0% de Pr^{3+} , com excitação em 444 nm.	58
Figura 37 - Diagrama de nível de energia parcial do íon Pr^{3+} . Adaptado de [116].....	59
Figura 38 - Razão Laranja/Azul para os vidros CaBAI dopadas com até 2,0% de Pr^{3+} . A linha pontilhada é um guia para os olhos.	60
Figura 39 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os vidros CaBAI dopados com até 2,0% de Pr^{3+} , excitadas no comprimento de onda de 444 nm.	61
Figura 40 - Tempo de vida radiativo da emissão em 601 nm em função da concentração de Pr_6O_{11}	62

Figura 41 - Canais de relaxação cruzada e transferência de energia ressonante dos íons Pr^{3+} . As linhas contínuas representam absorção e emissão de energia e as linhas pontilhadas representam os canais de relaxação cruzada [64].	63
Figura 42 - Sobreposição espectral das bandas de absorção ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$) e emissão ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$) dos íons Pr^{3+} do vidro 2,0Pr.....	64
Figura 43 – (a) Distância interiônica em função da concentração de Pr_6O_{11} . (b) Distância interiônica em função do tempo de vida radiativo das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11} .	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Definições de vidro mais recentes. Adaptada de [26].	14
Tabela 2 - Configuração eletrônica dos elementos terras raras. Adaptado de [43]	19
Tabela 3 - Teor percentual das amostras em %peso e em %mol. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4 - Dados da densidade volumétrica dos vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11}	48
Tabela 5 - Valores da massa molecular média dos vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11}	48
Tabela 6 - Dados da análise térmica diferencial para os vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11}	51
Tabela 7 - Dados do índice de refração dos vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11}	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1 Vidros.....	12
2.2 Vidro Cálcio Boroaluminato (CaBAI).....	16
2.3 Terras Raras	18
2.4 Praseodímio	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1 Vidros dopados com Praseodími	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS:	30
4.1 Preparação das amostras	30
4.2 Técnicas de Caracterização.....	32
4.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX)	32
4.2.2 Densidade Volumétrica (ρ).....	33
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA).....	36
4.2.5 Índice de Refração (n)	37
4.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica	40
4.2.7 Luminescência	42
4.2.8 Excitação	42
4.2.9 Diagrama de Cromaticidade	43
4.2.10 Tempo de Vida	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Amostras preparadas.....	46
5.2 Difração de Raio-X.....	46
5.3 Densidade e Volume Molar	47
5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR.....	49
5.5 DTA	51
5.6 Índice de Refração	52
5.7 Coeficiente de absorção óptica	53
5.8 Excitação.....	56
5.9 Luminescência	57
5.10 Diagrama CIE	61
5.11 Tempo de Vida.....	62

6. CONCLUSÃO	66
7. PERSPECTIVAS	67
REFERÊNCIAS	68

1. INTRODUÇÃO

Os materiais vítreos são conhecidos há muito tempo pelo homem, e desempenham papel fundamental na sociedade, devido às suas inúmeras aplicações. Estes são muito utilizados na construção civil, como utensílios domésticos, para fins industriais e laboratoriais, entre outros. Dentro da gama de aplicações que os materiais vítreos proporcionam, os vidros ópticos têm ganhado bastante notoriedade no campo científico. O objetivo é desenvolver materiais, a fim de servir como base para aplicações ópticas e fotônicas, com uma combinação de propriedades diferenciadas, como boas qualidades ópticas, térmicas e estruturais [1,2].

A composição química do vidro exerce um papel muito importante nas propriedades finais do material. Diferentes sistemas vítreos como teluretos [3], silicatos [4], fosfatos [5] e boratos têm sido estudados extensivamente. Entre essas famílias, os vidros boratos, os quais têm o boro como principal formador de rede, apresentam boa transparência, baixo ponto de fusão, quando comparados com vidros silicatos, os quais apresentam um ponto de fusão de aproximadamente 1600 °C [6] e alta solubilidade de íons terras-raras. O boro é considerado um dos melhores formadores de vidro, contudo, é necessário a adição de elementos modificadores e intermediários, para que o vidro formado tenha propriedades melhoradas [7–9].

O vidro Cálcio BoroAluminato (CaBAI), objeto de estudo do presente trabalho, além do boro, como principal formador, possui o CaO e Al₂O₃, em sua composição. Foi acrescentado também à matriz o CaF₂. Estes elementos possibilitam à matriz, aumento da durabilidade e resistência química e melhor síntese ao material. A matriz CaBAI apresenta características interessantes para aplicações fotônicas, tais como boa estabilidade térmica e química, excelentes propriedades mecânicas e fácil formação de vidro [7,8,10,11].

Pode-se destacar o uso do vidro CaBAI em pesquisas científicas como matriz vítrea para dopagem de diferentes íons terras-raras. Estes, são compostos inorgânicos pertencentes à família dos lantanídeos, os quais apresentam propriedades luminescentes devido às transições eletrônicas do tipo 4f-4f, típicas dos íons terras-raras. Com isso, possuem transições eletrônicas na região ultravioleta, visível e infravermelho [12–16].

Dentre os terras-raras, o praseodímio pode ser facilmente incorporado de maneira homogênea na matriz vítrea. Quando está em seu estado triplamente ionizado (Pr³⁺), se torna um importante ativador óptico. O seu diagrama de energia contém várias transições eletrônicas que possibilitam emissões simultâneas na região do visível do espectro, como na região do azul,

do verde, do laranja e do vermelho, e bandas largas na região do infravermelho. Além disso, o praseodímio possui tempo de vida curto em altas concentrações. Tais características possibilitam uma variedade de aplicações e por isso, tem sido pertinente o estudo de diferentes matrizes vítreas dopadas com praseodímio, destinadas à aplicações como, lasers em estado sólido, amplificadores ópticos, laser sintonizável, entre outros [3,17–20].

Diante das boas propriedades que a matriz vítrea CaBAI apresenta e das características que o Pr^{3+} proporciona junto a uma matriz, a pesquisa tem como objetivo sintetizar e caracterizar uma série de vidros cálcio boroaluminato dopados com o íon terra-rara Pr^{3+} , com composição $(25-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$; com $x = 0,0; 0,25; 0,50; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$, em peso, e estudar as propriedades estruturais, térmicas, ópticas e espectroscópicas, visando a obtenção de vidros luminescentes adequados para o uso em dispositivos fotônicos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Vidros

O vidro é um material bastante versátil devido às suas inúmeras aplicações. Este é considerado um dos materiais mais antigos feitos pelo homem, sendo utilizados desde o início dos registros históricos. O início da sua fabricação é considerado incerto por muitos autores, contudo, sabe-se que o vidro era bastante utilizado para produção de vasos, ferramentas de corte, joias, utensílios decorativos, entre outros. Hoje, depois de avanços nas técnicas de fabricação, o vidro se faz presente nas mais simples aplicações até as mais sofisticadas [21]. Algumas teorias surgiram ao longo do tempo, com o intuito de explicar o que vem a ser um vidro.

Uma das primeiras definições foi proposta por Michael Faraday, em 1830, o qual definiu vidros como sendo “materiais aparentados a uma solução de diferentes substâncias do que um composto em si”. A princípio, as definições eram baseadas no conceito de viscosidade dos sólidos, sendo estes preparados somente por fusão/resfriamento, sendo considerados como materiais rígidos, que não escoam quando submetidos a forças moderadas. Com base nesses conceitos, a definição de vidro era tida como “um produto inorgânico fundido, que atinge por resfriamento uma condição rígida, sem que ocorra cristalização” [22].

Por alguns anos, estudiosos dedicaram-se à tentativa de explicar o vidro, por meio de teorias relacionadas à sua estrutura. Essas teorias presumiam que alguma característica exclusiva de certos fundidos, levava à formação de vidro, enquanto a falta dessa característica impedia a formação desses materiais [23]. Em 1926, Goldschmidt [24], ao observar que alguns óxidos formavam vidros e outros não, correlacionou essa capacidade com o valor da razão entre o raio dos cátions e o raio dos ânions, afirmando que a razão entre os raios para todos os óxidos que formam vidros, é de cerca de 0,2-0,4. Com isso, ele acreditava que eram necessárias configurações tetraédricas para que o vidro fosse formado.

Zachariasen [24] observou que a afirmação anterior não era totalmente válida, já que não podia afirmar que qualquer óxido com uma razão de raio de cerca de 0,3 poderia formar um vidro. Sendo assim, este publicou um artigo, em 1932, afirmando que o arranjo atômico no vidro é caracterizado por uma rede tridimensional, sem simetria e periodicidade, sendo este um fator de diferenciação entre um cristal e um vidro. Zachariasen afirmou que os arranjos

estruturais dessa rede deveriam atender a alguns requisitos, para que um óxido levasse à formação de um vidro, com energia comparável à da forma cristalina:

- 1- Um oxigênio deve estar ligado a não mais do que dois átomos;
- 2- O número de átomos de oxigênio ao redor de um átomo central deve ser pequeno;
- 3- Poliedros de oxigênio compartilham vértices, não arestas nem faces;
- 4- Pelo menos três vértices em cada poliedro de oxigênio devem ser compartilhados.

A Figura 1, mostra a representação do arranjo cristalino e da rede vítrea, da composição A_2O_3 , a qual, fica evidente a falta de simetria e periodicidade na matriz no vidro.

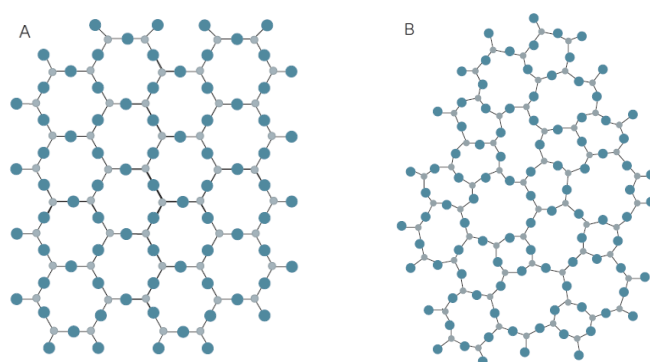


Figura 1 - Representação bidimensional: (a) do arranjo de um cristal de composição A_2O_3 ; (b) da rede do vidro de composição A_2O_3 [22].

Ao relacionar o conceito de Zachariasen em relação a falta de simetria e periodicidade do vidro e o conceito que se tinha de vidro na época, chegou-se a seguinte definição: “vidro é um produto inorgânico fundido, baseado principalmente em sílica, o qual foi resfriado para uma condição rígida sem cristalização formando uma rede tridimensional estendida aleatória, isto é, com ausência de simetria e periodicidade” [22]. A partir da definição de Zachariasen, vários autores ao longo dos anos, contribuíram para que esta definição fosse a mais completa possível.

A partir de 1990, muitos estudiosos adicionaram à definição de vidros, o conceito de transição vítrea. Um dos que tiveram maior destaque foi James E. Shelby, o qual, em 1997 em seu livro *Introduction to Glass Science and Technology* [23] afirmou que para que um vidro fosse formado, não necessariamente precisaria da sílica como um componente obrigatório, ou ser um composto inorgânico ou também ser originado do método fusão/resfriamento, mas possuía duas características comuns a todos os vidros: nenhum vidro possui um arranjo atômico periódico de longo alcance e todo vidro exibe um comportamento de transformação vítrea

dependente do tempo. Sendo assim, este definiu o vidro como “um sólido amorfo sem estrutura atômica periódica de longo alcance e exibindo uma região de comportamento de transformação do vidro”.

Ao observar as várias definições dadas ao longo da história, relatadas na literatura científica, é possível concluir que a definição de vidro é algo que evolui constantemente. A definição mais recente foi dada por Zanotto, em 2017 [25] o qual definiu o vidro como “um estado da matéria condensado e não cristalino, fora do equilíbrio, que exibe uma transição vítrea. A estrutura dos vidros é semelhante à de seus líquidos super-resfriados (LSR), e eles relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR”. A Tabela 1 mostra as definições de vidro mais recentes e aceitas, dos últimos 30 anos.

Tabela 1 - Definições de vidro mais recentes. Adaptada de [26].

Ano	Autor	Conceito
1990	Elliott	“Vidros são materiais amorfos que não apresentam ordem translacional de longo alcance (periodicidade), característica de um cristal. Os termos amorfo e sólido não-cristalino são sinônimos nesta definição. Um vidro é um sólido amorfo que exibe uma transição vítrea”.
1991	Zarzycki	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
1994	Doremus	“Vidro é um sólido amorfo. Um material é amorfo quando não tem ordem à longa distância, isto é, quando não há uma regularidade no arranjo dos constituintes moleculares, em escala maior do que algumas vezes o tamanho desses grupos. Não é feita distinção de palavra”.
1994	Varshneya	“Vidro é um sólido que tem estrutura do tipo de um líquido, um sólido “não-cristalino” ou simplesmente um sólido amorfo, considerando a característica de amorfo como uma descrição da desordem atômica mostrada pela técnica de difração de raios X”.
1997	Shelby	“Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem de longo alcance e de periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”
2017	Zanotto	“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exibe uma transição vítrea. As estruturas dos vidros são semelhantes às dos seus líquidos super-resfriados (LSR) e relaxam espontaneamente em direção ao estado de LSR. Seu destino, para tempos infinitamente longos, é cristalizar.”

Como falado anteriormente, uma das características comuns a todos os vidros, é a temperatura de transição vítrea, a qual, é considerada uma faixa de temperatura em que o material passa do estado líquido super-resfriado para o estado vítreo [27]. A Figura 2 mostra um diagrama volume *versus* temperatura, o qual, é comumente utilizado para discutir esse fenômeno e melhor visualizar como um vidro é preparado, por meio do método de fusão/resfriamento.

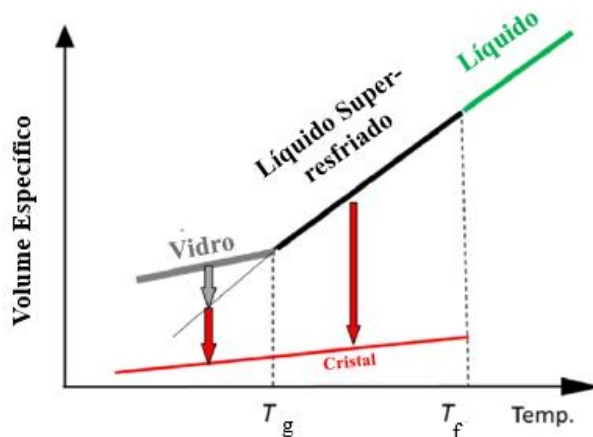


Figura 2 - Diagrama do Volume x Temperatura para uma substância formadora de vidro mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal. T_m = ponto de fusão, T_g = temperatura de transição vítrea. Adaptado de [24]

Primeiramente, deve-se considerar um material em seu estado líquido, bem acima do ponto de fusão. À medida que esse líquido resfria lentamente, o volume decresce continuamente, devido às mudanças estruturais do material fundido, o tornando mais compacto à medida que a temperatura diminui. Ao atingir a temperatura de fusão (T_f), dois caminhos podem ser percorridos, dependendo da taxa de resfriamento do líquido: a obtenção de um sólido cristalino, ou de um vidro.

Se a taxa de resfriamento continuar de forma lenta, o volume sofre uma forte redução, devido à organização das moléculas, enquanto a temperatura se mantém constante. Logo em seguida, a temperatura e o volume diminuem continuamente, gerando um sólido cristalino, com simetria e periodicidade.

Se a taxa de resfriamento do líquido não ocorrer de forma lenta, mas sim bruscamente (choque térmico), não haverá tempo para ocorrer a cristalização. Com isso, a temperatura e o volume diminuem continuamente e esse líquido se torna super-resfriado, gerando um aumento na viscosidade e impedindo as moléculas de se organizarem de maneira ordenada, como

acontece nos cristais. Em seguida, com a diminuição da temperatura, ocorre uma ligeira diminuição na curva, a partir de uma região conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g), uma faixa, a qual, o material deixa de ser um líquido super-resfriado e passa a ser um vidro, sem estrutura ordenada [23,25,27].

2.2 Vidro Cálcio Boroaluminato (CaBAI)

A composição química do sistema de formação do vidro afeta significativamente as propriedades finais do material. Os componentes químicos utilizados são subdivididos em formadores e modificadores, podendo também acrescentar elementos com propriedades intermediárias, os quais podem atuar tanto como formadores, quanto modificadores de rede, dependendo da composição do vidro [28]. Dentre os principais formadores, intensivamente estudados, estão os seguintes óxidos SiO_2 , P_2O_5 , TeO_2 e B_2O_3 .

O óxido de boro (B_2O_3), principal elemento formador de rede dos vidros boratos, é altamente incorporado em vários tipos de sistemas vítreos, a fim de obter materiais com propriedades específicas para aplicações de alta tecnologia. Possui características como maior força de ligação, menor tamanho de cátion, valência de +3 e baixa temperatura de fusão, quando comparado aos vidros silicatos [6,7].

O B_2O_3 encontra-se em coordenação triangular e tetraédrica em compostos cristalinos, contudo, nos vidros a estrutura do formador B_2O_3 é composta essencialmente por unidades triangulares planares BO_3 , dispostas aleatoriamente em uma rede tridimensional, na qual os átomos de boro (representados pela esfera azul clara, na Figura 3) estão ligados a 3 átomos de oxigênio [23]. Estas unidades BO_3 se ligam através de seus vértices, formando o anel boroxol, conectados por ligações B-O-B, como mostra a Figura 3 [29,30].

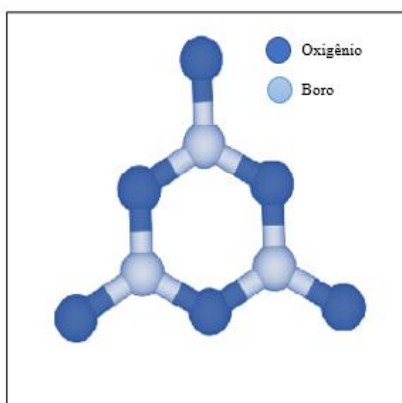


Figura 3 - Anel de boroxol. Adaptado de [31]

A adição de um óxido modificador causa uma mudança progressiva de algumas unidades triangulares BO_3 , em unidades tetraédricas BO_4 , ou seja, incluem uma alteração no número de coordenação do átomo de boro de 3 para 4. Essas unidades podem ser combinadas aleatoriamente para formar diferentes grupos estruturais do tipo B_xO_y , resultando na formação de várias unidades cíclicas, como mostra a Figura 4. Em concentrações mais altas do modificador, é relatada também a formação de átomos de oxigênios não ligados (NBO's) [28,30–33].

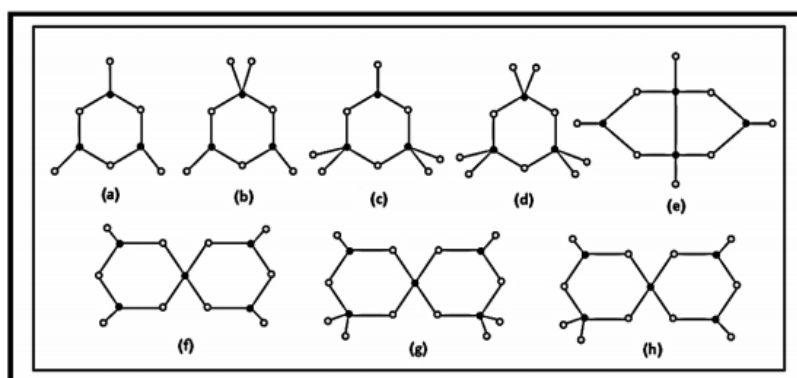


Figura 4 - Grupos estruturais para vidros boratos: (a) grupo boroxol, (b) grupo triborato, (c) grupo ditriborato, (d) grupo metaborato, (e) grupo diborato, (f) grupo pentaborato, (g) grupo dipentaborato, (h) grupo tripentaborato. Adaptado de [34].

Os vidros boratos têm despertado bastante interesse científico por possuir características como alta transparência, baixa temperatura de fusão, alta estabilidade térmica, alta solubilidade de íons terras-raras e facilidade de síntese [8,35–37]. Contudo, o vidro borato puro, é altamente higroscópico quando exposto à umidade, comprometendo o material em seu estado final [11,38]. Para que o vidro apresente propriedades físicas e químicas melhoradas e satisfatórias, se faz necessário a adição de outros elementos, como os modificadores e intermediários, para compor a rede [28].

O vidro CaBAI possui em sua composição, o B_2O_3 , como principal formador, o Al_2O_3 , como intermediário, o CaO e o CaF_2 , como modificadores de rede. A adição da alumina à matriz, aumenta a durabilidade e resistência química do vidro, o CaO proporciona maior resistência ao ataque de umidade [11] e o CaF_2 elimina as bolhas de ar do vidro fundido, possibilitando uma melhor síntese do material [10].

As propriedades que cada elemento agrega à composição, fazem do CaBAI uma boa matriz vítrea, apresentando características como boa estabilidade térmica e química, excelentes

propriedades mecânicas, fácil formação de vidro e temperatura de síntese de $\sim 1200^{\circ}\text{C}$, que é uma baixa temperatura quando comparado com vidros silicatos, que apresentam um ponto de fusão de aproximadamente 1600°C . O vidro CaBAI tem sido extensivamente estudado e utilizado como matriz vítrea para dopagem de diferentes íons terras-raras, obtendo resultados satisfatórios em aplicações ópticas e eletrônicas [7,8,10,11].

2.3 Terras Raras

As propriedades espectroscópicas dos íons inorgânicos terras-raras (TR), nos vidros, têm despertado grande interesse entre pesquisadores devido às suas possíveis aplicações nos campos de dispositivos optoeletrônicos, como laser em estado sólido, amplificadores de fibra ótica, infravermelho para conversores, entre outros. A intensidade da luminescência dos íons TRs depende diretamente da natureza e temperatura da matriz hospedeira [9,16].

Os TRs, são os 15 elementos pertencentes à família dos lantanídeos, abrangendo desde o Lantânio (La) ($Z=57$) ao lutécio (Lu) ($Z=71$), mais os elementos Escândio (Sc) ($Z=21$) e Ítrio (Y) ($Z=39$). Essa designação é devido ao fato destes não existirem na forma pura na crosta terrestre, sendo então dificultosa a separação destes elementos dos outros minerais encontrados na natureza e por estes serem obtidos na forma de óxidos [39,40].

Nos anos 1930 e início de 1940, começaram os estudos espectroscópicos dos íons lantanídeos. Weissman [41] descobriu que os complexos de Eu (III), na presença de certos ligantes, eram altamente luminescentes quando excitados com luz ultravioleta, sendo um dos estudos considerado como ponto de partida para a pesquisa e desenvolvimento de complexos de lantanídeos luminescentes, possuindo também bastante relevância nas décadas seguintes, em outras áreas, como nos diagnósticos médicos e na química supramolecular [42].

As configurações eletrônicas dos íons terras raras neutros têm como base a mesma configuração do gás nobre xenônio (Xe), como mostrado na Tabela 2. Pode-se observar que todos os átomos de terras raras possuem a mesma estrutura eletrônica externa ($5s^2 5p^6 6s^2$), sendo estes, orbitais totalmente preenchidos, com exceção dos elementos Lantânio (La), Cério (Ce), Gadolínio (Gd) e Lutécio (Lu), que também possuem um elétron na camada 5d., como mostra a Tabela 2 [43].

Os elementos TR's apresentam maior estabilidade quando estão em seus estados de oxidação +3, contudo podem ser encontrados também em estados +2 e +4, como o európio e cério, respectivamente. Para formar o estado trivalente, dois elétrons do orbital 6s e um do

orbital 4f, são removidos, contudo as camadas 5s e 5p, permanecem intactas, funcionando como uma blindagem dos elétrons da camada 4f, os quais, ficam protegidos contra as perturbações da matriz hospedeira e opticamente ativos para realizar transições eletrônicas [42,43].

Tabela 2 - Configuração eletrônica dos elementos terras raras. Adaptado de [43]

Elemento	Símbolo	Configuração Eletrônica Neutra	Configuração Eletrônica de TR^{3+}
Lantânio	La	(Xe) 6s ² 4f ⁰ 5d ¹	(Xe) 4f ⁰
Cério	Ce	(Xe) 6s ² 4f ¹ 5d ¹	(Xe) 4f ¹
Praseodímio	Pr	(Xe) 6s ² 4f ³	(Xe) 4f ²
Neodímio	Nd	(Xe) 6s ² 4f ⁴	(Xe) 4f ³
Promécio	Pm	(Xe) 6s ² 4f ⁵	(Xe) 4f ⁴
Samário	Sm	(Xe) 6s ² 4f ⁶	(Xe) 4f ⁵
Európio	Eu	(Xe) 6s ² 4f ⁷	(Xe) 4f ⁶
Gadolínio	Gd	(Xe) 6s ² 4f ⁷ 5d ¹	(Xe) 4f ⁷
Térbio	Tb	(Xe) 6s ² 4f ⁹	(Xe) 4f ⁸
Disprósio	Dy	(Xe) 6s ² 4f ¹⁰	(Xe) 4f ⁹
Hólmio	Ho	(Xe) 6s ² 4f ¹¹	(Xe) 4f ¹⁰
Érbio	Er	(Xe) 6s ² 4f ¹²	(Xe) 4f ¹¹
Túlio	Tm	(Xe) 6s ² 4f ¹³	(Xe) 4f ¹²
Itérbio	Yb	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴	(Xe) 4f ¹³
Lutécio	Lu	(Xe) 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹	(Xe) 4f ¹⁴

Como a camada 4f não se encontra totalmente cheia, com exceção do Lutécio, os elétrons podem ser promovidos, pela absorção de luz, do estado fundamental, para o estado excitado, que são os níveis vazios de maior energia. Os íons terras raras exibem uma multiplicidade de estados excitados tanto na emissão quanto na absorção. Essas transições, são principalmente transições de dipolo elétrico e acontecem na região UV-VIS-NIR [42,44,45].

2.4 Praseodímio

O Praseodímio (Pr) é um elemento terra rara, com número atômico Z=59 e a seguinte configuração eletrônica: [Xe] 6s²4f³, quando está em seu estado fundamental. Assim como

outros terras raras, possui a camada 4f incompleta e seus orbitais 5s e 5p funcionam como blindagem para as transições f-f, sendo um importante ativador óptico, quando está em seu estado triplamente ionizado (Pr^{3+}), que é o estado de oxidação mais comum e estável do praseodímio, possuindo na sua forma iônica a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Xe}] 4f^2$ [46].

O Praseodímio apresenta uma gama de transições eletrônicas, devido ao elevado número de níveis de energia. Bandas de absorção são observadas na região do azul, amarelo e infravermelho, devido às transições eletrônicas do estado fundamental $^3\text{H}_4$ para os respectivos estados excitados, referente às transições eletrônicas 4f - 4f, características do Praseodímio. Este possui a habilidade de emitir radiação, desde o visível, especificamente na região do azul, verde, laranja e vermelho, até a região do infravermelho próximo. Isso propicia uma variedade de aplicações em dispositivos ópticos [47–49].

Na Figura 5 é apresentado o diagrama de energia do íon Pr^{3+} , com algumas de suas respectivas emissões.

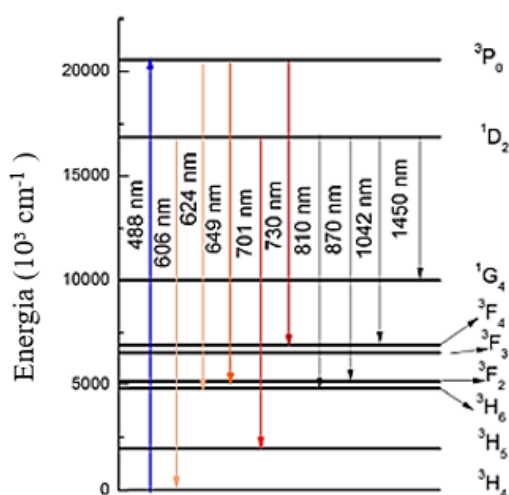


Figura 5 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do Pr^{3+} [50].

De acordo com a Figura 5, as principais emissões partem dos níveis $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$ para níveis de energia mais baixos, possuindo forte intensidade principalmente na região do azul e laranja-avermelhado, quando excitados geralmente na região do azul. Apresentam também bandas largas de emissão na região do infravermelho, e tempos de vida relativamente curtos em maiores concentrações.

O Pr^{3+} vem sendo bastante utilizado como dopante em matrizes vítreas, já que apresenta propriedades espectroscópicas distintas dependentes da matriz hospedeira [51,52]. Tais características do Pr^{3+} , têm motivado pesquisas, mostrando serem materiais promissores para

possíveis aplicações ópticas e tecnológicas, como lasers em estado sólido [50,53–55], amplificadores ópticos de banda larga [56,57], *up*-conversores [46,58,59], laser sintonizável [60], LEDs brancos quando codopados com outros terras raras [61], entre outros.

Dependendo da concentração de íons praseodímio, pode ocorrer um fenômeno chamado *quenching* de emissão, o qual ocorre uma interação dos íons Pr^{3+} - Pr^{3+} , fazendo com que ocorra a supressão da luminescência. Este fenômeno é fortemente influenciado por decaimentos não radiativos e por mecanismos de transferência de energia, a qual se faz necessário compreender para analisar a intensidade da luminescência do material [47,62].

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Vidros dopados com Praseodímio

Pesquisadores têm estudado o praseodímio em matrizes vítreas, a fim de averiguar, as mudanças que esse elemento proporciona nas propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas do sistema vítreo, já que o praseodímio funciona como um modificador de rede e apresenta propriedades distintas dependentes da matriz hospedeira [49]. Em relação às propriedades estruturais, medidas de densidade são realizadas a fim de conhecer as mudanças causadas pela inserção do praseodímio, bem como, o amolecimento/compactação estrutural.

P. Suthanthirakumar *et al.* [63] averiguaram as propriedades físicas do vidro teluro-fluoroborato de zinco, com composição $(30-x)\text{B}_2\text{O}_3-30\text{TeO}_2-16\text{ZnO}-10\text{ZnF}_2-7\text{CaF}_2-7\text{BaF}_2-x\text{Pr}_2\text{O}_3$, onde $x = 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1$ e 2% em peso. A Figura 6 mostra os resultados obtidos por esses autores, em relação à densidade e índice de refração do vidro.

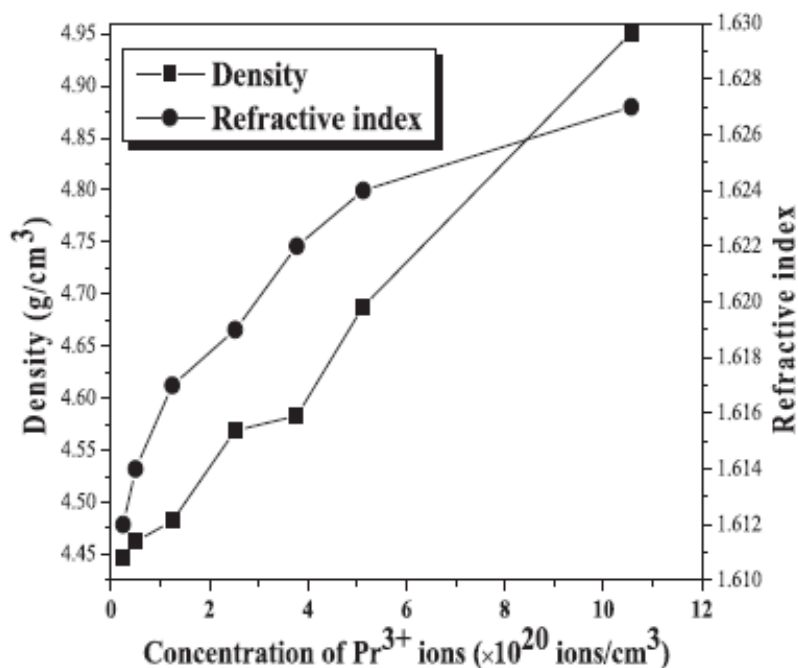


Figura 6 - Densidade e índice de refração com a concentração de íons Pr^{3+} [63].

Os autores afirmam que, essa substituição direta de B_2O_3 por Pr_2O_3 no presente estudo, modifica a relação boro/oxigênio, que converte unidades BO_3 em unidades tetraédricas BO_4 , aumentando assim a formação do número de oxigênios não ligados (NBO's), portanto os valores aumentam, à medida que o NBO's aumenta na presente investigação.

B.C. Jamalaiaha *et al.* [64] investigaram a influência da composição da matriz vítrea e a concentração de praseodímio nas propriedades ópticas e espectroscópicas de vidros com a seguinte composição $30\text{PbO}-(50-x)\text{B}_2\text{O}_3-5\text{TeO}_2-10\text{NaF}-5\text{AlF}_3-x\text{PrF}_3$, com o dopante variando de 0,1 a 2% em mol. A Figura 7 mostra as bandas espectrais de absorção do vidro. Os autores identificaram 4 bandas de absorção, na região do visível correspondentes às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, $^1\text{D}_2$, com comprimento de onda em torno de 447, 472, 485 e 593 nm, respectivamente. Na região infravermelha foram identificadas, 5 bandas de absorção, correspondentes às transições $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{G}_4$, $^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_3$, $^3\text{F}_2$ e $^3\text{H}_6$, com bandas centradas em 1009, 1445, 1529, 1936 e 2358 nm, respectivamente.

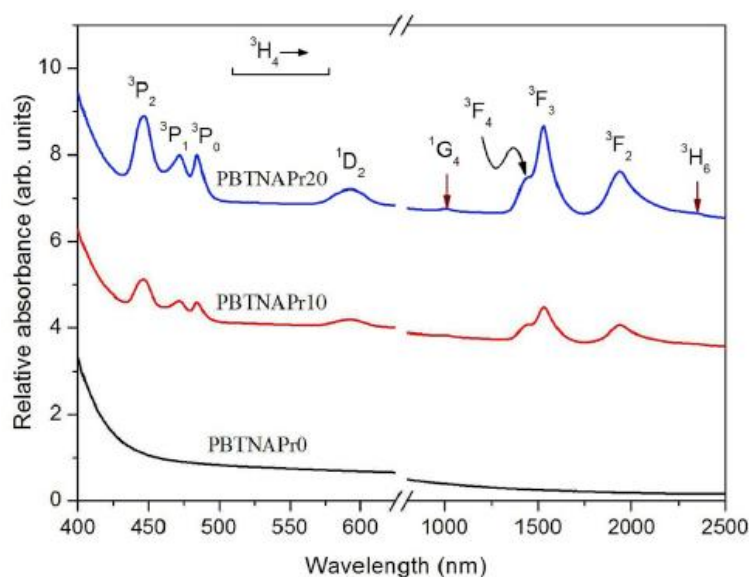


Figura 7 - Espectros de absorção dos vidros PBTNAPr [64].

Com o aumento da concentração de praseodímio, a intensidade das bandas de absorção aumenta e suas posições não alteram. Os autores atribuem esse comportamento ao campo ligante simétrico em torno dos íons Pr^{3+} . A Figura 8 mostra um crescimento linear da variação da absorção em função da concentração da maior banda na região do visível (448 nm) e na região do infravermelho próximo (1529 nm), o que comprova a distribuição homogênea dos íons Pr^{3+} no vidro estudado.

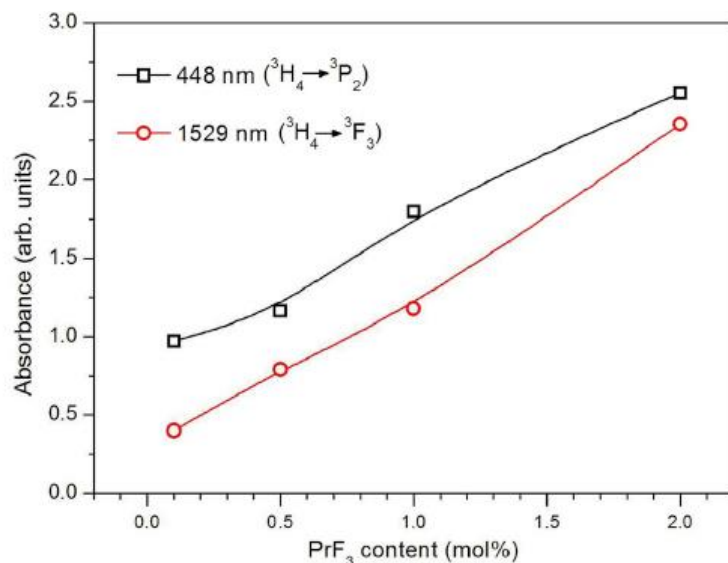


Figura 8 - Absorbância vs. Concentração de PrF₃ para transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3F_3$ em vidros PBTNAPr [64].

Nisha Deopa *et al.* [65] obtiveram resultados sobre os espectros de excitação, estudando os vidros boratos, com composição $10Li_2O-10PbO-(10-x)Al_2O_3-70B_2O_3-xPr_6O_{11}$, observando a modificação causada nas propriedades ópticas e espectroscópicas, quando variavam a concentração do dopante 0,05 a 2,0% em mol, em substituição do boro. A Figura 9, mostra o espectro de excitação obtido da amostra com 1% em mol de Pr.

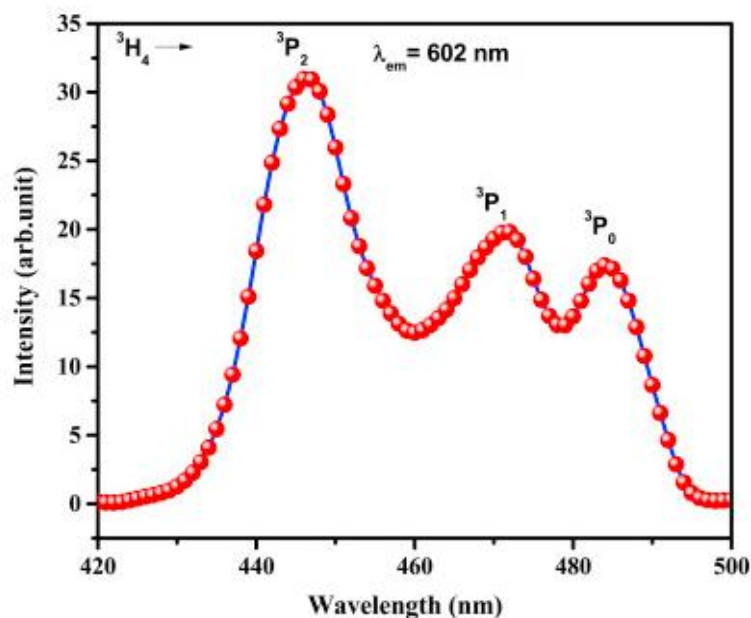


Figura 9 - Espectro de excitação da amostra LiPbAlB com 1% em mol de Pr [65].

O espectro foi registrado na faixa de comprimento de onda 420-500 nm, fixando a emissão em 602 nm. Os pesquisadores observaram três bandas de excitação em 445, 470 e 485

nm, correspondentes à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$, respectivamente. Entre eles, a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ observada em 445 nm, de maior intensidade, foi a mais adequada para ser utilizada como comprimento de onda de excitação, a fim de, registrar os espectros de emissão dos vidros titulados.

V. Naresh *et al.* [66] em suas pesquisas, desenvolveram vidros de alumina-borosilicato de lítio, com a seguinte composição $30\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}10\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}40\text{-x)}\text{SiO}_2\text{-xPr}_2\text{O}_3$, sendo $x = 0,1, 0,5, 1,0$ e $1,5\%$ em mol. A Figura 10 mostra o espectro de luminescência obtido com excitação em 448 nm.

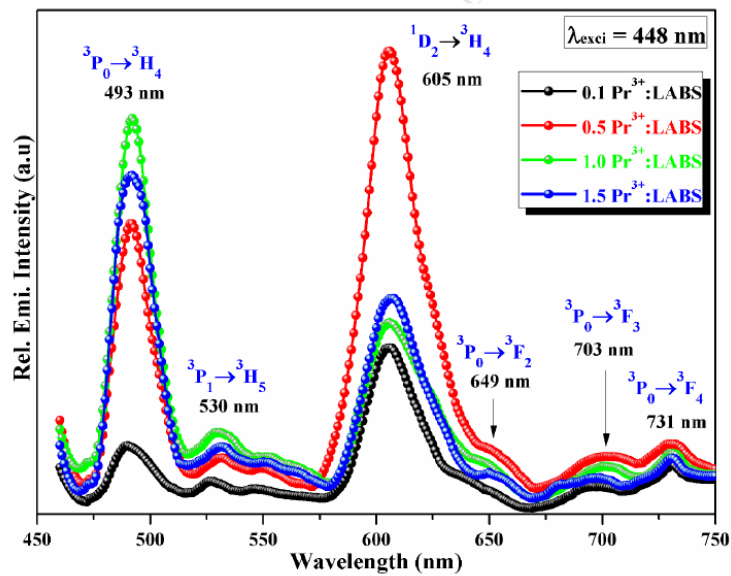


Figura 10 - Espectro de luminescência dos vidros $\text{Pr}^{3+}\text{:LABS}$. [66]

Os autores observaram 5 bandas de emissão, centradas em 493, 530, 605, 649, 703 e 731 nm, referente às transições $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$, $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_3$ e $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_4$ respectivamente. Os autores observaram que o *quenching* de emissão ocorreu para os níveis $^3\text{P}_0$, $^3\text{P}_1$ e $^1\text{D}_2$, atribuindo esse comportamento ao processo de relaxação cruzada. Contudo, para o nível $^1\text{D}_2$, além do processo de relaxação cruzada, os autores atribuíram também ao processo de transferência de energia ressonante (TER), referente às transições $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$, originada da sobreposição das bandas de absorção e emissão, como mostra a Figura 11.

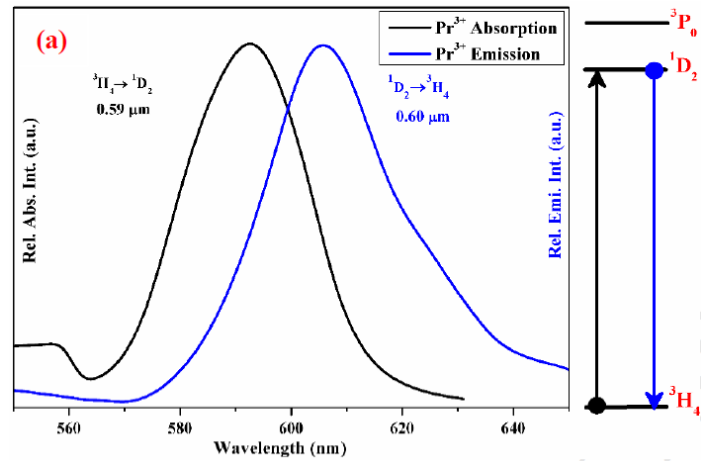


Figura 11 - Sobreposição das bandas de absorção e emissão do Pr^{3+} [66].

Os autores explicam a sobreposição espectral, por meio da migração de energia dos íons Pr^{3+} excitados para os não excitados.

Vinod Hegdea *et al.* [67] utilizando o vidro borato, de composição $10\text{ZnO} - 5\text{Na}_2\text{CO}_3 - 10\text{Bi}_2\text{O}_3 - (75-x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$, onde $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7$ e 1% em mol e também obtiveram resultados sobre as propriedades luminescentes do vidro. Os espectros de emissão foram registrados na região do visível sob excitação de 445 nm . A Figura 12 mostra uma banda de alta intensidade, centrada em 605 nm , correspondente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ e uma banda de emissão fraca em 643 nm , correspondente à transição $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$. A amostra dopada com a menor concentração de Pr^{3+} ($0,1\%$ em mol) exibiu maior intensidade luminescente.

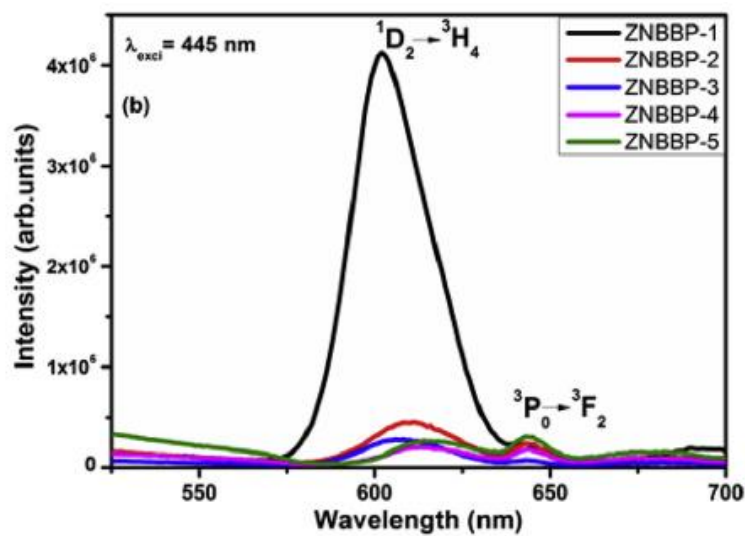


Figura 12 - Espectros de emissão sobrepostos de vidros de borato de bismuto e sódio e zinco dopado com Pr^{3+} .

[67]

Os autores observaram uma supressão de outros canais de emissão radiativa, como a emissão das transições $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$ e $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, $^3F_2$, $^3F_4$. Isso ocorre devido ao relaxamento multifônico de um íon Pr^{3+} do nível $^3P_{1,0}$ excitado, para o nível $^1D_2$. A Figura 13 mostra o decaimento não-radiativo do nível $^3P_2 \rightarrow ^1D_2$ e a transição radiativa dominante do nível $^1D_2$ para o estado fundamental $^3H_4$. O autor afirma que o vidro emite na região avermelhada, sob excitação do comprimento de onda azul, sugerindo sua possível aplicação em diodos emissores de luz branca tricolor, como componente vermelho.

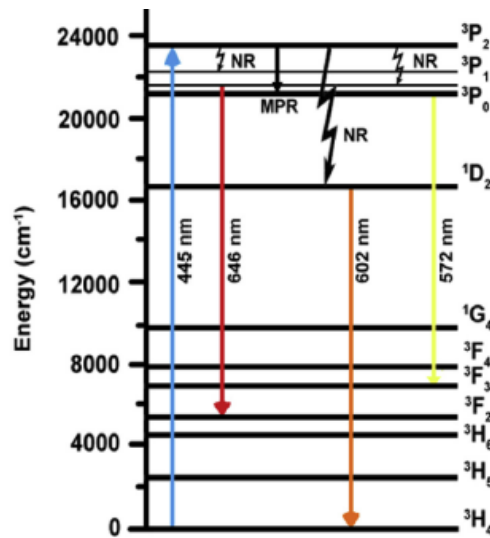


Figura 13 - Diagrama de nível de energia parcial do íon Pr^{3+} [67].

Os processos de decaimento radiativo e não-radiativo determinam o tempo de vida de um estado excitado. As medidas do tempo de decaimento da luminescência são registradas para obter informações sobre a dinâmica da fluorescência dos níveis de emissão.

Liaolin Zhang *et al.* [68] estudaram as propriedades ópticas de vidros fosfato com composição $60P_2O_5-4B_2O_3-7Al_2O_3-10K_2O-(18-x)BaO-xPr_2O_3$, onde $x = 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1,5$ e $3,0\%$ em mol e obtiveram resultados sobre as curvas de decaimento de fluorescência para vidros de fosfato contendo diferentes concentrações de Pr^{3+} , como mostra a Figura 14.

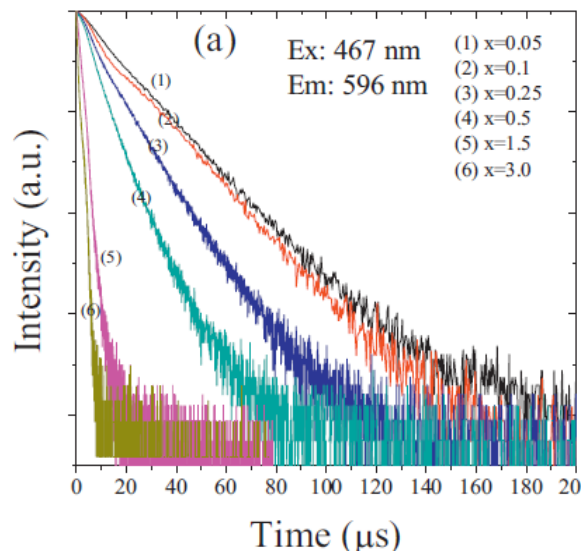


Figura 14 - Curvas de decaimento de fluorescência de vidros fosfato dopados com Pr^{3+} . [68]

Para esta análise, o comprimento de onda de emissão monitorado foi em 596 nm, derivada da transição de $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, sob excitação em 467 nm. Os autores observam que, com o aumento da concentração de Pr^{3+} , o tempo de vida da luminescência diminui drasticamente de 173 μs para 6 μs . Alguns fatores são considerados para que ocorra essa diminuição, como relaxação multifônica, relaxação cruzada derivada dos íons Pr^{3+} vizinhos, e reabsorção.

A relaxação cruzada entre $^1\text{D}_2 \rightarrow ^1\text{G}_4$ e $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, como mostra a Figura 15, foi considerada pelos autores, a razão dominante responsável pelo rápido decaimento da luminescência, derivada da transição de $^1\text{D}_2$ quando a concentração de Pr^{3+} aumenta, já que, o intervalo de energia entre $^1\text{D}_2$ e $^1\text{G}_4$ foi de cerca de $7067,4 \text{ cm}^{-1}$, e o intervalo de energia entre $^3\text{H}_4$ e $^3\text{F}_4$ foi de cerca de $7097,2 \text{ cm}^{-1}$, apenas cerca de $29,5 \text{ cm}^{-1}$ de incompatibilidade entre os dois canais de energia.

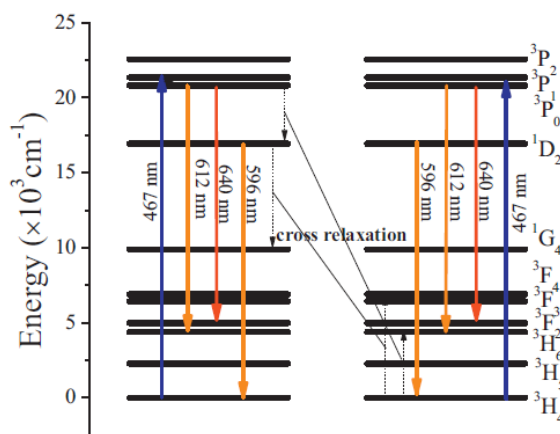


Figura 15 - Diagrama de energia do Pr^{3+} em vidro fosfato com o processo de relaxação cruzada [68].

M. Voda *et al.* [69] também obtiveram resultados sobre o tempo de vida dos vidros tetraborato de lítio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, variando a concentração de praseodímio de 0,01 a 2% em mol. A Figura 16 mostra os valores do tempo de vida do nível $^1\text{D}_2$ em função da concentração em 77 K.

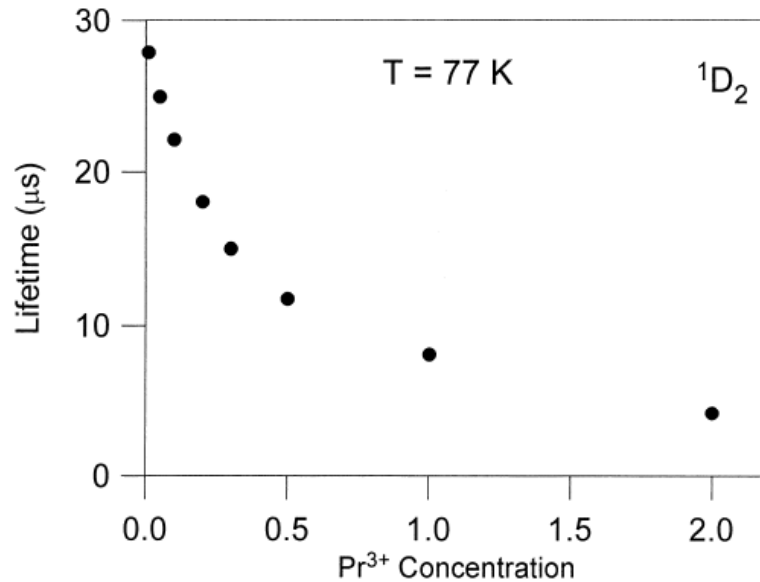


Figura 16 - Valores do tempo de vida do nível $^1\text{D}_2$ em função da concentração em 77 K [69].

Os autores observaram que o tempo de vida se tornar menor, com o aumento da concentração de praseodímio, o que indica a presença de processos de transferência de energia em concentrações superiores a 0,01 % em mol, mesmo em temperaturas mais baixas. Os decaimentos do nível $^1\text{D}_2$ podem ser descritos por uma função exponencial para concentrações de Pr^{3+} até 0,2 %. À medida que a concentração aumenta, o comportamento não-exponencial passa a ser mais comum e ocorre uma rápida diminuição do tempo de vida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS:

4.1 Preparação das amostras

A série de vidros CaBAI com composição $(25-x)\text{CaO}-50\text{B}_2\text{O}_3-15\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{CaF}_2-x\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ sendo $x = 0,25, 0,5, 1,0, 1,5$ e 2% em peso, foi preparada utilizando o método de fusão/resfriamento, no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) da Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão (UFMA)-campus Imperatriz.

Para obtenção das amostras foram utilizados os seguintes reagentes: carbonato de cálcio (CaCO_3), trióxido de boro (B_2O_3), óxido de alumínio (Al_2O_3), fluoreto de cálcio (CaF_2) e óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) para amostras dopadas, todos da marca Sigma Aldrich, com grau de pureza 99,9%. As amostras foram preparadas considerando uma massa inicial de 7g.

Na Tabela 3 estão dispostas as composições das amostras.

Tabela 3 - Teor percentual das amostras em %peso e em %mol.

Amostras	B_2O_3		CaO		Al_2O_3		CaF_2		Pr_6O_{11}	
	% p	% mol	% p	% mol	% p	% mol	% p	% mol	% p	% mol
Base	50	49,9	25	30,98	15	10,22	10	8,9	0	0
0,25Pr	50	50,05	24,75	30,76	15	10,25	10	8,93	0,25	0,02
0,5Pr	50	50,2	24,5	30,53	15	10,28	10	8,95	0,5	0,03
1,0Pr	50	50,49	24	30,09	15	10,34	10	9	1	0,07
1,5Pr	50	50,8	23,5	29,64	15	10,4	10	9,06	1,5	0,1
2,0Pr	50	51,1	23	29,18	15	10,47	10	9,11	2	0,14

Inicialmente, pesou-se o reagente carbonato de cálcio (CaCO_3) em uma balança analítica (modelo AUW220D da SHIMADZU), o qual, foi colocado em um cadinho de platina e levado ao forno em atmosfera a ar (modelo LF0061401 da marca JUNG), até a temperatura de 900°C para o processo de calcinação. Esse processo consiste na redução do CaCO_3 para o CaO , liberando o dióxido de carbono (CO_2), como mostra a Equação 1. Ao término do processo de calcinação, os outros reagentes também foram pesados, com as devidas concentrações,

homogeneizados em um almofariz de ágata, transferidos para o cadinho de platina e levados ao forno em atmosfera a ar.



Equação 1

Os reagentes foram submetidos a uma rampa de aquecimento, com taxa de 10°C/min. O tempo para atingir a temperatura de fusão (1200°C) foi de 120 minutos, permanecendo 45 minutos na mesma temperatura. Posteriormente, a temperatura foi elevada em 10 minutos até 1300°C. A rampa utilizada na preparação das amostras vítreas é representada pela Figura 17.

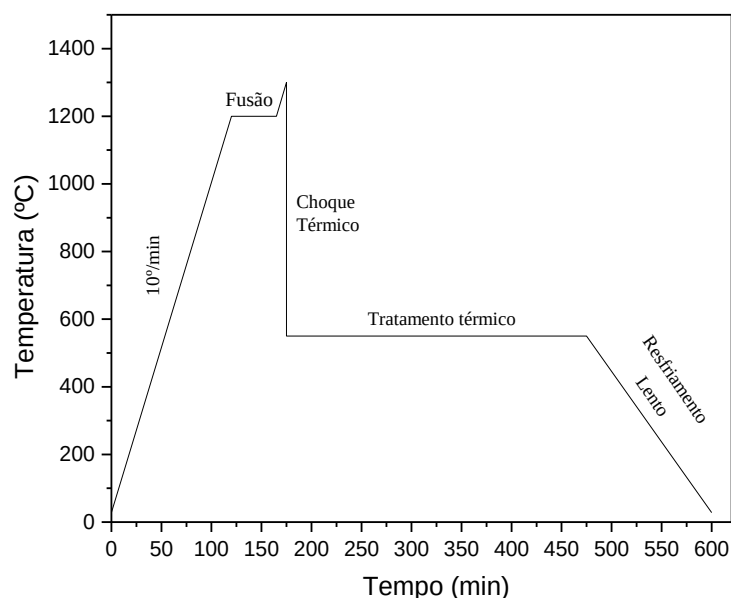


Figura 17 - Rampa de aquecimento utilizada para preparação do vidro.

Após a amostra estar fundida e homogênea, fez-se o choque térmico, vertendo a amostra em um molde de aço inoxidável pré-aquecido à temperatura de 500°C. A amostra passou por um tratamento térmico de 5 horas em 550°C, a fim de, aliviar as tensões que a amostra pode ter sofrido devido ao choque térmico. A amostra só foi retirada do forno depois do seu resfriamento até a temperatura ambiente.

Em seguida, as amostras foram cortadas utilizando uma cortadeira com serra diamantada (da marca Nitrocut), com espessura média de 1,3 mm, e polidas com uma politriz (modelo Polipan-U Grinder-Polisher da marca Pantec) utilizando lixas com diferentes

granulometrias, estando prontas para as caracterizações. Os parâmetros de síntese do presente trabalho, foram estabelecidos em trabalhos anteriores [13,70].

4.2 Técnicas de Caracterização

4.2.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

A Difração de Raios-X é uma técnica que determina a ordem estrutural de longo alcance, ajudando na compreensão dos arranjos atômicos e moleculares dos materiais [71]. Essa técnica resulta da interação do feixe de raios-X, com os elétrons dos átomos presentes na composição da amostra. Quando essa interação acontece, uma fração desse feixe é dispersa em todas as direções pelos elétrons dos átomos pertencentes ao material. Após a colisão com os elétrons da amostra, o fóton de raios-X muda sua trajetória, porém, com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente. Assim, cada elétron passa a ser um novo centro de emissão [72].

Considerando dois planos atômicos paralelos, representado pela Figura 18, separados por uma distância interplanar (d_{hkl}), se a diferença entre os comprimentos das trajetórias dos feixes incididos, for igual a um número inteiro, n , de comprimentos de onda, ocorrerá uma interferência construtiva dos raios dispersos, em um ângulo θ em relação aos planos, satisfazendo a Equação 2, conhecida como Lei de Bragg [27].

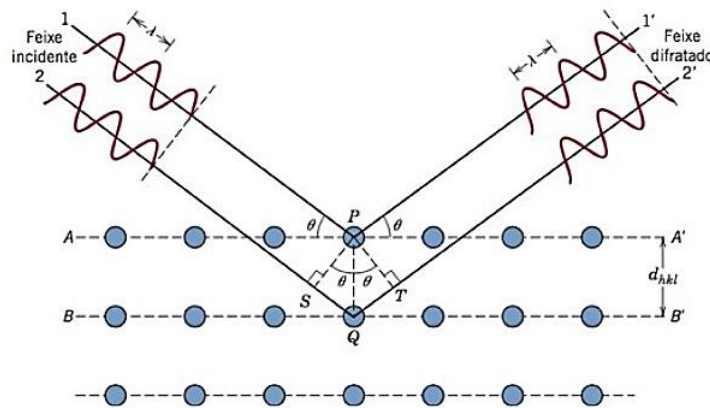


Figura 18 - Difração de raios-X – Lei de Bragg [27].

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equação 2

na qual, n é a ordem da reflexão, podendo ser qualquer número inteiro, λ é o comprimento de onda, d_{hkl} é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência do feixe em relação aos planos atômicos. Se a Lei de Bragg não for satisfeita, será produzido um feixe difratado de muita baixa intensidade.

Nos vidros, essa técnica é utilizada para comprovar a natureza amorfa do material, ou seja, a ausência de periodicidade de longo alcance na estrutura do vidro e averiguar a presença ou não, de cristalitos na amostra. Os difratogramas de raios-x dos vidros, apresentam bandas largas e baixos ângulos, diferente dos cristais, os quais apresentam picos estreitos [73,74].

As medidas de difração de raios-X apresentadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios-X (LDRX) localizado na Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Os difratogramas foram obtidos por meio de um difratômetro (modelo *Empyrian* da marca *Panalytical*), a uma taxa de 0,02°/segundo, com varredura angular no intervalo de 10° a 60° (2 θ), com radiação emitida pelo alvo de cobre, $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$. Para esta análise foram utilizadas amostras na forma de pó.

4.2.2 Densidade Volumétrica (ρ)

A densidade volumétrica é uma medida capaz de fornecer informações sobre as mudanças estruturais que ocorrem nos vidros. Ela está relacionada com o amolecimento/compactação estrutural, ou seja, a força que os íons e os grupos iônicos são compactados juntos na estrutura, estando ligada também à alteração na configuração geométrica, número de coordenação e diminuição dos espaços intersticiais do vidro [75,76].

O método mais simples de calcular a densidade insiste em pesar a amostra, encontrar seu volume a partir das suas dimensões e calcular a densidade. Porém como os vidros não possuem geometria simples, pode-se usar o princípio de Arquimedes para determinar o volume por deslocamento de líquido. Esse método, consiste em pesar a amostra em ar e imersa em um líquido com densidade já conhecida, a diferença de peso da amostra em ar e imersa, será igual ao peso do líquido deslocado, podendo assim utilizar a Equação 3:

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_L} \cdot \rho_L \quad \text{Equação 3}$$

na qual ρ é a densidade da amostra, m_{ar} e m_L são a massa da amostra em ar e imersa no líquido, respectivamente e ρ_L é a densidade do líquido [23].

As medidas de densidade para as amostras CaBAI dopadas com Pr^{3+} , foram realizadas utilizando a Equação 3, baseadas no princípio de Arquimedes, utilizando água destilada como líquido de imersão, com temperatura de 25°C e densidade igual a 0,99707 g/cm³. As amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica da SHIMADZU com precisão de 0,01 mg.

Por meio da medida de densidade, calculou-se também o volume molar do vidro (V_m). Essa propriedade, trata da distribuição espacial dos íons que formam a estrutura do vidro. A mudança no volume molar com a composição química, indica alterações na estrutura, precedentes de um processo de formação ou modificação na rede de vidro [77]. O volume molar foi calculado seguindo a Equação 4:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho} \quad \text{Equação 4}$$

onde, relaciona a massa molecular média do vidro (M) com a densidade do vidro (ρ) antes calculada. A massa molecular média, pode ser obtida por meio da somatória do produto da fração molar (X_i) com a massa molar de cada componente (M_i) [73].

A partir dos valores da densidade das amostras, pode-se também encontrar o número de íons por cm³ (N), e com isso encontrar as distâncias interiônicas Pr^{3+} - Pr^{3+} de cada concentração, por meio da Equação 5. O conhecimento das distâncias interiônicas são de grande importância para o entendimento de algumas propriedades ópticas dos vidros.

$$d_r = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \quad \text{Equação 5}$$

na qual d é a distância interiônica e N é a concentração iônica [55].

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A medida de espectroscopia de Infravermelho é utilizada para adquirir informações sobre a presença de diferentes grupos funcionais na estrutura do material [36,78,79]. Essa

técnica é baseada na absorção de energia na região infravermelha do espectro eletromagnético, a qual ocorre, devido à variação dos modos de vibração das moléculas. A absorção acontece quando há uma alteração no momento dipolar da molécula durante o curso da vibração, gerando os espectros com picos ou bandas. Como os grupos funcionais possuem uma espécie de identidade em números de ondas específicos, é possível a identificação das moléculas ao longo do espectro infravermelho, os quais, são identificados baseados em atribuições de vibrações já reportadas na literatura [80,81].

Os modos vibracionais estão divididos em dois grupos, as vibrações do tipo *stretching*, que envolvem alterações no comprimento da ligação, e vibrações do tipo *bending*, que envolvem alterações nos ângulos de ligação [81].

Para esta medida foi preparada uma pastilha de 200 mg, sendo 198 mg de brometo de potássio (KBr) e 2 mg do pó das amostras. Os espectros foram coletados utilizando um espectrômetro (modelo Vertex 70 v da BRUKER), com resolução de 4 cm^{-1} , na faixa de 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} em temperatura ambiente. A análise foi realizada nas dependências do Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) localizado na UPCM da (UFMA).

Além de obter informações sobre quais grupos funcionais estão presentes na estrutura, é possível também, obter informações quantitativas sobre eles. Para isso, os espectros de FTIR foram deconvoluídos por meio de funções Gaussianas, para o cálculo da fração de boros tetracoordenados (N_4), de acordo com a Equação 6 [30].

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4 + A_3} \quad \text{Equação 6}$$

A_4 e A_3 correspondem às áreas das unidades BO_4 e BO_3 , respectivamente.

Na Figura 19 está apresentada a deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAI 0,25Pr em 8 bandas, numeradas de 1 a 8. As bandas 1, 5, 6, 7 e 8 são relativas a unidades BO_3 enquanto as bandas 2, 3 e 4 são relativas a unidades BO_4 , sendo que a área de cada banda é proporcional a concentração das unidades estruturais.

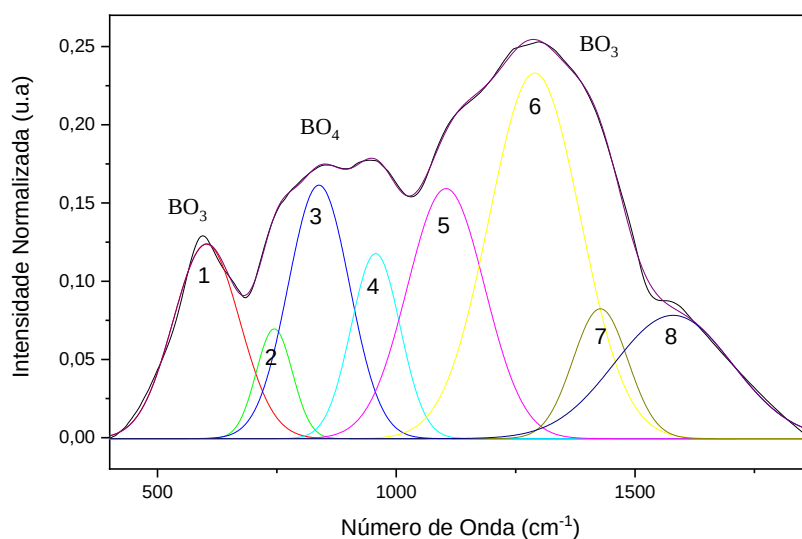


Figura 19 - Espectro de FTIR deconvoluído do vidro 0,25Pr.

4.2.4 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA), é uma técnica na qual uma amostra é submetida a uma programação, de aquecimento ou resfriamento, controlada de temperatura. A amostra é submetida à análise juntamente com um material de referência (geralmente um cadinho vazio, termicamente inerte). Assim, amostra e referência são submetidas a uma mesma taxa de aquecimento em função do tempo. Quando há mudança de fase, ao absorver calor, a diferença de temperatura entre a referência e a amostra começa a produzir picos na linha de base, devido aos efeitos endotérmicos e exotérmicos, sendo possível derivar informações sobre importantes efeitos térmicos da amostra [82,83].

Por meio das curvas de DTA, é possível identificar fenômenos térmicos das mais variadas amostras, como desidratação, transição de fases, fusão, decomposição. Em amostras vítreas, é possível a determinação de importantes temperaturas apresentadas por esses materiais, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de pico de cristalização (T_p), sendo possível ainda obter informações sobre a estabilidade térmica dos vidros ($T_x - T_g$) [19,84,85].

Durante o processo de aquecimento do vidro, ocorre um enfraquecimento das ligações químicas da estrutura. Esse efeito é manifestado por curvas endotérmicas do termograma de DTA e é característico da T_g [86]. Já picos exotérmicos (quando há a liberação de calor) são

característicos da entalpia desenvolvida na cristalização [84]. A T_g foi definida como a interseção entre duas retas tangenciais do primeiro evento endotérmico, e a T_x foi definida como o início do primeiro pico exotérmico, baseado também em retas tangenciais à curva de DTA. A T_g , T_x e T_p estão representadas na Figura 20.

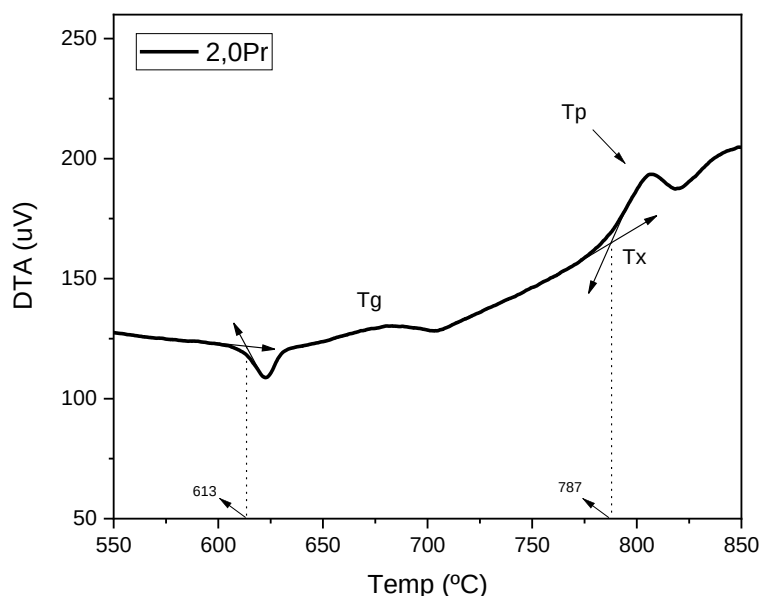


Figura 20 - Termograma de DTA do vidro 2,0Pr.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas (LAT) na UFMA, em um equipamento TG/DTA da marca Shimadzu Instruments (modelo DTG-60), com taxa de aquecimento de 10°C/min em um intervalo de temperatura de 25 a 900°C, utilizando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Para essa medida, as amostras foram reduzidas a pó, sendo utilizadas aproximadamente uma massa de 20 mg para realização da análise. A amostra foi acomodada em cadinho de platina sendo utilizado como referência um cadinho vazio do mesmo material.

4.2.5 Índice de Refração (n)

O índice de refração (n) é uma propriedade óptica, a qual, é caracterizada pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio (material analisado). Quando a luz incide para o interior do vidro, esta sofre uma diminuição de sua velocidade, e como

consequência, é desviada na interface. A magnitude desse desvio varia com o comprimento de onda da luz incidente. O índice de refração está ligado de forma direta à densidade e polarizabilidade eletrônica e é determinado pela interação da luz com os elétrons mais externos dos átomos que constituem o material. Quanto maior for o átomo ou o íon, maior a densidade eletrônica, maior a polarizabilidade, menor a velocidade e maior será o índice de refração [23,27,87].

O índice de refração, pode ser medido utilizando o método de Brewster, que consiste em medir o ângulo crítico, conhecido também como ângulo de Brewster (θ_i). A tangente deste ângulo é igual ao índice de refração, como apresentado na Equação 7, na qual, θ_i corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização π é nula [23,88].

$$n = \operatorname{tg} \theta_i \quad \text{Equação 7}$$

Neste trabalho, o índice de refração foi determinado pelo método de Brewster e foi utilizado para a realização da análise, um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm, polarizador, mesa giratória, sensor fotodiodo e um microvoltímetro. O esquema representativo, de como é feita a medida, está disposta na Figura 21.

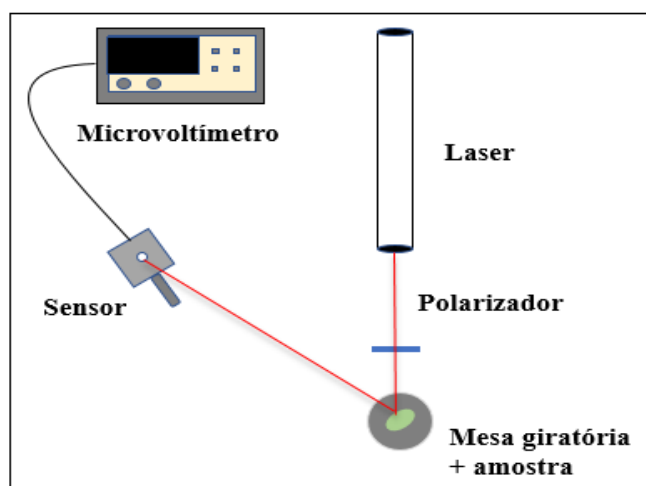


Figura 21 - Esquema do método de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.

A amostra foi posicionada em uma mesa giratória, a qual mede o ângulo em que o feixe de luz é refletido. A intensidade do feixe é monitorada por um sensor, o qual ao captar o feixe refletido transfere ao microvoltímetro, que mostra o valor da intensidade do feixe. Os dados coletados geram uma curva, onde, o ângulo referente ao ponto 0 da primeira derivada da curva gerada, é definido como ângulo de Brewster. O índice de refração é, portanto, a tangente desse ângulo.

A Figura 22, mostra os gráficos típico gerado quando os dados coletados são plotados e a primeira derivada das curvas.

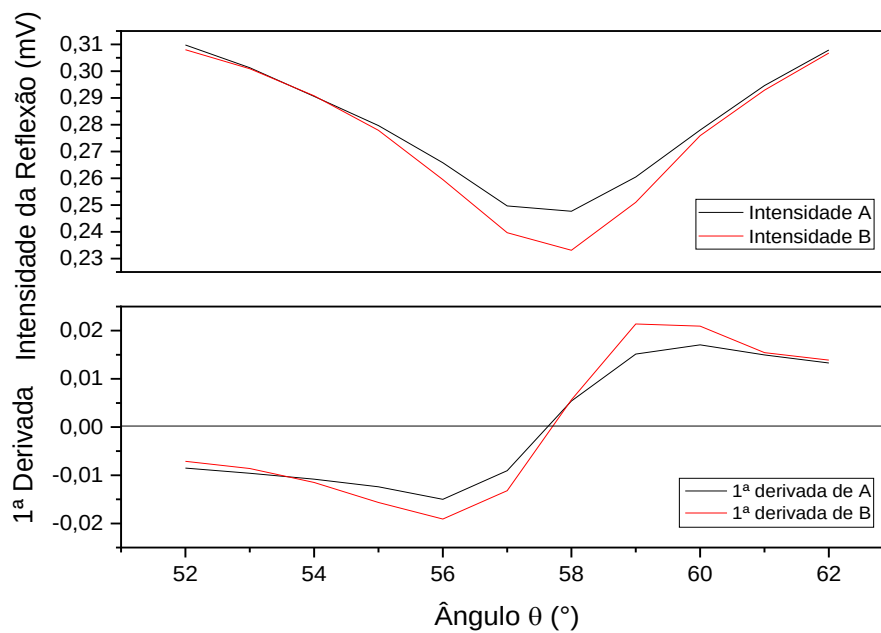


Figura 22 - Curvas a partir do monitoramento da intensidade do feixe refletido. A curva A representa a medição no sentido horário, e a curva B representa a medição no sentido anti-horário.

A partir dos dados já obtidos, como os valores de índice de refração, densidade e volume molar, é possível calcular a refratividade molar, como mostra a Equação 8, de Lorentz-Lorentz [55].

$$R_m = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] V_m \quad \text{Equação 8}$$

na qual, R_m é a refratividade molar, n é o índice de refração, o conjunto $\left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\right]$ é a perda de refletividade, M é a massa molar em g/mol, ρ é a densidade volumétrica do vidro em g/cm³ e V_m é o volume molar em cm³/mol.

Com os dados da refratividade molar já obtidos, pode-se calcular a polarizabilidade eletrônica, por meio da Equação 9:

$$\gamma = \left[\frac{3}{4\pi N} \right] R_m \quad \text{Equação 9}$$

onde, γ é o valor da polarizabilidade eletrônica, N é o número de Avogrado ($6,022 \times 10^{23}$ mols) e R_m é a refratividade molar [89,90].

4.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica

A ciência conhecida como espectroscopia é um ramo da física que lida com o estudo da radiação absorvida, refletida, emitida ou espalhada por uma substância. A Espectroscopia de Absorção Óptica é uma técnica utilizada para estudo da energia absorvida pelos átomos, íons, ou elétrons do material, quando submetida uma radiação luminosa. Essa absorção de um fóton de luz, pode ocorrer por meio da excitação de um elétron, saindo do estado fundamental, para estados excitados, por meio de transições eletrônicas [27,91].

Quando um feixe de luz passa por um material, acontece uma atenuação da intensidade desse feixe. Com isso, a absorção da luz é definida, relacionando a intensidade do feixe incidente, com a espessura do material, a qual, o feixe passa, com base na Lei de Lambert-Beer, como mostra a Equação 10:

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha l \quad \text{Equação 10}$$

na qual, I é a intensidade da luz transmitida, I_0 é a intensidade inicial da radiação, α é o coeficiente de absorção, de acordo com a constituição do material, e l é a espessura do meio que a luz percorre [91,92].

Ao realizar as medidas de absorção, os espectrofotômetros são comumente obtidos como gráficos de absorbância *versus* comprimento de onda. Com isso, tem-se que a absorbância (A), é a relação da radiação incidente e a transmitida, como mostra a Equação 11.

$$A = \frac{I_0}{I} \quad \text{Equação 11}$$

A partir da Equação 10 e 11 o coeficiente de absorção α pode ser determinado pela Equação 12, por meio, do resultado de medidas de absorbância, desde que a espessura x do material seja conhecida [93].

$$\alpha = 2,303 \frac{A}{x} \quad \text{Equação 12}$$

As medidas dos espectros de absorção das amostras CaBAI dopadas com Pr^{3+} foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Carlos (IFSC), por meio de um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, que opera no intervalo de comprimento de onda de 175-3300 nm. As amostras medidas estavam polidas opticamente e o coeficiente de absorção foi determinado pela Equação 12, onde α é o coeficiente de absorção, A é a absorbância e x a espessura da amostra.

Os dados espectrais de absorção também fornecem informações sobre o *band gap* óptico dos materiais amorfos e cristalinos [94]. O *band gap* consiste na diferença de energia entre a banda de valência e o primeiro nível da banda de condução em materiais semicondutores e isolantes. É determinado por meio dos espectros de coeficiente de absorção óptica, utilizando a seguinte equação [64]:

$$\alpha(h\nu) \propto (h\nu - E_{opt})^m \quad \text{Equação 13}$$

em que α é o coeficiente de absorção óptico, $h\nu$ é a energia do fóton, E_{opt} o *band gap* óptico de energia e m é o número que define a natureza da transição eletrônica, podendo ser transições permitidas ou proibidas. Os valores que m pode assumir são, $m = 2$ para transições permitidas

indiretas, $m = 3$ para transições proibidas indiretas, $m = 3/2$ para transições proibidas diretas e $m = 1/2$ para transições permitidas diretas [95]. Os valores da energia do *band gap* óptico para as amostras CaBAI dopadas com Pr^{3+} , foram determinados a partir da região linear das curvas, denominadas curvas de Tauc's [20], as quais foram extrapoladas para encontrar $\alpha(h\nu)^m = 0$.

4.2.7 Luminescência

O fenômeno da luminescência ocorre quando um material é excitado por algum tipo de fonte, podendo ser térmica, química ou luminosa e este absorve e emite, de forma radioativa ou não radioativa, em comprimentos de onda específicos, podendo ser igual ou diferente do absorvido [16,27].

As medidas de luminescência das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11} foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF no Instituto de Física de São Carlos (IFSC). A detecção do sinal de luminescência foi feita por meio de um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorog-3 equipado com lâmpadas de Xe, contínua e pulsada.

4.2.8 Excitação

Os espectros de excitação são registrados monitorando a intensidade de luminescência em função do comprimento de onda de excitação, ou seja, fixa-se o comprimento de onda de emissão e o comprimento de onda de excitação é varrido sobre a região espectral de interesse. Geralmente a melhor excitação se dá no centro da banda de maior intensidade [96].

Uma transição é observada no espectro de excitação, somente se esse nível for eficiente para preencher o nível de emissão e, assim, gerar luminescência. Se um nível de energia estiver ausente no espectro de excitação, significa que esse nível não é eficiente na absorção da luz de excitação ou incapaz de preencher o nível de emissão [97].

As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Carlos (IFSC), por meio de um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorog-3, equipado com lâmpadas de Xe contínua e pulsada. As medidas de excitação foram realizadas com monitoramento da emissão em 601 nm, variando-se a excitação de 400 a 520 nm. A partir desse espectro, verificou-se o melhor comprimento de onda para excitação das amostras e assim, realizou-se as medidas de luminescência.

4.2.9 Diagrama de Cromaticidade

O campo de pesquisa que lida com fenômenos de luminescência, com emissão na região do visível (400-700 nm), tem como uma das características, a cor de emissão. A cor é perceptível a olho nu, contudo, os olhos são sensíveis somente ao vermelho, verde e azul, conhecidas como cores primárias. Todas as outras cores são combinações dessas cores primárias, ou seja, o olho humano é incapaz de diferenciar uma fonte monocromática, de uma fonte originada da combinação de dois ou mais comprimentos de onda, semelhante à fonte monocromática [98].

A *Comission Internationale de l'Eclairage (CIE)*, para minimizar essa problemática, padronizou a medição de cores por meio de funções de correspondência de cores e o diagrama de cromaticidade. Essas funções foram denominadas como valores triestímulos, aplicadas ao espectro de emissão e determinadas em termos de $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$, representando o vermelho, verde e o azul, respectivamente [99,100]. As 3 curvas triestímulos são mostradas na Figura 23.

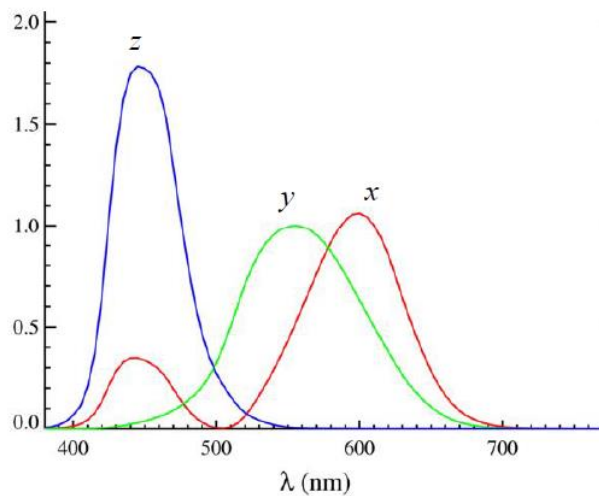


Figura 23 - Plotagem das funções triestímulos da CIE (x, y e z). Adaptada de [100].

A partir dessas curvas, é possível definir os triestímulos X, Y e Z e a partir deles, encontrar as coordenadas de tricromaticidade em x, y e z do CIE, as quais representam a medida da cor da luz emitida pelo material. Essas coordenadas podem ser obtidas por meio das seguintes relações [100]:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \qquad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \qquad z = \frac{Z}{X+Y+Z}$$

O valor de cromaticidade z pode ser obtido de x e y , como mostra a Equação 14:

$$x + y + z = 1 \quad \text{Equação 14}$$

portanto, a coordenada z é considerada redundante e por esse motivo não é utilizada. Dessa forma, o diagrama de cromaticidade representa todas as cores perceptíveis no plano bidimensional xy , como mostra a Figura 24.

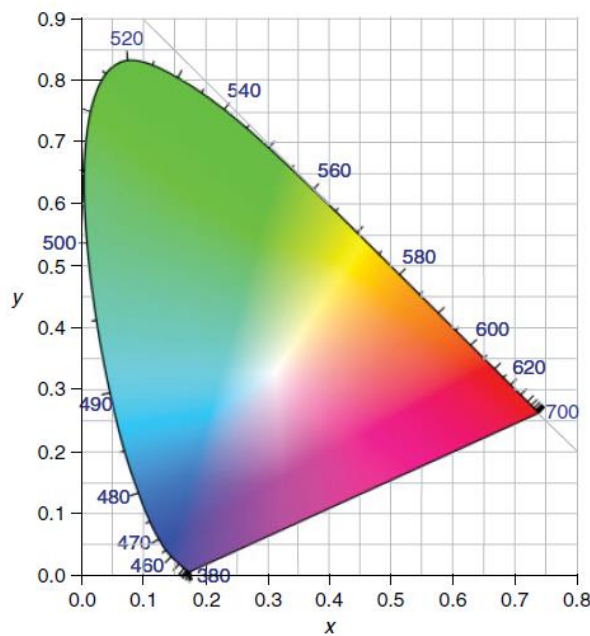


Figura 24 – Diagrama de Cromaticidade CIE. [98]

4.2.10 Tempo de Vida

Quando um elétron é excitado, ele ocupa seu estado eletronicamente excitado por um determinado tempo finito, pois este tende a voltar para o seu estado fundamental, que é o nível energeticamente mais estável. Ao retornar, o elétron pode liberar energia em forma de calor, conhecida como fônons, ou como emissão de radiação eletromagnética, conhecida como fótons. O tempo médio que ele pode passar no estado excitado, antes de retornar ao estado fundamental com a emissão de energia, é conhecido como tempo de vida (τ) [65].

Os valores de tempo de vida são obtidos para completar informações adicionais sobre as propriedades luminescentes dos íons terras raras, pois tanto a intensidade de emissão quanto o tempo de vida de uma molécula eletronicamente excitada, são afetados por uma série de fatores, tais como: taxas de decaimento radiativo e taxas de decaimento não radiativo [101].

O retorno ao estado fundamental de um conjunto de moléculas excitadas segue, naturalmente, uma lei cinética de velocidade, seguindo o seguinte modelo exponencial, como mostra a Equação 15 [101].

$$I(t) = Y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{x}{\tau}\right) \quad \text{Equação 15}$$

onde, $I(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, Y_0 e A_1 são constantes, x é a variável que representa o tempo e τ é o tempo de decaimento do sinal (tempo de vida) [101].

As medidas do tempo de vida foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Carlos (IFSC), utilizando um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorog-3 equipado com lâmpadas de Xe contínua e pulsada. As medidas foram realizadas no comprimento de onda de 601 nm, correspondente à transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ do íon Pr^{3+} , com excitação em 444 nm.

A Figura 25 mostra o sinal de decaimento do tempo de vida a partir do nível emissor, para o vidro CaBAI dopado com 0,25% em peso de Pr_6O_{11} . O valor do tempo de vida foi obtido por meio do ajuste de uma exponencial simples.

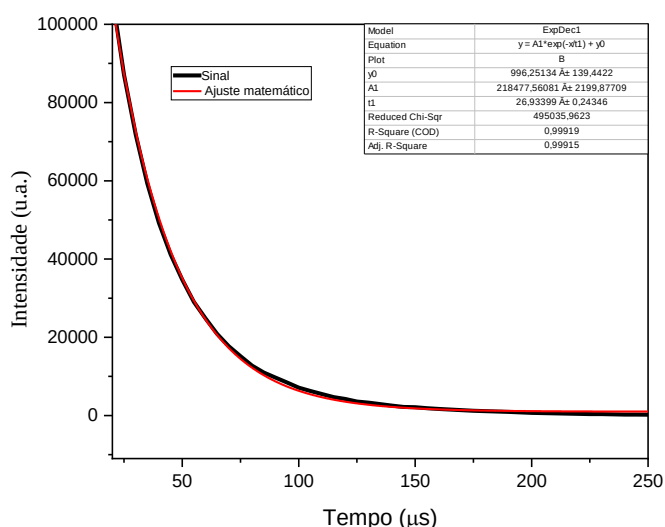


Figura 25 - Sinal de decaimento do tempo de vida radiativo da amostra CaBAI com 0,25% de Pr_6O_{11} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Amostras preparadas

A Figura 26 mostra a fotografia das fatias das amostras CaBAI Base; 0,25Pr; 0,50Pr; 1,0Pr; 1,5Pr e 2,0Pr, após o processo de corte e polimento óptico.

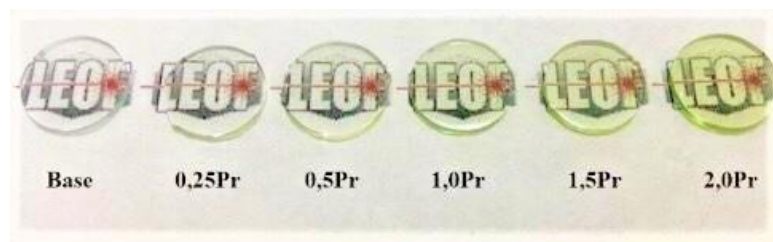


Figura 26 - Fotografia das amostras sintetizadas, após o processo de corte e polimento óptico.

As amostras apresentaram boa qualidade óptica, sem a presença de cristalitos ou estrias visíveis a olho nu. As amostras dopadas com praseodímio, apresentaram coloração esverdeada, a qual vai intensificando à medida que a concentração do dopante aumenta.

5.2 Difração de Raio-X

Os difratogramas de Raios-X das amostras CaBAI Base, 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr, são apresentados na Figura 27.

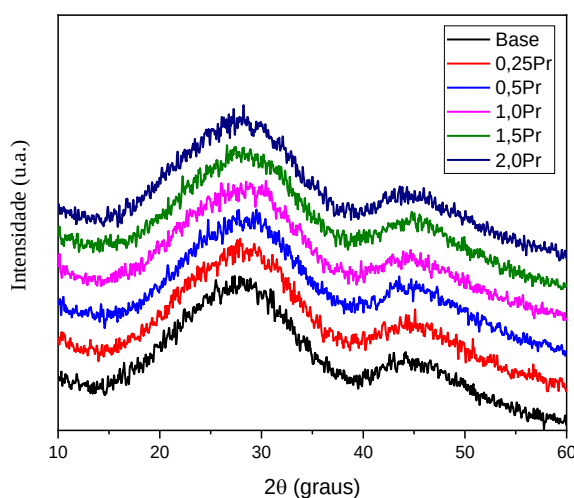


Figura 27 - Difratogramas de raios-X dos vidros CaBAI base e dopados com Pr_6O_{11} .

Pode-se observar que os difratogramas comprovam a natureza amorfa do material, já que não apresentam picos bem definidos, mas sim duas bandas largas centradas em $\sim 28^\circ$ e $\sim 45^\circ$, sendo características dos vidros boratos, como relata a literatura [67,102]. Isso comprova que não há indícios de cristalização com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} até 2% em massa.

5.3 Densidade e Volume Molar

A Figura 28 e a Tabela 4 mostram os valores de densidade e volume molar, dos vidros CaBAI base e dopados com até 2,0% de Pr^{3+} . As medidas de densidade foram realizadas baseadas no Princípio de Arquimedes, como mostra a seção 4.2.2.

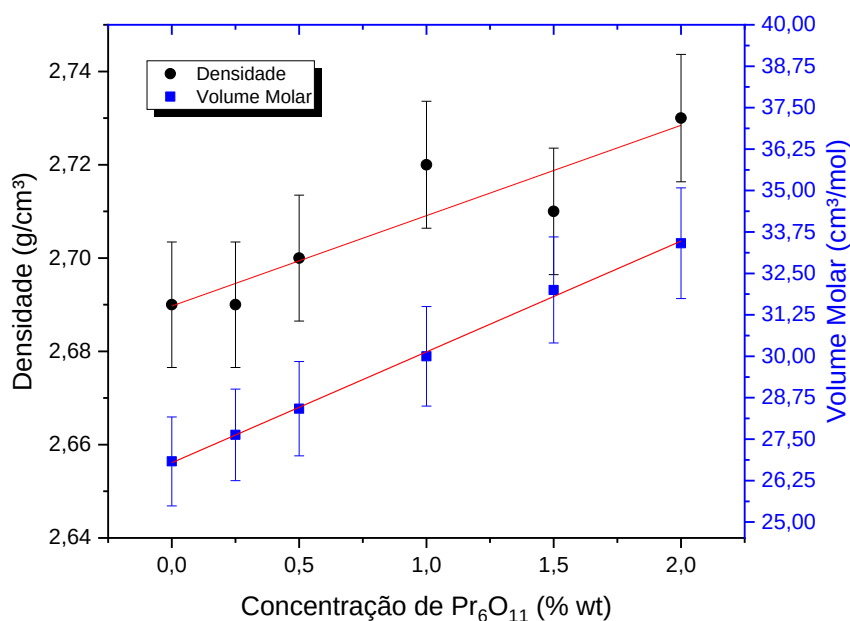


Figura 28 - Valores de densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de Pr_6O_{11} das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11} .

A Figura 28 mostra um aumento nos valores da densidade, à medida que a concentração de Pr_6O_{11} aumenta. Esse aumento varia de $2,69 \text{ g}/\text{cm}^3$, para amostra base, a $2,73 \text{ g}/\text{cm}^3$, para amostra dopada com 2% de Pr^{3+} , representando um aumento de aproximadamente 1,5%. Esse comportamento pode ser explicado baseado na substituição, que é feita na matriz vítrea, do CaO, que possui massa molecular de $56,08 \text{ g}/\text{mol}$, pelo Pr_6O_{11} , que possui massa molecular de $1021,44 \text{ g}/\text{mol}$, sendo este aproximadamente 19 vezes maior. A Tabela 4 mostra os valores da densidade dos vidros teluretos [47], os quais são favoráveis para uma ação do laser na região

do infravermelho próximo, vidros boratos de bismuto [103], utilizados para lasers na região do azul e vidros boroteluretos de chumbo [104], para possíveis aplicações em fibras ópticas e amplificadores ópticos.

Tabela 4 - Dados da densidade volumétrica dos vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Amostra	Densidade Volumétrica (g/cm³)
Base	2,69
0,25Pr	2,69
0,5Pr	2,7
1,0Pr	2,72
1,5Pr	2,71
2,0Pr	2,73
$\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ [47]	5,49
$\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Pr}_6\text{O}_{11}$ [103]	2,75
PBTP1 [104]	1,37

Ainda em relação a Figura 28, observa-se que o volume molar também aumenta em função da concentração de Pr_6O_{11} , variando de 26,83 cm³/mol, para a amostra base, até 33,41 cm³/mol, para a amostra dopada com 2% de praseodímio, representando um aumento de aproximadamente 24%.

A Tabela 5 mostra os valores da massa molecular média dos vidros CaBAI dopados com Pr^{3+} .

Tabela 5 - Valores da massa molecular média dos vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Amostra	Massa molecular média (M) (g/mol)
Base	71,92
0,25Pr	74,34
0,5Pr	76,75
1,0Pr	81,58
1,5Pr	86,4
2,0Pr	91,23

Por meio da Tabela 5, pode-se destacar também que a massa molecular média das amostras, aumentou cerca de 26%, sendo uma porcentagem consideravelmente maior que o

aumento da densidade. Como o volume molar é diretamente proporcional à massa molecular da rede vítrea, têm-se esse aumento simultâneo da densidade e volume molar. Além disso, os íons Pr^{3+} têm grande raio iônico em comparação com outros elementos [105], com isso os íons Pr^{3+} adicionados expandem a estrutura do vidro, e portanto, o volume molar dos vidros aumenta. Esse comportamento também foi apresentado em outros trabalhos com diferentes matrizes vítreas, tais como vidros teluretos [3] e boratos de bismuto [103], tidos como materiais potenciais para desenvolvimento de lasers ópticos.

5.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

A Figura 29 mostra os espectros de FTIR dos vidros CaBAI Base, 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr. Pode-se observar três regiões bem definidas entre $\sim 600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$; $\sim 800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1150\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, sendo características de vidros boratos, relatados pela literatura [106].

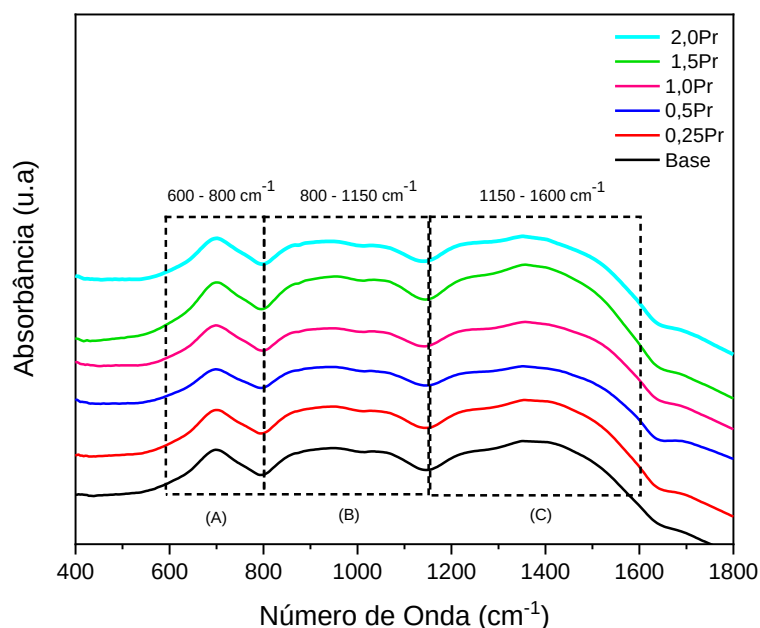


Figura 29 - Espectro de FTIR dos vidros CaBAI dopados com Pr_6O_{11} .

A banda (A) localizada entre $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ é referente às vibrações do tipo *bending* em ligações B-O-B de grupos BO_3 , como também vibrações do tipo *stretching* em ligações Al-O em grupos AlO_6 [106,107]. A banda (B) localizada entre $800\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ é referente às vibrações

do tipo *stretching* de ligações B-O de grupos BO_4 de unidades tri, tetra e penta boratos [36,108]. A banda (C) localizada entre $1150\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ é referente às vibrações do tipo *stretching* assimétricas de ligações B-O de grupos BO_3 de unidades piro e ortoboratos [8,19,108,109]. A ausência da banda em 806 cm^{-1} nos espectros revela a inexistência de anéis de boroxol, isso revela que as estruturas consistem principalmente nos grupos BO_3 e BO_4 [7,36].

A partir da deconvolução dos dados de FTIR, como mostra a seção 4.2.3, foi calculado a fração de boros tetracoordenados (N_4), dos vidros CaBAI dopados com até 2,0% de Pr^{3+} , como mostra a Figura 30.

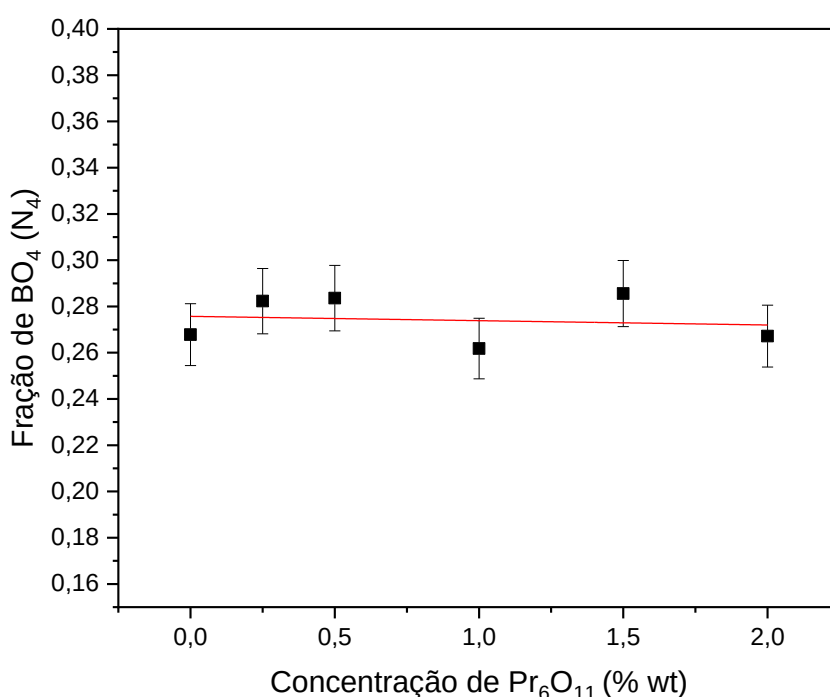


Figura 30 - Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Por meio da Figura 30, observa-se que os valores de N_4 não apresentaram mudanças significativas com o aumento da concentração de Pr^{3+} . Esse comportamento mostra que a adição de Pr_6O_{11} em até 2%, não favorece a conversão de $\text{BO}_4 \leftrightarrow \text{BO}_3$. Essa conversão parcial em função da concentração de terras raras é observada de forma mais significativa, para elementos pertencentes ao final da série de terras raras. Para os elementos do início da série, considerados leves, como o Pr^{3+} , o efeito é menos significativo. Este comportamento também foi observado por Wojciech A. Pisarski [110], utilizando vidros borato de chumbo dopados com Pr^{3+} .

5.5 DTA

Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de início de cristalização (T_x) e para a estabilidade térmica ($T_x - T_g$) dos vidros CaBAI Base, 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr, estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados da análise térmica diferencial para os vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Amostra	T_g (°C) (± 3)	T_x (°C) (± 3)	$T_x - T_g$ (°C) (± 6)
Base	610	766	156
0,25Pr	615	792	176
0,5Pr	617	784	167
1,0Pr	607	786	178
1,5Pr	613	795	181
2,0Pr	613	787	174

Pela Tabela 6, é possível verificar que o aumento da concentração de Pr^{3+} não provoca mudanças significativas nos valores da temperatura de transição vítrea (T_g). Para a temperatura de início de cristalização (T_x), há um aumento dos valores da base para as amostras dopadas, de 766 °C para 792 °C, respectivamente, contudo, a partir do aumento da concentração do Pr^{3+} , não há variações significativas. Esse comportamento pode estar relacionado com o resultado obtido anteriormente, em relação a fração de boros tetracoordenados (N_4), já que, os valores de N_4 não variam com o aumento da concentração de Pr^{3+} , não apresentando mudanças relevantes na conectividade da rede. Isso mostra que a adição do dopante Pr_6O_{11} até 2% em peso, não afetou consideravelmente as propriedades térmicas.

A partir das temperaturas T_x e T_g , é possível visualizar a estabilidade térmica dos vidros, por meio da diferença entre elas ($\Delta T = T_x - T_g$). Os vidros com $\Delta T > 100$ °C podem ser considerados como tendo uma boa estabilidade térmica [19,111]. De acordo com a Tabela 6, a $T_x - T_g$ mostra que os vidros dopados com Pr^{3+} , possuem boa estabilidade térmica ($\Delta T > 167$ °C), sendo a amostra 1,5Pr a de maior valor ($\Delta T = 181 \pm 6$ °C).

Os valores de $T_x - T_g$ obtidos para os vidros CaBAI são maiores do que dos vidros teluretos (118-132 °C) [112,113] e do que a sílica vítrea (95°C) [6], muito utilizados como materiais potenciais para laser de estado sólido. O vidro CaBAI além de apresentar boa estabilidade térmica, apresenta baixa temperatura de síntese ($\sim 1200^\circ\text{C}$) o que demonstra fácil formação de

vidro [114]. Além disso, alto valor de (ΔT), evita a cristalização do vidro no processo de moldagem, tal como no processo de design de fibras ópticas [115].

5.6 Índice de Refração

Na Figura 31(a) são apresentados os valores de índice de refração dos vidros CaBAI dopados com até 2% de Pr^{3+} , os quais foram obtidos utilizando o método do ângulo de Brewster e representam a média de, no mínimo, três medidas da mesma amostra em posições diferentes. A forma como essa medida foi realizada, está descrita na seção 4.2.5.

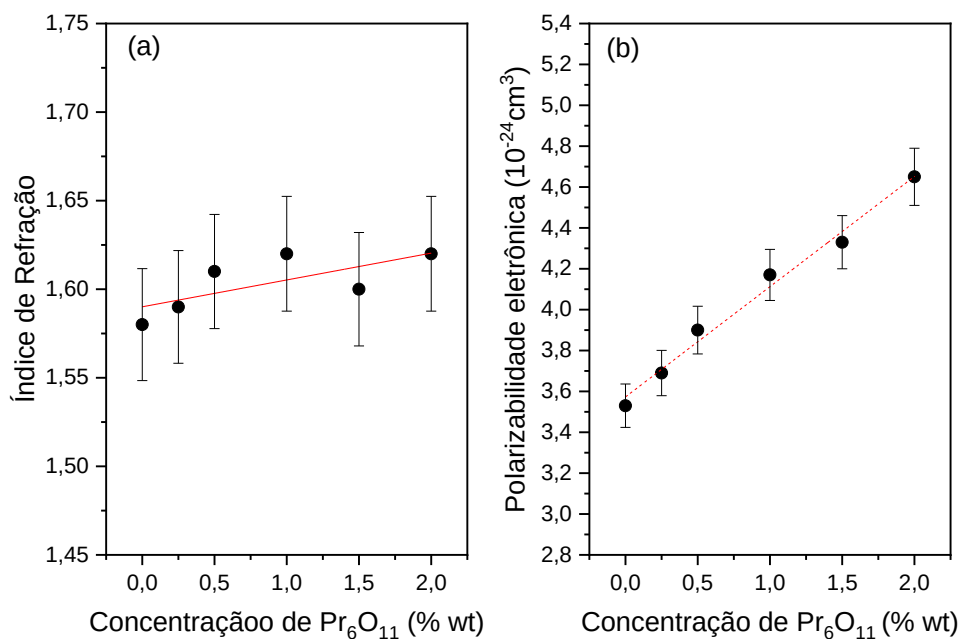


Figura 31 - (a) Índice de refração das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11} . (b) Polarizabilidade eletrônica das amostras CaBAI dopadas com Pr_6O_{11} .

A Figura 31(a), indica uma tendência de aumento nos valores de índice de refração, dentro da margem de erro, com 1,58 para a amostra base, e 1,62 para a amostra dopada com 2% de praseodímio, significando um aumento de aproximadamente 2,5%, similar à porcentagem de aumento da densidade. O índice de refração está diretamente ligado a diferentes propriedades físicas, como densidade, polarizabilidade eletrônica e refratividade molar [23,87], então com o aumento da densidade dos vidros, com a inserção do Pr^{3+} na matriz, o índice de refração também aumenta. Tal comportamento também pode ser visto em outros trabalhos,

utilizando diferentes matrizes vítreas como borato de zinco [116], borato de bismuto [117] e telureto [118].

A Tabela 7 mostra os valores do índice de refração dos vidros boratos de bismuto de sódio e zinco [108], os quais são adequados para operações de laser em 605 nm, sob bombeamento de LED azul e dos vidros boroteluretos de chumbo [104], utilizados para possíveis aplicações em fibras ópticas e amplificadores ópticos.

Tabela 7 - Dados do índice de refração dos vidros CaBAI em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Amostra	Índice de Refração
Base	1,58
0,25Pr	1,59
0,5Pr	1,61
1,0Pr	1,62
1,5Pr	1,60
2,0Pr	1,62
$\text{ZnO-Na}_2\text{CO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ [108]	1,65
PBTP4 [104]	2,65

A Figura 31(b), mostra os valores de polarizabilidade eletrônica dos vidros CaBAI dopados com até 2% de Pr^{3+} , obtidos por meio dos valores de índice de refração e refratividade molar, como mostra a seção 4.2.5.

Pode-se perceber que a polarizabilidade eletrônica aumenta, com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} . Os resultados obtidos vão de $3,53 \text{ \AA}^3$ para a amostra base até $4,65 \text{ \AA}^3$ para a amostra dopada com 2% de Pr_6O_{11} , representando um aumento de aproximadamente 32%. O aumento da polarizabilidade eletrônica é devido à substituição química feita. O Ca^{2+} possui polarizabilidade igual a $0,469 \text{ \AA}^3$, enquanto que o Pr^{3+} possui polarizabilidade igual a $1,38 \text{ \AA}^3$, sendo aproximadamente 3 vezes maior [119]. O aumento da polarizabilidade com o aumento de praseodímio também ocorre em outros trabalhos, utilizando diferentes bases vítreas [89,120,121].

5.7 Coeficiente de absorção óptica

Na Figura 32 é apresentado os espectros de coeficiente de absorção óptica das amostras CaBAI Base, 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr, na região de 300-2200 nm, apresentando absorção na região do visível e no infravermelho próximo. Todas as bandas observadas

ocorrem devido às transições eletrônicas 4f-4f do nível fundamental ($^3H_4$) para níveis excitados da configuração do íon Pr^{3+} [68].

Observa-se que o vidro base, apresenta uma excelente janela de transparência, o que mostra que este é apropriada para dopagens com diferentes elementos terras raras, que apresentam bandas de absorção e emissão do ultravioleta ao infravermelho.

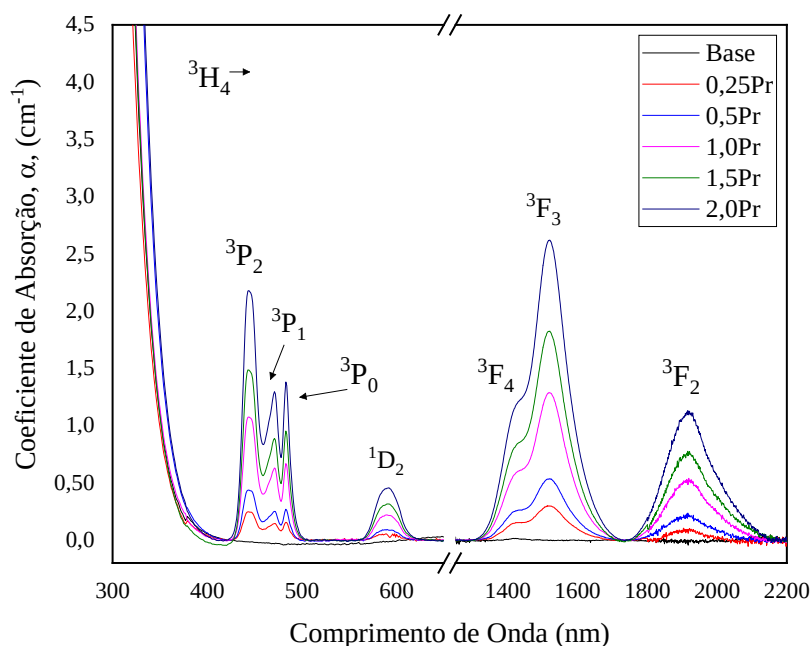


Figura 32 - Coeficiente de Absorção dos vidros CaBAI base e dopados com Pr6O11

Sabe-se que nos vidros, as propriedades de absorção do íon terra rara, depende do ambiente circundante e da interação do íon com os ligantes [119]. A Figura 32, mostra que as amostras dopadas com Pr_6O_{11} , apresentam 7 bandas de absorção, sendo elas referentes aos comprimentos de onda em ~444, ~471, ~483 e ~590 nm, correspondentes às transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, $^1D_2$, respectivamente, na região do visível. Na região do infra-vermelho próximo, as bandas são referentes aos comprimentos de onda em ~1423, ~1517 e ~1917 nm, correspondentes às transições $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$, $^3F_3$, $^3F_2$. A posição das bandas são características do praseodímio e estão de acordo com outros trabalhos relatados na literatura [63,65,68,122,123].

As bandas de absorção óptica são originadas, principalmente, devido às transições de dipolo elétrico, e apenas as transições $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ e $^3H_4 \rightarrow ^3F_3$ têm uma contribuição negligenciável de dipolo magnético. Dentre as bandas de absorção, as transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$ e $^3H_4 \rightarrow ^3F_3$ são

tidas como hipersensíveis, pois são fortemente dependentes da interação do íon Pr^{3+} com os ligantes vizinhos e são governadas pela regra de seleção $S = 0, L \leq 2, J \leq 2$. Tais características estão presentes em diversos estudos utilizando o Pr^{3+} em diferentes bases, tais como vidros teluretos, fosfatos e vidros de aluminosilicato de cálcio [3,47,63,66,103,124].

A Figura 33 mostra a relação entre a banda de absorção centrada em 444 nm, correspondente à transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$, e o número de íons Pr^{3+} por cm^3 , em função da concentração de Pr_6O_{11} . Ambas as grandezas aumentam linearmente com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} . Isso indica que os íons Pr^{3+} foram incorporados satisfatoriamente à matriz vítrea, não havendo perdas por volatilização durante o processo de fusão das amostras [125].

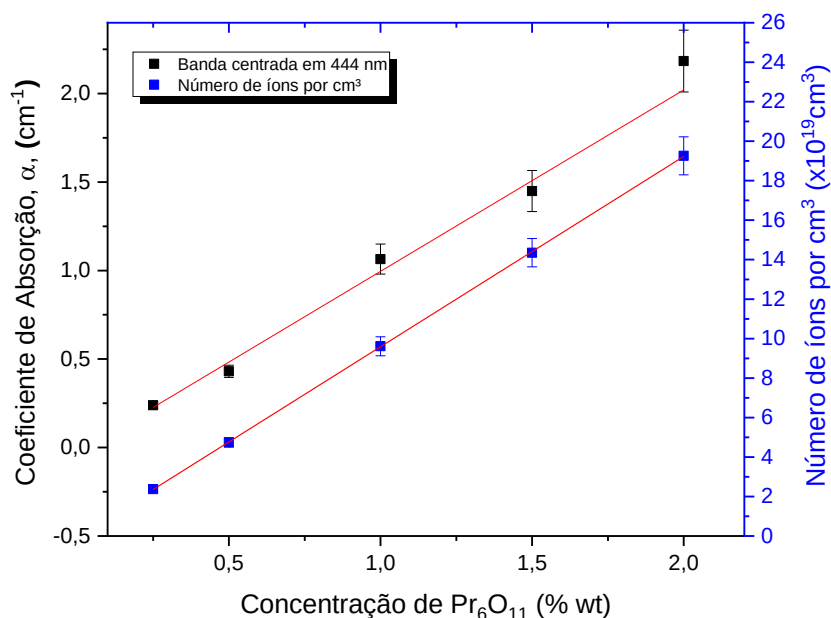


Figura 33 - Coeficiente de absorção para a transição $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$ (444 nm) e concentração de íons Pr^{3+} por centímetro cúbico em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Por meio dos espectros de coeficiente de absorção foi determinado o *band gap* óptico para os vidros CaBAI dopados com Pr^{3+} (Figura 34.a), utilizando a Equação 13. O índice $m=2$ apresentou melhor ajuste, o que significa que as transições que ocorrem na rede vítrea são transições permitidas indiretas.

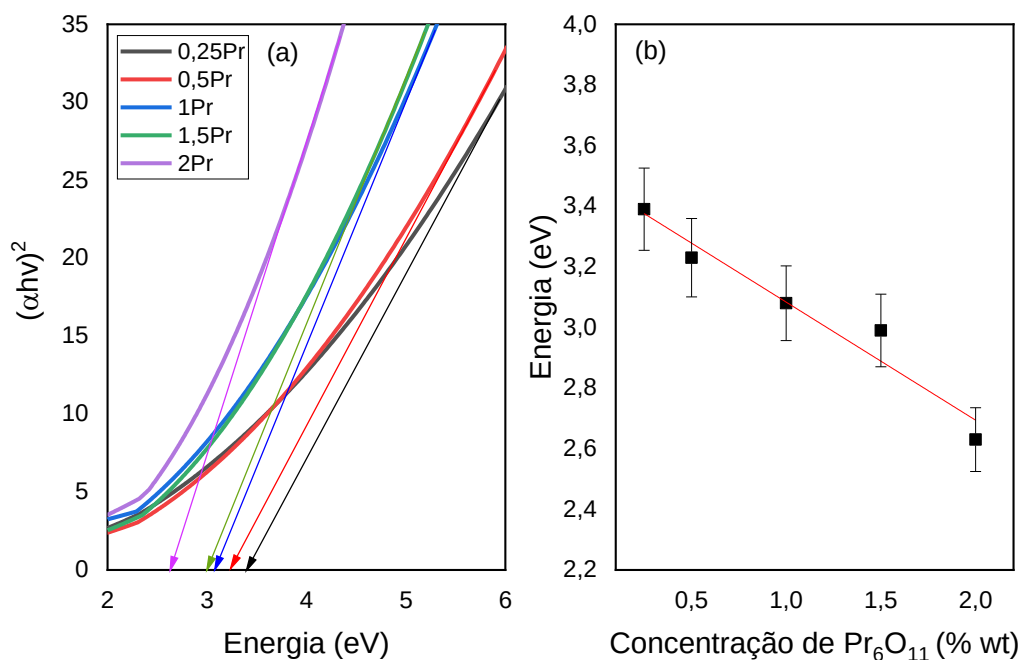


Figura 34 - (a) Energia do band gap óptico dos vidros CaBAI dopados com Pr^{3+} . (b) Band gap óptico em função da concentração de Pr_6O_{11} .

A Figura 34.b mostra que o band gap é de 3,39 e 2,63 para a amostra de menor e maior concentração de Pr_6O_{11} , respectivamente. Essa diminuição pode estar relacionada com as mudanças estruturais que ocorrem devido à adição de íons Pr^{3+} na matriz vítrea, evidentes no aumento dos valores nos dados de densidade e volume molar [105] mostrados na seção 5.3, assim como, o aumento da polarizabilidade eletrônica, o qual também é responsável pela redução da energia de band gap [126]. Essa diminuição também pode ser uma evidência da mudança do caráter covalente para menos covalente e mais iônico [127].

5.8 Excitação

A Figura 35 mostra os espectros de excitação das amostras 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr, na faixa de 400-520 nm, com monitoramento da emissão em 601 nm, correspondente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$.

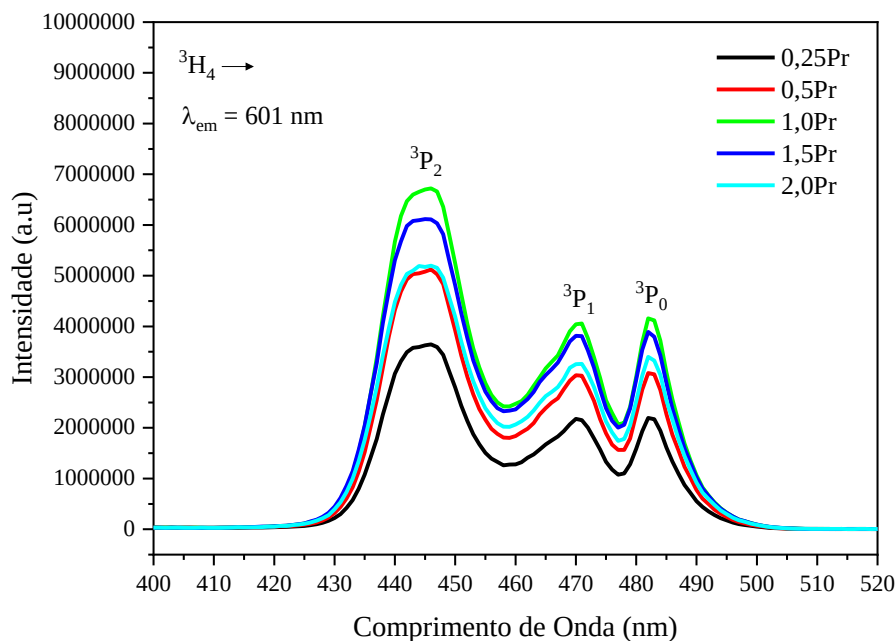


Figura 35 - Espectros de excitação com monitoramento de emissão em 601 nm.

De acordo com a Figura 35, pode-se observar a presença de 3 bandas, referentes aos comprimentos de onda de ~444, ~470 e ~482 nm, correspondentes às transições $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, $^3P_1$, $^3P_0$, respectivamente, sendo atribuídas às transições 4f-4f dos íons Pr^{3+} , como revelado nos espectros de absorção, estando de acordo com o relatado na literatura [65,128]. Dentre as três transições, a transição $^3H_4 \rightarrow ^3P_2$, observada em 444 nm, possui maior intensidade, sendo a mais adequada como comprimento de onda de excitação para registrar os espectros de emissão dos vidros CaBAI dopados com Pr^{3+} .

5.9 Luminescência

Na Figura 36 estão apresentados os espectros de emissão dos vidros 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr, no intervalo de 470-800 nm, em temperatura ambiente. As amostras foram excitadas do nível fundamental $^3H_4$ até o nível excitado $^3P_2$, com comprimento de onda de excitação de 444 nm. As bandas observadas no espectro de emissão são atribuídas às transições eletrônicas f-f dos íons Pr^{3+} [20,128,129].

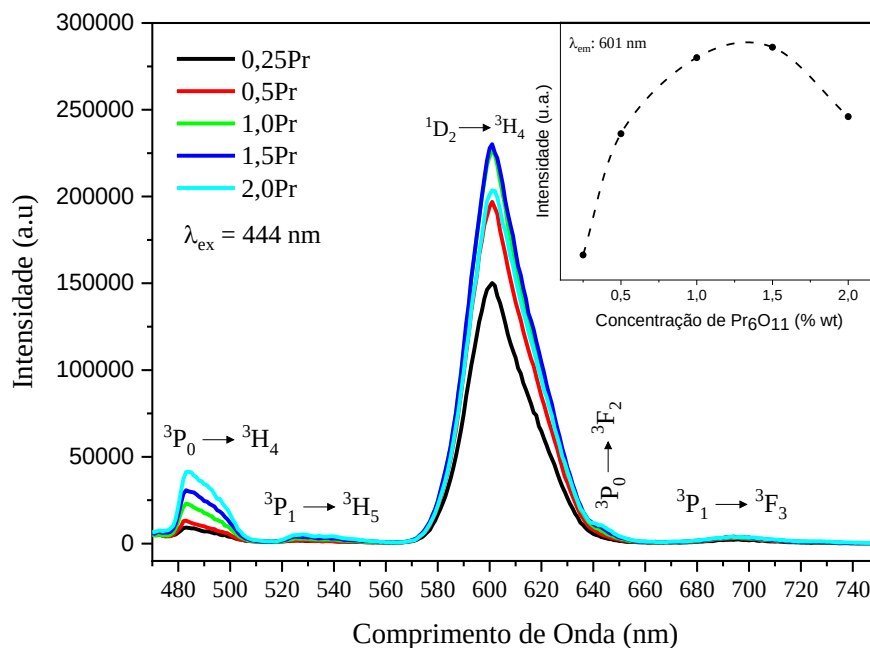


Figura 36 - Espectros de emissão das amostras CaBAI dopadas com até 2,0% de Pr^{3+} , com excitação em 444 nm.

De acordo com a Figura 36, o espectro de emissão exibe 5 bandas de emissão, centradas em ~482, ~528, ~601, ~642 e ~694 nm, correspondentes de três níveis metaestáveis diferentes, $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$, para níveis inferiores. As transições eletrônicas correspondentes às posições das bandas são $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (482 nm), $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$ (528 nm), $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (601 nm), $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{F}_2$ (642 nm) e $^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{F}_3$ (694 nm). Dentre as bandas de emissão, a transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (laranja), centrada em ~601 nm, possui maior intensidade, comparada às demais bandas. Tais emissões também foram reportadas em outros trabalhos, utilizando outras bases vítreas, tais como oxifluoreto de borato de chumbo e borotelureto, como material potencial para lasers laranja [20,64], oxifluoreto de silicato, como materiais promissores para desenvolvimento de dispositivos de iluminação [129] e fosfato de chumbo, como material de laser com forte emissão no azul e laranja [130].

Percebe-se que a intensidade das bandas, de acordo com a Figura 36, aumenta com o aumento da concentração de Praseodímio, contudo, esse comportamento não é visto para a de maior intensidade, referente ao comprimento de onda de ~601 nm, correspondente à transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$. A intensidade dessa banda, aumenta em função do aumento da concentração de praseodímio, até 1,5% em que alcança um máximo, e em seguida diminui para concentrações maiores, como mostra o *inset* da Figura 36.

Em concentrações maiores de praseodímio, ocorre transferência de energia entre os íons Pr^{3+} - Pr^{3+} excitados, fazendo com que a intensidade de emissão da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ diminua. Essa supressão na luminescência é conhecida como *quenching* de emissão, o qual será discutido posteriormente [47,57,65,131–134]. Kumar *et al.* [20] observou esse mesmo comportamento de emissão em seus estudos do vidros teluroborato de chumbo dopados com Pr^{3+} .

Sabe-se que, para um nível excitado de um íon terra rara na matriz vítrea, a taxa de decaimento contém contribuições radiativas e não radiativas. Na Figura 37 é apresentado o diagrama de níveis de energia do íon Pr^{3+} , com as respectivas transições não radiativas e radiativas. Pode-se observar que os íons são excitados até o nível $^3\text{P}_2$, contudo, devido ao decaimento não radiativo, esses íons movem-se do nível $^3\text{P}_2$ para os níveis de menor energia $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$ e $^1\text{D}_2$. As transições radiativas do espectro de emissão ocorrem a partir desses níveis, para diferentes níveis inferiores $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_5$, $^3\text{F}_2$ e $^3\text{F}_3$ [20,128].

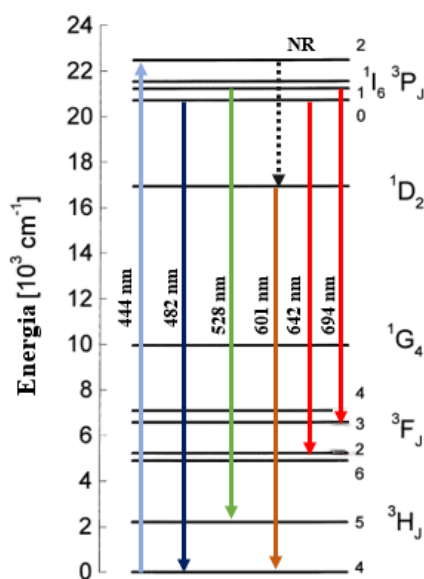


Figura 37 - Diagrama de nível de energia parcial do íon Pr^{3+} . Adaptado de [116].

Os elétrons excitados decaem de maneira não radiativa, para os níveis mais próximos, como energia dispersa termicamente na matriz hospedeira, sob a forma de fônons. Tal mecanismo é conhecido como relaxação multifônica, a qual, resulta da interação entre os níveis eletrônicos do íon terra-rara e as vibrações da matriz hospedeira, sendo mais provável acontecer em vidros com alta energia de fônons [135–137].

O vidro CaBAI possui energia de fônons de aproximadamente 1375 cm^{-1} (determinado como sendo a região de máxima absorção no espectro de FTIR) [13], energia relativamente

alta, quando comparada a outras bases vítreas. Isso sugere que, a relaxação não radiativa multifônica, dos níveis $^3P_{j=0,1,2}$ para o nível $^1D_2$, é a responsável pela supressão de outros canais de emissão radiativos, como $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_1 \rightarrow ^3H_5$, $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ e $^3P_1 \rightarrow ^3F_3$, fazendo com que estas transições apresentem baixas intensidades. Assim, o nível $^1D_2$, é mais povoado e apresenta maior intensidade [66,108].

A distribuição local dos íons Pr^{3+} na vizinhança do campo ligante, é responsável por algumas mudanças nas bandas de emissão [20]. Para entender a simetria local e a natureza da covalência entre o íon Pr^{3+} e o ligante circundante, foi calculada a razão da intensidade de fluorescência ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) / ($^3P_0 \rightarrow ^3H_4$) ou laranja/azul ($R = L/A$) [66].

Na Figura 38 são apresentados os valores da razão laranja/azul dos vidros CaBAI dopados com até 2,0% de Pr^{3+} .

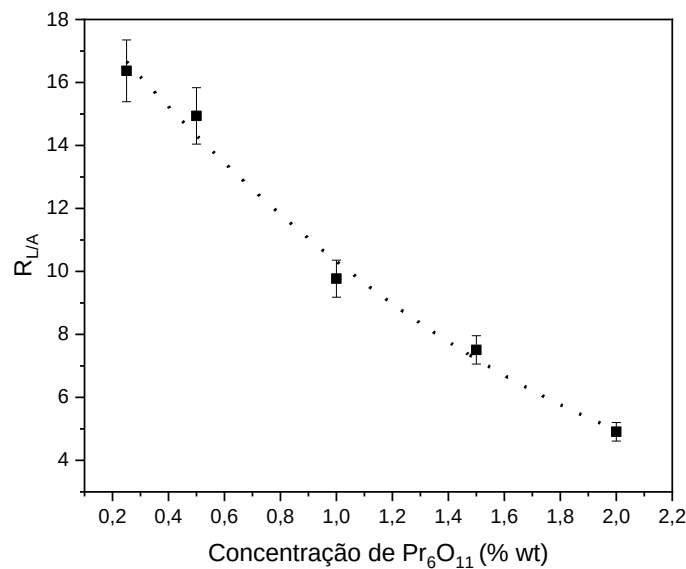


Figura 38 - Razão Laranja/Azul para os vidros CaBAI dopadas com até 2,0% de Pr^{3+} . A linha pontilhada é um guia para os olhos.

Pode-se perceber que os valores de R diminuíram em função da concentração de Pr^{3+} . Entende-se que essa diminuição da razão L/A com o aumento da concentração do dopante, os íons Pr^{3+} se encontram em ambiente assimétrico, exibindo natureza covalente baixa [66]. Tal comportamento pode ser causado pelo aumento das ligações iônicas ao adicionar os íons Pr^{3+} , que se manifestam em uma polarização maior sobre as ligações, principalmente covalentes [89,120,121]. Essa diminuição também indica a mudança de cor da luz emissora de laranja-

avermelhado para a região laranja mais clara. Para verificar e comprovar tal coloração, foi construído um diagrama CIE [20].

5.10 Diagrama CIE

A partir dos dados de luminescência, foram obtidas as coordenadas de cores do diagrama CIE, para verificar a coloração da emissão, com a variação da concentração. O diagrama de cromaticidade, com as coordenadas x e y dos vidros 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr, está disposto na Figura 39, e pode-se observar que as emissões ocorrem na região do laranja, que é uma região de cor comum para as emissões do praseodímio.

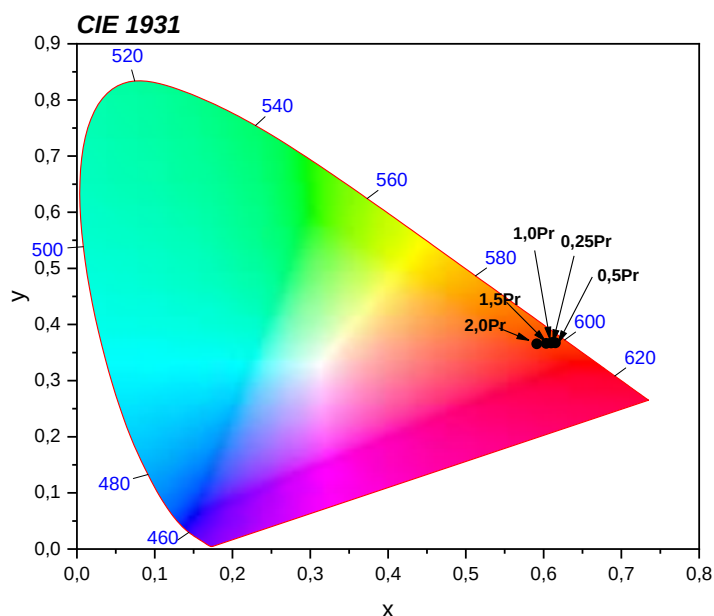


Figura 39 - Diagrama de cromaticidade CIE 1931 para os vidros CaBAI dopados com até 2,0% de Pr^{3+} , excitadas no comprimento de onda de 444 nm.

De acordo com a Figura 39, as coordenadas (x , y) são (0,61;0,36), (0,61;0,36), (0,60;0,36), (0,60;0,36) e (0,59;0,36), para as amostras 0,25Pr, 0,5Pr, 1Pr, 1,5Pr e 2Pr respectivamente. Todas as amostras, com excitação em 444 nm, se concentram na região laranja, deslocando discretamente da região laranja-avermelhada para a região laranja mais clara, à medida que a concentração de Pr_6O_{11} aumenta, como citado na relação L/A .

5.11 Tempo de Vida

Na Figura 40, estão apresentados os valores do tempo de vida dos vidros 0,25Pr, 0,5Pr, 1,0Pr, 1,5Pr e 2,0Pr. As medidas foram realizadas com comprimento de onda de excitação de 444 nm e observando o tempo de decaimento de emissão em 601 nm, referente ao nível $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$.

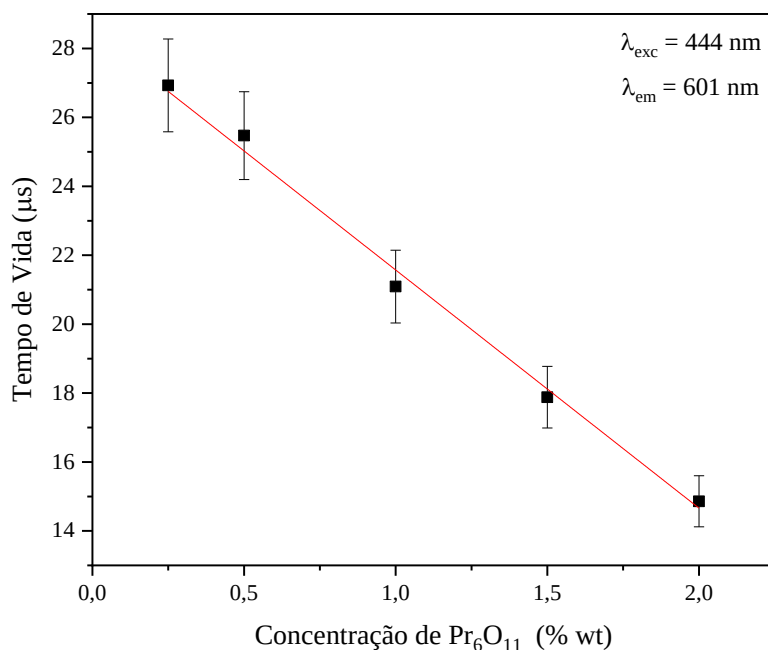


Figura 40 - Tempo de vida radiativo da emissão em 601 nm em função da concentração de Pr_6O_{11} .

Como pode ser visto na Figura 40, o tempo de vida, para o nível $^1D_2$, diminui com o aumento da concentração de Pr^{3+} . Para a amostra com 0,25% de Pr^{3+} , o tempo de vida é de $\sim 27 \mu s$, enquanto para a amostra com 2% de Pr^{3+} , o tempo de vida é de $\sim 15 \mu s$, resultando em uma redução de $\sim 45\%$. Isso mostra que a emissão a partir do nível $^1D_2$, é fortemente afetada pelo *quenching* de emissão, atribuído aos relaxamentos não radiativos entre os íons Pr^{3+} excitados em concentrações mais altas.

Os processos que podem ser responsáveis pelo *quenching* de emissão e pelo tempo de decaimento do nível $^1D_2$, são divididos em decaimentos não radiativos por relaxação multifônica e por meio de transferência de energia ressonante entre os íons Pr^{3+} . A probabilidade do decaimento radioativo a partir do nível $^1D_2$, ser originado de mecanismos de relaxação multifônica pode ser considerada pequena, pois o *gap* de energia do nível $^1D_2$ para o

próximo nível de menor energia $^1G_4$, é de aproximadamente 7000 cm^{-1} . Como falado anteriormente, o vidro CaBAI possui energia de fônons de aproximadamente 1375 cm^{-1} , ou seja, seriam necessários 5 fônons para que ocorresse esse tipo de radiação, sendo mais propício a emissão por fótons [65,135,138].

Pode-se aferir que para o nível $^1D_2$ a contribuição não radiativa se deve principalmente à transferências de energia entre os íons Pr^{3+} [20,63,65]. Essas transferências de energia podem ser atribuídas a possíveis canais de relaxação cruzada (RC) e por transferência de energia ressonante (TER), como mostra a Figura 41, sendo esta última a principal causa da supressão da luminescência.

No processo de RC, um íon emite parcialmente energia, obtendo um estado inferior e outra parte dessa energia é absorvida por outro íon, indo para um estado superior, fazendo com que ambos permaneçam em estados excitados intermediários [139]. Já a TER é um processo de transferência de energia que ocorre por meio da emissão de fótons por um íon do estado excitado $^1D_2$ e a reabsorção dessa radiação por outro íon no estado fundamental $^3H_4$, nesse caso, há uma sobreposição do espectro de absorção e emissão [64,139].

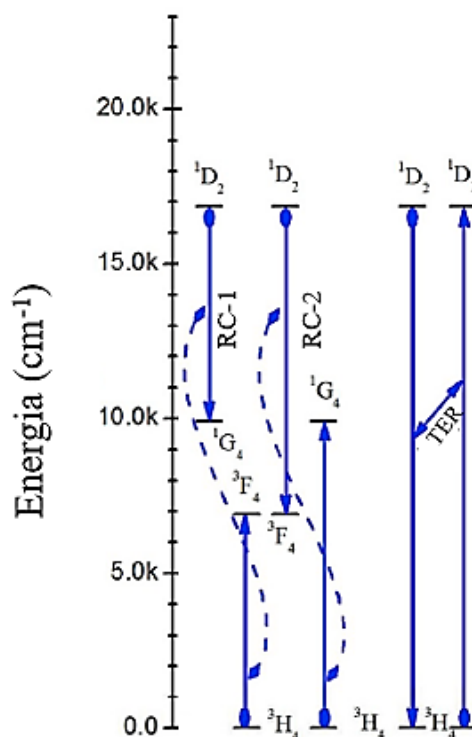


Figura 41 - Canais de relaxação cruzada e transferência de energia ressonante dos íons Pr^{3+} . As linhas contínuas representam absorção e emissão de energia e as linhas pontilhadas representam os canais de relaxação cruzada [64].

Na Figura 41, pode-se observar dois possíveis canais de relaxação cruzada, representados pelas linhas pontilhadas. A relaxação cruzada 1 (RC-1) é dada por meio das transições $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$, e $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ e a relaxação cruzada 2 (RC-2), é dada por meio das transições $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ e $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$. Isto ocorre devido à diferença de energia dessas transições citadas, serem muito similares. As transições $^1D_2 \rightarrow ^1G_4$ ($6997,5 \text{ cm}^{-1}$) e $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ ($9938,2 \text{ cm}^{-1}$), são canais doadores, os quais emitem energia de forma parcial e $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ ($6925,2 \text{ cm}^{-1}$) e $^3H_4 \rightarrow ^1G_4$ ($9865,8 \text{ cm}^{-1}$), são canais de absorção aceitadores, os quais, absorvem a energia. Tal mecanismo faz com que todos os íons permaneçam em níveis excitados intermediários. Estes canais foram propostos na literatura utilizando outras bases vítreas como, borato de alumínio de chumbo, borosilicato e borato de zinco [65,66,116].

Também se observa na Figura 41, a TER, onde íons Pr^{3+} não excitados no estado fundamental, absorvem as radiações emitidas pelos íons Pr^{3+} excitados, representados pelas transições $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (16640 cm^{-1}) e $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ (16640 cm^{-1}), respectivamente. Tal mecanismo também foi proposto em outros trabalhos, utilizando diversas bases vítreas [64,65,67]. De acordo com a teoria de D. Dexter [140,141], para vidros dopados com íons terra raras, essa transferência de energia, resulta na sobreposição da banda de absorção e emissão, por meio da interação multipolar, como mostra a Figura 42.

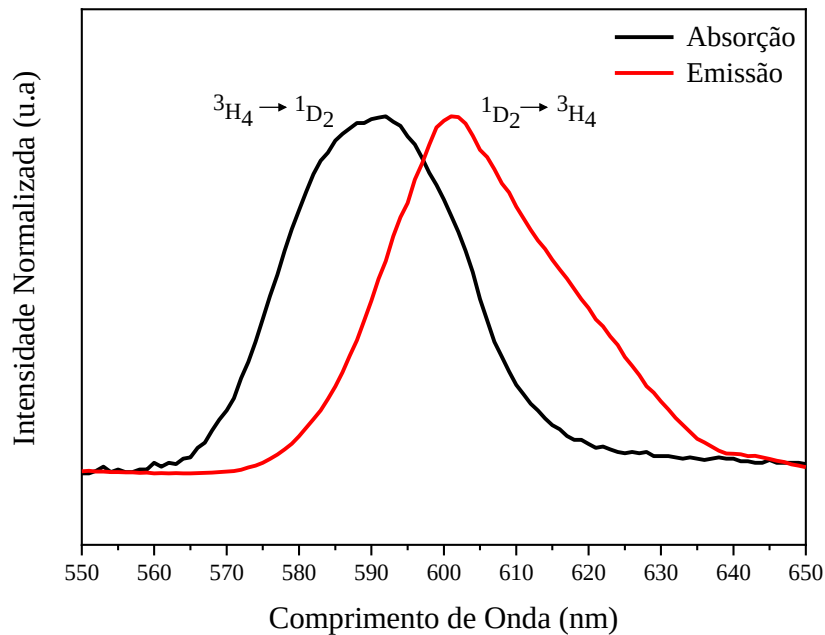


Figura 42 - Sobreposição espectral das bandas de absorção ($^3H_4 \rightarrow ^1D_2$) e emissão ($^1D_2 \rightarrow ^3H_4$) dos íons Pr^{3+} do vidro 2,0Pr.

A transferência de energia não radiativa é originada quando o número de íons Pr^{3+} aumenta na rede vítrea. Na Figura 43(a), são apresentadas as distâncias interiônicas entre os íons Pr^{3+} - Pr^{3+} em função da concentração de Pr_6O_{11} . A distância interiônica foi calculada a partir do número de íons por cm^3 , por meio da Equação 5. É possível observar, por meio da Figura 43(a) uma redução exponencial da distância entre os íons Pr^{3+} - Pr^{3+} à medida que a concentração do dopante aumenta.

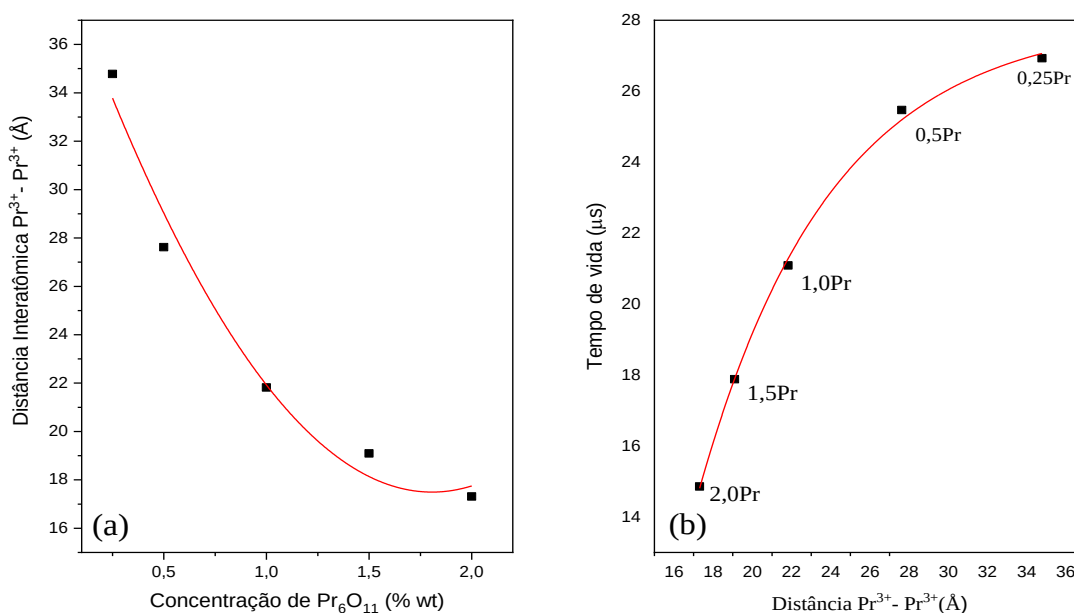


Figura 43 – (a) Distância interiônica em função da concentração de Pr_6O_{11} . (b) Distância interiônica em função do tempo de vida radiativo das amostras CaBAL dopadas com Pr_6O_{11} .

Na Figura 43(b) é apresentada a relação da distância íon-íon com o tempo de vida radiativo do vidro CaBAL dopado com até 2,0% de Pr^{3+} . Pode-se observar que à medida que a distância entre os íons Pr^{3+} - Pr^{3+} diminui, o tempo de vida também diminui. Com isso, confirma-se que o aumento da concentração do dopante e consequentemente, a redução na distância Pr^{3+} - Pr^{3+} , aumenta a probabilidade de interação entre eles, principalmente pelos processos de transferência de energia, que tem por consequência a redução do tempo de vida e da intensidade da luminescência.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, vidros CaBAl dopados com Pr_6O_{11} , foram sintetizados e caracterizados e não apresentaram indícios de cristalização com até 2% de Pr_6O_{11} . A estabilidade térmica dos vidros foi considerada superior à sílica fundida (SiO_2) e a maioria dos vidros teluretos, muito utilizados como bases para laser de estado sólido. As propriedades como densidade, volume molar, índice de refração e polarizabilidade eletrônica, apresentaram aumento em seus valores devido à substituição feita do CaO pelo Pr_6O_{11} em até 2% em peso. O coeficiente de absorção dos vidros CaBAl dopados com Pr^{3+} , mostrou bandas características do praseodímio, com forte absorção na região do azul. Os espectros de excitação mostraram que os vidros CaBAl dopados com Pr_6O_{11} , têm a melhor excitação em torno de 444 nm, sendo este comprimento de onda efetivo na excitação de todas as amostras. Os resultados de luminescência e diagrama CIE, mostraram forte emissão na região laranja, sendo que o vidro CaBAl dopado com 1,5% de Pr_6O_{11} apresentou a maior intensidade de emissão. A diminuição no tempo de vida radiativo com o aumento da concentração de Pr_6O_{11} , ocorre em razão da transferência de energia entre os íons de praseodímio, devido à diminuição da distância Pr^{3+} - Pr^{3+} . As boas qualidades do vidro CaBAl dopados com Pr^{3+} , como boa estabilidade térmica, boa combinação de propriedades estruturais e ópticas e forte emissão na região do visível, apoiam a ideia de que o presente material possui potencial para aplicação em dispositivos fotônicos, como matrizes vítreas para aplicação em laser de estado sólido e LED's com emissão no laranja.

7. PERSPECTIVAS

- Realizar medidas de luminescência em função da temperatura;
- Continuar o trabalho com codopagem do vidro CaBAI com $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. O Yb^{3+} transfere energia para o Pr^{3+} , apresentando ampla emissão NIR em 1330 nm, quando bombeada em 980 nm, sendo promissores para amplificadores ópticos de banda larga.

REFERÊNCIAS

- [1] G.C. Righini, M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth – doped glasses, 28 (2006) 1–53. <https://doi.org/10.1393/ncr/i2006-10010-8>.
- [2] M. Abdel-baki, F. El-diasty, Glasses for Photonic Technologies, 3 (2013) 125–137. <https://doi.org/10.5923/j.optics.20130306.02>.
- [3] G. Lakshminarayana, K.M. Kaky, S.O. Baki, S. Ye, A. Lira, I. V. Kityk, M.A. Mahdi, Concentration dependent structural, thermal, and optical features of Pr³⁺-doped multicomponent tellurite glasses, J. Alloys Compd. 686 (2016) 769–784. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.069>.
- [4] Y. Chu, Y. Yang, Y. Liu, S. Wang, C. Shi, D. Zhang, H. Li, J. Peng, N. Dai, J. Li, L. Yang, 1 . 8µm fluorescence characteristics of Tm³⁺ + doped silica glasses and fiber prepared by the glass phase-separation technology, J. Non. Cryst. Solids. 529 (2020) 119704. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119704>.
- [5] K. Linganna, C.K. Jayasankar, Molecular and Biomolecular Spectroscopy Optical properties of Eu³⁺ ions in phosphate glasses, Spectrochim. ACTA PART A Mol. Biomol. Spectrosc. 97 (2012) 788–797. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.031>.
- [6] A. Steimacher, N.G.C. Astrath, A. Novatski, F. Pedrochi, A.C. Bento, M.L. Baesso, A.N. Medina, Characterization of thermo-optical and mechanical properties of calcium aluminosilicate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 352 (2006) 3613–3617. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.091>.
- [7] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, J. Mol. Struct. 1020 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.053>.
- [8] E.K. Abdel-khalek, E.A. Mohamed, A. Ratep, S.M. Salem, I. Kashif, Structural , optical and dielectric characterization of niobium lithium tetraborate glasses doped praseodymium, J. Non. Cryst. Solids. 441 (2016) 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.03.015>.
- [9] K. Swapna, S. Mahamuda, A.S. Rao, M. Jayasimhadri, T. Sasikala, L.R. Moorthy, Optical absorption and luminescence characteristics of Dy³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for lasing materials and white LEDs, J. Lumin. 139 (2013) 119–124. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.02.035>.

- [10] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAl glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [11] M. Kawashima, Y. Matsuda, X.D. Measurements, A. Kajinami, Y. Harada, Effect of SiO₂ and Al₂O₃ addition on the density, T_g and CTE of mixed alkali – alkaline earth borate glass, (n.d.). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/2/1/012034>.
- [12] G.H.A. Melo, J.D.M. Dias, T.A. Lodi, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic properties of Eu₂O₃ doped CaBAl glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 54 (2016) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.02.015>.
- [13] T.A. Lodi, N.F. Dantas, T.S. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Dy³⁺ doped calcium boroaluminate glasses and Blue Led for smart white light generation, *J. Lumin.* 207 (2019) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.045>.
- [14] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAl glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [15] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, E.C. Paz, T.A. Lodi, J. Marcio, A. Steimacher, F. Pedrochi, Optical, spectroscopic and thermo-optical properties of Nd₂O₃ -doped CaBAl glasses, (n.d.) 0–1. <https://doi.org/10.1111/ijag.12345>.
- [16] B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, 2001.
- [17] O. Maalej, B. Boulard, B. Dieudonné, M. Ferrari, M. Dammak, M. Dammak, Downconversion in Pr³⁺-Yb³⁺ co-doped ZBLA fluoride glasses, *J. Lumin.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.018>.
- [18] J. Anjaiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, C. Laxmikanth, N. Veeraiah, P. Kistaiah, Luminescence properties of Pr³⁺ doped Li₂O-MO-B₂O₃ glasses, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.01.007>.
- [19] M. V Sasi, B.R. Reddy, S. Babu, A. Balakrishna, Y.C. Ratnakaram, Thermal, structural and spectroscopic properties of Pr³⁺ -doped lead zinc borate glasses modified by alkali metal ions, *Integr. Med. Res.* (2016). <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2016.04.004>.
- [20] M.V.V. Kumar, K.R. Gopal, R.R. Reddy, G.V.L. Reddy, N.S. Hussain, B.C. Jamalaiah, Application of modified Judd – Ofelt theory and the evaluation of radiative properties of Pr³⁺ -doped lead telluroborate glasses for laser applications, *J. Non. Cryst. Solids*.

- 364 (2013) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.11.049>.
- [21] E. Axinte, Glasses as engineering materials : A review, *Mater. Des.* 32 (2011) 1717–1732. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.11.057>.
- [22] O.L. Alves, I. de F. Gimenez, I.O. Mazali, *Vidros*, (2001).
- [23] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, n.d.
- [24] W.H. Zachariasen, The Atomic Arrangement in Glass, 196 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
- [25] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter : Its definition and ultimate fate, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [26] P.K. Gupta, Non-crystalline solids : glasses and amorphous solids, 195 (1996) 158–164.
- [27] *Ciência dos materiais - Callister - 8ª Ed - Livro - Português.pdf*, (n.d.).
- [28] A.A. Osipov, V.E. Eremyashev, A.S. Mazur, P.M. Tolstoi, L.M. Osipova, Coordination State of Aluminum and Boron in Barium Aluminoborate Glass, 42 (2016) 230–237. <https://doi.org/10.1134/S1087659616030111>.
- [29] P. Umari, A. Pasquarello, Fraction of Boroxol Rings in Vitreous Boron Oxide from a First-Principles Analysis of Raman and NMR Spectra, 137401 (2005) 6–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.137401>.
- [30] P. Pascuta, L. Pop, S. Rada, M. Bosca, E. Culea, The local structure of bismuth borate glasses doped with europium ions evidenced by FT-IR spectroscopy, (2008) 424–428. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9359-5>.
- [31] L. Eindhoven, The Structure of Borate Glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 18 (1975) 307–331.
- [32] R. Ota, T. Yasuda, J. Fukunaga, Structure of Alkali Borate Glasses based on the chemical, 116 (1990) 46–56.
- [33] Y.D. Yiannopoulos, G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, Structure and properties of alkaline earth borate glasses, 42 (2001).
- [34] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies *, 247 (1991) 1–16.
- [35] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ glasses, 155108 (2008). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/15/155108>.
- [36] O.B.O. Bi, G.P. Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh, Investigation of structural, physical

- and optical properties of CeO₂–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses, 407 (2012) 4168–4172. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.043>.
- [37] E.C. Paz, T.A. Lodi, B.R.A. Gomes, G.H.A. Melo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Optical and spectroscopic investigation on Calcium Borotellurite glass system, *Solid State Sci.* 55 (2016) 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.02.014>.
- [38] S.N. Kartal, W.J. Hwang, Y. Imamura, Water absorption of boron-treated and heat-modified wood, *J. Wood Sci.* 53 (2007) 454–457. <https://doi.org/10.1007/s10086-007-0877-9>.
- [39] M. Zhu, S. Tan, H. Dang, Q. Zhang, Rare earth elements tracing the soil erosion processes on slope surface under natural rainfall, *J. Environ. Radioact.* 102 (2011) 1078–1084. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.007>.
- [40] Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005 IUPAC Periodic Table of the Elements Fm No, 2005.
- [41] S.I. Weissman, Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium, 214 (1942). <https://doi.org/10.1063/1.1723709>.
- [42] Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications, 5 (2004) 183–202. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2004.10.003>.
- [43] P. Urquhart, Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers, (n.d.).
- [44] L.G. Van Uitert, L.F. Johnson, Energy transfer between rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 3514–3522. <https://doi.org/10.1063/1.1727258>.
- [45] C. Chemists, Luminescent lanthanide complexes: Selection rules and design, 254 (2010) 3026–3029. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.05.009>.
- [46] R. Balda, J. Fernández, A. De Pablos, J.M. Fdez-Navarro, Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in lead germanate glass, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (1999) 7411–7421. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/38/317>.
- [47] M. Sobczyk, Spectroscopic investigations of Pr³⁺ ions in Na₂O–La₂O₃–ZnO–TeO₂ glasses, 487 (2018) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.005>.
- [48] X. Han, L. Shen, E. Yue, B. Pun, T. Ma, H. Lin, Pr³⁺-doped phosphate glasses for fiber amplifiers operating at 1 . 38 – 1 . 53 l m of the fifth optical telecommunication window, *Opt. Mater. (Amst).* 36 (2014) 1203–1208. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.02.032>.

- [49] A. Balakrishna, D. Rajesh, S. Babu, Y.C. Ratnakaram, Variation of photoluminescence features in Pr³⁺ doped lithium-fluoro-borate glass by changing different modifier oxides (MgO, CaO, CdO and PbO)-Judd-Ofelt theory application, AIP Conf. Proc. 1665 (2015) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.4917869>.
- [50] R. Balda, J. Fern, Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions in fluorophosphate glass, 13 (1999) 159–165.
- [51] B. Zhou, E.Y. Pun, Superbroadband near-IR emission from praseodymium-doped bismuth gallate glasses, 36 (2011) 2958–2960.
- [52] D. Manzani, D. Pabœuf, S.J.L. Ribeiro, P. Goldner, F. Bretenaker, Orange emission in Pr³⁺-doped fluoroindate glasses, Opt. Mater. (Amst). 35 (2013) 383–386. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.09.030>.
- [53] V.K. Rai, S.B. Rai, D.K. Rai, Spectroscopic properties of Pr³⁺ doped in tellurite glass, 62 (2005) 302–306. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.12.043>.
- [54] F. Varsanyi, Surface lasers, Appl. Phys. Lett. 19 (1971) 169–171. <https://doi.org/10.1063/1.1653870>.
- [55] I.O.P.C. Series, M. Science, Effect of certain alkaline metals on Pr doped glasses to investigate spectroscopic studies Effect of certain alkaline metals on Pr doped glasses to investigate spectroscopic studies ., (2018). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/310/1/012052>.
- [56] B.J. Chen, H. Lin, E.Y.B. Pun, Superbroadband emission from Pr³⁺-doped germanate glasses, 2013 18th Optoelectron. Commun. Conf. Held Jointly with 2013 Int. Conf. Photonics Switch. OECC/PS 2013. (2013) 1–2. https://doi.org/10.1364/oecc_ps.2013.tups_10.
- [57] A. Herrera, C. Jacinto, A.R. Becerra, P.L. Franzen, N.M. Balzaretti, Multichannel emission from Pr³⁺ doped heavy-metal oxide glass B₂O₃ – PbO – GeO₂ – Bi₂O₃ for broadband signal amplification, J. Lumin. 180 (2016) 341–347. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.019>.
- [58] A. Rai, V.K. Rai, Optical properties and upconversion in Pr³⁺ doped in aluminum, barium, calcium fluoride glass - I, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 63 (2006) 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.032>.
- [59] V.K. Rai, K. Kumar, S.B. Rai, Upconversion in Pr³⁺ doped tellurite glass, 29 (2007) 873–878. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.01.011>.

- [60] H. Okamoto, K. Kasuga, I. Hara, Y. Kubota, Visible–NIR tunable Pr³⁺-doped fiber laser pumped by a GaN laser diode, *Opt. Express*. 17 (2009) 20227. <https://doi.org/10.1364/oe.17.020227>.
- [61] Y. Zhang, F. Huang, L. Liu, X. Liu, S. Zheng, D. Chen, Pr³⁺/Ho³⁺ co-doped glass phosphors for application in warm white light-emitting diodes, *Mater. Lett.* 167 (2016) 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.136>.
- [62] A. Rai, V. Kumar, Optical properties and upconversion in Pr³⁺ doped in aluminum , barium , calcium fluoride glass — I, 63 (2006) 27–31. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.03.032>.
- [63] P. Suthanthirakumar, C. Basavapoornima, K. Marimuthu, Effect of Pr³⁺ ions concentration on the spectroscopic properties of Zinc telluro- fluoroborate glasses for laser and optical amplifier applications, *J. Lumin.* 187 (2017) 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.052>.
- [64] B.C. Jamalaiah, G. Viswanadha, K.V. Rao, Rich reddish-orange emitting PBTNAPr glasses for laser applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 96 (2019) 109340. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109340>.
- [65] N. Deopa, A.S. Rao, S. Mahamuda, M. Gupta, M. Jayasimhadri, D. Haranath, G.V. Prakash, Spectroscopic studies of Pr³⁺ doped lithium lead alumino borate glasses for visible reddish orange luminescent device applications, *J. Alloys Compd.* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.020>.
- [66] V. Naresh, B.S. Ham, Influence of multiphonon and cross relaxations on 3P₀ and 1D₂ emission levels of Pr³⁺ doped borosilicate glasses for broad band signal amplification, *J. Alloys Compd.* (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.246>.
- [67] V. Hegde, C.S.D. Viswanath, N. Chauhan, K.K. Mahato, S.D. Kamath, Photoluminescence and thermally stimulated luminescence properties of Pr³⁺-doped zinc sodium bismuth borate glasses, 84 (2018) 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.064>.
- [68] L. Zhang, Y. Xia, X. Shen, W. Wei, Concentration dependence of visible luminescence from Pr³⁺-doped phosphate glasses, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 206 (2019) 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.08.024>.
- [69] M. Cano, G. Lobera, E. Macho, M. Voda, R. Balda, I. Saez, J. Fernandez, Optical properties of Pr³⁺-doped lithium tetraborate glasses , 324 (2001) 250–254.

- [70] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAl glasses Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBAl glasses, *Opt. Mater. (Amst)*, 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [71] C.J. Benmore, A Review of High-Energy X-Ray Diffraction from Glasses and Liquids, 2012 (2012). <https://doi.org/10.5402/2012/852905>.
- [72] J.L. Antoniassi, A Difração de Raios x com o Método de Rietveld aplicada a bauxitas de Porto Trombetas, PA, (2010) 111.
- [73] S.L.M. and B. Bhatia, Polarizability and Optical basicity of Pr³⁺ ions doped Zinc Lithium Bismuth Borate Glasses, 7 (2016) 12–19. <https://doi.org/10.15515/iaast.0976-4828.7.3.14>.
- [74] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-assollant, J. Laval, Determination of Calcium/Phosphorus Atomic Ratio of Calcium Phosphate Apatites Using X-ray Diffractometry, 66 (2001) 359–366.
- [75] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*, 355 (2009) 348–354. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008>.
- [76] E. Nicolae, P. Pascuta, M. Pustan, D.R. Tamas-gavrea, L. Pop, I. Vida-simiti, Effects of Eu : Ag codoping on structural , magnetic and mechanical properties of lead tellurite glass ceramics, *J. Non. Cryst. Solids*, 408 (2015) 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.10.002>.
- [77] U.B. Chanshetti, V.A. Shelke, S.M. Jadhav, S.G. Shankarwar, T.K. Chondhekar, A.G. Shankarwar, V. Sudarsan, M.S. Jogad, Density and molar volume studies of phosphate glasses †, 9 (2011) 29–36. <https://doi.org/10.2298/FUPCT1101029C>.
- [78] C. Pasquini, Review Near Infrared Spectroscopy : Fundamentals , Practical Aspects and Analytical Applications, 14 (2003) 198–219.
- [79] L. Balachander, G. Ramadevudu, R. Sayanna, Y.C. Venudhar, IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides, 39 (2013) 278–283. <https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2013.39.278>.
- [80] M.D. Guille, Infrared Spectroscopy in the Study of Edible Oils and Fats, 1 (1997).
- [81] C. Berthomieu, A.R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.

- [82] M.J. Void, DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS, 2 (1949) 4–9.
<https://doi.org/10.1021/ac60030a011>.
- [83] Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, n.d.
- [84] P. Gabbott, Principles and Applications of Thermal Analysis, n.d.
<https://doi.org/10.1002/9780470697702>.
- [85] Hrubý A, Evaluation of Glass-Forming Tendency by means of DTA, Czechoslov. J. Phys. 22 (1972). <https://doi.org/10.1007/BF01690134>.
- [86] I. Wadawska, Glass transition effect of amorphous, 270 (1995) 457–464.
- [87] F.U. Berlin, The mean polarizability and density of glasses, 229 (1997) 217–224.
- [88] M.A.X. Born, Principles of optics, (n.d.).
- [89] Y. Taki, K. Shinozaki, T. Honma, V. Dimitrov, Electronic polarizability and interaction parameter of gadolinium tungsten borate glasses with high WO₃ content, J. Solid State Chem. 220 (2014) 191–197. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.08.035>.
- [90] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, A new approach to estimate refractive index , electronic polarizability , and optical basicity of binary oxide glasses, 403 (2008) 2450–2460. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.01.009>.
- [91] D. Jaque, An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids, 2005.
- [92] S. Singh, A. Kumar, D. Singh, K. Singh, Barium–borate–flyash glasses: As radiation shielding materials, 266 (2008) 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2007.10.018>.
- [93] E.A. Floriano, L.V.A. Scalvi, J.R. Sambrano, Determination of the band energy diagram and absorption fundamental edge in SnO₂ , deposited via sol-gel, on quartz, 55 (2009) 88–93.
- [94] N. Aryapriya, S. Gopi, T. Krishnapriya, A. Jose, A.C. Saritha, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph, P.R. Biju, Concentration-Dependent Fluorescence and Judd–Ofelt Analysis of Trivalent-Praseodymium-Doped Alkali Fluoroborate Glass, J. Electron. Mater. 49 (2020) 3624–3633. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08053-6>.
- [95] Y. Wang, S. Dai, F. Chen, T. Xu, Q. Nie, Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO₂-Nb₂O₅-Bi₂O₃ system, Mater. Chem. Phys. 113 (2009) 407–411. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.117>.
- [96] Y. Povrozin, B. Barbieri, Fluorescence Spectroscopy, (n.d.) 2475–2498.
- [97] K. Binnemans, Interpretation of europium (III) spectra, Coord. Chem. Rev. 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.

- [98] J. Andres, A.-S. Chauvin, Lanthanides: Luminescence Applications, *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (2012). <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2067>.
- [99] E.F. Schubert, *LIGHT-EMITTING DIODES*, 2006.
- [100] J. Schanda, CIE Colorimetry, *Color. Underst. CIE Syst.* (2007) 25–78. <https://doi.org/10.1002/9780470175637.ch3>.
- [101] M. Talhavini, T.D.Z. Atvars, Aquisição de tempos de vida de fosforescência com resolução de fase e sua aplicação ao estudo de relaxações em polímeros, *Quim. Nova.* 21 (1998) 332–336. <https://doi.org/10.1590/s0100-40421998000300015>.
- [102] M.A. Hassan, Effect of halides addition on the ligand field of chromium in alkali borate glasses, *J. Alloys Compd.* 574 (2013) 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.177>.
- [103] B. BHATIA, V. PARIHAR, Physical, Absorption and Fluorescence Spectral Studies of Pr³⁺ Ions Doped Lithium Bismuth Borate Glasses, *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* 22 (2013) 298–304. <https://doi.org/10.1142/s201019451301026x>.
- [104] S.B. Kolavekar, N.H. Ayachit, Synthesis of praseodymium trioxide doped lead-boro-tellurite glasses and their optical and physical properties, *J. Mater.* 5 (2019) 455–462. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.01.010>.
- [105] D.D. Ramteke, H.C. Swart, R.S. Gedam, Spectroscopic properties of Pr³⁺ ions embedded in lithium borate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 480 (2016) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.08.003>.
- [106] A.O. Pbo, G.P. Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh, Role of WO₃ in structural and optical properties, *Phys. B Phys. Condens. Matter.* 406 (2011) 4652–4656. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.052>.
- [107] P. Kaur, S. Kaur, G. Pal, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, 588 (2014) 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.181>.
- [108] V. Hegde, C.S.D. Viswanath, N. Chauhan, K.K. Mahato, S.D. Kamath, Photoluminescence and thermally stimulated luminescence properties of Pr³⁺-doped zinc sodium bismuth borate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 84 (2018) 268–277. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.06.064>.
- [109] H. Doweidar, G. El-damrawi, M. Al-zaibani, Vibrational Spectroscopy Distribution of species in Na₂O – CaO – B₂O₃ glasses as probed by FTIR, 68 (2013) 91–95.

- [110] W.A. Pisarski, J. Pisarska, W. Ryba-Romanowski, Structural role of rare earth ions in lead borate glasses evidenced by infrared spectroscopy: $\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$ conversion, *J. Mol. Struct.* 744–747 (2005) 515–520. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.022>.
- [111] N. Mohamed, J. Hassan, K.A. Matori, S. Azis, Z.A. Wahab, Z. Maisarah, M. Ismail, N.F. Baharuddin, S. Syuhaida, A. Rashid, Results in Physics Influence of Pr doping on the thermal , structural and optical properties of novel SLS-ZnO glasses for red phosphor, *Results Phys.* 7 (2017) 1202–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.018>.
- [112] B.C. Jamalaiah, GeO_2 activated tellurite tungstate glass: A new candidate for solid state lasers and fiber devices, *J. Non. Cryst. Solids.* 502 (2018) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.03.032>.
- [113] O. Kırışlı, A.E. Ersundu, M.Ç. Ersundu, Dy^{3+} doped tellurite glasses for solid-state lighting: An investigation through physical, thermal, structural and optical spectroscopy studies, *J. Non. Cryst. Solids.* 513 (2019) 125–136. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.020>.
- [114] A.C. Society, K. Doraiswamy, M. Studies, Investigations on Electrical and Thermal Properties of Rare Earth Doped BiZnSr Borate Glasses, (2016).
- [115] D.D. Chen, Y.H. Liu, Q.Y. Zhang, Z.D. Deng, Z.H. Jiang, Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped niobium tellurite glasses for broadband amplifiers, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.10.005>.
- [116] L. Del Longo, M. Ferrari, E. Zanghellini, M. Bettinelli, Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions, *J. Non. Cryst. Solids.* 231 (1998) 178–188. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00409-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00409-8).
- [117] I. Pal, A. Agarwal, S. Sanghi, M.P. Aggarwal, Structural , absorption and fluorescence spectral analysis of Pr^{3+} ions doped zinc bismuth borate glasses, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7625–7631. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.114>.
- [118] Ł. Marek, M. Sobczyk, Spectroscopic investigations of Pr^{3+} ions in $\text{Na}_2\text{O-La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TeO}_2$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 487 (2018) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.02.005>.
- [119] G. Lakshminarayana, K.M. Kaky, S.O. Baki, S. Ye, A. Lira, I. V Kityk, M.A. Mahdi, Concentration dependent structural, thermal, and optical features of Pr^{3+} -doped multicomponent tellurite glasses, *J. Alloys Compd.* (2016).

- <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.069>.
- [120] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of $x\text{La}_2\text{O}_3\text{-}30\text{PbO-(}70 - x\text{)B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 375 (2013) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015>.
- [121] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, R.S. Gedam, Physical and optical properties of $\text{Dy}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ Co-doped lithium borate glasses for W-LED, *J. Alloys Compd.* 660 (2016) 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.087>.
- [122] Y.L.P. Reddy, M. Waaiz, D.R. Reddy, G.M. Basha, C.V.K. Reddy, Optical Properties Fluoroborate glasses doped with praseodymium (Pr^{3+}), 4 (2017) 250–254.
- [123] F. Zhang, Z. Bi, A. Huang, Z. Xiao, Luminescence and Judd-Ofelt analysis of the Pr^{3+} -doped fluorotellurite glass, *J. Lumin.* 160 (2015) 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.047>.
- [124] G. Jose, V. Thomas, G. Jose, P.I. Paulose, N. V Unnikrishnan, Application of a modified Judd – Ofelt theory to Pr^{3+} doped phosphate glasses and the evaluation of radiative properties, 319 (2003) 89–94. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(02\)01954-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(02)01954-3).
- [125] C.Y. Morassuti, L.H.C. Andrade, J.R. Silva, M.L. Baesso, F.B. Guimarães, J.H. Rohling, L.A.O. Nunes, G. Boulon, Y. Guyot, S.M. Lima, Spectroscopic investigation and interest of Pr^{3+} -doped calcium aluminosilicate glass, *J. Lumin.* 210 (2019) 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.051>.
- [126] H. Fares, I. Jlassi, H. Elhouichet, M. Férid, Investigations of thermal , structural and optical properties of tellurite glass with WO_3 adding, *J. Non. Cryst. Solids.* 396–397 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.012>.
- [127] G. Upender, C. Sameera, V.C. Mouli, Role of WO_3 on DC conductivity and some optical properties of TeO_2 based glasses, *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 3764–3769. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.06.024>.
- [128] M.D. Naidu, Y.C. Ratnakaram, Pr^{3+} -Doped Strontium–Aluminum–Bismuth–Borate Glasses for Laser Applications, *J. Appl. Spectrosc.* 86 (2019) 690–697. <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00880-8>.
- [129] L. Niu, Y. Zhou, C. Zhu, Z. He, Pr^{3+} Doped Oxyfluoride Silicate Glasses for LEDs, *Ceram. Int.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.244>.
- [130] S. Mitra, S. Jana, Intense orange emission in Pr^{3+} doped lead phosphate glass, *J. Phys.*

- Chem. Solids. 85 (2015) 245–253. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.05.007>.
- [131] C.Y. Morassuti, L.H.C. Andrade, J.R. Silva, M.L. Baesso, F.B. Guimarães, J.H. Rohling, L.A.O. Nunes, G. Boulon, Y. Guyot, S.M. Lima, Spectroscopic investigation and interest of Pr³⁺-doped calcium aluminosilicate glass, J. Lumin. (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.02.051>.
- [132] J. Hegarty, D.L. Huber, W.M. Yen, Fluorescence quenching by cross relaxation in LaF₃:Pr³⁺, Phys. Rev. B. 25 (1982) 5638–5645. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.25.5638>.
- [133] C. de Mello Donega, A. Meijerink, G. Blasse, Non-radiative relaxation processes of the Pr³⁺ ion in solids, J. Appl. Spectrosc. 62 (1995) 664–670. <https://doi.org/10.1007/BF02606515>.
- [134] M. Szymalski, Spectroscopic Properties and Quenching of Fluorescence of Pr³⁺ Ions in Pentaphosphate Lattice, J. Lumin. 00 (1984) 467–489.
- [135] R. REISFELD, Excited state Phenomena in Vitreous materials Chapter 58, Science (80-). (1987). [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(87\)09004-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0168-1273(87)09004-4).
- [136] Y.B. Shin, W.Y. Cho, J. Heo, Multiphonon and cross relaxation phenomena in Ge-As(or Ga)-S glasses doped with Tm³⁺, J. Non. Cryst. Solids. 208 (1996) 29–35. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(96\)00511-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(96)00511-X).
- [137] L.A. Riseberg, M.J. Weber, Relaxation phenomena in rare-earth luminescence, Prog. Opt. 14 (1977) 89–159. [https://doi.org/10.1016/S0079-6638\(08\)70251-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6638(08)70251-8).
- [138] M. Voda, R. Balda, M. Al-Saleh, I. Sáez de Ocáriz, M. Cano, G. Lobera, E. Macho, J. Fernández, Optical properties of Pr³⁺-doped lithium tetraborate glasses, J. Alloys Compd. 323–324 (2001) 250–254. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01055-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01055-6).
- [139] F. Auzel, Up-Conversion and Excited State Absorption in Laser Crystals and Glasses: Advantages and Disadvantages, (1994).
- [140] D.L. Dexter, J.H. Schulman, Theory of concentration quenching in inorganic phosphors, J. Chem. Phys. 22 (1954) 1063–1070. <https://doi.org/10.1063/1.1740265>.
- [141] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, J. Chem. Phys. 21 (1953) 836–850. <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.