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

OTÁVIO CÂNDIDO DA SILVA NETO

Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros Cálcio Boro-aluminato dopados com Ce^{3+} para dispositivos emissores de luz sintonizável

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher
Coorientadora: Profª. Drª. Franciana Pedrochi

Imperatriz – MA
2020

OTÁVIO CÂNDIDO DA SILVA NETO

Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros Cálcio Boro-aluminato dopados com Ce^{3+} para dispositivos emissores de luz sintonizável

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher
Coorientadora: Profª. Drª. Franciana Pedrochi

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

Área de concentração: Ciências Exatas e da Terra

Imperatriz – MA
2020

Ficha de identificação da obra elaborada pela Biblioteca

SILVA NETO, O. C.

Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros Cálcio Boro-aluminato dopados com Ce^{3+} para dispositivos emissores de luz sintonizável / Otávio Cândido da Silva Neto – Imperatriz, 2020.

98 p.

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher.

Coorientadora: Profª. Drª. Franciana Pedrochi.

Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais) - Universidade Federal do Maranhão, 2020.

1. Vidros. 2. Cério. 3. Materiais ópticos. 4. Emissão

OTÁVIO CÂNDIDO DA SILVA NETO

Estudo das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes de vidros Cálcio Boro-aluminato dopados com Ce^{3+} para dispositivos emissores de luz sintonizável

Membros da comissão julgadora da defesa da dissertação de mestrado do aluno **Otávio Cândido da Silva Neto**, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM).

Imperatriz -MA, _____/_____/_____

COMISSÃO JULGADORA:

_____

Prof. Dr. Alysson Steimacher (Orientador)
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

_____

Prof. Dr. Márcio José Barboza
Universidade Federal do Maranhão – UFMA/PPGCM

_____

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá – UEM/DFI

Dedico este trabalho à minha mãe, Francineide Ferreira da Silva, e aos meus irmãos, Bruna da Silva e Khawhê da Silva.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por sua bondade, força e ajuda.

Ao João Neto, ele esteve comigo me apoiando, ajudando, aconselhando e me fazendo rir quando era necessário. Por toda ajuda, por tudo.

À minha família que me apoiou em todos os momentos.

Aos meus professores orientadores, Dr. Alysson Steimacher e Draª Franciana Pedrochi. Com eles tive bons momentos e me fizeram aprender muito, e por isso sou muito grato.

Para todos os professores do programa de Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM), deixo aqui o meu muito obrigado, em especial aos professores: Dr. Márcio José Barboza, Dr. Adenilson Oliveira dos Santos, Drª. Luzeli Moreira da Silva e Dr. Paulo Roberto da Silva Ribeiro.

Agradeço a todos os amigos do LEOF. Em especial ao Floriano, Bernardo, Taís e Natacya. Foram pessoas parceiras durante esta fase e consolidação deste trabalho.

Agradeço aos colegas de turma, Raychiman, Ronaldo e Emanuella.

Agradeço aos demais colegas do PPGCM, os quais, eu tenho grande carinho e respeito.

Agradeço à Universidade Federal do Maranhão e ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade e disponibilização de todos os recursos necessários para a realização deste trabalho.

Por fim agradeço à CAPES, CNPq e FAPEMA pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa.

RESUMO

Vidros dopados com terras-raras têm sido extensivamente estudados devido às variadas aplicações em dispositivos ópticos e optoeletrônicos. Este trabalho apresenta o estudo de vidros cálcio boro-aluminato dopados com CeO_2, utilizando carbono (grafite) no preparo das amostras para a redução do estado iônico Ce^{4+} para Ce^{3+}. As amostras com a composição de $(30,97-x)CaO\text{-}49,90B_2O_3\text{-}10,22Al_2O_3\text{-}8,90CaF_2\text{-}xCeO_2$, variando x de 0,25 a 1,25 %mol, foram sintetizadas utilizando o método de fusão-resfriamento em fornos de atmosfera a ar. Os resultados de difração de raios-X comprovaram a natureza amorfa das amostras. O aumento da densidade e a diminuição do volume molar com o aumento da concentração de CeO_2 indicaram mudanças nas unidades estruturais do vidro. A espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier mostrou bandas características dos vidros cálcio boro-aluminato e comprovam a conversão das unidades de BO_3 para BO_4 com o aumento da concentração CeO_2. Na análise térmica diferencial observou-se um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) e diminuição da temperatura de cristalização (T_x) com o aumento da concentração de dopante. Os espectros de absorção apresentaram uma banda intensa e larga atribuída à transferência de carga do íon Ce^{4+}, com uma mudança da borda de absorção em direção a comprimentos de onda maiores e, consequentemente, a diminuição do *band gap* com o aumento da concentração de CeO_2. Os espectros de excitação mostraram que os vidros CaBAl dopados com cério podem ser excitados numa ampla faixa do ultravioleta, com a melhor excitação em 320 nm. Os espectros de emissão mostram a eficiência do carbono na redução do cério. A luminescência das amostras ocorre por transições dos níveis $^2D \rightarrow {}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$ nos íons Ce^{3+}. A maior intensidade da emissão quando as amostras foram excitadas em 320 nm foi para a concentração de 0,25 %mol de CeO_2. As amostram excitadas em 405 nm tiveram a concentração de 1,00 %mol com maior intensidade de emissão. Os diferentes comportamentos nas emissões a partir de excitações diferentes indicam que os íons Ce^{3+} podem ter sítios de ocupação diferentes na rede vítrea. Os diagramas CIE demonstraram que as emissões das amostras ocorrem na região azul. Todos os valores de tempo de vida das amostras foram curtos, com variação de 47-34 ns quando a concentração de cério aumentou de 0,25-1,25 %mol. Os resultados sugerem que os vidros estudados apresentam potencial para aplicações em dispositivos de iluminação na região azul e que a redução por meio do carbono é eficiente.

ABSTRACT

Rare-earth doped glasses have been extensively studied due to several promising applications in optical and optoelectronic devices. In this work the visible luminescence of Ce^{3+}-doped calcium boroaluminate (CaBAl) glasses has been studied. Samples of CaBAl glass with composition (30.97-x)CaO-49.90B_2O_3-10.22Al_2O_3-8.90CaF_2-xCeO_2, with values of x varying from 0.25 to 1.25 mol%, were prepared by the conventional melting-quenching technique, adding carbon (as graphite) as reducing agent. The results of XRD confirmed the amorphous nature of the studied glasses. The increase in the volumetric density and the decrease of the molar volume indicated that the addition of cerium causes a modification in the glass structural units. The FTIR results showed that the vitreous network is formed by BO_3 and BO_4 structures and the calculated N_4 values revealed that increment of cerium favored the conversion of structural units from BO_3 to BO_4. From DTA analysis was observed an increase of T_g values and a decrease of T_x with increase of dopant. The absorption spectra presented an intense broad band assigned to a charge transfer of the Ce^{4+}, with a shift of UV absorption edge towards longer wavelength and, consequently, the decrease in the band gap with the increase in CeO_2 concentration. Excitation spectra showed that Ce^{3+}-doped CaBAl glasses can be excited in a wide range of the UV spectral region. The luminescence band of $5D_1 \rightarrow {}^2F_{5/2,7/2}$ transitions of Ce^{3+} ions, with excitation at 320 and 405 nm, was observed. For excitation at 320 nm the emission presented greater intensity for samples with 0.25 mol% of CeO_2 and for excitation at 405 nm the sample of 1.00 mol% presented greater intensity. The observed differences in emissions, for different excitation wavelengths, originates from Ce^{3+} ions placed mainly in two different sites of the glass network, resulting in distinct band positions and symmetries. The CIE diagram demonstrated that the samples emissions occur in the blue region. The excited state lifetime values, obtained from luminescence decay curves, show a decrease with increasing CeO_2 concentration (47 to 34 ns) for the concentrations of 1.25 to 0.25 mol% of CeO_2. The results suggest that the studied glasses have potential applications in optical devices such as LED and phosphors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo de rede aleatória contínua de sílica vítrea [22]..... 22

Figura 2 - Esquema do processo de resfriamento de materiais cristalinos e não cristalinos por análise do volume específico vs temperatura [24]. 23

Figura 3 - Grupos estruturais de vidros boratos: 1) anel boroxol; 2) unidades de pentaborato 3) unidade de triborato 4) unidade de diborato 5) anel metaborato; 6) cadeia de metaborato; 7) unidade tetraédica de BO_4^- 8) unidade de piroborato; 9) unidade de ortoborato; 10) boro-oxigênio tetraédrico com dois oxigênios não ligados [34] 26

Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia do cério. Adaptado de [58]. 30

Figura 5 - Representação esquemática da transferência de energia entre o doador (D) e receptor (A): a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada [65] 32

Figura 6 – Processo de transferência de energia (TE), com os íons Ce^{3+} agindo como doadores de energia para o Ce^{4+}, simultaneamente ao processo de transferência de carga (TC). Adaptado de [66]. 33

Figura 7 - Densidade e volume molar CeO_2–Al_2O_3–Li_2CO_3–B_2O_3 [53]. 35

Figura 8 - Densidade e volume molar CeO_2–B_2O_3 [74]. 36

Figura 9 – Espectros de absorção óptica de vidros Li_2O–$2B_2O_3$ não dopado e com 1,00 %mol de cério [52]. 38

Figura 10 - $55B_2O_3$–$20CaO$–$10Al_2O_3$–$15La_2O_3$ adicionado 0.5 % mol de Ce [83]. 39

Figura 11 - Band gap ótico de vidros CeO_2–Al_2O_3–Li_2CO_3–B_2O_3 [53]. 40

Figura 12 - Band gap ótico de vidros H3BO3-BaF2 com CeO_2. **a)** 0 %mol de CeO_2 **b)** 0.1 %mol **c)** 1% mol d) 3 % mol [84]. 40

Figura 13 - Espectros de fotoluminescência de vidros Li2O–Gd2O3–BaO–B2O3, com variação da concentração de CeF3[85]. 41

Figura 14 - Espectro de emissão com variação de Ce_2O_3 de vidro $BaO\text{-}Gd_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ com Sb_2O_3 [86]. 42

Figura 15 - a) Espectros de excitação dos vidros Li2O–B2O3–Gd2O3 dopados com cério monitorados em 358; b) emissão com excitação no de 276 nm; c) emissão com excitação de 308 nm[87]..... 43

Figura 16 - Tempo de vida de vidros Ce^{3+}: $BaO\text{-}B_2O_3$ [88]..... 44

Figura 17 - Tempo de vida do vidro Ce^{3+}: $BaO\text{-}B_2O_3$, para amostra com carbono e sem carbono com concentração de 0,1 %mol de cério[88]..... 45

Figura 18 - Tempo de vida de vidro $Li_2O\text{–}BaO\text{–}La_2O_3\text{–}Al_2O_3\text{–}B_2O_3\text{–}SiO_2$ dopado com Ce_2O_3 [89]. 45

Figura 19 - Difração de raios-X – Lei de Bragg. Adaptado de [24]..... 48

Figura 20 - Esquema de como é feito da as medidas de densidade..... 49

Figura 21 - Esquema do método de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas. 51

Figura 22 - Exemplo de curvas a patir do monitoramento da intensidade do feixe refletido. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário. 52

Figura 23 - Representação dos modos vibracionais do tipo streching. As setas representam movimento no plano igual ao da folha de papel. Adaptado de [103]. 53

Figura 24 - Representação dos modos vibracionais do tipo streching. As setas representam movimento no plano igual ao da folha de papel; o sinal negativo indica movimento para atrás da folha; o sinal positivo representa movimento para frente. Adaptado de [103]. 53

Figura 25 – Figura representativa de um gráfico de DTA para amostra com 25 %mol de CeO_2..... 55

Figura 26 - Equipamentos utilizados na medida de luminescência em 405 nm..... 58

Figura 27 - Curvas de cores do Diagrama CIE para x(λ), y(λ), z(λ).[110] 58

Figura 28 - Diagrama de cromaticidade CIE [111] 59

Figura 29 - Amostras CaBAl:Ce após procedimento de corte e polimento óptico 61

Figura 30 - Difratogramas dos vidros CaBAl base e CaBAl dopadas com CeO_2 62

Figura 31 - Densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de CeO_2 das amostras CaBAl base e CaBAl:Ce 63

Figura 32 - Espectros de FTIR dos vidros CaBAl base e CaBAl:Ce 64

Figura 33 - Deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAl dopada com 0,25 %mol de CeO2 por meio de funções gaussianas. 65

Figura 34 - Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de CeO_2 nos vidros CaBAl:Ce 66

Figura 35 - Índice de refração das amostras CaBAl:Ce 68

Figura 36 - Polarizabilidade eletrônica das amostras CaBAl:Ce em função da concentração de CeO_2 68

Figura 37 - Coeficiente de absorção das amostras CaBAl:Ce e CaBAl base na região do UV-VIS. 69

Figura 38 – a) Band gap óptico (Eopt) dos vidros CaBAl:Ce. **). b)** Band gap óptico em função a concentração e CeO_2 70

Figura 39 - Mapa de emissão-excitação para a amostra com 0,25 %mol 71

Figura 40 - Espectros de excitação com comprimento de emissão de 401 nm 72

Figura 41 - Espectros de emissão com excitação em 320 nm dos vidros CaBAl:Ce. ... 74

Figura 42 - Espectro de luminescência das amostras CaBAl: Ce, excitadas em 405 nm 75

Figura 43 - Intensidade da luminescência em função da concentração de CeO_2 nos vidros CaBAl:Ce..... 76

Figura 44 - Gráficos de emissão para amostra de 1,00 %mol: **a)** Emissões com as duas excitações, 320 e 405 nm; **b)** com excitação de 320 nm; **c)** com excitação de 405 nm. 77

Figura 45 - Espectros de emissão da amostra 1,00 %mol de CeO_2 para diferentes comprimentos de onda de excitação. 78

Figura 46 - Diagrama CIE para as amostras CaBAl:Ce na excitação de 320 nm 80

Figura 47 - Diagrama CIE para as amostras CaBAl:Ce na excitação de 405 nm 81

Figura 48 - Diagrama CIE para as amostras CaBAl:Ce para diferentes excitações..... 82

Figura 49 Curva de decaimento da luminescência das amostras CaBAl:Ce. 83

Figura 50 – a) Distância entre os íons Ce-Ce em função da concentração de CeO_2. **b)** Tempo de vida radiativo das amostras CaBAl:Ce em função da distância interiônica. . 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Definições de vidro [25]. 24

Tabela 2 - Características gerais dos elementos lantanídeos. Adaptado de [42]. 28

Tabela 3 - Resultados de índice de refração e refratividade molar para vidros LiO_2-B_2O_3-CeO_2. Adaptado de [74] 37

Tabela 4 - Concentração dos reagentes para cada amostra em porcentagem de peso e de mol. 46

Tabela 5 - Dados de Tg, Tx e Tx-Tg para vidros CaBAl base e Ce:CaBAl a partir de DTA. 67

Tabela 6 - Diferentes excitações e emissões de materiais dopados com 1,00 %mol de CeO_2..... 79

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Introdução 18

CAPÍTULO 2 - Fundamentação teórica 21

2.1 Vidros 21

2.2 Vidros boratos 25

2.3 Vidro Cálcio Boro-Aluminato (CaBAl) 26

2.4 Terras-Raras 27

2.5 O Cério 28

2.6 Transferência de carga 30

2.7 Transferência de energia 31

2.8 Adição carbono como agente redutor 33

CAPÍTULO 3 - Revisão Bibliográfica 35

3.1 Vidros dopados com cério 35

CAPÍTULO 4 - Materiais e métodos 46

4.1 Síntese das amostras 46

4.2 Caracterizações 47

4.2.1 - Difração de Raios-X (DRX) 47

4.2.2 Medidas de densidade volumétrica e volume molar 49

4.2.3 Índice de refração 50

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) 53

4.2.5 Análise térmica diferencial (DTA) 54

4.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica 55

4.2.7 Excitação e luminescência com fluorímetro 57

4.2.8 Luminescência em 405 nm 57

4.3.9 Diagrama CIE 58

4.2.10 Tempo de vida com excitação em 290 nm 59

CAPÍTULO 4 - Resultados e discussão 61

4.1 Difração de raios-X 61

4.2 Densidade Volumétrica e volume molar 62

4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 64

4.4 Análise térmica diferencial (DTA) 66

4.5 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica 68

4.6 Coeficiente de absorção óptica e *band gap* óptico 69

4.7 Excitação e luminescência 71

4.8 Espectros de excitação monitorados na emissão em 401 nm 72

4.9 Luminescência com excitação em 320 nm 73

4.10 Luminescência com excitação em 405 nm. 75

4.11 Luminescência com diferentes excitações 77

4.12 Diagramas CIE 79

4.12.1 Diagrama CIE para excitação em 320 nm. 80

4.12.2 Diagrama CIE com excitação em 405 nm. 81

4.12.3 Diagrama de cromaticidade em diferentes excitações 81

4.13 Tempo de vida da luminescência 83

CAPÍTULO 5 – Conclusão 85

REFERÊNCIAS 86

CAPÍTULO 1 - Introdução

Os vidros são materiais conhecidos há muito tempo pelo homem, e desde as civilizações antigas, eles têm participado do desenvolvimento da humanidade em variados contextos. Atualmente, eles estão presentes praticamente em todos os ambientes e desempenham funções importantes no dia-a-dia das pessoas, em áreas de segurança, iluminação, comunicação, saúde, etc. Este tipo de material atrai atenção pela sua versatilidade e praticidade, com a possibilidade de serem utilizados tanto em dispositivos simples como em dispositivos tecnologicamente avançados [1].

Como objeto de estudo científico, os vidros são reportados em inúmeras pesquisas. Muitas delas têm sido realizadas com o objetivo de conhecer e explorar propriedades de materiais vítreos já existentes; outras têm focado no desenvolvimento de novos materiais: vidros que podem ser mais eficientes em determinadas funções ou até mesmo desempenhar funções novas. Graças a esses estudos, novas composições puderam ser desenvolvidas e esses tipos de materiais vieram a ser aplicados em carros, portas e janelas, com características de serem altamente resistentes, ajudando dessa forma, as pessoas a terem maior proteção [2,3]. Outro ponto é a utilização em lâmpadas, displays de computadores e TVs, fibras ópticas, etc. [4,5]. Por sua vez, esses tipos de vidros auxiliam as pessoas diariamente em suas atividades escolares, laborais e de lazer. Os vidros podem inclusive ser utilizados na reabilitação da saúde. Em aplicações biológicas, os vidros bioativos têm notórios resultados na reconstrução óssea [6–8].

Dentre as possibilidades de aplicações e pesquisas que a classe dos vidros oferece, uma categoria de grande destaque é a dos vidros ópticos. As propriedades ópticas são devido às transições eletrônicas nas regiões espectrais do ultravioleta (UV), visível e do infravermelho próximo e médio, permitindo a fabricação de instrumentos fotônicos, que ganham características diferenciadas de acordo com os componentes químicos presentes na rede vítrea [9–11]. Por isso, a composição da matriz vítrea e o tipo de dopante devem ser considerados para produção dos vidros ópticos.

As características da base vítrea permitem que um certo tipo de vidro seja vantajoso ou não em determinadas aplicações, por exemplo, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, índice de refração, transparência e resistência mecânica irão determinar sua

utilização. Já o dopante, pode modificar as propriedades da base e ser responsável por novas características, em outras palavras, quando há dopagem de uma matriz vítrea, alterações nas propriedades ópticas, espectroscópicas e térmicas do material pela modificação estrutural podem ocorrer.

O vidro cálcio boro-aluminato (CaBAl) possui características interessantes em aplicações fotônicas, devido ao seu bom conjunto de características. Esta matriz apresenta transição vítrea de aproximadamente 600 °C e pode ser sintetizado em uma temperatura de ~1200 °C, o que é uma vantagem por exemplo, em relação a síntese de vidros conhecidos como silicatos, que possuem temperatura de fusão próxima a 1600 °C. Além do mais, este sistema vítreo possui boas propriedades químicas, térmicas, mecânicas e boa capacidade de incorporação de dopantes [12,13].

Sobre os dopantes, os principais elementos utilizados são os lantanídeos, também conhecidos como terras-raras. São utilizados principalmente devido às suas propriedades luminescentes, possuindo transições eletrônicas na região ultravioleta, no visível e no infravermelho. Dentro desse grupo de elementos, está presente o elemento cério [14,15]. Vidros ópticos dopados com cério são destinados às aplicações de detecção da radiação de alta energia (cintiladores) e ao uso como dispositivos de iluminação (LEDs e lasers) podendo este elemento ainda ser utilizado em codopagens, causando alterações na absorção e na fluorescência de outros terras-raras [16–20].

O cério possui estados iônicos Ce^{3+} e Ce^{4+}. Na forma trivalente, ele possui propriedades ópticas por meio de transições nos níveis 4f-5d, absorvendo radiação no ultravioleta e emitindo luz visível (geralmente, luz azul). Por sua vez, os íons tetravalentes não luminescem. Há trabalhos na literatura científica que reportam a presença simultânea desses dois estados iônicos em alguns materiais dopados com cério, tais como nanoestruturas e vidros, porém, em sínteses com atmosferas a ar a tendência é a formação do vidro com a valência Ce^{4+}. Para aplicações de cintiladores ou dispositivos luminescentes, a predominância de íons tetravalentes é um problema a ser contornado, por sua incapacidade na emissão de luz e por eles poderem agir como um centro de extinção da luminescência dos íons Ce^{3+}. Logo, meios de redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} eficientes se tornam necessários, principalmente em atmosferas oxidantes, como o ar atmosférico. Uma forma de reduzir os íons Ce^{4+} é utilizar agentes redutores durante o processo de síntese do vidro, tais como

compostos carbonados, sendo esta uma alternativa mais simples e barata em comparação com a forma usual, que é a utilização de fornos com atmosferas controladas.

Tendo em vista estas considerações, este trabalho teve como objetivo sintetizar e estudar uma série de vidros CaBAl utilizando o dopante CeO_2 em atmosfera ar para aplicações luminescentes. Portanto, junto dos reagentes utilizados na síntese dos vidros foi adicionado carbono (grafite) como agente redutor, a fim de se obter o estado iônico Ce^{3+} incorporado à matriz vítrea. Para verificar o efeito do dopante nos vidros CaBAl, as propriedades estruturais, ópticas, térmicas e espectroscópicas foram avaliadas para as concentrações de 0,25, 0,5, 1 e 1,25 % mol de CeO_2.

CAPÍTULO 2 - Fundamentação teórica

2.1 Vidros

Muitos estudiosos dedicaram boa parte das suas vidas em pesquisas sobre os vidros e em como esses materiais podem ser definidos. No decorrer do desenvolvimento da ciência e do conhecimento sobre este tipo de material, muitas definições surgiram para explicar de forma prática o que vem a ser um vidro. Entretanto, nem sempre descrever um determinado tipo de material é algo simples, necessitando de ideias e conceitos complementares, que muitas vezes se manifestam em épocas diferentes. Por isso, para entender melhor sobre a definição dos vidros é necessário retomar algumas teorias surgidas ao longo do tempo.

Em 1926, Goldschmid apresentou uma definição para o material vítreo, de forma que, a formação do vidro tinha relação com o tamanho dos cátions (R) e dos ânions (O) em vidros com fórmulas R_nO_m. Uma razão dos raios dos cátions e ânions entre 0,2 e 0,4 favorecia a formação do vidro porque cátions ficariam coordenados por 4 oxigênios, numa formação estrutural de unidade tetraédricas [1,21].

Em 1932, Zachariasen [21] afirmou que o arranjo atômico em vidros é caracterizado por uma rede tridimensional, que diferentemente dos cristais, não tem simetria e periodicidade a longo alcance. Zachariasen estabeleceu regras para a formação dos vidros, os quais algumas das condições necessárias para a formação os vidros são [22]:

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

Com a contribuição de muitas técnicas de análise e do desenvolvimento computacional muitos modelos sobre as redes vítreas têm sido criados e muitos deles são baseados nas regras de Zachariasen, por exemplo, para vidro silicato com unidades tetragonais é mostrado na Figura 1.

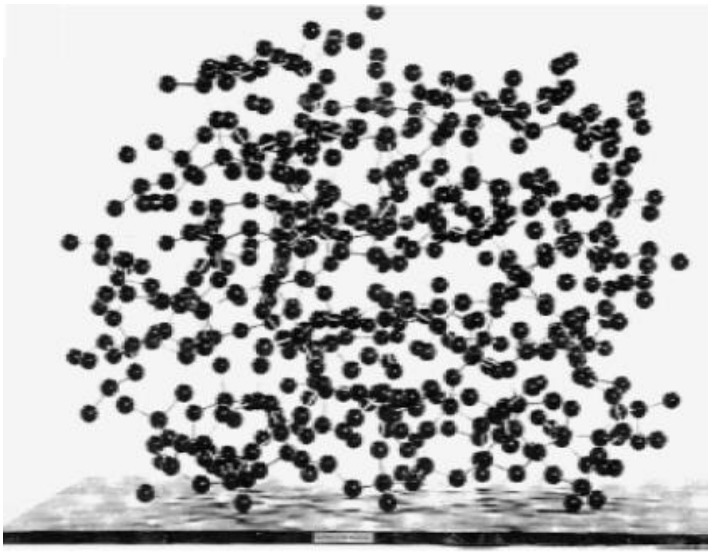

Figura 1 - Modelo de rede aleatória contínua de sílica vítrea [22]

Em 1990, Elliott deu uma nova característica para definição de materiais vítreos [23], o qual disse que os vidros, como estruturas amorfas, além de não possuírem ordem de longo alcance, eles ainda possuem uma região de transição vítrea.

Para entender o que a transição vítrea, é necessário entender que vidros e cristais não se solidificam da mesma forma. Um material quando elevado acima da temperatura de fusão (T_f) é um líquido e ao ser resfriado pode ocorrer de se organizar na forma cristalina ou na forma amorfa. Para se tornar vidro, ocorre que no resfriamento, o material se torna continuamente mais viscoso, até passar por uma região de temperatura na qual se torna sólido, conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g ou T_v) [1]. Além do mais, vale ressaltar que é necessário que a taxa de resfriamento seja rápida de forma que as moléculas não se organizem de maneira ordenada. Com um choque térmico o vidro se solidifica com características de um líquido super-resfriado. Um gráfico de volume específico *vs* temperatura ajuda a entender melhor o processo de formação do vidro e da T_g, por isso, a Figura 2 mostra um gráfico genérico a respeito dos processos que ocorrem durante um resfriamento.

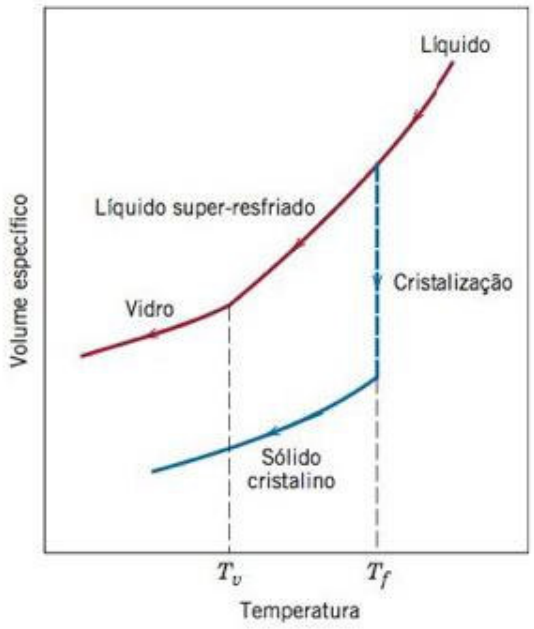

Figura 2 - Esquema do processo de resfriamento de materiais cristalinos e não cristalinos por análise do volume específico *vs* temperatura [24].

De acordo com a Figura 2, a partir do momento que ocorre o resfriamento, um material cristalino tem o volume específico reduzido de uma forma descontínua quando a T_f é alcançada , enquanto em um material vítreo o volume diminui de forma contínua, tornando-se cada vez mais viscoso, ao ponto de passar do estado líquido para o estado de líquido super-resfriado, e somente abaixo da T_g, se tornar um vidro, com as características de um material sem periodicidade estrutural de longo alcance [24].

Muitas outras definições de vidros retratam a T_g como um componente essencial no conceito de vidro. Na Tabela 1, é dado um resumo algumas definições, incluindo a definição mais atual para o que vem ser um vidro.

Tabela 1 – Definições de vidro [25].

Autor e ano	***Conceito***
Zarzycki (1991)	"Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea".
Doremus (1994)	"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".
Varshneya (1994)	"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".
Shelby (1997)	"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."
Zanotto (2017)	"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 final, para tempos infinitamente longos, é cristalizar" [26].

2.2 Vidros boratos

Os estudos iniciais sobre a definição de vidro, compreensão da estrutura e como ocorre a formação de materiais vítreos se basearam nos primeiros vidros existentes, os formados a partir de sílica. Posteriormente, com o desenvolvimento das pesquisas e dos conhecimentos sobre os materiais vítreos, as teorias sobre capacidade de formação dos componentes por suas características químicas e estruturais (teoria estrutural), e também das teorias com a perspectiva de que qualquer material poderia ser um vidro a partir condições adequadas de evitar a cristalização (teoria cinética), permitiram que uma gama de novos sistemas vítreos pudessem ser produzidos [27].

Dentre os variados tipos de vidros, uma classe muito estudada é a dos vidros boratos. Esses vidros têm sido de interesse nas pesquisas científicas devido as suas propriedades ópticas e mecânicas. A nomenclatura "borato" é devido a composição ter maior quantidade de componentes bóricos [28].

O óxido de boro (B_2O_3) é o formador de rede vítrea predominante e é um dos formadores mais importantes pela sua elevada força de ligação, pequeno tamanho de cátion, valência +3 e baixa temperatura de fusão [29,30]. Em um vidro constituído unicamente de óxido de boro a rede se estrutura por meio de uma forma anelar conhecida como anel boroxol [31], que é formado de unidades triangulares planares dispostas aleatoriamente em uma rede tridimensional, em que átomos de boro permanecem ligados a 3 átomos de oxigênio [32]. No entanto, ao adicionar outros componentes para constituir a rede pode haver modificações na estrutura e o boro pode ter a sua coordenação alterada de +3 para +4. A partir de então, existem unidades triangulares (BO_3) e tetragonais (BO_4) básicas que são precursoras de estruturas bóricas maiores [33]. Na Figura 3 é mostrado alguns dos grupos estruturais presentes em vidros boratos, incluindo o anel boroxol já citado neste texto.

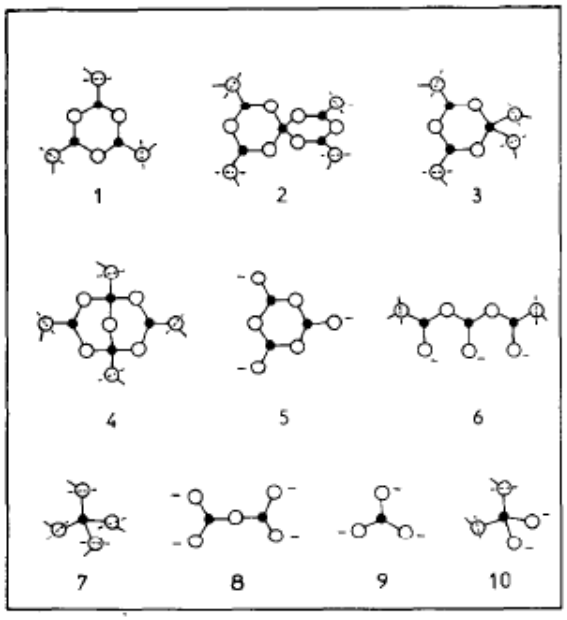

Figura 3 - Grupos estruturais de vidros boratos: 1) anel boroxol; 2) unidades de pentaborato 3) unidade de triborato 4) unidade de diborato 5) anel metaborato; 6) cadeia de metaborato; 7) unidade tetraédica de BO_4^- 8) unidade de piroborato; 9) unidade de ortoborato; 10) boro-oxigênio tetraédrico com dois oxigênios não ligados [34]

A Figura 3 ilustra muitas partes estruturais que integram a rede dos vidros boratos, as quais podem ser detectadas por meio de técnicas de Espectroscopia de Raman, Infravermelho (IR) e de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em sincronia com dados cristalográficos disponíveis [35,36].

2.3 Vidro Cálcio Boro-Aluminato (CaBAl)

Sir Herbert Jackson, por volta de 1918, produziu pela primeira vez o sistema vítreo CaBAl na *British Association Scientific Instruments Research* [37]. Esse estudo aponta que o vidro CaBAl tem elevada resistência elétrica e que é um material com características próximas de um material isolante [12,37].

A estabilidade química desse material é evidenciada por alguns estudos no comportamento de corrosão, sendo esta, limitada em soluções aquosas. Mazelev [38,39], relata que a estabilidade química está relacionada com a estrutura do vidro por meio das ligações dos aneis boroxois e da relação BO_4:BO_3. Searston e Isard [39,40], investigaram a

corrosão do vidro CaBAl pelo método de grão, e reportaram que a presença de alumina hidratada na superfície de grãos ajuda a estabilizar o vidro, já que na água fervente, pode haver lixiviação do anel boroxol. A alumina forma um revestimento nos grãos sendo uma barreira para a degração das unidades de boro.

Outra característica é que os vidros CaBAl, tem o índice de refração relativamente alto (n= 1.6). Este fato, junto com as características de boa estabilidade química, boa capacidade de formação de vidro, além da ampla gama de transparência do ultravioleta ao infravermelho próximo, permite que o CaBAl seja um potencial candidato para o desenvolvimento de sistemas integrados de dispositivos de guia de onda em substratos de silício. Eles também podem ser usados em vidros dosímetros sensíveis à radiação pela dopagem com íons de metais de transição ou íons de terras-raras [41,42].

2.4 Terras-Raras

Os terras-raras (TR) englobam 15 elementos do grupo lantanídeo na tabela periódica (Z=57 a 71), juntamente com o ítrio (Z=39) e escândio (Z=21). Os terras-raras foram descobertos nos séculos XVIII e XIX e receberam essa denominação porque a maioria deles foram encontrados em minerais. Considerando a abundância dos elementos na crosta terrestre, o cério é o terra-rara de maior quantidade, porém, muitos dos outros terras-raras são mais abundantes que os elementos estanho, molidibênio, prata e mercúrio [43].

Os terras-raras possuem raios e estados de oxidação semelhantes, permitindo que esses elementos possam ser substuídos uns pelos outros em muitas redes cristalinas e vítreas. Na Tabela 2 é possível ver o estado de oxidação dos lantanídeos na forma trivalente. Além disso, nesta tabela há outras informações desses elementos, incluindo principais aplicações de cada um deles.

Tabela 2 - Características gerais dos elementos lantanídeos. Adaptado de [44].

Elemento	*Número Atômico*	*Configuração eletrônica neutra*	*Configuração eletrônica na forma trivalente*	*Algumas das principais aplicações*
Lantânio (La)	57	[Xe] $6s^2$ $4f^0$ $5d^1$	[Xe] $4f^0$	Motores híbridos, ligas metálicas
Cério (Ce)	58	[Xe] $6s^2$ $4f^1$	[Xe] $4f^1$	Catalisador automotivos, refino de petróleo, ligas metálicas, cintilação de energia
Praseodímio (Pr)	59	[Xe] $6s^2$ $4f^3$	[Xe] $4f^2$	Ímãs
Neodímio (Nd)	60	[Xe] $6s^2$ $4f^4$	[Xe] $4f^3$	Catalisador automotivos, refino de petróleo, discos rígidos em laptops, fones de ouvido, motores híbridos
Promécio (Pm)	61	[Xe] $6s^2$ $4f^5$	[Xe] $4f^4$	Emissor de raios beta
Samário (Sm)	62	[Xe] $6s^2$ $4f^6$	[Xe] $4f^5$	Ímãs
Európio (Eu)	63	[Xe] $6s^2$ $4f^7$	[Xe] $4f^6$	Cor vermelha para televisores e telas de computador
Gadolínio (Gd)	64	[Xe] $6s^2$ $4f^7$ $5d^1$	[Xe] $4f^7$	Ímãs
Térbio (Tb)	65	[Xe] $6s^2$ $4f^9$	[Xe] $4f^8$	Fósforos, ímãs permanentes
Disprósio (Dy)	66	[Xe] $6s^2$ $4f^{10}$	[Xe] $4f^9$	Ímãs permanentes, motores híbridos
Hólmio (Ho)	67	[Xe] $6s^2$ $4f^{11}$	[Xe] $4f^{10}$	Coloração de vidro, lasers
Érbio (Er)	68	[Xe] $6s^2$ $4f^{12}$	[Xe] $4f^{11}$	Fósforos
Túlio (Tm)	69	[Xe] $6s^2$ $4f^{13}$	[Xe] $4f^{12}$	Unidades de radiografia médica
Itérbio (Yb)	70	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}$	[Xe] $4f^{13}$	Lasers, ligas de aço
Lutécio (Lu)	71	[Xe] $6s^2$ $4f^{14}5d^1$	[Xe] $4f^{14}$	Catálise e refino de petróleo

Os terras-raras possuem transições na região UV-VIS-NIR, com grande número de linhas estreitas de absorção e emissão e isso se deve aos orbitais d e f que são parcialmente preenchidos [45–47]. Estes elementos podem ter diferentes estados de oxidação e na forma trivalente, com exceção do lutécio, a camada 4f é incompleta, conferindo aos terras-raras um grande número de níveis de energia, os quais transições eletrônicas podem ser atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico, explicado pela teoria de Judd-Ofelt [48,49].

2.5 O Cério

O cério é o elemento na tabela periódica com número atômico 58, ele foi o primeiro elemento a ser descoberto dentro da classe lantanídea, no ano de 1751 pelo mineralogista

suíço A. F. Cronostedt. A descoberta de Cronosetedt foi a partir do mineral cerita, no entanto, tal fato é contrariado por atribuir ao Carl Axel Arrhenius o início dos elementos terras-raras pela obtenção do mineral iterbirita (ou gadolinita) no ano de 1787 [50,51]. Atualmente, ele é extraído principalmente de minerais tais como bastinasita e monasita, sendo ele considerado o 26 º elemento mais abundante da crosta terrestre [50].

É importante conhecer as características químicas desse elemento para entender suas propriedades. Ele possui na camada de valência a configuração de [Xe] $4f^1$ $5d^1$ $6s^2$, e na forma iônica, os dois estágios de valências estáveis são configurados como [Xe] $4f^1$ para íon Ce^{3+} e [Xe] $4f^0$ para o íon Ce^{4+} [52–54]. Somente o íon Ce^{3+} tem transições permitidas entre os estados 4f e 5d, e em vidros dopados com o cério, o íon Ce^{4+} pode inibir a luminescência do Ce^{3+} devido a sua forte absorção na transferência de carga ($Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$) na região UV-visível [55].

As transições eletrônicas podem ser explicadas pelas interações coulombianas entre elétrons da mesma camada, fazendo com que a energia dos elétrons nos átomos dependa dos números quânticos L e S (números quânticos de momento angular orbital total e o momento angular de spin total). Dessa forma, elétrons que possuem os mesmos números quânticos de nível e subnível de energia eletrônica, porém com diferentes valores de L e S não têm a mesma energia, causando assim, uma quebra da degenerescência dos níveis eletrônicos. Além disso, há ainda a interação spin-orbita — interação que acopla o momento angular de spin com o momento angular orbital, que faz com que a energia dos elétrons de átomos de muitos elétrons dependa do número quântico J (J = L + S). Esse é o acoplamento Russell-Saunders, em que estados de menor energia correspondem a valores maiores de S, L e J [56,57].

Quando o cério está na forma trivalente ele tem um elétron capaz de transitar do nível de energia mais baixa para um nível de energia mais alta, que de acordo com a teoria Russell-Saunders, envolve os níveis $^2F_{7/2}$, $^2F_{5/2}$, ^2D. A energia absorvida na transição é liberada na forma de radiação por um processo luminescente quando o elétron volta ao estado fundamental. Para ilustrar o diagrama do nível de energia do Ce^{3+} a Figura 4 é apresentada.

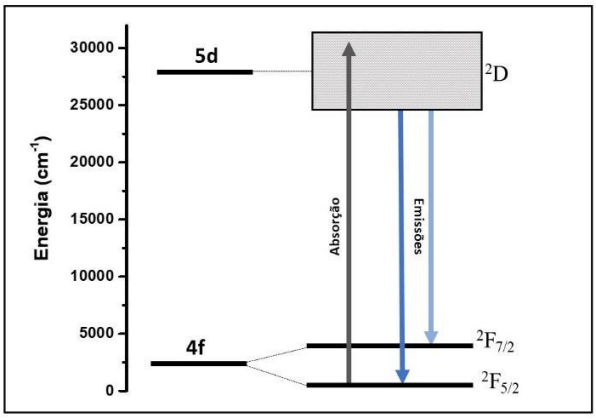

Figura 4 - Diagrama dos níveis de energia do cério. Adaptado de [58].

De acordo com o esquema da Figura 4, o nível $^2F_{5/2}$ é o de mais baixa energia, portanto, é o nível fundamental. Por outro lado, o nível de mais alta energia é o ^2D, considerado o nível excitado. Entender o processo de transição eletrônica nesses níveis de energia permite analisar a luminescência dos íons Ce^{3+}, entretanto, as dificuldades existentes nos estudos dos materiais com cério pela presença de diferentes estados iônicos, faz necessário entender um processo influente na luminescência: a transferência de carga relacionado ao estado Ce^{4+}.

2.6 Transferência de carga

A transferência de carga (TC) é uma transferência de elétrons em que um orbital vazio ou semipreenchido de um determinado componente (átomo, íon ou molécula), pode receber de um outro componente. É um processo com alta absorção de energia, e em muitos casos, as intensidades das bandas nos espectros de absorção são tão elevadas que chegam a sobrepor outras transições [59].

Em materiais semicondutores ou isolantes a luminescência pode acontecer quando o elétron passa da banda de condução para a banda de valência. O outro caso é quando ela provém de um centro ativador, em que a emissão de luz ocorre por transições características de um íon dopante. Íons com diferentes estados de oxidação possibilitam a criação de níveis energéticos, ou bandas proibidas dentro do *band gap* do material, eles podem ser de dois tipos: aceitadores ($X^n \rightarrow X^{n+1}$) ou doadores de elétrons ($X^n \rightarrow X^{n-1}$) [60]. O Ce^{4+} age como

um íon aceitador, ou seja, um elétron da banda de valência do hospedeiro (neste caso, da matriz vítrea) passa para o nível de impureza criado por ele. Neste contexto, por TC, um elétron da banda de valência da matriz é doado para o estado de energia 4f desocupado, ocasionando assim, um buraco na banda de valência [61].

A TC influencia diretamente na absorção e emissão de radiação em materiais dopados com cério [56], porém para entender como ocorre de fato a influência dos íons Ce^{4+} sobre os íons Ce^{3+}, é necessário entender outro processo, a transferência de energia relacionada entre estes estados iônicos.

2.7 Transferência de energia

A transferência de energia (TE) envolve transições radiativas e não radiativas, ou seja, com e sem emissão. A relação de íons doadores e íons aceitadores nestes processos pode envolver espécies de íons diferentes ou idênticos. O processo radiativo consiste em duas etapas: a emissão de radiação pelo íon doador e, em seguida, a absorção desta radiação pelo íon receptor. Já no processo não radiativo ocorre em uma só etapa, de forma simultânea, o decaimento da energia do doador e a excitação do receptor [62].

Entender esses processos de interação entre as duas espécies é importante, já que na interação a presença do receptor influencia tanto no rendimento da emissão do doador quanto no tempo de vida da emissão. A ocorrência de TE ocorre por interações de tipo dipolo-dipolo entre o íon doador e o receptor, e é necessária uma condição ressonante entre as oscilações dos campos elétricos do estado excitado do doador e do estado fundamental do receptor, nos íons terras-raras ocorrem quatro processos de TE e são dados a seguir [57,63–65]:

- **Transferência radiativa ressonante:** ocorre quando há emissão de fótons pelo doador e absorção destes fótons pelo aceitador. Os valores de *gap* de energia dos íons doador e aceitador são iguais e eles necessitam da mesma energia para serem excitados.
- **Transferência de energia não radiativa ressonante:** é a transferência de energia não radiativa entre o íon doador e aceitador por meio de interação eletromagnética, não envolvendo emissão de fótons. Pode haver retrotransferência.

- **Transferência não-radiativa assistida por fônons:** ocorre quando a emissão não radiativa não apresenta condições de ressonância e há necessidade da interação de fônons para absorver ou fornecer o excesso de energia para manter o equilíbrio entre os íons.
- **Transferência por relaxação cruzada:** ocorre quando parte da energia de excitação do doador é transferida parcialmente para o aceitador, podendo ser íons da mesma espécie ou não. Neste caso os dois íons assumem um estado excitado intermediário.

Esses processos são esquematizados na Figura 5:

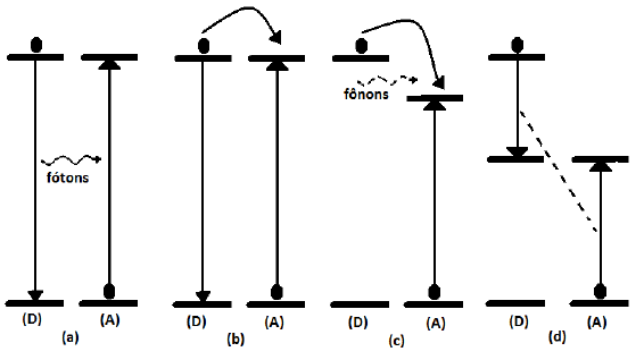

Figura 5 - Representação esquemática da transferência de energia entre o doador (D) e receptor (A): a) transferência radiativa ressonante, b) transferência não radiativa ressonante, c) transferência não radiativa assistida por fônons e d) relaxação cruzada [65]

Para materiais dopados com cério, o íon Ce^{4+} causa a extinção da luminescência do íon Ce^{3+} por meio do processo de TE quando ocorre a TC. Esses processos são mostrados a seguir na Figura 6:

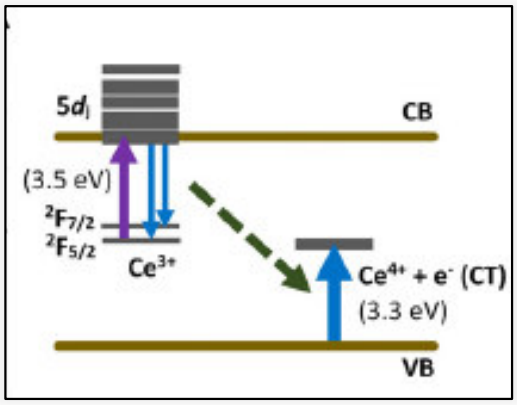

Figura 6 – Processo de transferência de energia (TE), com os íons Ce^{3+} agindo como doadores de energia para o Ce^{4+}, simultaneamente ao processo de transferência de carga (TC). Adaptado de [66].

Como já relatado, o processo de TC requer altas energias, por isso, quando o íon Ce^{4+} recebe um elétron por transferência de carga da matriz ele "rouba" parte da energia emitida dos íons Ce^{3+} por meio da TE, uma vez que os níveis energéticos dos íons Ce^{3+} e Ce^{4+} têm energias próximas o suficiente para essa interação.

2.8 Adição de carbono como agente redutor

Devido a não luminescência do íon Ce^{4+} e as interferências que ele pode causar, é importante criar condições para que haja maior quantidade da espécie iônica opticamente ativa no vidro (Ce^{3+}). O controle do equilíbrio entre Ce^{3+} e Ce^{4+} nos vidros depende das condições de preparo. Estratégias de redução como utilização de fornos à vácuo, atmosferas inertes ou usar atmosferas redutoras podem ser algumas das alternativas [52,53,55,67].

O Ce^{3+} tem fácil oxidação para Ce^{4+} devido a sua instabilidade em ar e água [68]. O carbono pode ser usado para a redução do Ce^{4+} para Ce^{3+} como uma alternativa viável de síntese de vidros dopados com cério em atmosfera a ar, a sua ação pode ser explicada por meio de algumas reações químicas.

Os reagentes usados para síntese dos vidros, ao estarem acima da temperatura de fusão, estão na forma líquida, o que favorece os processos de oxirredução do cério [69,70]. A reação de oxirredução ocorre de forma equilibrada e é dada a seguir:

$$4Ce^{4+}+2O^{2-} \rightleftharpoons 4Ce^{3+}+O_2 \qquad \text{Reação 1}$$

Agentes redutores são compostos que se decompõem no vidro fundido, liberando ânions que podem ser oxidados, com isso, reduzem o elemento alvo. Porém, eles também podem ser compostos de carbono (tais como o grafite), que reagem com o oxigênio dissolvido e, desta forma, modificam o equilíbrio da reação [70,71]. A reação do carbono com o oxigênio é dada a seguir:

$$C_{(s)}+O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} \qquad \text{Reação 2}$$

Neste caso, as moléculas de carbono se ligam às moléculas de oxigênio disponíveis nas suas vizinhanças formando o gás carbônico (CO_2), logo o carbono não participa da composição final do vidro, pois ele sai da composição no estado gasoso [72,73]. À medida que o agente redutor vai se decompondo, o equilíbrio da reação entre Ce^{4+} e Ce^{3+} é deslocado em direção a espécie reduzida. Uma reação global foi construída para mostrar o processo de redução:

$$\begin{array}{rl} & 4Ce^{4+}+2O^{2-} \rightleftharpoons 4Ce^{3+}+\cancel{O_2} \\ + & C+\cancel{O_2} \rightarrow CO_2 \\ \hline & \mathbf{4Ce^{4+}+2O^{2-}+C \rightarrow 4Ce^{3+}+CO_2} \end{array} \qquad \text{Reação global}$$

CAPÍTULO 3 - Revisão Bibliográfica

3.1 Vidros dopados com cério

Muitos pesquisadores têm estudado o cério em matrizes vítreas. Por meio da revisão desses estudos, podemos entender consequências da inserção de cério em vidros boratos, as quais demonstram mudanças nas propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas em bases vítreas variadas.

Com início pelas propriedades estruturais, pode-se citar o artigo de Kaur *et al*. [53]. Estes pesquisadores estudaram a base vítrea Al_2O_3–Li_2CO_3–B_2O_3 com adição de CeO_2. Como resultado na pesquisa, a propriedade de densidade desse vidro aumenta e volume molar diminui com o aumento da concentração de CeO_2. A Figura 7 mostra os resultados obtidos por esses pesquisadores.

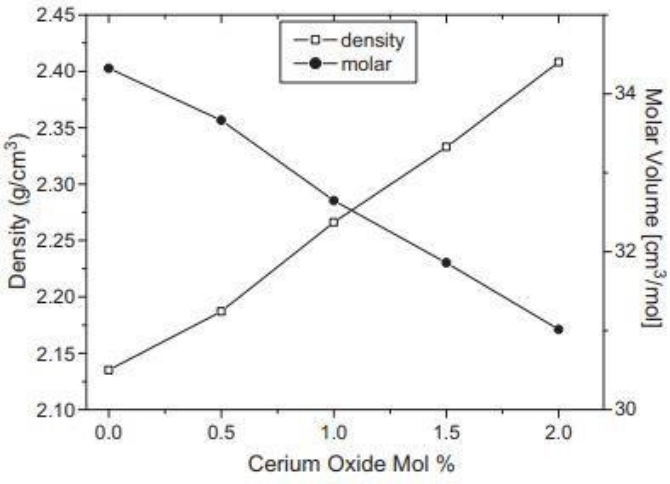

Figura 7 - Densidade e volume molar CeO_2–Al_2O_3–Li_2CO_3–B_2O_3 [53].

A explicação dada pelos autores a respeito do aumento da densidade é que o CeO_2 tem grande peso molecular comparados a outros componentes do vidro, aumentar a concentração dele aumenta o peso molecular do vidro como um todo. Por outro lado, a presença de cério ajuda a diminuir o comprimento das ligações atômicas no vidro, e por consequência, diminui o volume molar. O efeito da contração foi confirmado pelo cáculo da

distâcia entre os átomos de boro, que diminuiu. Os autores ainda ressaltam que há uma mudança nas unidades do boro de BO_3 para BO_4.

Outros pesquisadores que fizeram medidas de densidade e volume molar foram El-Damrawi e El-Egili em vidros CeO_2-B_2O_3[74]. Os resultados são mostrados na Figura 8.

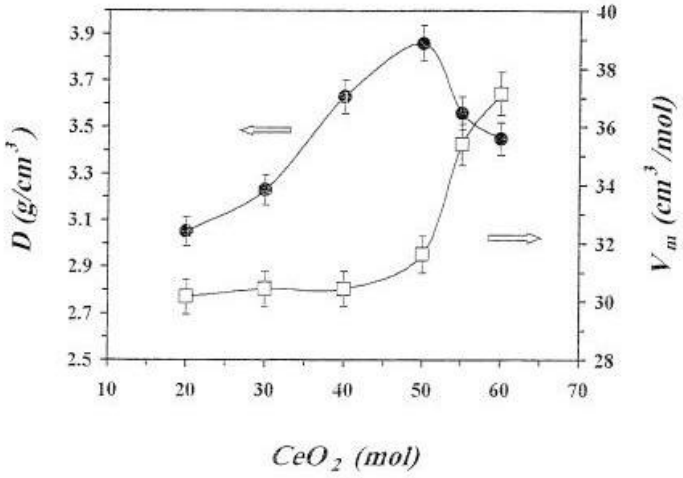

Figura 8 - Densidade e volume molar CeO_2–B_2O_3 [74].

Para entender os efeitos da variação de concentração do óxido de cério apresentados na Figura 8, os autores reportam que ele pode agir como um modificador de rede, alterando as unidades de BO_3 para BO_4, e que ainda, ele também pode formar novas ligações. Na concentração de 20 %mol de CeO_2 há uma predominância de unidades de BO_3. Na faixa de 30-60% as unidades BO_3 se convertem em unidades de BO_4, no entanto, nas concentrações abaixo de 40 %mol as unidades estruturais preferenciais são de BO_3, pois a conversão é limitada. Numa faixa de maior de 50-60 %mol de CeO_2 a estrutura do vidro é mais fortemente modificada. Há maior formação de unidades tetraédricas de boro e do cério (BO_4 e CeO_4), compactando a rede e formando ligações de B-O-B, Ce-O-Ce e/ou Ce-O-B. O aumento da conectividade da rede por meio do aumento de ligações totais explica a diminuição da densidade e o aumento do volume no vidro em concentrações acima de 50 %mol de CeO_2.

O índice de refração é uma outra propriedade comum a ser caracterizada nos estudos dos vidros. É uma propriedade básica em termos de aplicações, por isso deve ser reportada. No estudo de vidros Al_2O_3-B_2O_3-BaO dopados com cério, por exemplo, foi mensurado o índice de refração para uma série de vidros sintetizados por Marzouk e Ezz-Eldin [75]. Os

resultados foram analisados em função da concentração de CeO_2 variando de 0,54 a 2,9 % mol. Conforme a concentração de óxido de cério aumentou, o índice de refração, medido em 640 nm, aumentou de 1,36 a 1,49, esse aumento, segundo os autores, se deve ao aumento da densidade nos vidros com o aumento da concentração de cério.

R.S. Gedam e D.D. Ramteke [76], analisaram vidros lítio boratos e mostram que o índice de refração, assim com os parâmetros de refratividade molar aumentam com a inserção de cério. Os resultados são explicados pelos autores devido ao aumento da densidade causada pelo cério e pelo o aumento da polarizabilidade eletrônica causada por ele. Os valores do índice de refração e de refratividade molar para os vidros estudados por esses autores são apresentados a seguir, na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados de índice de refração e refratividade molar para vidros LiO_2-B_2O_3-CeO_2. Adaptado de [76]

Ce^{3+}	***Índice de refração***	***Refratividade molar***
0	1,5097	9,1596
0,25	1,5131	9,1664
0,50	1,5186	9,1817
0,75	1,5186	9,1932
1,00	1,5198	9,1956

Dentro das caracterizações ópticas, também está a análise de absorção óptica, que pode ser encontrada em muitos artigos de vidros [77–80]. Os espectros de absorção são especificamente importantes para analisar transições referentes aos dois estados de valência do cério, ela pode indicar os estados iônicos presentes na matriz vítrea. A coloração das amostras também podem ser usada como um indicativo: na presença de Ce^{3+} os vidros tendem a ter transparência numa leve coloração amarela, já com maior quantidade de Ce^{4+}, os vidros tendem a serem de uma coloração mais intensa e mais próxima da cor âmbar [81,82].

Kindrat *et al.* [52] apresenta resultados de absorção de vidro borato Li_2O-$2B_2O_3$ sem dopagem e com a dopagem de Ce a 1 % mol. O vidro Li_2O-$2B_2O_3$ apresenta forte absorção no ultravioleta e na presença do cério existe um aumento na intensidade da banda

de absorção e um deslocamento dela para comprimentos de ondas maiores. O resultado é mostrado na Figura 9.

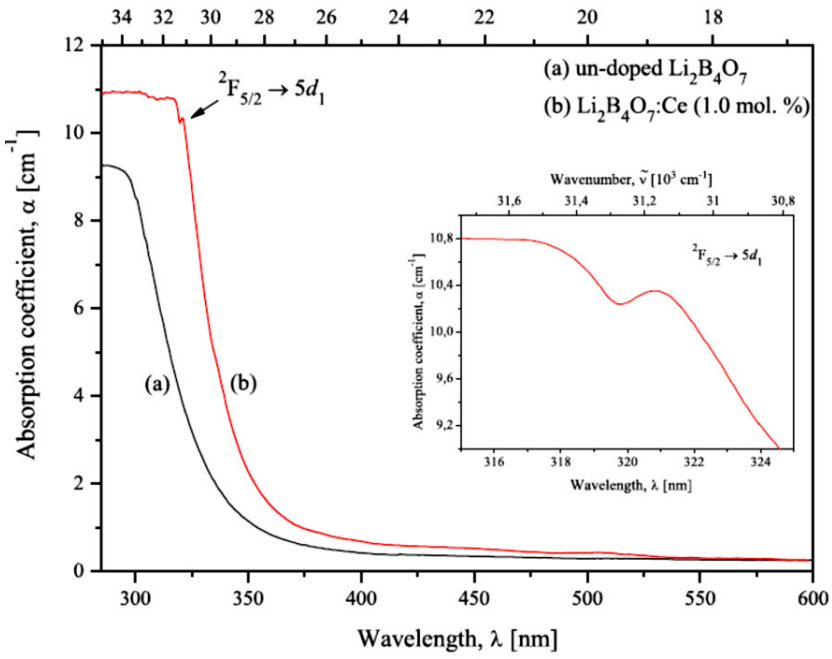

Figura 9 – Espectros de absorção óptica de vidros $Li_2O–2B_2O_3$ não dopado e com 1,00 %mol de cério [52].

Como visto na Figura 9, em 321 nm, há uma banda atribuída à transição $^2F_{5/2} \rightarrow {}^5D_1$ do Ce^{3+} que se sobrepõe à borda de absorção da base vítrea, além da transferência de carga ($Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$) do íon Ce^{4+} responsável pela alta intensidade de absorção.

Sontakke *et al.*, [83] também sintetizou amostras de vidro borato (B_2O_3–CaO–Al_2O_3–La_2O_3) dopado com cério e, nos resultados de absorção apresentados, é mostrado que na região UV há um deslocamento das bandas também para comprimentos de onda maiores. Segundo os autores, isso está relacionado a maior quantidade de Ce^{4+} na base vítrea, e se deve pela menor eficiência das atmosferas redutoras, criadas a partir de agentes redutores adicionados nas misturas dos reagentes. Foram usados como tais agentes, carbono e alumínio metálico pulverizados.

Os espectros de absorção estudados por Sontakke *et al*. [83] são mostrados na Figura 10. Nas amostras G-1 e G-2 a atmosfera é a ar, com dopante CeO_2. Carbono foi adicionado na G-2. Em G-3 eles usam atmosfera de 5% de H_2 e G-4 há alumínio metálico com atmosfera

de CO. Em G-5 e G-6 o dopante é CeF_3 com atmosfera de CO, além de que, em G-6 também é usado carbono na forma de pó.

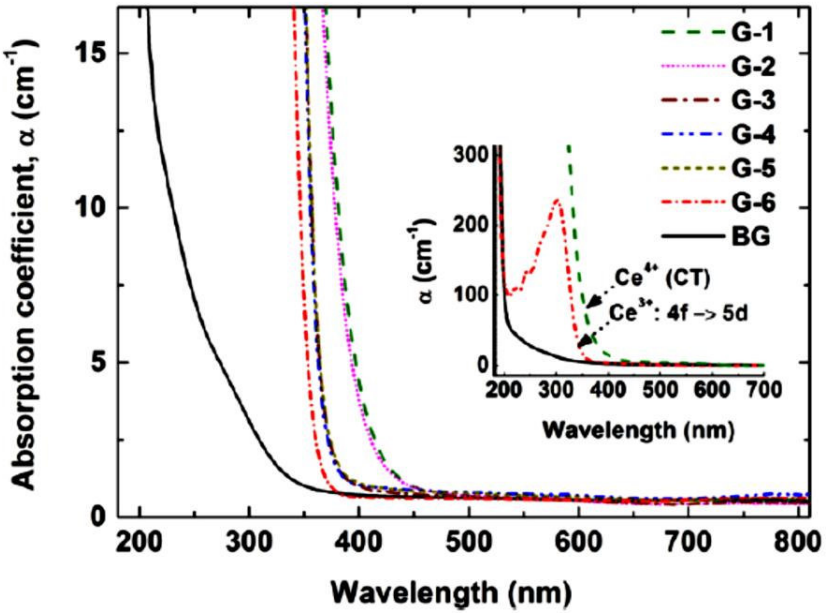

Figura 10 - $55B_2O_3–20CaO–10Al_2O_3–15La_2O_3$ adicionado 0.5 % mol de Ce [83].

Os vidros que possuem carbono adicionado na mistura dos reagentes têm menor quantidade de Ce^{4+}, demonstrando maior capacidade de redução de Ce^{4+} para Ce^{3+}, o que é evidenciado pelas bandas de absorções que estão em comprimentos de onda menores. Vidros sintetizados em atmosfera a ar tiveram maior presença de Ce^{4+}. Esse processo de transferência de carga é tão intenso que as bandas de absorção do Ce^{3+} são sobrepostas.

Kaur *et al*. [53], traz outra informação importante relacionada aos dados de absorção em seu trabalho. São valores de *band gap* óptico para vidros $CeO_2–Al_2O_3–Li_2CO_3–B_2O_3$. A concentração de CeO_2 varia de 0 a 2% mol e com o aumento da concentração de cério, observa-se que o *bang gap* diminui. Na Figura 11, é mostrado os resultados de Kaur *et al*., com decréscimo da energia de bang gap de 3 a 2,44 eV.

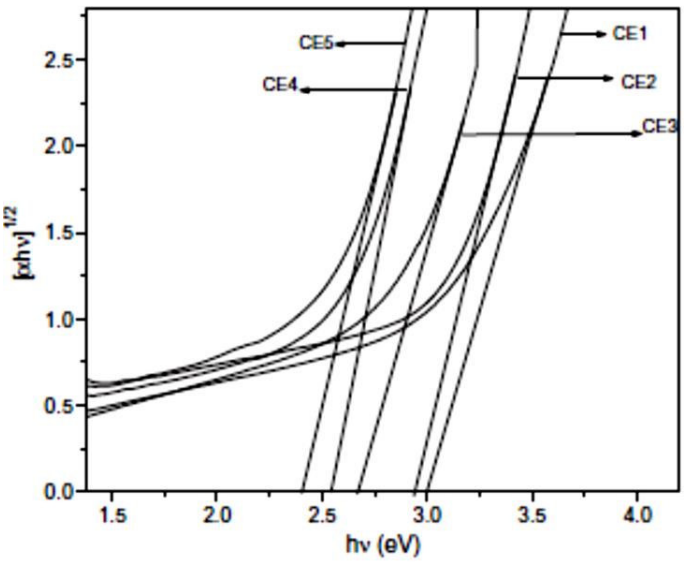

Figura 11 - Band gap ótico de vidros CeO_2–Al_2O_3–Li_2CO_3–B_2O_3 [53].

As concentração de CE1, CE2, CE3, CE4 e CE5 variam de 0, 0,5, 1, 1,5 e 2 %mol de CeO_2. A diminuição do *band gap*, segundo Kaur *et al*., acontece porque há um número de íons de oxigênio que estão disponíveis na rede vítrea, fazendo com que a estrutura trigonal de boro (BO_3) mude para a tetraédrica (BO_4), resultando assim, numa compactação da rede.

Outro trabalho que traz os valores de medida da energia de *band gap* em oxifluoroboratos dopados com cério é a pesquisa de Bahadur e Rai [84]. Os resultados estão na Figura 12.

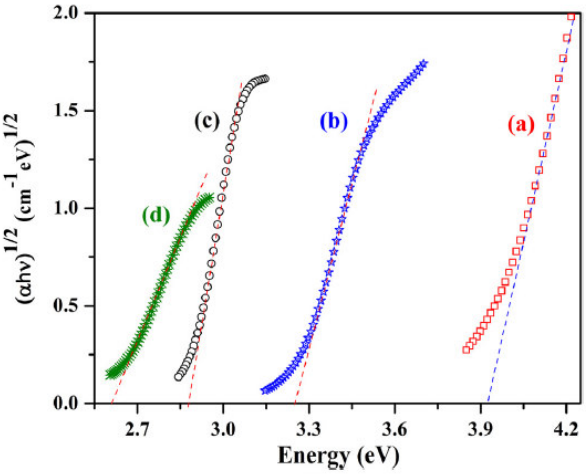

Figura 12 - Band gap ótico de vidros H3BO3-BaF2 com CeO_2. **a)** 0 %mol de CeO_2 **b)** 0.1 %mol **c)** 1% mol d) 3 % mol [84].

Conforme a Figura 12, aumentar a concentração de dopante resulta na diminuição do valor da energia de *band gap* e essa situação é explicada pela maior presença de oxigênio não ligado. O aumento do número de oxigênios não ligados resulta em um aumento das cargas negativas em torno dos íons de Ce. Isso causa uma mudança nos níveis de energia do íon Ce^{3+} para menores energias (ou maiores comprimentos de onda).

Rooh *et al*., [85] com o estudo das propriedades ópticas de uma série de vidros de base Li_2O–Gd_2O_3–BaO–B_2O_3 dopados CeF_3, analisam as propriedades de emissão de luz relacionada ao cério. Outra análise importante para vidros com cério, uma vez que a característica de emissão é fundamental na diferenciação das aplicações desses vidros. Os espectros de fotoluminescência de emissão e excitação para o estudo feito por esses pesquisadores são mostrados na Figura 13.

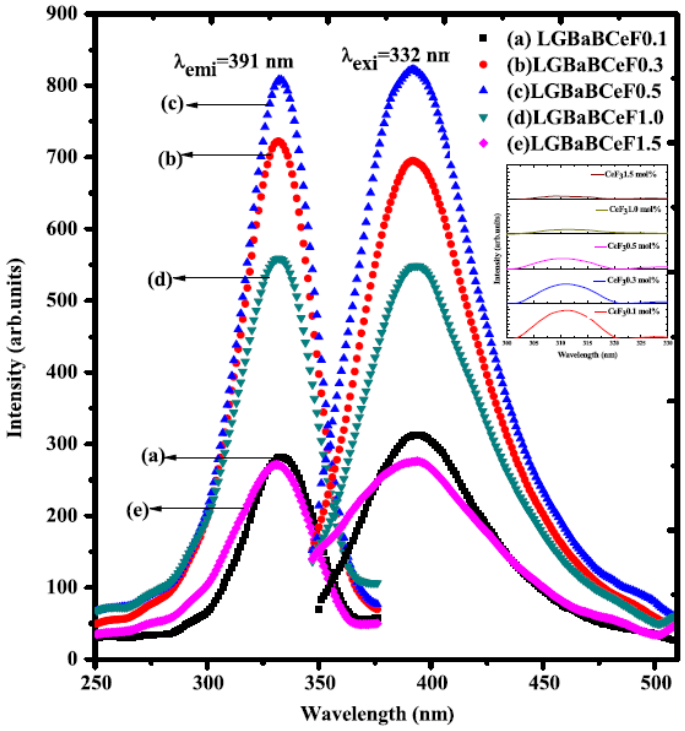

Figura 13 - Espectros de fotoluminescência de vidros Li2O–Gd2O3–BaO–B2O3, com variação da concentração de CeF3[85].

Neste trabalho, as concentrações de cério variam de 0,1 a 1,5 %mol. Percebe-se que, com o aumento da concentração de dopante, a emissão aumenta até a concentração de 0,5

%mol e diminui quando as concentrações são acima deste valor. Na explicação dos autores, existe um decréscimo da emissão porque há uma menor distância interiônica de íons Ce^{3+}, ou seja, há um *quenching* de concentração por um processo não radiativo de energia também conhecido como relaxação cruzada [85].

Zuo *et al*. [86], sintetizou uma série de amostras com trióxido de cério (Ce_2O_3) em diferentes concentrações numa matriz vítrea de $BaO\text{-}Gd_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$, no qual ele usou para realizar a redução de cério o composto Sb_2O_3 incorporado à matriz vítrea. Os espectros de emissão do seu trabalho são mostrados a seguir na Figura 14.

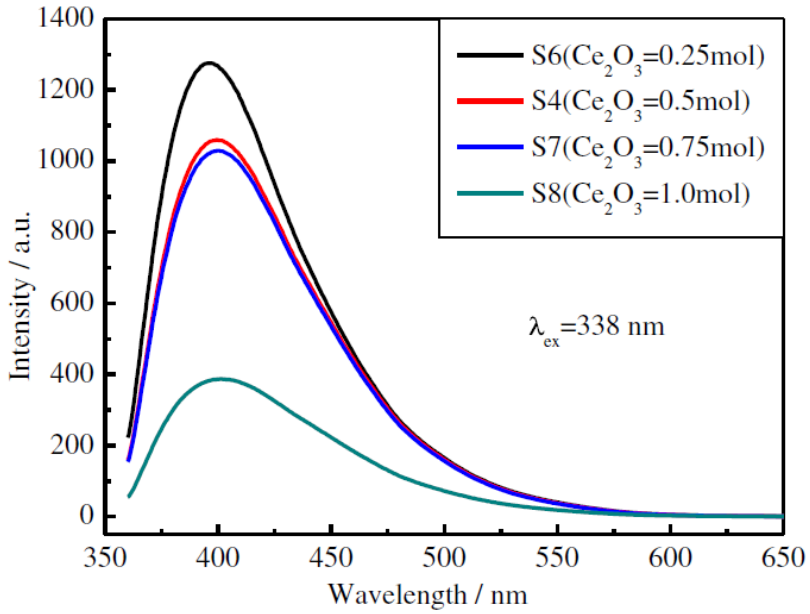

Figura 14 - Espectro de emissão com variação de Ce_2O_3 de vidro $BaO\text{-}Gd_2O_3\text{-}Al_2O_3\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$ com Sb_2O_3 [86].

As bandas de emissão apresentadas na Figura 14 são correspondentes as transições $5D_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$, ${}^2F_{7/2}$ do Ce^{3+}, quando excitado no comprimento de onda de 338 nm, na qual a intensidade de emissão diminui com o aumento da concentração do dopante. Isso ocorre também pela menor distância entre os íons Ce^{3+} na matriz [86].

Sun *et al.* [87], investigou as propriedades ópticas de vidro $Li_2O\text{–}B_2O_3\text{–}Gd_2O_3$, preparados com um processo de fusão a ar com adição de carbono e Si_3N_4 em pó nas misturas dos reagentes. Esse vidro borato tem alta estabilidade mecânica e uma ampla faixa de

transparência. Eles são muito utilizados como materiais para óptica não-linear e na detecção de nêutrons. A Figura 15 mostra o espectro de emissão das amostras utilizadas nesse trabalho.

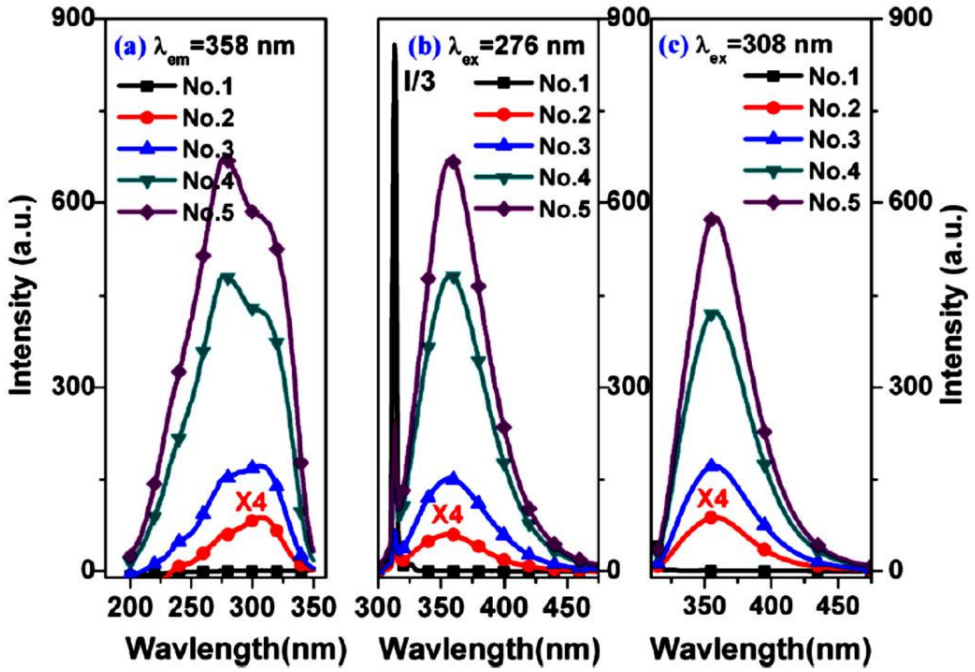

Figura 15 - a) Espectros de excitação dos vidros Li2O–B2O3–Gd2O3 dopados com cério monitorados em 358; b) emissão com excitação no de 276 nm; c) emissão com excitação de 308 nm[87].

A concentração de cério é de 0,5 %mol para todos os vidros dopados. As amostras foram nomeadas de No.1 a No.5, na qual No.1 não possui dopante e não apresenta nenhuma emissão. No.2 é dopada com CeO_2 e No.3 é dopada com CeF_3, em que ambas não possuem agentes redutores. Já No.4 é dopada com CeF_3, sendo o carbono em pó adicionado na mistura de reagente e a amostra No.5 também é dopada com CeF_3, porém, invés do carbono se usa Si_3N_4 [87]. As emissões de íons trivalente do cério aumentam em condições redutoras, tornando o vidro dopado com cério propício a aplicações tecnológicas por suas propriedades luminescentes.

O Ce^{3+}, quando emite radiação, tem característica de ser fluorescente com rápido decaimento dessa energia radiativa. O tempo de vida pode variar dependendo da concentração do dopante e da base vítrea, além das condições de sínteses das amostras, pois são fundamentais para determinar a quantidade de Ce^{3+} no material. Torimoto *et al.* [88],

analisando as propriedades ópticas do vidro Ce^{3+}: $BaO\text{-}B_2O_3$, fez a medição do tempo de vida com variação na concentração de cério de 0 a 1,0 %mol. A Figura 16 mostra os resultados.

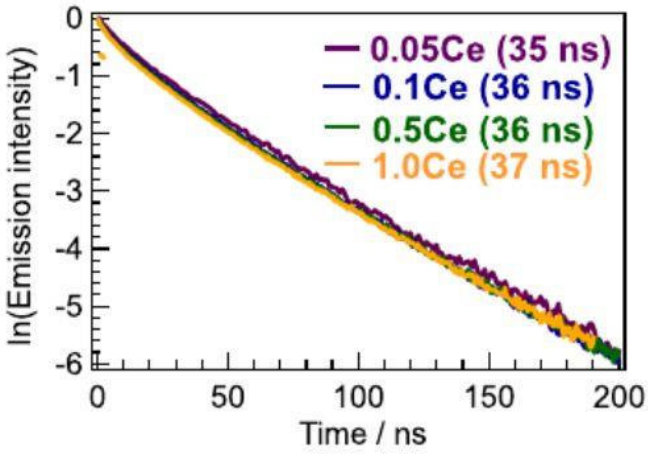

Figura 16 - Tempo de vida de vidros Ce^{3+}: $BaO\text{-}B_2O_3$ [88]

Essa curva não exponencial mostra que existe mais de um componente envolvido na emissão de Ce^{3+}, ou seja, os perfis de decaimento consistem em pelo menos dois componentes, que pode ser a influência da presença de Ce^{4+} com um processo não radioativo de relaxação, agindo como centro de extinção. Todos tempos de decaimento são curtos e variam de 35-37 ns.

No mesmo trabalho, uma amostra com 0,1 %mol de Ce foi preparada com carbono, e embora o carbono esteja relacionado com a redução de Ce^{4+} para Ce^{3+}, neste caso, o tempo de vida não teve mudança significativa. O tempo de vida da amostra com carbono é ilustrado a seguir, na Figura 17. A excitação para a medida foi em 340 nm.

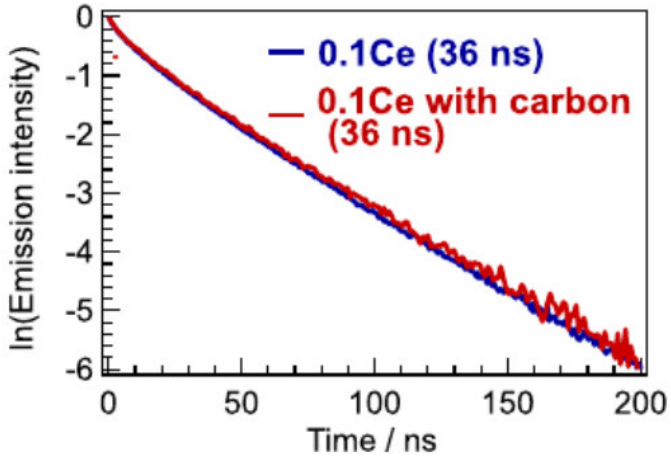

Figura 17 - Tempo de vida do vidro Ce^{3+}: $BaO\text{-}B_2O_3$, para amostra com carbono e sem carbono com concentração de 0,1 %mol de cério[88].

Em outros casos, o tempo de vida do cério, além de muito curto, apresenta um comportamento exponencial, é o caso do trabalho de Zuo *et al*. [89] usando o comprimento de excitação de 337 nm. A Figura 18 mostra o resultado obtido por esses pesquisadores.

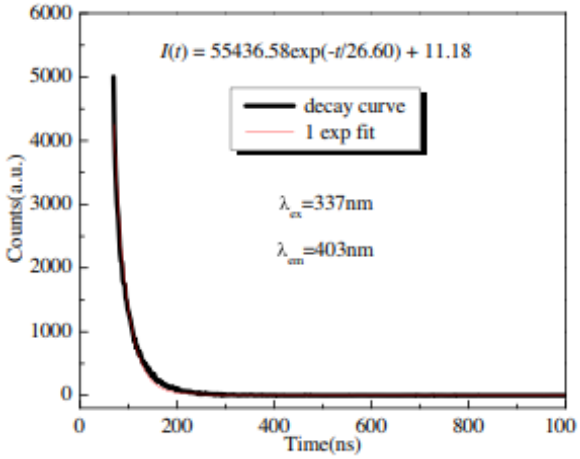

Figura 18 - Tempo de vida de vidro $Li_2O–BaO–La_2O_3–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ dopado com Ce_2O_3 [89].

O tempo de decaimento da emissão em 403 nm ($5d \rightarrow {}^2F_{7/2}$), quando a amostra com 0,5 %mol de Ce_2O_3 é excitada em 337 nm, é t = 26,6 ns. O decaimento curto permite que o vidro dopado com cério seja aplicado como um material eficiente na detecção da radiação de energia.

CAPÍTULO 4 - Materiais e métodos

4.1 Síntese das amostras

A série de vidros CaO-B_2O_3-CaF_2-Al_2O_3 dopados com cério foi sintetizada na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Maranhão – Campus Imperatriz, mais especificamente no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (LEOF) e Sala de Fornos.

Os reagentes utilizados para a síntese das amostras, com grau de pureza 98-99,9%, foram o trióxido de boro (B_2O_3), difluoreto de cálcio (CaF_2), trióxido de alumínio (Al_2O_3), grafite (C), dióxido de cério (CeO_2) e carbonato de cálcio ($CaCO_3$). O carbonato de cálcio passou pelo processo de calcinação para obtenção de óxido de cálcio (CaO). As concentrações dos reagentes estão especificadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração dos reagentes para cada amostra em porcentagem de peso e de mol.

Número da amostra	***Código***	***B_2O_3***		***Al_2O_3***		***CaO***		***CaF_2***		***CeO_2***	
		%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol
1	**Base**	50,00	49,91	15,00	10,22	25,00	30,97	10,00	8,90	-	-
2	**Ce0,25**	49,79	49,90	14,94	10,22	24,69	30,72	9,96	8,90	0,62	0,25
3	**Ce0,50**	49,50	49,90	14,85	10,22	24,53	30,47	9,89	8,90	1,23	0,50
4	**Ce1,00**	49,18	49,90	14,75	10,22	23,79	29,97	9,84	8,90	2,44	1,00
5	**Ce1,25**	48,98	49,90	14,69	10,22	23,50	29,72	9,79	8,90	3,03	1,25

A pesagem dos reagentes foi feita para obtenção de amostras com massa de 7g. Como o reagente utilizado para obtenção do óxido de cálcio foi o carbonato de cálcio, ele foi pesado primeiro, em seguida, ele foi levado ao forno de marca *Jung* até a temperatura de 900 ºC, com uma taxa de 10 ºC/min, produzindo então, óxido de cálcio.

Todos os outros reagentes foram pesados e misturados junto ao óxido de cálcio, inclusive o carbono na forma de grafite, com 5% peso em cada vidro. A mistura homogeneizada foi colocada em um cadinho de platina e levado ao forno, numa atmosfera de ar por período e temperatura suficientes para que houvesse total fusão dos reagentes. A

fusão ocorreu na temperatura de 1200 ºC, com permanência de 15 min nesta temperatura. O tempo total do processo, variando a temperatura de 28 a 1300 ºC, foi de 2h:35min, sendo que a temperatura de 1300 °C foi usada para facilitar a versão, por deixar o fundido ainda mais líquido.

Após a fusão, a massa líquida foi vertida em molde de aço inoxidável, previamente aquecido, para realização de choque térmico numa temperatura abaixo da temperatura de transição vítrea, neste caso, 500 ºC. Posteriormente, a amostra foi colocada em outro forno, também da marca *Jung,* permanecendo sob tratamento térmico de 550 °C por 300 min, a fim de remover o estresse mecânico gerado durante o choque térmico.

Para as caracterizações, as amostras foram cortadas em cortadeira de serra diamantada de marca *Nitrocut,* em seguida, foram polidas em uma politriz da marca *Pantec* e modelo *Panlipan U.* As amostras cortadas têm espessura de ~1,2 mm.

4.2 Caracterizações

4.2.1 - Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X é um fenômeno que ocorre pela interação entre uma radiação incidente em um material alvo na faixa de comprimentos de onda dos raios-X e os elétrons desse material. Ao incidir essa energia sobre os átomos do material seus elétrons são excitados e vibram com a mesma frequência da radiação incidente. Eles agem como novos centros de emissões de raios-X emitindo luz em todas as direções. É importante destacar que a difração ocorre somente quando o comprimento de onda incidente tem a mesma ordem dos espaçamentos interatômicos do material [90].

Essa técnica é usada para determinação da estrutura dos materiais, ou seja, como eles estão organizados. Para materiais cristalinos, que são materiais com organização atômica periódica de longo alcance, os perfis da difração são picos estreitos capazes de informar sobre o tipo de estrutura cristalina, os parâmetros da rede e do volume por células unitárias pertencentes aos cristais. No entanto, para estruturas amorfas, as quais a rede atômica é desorganizada a longo alcance, o perfil da difração são bandas largas e de baixa intensidade [24].

As condições para que o ocorra a difração são de que a ordem do comprimento de onda da radiação incidente seja na ordem do espaçamento interatômico e que as interferências de onda nas difrações devem ser em fase, ou seja, de forma construtiva. Dessa forma, materiais organizados de forma periódicas possuem planos de difrações que permitem que as interferências das ondas difratadas ocorram construtivamente [91]. Assim, a difração obedece a lei de Bragg. Essa lei é pode ser explicada por meio da Figura 19 e ela é mostrada matematicamente na Equação 1.

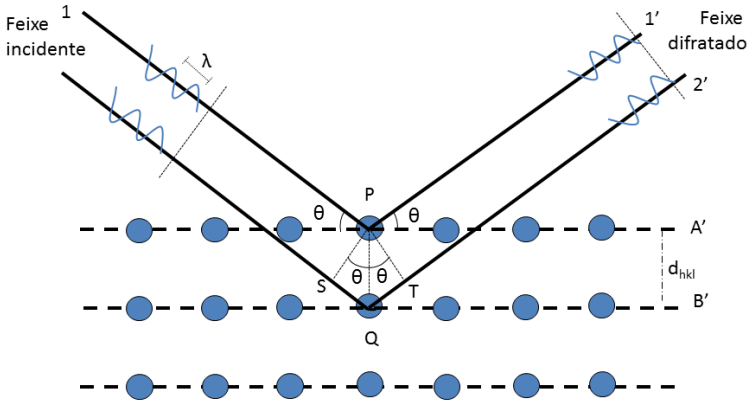

Figura 19 - Difração de raios-X – Lei de Bragg. Adaptado de [24]

Os planos A e B são separados por uma distância chamada de espaçamento interplanar (d_{hkl}). A radiação ao incidir sobre os átomos desses planos produz espalhamento da radiação em várias direções. Haverá difração se a diferença do caminho da radiação incidente com o mesmo ângulo da radiação difratada resultar em número inteiro. A equação que demonstra a lei de Bragg é a seguinte:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\,\theta \qquad \text{Equação 1}$$

na qual, n é a ordem de reflexão e um número inteiro, λ é o comprimento de onda, d é o espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes e θ é o ângulo de espalhamento; θ é conhecido como ângulo de Bragg e 2θ é conhecido como ângulo de difração, que é medido experimentalmente [92].

4.2.2 Medidas de densidade volumétrica e volume molar

A medida de densidade é importante pois ela é capaz de informar sobre mudanças na estrutura dos vidros. Ela não é eficaz para mostrar os tipos de unidades estruturais formadas pelas ligações químicas presentes nos vidros, no entanto, junto com o volume molar é capaz de indicar como os íons ou grupos iônicos estão empacotados na rede vítrea. As medidas de densidades são influenciadas pela composição química do vidro, e ela pode ajudar a determinar outras propriedades como índice de refração, volume molar, condutividade/difusividade térmica, dentre outras [93,94].

As medidas de densidade das amostras CaBAl:Ce foram realizadas pelo princípio de Arquimedes, no qual é feito a pesagem das amostras em ar e com elas imersas em um líquido de densidade conhecida, um esquema é mostrado na Figura 20. O líquido usado foi a água, cuja qual a densidade na temperatura de 25 °C é de 0,9971 g/cm^3. A partir de então é calculado a densidade volumétrica pela equação matemática:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{água}} \times \rho_{água} \qquad \text{Equação 2}$$

Na qual m_{ar} é a massa da amostra em ar, $m_{água}$ é a massa da amostra imersa em água e $\rho_{água}$ é a densidade do líquido de imersão em uma determinada temperatura [95,96].

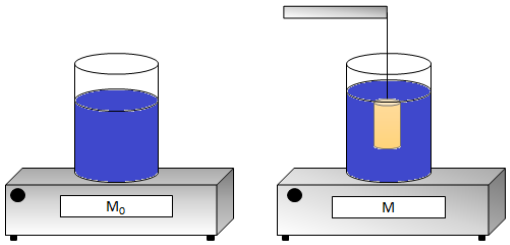

Figura 20 - Esquema de como é feito da as medidas de densidade

Como mostrado no esquema da Figura 20, primeiro é pesado a quantidade de água necessária para que haja completa imersão da amostra e depois é feita a aferição da temperatura da água, pois a densidade do líquido precisa ser conhecida, e esta é dependente da temperatura. Em seguida é colocado a amostra imersa no líquido com a ajuda de um suporte que deixará amostra suspensa. Deve-se evitar qualquer tipo de bolha presente nas

paredes do recipiente com a água ou possíveis bolhas de ar presas à amostra. A balança utilizada para as pesagens foi uma analítica da marca *Shimadzu* com modelo AUW220D, com precisão de ±0,01mg.

A partir dos dados de densidade foi calculado o volume molar das amostras CaBAl:Ce. O cálculo é feito pela seguinte relação matemática:

$$V_m = \frac{M}{\rho_{vidro}} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho_{vidro}} \qquad \text{Equação 3}$$

na qual, M é a massa molecular média do vidro, x_i é fração molar de cada componente, M_i é a massa molar de cada componente e ρ_{vidro} é a densidade do vidro [97].

A distância interatômica foi calculada por meio da Equação 4:

$$d = \sqrt[3]{\frac{1}{N}} \qquad \text{Equação 4}$$

em que *d* é a distância interiônica e N é o número de íons por cm^3 para os átomos de interesse a serem calculados [98].

4.2.3 Índice de refração

A luz transmitida para o interior de materiais transparentes, tais como os vidros, sofre uma diminuição de sua velocidade e como consequência é desviada na interface, esse fenômeno é denominado refração [24]. O índice de refração (*n*) é a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no meio e é uma propriedade importante para os vidros, como uma das medidas ópticas básicas para determinação das propriedades do vidro em muitas aplicações [99]. Ele depende do raio e da camada mais externa dos átomos do material analisado, fazendo com que os elétrons oscilem harmonicamente. O índice de refração é determinado pela interação da luz com os elétrons dos átomos do vidro, de tal forma que, um aumento da densidade eletrônica ou na polarizabilidade eletrônica pode resultar em uma diminuição da velocidade do meio, logo, um aumento no índice de refração [1].

Um método simples e rápido de medição do índice de refração é a técnica do ângulo de Brewster. Em 1811, o físico escocês Sir David Brewster mostrou que a polarização por

reflexão da luz ao incidir uma superfície transparente só ocorre quando a tangente trigonométrica do ângulo de incidência dessa luz é igual ao índice de refração de meios transparentes [100]. Assim, matematicamente, a relação do ângulo de Brewster (θ_i), ou ângulo de polarização, com o índice de refração (n) é feita de acordo com a Equação 5, também conhecida como Lei de Brewster. Nesta relação, o ângulo de Brewster corresponde ao ângulo para o qual a reflexão da luz com polarização é nula [99].

$$tag\theta_i = n \qquad \text{Equação 5}$$

As medidas foram realizadas utilizando um laser de He-Ne, não polarizado de marca *Thorlabs*, de comprimento de onda de 632,8 nm e potência de 2 mW, um polarizador e um detector fotodiodo e um microvoltímetro modelo 2100, marca *Keithley*. Um esquema para o método utilizado pode ser visualizado na Figura 21.

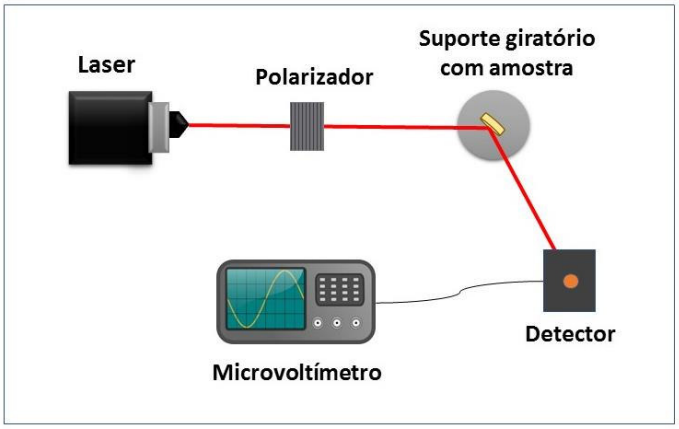

Figura 21 - Esquema do método de Brewster para determinação do índice de refração das amostras estudadas.

Neste esquema o suporte giratório mede o ângulo no qual o feixe de luz é refletido. A partir do ângulo na qual a intensidade do feixe é menor é feito uma variação na reflexão de 10°, numa ordem de 5º a mais e 5º a menos. Os dados coletados geram uma curva pelo monitoramento na intensidade do feixe refletido, a primeira derivada da curva, que é usada para encontrar o ângulo de Brewster. A tangente do ângulo de Brewster nos fornece o índice de refração. Na Figura 22, é mostrado um exemplo de curvas típicas para essa medida e também a primeira derivada para essas curvas.

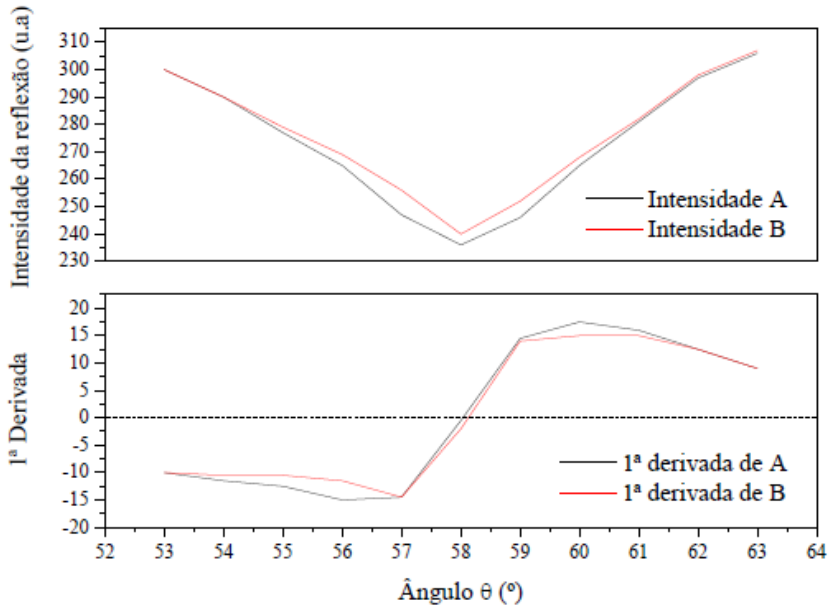

Figura 22 - Exemplo de curvas a patir do monitoramento da intensidade do feixe refletido. A curva A representa a medição no sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.

A partir do índice de refração e densidade volumétrica é possível calcular a polarizabilidade eletrônica (γ), calculando primeiro a refração molar (R_m) por meio da equação de Lorentz-Lorentz (Equação 6):

$$R_m = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\right]\left(\frac{M}{\rho}\right) = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2}\right]V_m \qquad \text{Equação 6}$$

onde, $[(n^2-1)/(n^2+2)]$ é quantidade de reflexão perdida, M é a massa molecular e $M/\rho = V_m$ é o volume molar. De acordo com Clausius-Mosotti a polarizabilidade eletrônica pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\gamma = \left[\frac{3}{4\pi N}\right]R_m \qquad \text{Equação 7}$$

onde, N é número de Avogadro (6,022 x 10^{23} mols e γ é a polarizabilidade eletrônica [101].

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada para identificação de grupos estruturais presentes nos materiais. Este tipo de análise tem como base a absorção de energia na região infravermelha no espectro eletromagnético. Nesta região as absorções ocorrem nos níveis vibracionais da molécula, gerando espectros com picos/bandas que representam as modificações nos ângulos e nos comprimentos das ligações químicas da molécula [90,102]. Os modos como as moléculas vibram são divididos em dois grandes grupos: as deformações axiais e angulares. A Figura 23 e 24 mostram alguns exemplos desses modos.

- Deformações axiais (s*tretching*)

Figura 23 - Representação dos modos vibracionais do tipo *streching*. As setas representam movimento no plano igual ao da folha de papel. Adaptado de [103].

- Deformações equatoriais (*bending*)

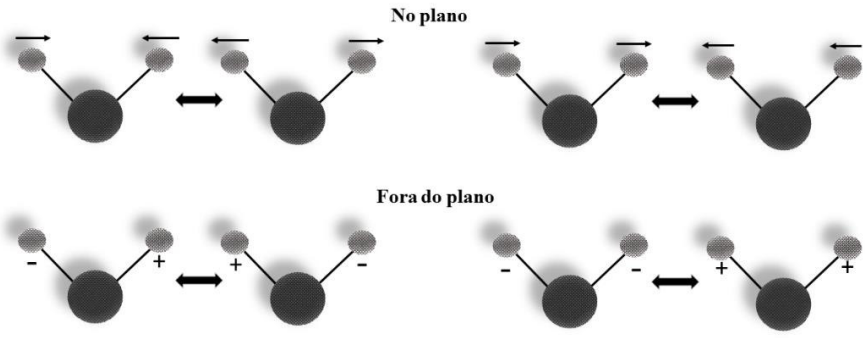

Figura 24 - Representação dos modos vibracionais do tipo *bending*. As setas representam movimento no plano igual ao da folha de papel; o sinal negativo indica movimento para atrás da folha; o sinal positivo representa movimento para frente. Adaptado de [103].

A detecção dos modos vibracionais pelo espectrômetro ocorre com a variação do momento dipolo da molécula durante a vibração. Os grupos químicos presentes das moléculas são identificados com valores de números de onda específicos. Em outras palavras, cada grupo químico tem uma identidade no espectro infravermelho, porém podem apresentar pequenas alterações a respeito da posição dos picos ou bandas se este grupo estiver sendo analisado em moléculas diferentes. Por esse motivo, muitos grupos são identificados por atribuições de vibrações já reportadas na literatura [103,104].

As medidas de FTIR realizadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptico e Fototérmica (LEOF) a partir de um espectrômetro FTIR da marca *Bruker*, modelo *Vertex* 70v. A medidas foram realizadas na temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1}, numa faixa de 400-4000 cm^{-1}. Para a análise as amostras de 0,25 a 1,25 %mol CeO_2, foram pesadas em 2 mg na forma de pó, para que junto com o KBr formem uma pastilha de 200 mg.

4.2.5 Análise térmica diferencial (DTA)

A Análise Térmica Diferencial (DTA) é a técnica termoanalítica usada para medir a variação de temperatura por comparação entre amostra e um material de referência termicamente inerte enquanto ambos estão sujeitos a um mesmo programa de aquecimento. Esta caracterização térmica aplicada a materiais vítreos pode ser usada como ferramenta útil para identificar parâmetros relacionados a temperatura, como início de cristalização (T_x), temperatura de pico de cristalização (T_p), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de transição vítrea (T_g) [105,106]

As medidas de DTA dos vidros Ce:CaBAl foram realizadas utilizando equipamento de DTA-TG simultâneo de marca Shimadzu Instruments e modelo DTG-60. Os vidros foram moídos até formarem um pó fino, 20 mg foi a massa utilizada para todas as concentrações de dopante de CeO_2. A faixa de temperatura para a medida foi de 25-900 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de gás nitrogênio, com vazão de 50 mL/min.

A Figura 25 mostra uma curva DTA para amostra CaBal dopada com 0,25 %mol de CeO_2, ela é mostrada para indicar como é feita a determinação dos parâmetros térmicos a partir dos eventos térmicos captados pelo equipamento. A T_g foi determinada por uma extrapolação de duas retas tangentes no primeiro evento endotérmico, definida na intersecção

entre as duas retas. A T_x foi definida a partir do início do primeiro pico exotérmico, que um pico referente ao pico de cristalização (T_p).

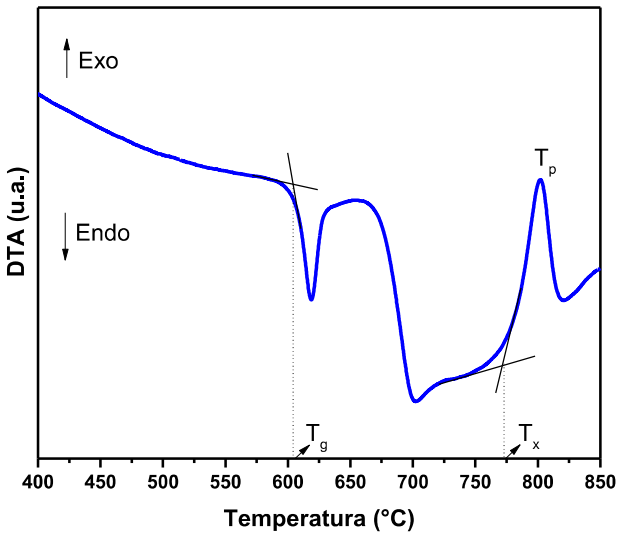

Figura 25 – Figura representativa de um gráfico de DTA para amostra com 25 %mol de CeO_2

4.2.6 Espectroscopia de Absorção Óptica

Quando a luz passa de um meio para outro, alguns fenômenos podem acontecer. A radiação luminosa pode ser transmitida, refletida ou absorvida pelo material ao qual ela está sendo incidida. Esses fenômenos ópticos ocorrem pela interação da luz com os átomos, íons, ou elétrons do material. Absorção e emissão de luz ocorrem por meio de transições eletrônicas, na qual o elétron pode mudar de um estado fundamental de energia para um estado excitado, no qual, ocorre por meio da absorção de energia de forma quantizada. Ao chegar ao estado excitado ele perde essa energia emitindo um fóton, e então voltando ao seu estado fundamental [24].

No caso da absorção de luz ou de energia, há uma dependência da natureza do meio ao qual a luz está sendo incidida e também da distância que essa luz vai percorrer dentro do material analisado. Por meio da equação de Lambert-Beer é possível mensurar a absorção da radiação medindo a intensidade do meio transmitido, ou não absorvido [107]:

$$I = I_0 e^{-\beta x} \qquad \text{Equação 8}$$

na qual, I é a intensidade de radiação transmitida, I_0 é a intensidade de radiação incidente, β é coeficiente de absorção óptica, que é característico de cada material, e x é a distância na qual a luz deve percorrer.

Os espectrofotômetros comumente obtêm espectros como gráficos de absorbância *versus* comprimento de onda. A absorbância (A), relaciona a radiação incidente e a transmitida a partir da equação a seguir:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \qquad \text{Equação 9}$$

O coeficiente de absorção óptica pode ser calculado conhecendo a absorbância e espessura da amostra com ajuda da Equação 10:

$$\beta = 2{,}303 \frac{A}{x} \qquad \text{Equação 10}$$

Na qual, β é o coeficiente de absorção, A é absorbância e x é a espessura da amostra.

A medida dos espectros de absorção das amostras CaBAl:Ce foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica II (LEOF II) utilizando o Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da SHIMADZU, modelo UV-3600, no intervalo de 300 a 600 nm. As amostras foram polidas de modo a ficarem mais planas possíveis, os dados são apresentados em função do coeficiente de absorção óptica e do comprimento de onda, por meio da Equação 10.

Com o dado do coeficiente de absorção óptica foi calculado o *band gap*, que é o espaçamento da banda de valência para o primeiro nível de energia da banda de condução de semicondutores e isolantes [108]. Para os vidros e semicondutores com inserção de dopantes, comumente a energia *band gap* óptico é dada pela equação de Tauc's e Wood:

$$\beta(hv) \propto (hv - E_{opt})^m \qquad \text{Equação 11}$$

na qual, *hv* é a energia do fóton, E_{opt} é o *band gap* óptico de energia e m é o número que define a natureza da transição eletrônica. O valor de *m* pode ocorrer como m=1/2 para transições permitidas diretas; m=3/2 para transições proibidas diretas; m=2 para transições permitidas indiretas; m=3 para transições proibidas indiretas [109].

4.2.7 Excitação e luminescência com fluorímetro

Por meio dos espectros de excitação é possível verificar regiões de comprimentos de onda capazes de excitar a amostra. A excitação pode indicar o comprimento de onda ideal para obtenção de espectros de excitação, geralmente a melhor excitação se dá no centro da banda de maior intensidade. Os espectros de excitação são feitos por monitoramento da intensidade da luminescência em função do comprimento de onda de excitação, já os espectros de luminescência foram realizados escolhendo excitações fixas, e então, varia-se os comprimentos de emissão.

As medidas realizadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais Farmacêuticos (LABFARMA), na Unidade de Preparação e Caracterização de Materiais (UPCM) na Universidade Federal do Maranhão - Campus Avançado – Imperatriz – MA, as análises foram realizadas utilizando um espectrofluorímentro modelo *Shimadzu RF-6000*.

As medidas de excitação foram realizadas com monitoramento da emissão em 401 nm, variando-se a excitação de 200 a 400 nm.

As medidas de luminescência foram feitas com a excitação de 320 nm, e além do mais foi feito a excitação da amostra de 0,25 %mol e 1,00 %mol de CeO_2 nos comprimentos de onda de 250, 300, 320, 350 e 405 nm.

4.2.8 Luminescência em 405 nm

As medidas de luminescência foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Óptica e Fototérmica I. As medidas de luminescência foram realizadas utilizando laser de diodo com comprimento de onda de 405 nm e potência nominal de 100 mW para a excitação das amostras. A emissão foi coletada por fibra óptica conectada a um detector CCD. A detecção do sinal de luminescência foi feita por meio de espectrômetro portátil de alta resolução (*Oceans Optics* modelo USB 2000 + XR1-ES). O aparato experimental da técnica é mostrado na Figura 26.

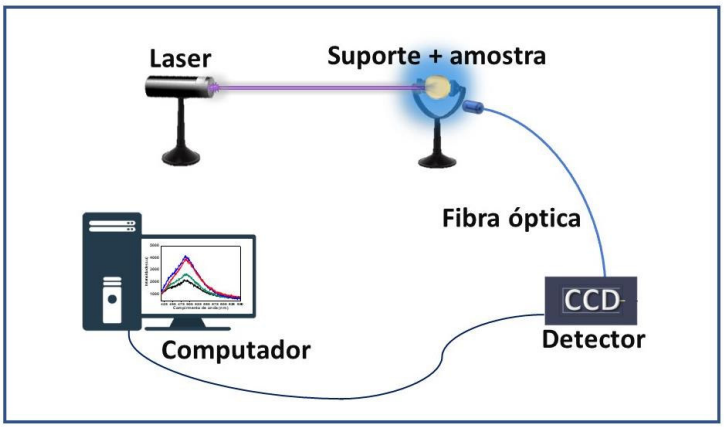

Figura 26 - Equipamentos utilizados na medida de luminescência em 405 nm.

4.3.9 Diagrama CIE

As cores do espectro visível, que se estendem de 400 a 700 nm no espectro eletromagnético, podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticas. A *Commission Internationale l'Eclairage* (CIE) por meio de um diagrama tridimensional exibe a cor correspondente a uma resposta fotônica percebida pelo olho humano. Os estímulos espectrais x(λ), y(λ) e z(λ) são visualizados pelo olho humano devido à incidência de luz [79].

Y é denominado luminância e está associado à percepção de claro/azul, ele determina a eficácia luminosa espectral. X e Z estão associados à cromaticidade (matiz e saturação).

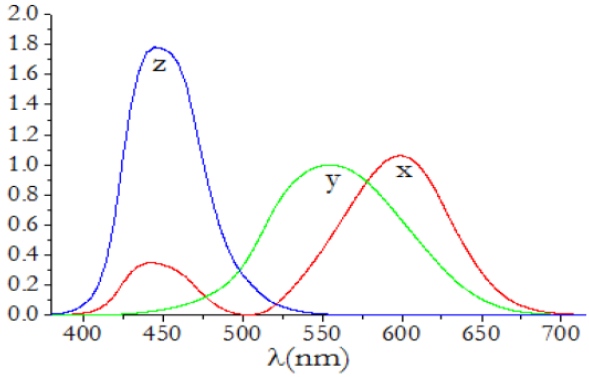

Figura 27 - Curvas de cores do Diagrama CIE para x(λ), y(λ), z(λ).[110]

As coordenadas de cromaticidade (x,y,z) são dadas a partir dos valores dos triestímulos das cores vermelho (X), verde (Y) e azul (Z).

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

A cor é determinada pelos valores encontrados de (x,y). A variável z não é utilizada pode ser encontrada a partir de x e y, normalmente ela não é apresentada. Assim sendo, o diagrama CIE é apresentado numa projeção bidimensional [111]. Um exemplo de diagrama CIE é mostrado na Figura 28.

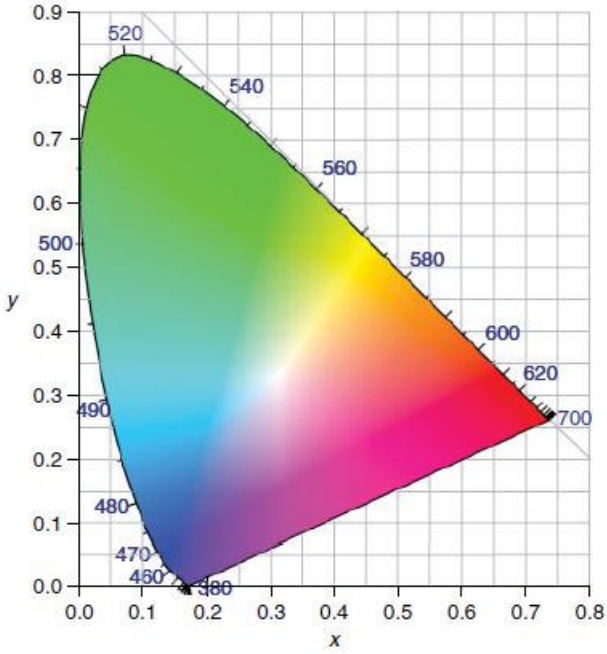

Figura 28 - Diagrama de cromaticidade CIE [111]

4.2.10 Tempo de vida com excitação em 290 nm

Ao serem excitados, os elétrons ficam no estado excitados por um determinado tempo, ou seja, eles permanecem num estado de alta energia num tempo finito. Após um determinado tempo, as moléculas tendem a voltar ao estado inicial que é a condição mais estável. Assim, moléculas ou íons estando no estado eletronicamente excitado tendem a

retornar ao estado eletrônico fundamental com a subsequente liberação da energia, na forma de calor ou como emissão de radiação eletromagnética [63].

O tempo de vida de luminescência (τ) é definido como o tempo que leva para os elétrons no nível excitado decaiam para o estado inicial. O retorno ao estado fundamental de um conjunto de moléculas excitadas segue, naturalmente, uma lei cinética de velocidade e a intensidade de emissão [112,113]:

$$I(t) = Y_0 + A_f \exp\left(-x/\tau_f\right) + A_s \exp\left(-x/\tau_s\right) \qquad \text{Equação 12}$$

na qual, $I(t)$ é a intensidade do sinal de luminescência em função do tempo, Y_0 e A_f e A_s são constantes, x é a variável que representa o tempo e τ_f e τ_s são os tempos de decaimento rápido e lendo, respectivamente, para os componentes exponenciais.

As medidas do tempo de vida foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais – LEMAF, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – São Carlos, utilizando espectrofluorímetro da marca *Horiba Jobin Yvon Fuorolog-3*, com os comprimentos de excitação de 290 nm, com emissão de 437 nm.

CAPÍTULO 4 - Resultados e discussão

Na Figura 29 é mostrada a fotografia dos vidros sintetizados depois de corte e polimento óptico.

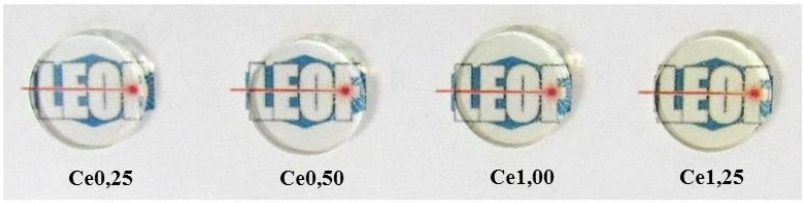

Figura 29 – Fotografia das amostras CaBAl:Ce após procedimento de corte e polimento óptico

As amostras apresentaram boa qualidade óptica, sem a presença de cristalitos visíveis e com poucas estrias, sendo elas quase imperceptíveis a olho nu. As amostras possuem coloração nas tonalidades de amarelo e conforme aumentou-se a quantidade de cério a intensidade da cor amarela aumentou.

4.1 Difração de raios-X

Na Figura 30 são apresentados os resultados obtidos por meio da técnica de Difração de raios-X para as amostras CaBAl base e CaBAl:Ce em todas a concentrações de CeO_2 (0,25, 0,50, 1,00 e 1,25 %mol).

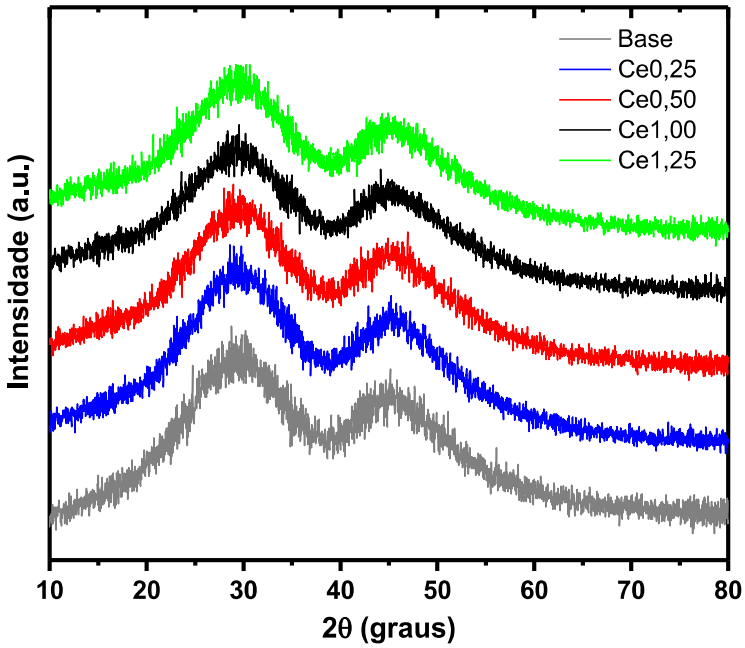

Figura 30 - Difratogramas dos vidros CaBAl base e CaBAl dopadas com CeO_2

Os difratogramas comprovam a natureza amorfa do material, uma vez que elas não apresentam picos estreitos característicos de estruturas cristalinas. Duas bandas largas estão presentes centradas em 29º e 45º na escala de 2θ, essas bandas são comuns em vidros boratos e estão presentes em trabalhos encontrados na literatura científica, tais como as referências [114,115]. Assim, tendo em vista os resultados de difração de raios-X, a presença do dopante cério não modificou a matriz vítrea e para todas as concentrações de CeO_2 as bandas possuem as mesmas posições.

4.2 Densidade Volumétrica e volume molar

A medida de densidade volumétrica, em função da concentração de CeO_2, aponta um aumento praticamente linear, enquanto o volume molar diminui também de forma praticamente linear. Os resultados são mostrados a seguir, na Figura 31.

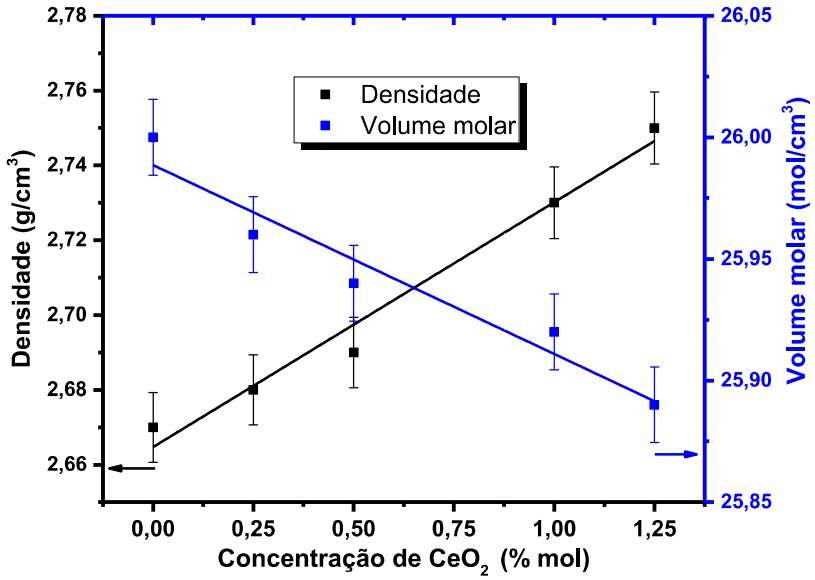

Figura 31 - Densidade volumétrica e volume molar em função da concentração de CeO_2 das amostras CaBAl base e CaBAl:Ce

A densidade do vidro sem adição de CeO_2 é 2,67 g/cm^3 e a densidade do vidro com maior concentração (1,25 % mol) é de 2,75 g/cm^3; um aumento de 2.91%. Este aumento da densidade pode ser explicado porque o óxido de cério possui peso molecular maior do que o óxido de cálcio, uma vez que para adicionar o CeO_2 retira-se o componente do CaO. O CeO_2 tem peso molecular de 172,12 g/mol, enquanto o CaO tem peso molecular de 56,08 g/mol.

O volume molar da amostra sem a adição de cério foi de 26,00 mol/cm^3, já a amostra de 1,25 %mol teve volume molar de 25,89 mol/cm^3. A diminuição do volume molar indica que existe maior contração da rede o que pode estar relacionado, segundo Kaur *et al*. [53], a maior quantidade de cério, que ajuda a diminuir o comprimento da ligação ou o espaçamento interatômico entre os átomos, promovendo um aumento da constante de força de estiramento das ligações na rede de vidro. O cério tem volume atômico menor que o do cálcio, ele tem 21 cm^3 de volume atômico, já o cálcio tem 25 cm^3, logo, espera-se que a matriz vítrea tenha o volume molar reduzido. Além do mais, a contração da rede indica que os átomos estão mais empacotados, podendo haver conversão de unidades BO_3 para BO_4.

4.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 32 são mostrados os espectros de FTIR dos vidros CaBAl:Ce. Os espectros estão divididos em três regiões, as quais são referentes às ligações encontradas na maioria dos trabalhos referentes à classe de vidros boratos na literatura. A região (A) e a região (C) correspondem às estruturas do tipo BO_3. A região (B) corresponde aos grupos do tipo BO_4.

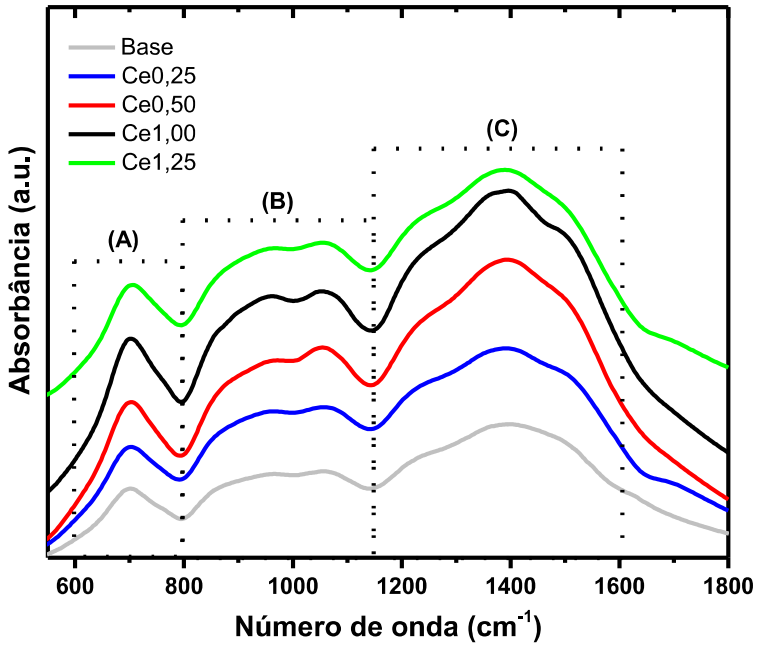

Figura 32 - Espectros de FTIR dos vidros CaBAl base e CaBAl:Ce

A região (A), mostrada na Figura 32, é correspondente a uma banda que vai de 600-800 cm^{-1}. Ela é atribuída a vibrações do tipo *bending* das ligações B-O-B e também pode ser atribuída ao modo vibracional de *stretching* de Al-O em grupos AlO_6 [116].

A região (B) é correspondente a ligações referentes ao grupo BO_4. Bandas na faixa de 800-1150 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos vibracionais de *stretching* das ligações B-O em grupos tri, tetra e penta-borato. Também podem ser associadas às vibrações das ligações Al-O em grupos AlO_4 [117,118]. Além do mais, a ausência de bandas em torno de 806 cm^{-1} indica que não há a presença de aneis boroxol [34].

A região (C), que corresponde à faixa de 1150-1600 cm^{-1}, é correspondente a vibrações das ligações B-O no modo vibracional *stretching* das unidades BO_3 em grupos meta, piro e ortoborato [116–119].

Os espectros de FTIR foram deconvoluídos por meio de funções Gaussianas. Isso foi feito para calcular a fração de boro tetra-coordenados (N_4). A equação para o cálculo de N_4 consiste em dividir a área das bandas correspondentes às unidades BO_4 (A_4) pelo somatório de todas as áreas (A_4+A_3), sendo A_3 correspondente a área de unidades BO_3. A Equação 13 mostra essa relação [120,121].

$$N_4 = \frac{A_4}{A_4+A_3} \qquad \text{Equação 13}$$

A deconvolução do espectro do vidro CaBAl:Ce com 0,25 %mol de CeO_2 é mostrada na Figura 33.

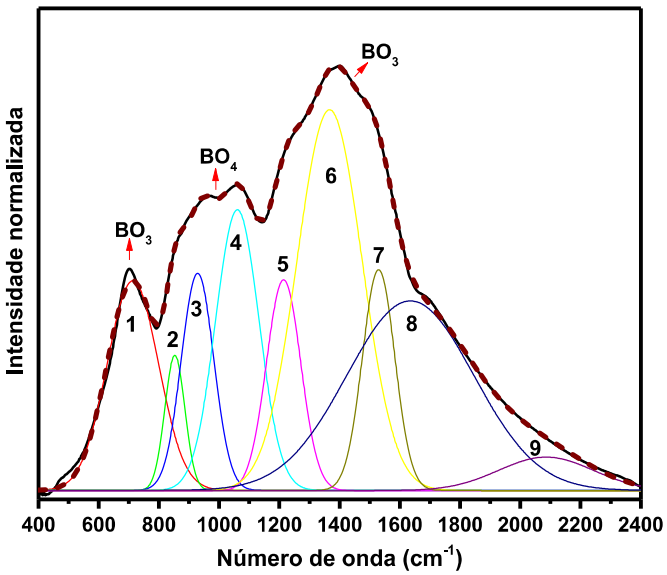

Figura 33 - Deconvolução do espectro de FTIR da amostra CaBAl dopada com 0,25 %mol de CeO2 por meio de funções gaussianas.

Os valores de A_4 da Equação 13 são correspondes a área das gaussianas 2, 3 e 4 e A_3 corresponde a área das gaussianas 1, 5, 6, 7, 8 e 9. Então, com esses dados, o N_4 foi calculado para cada amostra dos vidros CaBAl:Ce para as concentrações de 0,25, 0,50, 1,00 e 1,25 %mol de CeO_2. Os resultados estão presentes na Figura 34.

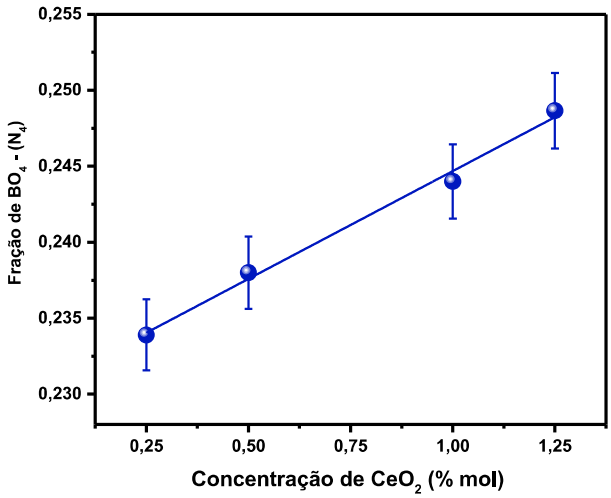

Figura 34 - Fração de boros tetracoordenados em função da concentração de CeO_2 nos vidros CaBAl:Ce.

Conforme mostrado na Figura 34, há um aumento linear da quantidade de unidades tetra-coordenadas com o aumento de CeO_2. Este resultado já era indicado na diminuição do volume molar, porém, por meio dos espectros de FTIR, há uma comprovação de que existe de fato uma conversão de unidades BO_3 em BO_4 com a inserção de CeO_2.

As mudanças nas unidades de boro são encontradas também em outros trabalhos com vidros boratos dopados com cério. Geralmente, o aumento de unidades tetragonais acontece com o aumento de cério, pela conversão de unidades BO_3 para BO_4. Esse fato pode ser verificado nas referências [53,74,122,123].

4.4 Análise térmica diferencial (DTA)

Na Tabela 5 são apresentados os valores de T_g, T_x e a estabilidade térmica (T_x-T_g) para o vidro CaBAl não dopado e os vidros dopados com CeO_2.

Tabela 5 - Dados de Tg, Tx e Tx-Tg para vidros CaBAl base e Ce:CaBAl a partir de DTA.

Amostra	T_g (°C) (±5)	T_x (°C) (±5)	T_x-T_g (°C) (±6)
Base	601	795	194
Ce0,25	604	772	168
Ce0,50	604	770	166
Ce1,00	605	770	165
Ce1,25	607	754	147

Como indicado na tabela, os valores de Tg aumentaram quando o dopante foi incorporado à rede vítrea. Este aumento está relacionado às mudanças na conectividade da rede que o CeO_2 pode provocar, podendo assim, modificar unidades estruturais de boro, de BO_3 para BO_4 [86].

O contrário acontece em relação à Tx, os valores diminuem quando as concentrações de CeO_2 aumentam. Neste caso, a partir da Tx algumas unidades estruturais ganham mobilidade para iniciar processos de nucleação e crescimento de cristalitos característicos do processo de cristalização. A redução da Tx indica que os efeitos de unidades de BO_3 são predominantes em relação a unidade mais estável BO_4 em temperaturas mais elevadas, além disso, alguns estudos apontam o CeO_2 como um agente nucleante, logo a diminuição de Tx pode estar relacionado também a adição de cério [124–126].

O parâmetro de estabilidade térmica (Tx-Tg) teve uma diminuição significativa quando as amostras foram dopadas, havendo uma redução a partir do aumento de conteúdo de CeO_2. A diminuição de Tx-Tg da amostra base para amostra com 1,25 %mol de CeO_2 foi de 31% e um dos fatores relacionados é a diminuição significativa de Tx, estando relacionado com a variação estrutural, e embora a estabilidade térmica das amostras dopadas tenha diminuído, esta série de vidros ainda pode ser considera de alta estabilidade térmica (>100 °C), sendo mais estável que muitos vidros boratos [127–129].

4.5 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica

Na Figura 35 são mostrados os resultados das medidas do índice de refração do CaBAl:Ce para as concentrações de 0,25 a 1,25 %mol.

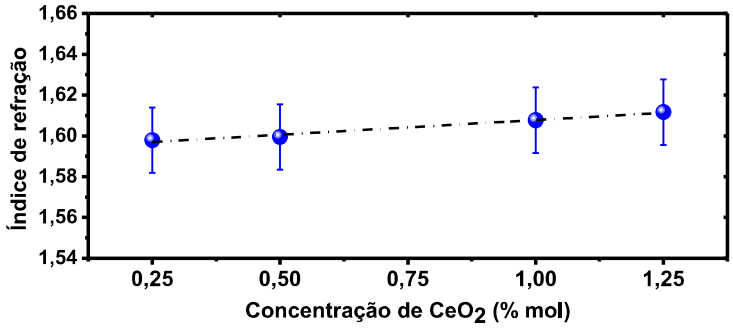

Figura 35 - Índice de refração das amostras CaBAl:Ce

O índice de refração apresenta uma tendência de aumento, dentro do erro da medida ±1%. Na concentração de 0,25 %mol de CeO_2 o índice de refração tem o valor de 1,59, enquanto para amostra de maior concentração o valor do índice de refração é de 1,61. A porcentagem de aumento da amostra com 0,25 para 1,25%mol é de 1,26%. A polarizabilidade eletrônica, foi calculada conforme descrito no item 3.2.2, os resultados estão mostrados na Figura 36.

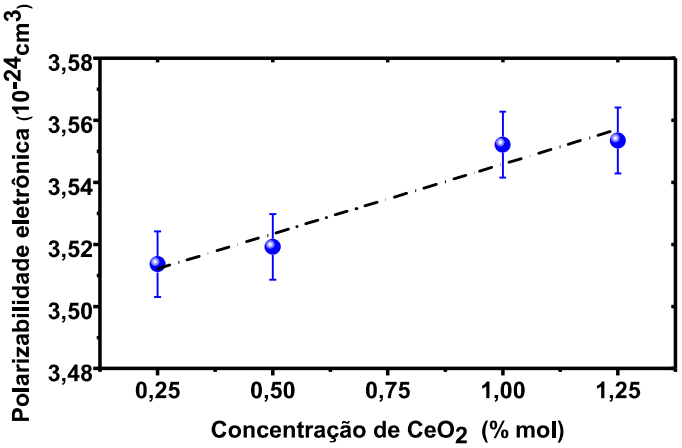

Figura 36 - Polarizabilidade eletrônica das amostras CaBAl:Ce em função da concentração de CeO_2

A polarizabilidade eletrônica aumenta devido à substituição das espécies químicas presentes, a polarizabilidade do óxido simples de CaO é de 2.334 A^3 e na forma catiônica o Ca^{2+} tem polarizabilidade 0.469 A^3, enquanto o cério na forma de óxido e na forma catiônica, respectivamente, tem a polarizabilidade de 2,522 A^3 e 0,702 A^3 [130]. O aumento da polarizabilidade com o aumento do cério também ocorre nos trabalhos de Gedam *et al*. [76] Joshi *et al*. [131] e Borger *et al.* [132].

4.6 Coeficiente de absorção óptica e *band gap* óptico

Na Figura 37 estão apresentados os dados do coeficiente de absorção das amostras CaBAl base e CaBAl dopadas com cério.

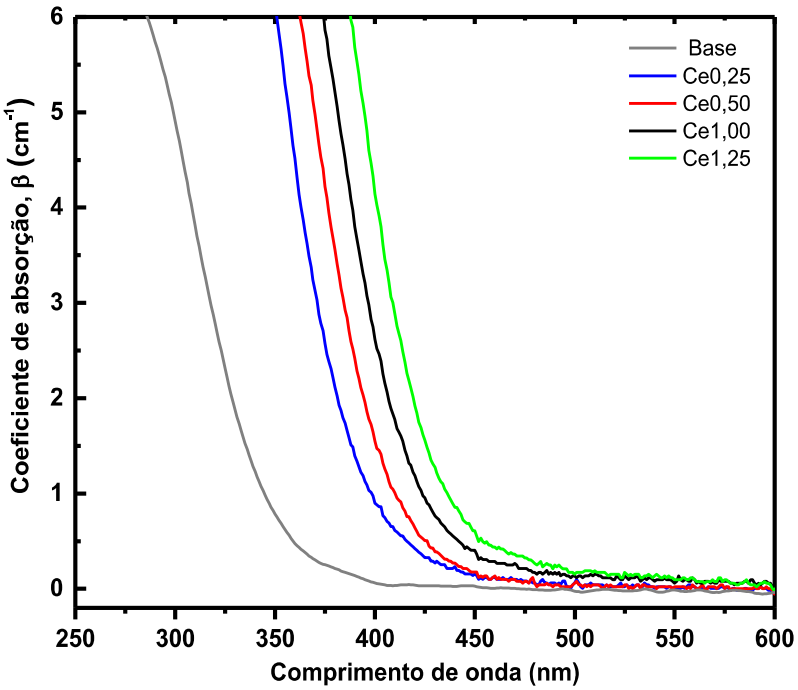

Figura 37 - Coeficiente de absorção das amostras CaBAl:Ce e CaBAl base na região do UV-VIS.

É possível observar que os vidros CaBAl dopados com cério têm forte absorção na região UV e que as bandas de absorção se deslocam para comprimentos de ondas maiores com o aumento da concentração de CeO_2. Esse deslocamento se deve a maior quantidade de Ce^{4+} na matriz vítrea, proporcional ao aumento da concentração. Os íons do cério na forma

tetravalente são capazes de ocasionar transições de TC ($Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$), deslocando as bandas de absorção para comprimentos de ondas maiores. [83,86]. O deslocamento é esperado para as bandas de Ce^{3+} sobrepostas, uma vez que a energia de transição 4f -5d diminui quando há maior grau de covalência nas ligações dos íons Ce^{3+} com os ligantes. Ocorre que as ligações mais covalentes resultam em menor repulsão intereletrônica nos orbitais, no caso do vidro os ligantes do cério são os oxigênios. Sabe-se que o grau de covalência aumenta com o aumento da polarizabilidade, além do mais, o aumento de unidades BO_4, comprovados pelo cálculo de N_4, indica que ligações covalentes estão mais fortes, e assim, o efeito nefelauxético se torna mais efetivo [53,55,133].

O aumento do número de BO_4 faz também com que haja um maior número de oxigênios em torno dos íons de cério, assim, a energia das transições de TC dos íons Ce^{4+} também pode diminuir pelo aumento dos oxigênios nas vizinhanças desses íons, permitindo que a doação de elétrons para o orbital 4f vazio dos íons Ce^{4+} seja favorecida [55,89,122,134].

A partir dos coeficientes de absorção foi possível determinar o *band gap* óptico dos vidros analisados (Figura 38).

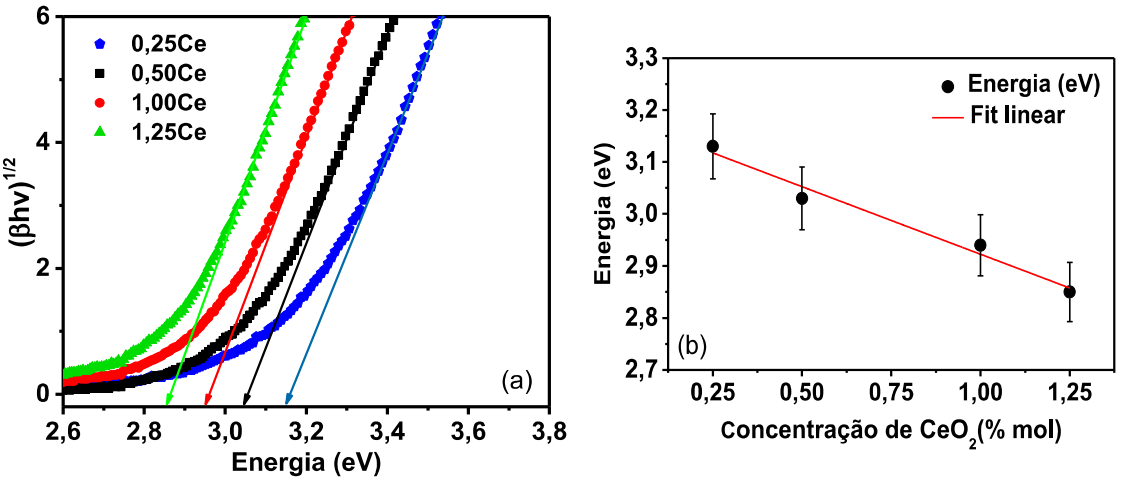

Figura 38 – a) *Band gap* óptico (Eopt) dos vidros CaBAl:Ce. **). b)** *Band gap* óptico em função a concentração e CeO_2

O cálculo do *band gap* óptico é feito pela relação descrita na Equação 11, o qual é determinado por extrapolação da curva de forma linear ao valor de energia quando o eixo $(\beta hv)^{1/2} = 0$ (como é mostrado na Figura 38.a). O valor de m=1/2 foi utilizado por ter um melhor ajuste e este valor indica que as transições referentes CT são transições permitidas, e

são concordantes com as referências [53,84,109]. O *band gap* diminui (de 3,1 para 2,8 eV) à medida que a concentração de CeO_2 aumenta, e para melhor visualização a Figura 38.b foi apresentada. Essa diminuição ocorre devido ao aumento de oxigênios na rede que a maior concentração de CeO_2 proporciona, alterando as unidades trigonais de boro (BO_3) para unidades tetragonais (BO_4). O aumento de unidades tetraédricas torna a estrutura de vidro mais estável e compacta; isso está de acordo com os resultados de volume molar e valores de N_4. [53,84].

4.7 Excitação e luminescência

O mapeamento das excitações e emissões é importante para verificar a eficiência da redução de cério com carbono e foi feito para regiões próximas as quais há excitações e emissões do Ce^{3+}, conforme alguns trabalhos encontrados na literatura. O mapa é mostrado na Figura 39 para amostra de 0,25 %mol de CeO_2, com varredura das emissões de 300 a 600 nm e de excitação de 200 a 400 nm. As principais características do mapa são muito semelhantes para as outras amostras, e optou-se por mostrar o mapa apenas para 0,25 %mol de CeO_2.

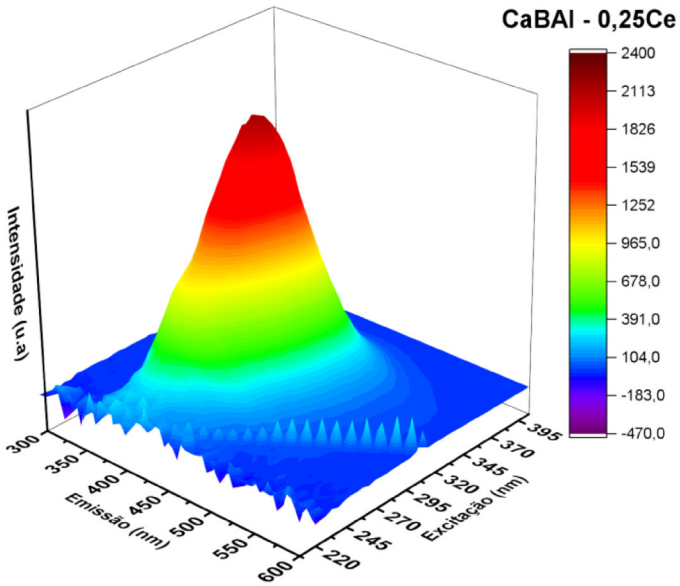

Figura 39 - Mapa de emissão-excitação para a amostra com 0,25 %mol

O mapa de emissão-excitação mostra que o carbono, de fato, foi capaz de reduzir os íons Ce^{4+} em íons Ce^{3+}, mostrando bandas de luminescência para amostras CaBAl dopadas com CeO_2. Além do mais, esse resultado se mostra importante por apontar regiões as quais os comprimentos de excitação são mais eficazes para emissões com maiores intensidades. Neste caso, a melhor excitação é em torno de 306 nm produzindo uma banda de emissão com máxima intensidade em 401 nm. A partir desse dado fizemos a medida de luminescência e excitação da série de vidros CaBAl:Ce.

4.8 Espectros de excitação monitorados na emissão em 401 nm

Os espectros de excitação foram monitorados na emissão de 401 nm e eles mostram em quais comprimentos de onda as amostras dopadas com cério podem ser excitadas. Os resultados são mostrados na Figura 40.

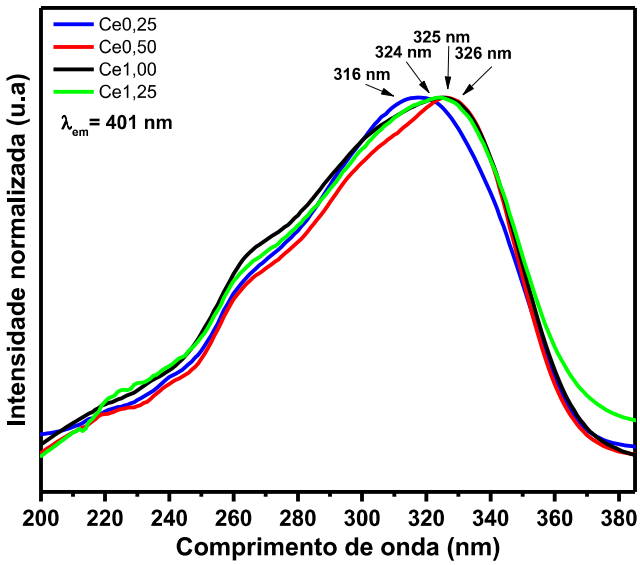

Figura 40 - Espectros de excitação com comprimento de emissão de 401 nm

Há uma ampla faixa de excitação, na qual a amostra de 0,25 %mol apresenta o máximo da banda de excitação em 316 nm, já para as amostras de 0,5, 1,0 e 1,25 %mol, o máximo da banda foi de aproximadamente 325 nm. As transições ocorrem por meio dos níveis de energia 4f-5d, que são transições reportadas na literatura: $4f \rightarrow 5d_{3,4,5}$ e $4f \rightarrow 5d_{1,2}$ [87]. As bandas de excitação têm características de serem assimétricas, sendo possível

perceber uma mudança no máximo das bandas para comprimentos de onda maiores com variação da concentração de CeO_2.

Esse deslocamento foi observado, como já descrito, também no processo de absorção, no entanto, a diferença na posição das bandas entre os espectros de absorção e excitação deve-se ao fato de que as transições eletrônicas que dão origem à absorção óptica estão relacionadas ao estado vibracional de energia mais alta, enquanto as transições eletrônicas responsáveis na fluorescência são do estado vibracional de menor energia criado por meio do acoplamento vibracional da matriz e não por um processo direto [135,136]. Além do mais, é importante destacar que na excitação analisamos transições unicamente do íon Ce^{3+}.

A larga faixa de excitação do cério torna esse material interessante do ponto de vista aplicacional, uma vez que ao variar o comprimento de onda e a concentração de dopante pode-se obter emissões em comprimentos de ondas diferentes, em diferentes regiões do espectro visível.

4.9 Luminescência com excitação em 320 nm

Na Figura 41 são mostrados os espectros de luminescência das amostras CaBAl dopadas com cério para as concentrações de 0,25 a 1,25 %mol, excitadas no comprimento de onda de 320 nm.

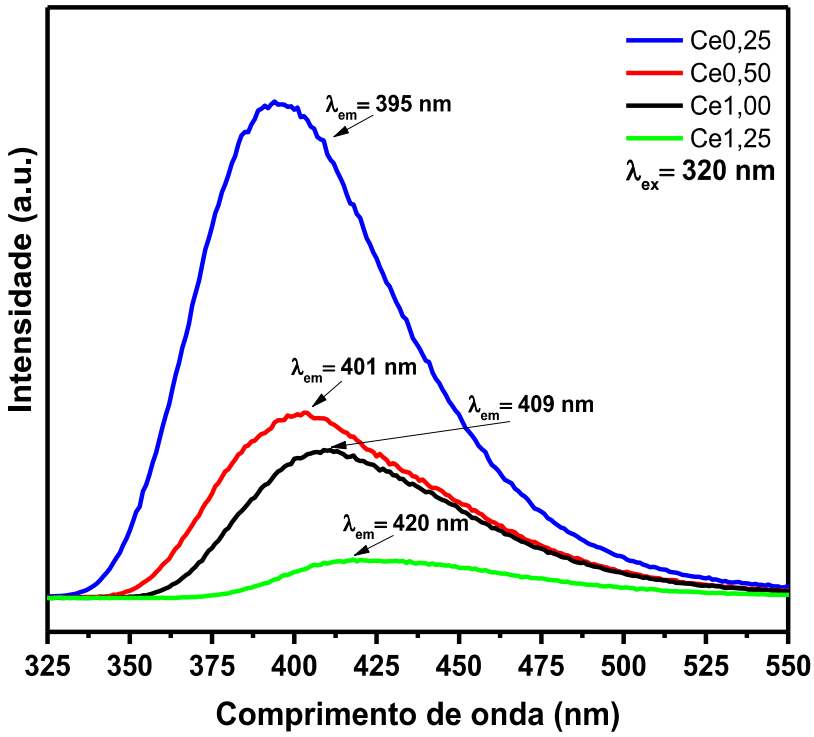

Figura 41 - Espectros de emissão com excitação em 320 nm dos vidros CaBAl:Ce.

A emissão do cério ocorre por meio das transições $5d_1 \rightarrow {}^2F_{5/2}$ e $5d_1 \rightarrow {}^2F_{7/2}$, e embora existam duas transições associadas, os espectros de emissão apresentam uma banda larga por meio de sobreposição devido aos níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$, que têm energias muito próximas $5d(^2D) \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{5/2}$, $^2F_{7/2}$) [52,83,87,137]. Todas as amostras apresentam luminescência, indicando que a utilização de carbono na quantidade de 5 %peso é eficiente como agente redutor nas condições de preparo utilizadas neste trabalho. No gráfico é possível verificar que a amostra de 0,25 %mol apresentou a maior intensidade de luminescência. Além disso, é possível observar na Figura 41, que a intensidade de emissão do Ce^{3+} nos vidros CaBAl diminui com o aumento da concentração, provocado por *quenching* de concentração, e que ainda, o máximo de intensidade das bandas de emissão se desloca para comprimentos de onda maiores.

Um aumento global na carga negativa que os íons Ce^{3+} podem receber dos átomos de oxigênio coordenados faz com que a atração eletrostática seja mais fraca do núcleo do cério em relação aos elétrons mais externos, permitindo que um elétron seja promovido mais

prontamente ao nível 5d. Conforme já reportado, a inserção de CeO_2 faz que unidades estruturais básicas da rede se modifique para maiores quantidades de unidades tetragonais de boro, resultando em um efeito nefeulauxético mais intenso. Há maior quantidade de oxigênios em torno do íon Ce^{3+}, logo, o elétron que transita passa a sofrer maior influência por esses oxigênios circundantes [89,133,138].

4.10 Luminescência com excitação em 405 nm.

Na Figura 42 são apresentados os resultados de luminescência dos vidros CaBAl dopados com cério para as concentrações de 0,25 a 1,25 %mol de CeO_2 com excitação de 405 nm.

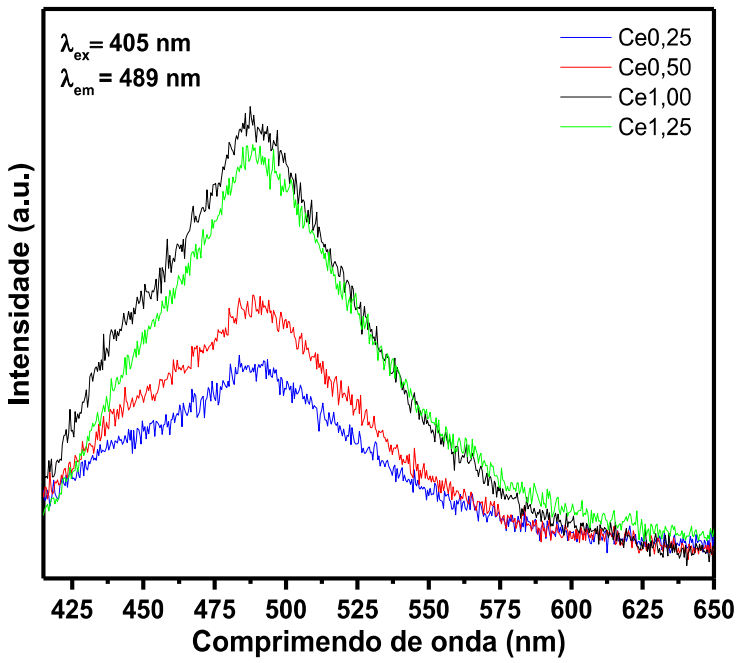

Figura 42 - Espectro de luminescência das amostras CaBAl: Ce, excitadas em 405 nm

Na excitação de 405 nm, as bandas de emissão do cério em vidro CaBAl são largas e têm centro em ~489 nm. A emissão observada no espectro está de acordo com o trabalho de Annapurna *et al.* (2004), no qual a emissão do cério também é larga e tem o mesmo centro

de banda [137]. Na Figura 43 é possível ver as intensidades em função da concentração de CeO_2.

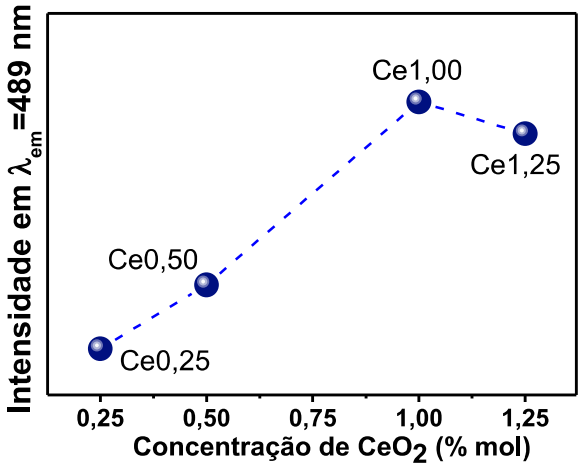

Figura 43 - Intensidade da luminescência em função da concentração de CeO_2 nos vidros CaBAl:Ce.

O vidro CaBAl dopado com 1,00 %mol teve a maior emissão, e para a concentração de 1,25 %mol a intensidade teve um decréscimo. Observa-se que existe um comportamento diferente em relação a excitação de 320 nm, sendo que para excitação de 405 nm, o quenching é para concentração maior que 1,00 %mol. Esclarecendo melhor, um *quenching* de concentração é quando ocorre a diminuição da intensidade da emissão devido, principalmente, à diminuição da distância entre os íons presentes no material pelo aumento da concentração de dopante, fazendo que a interação entre esses íons possa ocorrer mais ativamente. [19].

Alguns estudos apontam que existe a presença de pelo menos dois centros de emissão diferentes do Ce^{3+} na matriz e isso pode fazer que os íons de cério se comportem de forma diferente em diferentes excitações. Bahadur *et al*. [84] aponta que numa matriz vítrea esses diferentes tipos de Ce^{3+} podem ter diferentes *gaps* entre os níveis fundamentais e excitados. Como consequência, em diferentes excitações haverá emissões atribuídas a cada tipo de Ce^{3+}. A Figura 44 mostra as emissões para uma única amostra (1,00 % mol de CeO_2) quando excitada em 320 e 405 nm. Isso foi realizado para demonstrar, por meio de funções Gaussianas, que de fato, as bandas de emissão têm características diferentes.

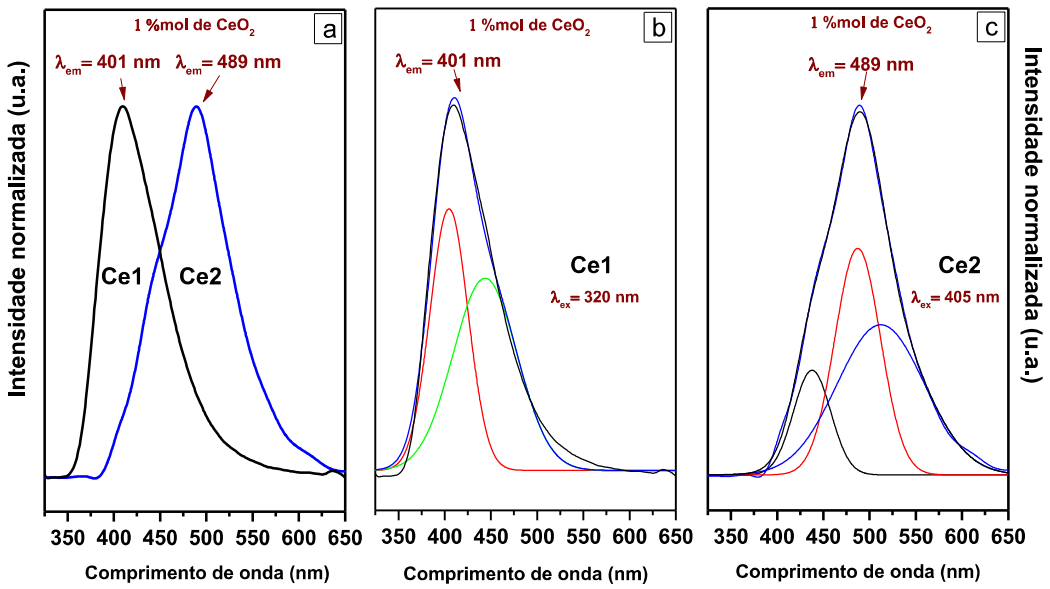

Figura 44 - Gráficos de emissão para amostra de 1,00 %mol: **a)** Emissões com as duas excitações, 320 e 405 nm; **b)** com excitação de 320 nm; **c)** com excitação de 405 nm.

Como observado na Figura 44, o formato das bandas é assimétrico e que em excitações diferentes as emissões são distintas (Figura 44.a). As funções Gaussianas comprovam as diferenças entre as emissões, pois na Figura 44.b, a deconvolução da banda de emissão resulta em duas Gaussianas e que na Figura 44.c existe três Gaussianas. Esse fenômeno está de acordo com as referências [139,140], nas quais reportam a presença de dois sítios distintos de Ce^{3+} e estão identificados na figura como Ce1 e Ce2.

4.11 Luminescência com diferentes excitações

Para verificar o deslocamento das bandas de emissão em função da excitação, as amostras CaBAl:Ce foram excitadas em diferentes comprimentos de ondas (250, 300, 320, 350, 400 e 405nm). Os resultados da luminescência são apresentados para a amostra dopada com 1,00 %mol de CeO_2 (Figura 45), porém para as outras concentrações o comportamento foi semelhante.

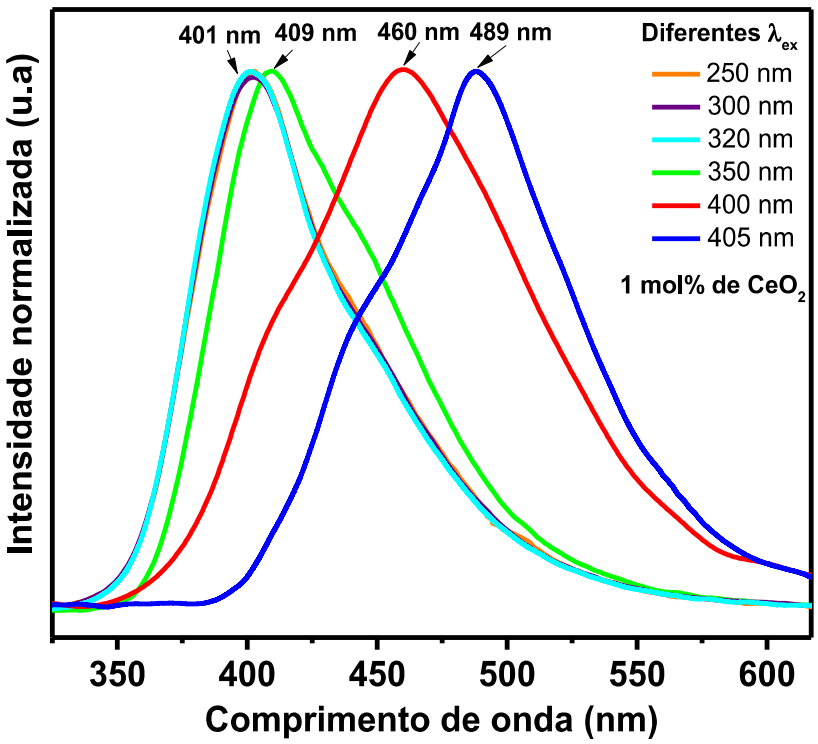

Figura 45 - Espectros de emissão da amostra 1,00 %mol de CeO_2 para diferentes comprimentos de onda de excitação.

Na Figura 45, é possível perceber que, para diferentes excitações, as bandas de emissão apresentam máximos diferentes, a faixa de emissão varia de 401-489 nm. À medida que a excitação ocorre em comprimentos de ondas maiores, a emissão também ocorre em comprimentos de ondas maiores. Sabe-se que materiais dopados com CeO_2 apresentam emissões numa ampla faixa de comprimentos de onda. Isso é evidenciado por artigos na literatura, nos quais, podemos ressaltar algumas emissões do cério em diferentes tipos de bases vítreas. A Tabela 6 mostra os comprimentos de onda para dopagens de CeO_2 também em 1,00 %mol.

Tabela 6 - Diferentes excitações e emissões de materiais dopados com 1,00 %mol de CeO_2

Sistema	Excitação (nm)	Emissão (nm)	Ref.
$ZnO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2$	262	482	[58]
$Li_2O\text{-}2B_2O_3$	321	383	[52]
$Li_2O–BaO–La_2O3–Al_2O3–B_2O_3–SiO_2$	337	406.5	[89]

Esses dados são apresentados para que haja um comparativo das posições das bandas de emissão com alguns materiais dopados com Ce^{3+}. Para os vidros CaBAl:Ce, o fato de as emissões serem alteradas com a mudança do comprimento de onda de excitação permite que um único material possa apresentar diferentes cores na região visível do espectro eletromagnético, possibilitando uma maior versatilidade nas aplicações. Obviamente, diferentes excitações/emissões variam em diferentes tipos de materiais, no entanto, as mudanças das emissões em função do comprimendo de onda de excitação em um mesmo material podem estar relacionados, conforme já relatado, a diferentes sítios dos íons Ce^{3+} e com *splitings* do nível 5d. Esse fenômeno pode conferir ao Ce^{3+} mudanças nas propriedades luminescentes do vidro apartir de interações com as vizinhanças do íon.

Adicionalmente, um dos processos de transferência de energia que é comum em materiais cintiladores é que a incidência de uma energia UV ou raios-X pode resultar em uma transferência da energia dos pares elétron-buraco (excitons) na rede do material. Os excitons são criados por essa radiação incidente, e as suas presenças podem alterar a energia emitida ou absorvida. O processo de excitação da luz ultravioleta, que no caso dos vidros CaBAl:Ce pode ser considerada como a excitação direta do cério, na qual processos relacionados a excitons podem ter contribuições diferentes em difrentes excitações [141].

4.12 Diagramas CIE

Os diagramas CIE oferecem maior precisão na definição de cores da luz emitida e conforme já reportado, a cromaticidade CIE caracteriza as cores por um parâmetro de luminância e duas coordenadas de cor, x e y, que especificam um ponto no diagrama de cromaticidade. Este resultado, permite caracterizar as emissões e apontar possíveis aplicações do material.

4.12.1 Diagrama CIE para excitação em 320 nm.

As coordenadas de cores CIE do vidro CaBAl:Ce são mostrados na Figura 46 para a excitação de 320 nm. O diagrama foi contruído a partir dos dados de emissão mostrados na seção 4.8. As coordenasdas x e y são de (0,15-0,05), (0,15-0,06), (0,16-0,08), (0,16-0,10) para as concentração de 0,25, 0,50, 1,00, e 1,25 %mol, respectivamente.

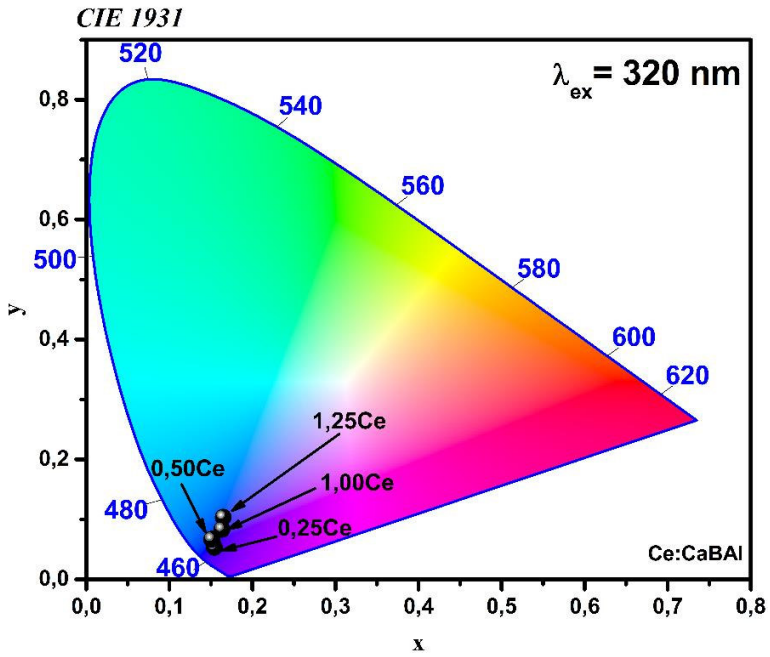

Figura 46 - Diagrama CIE para as amostras CaBAl:Ce na excitação de 320 nm

Conforme pode-se observar na Figura 46, as emissões ocorrem na região do azul, que é uma região de cor comum para as emissões do cério. Todos os pontos encontrados para os vidros CaBAl:Ce, quando excitados em 320 nm, estão localizadas numa região azul mais intensa do diagrama, com a amostra 0,25 %mol ficando mais próxima da borda, a qual representa a cor azul primária. Esses dados mostram que a excitação das amostras de CaBAl:Ce em 320 nm permite a obtenção materiais luminescenstes, por exemplo, *light emitting diodes* (LEDs) com uma emissão na faixa do azul. Além do mais, as alterações da concentração de dopante, demonstram que diferentes coordenadas de cores podem ser obtidas, ou seja, tonalidades específicas da cor azul podem ser conseguidas.

4.12.2 Diagrama CIE com excitação em 405 nm.

Na Figura 47 são apresentados os dados do diagrama CIE quando as amostras são submetidas a uma excitação de 405 nm. O diagrama para essa excitação foi contruído a partir dos dados de emissão retratados na seção 4.9.

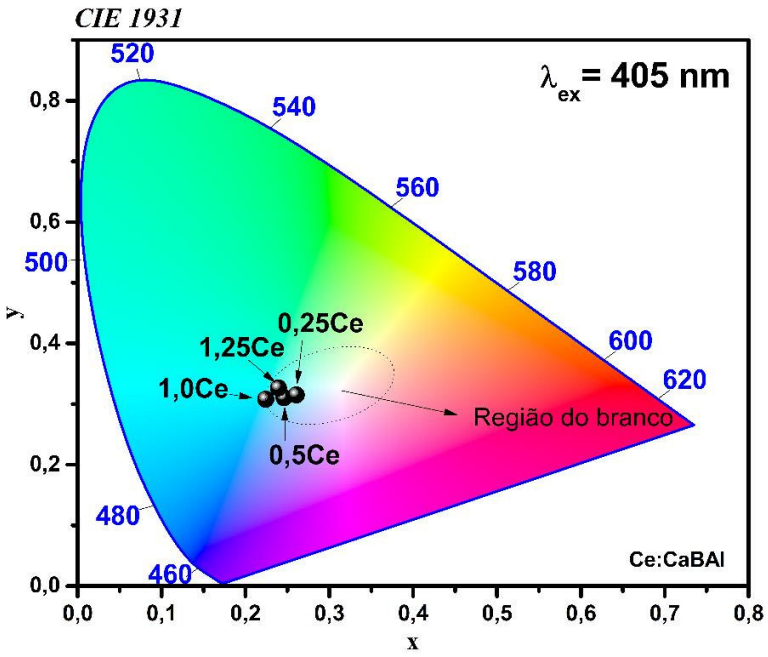

Figura 47 - Diagrama CIE para as amostras CaBAl:Ce na excitação de 405 nm

As coordenadas para emissões na excitação de 405 nm são de (0,26-0,31), (0,23-0,30), (0,22-0,30), (0,23, 0,32) para as amostras de 0,25 a 1,25 %mol, de forma consecutiva. Conforme a concentração de CeO_2 aumenta as coordenadas se deslocam de uma região mais próxima do branco no diagrama para uma região de tonalidade de cor no azul ciano.

Para excitação em 405 nm, os vidros CaBAL:Ce, com as emissões na região azul ciano permitem que eles sejam aplicados em fósforos de iluminação nessa faixa de cor. Além do mais, é importante ressaltar que muitos materiais são sintetizados a fim de apresentarem uma emissão do branco (coordenadas de x e y de 0.33 consideradas o branco ideal). Logo, os vidros estudados neste trabalho podem ser ajustados para que possuam emissões na região branca, por meio de coodopagens ou alterações na base vítrea [142].

4.12.3 Diagrama de cromaticidade em diferentes excitações

A Figura 48 mostra o diagram CIE das emissões de uma mesma amostra em diferentes comprimentos de onda. Os dados foram obtidos pelas bandas de emissão da amsotra de 1 %mol de CeO_2, já apresentadas e discutidas na seção 4.10.

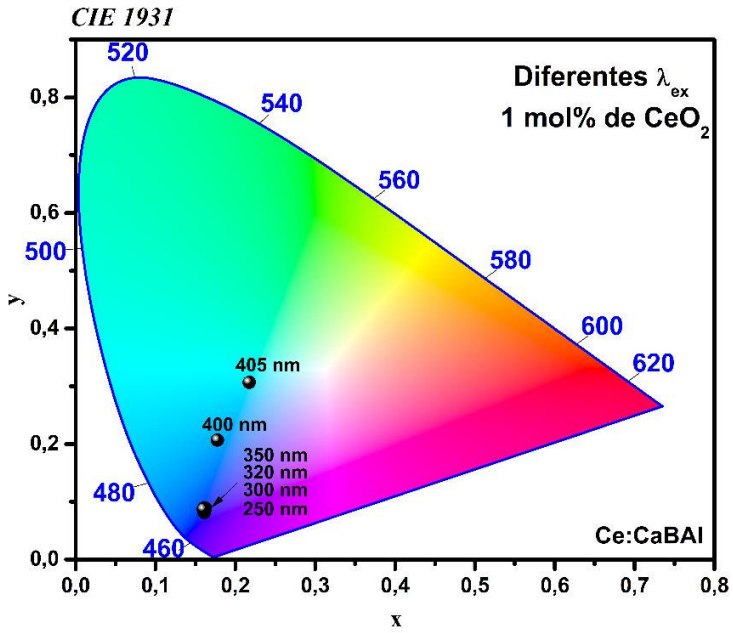

Figura 48 - Diagrama CIE para as amostras CaBAl:Ce para diferentes excitações

Nas excitações de 250 a 350 nm todas as coordenadas estão concentradas em pontos próximos, numa região de cor azul intensa. Em 400 nm a coordenada se encontra em um azul mais claro e 405 nm a cor é mais próximo de um azul ciano. Todas as emissões dos vidros CaBAL:Ce são azuis, possibilitando a aplicação em fósforos de iluminação nessas cores, conforme já relatado. Outra possibilidade é a combinação de um LED azul com um fósforo amarelo. Essa combinação pode ser utilizada para a produção de luz branca, produzindo dispositivos de iluminação, com baixo custo de fabricação e alta eficiência luminosa comparada, por exemplo, a LEDs brancos pela mistura de dispositivos com emissões nas cores vermelho, verde e azul [143].

4.13 Tempo de vida da luminescência

O cério é frequentemente utilizado como dopante em materiais cintiladores e um dos parâmetros importantes para essa aplicação é o tempo de vida, que devem ser bem curtos. As curvas de decaimento da luminescência das amostras CaBAl:Ce são mostradas na Figura 49.

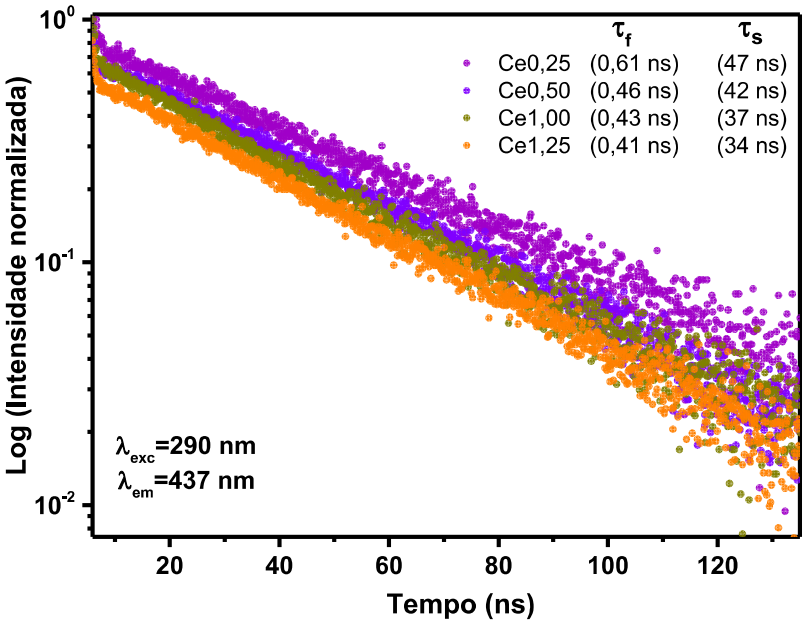

Figura 49 Curva de decaimento da luminescência das amostras CaBAl:Ce.

O perfil de decaimento das curvas é não exponencial e a curva pode ser ajustada por equação biexponencial (Equação 12). O decaimento não exponencial sugere a presença de transferência de energia não radiativa dos íons ativos [8]. Conforme mostrado na Figura 49, os tempos de vida de todas as amostras são curtos e estão de acordo com resultados de outros vidros dopados com cério [54,87]. A redução do τ_f (de 0,61 para 0,41 ns) é observada com o aumento da concentração de CeO_2, e isso indica a presença de um processo rápido de relaxação, e a diminuição de τ_s de 47 a 36 ns sugere um processo de relaxamento cruzada.

Íons de Ce^{3+} com diferentes sítios de ocupação coexistem e o processo de migração de energia $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ por transferência de energia se torna mais provável. Além disso, a interação dos íons Ce^{4+} com os íons Ce^{3+} também deve ser considerada. Com o aumento da

concentração de dopante os íons cério tornam-se, relativamente mais abundantes, diminuindo assim a distância entre esses íons, favorecendo a reabsorção de energia e diminuindo o tempo de vida da emissão. A Figura 50.a mostra a distância interiônica entre íons Ce-Ce em função da concentração de CeO_2. Ela foi calculada por meio da Equação 4, e observa-se uma redução exponencial com o aumento da concentração de CeO_2.

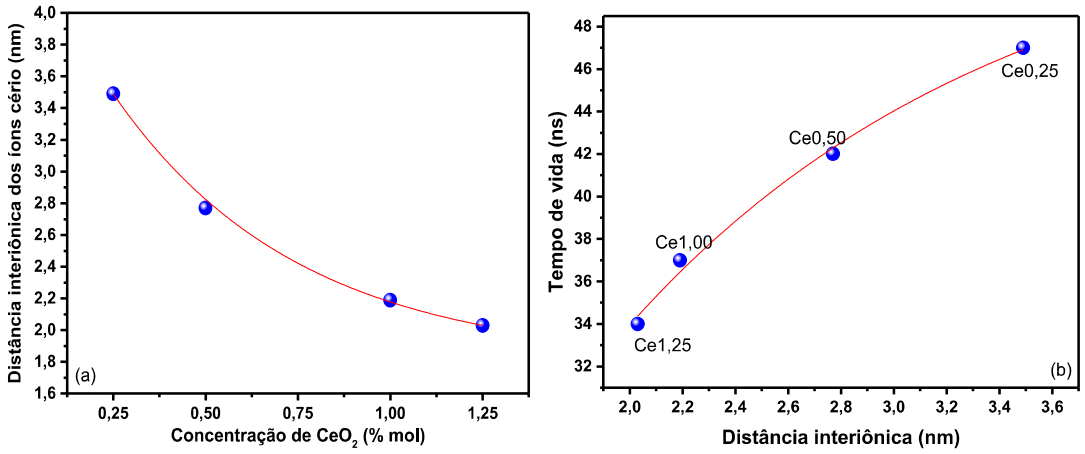

Figura 50 – **a)** Distância entre os íons Ce-Ce em função da concentração de CeO_2. **b)** Tempo de vida radiativo das amostras CaBAl:Ce em função da distância interiônica.

A Figura 50.b apresentada a relação da distância dos íons cério com o tempo de vida radiativo dos vidros CaBAl:Ce. Observa-se que a relação entre o tempo de vida e a distância entre os íons Ce-Ce é proporcional. À medida que a distância diminui o tempo de vida também diminui, por favorecer a TE. Além do mais, com os íons mais próximos, os processos de interação íon-íon, como dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo ocorrem com maior frequência [144].

CAPÍTULO 5 – Conclusão

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, espectroscópicas e ópticas dos vidros CaBAl em função da concentração de CeO_2 (0,25, 0,50, 1,00 e 1,25 %mol) com adição de carbono durante o processo de síntese.

A densidade e o volume molar mostram alterações da rede com adição de CeO_2. A compactação da rede foi comprovada pelos dados de FTIR com aumento de unidades tetragonais de boro. A absorção óptica das amostras CaBAl:Ce mostraram bandas características da transferência de carga relacionada aos íons Ce^{4+} e um deslocamento dessas bandas para comprimentos de onda maiores devido ao aumento da quantidade de Ce^{4+} e influência dos ligantes circundantes dos átomos de cério. O *band gap* diminui com aumento da compactação da rede estando de acordo com os resultados de FTIR, pelo aumento de ligações tetra-coordenadas. Os resultados de luminescência comprovaram a eficiência do carbono na redução de Ce^{4+} para Ce^{3+}. Os resultados de excitação, monitorados em 401 nm de emissão, mostraram que os vidros CaBAl:Ce têm a melhor excitação em torno de 320 nm e que todas as bandas de emissão são deslocadas para comprimentos de onda maiores com o aumento da concentração de CeO_2 devido à maior covalência entre íons Ce^{3+} e os ligantes aumentando o efeito nefeulauxético. Os resultados de emissão das amostras excitadas em 320 nm mostraram que a concentração de 0,25 %mol de CeO_2 apresenta a maior intensidade de emissão com centro da banda de emissão em 401 nm. As amostram excitadas em 405 nm tiveram a concentração de 1 %mol com maior intensidade de emissão, com centro em 489 nm. O *quenching* de concentração em diferentes comprimentos de onda de excitação sugere que os íons Ce^{3+} podem ter sítios de ocupação diferentes. Os diagramas CIE evidenciaram que as emissões do cério ocorrem com coordenadas de cores na região do azul, variando a tonalidade em diferentes concentrações de CeO_2 e diferentes comprimentos de excitação. Os dados de tempo de vida, por sua vez, demonstram que as emissões ocorrem de forma muito curta, com variação de tempo de decaimento de 47-34 ns com o aumento da concentração.

Os resultados obtidos sugerem fortemente que os vidros CaBAl dopados com CeO_2 evidenciaram a eficiência na redução de Ce^{4+} para Ce^{3+} por meio da adição de carbono, e que eles podem ser aplicados em dispositivos ópticos região do visível, tais fósforos e LEDs na cor azul.

REFERÊNCIAS

[1] J.E. Shelby, Introcdution to Glass Science and Technology, 2nd ed, Nwe York, USA, 2005.

[2] J. Schneider, S. Schula, W.P. Weinhold, Characterisation of the scratch resistance of annealed and tempered architectural glass, Thin Solid Films. 520 (2012) 4190–4198. doi:10.1016/j.tsf.2011.04.104.

[3] D.B. MARSHALL, B.R. LAWN, An Indentation Technique for Measuring Stresses in Tempered, 60 (1976) 86–87.

[4] W.C. Wang, B. Zhou, S.H. Xu, Z.M. Yang, Q.Y. Zhang, Recent advances in soft optical glass fiber and fiber lasers, (2018). doi:10.1016/j.pmatsci.2018.11.003.

[5] N.S. Kapany, R.J. Simms, RECENT DEVELOPMENTS IN INFRARED FIBER OPTICS *, 5 (1965) 69–80.

[6] L.L. Hench, The story of Bioglass, (2006) 967–978. doi:10.1007/s10856-006-0432-z.

[7] J. Ning, A. Yao, D. Wang, W. Huang, H. Fu, X. Liu, Synthesis and in vitro bioactivity of a borate-based bioglass, 61 (2007) 5223–5226. doi:10.1016/j.matlet.2007.04.089.

[8] H.B. Pan, X.L. Zhao, X. Zhang, K.B. Zhang, L.C. Li, Z.Y. Li, W.M. Lam, W.W. Lu, D.P. Wang, H. Huang, K.L. Lin, J. Chang, Strontium borate glass : potential biomaterial for bone regeneration Strontium borate glass : potential biomaterial for bone regeneration, (2010). doi:10.1098/rsif.2009.0504.

[9] A. Zakery, S.R. Elliott, Optical properties and applications of chalcogenide glasses : a review, 330 (2003) 1–12. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064.

[10] B.P. Becker, Borate Materials in Nonlinear Optics, (1998) 979–992.

[11] I. Oprea, H. Hesse, K. Betzler, Optical properties of bismuth borate glasses, 26 (2004) 235–237. doi:10.1016/j.optmat.2003.10.006.

[12] H.A. El-Batal, H. Farouk, F.M. Ezz-eldin, Electric and dielectric properties of some gamma-irradiated cabal glasses, Radiat. Phys. Chem. 47 (1996) 811–814. doi:0969-806X/96.

[13] J.A. Sampaio, M.C. Filadelpho, A.A. Andrade, J.H. Rohling, A.N. Medina, A.C. Bento, L.M. Silva, F.C.G. Gandra, L.A.O. Nunes, M.L. Baesso, Study on the

observation of Eu2+ and Eu3+ valence states in low silica calcium aluminosilicate glasses, (2010). doi:10.1088/0953-8984/22/5/055601.

[14] R. Rolli, K. Gatterer, M. Wachtler, M. Bettinelli, A. Speghini, D. Ajo, Optical spectroscopy of lanthanide ions in ZnO – TeO 2 glasses, 57 (2017) 2009–2017.

[15] B.M. Eichelbaum, K. Rademann, Plasmonic Enhancement or Energy Transfer ? On the Luminescence of Gold- , Silver- , and Lanthanide-Doped Silicate Glasses and Its Potential for Light-Emitting Devices, 10027 (2009) 2045–2052. doi:10.1002/adfm.200801892.

[16] R.J. Ginthert, New Cerium Activated Scintillating Glasses *, 6 (1959) 472–474.

[17] M.J. Weber, M. Bliss, R.A. Craig, D.S. Sunberg, Scintillators and applications : Cerium-doped materials, (1995) 37–41.

[18] M. Soltys, A. Górny, L. Zur, M. Ferrari, G.C. Righini, W.A. Pisarski, J. Pisarska, White light emission through energy transfer processes in barium gallo- germanate glasses co-doped with Dy3+-Ln3+ (Ln = Ce , Tm), (2018). doi:10.1016/j.optmat.2018.05.071.

[19] P. Xu, Z. Fu, S. Fan, H. Lin, C. Li, G. Yao, Q. Chen, Study on the sensitization of Gd 3 + on Ce 3 + / Tb 3 + co-doped GBS scintillating glass, J. Non. Cryst. Solids. 481 (2018) 441–446. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.028.

[20] Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi, T. Handa, Preparation of Cerium-Activated Silica Glasses : Phosphorus and Aluminum Codoping Effects on Absorption and Fluorescence Properties, 11 (1987) 72–77.

[21] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, J. Am. Chem. Soc. (1932). doi:10.1021/ja01349a006.

[22] C.R. Kurkjian, W.R. Prindle, Perspectives on the History of Glass Composition, J. Am. Ceram. Soc. 81 (2005) 795–813. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02415.x.

[23] S.R. Elliott, Physics of amorphous materials, Longman Inc. (1984).

[24] W. Callister, D. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 2007. doi:10.1016/0025-5416(87)90343-0.

[25] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids, J. Non. Cryst. Solids. 195 (1996) 158–164. doi:10.1016/0022-3093(95)00502-1.

[26] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate,

J. Non. Cryst. Solids. 471 (2017) 490–495. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.

[27] O.L. Alves, I. de F. Gimenez, I.O. Mazali, Vidros. Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, Química Nov. Na Esc. Ediçao Esp (2001) 13–24.

[28] W.L. Konijnendijk, J.M. Stevels, The structure of borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 18 (1975) 307–331.

[29] J.K. Maranas, Y. Chen, D.K. Stillinger, F.H. Stillinger, J.K. Maranas, Y. Chen, Polarization interactions and boroxol ring formation in boron oxide : A molecular dynamics study Polarization interactions and boroxol ring formation in boron oxide : A molecular dynamics study, 6578 (2017). doi:10.1063/1.1401817.

[30] E.R. Shaaban, M. Shapaan, Y.B. Saddeek, Structural and thermal stability criteria of Structural and thermal stability criteria of Bi2O3 – B2O3 glasses, (2008). doi:10.1088/0953-8984/20/15/155108.

[31] J.M.S. W.L. Konijnendijk, The structure of borate glasses studied by Raman scattering, J. Non Cryst. Solids. 18 (1975) 307–331. doi:10.1016/0022¬¬-3093(75)90137-4.

[32] 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. doi:10.1103/PhysRevLett.95.137401.

[33] D. Ehrt, F. Jena, Structure , properties and applications of borate, (2014) 4–8.

[34] E.I. Kamitsos, G.D. Chryssikos, Borate glass structure by Raman and infrared spectroscopies, J. Mol. Struct. 247 (1991) 1–16. doi:10.1016/0022-2860(91)87058-P.

[35] T. Yongxing, J. Zhonghong, S. Xiuyu, NMR, IR and Raman spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 112 (1989) 131–135. doi:10.1016/0022-3093(89)90507-3.

[36] P.J. Bray, S.A. Feller, G.E. Jellison, Y.H. Yun, B10 NMR studies of the structure of borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 38–39 (1980) 93–98. doi:10.1016/0022-3093(80)90400-7.

[37] K.S. Kumar, Study of Physical Properties of Certain Borate Glasses, Mahatma Gandhi Univ. (1993).

[38] L.Y. Mazelev, Borate Glasses, Consult. Bur. (1978) 76.

[39] Leaching and mechanical properties of cabal glasses developed as matrices for immobilization high-level wastes, 183 (2001).

[40] K. Searstone, J.O. Isard, Chemical durability of CaO-B2O3-Al2O3 e CaO-B2O3-Al2O3-SiO2 galsses., Glas. Technol. 6 (1965) 184.

[41] M. Li, F. Lu, F. Xu, Z. Jiang, X. Wang, H. Lou, Z. Ma, L. Zheng, Realization of modulating broadband emission from Er-Tm codoped calcium boroaluminate glasses by dual-wavelength pumping, Mater. Chem. Phys. 137 (2012) 270–275. doi:10.1016/j.matchemphys.2012.09.020.

[42] J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha Filho, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Thermal and structural properties of Nd2O3-doped calcium boroaluminate glasses, J. Rare Earths. 34 (2016) 521–528. doi:10.1016/S1002-0721(16)60057-1.

[43] S.B. Castor, J.B. Hedrick, Rare Earth Elements, Ind. Miner. Rocks Commod. Mark. Uses. (2006) 769–792. doi:10.1016/j.jenvrad.2011.07.007.

[44] H. M, Rare Earth Elements : The Global Supply Chain, (2013).

[45] J. Heo, Optical characteristics of rare-earth-doped sulphide glasses, J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 1014–1016. doi:10.1007/BF00274635.

[46] M. Wachtler, A. Speghini, K. Gatterer, H.P. Fritzer, D. Ajo, Optical Properties of Rare-Earth Ions in Lead Germanate Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 52 (2009) 2005–2009.

[47] M. Elisa, I.C. Vasiliu, C.E.A. Grigorescu, B. Grigoras, H. Niciu, D. Niciu, A. Meghea, N. Iftimie, M. Giurginca, H.J. Trodahl, M. Dalley, Optical and structural investigation on rare-earth-doped aluminophosphate glasses, Opt. Mater. (Amst). 28 (2006) 621–625. doi:10.1016/j.optmat.2005.09.030.

[48] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, Phys. Rev. 127 (1962) 750–761. doi:10.1103/PhysRev.127.750.

[49] G.S. Ofelt, Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, J. Chem. Phys. 37 (1962) 511–520. doi:10.1063/1.1701366.

[50] T.S. Martins, I. De Física, U.D.S. Paulo, S.P. Sp, T.L.R. Hewer, I. De Química, U.D.S. Paulo, S.P. Sp, R.S. Freire, I. De Química, U.D.S. Paulo, S. Paulo, S.P. Centro, D. Capacitação, Revisão, 30 (2007) 2001–2006.

[51] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, 1997. doi:10.1016/B978-0-7506-3365-9.50029-8.

[52] I.I. Kindrat, B. V. Padlyak, S. Mahlik, B. Kukliński, Y.O. Kulyk, Spectroscopic properties of the Ce-doped borate glasses, Opt. Mater. (Amst). 59 (2016) 20–27. doi:10.1016/j.optmat.2016.03.053.

[53] 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. doi:10.1016/j.molstruc.2012.03.053.

[54] A. Torimoto, H. Masai, G. Okada, T. Yanagida, Emission properties of cerium-doped barium borate glasses for scintillator applications, Radiat. Meas. 73 (2016) 517–522. doi:10.1016/j.radmeas.2017.05.012.

[55] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses, Opt. Mater. (Amst). 15 (2000) 7–25. doi:10.1016/S0925-3467(00)00018-5.

[56] V.G. Borges, Caracterização de Sistemas Vítreos Baseados no Formador B2O3 e P2O5 Dopados com CeO2, (2006).

[57] M.J. Barboza, Propriedades termo-ópticas e transferência de energia nos vidros aluminosilicatos de cálcio co-dopados com Er e Yb., (2010).

[58] K. Annapurna, R.N. Dwivedi, P. Kundu, S. Buddhudu, Blue emission spectrum of Ce3+:ZnO-B2O 3-SiO2 optical glass, Mater. Lett. 58 (2004) 787–789. doi:10.1016/j.matlet.2003.07.012.

[59] T.L. Brown, H.E.L. Jr., B.E. Bursten, C. Murphy, P. Woodward, M. W., Química - a ciência central, 13th ed., Pearson Education, São Paulo, 2016.

[60] C.C.B. Viana, FOTOLUMINESCÊNCIA DE FILMES DE ALUMINA DOPADOS COM CÉRIO DEPOSITADOS POR SPRAY- PIRÓLISE, Univ. Estadual Do Norte Flum. (2005).

[61] U. Happek, S.. Basun, J. Choi, J.. Krebs, M. Raukas, Electron transfer processes in rare earth doped insulators, J. Alloys Compd. 303–304 (2000) 198–206. doi:10.1016/S0925-8388(00)00630-7.

[62] E.R. Souza, F.A. Sigoli, Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular, 35 (2012) 1841–1847. doi:10.1590/S0100-

40422012000900024.

[63] 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. doi:10.1590/S0100-40421998000300015.

[64] U. Noomnarm, R.M. Clegg, Fluorescence lifetimes: Fundamentals and interpretations, Photosynth. Res. 101 (2009) 181–194. doi:10.1007/s11120-009-9457-8.

[65] F. Auzel, IN LASER CRYSTALS AND GLASSES : ADVANTAGES, (1994).

[66] A.D. Sontakke, J. Ueda, S. Tanabe, Effect of synthesis conditions on Ce3 +luminescence in borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 431 (2016) 150–153. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.005.

[67] A. Torimoto, H. Masai, G. Okada, T. Yanagida, Emission properties of cerium-doped barium borate glasses for scintillator applications, Radiat. Meas. 106 (2017) 46–51. doi:10.1016/j.radmeas.2017.05.012.

[68] T. Moeller, The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon Texts Compr. Inorg. Chem. New York. 26 (1975) 90137. doi:10.1016/0022-3093(75)90137-4.Moeller.

[69] C. Lopez, X. Deschanels, C. Den Auwer, J. Cachia, S. Peuget, J. Bart, X-ray absorption studies of borosilicate glasses containing dissolved actinides or surrogates X-ray Absorption Studies of Borosilicate Glasses Containing Dissolved Actinides or Surrogates, (2005).

[70] J.N. Cachia, X. Deschanels, C. Den Auwer, O. Pinet, J. Phalippou, C. Hennig, A. Scheinost, Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass, J. Nucl. Mater. 352 (2006) 182–189. doi:10.1016/j.jnucmat.2006.02.052.

[71] A.S. Roger, J.K. Kochi, Photochemical and Thermal Reduction of Cerium(1V) Carboxylates. Formation and Oxidation of Alkyl Radicals, (1968).

[72] J.J. Kane, C. Karthik, R. Ubic, W.E. Windes, D.P. Butt, An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation, Carbon N. Y. 59 (2013) 49–64. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.053.

[73] J.J. Kane, C.I. Contescu, R.E. Smith, G. Strydom, W.E. Windes, Understanding the reaction of nuclear graphite with molecular oxygen: Kinetics, transport, and structural evolution, J. Nucl. Mater. 493 (2017) 343–367.

doi:10.1016/j.jnucmat.2017.06.001.

[74] K. El-Egili, G. El-Damrawi, Characterization of novel CeO2-B2O3 glasses, structure and properties, Phys. B. 299 (2001) 180–186. doi:10.1016/0022-3093(75)90137-4.Moeller.

[75] S.Y. Marzouk, F.M. Ezz-eldin, Optical study of Ce 3 + ion in gamma-irradiated binary barium-borate glasses, 403 (2008) 3307–3315. doi:10.1016/j.physb.2008.04.041.

[76] R.S. Gedam, D.D. Ramteke, Influence of CeO 2 addition on the electrical and optical properties of lithium borate glasses, 74 (2013) 1399–1402. doi:10.1016/j.jpcs.2013.04.022.

[77] S.R. Narisimsetti, M. Rajesh, G. Rajasekhara Reddy, B. Deva Prasad Raju, S. Danapandian, Study of influence of Sm3+ ions concentration on fluorescence and FT-IR studies of lead barium lithium borate glasses for red color display device applications, Opt. Mater. (Amst). 97 (2019) 109360. doi:10.1016/j.optmat.2019.109360.

[78] P. Babu, C.K. Jayasankar, Optical spectroscopy of Eu3+ ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, Phys. B Condens. Matter. 279 (2000) 262–281. doi:10.1016/S0921-4526(99)00876-5.

[79] I.I. Kindrat, B. V. Padlyak, Luminescence properties and quantum efficiency of the Eu-doped borate glasses, Opt. Mater. (Amst). 77 (2018) 93–103. doi:10.1016/j.optmat.2018.01.019.

[80] A.B.F.A. Mohammed, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, K.A. Bashar, I. V. Kityk, M.A. Mahdi, Optical and dielectric studies for Tb3+/Sm3+ co-doped borate glasses for solid-state lighting applications, Opt. Mater. (Amst). 86 (2018) 387–393. doi:10.1016/j.optmat.2018.10.033.

[81] J.M. Park, D.H. Ha, S. Kaewjeang, U. Maghanemi, S. Kothan, J. Kaewkhao, H.J. Kim, Luminescence properties of Ce3+ doped gadolinium-calcium-silicaborate glass scintillator, Radiat. Meas. 90 (2015) 166–169. doi:10.1016/j.radmeas.2015.12.028.

[82] D. Nakauchi, G. Okada, Y. Fujimoto, N. Kawano, N. Kawaguchi, T. Yanagida, Optical and radiation-induced luminescence properties of Ce-doped magnesium aluminoborate glasses, Opt. Mater. (Amst). 72 (2017) 190–194.

doi:10.1016/j.optmat.2017.05.063.

[83] A.D. Sontakke, J. Ueda, S. Tanabe, Effect of synthesis conditions on Ce3 + luminescence in borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 431 (2016) 150–153. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.005.

[84] A. Bahadur, Y. Dwivedi, S.B. Rai, Optical properties of cerium doped oxyfluoroborate glass, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 110 (2013) 400–403. doi:10.1016/j.saa.2013.03.066.

[85] F. Zaman, G. Rooh, N. Srisittipokakun, H.J. Kim, E. Kaewnuam, P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, Scintillation and luminescence characteristics of Ce3 + doped in Li2O – Gd2O3 – BaO – B2O3 scintillating ..., Radiat. Phys. Chem. 130 (2017) 158–163. doi:10.1016/j.radphyschem.2016.08.016.

[86] C. Zuo, A. Xiao, Z. Zhou, Y. Chen, X. Zhang, X. Ding, X. Wang, Q. Ge, Spectroscopic properties of Ce 3+ –doped BaO-Gd 2 O 3 -Al 2 O 3 -B 2 O 3 -SiO 2 glasses, J. Non. Cryst. Solids. 452 (2016) 35–39. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.016.

[87] X.Y. Sun, P. Gao, Y.Q. Zheng, M. Zhang, H.S. Wu, Y. Yuan, Enhanced emission intensity of Ce3+ ions in Li2O-B2O3-Gd2O3 scintillating glasses by adding carbon and Si3N4 agents, J. Non. Cryst. Solids. 422 (2015) 12–15. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.008.

[88] A. Torimoto, H. Masai, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Yanagida, T. Ohkubo, Emission properties of Ce3+ centers in barium borate glasses prepared from different precursor materials, Opt. Mater. (Amst). 72 (2017) 52–57. doi:10.1016/j.optmat.2017.03.062.

[89] C. Zuo, Z. Zhou, L. Zhu, A. Xiao, Y. Chen, X. Zhang, X. Ding, Q. Ge, Spectroscopic properties of Ce3+-doped borosilicate glasses under UV excitation, Mater. Res. Bull. 83 (2016) 155–159. doi:10.1016/j.materresbull.2016.06.001.

[90] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, Sixth Edition, 2007. doi:10.1016/S0003-2670(00)84936-3.

[91] W.L. Bragg, The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 89 (1914) 468–489. doi:10.1098/rspa.1914.0015.

[92] J.F. Shackelford, W. Alexander, Materials Science and Engineering Handbook,

2008. doi:10.1016/S0969-806X(97)84047-9.

[93] J.A. Sampaio, T. Catunda, Preparação e caracterização de vidros aluminato de cálcio com baixa concentração de sílica dopados com Nd2O3 e Er2O3, Inst. Física. Doutor (2001) 200.

[94] S. Inaba, S. Fujino, Empirical equation for calculating the density of oxide glasses, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 217–220. doi:10.1111/j.1551-2916.2009.03363.x.

[95] H. Doweidar, Y.B. Saddeek, FTIR and ultrasonic investigations on modified bismuth borate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 355 (2009) 348–354. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2008.12.008.

[96] V.C. Barbosa, Um aparato experimental para o estudo do princípio de Arquimedes, (2006) 115–122.

[97] B.Ã. Eraiah, S.G. Bhat, Optical properties of samarium doped zinc – phosphate glasses, 68 (2007) 581–585. doi:10.1016/j.jpcs.2007.01.032.

[98] A.S. Rao, Y.N. Ahammed, R.R. Reddy, T.V.R. Rao, Spectroscopic studies of Nd3+-doped alkali fluoroborophosphate glasses, Opt. Mater. (Amst). 10 (1998) 245–252. doi:10.1016/S0925-3467(97)00055-4.

[99] M. Born, E. Wolf, Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light . Elsevier., (2013) 13.

[100] J. Walker, Fundamentals of Physics - Halliday & Resnick 10th, 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

[101] S. Rao, G. Ramadevudu, M. Shareefuddin, A. Hameed, M. Chary, M. Rao, Optical properties of alkaline earth borate glasses, Int. J. Eng. Sci. Technol. 4 (2013) 25–35. doi:10.4314/ijest.v4i4.3.

[102] V. Arjunan, S. Subramanian, S. Mohan, Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene, Appl. Mech. Mater. 644–650 (2001) 527–530. doi:10.1016/j.saa.2006.09.044.

[103] M. Sandrini, Síntese e caracterização de vidros aluminosilicatos de cálcio dopados com európio, com concentração de sílica entre 7% e 30%., (2012).

[104] A. Subramanian, L. Rodriguez-Saona, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, in: Infrared Spectrosc. Food Qual. Anal. Control, 2009. doi:10.1016/B978-0-12-374136-3.00007-9.

[105] M.E. Brown, INTRODUCTION TO THERMAL ANALYSIS: Techniques and Applications, 2005. http://ebooks.springerlink.com.

[106] I. Wadawska, thermochimica acta Glass transition effect of amorphous, Science (80-.). 270 (1995) 457–464.

[107] S. Singh, A. Kumar, D. Singh, K.S. Thind, G.S. Mudahar, Barium-borate-flyash glasses: As radiation shielding materials, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 266 (2008) 140–146. doi:10.1016/j.nimb.2007.10.018.

[108] K. Maheshvaran, K. Marimuthu, Concentration dependent Eu3doped boro-tellurite glasses - Structural and optical investigations, J. Lumin. 132 (2012) 2259–2267. doi:10.1016/j.jlumin.2012.04.022.

[109] 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. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.07.117.

[110] Y.A. Ono, Electroluminescent Displays, (1995).

[111] J. Andres, A.-S. Chauvin, Lanthanides: Luminescence Applications, Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem. (2012). doi:10.1002/9781119951438.eibc2067.

[112] G. Holst, B. Grunwald, Luminescence lifetime imaging with transparent oxygen optodes, Sensors Actuators, B Chem. 74 (2001) 78–90. doi:10.1016/S0925-4005(00)00715-2.

[113] A.C. de mello Santos, Mecanismo de emissão luminescente nos cintiladores de BaY2F8 dopado com terras raras, (2013) 110.

[114] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F.F. Filho, M.J. Barboza, F. Pedrochi, A. Steimacher, Physical , thermal and structural properties of Calcium Borotellurite glass system, Mater. Chem. Phys. 178 (2016) 133–138. doi:doi:10.1016/j.matchemphys.2016.04.080.

[115] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, Structural and luminescence properties of Dy3+ doped oxyfluoro-borophosphate glasses for lasing materials and white LEDs, J. Alloy. Compd. 629 (2015) 230–241. doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.214.

[116] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D.P. Singh, Cerium and samarium codoped lithium aluminoborate glasses for white light emitting devices, J. Alloys Compd. 588 (2014)

394–398. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.181.

[117] P. Pascuta, G. Borodi, E. Culea, Structural investigation of bismuth borate glass ceramics containing gadolinium ions by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 20 (2009) 360–365. doi:10.1007/s10854-008-9734-x.

[118] E.I. Kamitsos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure, J. Phys. Chem. 91 (1987) 1073–1079. doi:10.1021/j100289a014.

[119] P. Gayathri Pavani, S. Suresh, V. Chandra Mouli, Studies on boro cadmium tellurite glasses, Opt. Mater. (Amst). 34 (2011) 215–220. doi:10.1016/j.optmat.2011.08.016.

[120] W.A. Pisarski, J. Pisarska, W. Ryba-romanowski, Structural role of rare earth ions in lead borate glasses evidenced by infrared spectroscopy : BO 3 4 BO 4 conversion, 747 (2005) 515–520. doi:10.1016/j.molstruc.2005.01.022.

[121] A.A. Ali, Y.S. Rammah, R. El-mallawany, D. Souri, FTIR and UV spectra of pentaternary borate glasses, Measurement. 105 (2017) 72–77. doi:10.1016/j.measurement.2017.04.010.

[122] S. Kaur, P. Kaur, G.P. Singh, D. Arora, S. Kumar, D.P. Singh, White light emission of Ce3+ sensitized Sm3+ doped lead alumino borate glasses, J. Lumin. 180 (2016) 190–197. doi:10.1016/j.jlumin.2016.08.027.

[123] P. Kaur, S. Kaur, G.P. Singh, D. Arora, S. Kumar, D.P. Singh, Excitation induced spectroscopic study and quenching effect in cerium samarium codoped lithium aluminoborate glasses, Phys. B Condens. Matter. 495 (2016) 11–15. doi:10.1016/j.physb.2016.04.020.

[124] G. Pal Singh, D.P. Singh, Effect of WO3 on structural and optical properties of CeO 2PbOB2O3 glasses, Phys. B Condens. Matter. 406 (2011) 640–644. doi:10.1016/j.physb.2010.11.068.

[125] S. Sohn, S. Choi, Crystallization behavior in the glass system MgO ± Al 2 O 3 ± SiO 2 : in ¯ uence of CeO 2 addition, J. Non. Cryst. Solids. 282 (2001) 221–227.

[126] M. Rezvani, Effects of various nucleation agents on crystallization kinetic of LAS glass ceramic, Iran. J. Mater. Sci. Eng. 8 (2011) 41–49.

[127] W. Xiang, X. Liang, Investigation of spectroscopic properties and thermal stability of Er 3+ /Yb 3+ -co-doped Bi 2 O 3 -B 2 O 3 -Ga 2 O 3 glasses, Phys. B Condens.

Matter. 403 (2008) 3271–3275. doi:10.1016/j.physb.2008.04.015.

[128] A.A. Soliman, I. Kashif, Copper oxide content dependence of crystallization behavior, glass forming ability, glass stability and fragility of lithium borate glasses, Phys. B Condens. Matter. 405 (2010) 247–253. doi:10.1016/j.physb.2009.08.154.

[129] M.K. Mahapatra, K. Lu, R.J. Bodnar, Network structure and thermal property of a novel high temperature seal glass, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 95 (2009) 493–500. doi:10.1007/s00339-008-4926-z.

[130] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical properties of oxide glasses, J. Non. Cryst. Solids. 249 (1999) 160–179. doi:10.1016/S0022-3093(99)00317-8.

[131] P. Joshi, S. Shen, A. Jha, P. Joshi, S. Shen, A. Jha, Er3 + -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530 – 1580 nm, 083543 (2008). doi:10.1063/1.2908873.

[132] H. Bürger, W. Vogel, V. Kozhukharov, M. Marinov, Phase equilibrium, glass-forming, properties and structure of glasses in the TeO2-B2O3 system, J. Mater. Sci. 19 (1984) 403–412. doi:10.1007/BF02403226.

[133] P. Muralimanohar, R. Parasuraman, J.R. Gandhi, M. Rathnakumari, Optik Photoluminescence in cerium doped barium aluminium borate difluoride — BaAlBO 3 F 2 glass ceramics, Opt. - Int. J. Light Electron Opt. 127 (2016) 8956–8962. doi:10.1016/j.ijleo.2016.06.108.

[134] R. Reisfeld, Spectra and Energy Transfer of Rare Earths in Inorganic Glasses I . Introduction v = z B (C) i, (n.d.).

[135] G.K. DasMohapatra, A spectroscopic study of cerium in lithium-alumino-borate glass, Mater. Lett. 35 (1998) 120–125. doi:10.1016/S0167-577X(97)00232-2.

[136] J. Bei, G. Qian, X. Liang, S. Yuan, Y. Yang, G. Chen, Optical properties of Ce3+-doped oxide glasses and correlations with optical basicity, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 1195–1200. doi:10.1016/j.materresbull.2006.10.020.

[137] K. Annapurna, R.N. Dwivedi, P. Kundu, S. Buddhudu, Blue emission spectrum of Ce3+:ZnO-B2O 3-SiO2 optical glass, Mater. Lett. 58 (2004) 787–789. doi:10.1016/j.matlet.2003.07.012.

[138] E. Malchukova, B. Boizot, Tunable luminescence from Ce-doped

aluminoborosilicate glasses, J. Rare Earths. 32 (2014) 217–220. doi:10.1016/S1002-0721(14)60055-7.

[139] S.E. Paje, M.A. Garc, M.A. Villegas, J. Llopis, Cerium doped soda-lime-silicate glasses: effects of silver ion-exchange on optical properties, Opt. Mater. (Amst). 17 (2001) 459–469. doi:10.1016/S0925-3467(01)00008-8.

[140] H. Lin, H. Liang, B. Han, J. Zhong, Q. Su, Luminescence and site occupancy of Ce3+ in Ba2Ca(BO 3)2, (2007) 1–8. doi:10.1103/PhysRevB.76.035117.

[141] X.Y. Sun, P. Gao, Y.Q. Zheng, M. Zhang, H.S. Wu, Y. Yuan, Enhanced emission intensity of Ce^{3+} ions in Li2O-B2O3-Gd2O3 scintillating glasses by adding carbon and Si3N4 agent, J. Non. Cryst. Solids. 422 (2015) 12–15. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.008.

[142] M. Kottaisamy, P. Thiyagarajan, J. Mishra, M.S. Ramachandra Rao, Color tuning of Y3Al5O12:Ce phosphor and their blend for white LEDs, Mater. Res. Bull. 43 (2008) 1657–1663. doi:10.1016/j.materresbull.2007.09.005.

[143] H. Yang, D.K. Lee, Y.S. Kim, Spectral variations of nano-sized Y3Al5O12:Ce phosphors via codoping/substitution and their white LED characteristics, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 665–669. doi:10.1016/j.matchemphys.2008.10.019.

[144] C. J.H., T.I.S. Lawrence, Nd-doped phosphate glasses for high-energy/high-peak-power lasers, 264 (2000) 120. doi:10.1016/S0022-3093(99)00645-6.