



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO (UFMA)
Fundação Instituída nos termos da lei nº 5.152, 21/10/1966- São Luís-MA
Centro de Ciências de Imperatriz – CCIm
Coordenação do Programa Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM



OTÁVIO CÂNDIDO DA SILVA NETO

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO OXIFLUOROFOSTATO PKAL
(P_2O_5 -KF- Al_2O_3): DOPAGEM COM Tm_2O_3 , CrO_3 E
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PHOSPHOR-IN-GLASS**

Imperatriz – MA, 2024

OTÁVIO CÂNDIDO DA SILVA NETO

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO OXIFLUOROFOSTATO PKAL
(P₂O₅-KF-Al₂O₃): DOPAGEM COM Tm₂O₃, CrO₃ E
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PHOSPHOR-IN-GLASS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em
Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do
Maranhão, como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Área de concentração: Ciência exatas e da Terra

Orientador: Prof. Dr. Alysson Steimacher

Imperatriz – MA, 2024

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a)
autor(a).

Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Cândido da Silva Neto, Otávio.

ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO OXIFLUOROFOSTATO PKAL P2O5-KF-
Al2O3: DOPAGEM COM Tm2O3, CrO3 E DESENVOLVIMENTO DE
COMPÓSITOS PHOSPHOR-IN-GLASS / Otávio Cândido da Silva
Neto. - 2024.

160 f. |

Orientador(a): Alysson Steimacher. Tese (Doutorado)
- Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais/ccim,
Universidade Federal do Maranhão, Imperatriz-MA, 2024.

1. Metais de transição. 2. Óxido de alumínio. 3.
Phosphor-in-glass. 4. Terras-raras. 5. Vidros
oxifluoretos. I. Steimacher, Alysson. II. Título.

*Aos meus pais,
Francisco Soares da Silva e Francineide Ferreira da Silva e Silva
por serem meus exemplos de resiliência e garra,
e aos meus irmãos, Bruna da Silva e Silva e Khawhê da Silva e Silva
por sempre acreditarem no meu potencial*

OTÁVIO CÂNDIDO DA SILVA NETO

**ESTUDO DO SISTEMA VÍTREO OXIFLUOROFOSTATO PKAL
(P₂O₅-KF-Al₂O₃): DOPAGEM COM Tm₂O₃, CrO₃ E
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PHOSPHOR-IN-GLASS**

Membros da comissão julgadora da defesa de tese de doutorado do aluno Otávio Cândido da Silva Neto, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM)

Imperatriz, MA ____/____/____

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto (DFI – UEM)

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz (DCI – UEM)

Prof. Dra. Franciana Pedrochi (PPGCM – UFMA)

Prof. Dr. Marcio José Barboza (PPGCM-UFMA)

Prof. Dr. Alysson Steicmacher (PPGCM-UFMA)

AGRADECIMENTOS

A Deus, muito obrigado Senhor.

À Nossa Senhora, obrigado por tudo também.

Ao meu anjo da guarda, obrigado por toda proteção.

À minha família, em específico à minha mãe e aos meus irmãos.

Ao meu orientador prof. Dr. Alysson Steimacher, por me ajudar durante todo o meu processo de formação. Posso dizer que eu aprendi com o melhor.

Agradeço à minha coorientadora prof^a. Dra. Franciana Pedrochi que foi muito importante para o meu crescimento acadêmico e tão especial em diversos momentos.

Ao prof. Dr. Marcio Jose Barboza, por sempre contribuir com os trabalhos, principalmente na parte de escrita.

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM) da Universidade Federal do Maranhão (UFMA), por toda a vivência acadêmica.

Aos discentes do PPGCM-UFMA também agradeço tudo o que vivemos juntos. Vou deixar os nomes de alguns aqui: Kamila Rodrigues, Taís Moraes, Natacya Dantas, Raychimam Bezerra, Jéssica Kamilly, Marcos Júnior, Hellen Barros, Kallebe Oliveira, Ailda Luz, Andrea Ferraz, Henrique Queiroz, Jardel Bruno, Ana Beatriz, Jayson Cabral, Marcelo Gerônimo, Danilo Zavarise, Jacivan Júnior, Ayslla Campos, Anderson Pedrosa, Nayane Queiroz, Jhonatam Carvalho, Jailton Romão e Glauco Hebert. Obrigado turma!

Ao LEOF, obrigado a todos que me ajudaram durante esses anos de pesquisa.

Aos servidores e funcionários do PPGMA e da UFMA, por sempre nos ajudarem, em especial a dona Antônia.

E agradeço de forma especial ao João. Obrigado João por tantos ensinamentos, momentos compartilhados e toda ajuda.

Por fim, agradeço aos órgãos de fomento brasileiro CNPQ, CAPES e FAPEMA, pelo auxílio financeiro e suporte prestado para tantos pesquisadores do país.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de um novo sistema vítreo, obtido pelo método fusão-resfriamento. As amostras produzidas no sistema P_2O_5 -KF- Al_2O_3 (PKAl) fazem parte da família de vidros que combinam propriedades de óxidos e fluoretos, denominadas oxifluoretos. Buscou-se sintetizar uma série de vidros base, variando a concentração de Al_2O_3 de 8 a 20 %mol e, a partir disto, buscou-se explorá-la em diversas vertentes. A partir das bases vítreas, os estudos foram realizados a partir de dopagens com os compostos óxidos Tm_2O_3 e CrO_3 , variando a concentração destes dopantes (de 0,25 a 1,00 %mol). Além disso, foi feito um estudo do vidro PKAl como matriz vítrea precursora do compósito denominado *phosphor-in-glass* (PiG), combinando as propriedades do vidro PKAl com propriedades luminescentes do material granada de ítrio e alumínio (YAG) dopado com íons Dy^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+} , também preparados neste trabalho. As propriedades estruturais, vibracionais, térmicas, ópticas e luminescentes foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de absorção óptica no UV-VIS-NIR, medidas de fotoluminescência, índice de refração, densidade volumétrica, calorimetria exploratória diferencial (DSC), dentre outras. Além disso, foi calculado o *band gap* óptico e os diagramas de Tanabe-Sugano e de cromaticidade CIE foram utilizados. Por fim, os resultados obtidos sugerem que os vidros sintetizados são candidatos promissores para serem utilizados no desenvolvimento de dispositivos ópticos fotônicos, como filtros de luz, sistemas integrados tais como wLEDs, LEDs e NIR-LEDs, bem como lasers de estado sólido.

Palavras-chave: Vidros oxifluoretos; vidros fosfatos; óxido de alumínio; terras-raras; metais de transição; *phosphor-in-glass*.

ABSTRACT

This work aimed to synthesize and characterize a new vitreous system, obtained by the melt-quenching method. The samples produced in the P_2O_5 -KF- Al_2O_3 (PKAl) system are part of the family of glasses that combine properties of oxides and fluorides, called oxyfluorides. A series of glass matrices were synthesized, varying the concentration of Al_2O_3 from 8 to 20 mol%, were explored in different ways. Studies were carried out on the glasses based on doping with the compounds Tm_2O_3 and CrO_3 , varying the concentration of these dopants (from 0.25 to 1.00 mol%), in addition, a study was carried out on PKAl glass as precursor glass matrix of the composite called phosphor-in-glass (PiG), combining the properties of PKAl glass with luminescent properties of the yttrium aluminum garnet (YAG) material doped with Dy^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , and Eu^{3+} ions, also prepared in this work. The structural, vibrational, thermal, optical and luminescent properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), UV-VIS-NIR optical absorption spectroscopy, photoluminescence measurements, index refraction, volumetric density, differential scanning calorimetry (DSC), among others. Some additional parameters, such as Tanabe-Sugano diagram, optical band gap and chromaticity diagram (CIE) were also calculated in the studies. Finally, the results obtained suggest that the synthesized glasses are promising candidates for use in the development of photonic optical devices, such as light filters, wLEDs, LEDs and NIR-LEDs, as well as solid-state lasers.

Keywords: Oxyfluoride glasses; phosphate glasses; aluminum oxide; rare-earth; transition.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

- Figura 2.1** - Esquema das unidades estruturais de fosfatos como Q^n , onde n é o número de ligações de oxigênio. Adaptado de [32]. 25
- Figura 2.2** - a) Esquema para unidades tetraédricas de fosfato com flúor. b) Esquema de estrutura de vidro fluorofosfato com alumínio. Adaptado de [50,51]. 27

CAPÍTULO 4

- Figura 4.1** – Diagrama ternário do sistema PKAl mostrando as composições de amostras preparadas. No *inset* são apresentadas as amostras com concentração de Al_2O_3 de 8, 12, 16 e 20 %mol. 58
- Figura 4.2** – Difrátogramas de DRX para amostras de PKAl, com variação na concentração de Al_2O_3 de 8 a 20 %mol. 59
- Figura 4.3** - Os espectros de FTIR dos vidros PKAl contendo 8-20 %mol de Al_2O_3 60
- Figura 4.4** - A deconvolução das bandas dos espectros FTIR para vidros PKAl por meio de funções gaussianas. a) amostra PKAl:8 b) amostra PKAl:20. 61
- Figura 4.5** – a) Variação da fração relativa $[A_4/(A_4 + A_6)]$ dos grupos AlO_4 no sistema de vidro $(50-x)P_2O_5-50KF-xAl_2O_3$ em função da concentração de Al_2O_3 . b) Ilustração de uma proposta estrutural dos vidros PKAl. 62
- Figura 4.6** - Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras PKAl para diferentes concentrações de Al_2O_3 63
- Figura 4.7**-Valores de *band gap* calculados pelo método de Tauc, na qual $(\alpha h\nu)^{1/2}$ está representado em função da energia (eV) dos vidros PKAl. No *inset* é mostrado a variação dos valores de *band gap* em função da concentração de Al_2O_3 64
- Figura 4.8** - As energias de fônons dos vidros PKAl determinadas a partir dos espectros de FTIR em comparação com as energias de fônons calculadas a partir da diferença de energia do *band gap* óptico. 65
- Figura 4.9** - Variação da densidade e volume molar de vidros PKAl em função da concentração de Al_2O_3 66
- Figura 4.10** – a) Índice de refração medidos b) polarizabilidade eletrônica calculada para amostras de PKAl. 67
- Figura 4.11** – Valores de basicidade óptica para os vidros PKAl em função das concentrações de Al_2O_3 . As linhas são guias para os olhos. 68
- Figura 4.12** - a) Curvas DSC dos vidros PKAl de 50 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min; b) Valores de T_g , T_x e ΔT em função da concentração de Al_2O_3 ; $\Delta T = (T_x - T_g)$ 69
- Figura 4.13** - O coeficiente de expansão térmica (α) para vidros PKAl. A linha é um guia para os olhos. 71

CAPÍTULO 5

- Figura 5.1** – Fotografia das amostras base PKAl:12 e PKAl:Tm com 0,25 a 1,00 %mol de Tm_2O_3 após corte e polimento óptico. A imagem mostra o logo LEOF para demonstrar a alta transparência das amostras sintetizadas. 82
- Figura 5.2** – DRX das amostras PKAl:12 e PKAl:Tm, com concentração de Tm_2O_3 variando de 0,25 a 1,00 %mol. 82

Figura 5.3 – Densidade volumétrica e volume molar dos vidros PKAl:12 e PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .	83
Figura 5.4 – Densidade de empacotamento de oxigênios calculadas para os vidros PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .	82
Figura 5.5 – Índice de refração e polarizabilidade eletrônica dos vidros PKAl:12 e PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .	85
Figura 5.6 – Espectros de FTIR para vidros PKAl:12 e amostras dopadas com diferentes concentrações de Tm_2O_3 . Os modos vibracionais estão identificados na figura.	87
Figura 5.7 - Espectro de FTIR deconvoluído para amostra PKAl-Tm0,75 por meio de funções gaussianas. A banda destacada com linhas tracejadas na cor azul representa a área da banda localizada em 1100 cm^{-1} , referente à vibração da unidade $(PO_3)^{2-}$, associada à unidade Q^1 . No <i>inset</i> é mostrado a área relativa desta mesma banda para todas as concentrações de Tm_2O_3 .	88
Figura 5.8 – Espectros de absorção óptica para vidros PKAl:12 e PKAl:Tm com diferentes concentrações de Tm_2O_3 .	89
Figura 5.9 – Coeficiente de absorção em função da concentração de Tm_2O_3 . A variação do coeficiente de absorção está ilustrada para as bandas localizadas em 358 e 1212 nm, relacionadas as transições $^3H_6 \rightarrow ^1D_5$ e $^3H_6 \rightarrow ^3H_5$, respectivamente.	90
Figura 5.10 – <i>Band gap</i> óptico das amostras PKAl:12 e PKAl:Tm. No <i>inset</i> da figura é mostrado os valores de <i>band gap</i> em função da concentração de Tm_2O_3 .	90
Figura 5.11 – Espectros de excitação para amostras PKAl:Tm, com $\lambda_{em} = 453\text{ nm}$.	91
Figura 5.12 – a) Espectros de luminescência dos vidros PKAl:Tm, com $\lambda_{ex} = 358\text{ nm}$. Nos <i>insets</i> da figura é mostrado um gráfico da intensidade de emissão em função da concentração de Tm_2O_3 e fotografia da amostra PKAl:Tm0,75 sob excitação de 358 nm. b) Distância interiônica calculada para amostras de PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .	92
Figura 5.13 – Diagrama CIE para amostras PKAl:Tm sob excitação de 358 nm.	93

CAPÍTULO 6

Figura 6.1 – Fotografia das amostras PKAl:16 e PKAl:Cr na forma de fatia já polidas.	103
Figura 6.2 – Difratoograma para amostras PKAl:16 e PKAl:Cr.	104
Figura 6.3 – Densidade volumétrica e volume molar dos vidros PKAl:16 e PKAl:Cr em função da concentração de CrO_3 .	105
Figura 6.4 – a) Índice de refração para as amostras PKAl:16 e PKAl:Cr; b) polarizabilidade eletrônica para os vidros PKAl:16 e PKAl:Cr. Os resultados são apresentados em função da concentração de CrO_3 .	106
Figura 6.5 – Espectros de FTIR para amostras PKAl base e dopadas. Na figura estão mostrados os modos vibracionais das amostras.	107
Figura 6.7 – a) Coeficiente de absorção óptica dos vidros PKAl:16 e PKAl:Cr. No <i>inset</i> , as bandas observadas nos espectros são mostradas com maior resolução, em que são associadas às transições dos íons Cr^{3+} ; b) coeficiente de absorção óptica em função da concentração de CrO_3 para as principais transições de Cr^{3+} .	109
Figura 6.8 – <i>Band gap</i> óptico para amostras PKAl:16 e PKAl:Cr. No <i>inset</i> é mostrado um gráfico dos valores de <i>band gap</i> em função da concentração de CrO_3 .	111
Figura 6.9 – Diagrama Tanabe-Sugano para configuração d^3 para amostras PKAl:Cr.	112
Figura 6.10 – Espectros de excitação para vidros PKAl:Cr obtidos por meio do comprimento de onda de emissão em 825 nm.	113

Figura 6.11 – Espectros de emissão para vidros PKAl:Cr com excitação de 551 nm. No <i>inset</i> é mostrado as intensidades das bandas de emissão em função da concentração de CrO ₃ para o comprimento de onda com maior intensidade.....	114
---	-----

CAPÍTULO 7

Figura 7.1 – Fotos do processo de síntese de YAG a partir da conversão de óxido em nitrato, pulverização e calcinação.....	125
Figura 7.2 – Fotografias das amostras PiGs sintetizadas, antes e depois do tratamento térmico.	126
Figura 7.3 – Padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras YAG pura e YAG dopados. Círculos preenchido de cor preta – Intensidade experimental. Linha colorida sobre os círculos – Intensidade calculada. Linha vermelha – Diferença entre as intensidades.	127
Figura 7.4 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função do raio atômico dos dopantes Dy, Tb, Eu e Sm.....	129
Figura 7.5 – a) Difratogramas para amostras PiG:Eu, YAG:Eu e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Eu.	130
Figura 7.6 – a) Difratogramas para amostras PiG:Sm, YAG:Sm e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Sm.....	131
Figura 7.7 – Difratogramas para amostras PiG:Tb, YAG:Tb e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) Padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Tb.	132
Figura 7.8 – Difratogramas para amostras PiG:Dy, YAG:Dy e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) Padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Dy.	133
Figura 7.9 – Espectros de FTIR para amostras de YAG base e dopadas.	134
Figura 7.10 – FTIR de todos os PiGs sintetizados em comparação YAGs dopados e PKAl:8: a) PiG:Eu; b) PiG:Sm; c) PiG:Tb; d) PiG:Dy.	136
Figura 7.11 - a) Espectro de excitação das amostras YAG:Eu com monitoramento do comprimento de onda de emissão em 590 nm; b) espectros de emissão para o YAG dopado com Eu ³⁺ com excitação em 394 nm.....	137
Figura 7.12 – a) Espectro de excitação das amostras YAG:Sm com monitoramento do comprimento de onda de emissão em 615 nm; b) espectros de emissão para o YAG dopado com Sm ³⁺ sob excitação de 405 nm.	138
Figura 7.13 – a) Espectro de excitação da amostra YAG:Tb com monitoramento do comprimento de emissão de 544 nm; b) espectro de emissão para o YAG dopado com Tb ³⁺ com o comprimento de excitação em 325 nm.....	139
Figura 7.14 - a) Espectro de excitação quando o comprimento de onda de 575 nm é monitorado; b) espectros de emissão para o YAG dopado com Dy ³⁺ com excitação em 350 nm.	140
Figura 7.15 – Diagrama CIE para amostras YAGs dopadas quando excitadas em 394 nm para amostra YAG:Eu, 405 nm para a amostra YAG:Sm, 325 nm para amostra YAG:Tb e 350 nm para amostra YAG:Dy.....	141
Figura 7.16 - Espectros de excitação para amostras PiG:Eu com comprimento de onda de emissão monitorado em 590 nm.....	142

Figura 7.17 – a) Espectros de emissão para amostras PiG:Eu excitadas em 394 nm; b) espectros de emissão para amostras PiG:Eu excitadas em 478 nm. Nos <i>insets</i> são mostradas as intensidades das bandas de maior intensidade em função da concentração de YAG:Eu.	143
Figura 7.18 – Diagrama CIE para amostras PiG:Eu quando excitadas nos comprimentos de onda de 394 e 478 nm. As cores vermelho e azul são utilizadas para diferenciar as coordenadas obtidas para os diferentes comprimentos de onda de excitação. A seta preta indica a variação da concentração de YAG:Eu.....	144
Figura 7.19 – Espectros de excitação para amostras PiG:Sm quando monitoradas em emissão de 615 nm.....	145
Figura 7.20 – a) Espectros de emissão para amostras PiG:Sm excitadas em 405 nm; b) espectros de emissão para amostras PiG:Sm excitadas em 410 nm. Nos <i>insets</i> são mostradas as intensidades das bandas de maior intensidade em função da concentração de YAG:Sm.	146
Figura 7.21 – Diagrama CIE para amostras PiG:Sm quando excitadas nos comprimentos de onda de 405 e 410 nm. As cores vermelho e azul são utilizadas para diferenciar as coordenadas obtidas para os diferentes comprimentos de onda de excitação. A seta preta indica o deslocamento crescente em relação à concentração de YAG:Sm nos materiais.	147
Figura 7.22 - Espectros de excitação para amostras PiG:Tb quando o comprimento de onda de 544 nm é monitorado.	148
Figura 7.23 - Espectros de emissão para amostras PiG:Tb excitadas em 325 nm. No <i>inset</i> é mostrado a intensidade de emissão da banda localizada em 544 nm em função da concentração de YAG:Tb.....	148
Figura 7.24 – Diagrama CIE para amostras PiG:Tb quando excitadas nos comprimentos de onda de 325 nm.	149
Figura 7.25 – Espectros de excitação para amostras PiG:Dy quando monitoradas em emissão de 582 nm.....	150
Figura 7.26 – a) Espectros de emissão para amostras PiG:Dy excitadas em 351 nm; b) espectros de emissão para amostras PiG:Dy excitadas em 390 nm. Nos <i>insets</i> são mostradas as intensidades das bandas localizadas em 582 nm.	151
Figura 7.27 – Diagrama CIE para amostras PiG:Dy quando excitadas nos comprimentos de onda de 351 e 390 nm. As cores vermelho e azul são utilizadas para diferenciar as coordenadas obtidas para os diferentes comprimentos de onda de excitação.	152

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Definições de vidro. Adaptado de [6]. 22

Tabela 2.2 - Características gerais dos elementos lantanídeos. Adaptado de [81]. 33

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Composição nominal (% mol e % peso) e codificação das amostras estudadas. As temperaturas de síntese de cada amostra estão descritas na coluna Ts, assim como a temperatura do molde (T_{molde}). 57

CAPÍTULO 5

Tabela 5.1 - Composição nominal das amostras PKAl:12 e PKAl:Tm (% mol e % peso) e nome das amostras para os vidros dopados que variam de 0,25 a 1 %mol de Tm_2O_3 81

CAPÍTULO 6

Tabela 6.1 - Composição nominal (% mol e % peso) e nome das amostras para os vidros dopados (PKAl:Cr). 103

CAPÍTULO 7

Tabela 7.1 - Detalhamento os reagentes utilizados para a síntese de fósforos YAG pura e YAG dopados. 123

Tabela 7.2 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para a amostra de YAG pura e dopada com íons lantanídeos. 128

Tabela 7.3 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras PiG:Eu. 130

Tabela 7.4 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras: PiG:Sm. 132

Tabela 7.5 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras: PiG:Tb. 133

Tabela 7.6 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras: PiG:Dy. 134

Tabela 7.7 – Coordenadas do diagrama CIE e razão Y/B das amostras PiG:Dy. 152

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL	17
CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 – Vidros.....	22
2.1.1 – Definição e contextualização de materiais amorfos	22
2.1.2 – Vidros fosfatos	25
2.1.3 Vidros oxifluoretos de fosfatos	26
2.2 - Cristais de YAG.....	28
2.2.1 Preparação de fósforos YAG	28
2.3 – Phosphor-in-glass (PiG)	31
2.4 – Metais de transição e terras-raras	32
2.4.1 Terras-raras	32
2.4.1.1 Európio.....	33
2.4.1.2 Samário	35
2.4.1.3 Térbio	35
2.4.1.4 Disprósio	36
2.4.1.5 Túlio	37
2.4.2 Metais de transição	39
2.4.2.1 Cromo.....	39
2.4.2.2 Tanabe-Sugano e parâmetro de Racah B.....	40
REFERÊNCIAS	42
CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÕES	50
3.1 Difração de Raios-X (DRX)	50
3.2 Densidade e volume molar.....	50
3.3 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica.....	51
3.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	52
3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	52
3.6 Espectroscopia de Absorção Óptica	52
3.7 Expansão térmica	53
3.8 Excitação e luminescência das amostras dopadas	54
REFERÊNCIAS.....	54
CAPÍTULO 4.....	56
4.1 Introdução.....	56
4.2 Preparação das amostras.....	57

4.3 Resultados e discussão	59
4.3.1 DRX dos vidros sintetizados	59
4.3.2 FTIR dos vidros PKAl	60
4.3.3 Espectros de absorção óptica e band gap óptico	63
4.3.4 Cálculo da energia de fônons	65
4.3.5 Densidade e volume molar	66
4.3.6 Índice de refração, polarizabilidade eletrônica e basicidade óptica	67
4.3.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	69
4.3.8 Expansão térmica	70
4.4 Conclusões	71
REFERÊNCIAS	72
CAPÍTULO 5	79
5.1 Introdução	79
5.2 Preparação das amostras	80
5.3 Resultados	81
5.3.1 Análise visual das amostras	81
5.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	82
5.3.3 Densidade volumétrica e volume molar	83
5.3.4 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica	85
5.3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	86
5.3.6 Absorção óptica e band gap óptico	88
5.3.7 Excitação e luminescência	91
5.3.8 Diagrama CIE	93
5.3.9 Tempo de vida luminescente	94
5.4 Conclusões	95
REFERÊNCIAS	96
CAPÍTULO 6	101
6.1 Introdução	101
6.2 Preparação das amostras	102
6.3 Resultados	103
6.3.1 Análise visual das amostras PKAl:Cr	103
6.3.2 Difração de Raios-X (DRX)	104
6.3.3 Densidade volumétrica e volume molar	105
6.3.4 Índice de refração e polarizabilidade eletrônica	106
6.3.5 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	107

6.3.6	<i>Propriedades ópticas</i>	109
6.3.7	<i>Excitação e Luminescência</i>	113
6.4	Conclusões	115
	REFERÊNCIAS	116
	CAPÍTULO 7	120
7.1	Introdução	120
7.2	Preparação das amostras.....	122
7.2.1	<i>Preparação dos fósforos YAG</i>	122
7.2.2	<i>Preparação dos PiGs</i>	125
7.3	Resultados e Discussão	126
7.3.1	<i>Fotografia das amostras</i>	126
7.3.2	<i>DRX para o YAG puro e YAGs dopados</i>	127
7.3.3	<i>DRX para vidro PKAl:8 e materiais PiGs</i>	129
7.3.3.1	<i>DRX para o material PiG com Eu^{3+}</i>	129
7.3.3.2	<i>DRX para o material PiG com Sm^{3+}</i>	131
7.3.3.3	<i>DRX para o material PiG com Tb^{3+}</i>	132
7.3.3.4	<i>DRX para o material PiG com Dy^{3+}</i>	133
7.3.4	<i>Medidas de FTIR</i>	134
7.3.4.1	<i>FTIR para os fósforos YAG puro e YAG dopados</i>	134
7.3.4.2	<i>FTIR para o vidro base e PiGs dopados</i>	135
7.3.5	<i>Excitação, emissão e diagrama CIE para YAG amostras dopadas</i>	137
7.3.5.1	<i>Amostras de YAG dopadas com Eu^{3+}</i>	137
7.3.5.2	<i>Amostras de YAG dopadas com Sm^{3+}</i>	138
7.3.5.3	<i>Amostras de YAG dopadas com Tb^{3+}</i>	138
7.3.5.4	<i>Amostras de YAG dopadas com Dy^{3+}</i>	139
7.3.5.5	<i>Diagrama CIE das amostras YAGs dopadas</i>	141
7.3.6	<i>Excitação, emissão e diagrama CIE para PiG amostras dopadas</i>	142
7.3.6.1	<i>Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Eu</i>	142
7.3.6.2	<i>Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Sm</i>	144
7.3.6.3	<i>Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Tb</i>	147
7.3.6.4	<i>Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Dy</i>	150
7.4	Conclusões	153
	REFERÊNCIAS	153
	CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO GERAL	120

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO GERAL

No campo de estudo da fotônica, os materiais vítreos à base de P_2O_5 têm sido amplamente estudados nos últimos anos por causa das suas características e perspectivas de uso para as mais variadas aplicações. Os vidros fosfatos são caracterizados por propriedades como: baixo ponto de fusão, alta estabilidade térmica, baixo índice de refração, baixa viscosidade, baixa energia de fônons e alta transparência em uma ampla região espectral em comparação com outros sistemas vítreos [1–3]. No entanto, apesar das suas características, as estruturas fosfatadas podem apresentar baixa estabilidade química em ambientes aquosos e sob condições de ar atmosférico.

Muitos esforços têm sido aplicados ao longo dos anos para resolver este problema. Por exemplo, os vidros denominados aluminofosfatos, os quais possuem rede vítrea com unidades estruturais de aluminatos e fosfatos, geralmente possuem combinações desejáveis de propriedades e maior estabilidade química [4–6]. Deste modo, as propriedades estruturais de vidros fosfatos podem ser controladas, não apenas variando as proporções relativas dos íons cátions e ânions da rede, mas também mudando as valências catiônicas presentes na estrutura, o que favorece a formação de vidros que exibem maior estabilidade em ambientes úmidos [7].

A adição de novos componentes pode promover um aumento da resistência mecânica e térmica destes materiais. A adição de Al_2O_3 na composição de vidros fosfatos, por exemplo, é uma boa alternativa para melhoria das suas propriedades. No entanto, sabe-se também que a adição de altas concentrações de Al_2O_3 pode elevar o ponto de fusão, encarecendo o processo de síntese [5,8–14]. Para esta questão, a adição de compostos fluoretos pode reduzir a temperatura de fusão do vidro, aprimorando o processo de produção e reduzindo custos de fabricação [15–17]. Além disso, os sistemas oxifluorofosfatos possuem menor energia de fônons, em comparação à sistemas puramente feitos de óxidos, sendo vantajosos para aplicações no campo da tecnologia de iluminação a partir da utilização de íons dopantes (tais como terras-raras e metais de transição) [18].

Na família de elementos terras-raras, pode-se destacar o íon Tm^{3+} por sua luminescência na cor azul, presente em diversos trabalhos que utilizam o trióxido de túlio (Tm_2O_3). Sua propriedade luminescente é devida ao nível de energia $4f^{12}$ incompleto, com transições eletrônicas também para região do infravermelho próximo e médio, podendo ainda ser um material doador de energia em codopagens [19,20].

Na família dos elementos dos metais de transição pode-se destacar a forma trivalente do íons de cromo (Cr^{3+}), neste caso, os íons de cromo podem ser adicionados no vidro na forma de trióxido de cromo (CrO_3), permitindo que os vidros dopados com este elemento possuam propriedades ópticas e luminescentes interessantes do ponto de vista científico de aplicações tecnológicas, uma vez que ele possui bandas de absorção óptica intensas e uma forte emissão em regiões do infravermelho próximo (NIR) [21,22].

Os vidros também ganharam destaque na utilização em wLEDs e LEDs por meio do uso em *phosphor-in-glass* (PiG). A iluminação wLED de alta potência está atualmente em rápido desenvolvimento e vem substituindo gradualmente as tradicionais lâmpadas incandescentes e fluorescentes devido à economia de energia, longo período de duração e serem ecologicamente sustentáveis. Por isso, a utilização de fósforos cristalinos luminescentes dispersos em matrizes de vidro podem ser alternativas viáveis a serem aplicadas nestes dispositivos de iluminação. Isto amplia as possibilidades de usos práticos de vidros que possuem baixas temperaturas de transição vítrea e boa durabilidade química.

Portanto, o presente estudo teve como objetivo sintetizar vidros oxifluorofosfatos e explorar suas potencialidades para aplicações fotônicas e optoeletrônicas. O sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5\text{-KF-Al}_2\text{O}_3$, nomeado de PKAl, foi sintetizado pelo método de fusão-resfriamento e foi caracterizado por meio da análise de suas propriedades estruturais, vibracionais, térmicas, ópticas e luminescentes. Estes vidros também foram analisados a partir de dopagens com o óxido de terra-rara Tm_2O_3 e do óxido de metal de transição CrO_3 . Além disso, foram realizadas sínteses com a utilização do vidro PKAl em materiais do tipo PiG com fósforos cristalinos de YAG (granada de ítrio e alumínio) com diferentes íons dopantes: Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} . Todos os resultados encontrados e analisados serão dispostos ao longo dos capítulos categorizados nesta tese.

A apresentação desta tese foi elaborada em oito capítulos, apresentados da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta uma introdução geral de sistemas fosfatos e oxifluorofosfatos abordados nesta pesquisa;

O capítulo 2 exibe uma revisão da literatura sobre os principais assuntos que direcionam este trabalho e está dividido em quatro subgrupos: (I) Vidros; (II) Cristais de YAG e métodos de preparo; (III) Materiais PiG e métodos de síntese; (IV) Metais de transição e transição interna;

O capítulo 3 descreve os parâmetros utilizados nas caracterizações, como modelos de equipamentos, marcas, dentre outras informações experimentais relevantes;

O capítulo 4 descreve a síntese e a caracterização dos vidros PKAl bases obtidos com a composição de $(50-x)\text{P}_2\text{O}_5-50\text{KF}-x\text{Al}_2\text{O}_3$ (com $x = 8, 12, 16$ e $20 \text{ \%mol}$). Os vidros foram analisados por meio das técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), absorção óptica no UV-VIS-NIR, densidade e volume molar, índice de refração e polarizabilidade eletrônica, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e expansão térmica;

O capítulo 5 relata o estudo das propriedades dos vidros de composição $38\text{P}_2\text{O}_5-(50-y)\text{KF}-12\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{Tm}_2\text{O}_3$ (com $y = 0,25; 0,50; 0,75; \text{ e } 1 \text{ \%mol}$). As técnicas de DRX, FTIR, espectroscopia de absorção óptica (UV-VIS-NIR), densidade, volume molar, índice de refração, polarizabilidade eletrônica, excitação, emissão, tempo de vida e diagrama CIE foram utilizadas para análise desses materiais;

O capítulo 6 trata da produção de uma série vítrea dopada, com composição de $34\text{P}_2\text{O}_5-50\text{KF}-(16-z)\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{CrO}_3$ (com $z = 0,25; 0,50; 0,75; \text{ e } 1 \text{ \%mol}$). As caracterizações apresentadas foram DRX, FTIR, espectroscopia de absorção óptica (UV-VIS-NIR), densidade, volume molar, índice de refração, polarizabilidade eletrônica, excitação e emissão. Além disso, também foram construídos diagramas Tanabe-Sugano e calculado o parâmetro de Racah B.

O capítulo 7 apresenta a síntese e caracterização das pastilhas de PiGs em uma mistura de vidro PKAl com 8% em mol de Al_2O_3 e YAG dopado com Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} , nas proporções de 10, 20 e 30% em peso de fósforo YAG para 90, 80 e 70% em peso de vidro PKAl, respectivamente. As análises de DRX, FTIR, excitação e emissão, diagrama de cromaticidade CIE foram analisadas.

Por fim, no capítulo 8 está apresentada uma conclusão geral sobre os estudos dos materiais analisados nesta tese.

REFERÊNCIAS

- [1] E.M. Bouabdalli, M. El Jouad, S. Touhtouh, O. Sadek, A. Hajjaji, Structural studies on varied concentrations of europium doped strontium phosphate glasses, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.450>.
- [2] M.R. Dousti, G.Y. Poirier, A.S.S. De Camargo, Structural and spectroscopic characteristics of Eu³⁺-doped tungsten phosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 45 (2015) 185–190. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.03.033>.
- [3] K. Linganna, C.K. Jayasankar, Optical properties of Eu³⁺ ions in phosphate glasses, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97 (2012) 788–797. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.07.031>.
- [4] M. Chromčíková, B. Hruška, A. Nowicka, R. Svoboda, M. Liška, Role of modifiers in the structural interpretation of the glass transition behavior in MgO/BaO-Al₂O₃-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 573 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121114>.
- [5] S. V. Pershina, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O.G. Reznitskikh, Y. V. Baklanova, E.D. Pletneva, Extreme behavior of Li-ion conductivity in the Li₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glass system, *J. Non. Cryst. Solids.* 430 (2015) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.003>.
- [6] G. Palareti, C. Legnani, B. Cosmi, E. Antonucci, N. Erba, D. Poli, S. Testa, A. Tosetto, Comparison between different D-Dimer cutoff values to assess the individual risk of recurrent venous thromboembolism: Analysis of results obtained in the DULCIS study, *Int. J. Lab. Hematol.* 38 (2016) 42–49. <https://doi.org/10.1111/ijlh.12426>.
- [7] M.E. Brown, INTRODUCTION TO THERMAL ANALYSIS: Techniques and Applications, 2005. <http://ebooks.springerlink.com>.
- [8] H. Liang, S. Liu, P. zhang, W. Lei, Z. Luo, A. Lu, Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-Al₂O₃-CaO-CaF₂ glass: Structure, J-O analysis and fluorescent properties, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 264 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114919>.
- [9] H. Liang, Z. Luo, K. Wu, J. Tong, Z. Zhou, A. Lu, Study of concentration and temperature-dependent photoluminescence properties in DyF₃-doped fluorophosphate glasses for thermal stable photonic device, *Opt. Mater. (Amst.)* 135 (2023) 113256. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113256>.
- [10] Y.B. Saddeek, M.A. Kaid, M.R. Ebeid, FTIR and physical features of Al₂O₃-La₂O₃-P₂O₅-PbO glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 387 (2014) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.029>.
- [11] X. Gao, Q. Zhang, J. Yu, W. Tang, Y. Li, A. Lu, Effect of replacement of Al₂O₃ by Y₂O₃ on the structure and properties of alkali-free boro-aluminosilicate glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 481 (2018) 98–102. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.032>.
- [12] G. El-Damrawi, A.K. Hassan, A. Shahboub, Characteristic studies on Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glasses and glass ceramics, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 264 (2021) 114957. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114957>.
- [13] C. Zuo, A. Xiao, Z. Zhou, Y. Chen, X. Zhang, X. Ding, X. Wang, Q. Ge, Spectroscopic properties of Ce³⁺-doped BaO-Gd₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 452 (2016) 35–39. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.08.016>.
- [14] J.C. Filho, S.C. Zilio, D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Almeida Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Effects of aluminum substitution by potassium in the P₂O₅-Al₂O₃-Na₂O-K₂O

- phosphate glasses, J. Alloys Compd. 815 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152359>.
- [15] R. Lebullenger, L.A.O. Nunes, A.C. Hernandez, Properties of glasses from fluoride to phosphate composition, J. Non. Cryst. Solids. 284 (2001) 55–60. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00379-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00379-9).
- [16] L. Serio, D.T. Gawne, Y. Bao, Effect of tin fluoride content on the structure and properties of phosphate glass – polyamide 11 hybrids, Eur. Polym. J. 99 (2018) 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.012>.
- [17] K. Yoshimoto, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Mizuguchi, Impact of the O/P ratio on the optical properties and structures of fluoride–phosphate glass, J. Am. Ceram. Soc. 106 (2023) 2852–2861. <https://doi.org/10.1111/jace.18973>.
- [18] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, Absorption and emission spectral studies of Eu³⁺-doped PbO–PbF₂ glass system, Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci. 107 (1995) 59–66. <https://doi.org/10.1007/BF02841439>.
- [19] 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.020>.
- [20] X. Zhang, W. Yang, J. Zhang, J. Li, L. Jiang, X. Qi, High hardnesses of Tm³⁺-doped La₂O₃–Al₂O₃ luminescent glasses fabricated by containerless solidification, J. Non. Cryst. Solids. 525 (2019) 119599. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119599>.
- [21] G. Chen, X. Guo, S. Qin, W. Anaerguli, X. Xu, W. Liu, Q. Zhang, A. Lu, Z. Xiao, L. Han, Broadband near-infrared emission in Cr³⁺-doped MgO–Al₂O₃–SiO₂ dual-phase glass-ceramics for near-infrared spectroscopy applications, J. Non. Cryst. Solids. 586 (2022) 121560. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121560>.
- [22] K.S. Shaaban, A.M. Al-Baradi, A.M. Ali, Cr₂O₃ effect on the structure, optical, and radiation shielding properties of Na₂B₄O₇–SiO₂–CaO–Cr₂O₃ glasses, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 128 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05348-9>.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Vidros

2.1.1 – Definição e contextualização de materiais amorfos

Os vidros são materiais que possuem muitas aplicações no cotidiano humano, desde usos mais corriqueiros, como uso em utensílios domésticos e janelas, até aplicações mais avançadas, como parte integrante de lasers, diodos emissores de luz (LEDs) e na área biomédica, como vidros bioativos [1–4]. A diversidade das aplicações está relacionada com a estrutura dos vidros e da utilização de variados dopantes e codopantes em suas composições.

Entender a disposição atômica estrutural dos materiais vítreos é primordial para os estudos e análises desses materiais. Por exemplo, a definição de vidro mais comum e aceita pela comunidade científica, é a de que estes materiais são sólidos com ausência de ordem estrutural de longo alcance e que exibem uma região de transição vítrea (T_g), formados por componentes orgânicos ou inorgânicos. Isto é, eles se diferem dos cristais, os quais possuem estrutura com periodicidade atômica de longo alcance e um ponto de fusão bem definido [5]. Entretanto, a história do vidro é longa e ela foi construída ao longo de muitos anos, a partir das contribuições de diversos pesquisadores. A Tabela 2.1 apresenta algumas definições de vidro ao longo do tempo, até chegar à definição mais atual.

Tabela 2.1 - Definições de vidro. Adaptado de [6].

<i>Autor e ano</i>	<i>Conceito</i>
<i>Zarzycki (1991)</i>	“Um vidro é um sólido não-cristalino exibindo o fenômeno de transição vítrea”.
<i>Doremus (1994)</i>	“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”.
<i>Varshneya (1994)</i>	“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”.
<i>Shelby (1997)</i>	“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 exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro.”
<i>Zanotto (2017)</i>	“O vidro é um estado da matéria condensada fora do equilíbrio termodinâmico, não cristalino, que exhibe 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” [7].

A facilidade de produção dos vidros permite que eles sejam conformados em diversos tamanhos e formas (por exemplo: pós, filmes finos, *bulks* e fibras). Ao contrário de muitos cristais, a composição dos vidros pode ser adaptada para atingir uma variedade de propriedades que atendam as necessidades de aplicações específicas, como ampla faixa de transparência, larga faixa de trabalho em relação a viscosidade-temperatura para produção de fibras ópticas, alta resistência mecânica, a depender da composição, e bloqueio de radiação ionizante, dentre outras [8–12]. Os avanços científicos, e justamente essa relativa facilidade de produção, nortearam pesquisas modernas sobre esses materiais que levaram ao desenvolvimento de materiais para aplicações práticas na vida humana.

Sobre a física e a química desses materiais, as primeiras tentativas de formulação sistemática do vidro e a engenharia de aplicações ocorreu por metodologias fundamentais, iniciadas por cristalógrafos e geofísicos, como V. M. Goldschmidt (em 1926), e mais tarde, o seu aluno W.H. Zachariasen (em 1932) [13–15]. Eles formularam princípios essenciais da química dos cristais que ajudaram, e ainda ajudam, a prever as propriedades da formação dos vidros e como as composições estruturais implicam como um todo.

A descoberta da difração de raios-X, das técnicas de microscopia ópticas e espectroscópicas possibilitaram a produção de um maior conhecimento sobre esses materiais à medida que a demanda pela produção de vidro aumentou no mundo inteiro. Atualmente, por exemplo, o vidro é usado em dispositivos cada vez mais eficientes para absorver radiação UV, reduzir a perda de calor por reflexão da energia no infravermelho e compor dispositivos inteligentes de iluminação. Por serem totalmente recicláveis, tais aplicações tornam os vidros ainda mais interessantes do ponto de vista econômico, aumentando a capacidade de produção sustentável [1,5,16–21].

O método de produção convencional dos vidros é chamado de fusão-resfriamento. Os materiais são misturados na forma de pós, podendo-se utilizar ação mecânica manual ou utilizar ferramentas elétricas, por exemplo um moinho de bolas. A mistura é então fundida em um forno (pode ser utilizados diferentes modelos, com características específicas) e o material fundido então é vertido em moldes para produzir hastes/cilindros, ou mesmo outra forma desejada, geralmente em temperaturas abaixo da T_g . Comumente, são necessários tratamentos térmicos adicionais para retirada de tensões residuais provocadas pela grande diferença de temperatura quando ocorre o choque térmico na etapa de conformação [22,23].

A T_g é uma das propriedades fundamentais dos materiais vítreos e entendê-la é substancial quando se trata de estudos de vidros. É preciso entender que cristais e vidros

não se solidificam da mesma forma. Por exemplo, um material quando aquecido acima da temperatura de fusão (T_f), ou seja, se encontra na forma líquida, ao ser resfriado, ele pode se organizar em uma forma cristalina ou em forma amorfa (vítrea). Para se tornar vidro, ocorre que no resfriamento, o material se torna continuamente mais viscoso, até passar por uma região de temperatura em que se torna sólido, esta região de temperatura é conhecida como a T_g [24]. Por isso, a taxa de resfriamento requerida na formação dos vidros pelo método de fusão-resfriamento precisa ser rápida o suficiente para que as moléculas não se organizem de uma forma ordenada. Com um choque térmico, o vidro se solidifica com características de um líquido super-resfriado. A Figura 2.1 mostra um gráfico de temperatura vs volume que mostra a relação fusão-resfriamento para um material vítreo e a diferença de um material cristalino, além do mais, é mostrado na figura uma ilustração da organização atômica para a sílica quando em estado amorfo e estado cristalino.

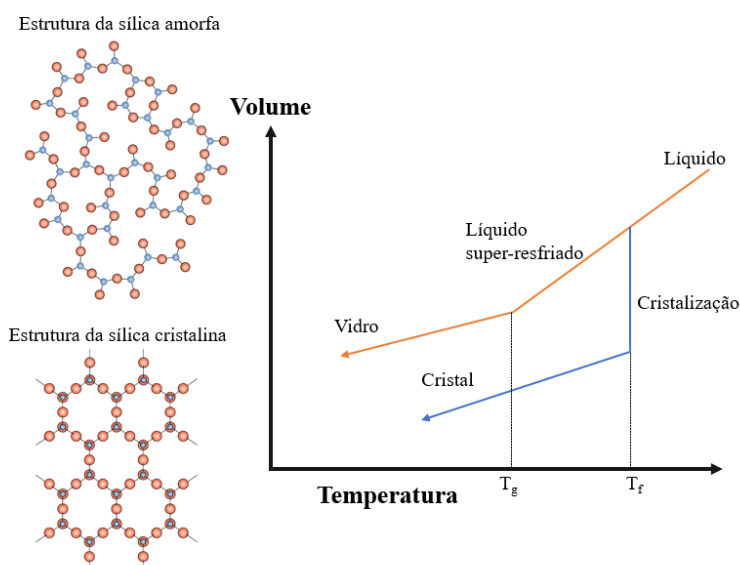


Figura 2.1 - Esquema do processo de resfriamento de materiais cristalinos e não cristalinos por análise do volume vs temperatura. A estruturas dos diferentes tipos de materiais é apresentada tomando como base materiais feitos a partir de SiO_2 . Adaptado de [25].

É importante destacar que vidros formados por compostos óxidos são os mais comuns. No entanto, os vidros baseados em ânions de flúor (vidros de fluoretos) também têm sido de grande interesse da comunidade científica. Neste contexto, os vidros com flúor são bem-estabelecidos e estão presentes em muitos trabalhos baseados em sistema fosfatos [26–30]. A seguir será relatado com maiores detalhes a respeito da família dos

vidros fosfatos, posteriormente, será abordado como são formados vidros fosfatos que possuem fluoretos na constituição.

2.1.2 – Vidros fosfatos

O componente formador de vidro fosfato é o pentóxido de fósforo e a unidade básica na estrutura do vidro fosfato é o ortofosfato tetraédrico (PO_4^{3-}). O átomo de fósforo fica ligado a quatro átomos de oxigênio, sendo um deles por meio de uma ligação dupla e outros três por ligações simples [16].

A estrutura do vidro fosfato é formada em torno das unidades tetraédricas que são capazes de se ligar em uma cadeia polimérica e estruturam-se com diferentes tipos de cadeias a partir dos átomos de oxigênios. A depender da composição vítrea, os átomos de oxigênio podem estar presentes na estrutura de outras maneiras, com oxigênios ligados (conhecidos como BOs) ou oxigênios não ligados (NBOs). Então, as unidades de fosfatos recebem a designação de Q^n , na qual n corresponde ao número de ligações de oxigênio ligados ao átomo de fósforo central. A Figura 2.2 mostra diferentes unidades de fosfatos tetraédricas [31].

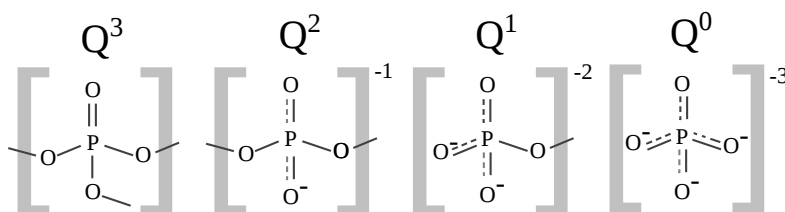


Figura 2.1 - Esquema das unidades estruturais de fosfatos como Q^n , onde n é o número de ligações de oxigênio. Adaptado de [32].

Michael *et al.* [33] e Brauer, D. S. [16] forneceram informações sobre a estrutura dos fosfatos, em que o sistema vítreo com apenas P_2O_5 forma uma rede estruturada 3D de unidades Q^3 ramificadas. A adição de cátions modificadores, como os alcalinos ou alcalino-terrosos, transforma as unidades Q^3 em unidades Q^2 , com os cátions ocasionando uma disruptura significativa nas unidades de fosfatos, decorrendo na despolimerização da rede. Em uma concentração de P_2O_5 de aproximadamente 50 %mol, as unidades Q^3 desaparecem e a estrutura consiste apenas em unidades Q^2 . O acréscimo adicional de

cátions modificadores em concentrações superiores a 50 %mol converte unidades Q^2 em unidades Q^1 e finalmente em unidades Q^0 .

A disposição das unidades PO_4 na estrutura vítrea é responsável pelas propriedades presenciadas nos vidros fosfatos. As ligações P-O-P são sensíveis a ambientes aquosos, pois a água também pode provocar uma ruptura nas ligações entre os oxigênios e fósforos (P-O-P) da matriz, formando ligações do tipo P-OH. Tal fato deixa o material altamente instável e suscetível a uma degradação quando está em ambientes úmidos [34,35]. No entanto, esse problema pode ser contornado com a adição de compostos intermediários/modificadores de rede apropriados, como Al_2O_3 e SrO [36,37]. Estes agem modificando as cadeias poliméricas das unidades de fosfato e reforçam o vidro fosfato contra corrosões provocadas por moléculas de água.

2.1.3 - Vidros oxifluoretos de fosfatos

A família de vidros com flúor é iniciada pela descoberta de Poulain *et al.* na década de 1970, em que o ZrF_4 é o composto formador de vidro [38]. Desde então, muitas pesquisas se concentram no desenvolvimento de vidros oxifluoretos, pois as suas estruturas e propriedades podem ser adaptadas por meio do controle da proporção de compostos com oxigênio ou flúor [39]. Atualmente, os vidros com flúor são bem estabelecidos como materiais para óptica infravermelha em detectores ativos e passivos de radiação infravermelha. Estes vidros surgiram são candidatos promissores para aplicação em dispositivos de armazenamento de energia de última geração, lasers de estado sólidos, LEDs, *displays*, dentre outras finalidades [40–44].

A presença dos componentes fluoretos se dá por uma variedade de compostos. Espécies alcalinas e alcalinas-terrosas servem para aumentar consideravelmente a região de formação de vidro estável. Vários tipos de elementos estão presentes na composição dos vidros oxifluoretos, como exemplo: CaF_2 , KF, ScF_3 , LaF_3 , AlF_3 , GaF_3 e InF_3 . Eles podem resultar em materiais com maior estabilidade térmica e química [45–48].

A descrição estrutural dos vidros oxifluorofosfatos usa a mesma base da estruturação formulada por Zachariasen [66]. Em seu modelo, os óxidos covalentes principais são chamados formadores de rede (como B_2O_3 , SiO_2 e, evidentemente, o P_2O_5). Zachariasen [49] estabeleceu regras para a formação dos vidros, os quais algumas das condições necessárias para a formação os vidros são:

- ✚ 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.

A incorporação de óxidos ou fluoretos adicionais (como Li_2O , Na_2O , SrO ou BaO , KF , CaF_2), os chamados modificadores de rede, criam sítios aniônicos cujas cargas negativas compensam as cargas positivas de cátions de metais alcalinos ou alcalino-terrosos. Os compostos intermediários são aqueles que se comportam, tanto quanto formador, como modificador da rede, como Al_2O_3 ou Ga_2O_3 . O alumínio, por exemplo, pode expandir seu número de coordenação de quatro para cinco ou seis, formando ligações adicionais com oxigênio ou flúor. O próprio componente de flúor também pode desempenhar um papel duplo. A Figura 2.3a mostra um esquema da presença de flúor nas unidades Q^2 , Q^1 e Q^0 de grupos fosfatos, e a Figura 2.3b mostra um esquema para vidro fluorofosfato com a presença do alumínio.

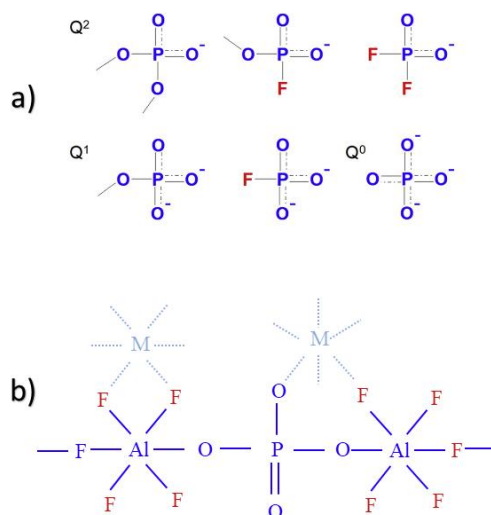


Figura 2.2 - a) Esquema para unidades tetraédricas de fosfato com flúor. b) Esquema de estrutura de vidro fluorofosfato com alumínio. Adaptado de [50,51].

O fato é que vidros oxifluoretos de fosfatos, também chamados de oxifluorofosfatos, podem apresentar diversas vantagens em comparação aos vidros feitos unicamente com precursores de óxidos ou de fluoretos. Pesquisadores que buscam desenvolver materiais dopados com íons de terras-raras visam as aplicações desses

materiais para uso de dispositivos fotônicos, com as vantagens de serem geralmente transparentes na região visível, de baixo custo, e com melhor estabilidade térmica, além de serem consideradas ótimas matrizes para elementos dopantes [52].

2.2 - Cristais de YAG

O YAG é um material cristalino muito utilizado em lasers de estado sólido e sua abreviação vem do inglês *yttrium aluminium garnet* ($Y_3Al_5O_{12}$), servindo como um material hospedeiro em muitos dispositivos fotônicos. Utiliza-se elementos terras-raras para a produção da luminescência, mas pode-se utilizar também metais de transição [53]. O YAG dopado com Nd (Nd:YAG) é um dos tipos mais famosos de cristais de óxido amplamente utilizado em lasers de estado sólido. Um outro destaque é o YAG dopado com cério (Ce:YAG), amplamente empregado para geração de iluminação de cor branca, principalmente em dispositivos wLEDs [54].

O YAG tem uma estrutura complexa que é formada por três poliédricos de oxigênio diferentes. Os íons Y^{3+} ocupam sítios dodecaédricos e os íons Al^{3+} estão em sítios octaédricos e tetraédricos na proporção de 2:3. Este arranjo é consequência das diferenças nos raios iônicos: O^{2-} (1,4 Å), Y^{3+} (1,281 Å), Al^{3+} (0,51 Å), uma vez que os raios iônicos dos íons Y^{3+} e dos íons de terras-raras podem substituir em pequeno grau os espaços ocupados por íons Y^{3+} [55,56].

Este cristal é muito explorado na literatura e existem diversas formas de síntese de cristais de YAGs, com diferentes dopantes. A seguir são descritos alguns métodos de produção deste material.

2.2.1 - Preparação de fósforos YAG

O processo geral de preparação de fósforo consiste basicamente em três principais etapas. A primeira envolve a purificação de matérias-primas e o processo de síntese. A segunda é o crescimento de partículas de fósforo (crescimento de cristal) e a terceira envolve os tratamentos pós-crescimento (quebra de grãos de fósforo coagulados e seleção de partículas) [57,58].

Um problema bem conhecido para a produção de fósforo por reações de estado sólido de alta temperatura é a formação grandes tamanhos de partículas e a presença de defeitos introduzidos pela alta temperatura de reação. Comumente, é requerido redução

mecânica do tamanho das partículas. Nestes casos, para alcançar uma melhor qualidade dos pós de pequeno tamanho de partícula, métodos de síntese de baixa temperatura são desejados [57].

Um método bastante comum para obter o YAG é aquecer uma mistura de Y_2O_3 e Al_2O_3 em alta temperatura (acima de $1600\text{ }^{\circ}C$) [59,60]. Além da dificuldade de produção pela alta temperatura necessária, é difícil controlar a homogeneidade e a pureza da fase obtida numa temperatura tão alta. Portanto, rotas químicas aprimoradas foram desenvolvidas para obter materiais de alta qualidade.

Zhou *et al.* [60] apresentam uma alternativa de produção de YAG sem dopante e YAG dopado com európio a partir do método sol-gel, a partir da pirólise de um hidroxiácido, neste caso, ácido cítrico. Os reagentes utilizados foram Y_2O_3 e $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ como materiais de partida e ácido cítrico como agente quelante. Os materiais de partida são dissolvidos em ácido nítrico (HNO_3) sob aquecimento e agitação. O ácido cítrico é então adicionado e permanecendo em agitação numa temperatura de $75\text{ }^{\circ}C$ de 7-8h. Após um processo de evaporação lenta, uma solução transparente ligeiramente amarela foi obtida pelos pesquisadores. A solução obtida foi colocada no forno por uma noite para secar numa temperatura de $110\text{ }^{\circ}C$, para obter o gel e posteriormente se tornar um sólido. O material amarelo foi finamente moído em um almofariz de ágata e, em seguida, pré-aquecido a $400\text{ }^{\circ}C$ por 2h. Após isso, foi feito novamente uma moagem e o pó foi levado a várias temperaturas, de 700 a $1300\text{ }^{\circ}C$.

Pan *et al.* [61]. apresentam quatro técnicas de preparo: reação de estado sólido, co-precipitação, sol-gel e combustão. Estes métodos serão descritos a seguir.

- **Síntese de YAG:Ce pelo método de reação do estado sólido** - Os reagentes utilizados foram Y_2O_3 , CeO_2 , $Al(NO_3)_3$ (podendo este último ser obtido com Al_2O_3 e ácido nítrico). A mistura desses precursores foi completamente moída e transferida para um forno para cristalização, primeiro a $1300\text{ }^{\circ}C$ por 10 h sob atmosfera de CO e, em seguida, a $1500\text{ }^{\circ}C$ por 10 h para aumentar o grau de cristalização e a intensidade de luminescência. A moagem repetida foi necessária entre os dois tratamentos para maior homogeneidade.

Para os demais métodos, uma solução de $Y(NO_3)_3$ foi obtida com o reagente Y_2O_3 , dissolvido em ácido nítrico (HNO_3), o excesso foi removido por evaporação lenta, obtendo então uma solução concentrada de $Y(NO_3)_3$. Da mesma forma, a solução de $Ce(NO_3)_3$ foi obtida a partir de CeO_2 e HNO_3 . Uma solução de $Al(NO_3)_3$ foi preparada

pela dissolução de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Essas três soluções então foram misturadas e as especificações para cada método é descrito a seguir.

- **Síntese de YAG: Ce pelo método de co-precipitação com bicarbonato de amônio (NH_4HCO_3)** Com um volume total de 50 ml, uma solução foi preparada com uma razão molar final de 2,94Y:5Al:0,06Ce ou 2,88Y:5Al:0,12Ce. Na solução foi adicionada, gota a gota, 100 ml de solução precipitante de bicarbonato de amônio (0,16 mol) com agitação magnética à temperatura ambiente. Depois de 15 min, a suspensão resultante foi filtrada e lavada com água destilada. Então foi secada a 100 °C por 2 h, o pó foi então transferido para um forno e calcinado em alta temperatura de 1000 °C sob atmosfera de CO produzida pela oxidação incompleta do carvão ativado.
- **Síntese de YAG: Ce pelo método sol-gel com ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)** - Com um volume total de 20 ml, a solução foi preparada com uma razão molar final de 2,88Y:5Al:0,12Ce. A solução foi adicionada, gota a gota, a uma mistura contendo 1,5 g de ácido cítrico em 5 ml de etilenoglicol (EG) com agitação magnética constante até que a mistura se tornasse transparente. Após aquecimento a 200 °C por 5 h, a cor da solução mudou de amarelo claro para amarelo brilhante e depois marrom. Quando o excesso de solvente foi removido, a solução tornou-se mais viscosa sem qualquer precipitação ou turbidez. Por fim, foi observada uma substância semelhante a uma resina vítrea marrom-escura. Após queima adicional a 400 °C por 2 h, uma massa sólida escura seca foi formada. Quando o sólido foi resfriado à temperatura ambiente, ele foi moído em um pó com almofariz. Um pó amarelo em nanoescala foi obtido após calcinação realizada a 1000 °C em atmosfera de ar.
- **Síntese de YAG:Ce pelo método de combustão com ureia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)** – Uma solução foi aquecida até ferver, com as proporções de 2,94Y:5Al:0,06Ce de 2,88Y:5Al:0,12Ce. Ureia sólida foi adicionada na solução em ebulição numa quantidade de 3 vezes maior que o ítrio. Com aquecimento e evaporação contínua, a solução tornou-se opaca e então se formou uma espuma branca. Depois que a espuma foi seca, ela foi posteriormente moída suavemente e então sinterizada a 1000 °C ao ar por 5h.

Muniz, R. F. *et al.* [62] sinterizam o material YAG dopado com Ce^{3+} por método de sol-gel. Eles utilizaram os materiais precursores: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e álcool polivinílico. Eles pesaram os reagentes em proporções estequiométricas adequadas e dissolveram esses reagentes em água deionizada. A mistura

foi mantida sob agitação constante em uma temperatura de 80 °C até a solução ficar transparente e homogênea. Então a mistura foi levada em um forno elétrico para permanecer em 100 °C por 24h. O material obtido foi colocado a um forno novamente para a última etapa, que foi a etapa de calcinação em atmosfera reduzida, em que o material foi levado à 1100 °C, permanecendo por 2 horas.

2.3 – *Phosphor-in-glass (PiG)*

O desenvolvimento atual de LEDs de alta potência e alto brilho requer conversores de cor altamente estáveis para estender ainda mais as aplicações de LEDs em áreas como: faróis automotivos, iluminação e *displays*, sendo exigido uma capacidade do *chip* de LED suportar pelo menos a temperatura de 150 °C. Devido a esta necessidade, novas pesquisas são realizadas a fim de melhorar a eficiência desses dispositivos emissores de luz [63]. Uma solução recente é a prática do uso de conversores de cor inorgânicos, obtidos a partir do conceito de PiG. Neste caso, os vidros são usados para substituir as resinas que dispersam os fósforos, sendo feita uma cossinterização do fósforo e do vidro inorgânico em uma temperatura relativamente baixa, que pode variar de acordo com método executado. Assim, é utilizado o fluxo viscoso da matriz dos vidros para incorporar os fósforos, já que são materiais com alta estabilidade térmica e com excelentes propriedades mecânicas e químicas [64]. A Figura 2.4 mostra como um wLED é montado.

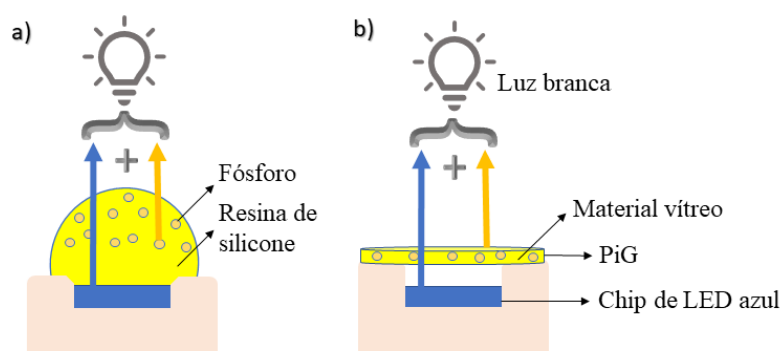


Figura 2.4 - Esquema da montagem de um wLED. a) wLED tradicional; b) wLED construído a partir do PiG.

Vários sistemas vítreos foram estudados a respeito da aplicação em PiGs, com foco nos sistemas baseados em sílica, que são sistemas de boa estabilidade química e que podem ser produzidos com altas taxas de transparência. Entretanto, em alguns casos, as temperaturas necessárias para fabricação dos fósforos podem ser elevadas, o que dificulta

a produção em termo de custos e na integridade dos fósforos utilizados. Alguns requisitos gerais são exigidos a respeito do sistema vítreo: a) terem alta transparência na faixa visível; b) baixa temperatura de sinterização; c) alta estabilidade química e térmica para garantir durabilidade de longo prazo; d) ter uma composição livre de substâncias perigosas (como por exemplo o Pb, que foi utilizado em alguns PiGs) [65].

Em relação às temperaturas de sinterização, os sistemas boratos e fosfatos, em alguns casos, podem ser utilizados abaixo de 600 °C, no entanto, eles podem ter uma fraca estabilidade química contra umidade. De fato, esses sistemas ainda não foram muitos explorados para aplicação de PiG, embora as suas estabilidades químicas sejam controláveis a partir de modificadores de rede, capazes de diminuir ou até mesmo anular a higroscopicidade desses sistemas [66–68].

Existe uma série de fósforos comerciais usados para fabricação de materiais emissores de luz, incluindo, luz branca, os quais podem ter dopantes como íons Ce^{3+} , Mn^{4+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Cr^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} etc [21,69–72]. Pode-se destacar o uso do Ce:YAG como um dos fósforos mais utilizados, devido a sua alta estabilidade térmica (>800 °C) [65]. Embora o YAG: Ce^{3+} seja bastante utilizado, existe algumas variáveis que devem ser consideradas para produção de um LED ou wLED. É necessário fazer algumas alterações para melhorar a eficiência do material, como alterar as coordenadas de cor emitida por ele, que podem ser controladas por uma simples variação da proporção vidro/fósforo, variação de concentração, ou uso de codopantes. Além do fósforo amarelo, a introdução de fósforos vermelhos e verdes tem sido crucial para o controle das propriedades de cor do wLED, como cromaticidade, temperatura de cor correlacionada (CCT), índice de renderização de cor (CRI) e eficiência luminosa [73].

2.4 – Metais de transição e terras-raras

2.4.1 - Terras-raras

Os terras-raras (TR) são um grupo de 15 elementos da família dos lantanídeos na tabela periódica ($Z=57$ a 71), juntamente com o ítrio ($Z=39$) e escândio ($Z=21$) [74]. Eles foram descobertos nos séculos XVIII e XIX e receberam essa denominação porque a maioria deles foi encontrada na forma de minerais e são elementos considerados de difícil separação. Os TR possuem raios e estados de oxidação semelhantes, permitindo que esses

elementos possam ser substituídos uns pelos outros em muitas redes cristalinas e vítreas [75–78].

Os materiais ópticos baseados em compostos de TR têm sido amplamente utilizados em áreas de iluminação, *displays*, tecnologia da informação etc. As propriedades de fotoluminescência dos íons lantanídeos trivalentes (TR^{3+}) são estudadas principalmente por conta das transições $f-f$ em orbitais $4f$, os quais são blindados por camadas mais externas de $5s^2$ e $5p^6$. As transições dos íons TR^{3+} são geralmente caracterizadas por emissões de bandas estreitas com tempo de vida de luminescência relativamente curtos. Na Tabela 2.2 é possível ver o estado de oxidação dos lantanídeos na forma trivalente (que é a forma mais comum para os elementos lantanídeos, podendo ainda eles possuírem valências $2+$ e $4+$) [79,80].

Tabela 2.2 - Características gerais dos elementos lantanídeos. Adaptado de [81].

<i>Elemento</i>	<i>Número Atômico</i>	<i>Configuração eletrônica neutra</i>	<i>Configuração eletrônica na forma trivalente</i>
Lantânio (La)	57	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^0 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^0$
Cério (Ce)	58	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^1$	$[\text{Xe}] 4f^1$
Praseodímio (Pr)	59	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^3$	$[\text{Xe}] 4f^2$
Neodímio (Nd)	60	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$
Promécio (Pm)	61	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$
Samário (Sm)	62	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$
Európio (Eu)	63	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$
Gadolínio (Gd)	64	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$
Térbio (Tb)	65	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
Disprósio (Dy)	66	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$
Hólmio (Ho)	67	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
Érbio (Er)	68	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
Túlio (Tm)	69	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
Ítérbio (Yb)	70	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$
Lutécio (Lu)	71	$[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$

De fato, os íons terras-raras possuem diferentes características de emissão no espectro visível e no infravermelho e, para apontá-las de forma mais específica, a seguir são apresentadas características dos íons lantanídeos de interesse para este trabalho.

2.4.1.1 - Európio

Quase todos os usos práticos do európio estão relacionados à luminescência, pois é um elemento facilmente excitável por fontes de radiação eletromagnética, gerando

transições específicas dentro dos níveis de energia, e assim, ele produz uma emissão de radiação visível intensa. A depender das condições de preparo do material, ele pode ter dois estados de oxidação: Eu^{3+} ou Eu^{2+} . No entanto, os íons Eu^{3+} ganham maior notoriedade devido a sua maior facilidade de obtenção [75,82].

O európio possui configuração eletrônica de $[\text{Xe}] 6s^2 4f^7$ e na forma trivalente possui configuração $4f^6$. Os íons Eu^{3+} podem ser usados para investigar a coordenação e o ambiente local ao redor dos cátions substituídos na rede cristalina ou vítrea, com base no fato de que os níveis $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_0$ não estão sujeitos à influência do campo cristalino, enquanto as divisões das transições de emissão (ou absorção) envolvendo os de alguns níveis de energia, $^{2S+1}\text{L}_J$ com $J > 0$, são dependentes de simetria. Essa representação dos níveis de energia originados da configuração $4f^n$ para os íons trivalentes utiliza a seguinte simbologia [83]:

- Os números quânticos de momento orbital total $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, são representados pelas letras maiúsculas S, P, D, F, G, H etc.
- O valor $(2S+1)$ é a multiplicidade do nível de energia devido às possíveis orientações do *spin* resultante S.
- J é o momento angular total ($J = L + S$).

A Figura 2.5 mostra um diagrama de energia para os íons Eu^{3+} .

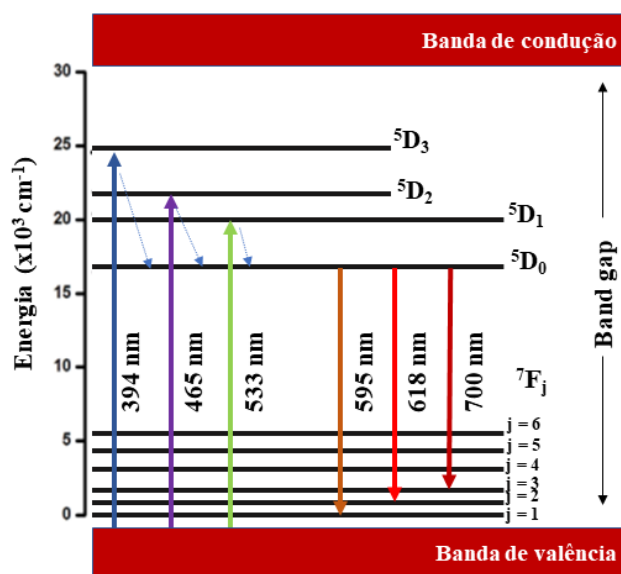


Figura 2.5 – Diagrama de energia do íon Eu^{3+} . Adaptado de [84].

2.4.1.2 - Samário

Dentro da classe dos lantanídeos podemos destacar um dos mais eficientes íons emissores, o Sm^{3+} . Este íon se caracteriza por transições do tipo $f-f$ e exibe intensa fluorescência na região espectral do visível na região de cor laranja ou vermelha. Em muitos trabalhos este íon é explorado para análise de processos de transferência de energia, pois seu nível de emissão $^4\text{G}_{5/2}$, de menor energia, tem eficiência quântica relativamente alta e mostra diferentes canais de extinção da emissão [85,86].

O Sm^{3+} possui configuração $4f^5$ e as emissões desse íon se devem às transições $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, $^6\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{13/2}$. Dentre estas, a transição $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ dos íons Sm^{3+} é conhecida como a transição hipersensível, ou seja, a posição e intensidade é muito sensível ao ambiente ou à matriz. A Figura 2.6 reporta um diagrama de energia relacionado aos íons Sm^{3+} [87].

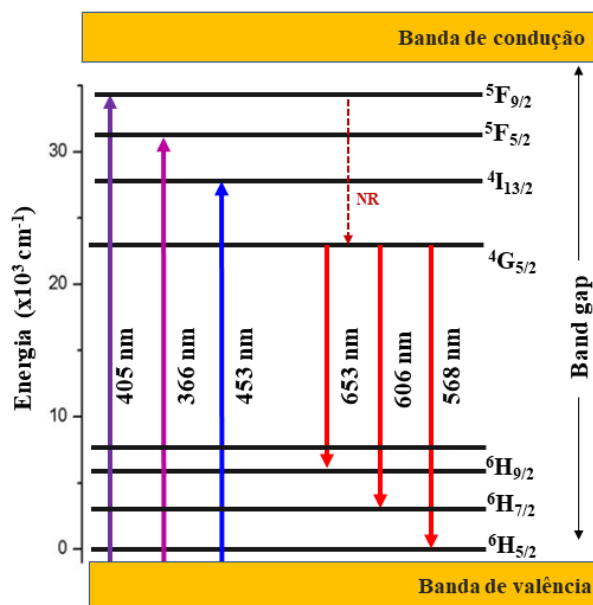


Figura 2.6 - Diagrama de energia do íon Sm^{3+} . Adaptado de [88].

2.4.1.3 - Térbio

Os íons Tb^{3+} têm sido usados no desenvolvimento de eficientes fósforos emissores de luz verde e materiais cintiladores [89]. Além da emissão verde, os íons Tb^{3+} também podem apresentar uma emissão azul esverdeada sob excitação com radiação

ultravioleta [90,91]. Para os íons Tb^{3+} , a configuração eletrônica envolve os níveis $f-d$, uma vez que o estado fundamental é o $^7\text{F}_6$ ($S = 3$). Já as transições de *spin* proibido para estados de menor energia ($S = 4$) são muito mais fracas. Em trabalhos com íons Tb^{3+} é comum encontrar algumas bandas fracas ao lado de bandas com transições $f-d$ dominantes. Essas bandas são bem conhecidas devido serem transições proibidas por *spin* (quando o íon assume a configuração $4f^8$), enquanto transições permitidas partem para um estado com mais baixa energia na configuração $4f^75d$ [92,93]. O diagrama de energia dos íons Tb^{3+} é mostrado a seguir, na Figura 2.7.

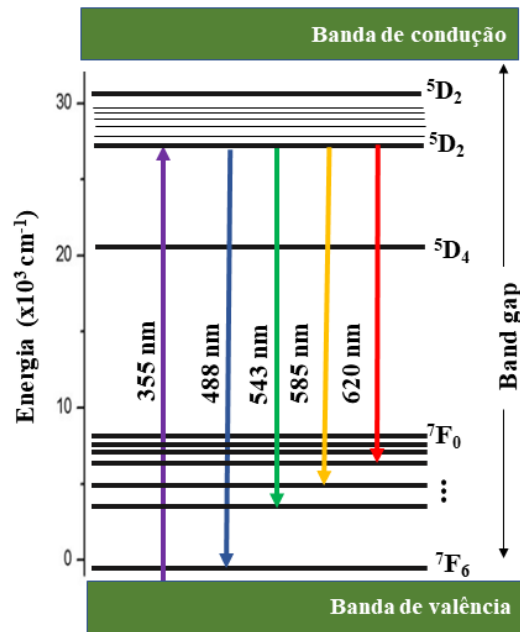


Figura 2.7 - Diagrama de energia Tb^{3+} . Adaptado de [94].

2.4.1.4 - Disprósio

Entre os elementos de terras-raras trivalentes, o íon Dy^{3+} é um íon amplamente usado por possuir características únicas que incluem a emissão de cor azul entre 470–490 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$) e uma emissão de cor amarela de 555–595 nm ($^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{13/2}$), que juntas têm a capacidade produzirem luz branca. Tal fenômeno permite que a dopagem de materiais com o íon Dy^{3+} seja amplamente investigada para gerar emissões de luz branca cada vez mais eficientes e com melhores desempenhos em wLEDs para ambientes *indoor* [95].

A luz branca produzida pelo Dy^{3+} depende da relação de intensidade de emissão entre azul (B) e amarelo (Y) que por sua vez, depende da natureza da matriz hospedeira. Além disso, a emissão infravermelha em 1,3 μm (${}^6\text{F}_{11/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$) é muito útil para aumentar a eficiência dos amplificadores de fibra óptica dopados com disprosio. Portanto, tanto a emissão visível, quanto a emissão no infravermelho podem ser ajustadas a partir de adaptações na matriz hospedeira [52,95,96]. O diagrama de energia para os íons Dy^{3+} é mostrado na Figura 2.8.

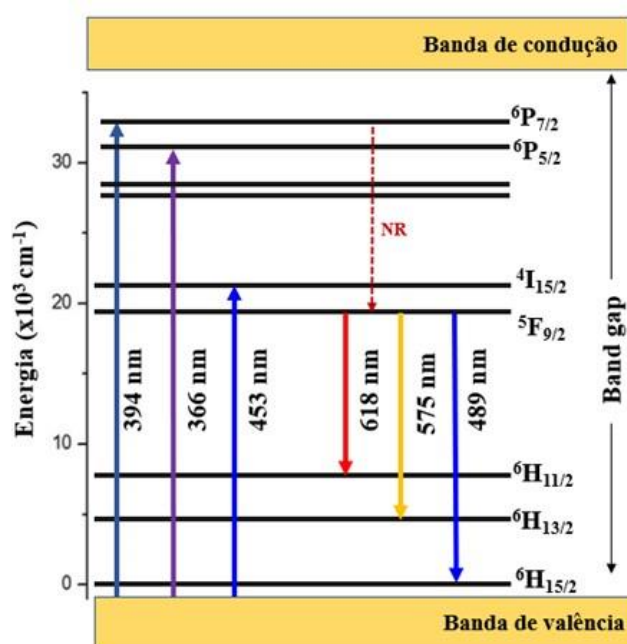


Figura 2.8 - Diagrama de energia do íon Dy^{3+} . Adaptado de [97].

2.4.1.5 - Túlio

O túlio trivalente (Tm^{3+}) tem uma configuração $4f^{12}$ e é um íon terra-rara conhecido por sua emissão de luz azul e pela participação em codopagens em sistemas vítreos e cristalinos. Os níveis de energia deste íon para emissão visível em matrizes vítreas estão relacionados às transições ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ e ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$. No entanto, ele também possui transições eletrônicas no infravermelho. Além disso, materiais dopados com Tm^{3+} exibem emissão na região vermelha, com menor intensidade [98,99]. Portanto, materiais dopados com Tm^{3+} apresentam potencial em wLEDs, lasers e LEDs na região NIR, como

sensores e outras aplicações. A principal transição para emissão azul do íon Tm^{3+} é descrita no diagrama presente na Figura 2.9.

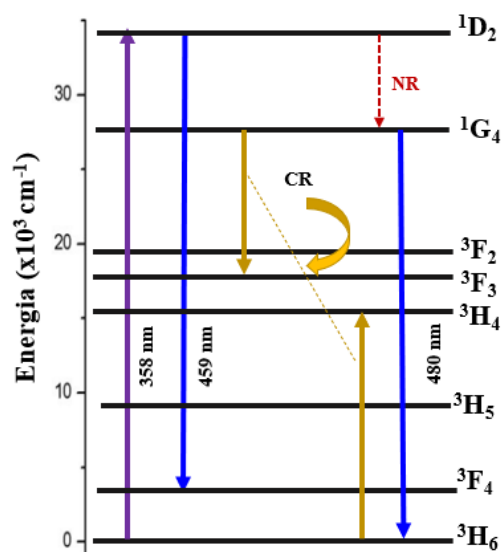


Figura 2.9 - Diagrama de energia do íon Tm^{3+} . Adaptado de [100].

A maioria dos trabalhos com vidros que utilizam os íons Tm^{3+} como dopantes volta-se para as aplicações desses materiais a respeito das emissões no infravermelho, como desenvolvimento de amplificadores de fibra óptica e conversores de frequência, em emissões que têm comprimentos de onda superiores a 1000 nm [99,101–103]. No entanto, uma quantidade menor de trabalhos da literatura estuda a emissão de luz azul deste íon.

Os íons Tm^{3+} possuem quatro níveis excitados: ${}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{H}_4$, ${}^1\text{G}_4$ e ${}^1\text{D}_2$. Entre estes, as bandas de emissões visíveis se dão por meio dos níveis ${}^1\text{G}_4$ (~ 480 nm) e ${}^1\text{D}_2$ (~ 455 nm). Essas transições ocorrem pela excitação UV em um comprimento de excitação em torno de 358 nm. A maioria dos íons Tm^{3+} decaem do nível excitado ${}^1\text{D}_2$ para o nível ${}^3\text{F}_4$, por meio de transição radiativa, com uma forte emissão azul em torno de 455 nm. Enquanto os outros íons de Tm^{3+} decaem para o estado fundamental ${}^3\text{H}_6$, com uma transição de baixa intensidade, também de cor azul, em 480 nm [104].

Alguns fenômenos podem ser explicados conhecendo esses níveis de energia. Por exemplo, como aponta Monisha *et al.* [100], nos níveis de energia do Tm^{3+} , os elétrons excitados tendem a transitar do estado ${}^1\text{D}_2$ para o nível ${}^1\text{G}_4$ por meio de transição não radiativa (NR), como mostrado na Figura 2.9. Já em altas concentrações de Tm^{3+} , os processos radiativos de transferência de energia podem ocorrer, como relaxação cruzada, isto ocorre porque os íons Tm^{3+} passam a ter uma menor distância interiônica, então, eles

assumem um estado metaestável de energia (3F_3), de modo que os íons presentes nesse estado atuem como doadores. Simultaneamente, os íons do estado fundamental 3H_6 passam para um estado de excitação metaestável (3H_4) e atuam como aceitadores. Neste ponto, a transferência de energia ocorre de 3F_3 para 3H_4 por meio do mecanismo de relaxação cruzada, encontrados em alguns trabalhos com dopagens de vidros com Tm^{3+} [105,106].

2.4.2 - Metais de transição

2.4.2.1 - Cromo

Os vidros dopados com íons de metais de transição (MT) têm aplicações tecnológicas promissoras em lasers de estado sólido, fósforos, conversores de energia solar e dispositivos eletrônicos. Os íons de MT podem se arranjar em diversas unidades estruturais, com diferentes números de coordenação [107–109]. A presença de íons de MT na rede vítrea se dá, principalmente, quando eles assumem estados de alta valência ou coordenação tetraédrica. No entanto, o alto teor de P_2O_5 nos vidros hospedeiros ajudam a promover estados de baixa oxidação ou coordenação octaédrica [110].

Os óxidos de cromo, sendo o Cr_2O_3 o mais comum, geralmente são adicionados nas matrizes vítreas e podem participar da rede vítrea como componente intermediário com unidades estruturais modificadoras ou formadoras de rede, a partir dos íons Cr^{3+} [CrO_6] e Cr^{6+} [CrO_4], respectivamente [111]. No entanto, para aplicações voltadas para áreas que requerem transições eletrônicas favoráveis às aplicações luminescentes, é necessário a presença dos íons Cr^{3+} , preferencialmente. Isto porque os íons Cr^{6+} estão associados ao processo de transferência de carga do metal para o ligante, aparecendo nos espectros de absorção na região UV com alta intensidade. Já os íons Cr^{3+} apresentam bandas de absorção intensas que vão da região UV até a região visível, e essas sim são as bandas características das emissões dos materiais dopados com óxidos de cromo, apresentando-se em variados comprimentos de onda do infravermelho, a depender das influências do material hospedeiro [108,112,113]. A Figura 2.10 mostra o diagrama de energia para íons Cr^{3+} .

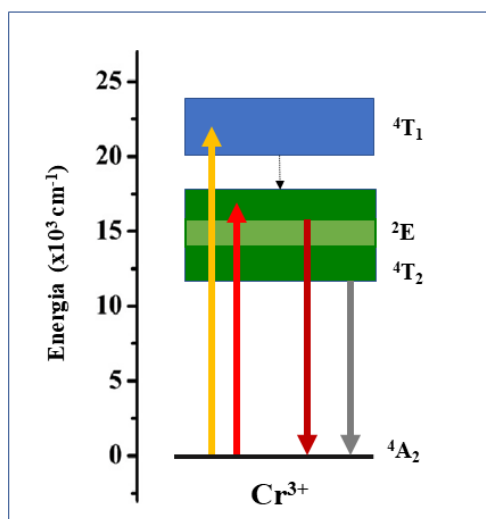


Figura 2.10 – Diagrama de energia do íon Cr^{3+} . Adaptado de [114].

Sabendo que o estado iônico Cr^{3+} é o responsável pelas propriedades luminescentes do material, conhecer suas características eletrônicas se tornam essenciais. Por isso, é interessante recorrer a parâmetros que ajudam a compreender as transições associadas ao orbital de valência d característico dos íons de MT. A seguir são descritos dois fatores importantes nos estudos que envolvem MT, reportados em muitos trabalhos com materiais vítreos contendo Cr^{3+} ; os diagramas de Tanabe-Sugano e parâmetro de Racah B.

2.4.2.2 - Tanabe-Sugano e parâmetro de Racah B

Os estudos dos MT são muito difundidos pela comunidade científica e isso se deve pela natureza química destes elementos. Os íons dos MT se formam por ocupação dos orbitais d na camada de valência. No entanto, não somente o estado de oxidação desses íons vão determinar as suas propriedades, pois os elementos que estes metais se ligam influenciam nas propriedades do material. Os metais de transição podem se ligar com diferentes tipos de ligantes e essas ligações podem resultar em diferentes geometrias moleculares ou diferentes unidades estruturais. Assim, diversos estudos de química inorgânica têm se voltado a entender as interações metal-ligante [115,116].

Baseado nos trabalhos de Yukito Tanabe e Satoru Sugano [117,118], os conhecidos diagramas de Tanabe-Sugano são recursos úteis nos estudos de MT. Eles são usados para descrever transições eletrônicas nos espectros de absorção, característicos de

cada metal, baseados na configuração eletrônica (orbitais d^n). A partir dos espectros de absorção experimentais, os diagramas Tanabe-Sugano são ferramentas úteis para calcular e aproximar o valor experimental da energia de divisão do campo ligante ou também chamado de desdobramento do campo cristalino (Δ_0); estes diagramas também são usados para estimar o valor do parâmetro de Racah B, que é o valor da energia de repulsão elétron-elétron gerado nos orbitais moleculares [119,120].

Os diagramas construídos por Tanabe e Sugano se baseiam nos estados eletrônicos de cada configuração possível dos orbitais d , sendo os diagramas para as configurações d^1 , d^9 e d^{10} desnecessários, uma vez que, na configuração d^1 não existe repulsão elétron-elétron, já que este elétron ocupa sozinho o orbital eletrônico. Além disso, este elétron promove apenas uma transição nos espectros de absorção UV-VIS-NIR; para configuração d^{10} , não existem transições eletrônicas, ou seja, o orbital eletrônico está totalmente preenchido; já a configuração d^9 se assemelha à configuração d^1 . Só existe uma transição possível, aparecendo apenas uma banda nos espectros de absorção, sendo o diagrama dispensável [120,121].

Para as demais configurações eletrônicas (d^2 a d^8), os diagramas Tanabe-Sugano são bastante úteis e se baseiam em níveis eletrônicos possíveis para cada configuração. A Figura 2.11 mostra um diagrama Tanabe-Sugano para configuração d^2 .

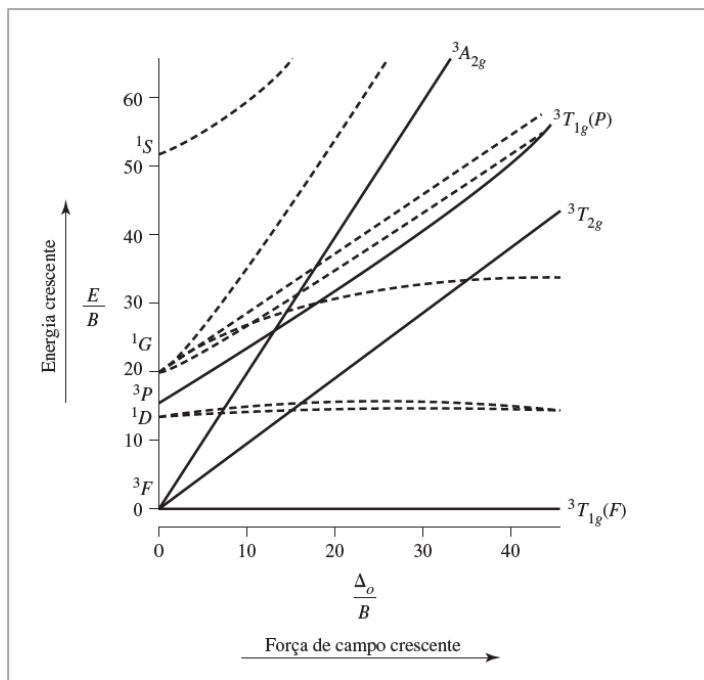


Figura 2.11 – Diagrama Tanabe-Sugano para configuração eletrônica d^2 [122].

Como visto na Figura 2.11, eles são plotados com os valores do eixo x expressos em termos de Δ_0 , dividido pelo parametro de Racah B. Já o eixo y é expresso pelos valores de energia E (hv), dividido pelo parametro de Racah B. A partir dos espectros de absorção, escolhe-se as duas transições de menor valor de frequência (ν_1 e ν_2) e utiliza-se esses valores para expressar em termos de y, uma vez que a razão entre as duas frequências é utilizada para estimar a razão entre os valores de E_1 e E_2 . A Equação 2.1 ajuda a entender esta relação:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{h\nu_2}{h\nu_1} = \frac{\nu_2}{\nu_1} \quad \text{Equação 2.1}$$

em que h é constante de Planck.

Ao calcular no diagrama dois pontos do eixo y, que correspondem ao valor da razão ν_2/ν_1 ou E_2/E_1 , pode-se calcular o valor de Δ_0/B , que é o valor do eixo x que corresponde às transições do nível de energia fundamental para o excitado. Por fim, pode-se calcular o parâmetro de Racah B a partir dos valores de E_2 , E_1 e Δ_0 .

REFERÊNCIAS

- [1] L.L. Hench, The story of Bioglass, (2006) 967–978. <https://doi.org/10.1007/s10856-006-0432-z>.
- [2] W.J. Chung, Y.H. Nam, Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter, ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 (2020) 016010. <https://doi.org/10.1149/2.0142001jss>.
- [3] E. Ma, J. Xu, Biodegradable Alloys: The glass window of opportunities, Nat. Mater. 8 (2009) 855–857. <https://doi.org/10.1038/nmat2550>.
- [4] C. Tuchinda, S. Srivannaboon, H.W. Lim, Photoprotection by window glass, automobile glass, and sunglasses, J. Am. Acad. Dermatol. 54 (2006) 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.jaad.2005.11.1082>.
- [5] W. Blanc, Y. Gyu Choi, X. Zhang, M. Nalin, K.A. Richardson, G.C. Righini, M. Ferrari, A. Jha, J. Massera, S. Jiang, J. Ballato, L. Petit, The past, present and future of photonic glasses: A review in homage to the United Nations International Year of glass 2022, Prog. Mater. Sci. 134 (2023) 101084. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101084>.
- [6] P.K. Gupta, Non-crystalline solids: Glasses and amorphous solids, J. Non. Cryst. Solids. 195 (1996) 158–164. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00502-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00502-1).
- [7] E.D. Zanotto, J.C. Mauro, The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate, J. Non. Cryst. Solids. 471 (2017) 490–495. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019>.
- [8] J.F. Löffler, Bulk metallic glasses, Intermetallics. 11 (2003) 529–540. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(03\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(03)00046-3).
- [9] D.C. Tran, G.H. Sigel, B. Bendow, Heavy Metal Fluoride Glasses and Fibers: A Review,

- J. Light. Technol. 2 (1984) 566–586. <https://doi.org/10.1109/JLT.1984.1073661>.
- [10] H. Kind, E. Gehlen, M. Aden, A. Olowinsky, A. Gillner, Laser glass frit sealing for encapsulation of vacuum insulation glasses, *Phys. Procedia*. 56 (2014) 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2014.08.075>.
 - [11] M. Bandiera, M. Verità, P. Lehuédé, M. Vilarigues, The technology of copper-based red glass sectilia from the 2nd century ad lucius verus villa in rome, *Minerals*. 10 (2020) 1–34. <https://doi.org/10.3390/min10100875>.
 - [12] A. Kozlovskiy, D.I. Shlimas, M. V. Zdorovets, E. Popova, E. Elsts, A.I. Popov, Investigation of the Efficiency of Shielding Gamma and Electron Radiation Using Glasses Based on TeO₂-WO₃-Bi₂O₃-MoO₃-SiO₂ to Protect Electronic Circuits from the Negative Effects of Ionizing Radiation, *Materials* (Basel). 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15176071>.
 - [13] P.K. Nielsen, C. Hemmingsen, S.U. Friis, J. Ladefoged, K. Olgaard, Comparison of straight and curled Tenckhoff peritoneal dialysis catheters implanted by percutaneous technique: A prospective randomized study, *Perit. Dial. Int.* 15 (1995) 18–21. <https://doi.org/10.1177/089686089501500104>.
 - [14] V.M. Goldschmidt, Die Gesetze der Krystallochemie, *Naturwissenschaften*. (1926). <https://doi.org/10.1007/BF01507527>.
 - [15] W.H. Zachariasen, The atomic arrangement in glass, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841–3851. <https://doi.org/10.1021/ja01349a006>.
 - [16] D.S. Brauer, Phosphate Glasses, *Bio-Glasses An Introd.* (2012) 45–64. <https://doi.org/10.1002/9781118346457.ch4>.
 - [17] E.M. Bouabdalli, M. El Jouad, S. Touhtouh, O. Sadek, A. Hajjaji, Structural studies on varied concentrations of europium doped strontium phosphate glasses, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.450>.
 - [18] M.G. Debijs, P.P.C. Verbunt, Thirty years of luminescent solar concentrator research: Solar energy for the built environment, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 12–35. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100554>.
 - [19] I. Duarte, A. Rotter, A. Malvestiti, M. Silva, The role of glass as a barrier against the transmission of ultraviolet radiation: An experimental study, *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.* 25 (2009) 181–184. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0781.2009.00434.x>.
 - [20] S.D. Rezaei, S. Shannigrahi, S. Ramakrishna, A review of conventional, advanced, and smart glazing technologies and materials for improving indoor environment, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 159 (2017) 26–51. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.08.026>.
 - [21] C. Zhu, J. Wang, M. Zhang, X. Ren, J. Shen, Y. Yue, Eu-, Tb-, and Dy-doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 854–861. <https://doi.org/10.1111/jace.12714>.
 - [22] Z. Khurshid, S. Husain, H. Alotaibi, R. Rehman, M.S. Zafar, I. Farooq, A.S. Khan, Novel techniques of scaffold fabrication for bioactive glasses, Elsevier Ltd., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102196-5.00018-5>.
 - [23] Z. Wang, L. Cheng, Effects of doping CeO₂/TiO₂ on structure and properties of silicate glass, *J. Alloys Compd.* 597 (2014) 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.232>.
 - [24] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed, New York, USA, 2005.
 - [25] W. Callister, D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 2007.

[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(87\)90343-0](https://doi.org/10.1016/0025-5416(87)90343-0).

- [26] N.I. Sorokin, Anion-conducting fluoride and oxyfluoride glasses, *Usp. Khim.* 70 (2001) 907–908. <https://doi.org/10.1070/rc2001v070n09abeh000674>.
- [27] L. Feng, J. Wang, Q. Tang, L. Liang, H. Liang, Q. Su, Optical properties of Ho³⁺-doped novel oxyfluoride glasses, *J. Lumin.* 124 (2007) 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.02.017>.
- [28] Y. Kawamoto, K. Ogura, M. Shojiya, M. Takahashi, K. Kadono, F1s XPS of fluoride glasses and related fluoride crystals.pdf, *J. Fluor. Chem.* 96 (1999) 135–139.
- [29] F. Gan, Optical properties of fluoride glasses: a review, *J. Non. Cryst. Solids.* 184 (1995) 9–20. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00592-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00592-3).
- [30] K. Yoshimoto, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Mizuguchi, Impact of the O/P ratio on the optical properties and structures of fluoride–phosphate glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 2852–2861. <https://doi.org/10.1111/jace.18973>.
- [31] D. Möncke, H. Eckert, Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, *J. Non-Crystalline Solids X.* 3 (2019) 100026. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
- [32] R. Lakshmikantha, R. Rajaramakrishna, R. V. Anavekar, N.H. Ayachit, Characterization and structural studies of vanadium doped lithium-barium-phosphate glasses, *Can. J. Phys.* 90 (2012) 235–239. <https://doi.org/10.1139/p2012-011>.
- [33] M.I. Ojovan, W.E. Lee, S.N. Kalmykov, An introduction to nuclear waste immobilisation, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03752-7>.
- [34] J.R. Jones, A.G. Clare, *Bio-Glasses: An Introduction*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9781118346457>.
- [35] M.E. Brown, *INTRODUCTION TO THERMAL ANALYSIS: Techniques and Applications*, 2005. <http://ebooks.springerlink.com>.
- [36] G. El-Damrawi, A.K. Hassan, A. Shahboub, Characteristic studies on Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glasses and glass ceramics, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 264 (2021) 114957. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114957>.
- [37] K.U. Kumar, S.S. Babu, C.S. Rao, C.K. Jayasankar, Optical and fluorescence spectroscopy of Eu₂O₃-doped P₂O₅-K₂O-KF-MO-Al₂O₃ (M = Mg, Sr and Ba) glasses, *Opt. Commun.* 284 (2011) 2909–2914. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.02.033>.
- [38] J. Lucas, Review: Fluoride glasses, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 1–13.
- [39] J.L. Adam, Fluoride glass research in France: Fundamentals and applications, *J. Fluor. Chem.* 107 (2001) 265–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
- [40] J.L. Adam, Non-oxide glasses and their applications in optics, *J. Non. Cryst. Solids.* 287 (2001) 401–404. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00632-9).
- [41] C. Frerichs, U.B. Unrau, Passive Q-switching and mode-locking of erbium-doped fluoride fiber lasers at 2.7 μm, *Opt. Fiber Technol.* 2 (1996) 358–366. <https://doi.org/10.1006/ofte.1996.0041>.
- [42] A.K. Pandey, A.K. Sharma, Simulation and analysis of plasmonic sensor in NIR with fluoride glass and graphene layer, *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.* 28 (2018) 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2017.12.003>.
- [43] L. Hesselink, J. Ralston, R. Macfarlane, Th³⁺-Color, (n.d.) 1185–1190.
- [44] B. Bendow, P.K. Banerjee, J. Lucas, G. Fonteneau, M.G. Drexhage, Polarized Raman Scattering in Rare-Earth Fluoride Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C-92-C-95. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15303.x>.

- [45] S.N. Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Optical and luminescence properties of Eu³⁺-doped phosphate based glasses, *Mater. Express.* 3 (2013) 231–240. <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1123>.
- [46] 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. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(97\)00055-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(97)00055-4).
- [47] T. Murata, K. Morinaga, K. Yoshino, H. Yoshida, Matrix effect on fluorescent properties of Ce³⁺ in fluorophosphate and fluoride glasses, in: *Phys. Chem. Glas.*, 2005.
- [48] A. Florez, S.L. Oliveira, M. Flórez, L.A. Gómez, L.A.O. Nunes, Spectroscopic characterization of Ho³⁺ ion-doped fluoride glass, *J. Alloys Compd.* 418 (2006) 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.12.088>.
- [49] C.R. Kurkjian, W.R. Prindle, Perspectives on the History of Glass Composition, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (2005) 795–813. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02415.x>.
- [50] D. Möncke, H. Eckert, Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluorophosphate glasses, *J. Non-Crystalline Solids X.* 3 (2019) 100026. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
- [51] D. Ehrhart, P. Ebeling, U. Natura, UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 263 (2000) 240–250. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00681-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00681-X).
- [52] P. Meejitpaisan, S. Kaewjaeng, Y. Ruangthawee, N. Sangwarantee, J. Kaewkhao, White Light Emission of Gadolinium Calcium Phosphate Oxide and Oxyfluoride Glasses Doped with Dy³⁺, *Mater. Today Proc.* 43 (2018) 2574–2587. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.619>.
- [53] M. Skruodiene, A. Katelnikovas, L. Vasylychko, R. Skaudzius, Tb³⁺ to Cr³⁺ energy transfer in a co-doped Y₃Al₅O₁₂ host, *J. Lumin.* 208 (2019) 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.048>.
- [54] S. Kostic, Z.Ž. Lazarevic, V. Radojević, A. Milutinovic, M. Romcevic, N.Ž. Romcevic, A. Valci, Study of structural and optical properties of YAG and Nd:YAG single crystals, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.11.033>.
- [55] Y. Peizhi, D. Peizhen, Y. Zhiwen, T. Yulian, Growth defects in Czochralski-grown Yb:YAG crystal, *J. Cryst. Growth.* 218 (2000) 87–92. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00531-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00531-5).
- [56] E. Kanchanavaleerat, D. Cochet-Muchy, M. Kokta, J. Stone-Sundberg, P. Sarkies, J. Sarkies, Crystal growth of high doped Nd:YAG, *Opt. Mater. (Amst).* 26 (2004) 337–341. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2003.09.013>.
- [57] S. Erdei, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agrawal, F.W. Ainger, W.B. White, The effect of powder preparation processes on the luminescent properties of yttrium oxide based phosphor materials, *Mater. Res. Bull.* 30 (1995) 745–753. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(95\)00052-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(95)00052-6).
- [58] S. Singh, A.P. Simantilleke, D. Singh, Crystal structure and photoluminescence investigations of Y₃Al₅O₁₂:Dy³⁺ nanocrystalline phosphors for WLEDs, *Chem. Phys. Lett.* 765 (2021) 138300. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138300>.
- [59] A. Ikesue, K. Kamata, K. Yoshida, Synthesis of Nd³⁺, Cr³⁺-codoped YAG Ceramics for High-Efficiency Solid-State Lasers, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2545–2547. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08699.x>.
- [60] Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang, Preparation of Y₃Al₅O₁₂:Eu phosphors by citric-gel method and their luminescent properties, *Opt. Mater. (Amst).* 20 (2002) 13–20. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00020-4).

- [61] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 106 (2004) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.031>.
- [62] R.F. Muniz, V.O. Soares, V.S. Zanuto, M.A.C. Melo, M. Sandrini, M.P. Belançon, A.N. Medina, M.L. Baesso, Color tunability and synergistic effect of PiG materials based on YAG:Ce³⁺ phosphor in SCS:Eu³⁺ glass, *J. Non. Cryst. Solids.* 574 (2021) 121169. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121169>.
- [63] M.H. Chang, D. Das, P. V. Varde, M. Pecht, Light emitting diodes reliability review, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 762–782. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.063>.
- [64] S. Liu, Y. Luo, M. He, X. Liang, W. Xiang, Novel CsPbI₃ QDs glass with chemical stability and optical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1998–2004. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.012>.
- [65] W.J. Chung, Y.H. Nam, Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 016010. <https://doi.org/10.1149/2.0142001jss>.
- [66] S. Kalaivani, K. Harikrishnan, S. Raveendran, S. Kannan, Crystallization of discrete ZrO₂ polymorph in the amorphous bioglass matrix comprising essential elements, *Mater. Chem. Phys.* 243 (2020) 122637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122637>.
- [67] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, *J. Mol. Struct.* 1020 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.053>.
- [68] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBaAl glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [69] S.K. Ruan, J.G. Zhou, A.M. Zhong, J.F. Duan, X.B. Yang, M.Z. Su, Synthesis of Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 72–75. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00276-X).
- [70] A.J.J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessière, B. Viana, Lanthanide energy levels in YPO₄, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.042>.
- [71] J. Yang, L. Luo, Z. Chen, X. Chen, X. Tang, Tb-doped YPO₄ phosphors: Polyacrylamide gel synthesis and optical properties, *J. Alloys Compd.* 689 (2016) 837–842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.065>.
- [72] X. Wu, L. Du, Q. Ren, O. Hai, A far-red emission Ca₃La₂W₂O₁₂:xMn⁴⁺ phosphor for potential application in plant growth LEDs, *J. Lumin.* 249 (2022) 118993. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118993>.
- [73] B. Dou, W. Du, F. Huang, H. Ma, Y. Hua, J. Zhang, S. Xu, A next-generation wide color gamut WLED with improved spectral performance in phosphor composite functional solid, *Ceram. Int.* (2020) 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.190>.
- [74] S.B. Castor, J.B. Hedrick, Rare Earth Elements, *Ind. Miner. Rocks Commod. Mark. Uses.* (2006) 769–792. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.07.007>.
- [75] M.R. Cicconi, G. Giuli, E. Paris, D.B. Dingwell, Europium structural environment in a sodium disilicate glass by XAS, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 1749–1753. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.029>.
- [76] E.C. Paz, J.D.M. Dias, G.H.A. Melo, T.A. Lodi, J.O. Carvalho, P.F. Façanha 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.04.080>.

- [77] K. Elzbieciak-piecka, M. Suta, L. Marciniak, Structurally induced tuning of the relative sensitivity of $\text{LaScO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ luminescent thermometers by co-doping lanthanide ions, *Chem. Eng. J.* 421 (2021) 129757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129757>.
- [78] M. Meng, T. Zhang, J. Wang, Z. Cheng, Y. Liu, X. Qiao, J. Wen, U. Resch-genger, W. Long, J. Ou, Optical Temperature Monitoring and Self-Heating in Photothermal Therapy, (2023). <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05110>.
- [79] Q. Li, B. Yan, Multi-component assembly of luminescent rare earth hybrid materials, *J. Rare Earths*. 37 (2019) 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.001>.
- [80] D.H. Cornell, Rare earths from supernova to superconductor, *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 2453–2464. <https://doi.org/10.1351/pac199365122453>.
- [81] H. M, *Rare Earth Elements : The Global Supply Chain*, (2013).
- [82] P. Babu, C.K. Jayasankar, Optical spectroscopy of Eu^{3+} ions in lithium borate and lithium fluoroborate glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 279 (2000) 262–281. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(99\)00876-5](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)00876-5).
- [83] X.Y. Chen, G.K. Liu, The standard and anomalous crystal-field spectra of Eu^{3+} , *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.09.002>.
- [84] M. Chowdhury, S.K. Sharma, Spectroscopic behavior of Eu^{3+} in SnO_2 for tunable red emission in solid state lighting devices, *RSC Adv.* 5 (2015) 51102–51109. <https://doi.org/10.1039/c5ra05360a>.
- [85] K.S. Lim, N. Vijaya, C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, Structural and luminescence properties of Sm^{3+} ions in zinc fluorophosphate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 35 (2013) 1557–1563. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.03.026>.
- [86] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.181>.
- [87] D.D. Ramteke, A. Balakrishna, V. Kumar, H.C. Swart, Luminescence dynamics and investigation of Judd-Ofelt intensity parameters of Sm^{3+} ion containing glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 64 (2017) 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.12.009>.
- [88] J. Xiao, C. Wang, X. Min, X. Wu, Y. Liu, Z. Huang, M. Fang, Multiple energy transfer in luminescence-tunable single-phased phosphor $\text{NaGdTiO}_4 : \text{Tm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}$, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.3390/nano10071249>.
- [89] A.D. Sontakke, K. Biswas, K. Annapurna, Concentration-dependent luminescence of Tb^{3+} ions in high calcium aluminosilicate glasses, *J. Lumin.* 129 (2009) 1347–1355. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.06.027>.
- [90] A. Hoaksey, J. Woods, K.N.R. Taylor, Luminescence of Tb^{3+} ions in silicate glasses, *J. Lumin.* 17 (1978) 385–400. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(78\)90048-0](https://doi.org/10.1016/0022-2313(78)90048-0).
- [91] E. Cavalli, P. Boutinaud, R. Mahiou, M. Bettinelli, P. Dorenbos, Luminescence Dynamics in Tb^{3+} -Doped CaWO_4 and CaMoO_4 Crystals, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 4916–4921. <https://doi.org/10.1021/ic902445c>.
- [92] C.K. Duan, P.A. Tanner, A. Meijerink, V. Makhov, 4f-5d transitions of Tb^{3+} in Cs_2NaYF_6 : The effect of distortion of the excited-state configuration, *J. Phys. Chem. A.* 115 (2011) 9188–9191. <https://doi.org/10.1021/jp205011v>.
- [93] M.E. Witkowski, A.J. Wojtowicz, High and low spin energy states of the $\text{Tb}^{3+} 4f^7 5d$ configuration in BaF_2 , *Opt. Mater. (Amst).* 33 (2011) 1535–1539. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.01.022>.
- [94] F. Xie, J. Li, Z. Dong, D. Wen, J. Shi, J. Yan, M. Wu, Energy transfer and luminescent properties of $\text{Ca}_8\text{MgLu}(\text{PO}_4)_7 : \text{Tb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ as a green-to-red color tunable phosphor under

- NUV excitation, *RSC Adv.* 5 (2015) 59830–59836. <https://doi.org/10.1039/c5ra08680a>.
- [95] V. Chandrappa, C. Basavapoornima, V. Venkatramu, S.R. Depuru, J. Kaewkhao, W. Pecharapa, C.K. Jayasankar, A critical review and future prospects of Dy³⁺-doped glasses for white light emission applications, *Optik (Stuttg.)* 266 (2022) 169583. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169583>.
- [96] Y. Fang, W. Zhuang, Y. Hu, X. Ye, X. Huang, Luminescent properties of Dy³⁺ ion in Ca₈Mg(SiO₄)₄Cl₂, *J. Alloys Compd.* 455 (2008) 420–423. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.131>.
- [97] P. Narwal, M.S. Dahiya, A. Yadav, A. Hooda, A. Agarwal, S. Khalsa, Improved white light emission in Dy³⁺ doped LiF–CaO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 498 (2018) 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.042>.
- [98] R. Sharma, A. Prasad, S. Kaur, N. Deopa, R. Rani, M. Venkateswarlu, A.S. Rao, Spectroscopic properties of deep red emitting Tm³⁺ doped ZnPbWTe glasses for optoelectronic and laser applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 516 (2019) 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.032>.
- [99] 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.020>.
- [100] M. Monisha, N.S. Prabhu, A. Nancy D'Souza, S. Bharadwaj, R.J. Chowdary, M.I. Sayyed, A.M.S. Alhuthali, Y. Al-Hadeethi, S.D. Kamath, Structural, dielectric, optical and photoluminescence studies of Tm³⁺ doped B₂O₃-BaO-MgO-Li₂O-Na₂O-LiF glasses featuring strong blue emission, *J. Non. Cryst. Solids.* 560 (2021) 120733. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120733>.
- [101] A.M. Elias, S. Ferdinand, B. Mwankemwa, J. Anjaiah, C. Laxmikanth, Influence of Bi³⁺ ions on photoluminescence properties of Tm³⁺ doped borotellurite glasses for the near-infrared emission applications, *Opt. Mater. (Amst.)* 125 (2022) 112140. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112140>.
- [102] H. Cankaya, A.T. Gorgulu, A. Kurt, M.B. Id, A. Sennaroglu, applied sciences Comparative Spectroscopic Investigation of Tm³⁺: Tellurite Glasses for 2- μ m Lasing Applications, 4 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.3390/app8030333>.
- [103] Y. Xiao, X. Kuang, Y. Yeung, M. Ju, Investigation of the Structure and Luminescence Mechanism of Tm³⁺-Doped LiYF₄: New Theoretical Perspectives, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 1211–1217. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02935>.
- [104] G. Lakshminarayana, U. Caldiño, A.N. Meza-Rocha, A. Lira, P.V. Rao, V. Singh, A. Dahshan, I. V. Kityk, D.E. Lee, J. Yoon, T. Park, Fluorescence features of Tm³⁺-doped multicomponent borosilicate and borotellurite glasses for blue laser and S-band optical amplifier applications, *Opt. Mater. (Amst.)* 96 (2019) 109354. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109354>.
- [105] X. Zhang, W. Yang, J. Zhang, J. Li, L. Jiang, X. Qi, High hardnesses of Tm³⁺-doped La₂O₃-Al₂O₃ luminescent glasses fabricated by containerless solidification, *J. Non. Cryst. Solids.* 525 (2019) 119599. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119599>.
- [106] K. Han, P. Zhang, S. Wang, Y. Guo, D. Zhou, F. Yu, Optical characterization of Tm³⁺ doped Bi₂O₃-GeO₂-Ga₂O₃ glasses in absence and presence of BaF₂, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep31207>.
- [107] W. Xu, D. Chen, S. Yuan, Y. Zhou, S. Li, Tuning excitation and emission of Mn⁴⁺ emitting center in Y₃Al₅O₁₂ by cation substitution, *Chem. Eng. J.* 317 (2017) 854–861. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.119>.

- [108] F.H. ElBatal, M.A. Marzouk, H.A. ElBatal, I.M. Elkashef, Gamma Irradiation Shielding Responses of Zinc Cadmium Phosphate Glasses Co-Doped with 3d Transition Metal Ions Assessed Through FTIR and Spectral Analysis, *J. Electron. Mater.* 51 (2022) 3248–3259. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09584-w>.
- [109] A. Tiwari, S.J. Dhoble, Tunable lanthanide/transition metal ion-doped novel phosphors for possible application in w-LEDs: a review, *Luminescence*. 35 (2020) 4–33. <https://doi.org/10.1002/bio.3712>.
- [110] H. Wen, P.A. Tanner, Optical properties of 3d transition metal ion-doped sodium borosilicate glass, *J. Alloys Compd.* 625 (2015) 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.094>.
- [111] E. Ebrahimi, M. Rezvani, Optical and structural investigation on sodium borosilicate glasses doped with Cr₂O₃, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 190 (2018) 534–538. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.09.031>.
- [112] H.Y. Morshidy, A.R. Mohamed, A.A. Abul-Magd, M.A. Hassan, Role of high energy Cr⁶⁺ optical transition induced by rare earth ion (La³⁺) in compositional-dependent borate glass, *Mater. Chem. Phys.* 289 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126503>.
- [113] M.A. Hassan, F.M. Ebrahim, M.G. Moustafa, Z.M. Abd El-Fattah, M.M. El-Okr, Unraveling the hidden Urbach edge and Cr 6+ optical transitions in borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 515 (2019) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.026>.
- [114] Z. Fang, Y. Li, F. Zhang, Z. Ma, G. Dong, J. Qiu, Enhanced sunlight excited 1-μm emission in Cr³⁺-Yb³⁺ codoped transparent glass-ceramics containing Y₃Al₅O₁₂ nanocrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 1105–1110. <https://doi.org/10.1111/jace.13449>.
- [115] J.D. Lee, *Química inorgânica não tão concisa*, Ed. Edgard Blucher. (1999).
- [116] C. Dall'Oglio, L. Hoehne, *Compostos de coordenação e a química inorgânica*, Rev. Destaques Acadêmicos. (2013).
- [117] Y. Tanabe, S. Sugano, Y. Tanabe (1954) *J. Phys. Soc. Jpn.* pdf, *J. Phys. Soc. Japan*. 9 (1954) 766–779.
- [118] Y. Tanabe, S. Sugano, On the Absorption Spectra of Complex Ions. I, (n.d.). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.753>.
- [119] F. Ahmad, E. Nabhan, Spectroscopic and mechanical studies of lithium aluminoborate glasses doped with chromium ions, *Opt. Quantum Electron.* 51 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1973-y>.
- [120] S. Islam, H. Akter, P.K. Bakshi, S. Blue, Crystal Field Splitting Energy (Δ_o) and Racah Parameters (B) of Some Metal-Saccharine and Metal-Saccharine-Ethylenediamine Complexes, 71 (2023) 6–12.
- [121] M.E. Moustafa, N.M. Meshal, M.I. Ayad, O.A. Goda, Aminopyridine Transition Metals Complexes; Characterization, Application and Molecular Orbital Calculation, *Benha J. Appl. Sci.* 5 (2020) 231–243. <https://doi.org/10.21608/bjas.2020.228550>.
- [122] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr, *Inorganic Chemistry* 5th Ed., 2014.

CAPÍTULO 3 – CARACTERIZAÇÕES

Nesta seção são apresentadas as técnicas e parâmetros utilizados para a realizações das caracterizações das amostras estudadas. As informações estão agrupadas, uma vez que os parâmetros de análise possuem características semelhantes, com destaque para as características específicas de cada série (as séries são vidros bases, denominada de PKAl; PKAl:Tm, sendo estes vidros PKAl dopados com Tm_2O_3 ; PKAl:Cr, que são vidros dopados com CrO_3 e para os materiais PiGs sintetizados).

3.1 - Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical modelo Empyrean, operando com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Para os difratogramas foi utilizado passo angular de 0,02 °/s, em intervalo angular de 10-60° (2 θ) para amostras vítreas e de 10-100° (2 θ) para os materiais cristalinos de YAG e PiG.

3.2 - Densidade e volume molar

O método de Arquimedes foi adotado para determinação dos valores de densidade, usando água destilada como líquido de imersão. A densidade volumétrica foi calculada a partir da Equação 3.1:

$$\rho_{vidro} = \frac{m_{ar}}{m_{ar}-m_{\acute{a}gua}} \times \rho_{\acute{a}gua} \quad \text{Equação 3.1}$$

na qual m_{ar} é a massa da amostra em ar, $m_{\acute{a}gua}$ é a massa da amostra imersa em água e $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade do líquido de imersão em uma determinada temperatura (neste caso, 0,9971 g/cm³ a 24 °C). Para medições das massas foi utilizado uma balança analítica (modelo AUW220D da SHIMADZU).

A partir dos dados de densidade, foi calculado o volume molar das amostras por meio da seguinte Equação 3.2:

$$V_m = \frac{M}{\rho_{vidro}} = \frac{\sum x_i M_i}{\rho_{vidro}} \quad \text{Equação 3.2}$$

na qual, M é a massa molar 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.

3.3 - Índice de refração e polarizabilidade eletrônica.

O método utilizado para medição do índice de refração se baseia em determinar o ângulo de Brewster. 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 3.3, também conhecida como Lei de Brewster [1,2].

$$\tan \theta_i = n \quad \text{Equação 3.3}$$

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, um detector fotodiodo e um microvoltímetro modelo 2100, marca *Keithley*. A partir do ângulo, no qual a intensidade do feixe é menor, é feita uma variação na reflexão de 10°, numa ordem de 5° para mais e 5° para menos. A tangente de θ_i é calculada quando os valores de y no gráfico de 1° derivada é igual a 0. Neste caso, é feito a média entre os dois valores de ângulo para encontrar o ângulo de Brewster. A Figura 3.1 mostra um exemplo das curvas obtidas.

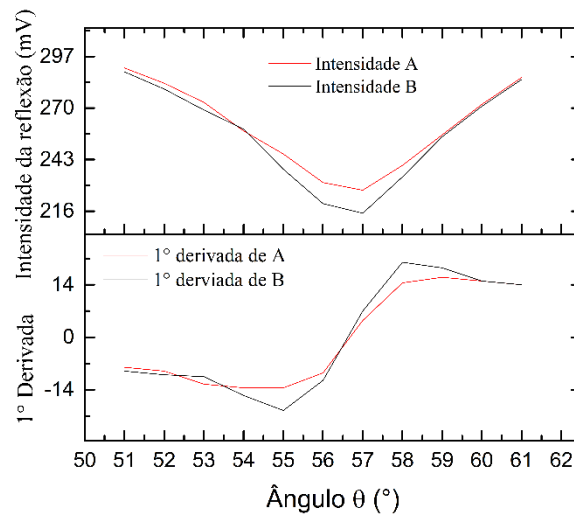


Figura 3.1 – Exemplo de curvas da intensidade do feixe refletido. A curva A representa a medição dos ângulos de reflexão em sentido horário, enquanto a curva B representa a medição no sentido anti-horário.

A partir do índice de refração e da densidade volumétrica, é possível calcular a polarizabilidade eletrônica (γ), calculando primeiro a refração molar (R_m) por meio da equação de Lorentz-Lorentz (Equação 3.4) [3,4]:

$$R_m = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \right] \left(\frac{M}{\rho} \right) = \left[\frac{n^2-1}{n^2+2} \right] V_m \quad \text{Equação 3.4}$$

em que $[(n^2-1)/(n^2+2)]$ é quantidade de reflexão perdida, M é a massa molar e $M/\rho = V_m$ é o volume molar. De acordo com Clausius-Mosotti [5,6], a polarizabilidade eletrônica pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\gamma = \left[\frac{3}{4\pi N} \right] R_m \quad \text{Equação 3.5}$$

em que N é número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ mol) e γ é a polarizabilidade eletrônica.

3.4 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas a partir de um espectrômetro da marca Bruker, modelo Vertex 70v. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com resolução de 4 cm^{-1} , numa faixa de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Para a análise de todas as amostras, foram pesadas 2 mg de amostra na forma de pó, para que junto com o composto KBr, formem uma pastilha total de 200 mg.

3.5 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas DSC das amostras PKAl foram obtidas com um instrumento Shimadzu, modelo DSC-60. As amostras vítreas foram moídas em almofariz de ágata, colocadas em cadinhos de platina e aquecidas a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de N_2 , numa faixa de temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.6 - Espectroscopia de Absorção Óptica

Os espectros de absorção óptica das amostras foram obtidos utilizando o Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da Shimadzu, modelo UV-3600, no intervalo de 200 a

3300 nm. Esta análise é baseada na lei de Lambert-Beer, na qual A absorbância A é determinada por meio da Equação 3.6:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{Equação 3.6}$$

em que I_0 é a radiação incidente no material, I é a radiação que é transmitida por ele e A é a absorbância. Os resultados desta análise são apresentados em termos de coeficiente de absorção (α) em função do comprimento de onda. Calcula-se o α por meio da Equação 3.7:

$$\alpha = \frac{2,303 \cdot A}{l} \quad \text{Equação 3.7}$$

em que l é a espessura da amostra.

Com os dados do coeficiente de absorção óptica foi calculado o *band gap* óptico. Para vidros e semicondutores, a energia de *band gap* óptico é dada pela equação de Tauc's e Wood [5,7,8]:

$$E_g = \alpha(h\nu)^m \quad \text{Equação 3.8}$$

na qual, $h\nu$ é a energia do fóton, E_g 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 [9,10].

3.7 - Expansão térmica

Os resultados do coeficiente de expansão térmica linear das amostras PKAl foram obtidos utilizando um dilatômetro da marca Netzsch modelo DIL402C. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min na faixa de temperatura de 30 até 420 °C. As medidas foram realizadas em atmosfera à vácuo, com comprimento médio de 6,4 mm.

3.8 - Excitação e luminescência das amostras dopadas

Para realização das medidas de excitação e emissão das amostras dopadas utilizou-se um espectrofluorímetro modelo Shimadzu RF-6000, com lâmpada de xenônio com faixa espectral de 200 a 900 nm.

Para a série de amostras dopadas PKAl:Tm, as medidas de excitação foram realizadas monitorando o comprimento de emissão de 453 nm. Já as medidas de emissão foram realizadas utilizando o comprimento de excitação de 358 nm.

Para os materiais PiG dopados foram feitas excitações nos comprimentos de onda de 394 nm para o íon Eu^{3+} , 405 e 410 nm para o Sm^{3+} , 325 nm para o íon Tb^{3+} e 351 e 390 nm para os íons Dy^{3+} . Os espectros de excitação foram feitos monitorando a banda de maior intensidade para cada material dopado.

Os diagramas CIE foram construídos a partir dos espectros de emissão das amostras PKAl:Tm, amostras YAG e PiG dopadas. O diagrama CIE é apresentado numa projeção bidimensional, na qual os valores de x e y são coordenadas obtidas por meio das bandas de emissão das amostras. O modelo utilizado foi o CIE 1931 [11,12].

Para as amostras PKAl:Cr as medidas dos espectros de excitação foram realizadas monitorando o comprimento de onda emissão em 825 nm, enquanto as medidas dos espectros de emissão foram realizadas utilizando o comprimento de excitação de 551 nm.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Walker, Fundamentals of Physics - Halliday & Resnick 10th, 2015. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [2] M. Born, E. Wolf, Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light . Elsevier., (2013) 13.
- [3] M.K. Narayanan, H.D. Shashikala, Thermal and optical properties of BaO-CaF₂-P₂O₅ glasses, J. Non. Cryst. Solids. 422 (2015) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.038>.
- [4] K. Yoshimoto, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Mizuguchi, Impact of the O/P ratio on the optical properties and structures of fluoride–phosphate glass, J. Am. Ceram. Soc. 106 (2023) 2852–2861. <https://doi.org/10.1111/jace.18973>.
- [5] A.H. Hammad, A.M. Abdelghany, Optical and structural investigations of zinc phosphate glasses containing vanadium ions, J. Non. Cryst. Solids. 433 (2016) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.016>.
- [6] 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.

<https://doi.org/10.4314/ijest.v4i4.3>.

- [7] H.A. Elbatal, Z.E. Elmandouh, H.A. Zayed, S.Y. Marzouk, G.M. Elkomy, A. Hosny, Gamma rays interaction with copper doped lithium phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1054–1055 (2013) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.09.022>.
- [8] M. Arshad, N.U. Saqib, G. Rooh, N. Chanithima, F. Zaman, M. Asif, H.J. Kim, S. Kothan, S. ul Haq, J. Kaewkhao, Spectroscopic and photoluminescence properties of praseodymium doped potassium aluminum phosphate (P_2O_5 - K_2O - Al_2O_3) glasses for optoelectronics applications., *J. Non. Cryst. Solids.* 586 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121570>.
- [9] P.P. Pawar, S.R. Munishwar, S. Gautam, R.S. Gedam, Physical, thermal, structural and optical properties of Dy^{3+} doped lithium alumino-borate glasses for bright W-LED, *J. Lumin.* 183 (2017) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.027>.
- [10] Y. Wang, S. Dai, F. Chen, T. Xu, Q. Nie, Physical properties and optical band gap of new tellurite glasses within the TeO_2 - Nb_2O_5 - Bi_2O_3 system, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 407–411. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.117>.
- [11] A.B.F.A. Mohammed, G. Lakshminarayana, S.O. Baki, K.A. Bashar, I. V. Kityk, M.A. Mahdi, Optical and dielectric studies for Tb^{3+}/Sm^{3+} co-doped borate glasses for solid-state lighting applications, *Opt. Mater. (Amst).* 86 (2018) 387–393. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.033>.
- [12] L.H.C. Andrade, S.M. Lima, M.L. Baesso, A. Novatski, J.H. Rohling, Y. Guyot, G. Boulon, Tunable light emission and similarities with garnet structure of Ce-doped LSCAS glass for white-light devices, *J. Alloys Compd.* 510 (2011) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.08.053>.

CAPÍTULO 4

Propriedades estruturais, térmicas e espectroscópicas do sistema vítreo P_2O_5 -KF- Al_2O_3 (PKAl)

4.1 - Introdução

Os vidros fluoretos têm sido investigados como novos materiais há muitos anos, e a descoberta desses vidros induziu à formação de diferentes composições contendo compostos como KF, ZnF_2 , AlF_3 , PbF_2 , LiF e CaF_2 [1–6]. Os vidros com fluoretos de metais pesados têm recebido considerável atenção dos pesquisadores por apresentarem propriedades ópticas únicas e possibilidades de aplicações em diversos campos tecnológicos [7–9]. Estes vidros são particularmente interessantes porque os estudos desses materiais podem fornecer informações sobre o mecanismo de formação do vidro e os princípios subjacentes à estrutura dos materiais amorfos.

Para matrizes de vidros fosfatos, a adição de fluoretos apresenta as vantagens combinadas dos vidros feitos com compostos óxidos e fluoretos, como alta estabilidade térmica, alta transparência, baixa energia de fônons, baixo ponto de fusão e alta resistência mecânica, em comparação com outros tipos de sistemas [1,7]. Com a capacidade de aprimoramento das propriedades, os vidros oxifluoretos são adequados para uma ampla gama de aplicações em tecnologias fotônicas [10,11]. Além disso, uma variedade de sistemas de vidros fosfatos foi desenvolvida combinando SiO_2 , B_2O_3 e TeO_2 (formadores de rede) e outros óxidos como Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , PbO , BaO , CaO , entre outros [12–15], ou mesmo composições de P_2O_5 com compostos fluoretos [16–18]. Ajustando as suas composições químicas, esses sistemas à base de P_2O_5 podem ser úteis para diversas aplicações práticas, como vidros para lasers de estado sólido, amplificadores, fibras ópticas e vidros bioativos.

Apesar da promissora aplicabilidade, os sistemas de vidros fosfatos apresentam uma desvantagem associada à baixa estabilidade em ambientes com O_2 ou H_2O [19,20]. Portanto, a adição de Al_2O_3 neste tipo de sistema de vidro pode aumentar a resistência a ambientes úmidos a partir das mudanças nas unidades de PO_4 , formando ligações P–O–Al–O–P, que afetam diretamente as propriedades do vidro, como durabilidade química, densidade e T_g [12]. Entretanto, uma diminuição da temperatura de cristalização (T_c) e o aumento da temperatura de fusão (T_m) também podem acontecer. Com isto, as condições

de síntese do vidro requerem temperaturas muito altas, o que demanda cuidado às quantidades de Al_2O_3 adicionadas [21–23]. Logo, a adição de Al_2O_3 e KF na composição do vidro permite a síntese de materiais com boas características em termos de durabilidade química e propriedades ópticas, permitindo a síntese de vidros oxifluoretos com P_2O_5 estáveis para aplicações optoeletrônicas.

Deste modo, este capítulo tem como objetivo demonstrar resultados da substituição de P_2O_5 por Al_2O_3 em vidros oxifluoretos de fosfato $((50-x)\text{P}_2\text{O}_5-50\text{KF}-x\text{Al}_2\text{O}_3$, com $x = 8, 12, 16$ e 20 %mol) apontando potenciais aplicações tecnológicas para dispositivos fotônicos. Caracterizações de DRX, FTIR, absorção óptica, *band gap* óptico, densidade e volume molar, índice de refração, polarizabilidade eletrônica, DSC e expansão térmica foram realizadas.

4.2 - Preparação das amostras

Os vidros foram sintetizados com os seguintes reagentes: P_2O_5 (99%), Al_2O_3 e KF (99,99%), marca Sigma-Aldrich. As amostras foram sintetizadas usando a técnica convencional de fusão-resfriamento. A Tabela 4.1 apresenta informações sobre a composição dos vidros de PKAl e a temperatura em que eles foram sintetizados.

Tabela 4.1 - Composição nominal (% mol e % peso) e codificação das amostras estudadas. As temperaturas de síntese de cada amostra estão descritas na coluna T_s , assim como a temperatura do molde (T_{molde}).

Nome das amostras	P_2O_5		KF		Al_2O_3		T_s (°C)	T_{molde} (°C)
	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso		
PKAl:8	42,00	61,57	50,00	30,00	8,00	8,43	1200	400
PKAl:12	38,00	56,64	50,00	30,51	12,00	12,85	1300	430
PKAl:16	34,00	51,54	50,00	31,02	16,00	17,44	1300	450
PKAl:20	30,00	46,28	50,00	31,56	20,00	22,16	1400	450

Os reagentes foram pesados e posteriormente homogeneizados em almofariz de ágata. A mistura, na forma de pó, foi então transferida para um cadinho de platina e levada ao forno para fusão. Os vidros foram sintetizados numa faixa de temperatura de 1200-1400 °C, depois vertidos em um molde de aço inoxidável pré-aquecido abaixo da T_g . As amostras vítreas foram tratadas termicamente por 300 min, para minimizar as tensões

residuais internas dos vidros. As amostras foram cortadas e polidas opticamente com lixas de diferentes granulometrias (n° 600, 800, 1200, 1500, 2000, 2400). A Figura 4.1 mostra o diagrama ternário das composições sintetizadas e uma fotografia das amostras PKAl.

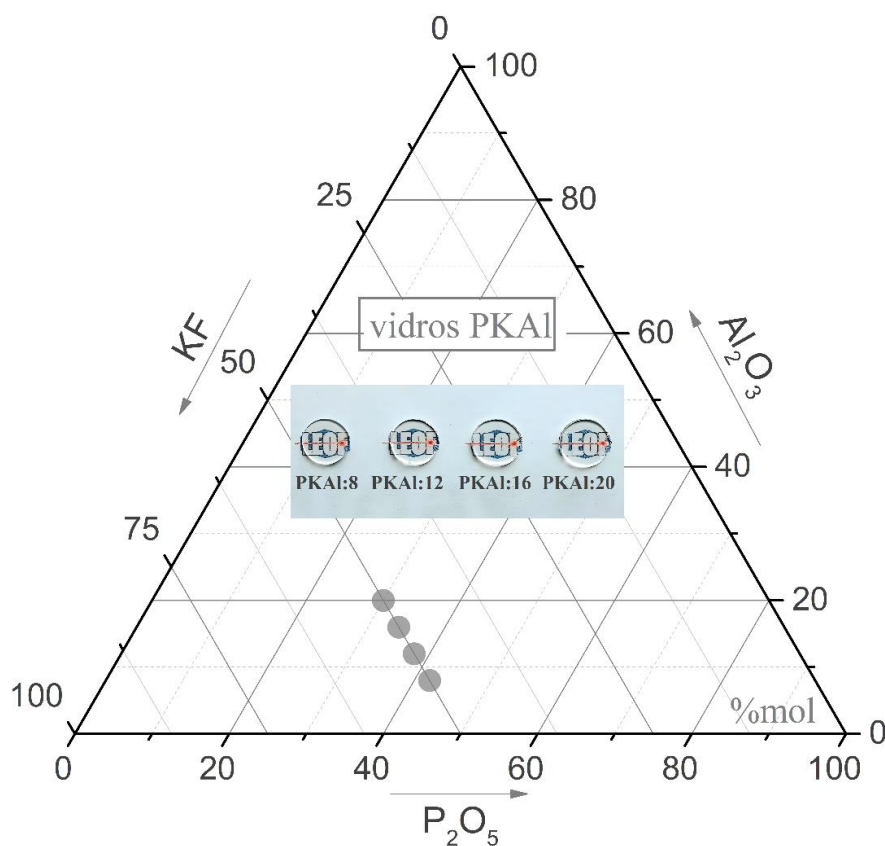


Figura 4.1 – Diagrama ternário do sistema PKAl mostrando as composições de amostras preparadas. No *inset* são apresentadas as amostras com concentração de Al_2O_3 de 8, 12, 16 e 20 %mol.

A síntese das amostras com Al_2O_3 entre 8-20 %mol permitiu a formação de um material com boa qualidade óptica, sem cristalitos visíveis ou estrias aparentes. Os resultados obtidos a partir das caracterizações dos vidros sintetizados são apresentados e discutidos em seguida.

4.3 - Resultados e discussão

4.3.1 - DRX dos vidros sintetizados

Os difratogramas dos vidros PKAl são mostrados na Figura 4.2.

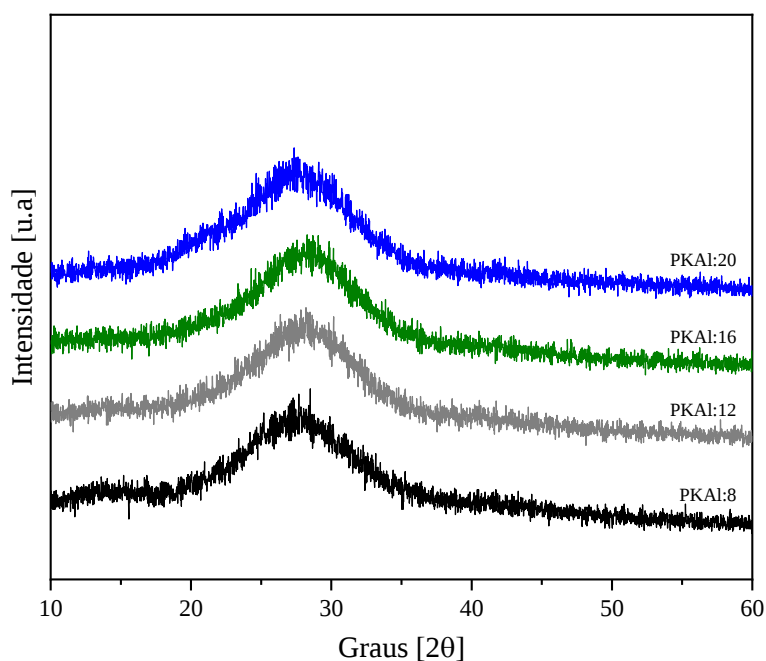


Figura 4.2 – Difratogramas de DRX para amostras de PKAl, com variação na concentração de Al_2O_3 de 8 a 20 %mol.

Os padrões de DRX das amostras PKAl apresentados na Figura 4.2 estão de acordo com os difratogramas de vidros de fosfatos encontrados na literatura, uma vez que eles possuem uma banda centrada em torno de 28 °(2θ) [24–26]. A banda larga em 28 °(2θ) e a ausência de qualquer pico estreito nos difratogramas das amostras PKAl caracterizam desordem de longo alcance na rede vítrea para todas as amostras, evidenciando assim, a natureza amorfa dos materiais. Além disso, a variação de Al_2O_3 não provocou alterações significativas nas características das bandas nos padrões de DRX.

4.3.2 - FTIR dos vidros PKAl

Os espectros de FTIR dos vidros PKAl são mostrados de 450 a 2500 cm^{-1} na Figura 4.3. Observa-se que os espectros dos vidros investigados mudam consideravelmente devido à substituição de P_2O_5 por Al_2O_3 , indicando que os vidros PKAl são sensíveis à disposição dos grupos estruturais de fosfatos na forma de cadeias químicas.

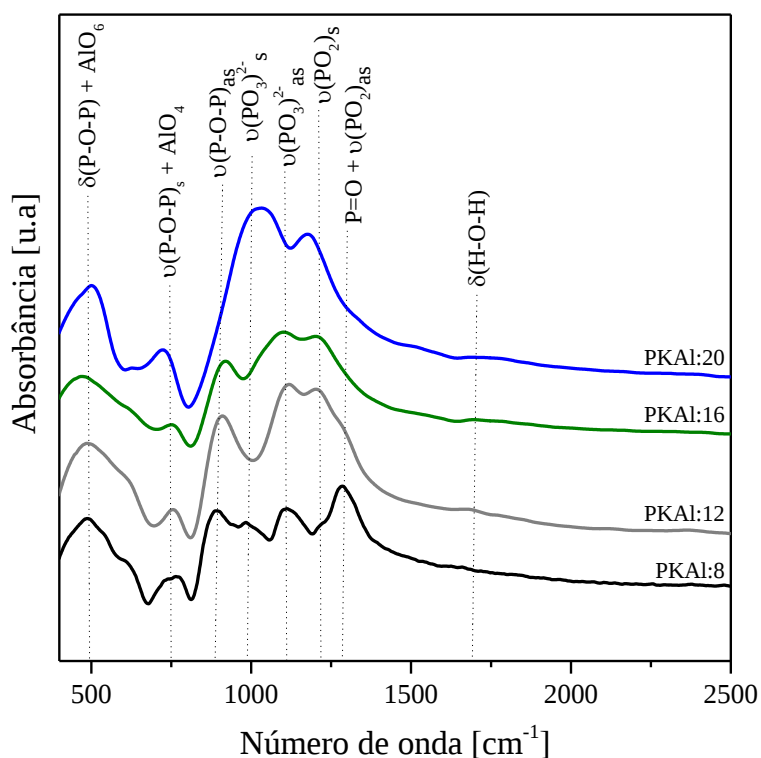


Figura 4.3 - Os espectros de FTIR dos vidros PKAl contendo 8-20 %mol de Al_2O_3 .

De acordo com diversos autores [22,27–31], a banda em torno de 450-690 cm^{-1} corresponde às vibrações do modo P-O-P e grupos AlO_6 . A banda em torno de 690-810 cm^{-1} corresponde às vibrações dos grupos AlO_4 e P-O-P em unidades estruturais Q^2 . A banda em 904 cm^{-1} corresponde às vibrações de estiramento dos grupos P-O-P também em unidades estruturais Q^2 . Vibrações em torno de 1010 e 1100 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos $(\text{PO}_3)^{2-}$ do tipo Q^1 . A banda em torno de 1275 cm^{-1} é atribuída às vibrações de grupos P=O e vibração de estiramento assimétrico (PO_2) do tipo Q^2 , evidenciada para amostra PKAl:8.

Alguns trabalhos relatam as características dos vidros fosfatos a partir de alterações provocadas pela adição de diferentes componentes. El-Damrawi *et al.* [27] afirmaram que o espectro FTIR para um vidro de fosfato sem alumina é caracterizado por conter grupos metafosfatos do tipo Q^2 com bandas mais intensas em 900 e 1280 cm^{-1} correspondendo ao estiramento assimétrico da ligação dupla (P=O) em vibrações sobrepostas com grupos PO^{2-} , além de vibração de estiramento das ligações P–O–P em unidades Q^2 e Q^1 . Da mesma forma, essa característica é similar da evidenciada para a amostra com a menor concentração de Al_2O_3 (PKAl:8). Conforme a concentração de Al_2O_3 aumenta essas bandas mudam, até chegar ao ponto do espectro de FTIR apresentar características completamente distintas para a amostra PKAl:20. Yasser *et al.* [29,32] relataram que a presença de unidades AlO_4 ou AlO_6 na rede estrutural depende da concentração de Al_2O_3 e da própria natureza da rede. Nesse sentido, as unidades estruturais com diferentes frações de AlO_4 e AlO_6 afetam as estruturas dos fosfatos e alteram o empacotamento atômico da rede vítrea, afetando propriedades como densidade, volume molar, T_g , T_f etc.

Os espectros dos vidros PKAl foram deconvoluídos de acordo com estudos de vidros fosfatos, a fim de analisar as áreas correspondentes às vibrações relacionadas aos grupos AlO_n e o perfil das bandas de cada amostra de PKAl [29,33–35]. Na Figura 4.4 estão apresentadas as deconvoluções para as amostras PKAl:8 e PKAl:20, como exemplo.

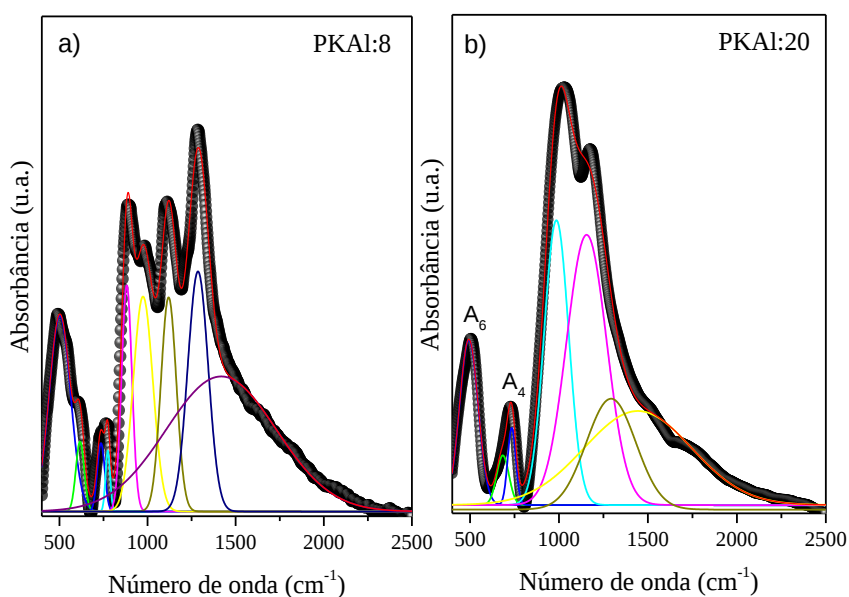


Figura 4.4 - A deconvolução das bandas dos espectros FTIR para vidros PKAl por meio de funções gaussianas. a) amostra PKAl:8 b) amostra PKAl:20.

A fração relativa das unidades AlO_4 e AlO_6 foi calculada a partir das áreas das bandas correspondentes a essas vibrações (mostradas na Figura 4.4, A_4 = área para banda com AlO_4 ; A_6 = área para banda com AlO_6) [29,36–38]. Os resultados são mostrados na Figura 4.5a, e na Figura 4.5b, é mostrado uma ilustração para a proposta da estrutura dos vidros PKAl, baseados em trabalhos com vidros fluorofosfatos e oxifluorofosfatos, com unidades estruturais de fosfatos e de unidades de alumínio [12,39,40]. As alterações das unidades estruturais de Al_2O_3 favorecem a maior formação de ligações Al-O-P.

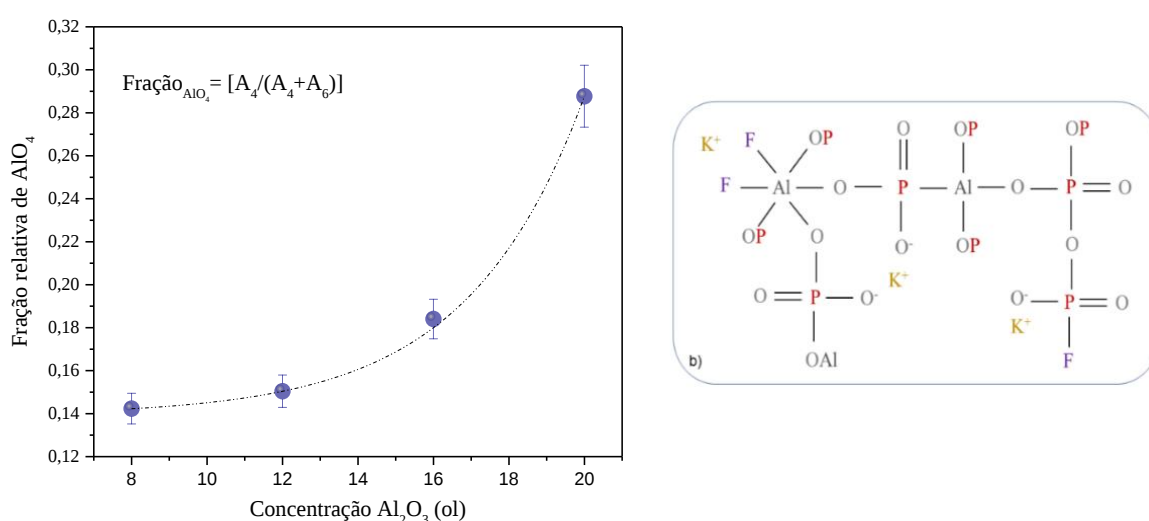


Figura 4.5 – a) Variação da fração relativa $[A_4/(A_4 + A_6)]$ dos grupos AlO_4 no sistema de vidro $(50-x)\text{P}_2\text{O}_5$ - 50KF - $x\text{Al}_2\text{O}_3$ em função da concentração de Al_2O_3 . b) Ilustração de uma proposta estrutural dos vidros PKAl.

O aumento na concentração de grupos tetraédricos do tipo Q^1 é esperado proporcionalmente à diminuição de P_2O_5 , enquanto o aumento da concentração de Al_2O_3 acontece. Nessas condições, os íons de alumínio são principalmente hexacoordenados, quando a concentração de Al_2O_3 é menor; quando há maiores quantidades de Al_2O_3 , os íons de alumínio são encontrados principalmente na forma tetracoordenada, de acordo com trabalhos encontrados na literatura [22,41].

Como reportado por Möncke, D. e Eckert, H. [39], os modificadores de rede (como K_2O , KF , CaO) criam locais aniônicos nos quais as cargas negativas compensam as cargas positivas dos cátions dos metais alcalinos. O componente com flúor também pode agir como um modificador de rede, quebrando ligações da rede. No entanto, o flúor

de alta coordenação geralmente não forma ligações covalentes (diferente dos óxidos) e não foi possível identificá-los nos espectros de FTIR. Todas as amostras de PKAl possuem quantidades fixas de KF (50 %mol), entretanto, a quantidade do óxido formador de rede (P_2O_5) diminui de 42 para 30 %mol, com a adição gradual de Al_2O_3 , e isto também diminui a quantidade de oxigênios na rede, favorecendo a despolimerização da estrutura. O resultado é a progressiva disruptura da rede e conversão de Q^2 em espécies Q^1 ou mesmo Q^0 .

4.3.3 - Espectros de absorção óptica e band gap óptico

A Figura 4.6 mostra os espectros de coeficiente de absorção UV-VIS-NIR dos vidros PKAl. Os espectros desses vidros mostram uma forte absorção de UV de 200 a 340 nm e acima de 340 nm há alta transparência até 2700 nm. Essa propriedade permite o uso desses vidros para diversas aplicações ópticas, como lentes e filtros ópticos. Além disso, esses materiais são potenciais candidatos como hospedeiros de terras-raras e de metais de transição, visando aplicações de lasers, LEDs e outros dispositivos fotônicos. Acima de 2700 nm, os vidros PKAl apresentaram uma banda referente aos grupos -OH, que diminui com o aumento da concentração de Al_2O_3 , uma vez que a presença deste óxido intermediário pode modificar as cadeias poliméricas das unidades de fosfato e reforçar o vidro contra corrosões provocadas por moléculas de água. Esses resultados concordam com a absorção de bases vítreas não dopadas em sistemas fosfatos [42–45].

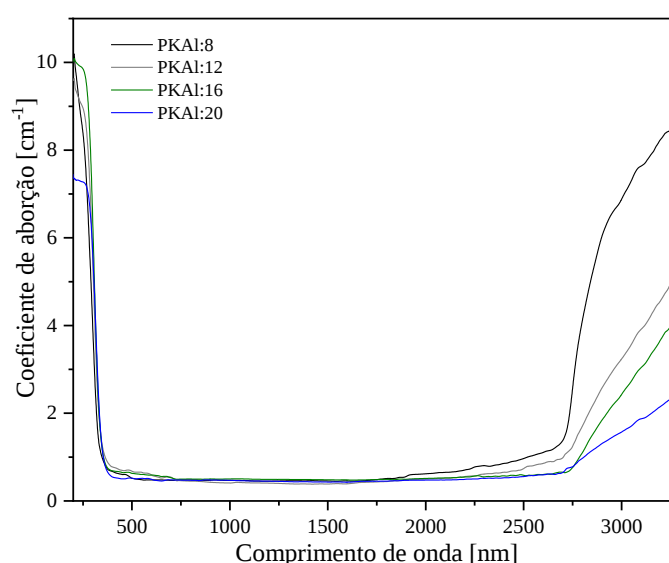


Figura 4.6 - Espectro de absorção UV-VIS-NIR das amostras PKAl para diferentes concentrações de Al_2O_3 .

A partir dos espectros de absorção óptica foi calculado o *band gap* óptico (E_g) para os vidros PKAl e os valores estão apresentados na Figura 4.7.

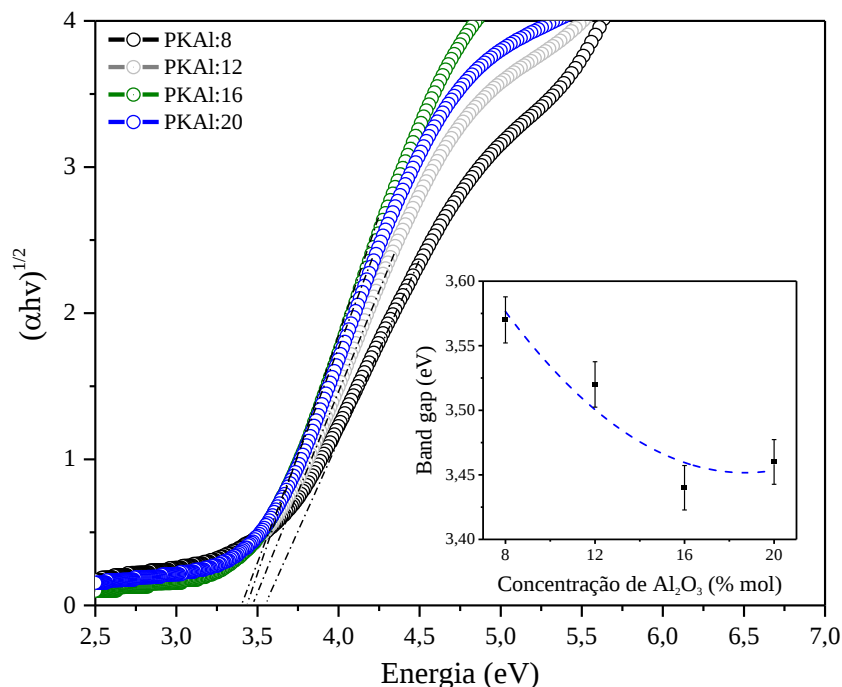


Figura 4.7-Valores de *band gap* calculados pelo método de Tauc, na qual $(\alpha hv)^{1/2}$ está representado em função da energia (eV) dos vidros PKAl. No *inset* é mostrado a variação dos valores de *band gap* em função da concentração de Al₂O₃.

A Figura 4.7 apresenta os resultados de E_g com extrapolação das curvas usando a fórmula de Tauc. Os dados foram plotados com $(\alpha hv)^{1/2}$ em função da energia do fóton (eV) [46–48]. Os valores de E_g são mostrados no *inset* da Figura 7, no qual é observado que o vidro PKAl:8 tem o maior valor de E_g . As mudanças nos valores de E_g , quando Al₂O₃ substitui P₂O₅, ocorrem a partir das mudanças na estrutura (como mostrado nos resultados de FTIR). O E_g é sensível para ligações entre os átomos, sendo assim, a contração da rede e as mudanças nos comprimentos das ligações podem influenciar na diminuição desses valores [49]. Além disso, a possível diminuição de BOs relacionada à formação de novas estruturas AlO_n e também a diminuição do teor de P₂O₅ na rede vítrea pode promover uma diminuição dos valores de *band gap* [50]. Para a amostra PKAl:20 observa-se um aumento em relação à amostra PKAl:16. Essa descontinuidade pode estar associada à razão de conversões das unidades Q² para Q¹, sendo que as unidades Q¹ são predominantes para a amostra PKAl:20.

4.3.4 - Cálculo da energia de fônons

Uma propriedade importante para os vidros luminescentes é a energia de fônons, em que valores menores dessa energia podem favorecer a luminescência de dopantes e potencializar a aplicação do material. O valor da energia de fônons é importante porque o decaimento multifônico dos íons TR em um vidro depende da energia máxima de fônons do vidro hospedeiro [51]. Alguns trabalhos sugerem um método para calcular a energia de fônons de vidros, tomando como base os valores de *band gap* óptico de transições diretas e indiretas calculados pelo método de Tauc (ver Equação 4.1) [52,53]. Os valores de energia de fônons calculados (E_{Ω}) para os vidros PKAl são mostrados na Figura 4.8. No caso do vidro, alguns trabalhos mostram que a energia de fônons corresponde à maior vibração de estiramento de energia do espectro FTIR e este resultado também é mostrado na Figura 4.8 [52,54].

$$E_{\Omega} = \frac{\Delta E_g}{2} \quad \text{Equação 4.1}$$

Na Equação 4.1, o denominador 2 é devido à existência de dois estados de *spin* do elétron para cada momento permitido e ΔE_g é a diferença do *band gap* óptico ajustado por $(\alpha h\nu)^{1/2}$ referente a uma transição direta e o *band gap* óptico calculado por $(\alpha h\nu)^2$ referindo-se a uma transição indireta.

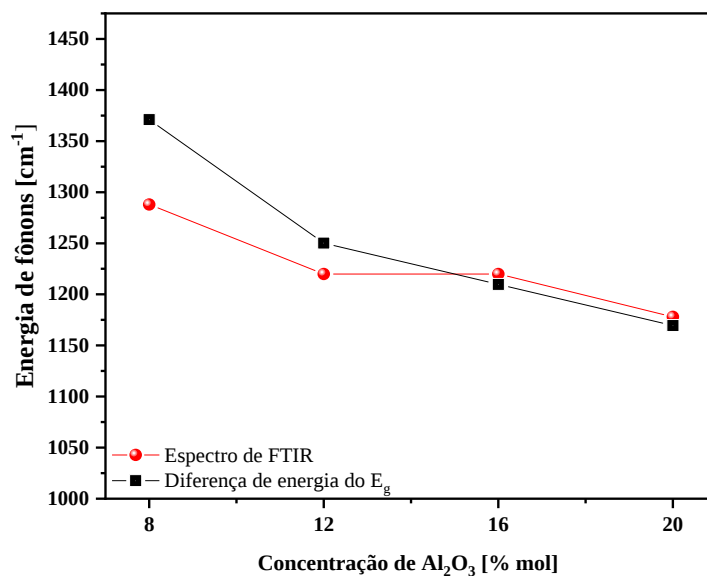


Figura 4.8 - As energias de fônons dos vidros PKAl determinadas a partir dos espectros de FTIR em comparação com as energias de fônons calculadas a partir da diferença de energia do *band gap* óptico.

Os valores de energia de fônons dos vidros PKAl, determinada pela Equação 4.1e pelos espectros FTIR, apresentados na Figura 4.8, mostram uma boa correspondência e diminuem com o aumento da concentração de Al_2O_3 . A inserção de Al_2O_3 promove a diminuição da energia de fônons e melhora a estabilidade química em ambientes úmidos, como demonstrado nos espectros UV-VIS-NIR, em que a banda de grupos $-\text{OH}$ apresenta coeficientes de absorção mais baixos para vidros com maiores concentrações de Al_2O_3 . É estabelecido que os grupos $-\text{OH}$ coordenados à matriz hospedeira podem afetar negativamente as propriedades de luminescência devido à sua natureza vibracional. Assim, a diminuição desses grupos contribui para a redução de perdas de emissão por processos não radiativos na rede [55,56].

4.3.5 - Densidade e volume molar

As propriedades de densidade e volume molar são importantes para os materiais e são afetadas por mudanças composicionais. Para os vidros, a distribuição dos átomos ou grupos atômicos e a forma que estão empacotados na rede pode influenciar em diversas propriedades. A depender da composição química do vidro, essas medidas ajudam a compreender outras propriedades como: índice de refração, condutividade/difusividade térmica, valores de T_g e T_x , dentre outras [57,58]. Os resultados de densidade e volume molar dos vidros PKAl são mostrados na Figura 4.9.

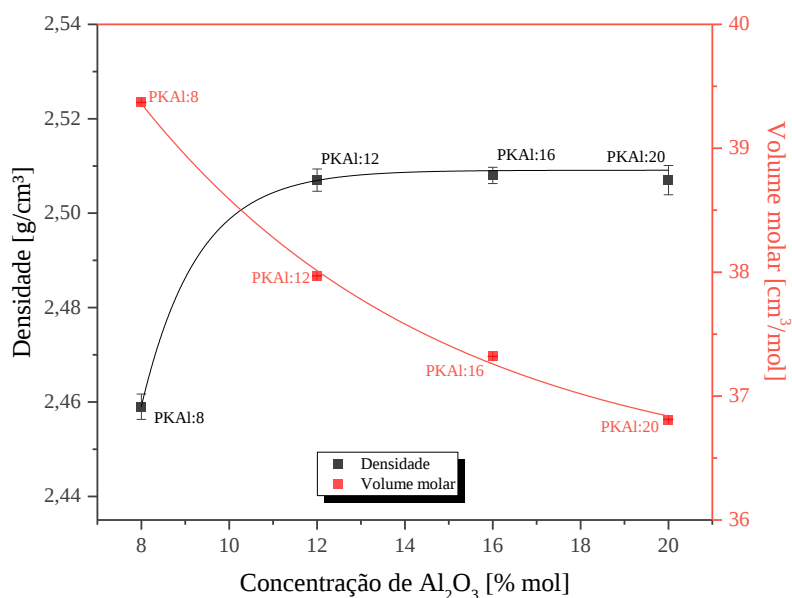


Figura 4.9 - Variação da densidade e volume molar de vidros PKAl em função da concentração de Al_2O_3 .

Ilustrados na Figura 4.9, os resultados de densidade dos vidros PKAl demonstram um aumento nos valores à medida que a concentração de Al_2O_3 aumenta. O valor de densidade aumenta de $2,45 \text{ g/cm}^3$ para $2,50 \text{ g/cm}^3$. A partir da amostra PKAl:12, pode-se observar que a densidade teve um comportamento de estabilização até 20 %mol de Al_2O_3 , e tal comportamento está de acordo com alguns trabalhos em que avaliam as concentrações de Al_2O_3 em matrizes vítreas [59,60]. O aumento da densidade ocorre devido a maior densidade do óxido de alumínio ($3,98 \text{ g/cm}^3$) em relação ao óxido de fósforo ($2,39 \text{ g/cm}^3$). No entanto, a diminuição de volume molar é observada, o que sugere que a estrutura dos vidros PKAl tornou-se mais compacta à medida que a concentração de Al_2O_3 aumentou. Esse comportamento ocorre porque as unidades de AlO_4 e AlO_6 no vidro aumentam a estabilidade química do vidro e compactam a rede [61–64].

4.3.6 - Índice de refração, polarizabilidade eletrônica e basicidade óptica

As Figura 4.10a e Figura 4.10b, mostram os valores do índice de refração e da polarizabilidade eletrônica calculada. A polarizabilidade eletrônica molar para os vidros foi calculada usando a Equação 3.4 e 3.5 (capítulo 3) [65–68].

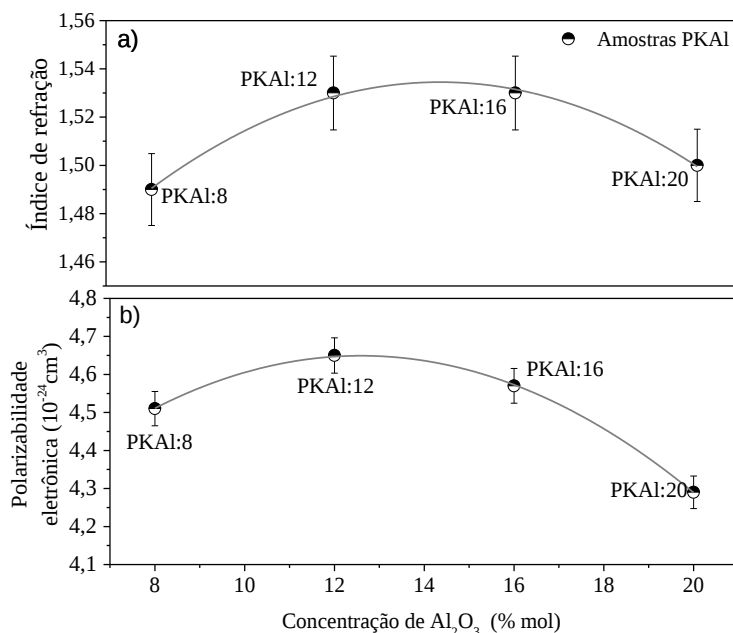


Figura 4.10 – a) Índice de refração medidos b) polarizabilidade eletrônica calculada para amostras de PKAl.

O índice de refração é uma das propriedades fundamentais dos materiais vítreos, relacionando-se intimamente com a polarizabilidade eletrônica dos íons e a distribuição desses íons no material. A característica dos vidros fosfatos é de um baixo valor do índice de refração (geralmente $\sim 1,49$) e a variação do índice de refração para os vidros PKAl (como mostrado na Figura 4.10a) mostra que eles estão próximos desse valor comum para vidros fosfatos [69–71]. A amostra PKAl:8 tem um valor de índice de refração de 1,49, que aumenta até 1,53 para amostras de PKAl:12 e PKAl:16, sugerindo que o índice de refração de compostos vítreos depende essencialmente da densidade do vidro (a densidade aumenta com a aumento de Al_2O_3). No entanto, muitos parâmetros podem influenciar os valores do índice de refração, como polarizabilidade dielétrica, carga e raio iônico, número de coordenação dos íons, basicidade óptica e taxa de criação de NBOs. Para entender o comportamento do dado para a amostra PKAl:20, que tem o valor do índice de refração de 1,50, pode-se utilizar a metodologia de Shaaban *et al.* [69], na qual ele calcula a eletronegatividade óptica (χ) e a basicidade óptica (Λ) por meio das Equações 4.2 e 4.3:

$$X = 0.2688E_g \quad \text{Equação 4.2}$$

$$\Lambda = -0,5\chi + 1,7 \quad \text{Equação 4.3}$$

Os resultados de basicidade óptica calculados para os vidros PKAl são mostrados na Figura 4.11.

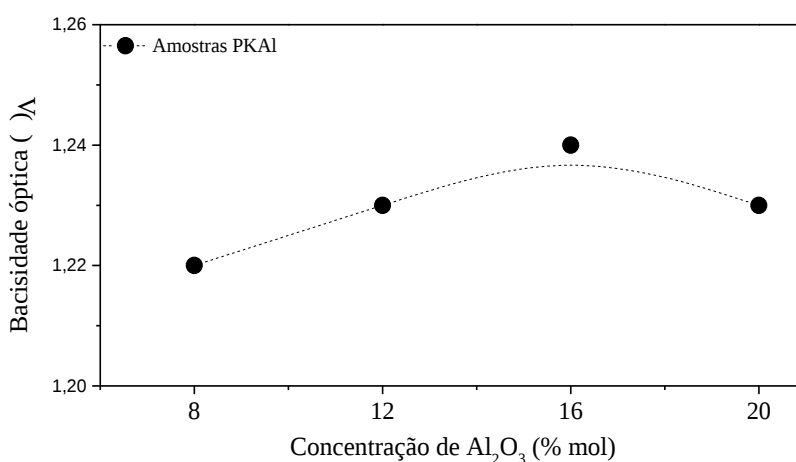


Figura 4.11 – Valores de basicidade óptica para os vidros PKAl em função das concentrações de Al_2O_3 . As linhas são guias para os olhos.

A capacidade do oxigênio de doar carga negativa é máxima quando ele está na forma íon O^{2-} livre (sem a influência dos cátions). A polarização de O^{2-} é menor quando a carga negativa deste íon tem influência de ligantes circundantes (ou seja, formação de ligações covalentes), e o oxigênio é, portanto, menos capaz de doar carga para um íon catiônico (a basicidade é menor). A basicidade geral de um vidro contendo óxidos com oxigênios ligados e não-ligados depende da proporção relativa desses dois tipos de oxigênios [72,73]. Duffy *et al.* [74,75] sugere que a diminuição de Λ indica uma diminuição na densidade eletrônica efetiva dos íons óxidos, consequentemente, isto afeta a covalência na ligação oxigênio-cátion. Tal característica é consistente com os resultados de FTIR, pois as ligações P-O-Al são mais covalentes do que P-O-P, sugerindo que o índice de refração pode ser influenciado pela distribuição química de espécies negativas de O^{2-} e pela formação de novas unidades estruturais.

4.3.7 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os resultados de DSC para os vidros PKAl são mostrados na Figura 4.12. Na Figura 4.12a estão identificadas as temperaturas de T_g , T_x e T_p e na Figura 4.12b são mostrados valores de T_g , T_x e da estabilidade térmica (ΔT) em função da concentração de Al_2O_3 .

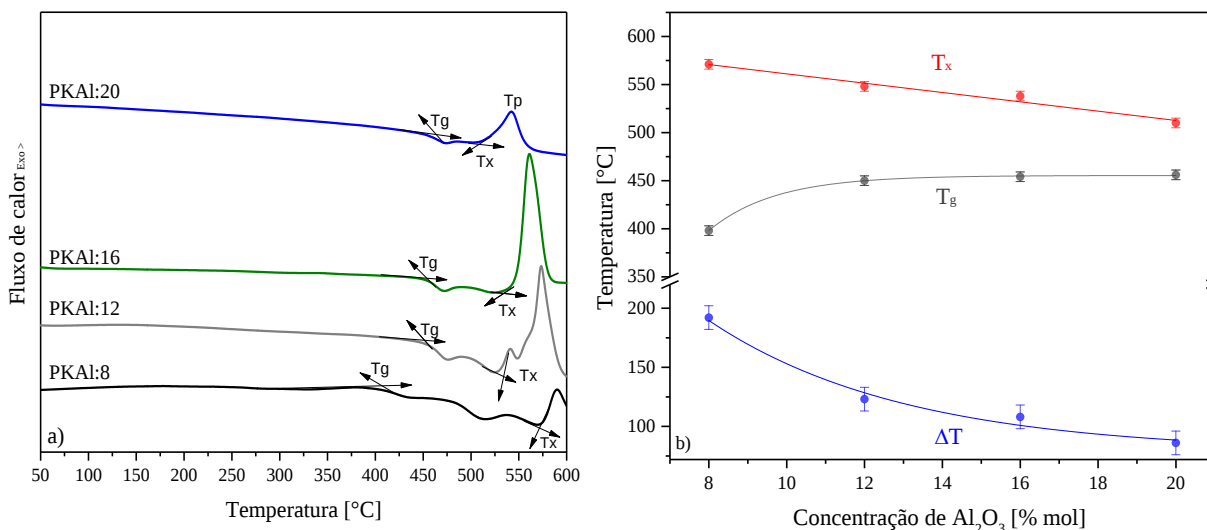


Figura 4.12 - a) Curvas DSC dos vidros PKAl de 50 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min; b) Valores de T_g , T_x e ΔT em função da concentração de Al_2O_3 ; $\Delta T = (T_x - T_g)$.

Como pode ser observado na Figura 4.12b, a T_g aumentou com a concentração de Al_2O_3 , enquanto a T_x diminuiu. Isto ocorre devido às mudanças nas unidades estruturais provocadas pela substituição de P_2O_5 por Al_2O_3 . As unidades estruturais de AlO_4 e AlO_6 aumentam a reticulação da rede vítrea e as ligações P-Al-O são mais fortes em comparação com as ligações de P-O-P. As ligações mais fortes aumentam os valores de T_g .

A diminuição de T_x é esperada, uma vez que a diminuição da concentração de formador de rede (P_2O_5) favorece ainda mais a cristalização [23,64,76]. Como consequência das mudanças dos valores de T_x e T_g , os valores de ΔT diminuíram em relação ao aumento da concentração de Al_2O_3 . Ainda assim, os vidros PKAl apresentaram alta estabilidade térmica quando comparados com outros sistemas vítreos encontrados na literatura. Por exemplo, os vidros PKAl:8 e PKAl:12 apresentaram maior estabilidade que o sistema vítreo zinco fosfato estudado por Jha, K. e Jayasimhadri, M. [77], com valores de 192 e 123 °C, para as amostras PKAl:8 e PKAl:12, respectivamente.

Os vidros PKAl possuem maior estabilidade do que sistemas fluorofosfatos estudados por Liao, M. *et al.* [78], como: $Al(PO_3)_3-AlF_3-NaF-SrF_2$, $Al(PO_3)_3-AlF_3-NaF-BaF_2$ e $Al(PO_3)_3-AlF_3-NaF-LiF-SrF_2-BaF_2$. O estudo realizado por Narayanan, M.K e Shashikala, H.D. [17] mostrou que o sistema oxifluorofosfato com bário tem uma faixa de estabilidade térmica similar aos encontrados para os vidros PKAl:16 e PKAl:12 (108 °C para amostra PKAl:16). Já a amostra PKAl:8 apresentou uma maior estabilidade em relação a todos os vidros estudados por estes pesquisadores. A alta estabilidade térmica dos vidros PKAl permite que esses sistemas sejam explorados em uma ampla faixa de trabalho, com menor tendência de desvitrificação para os vidros com menores concentrações de Al_2O_3 .

4.3.8 - Expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica (α_x) dos vidros PKAl, com diferentes concentrações de Al_2O_3 , é apresentado na Figura 4.13.

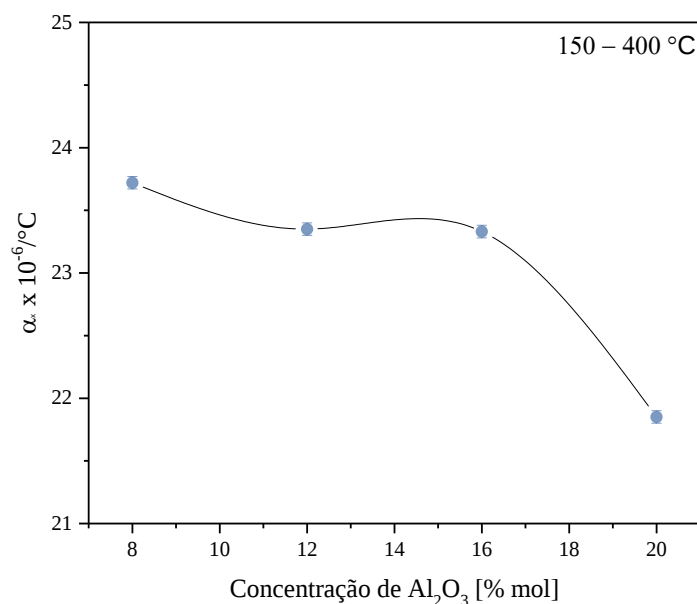


Figura 4.13 - O coeficiente de expansão térmica (α_x) para vidros PKAl. A linha é um guia para os olhos.

Como observado na Figura 4.13, o vidro PKAl:8 exibe o maior coeficiente de expansão térmica entre as amostras estudadas. Os valores de α_x dos vidros com maiores concentrações de Al_2O_3 são menores. Como já relatado nos resultados de DSC, o Al_2O_3 atua como um óxido intermediário criando uma rede estrutural altamente reticulada junto das cadeias de fosfatos, o que melhora a estabilidade química, concordando com maiores valores de T_g [79,80]. Deng *et al.* [81] relatam o valor para sílica fundida do coeficiente de expansão térmica próximo ao valor do vidro PKAl:20 ($\sim 21,2 \times 10^6/^\circ\text{C}$ para a sílica fundida), e segundo Fernandes *et al.* [82] os valores do coeficiente de expansão térmica diminuem quando as concentrações de Al_2O_3 aumentam em sistemas aluminoboratos, isto devido às modificações estruturais causadas pelo Al_2O_3 .

4.4 - Conclusões

Neste capítulo foram estudados os vidros PKAl com diferentes concentrações de Al_2O_3 preparados pelo método de fusão-resfriamento em fornos de atmosfera a ar. O método de síntese utilizado foi eficaz na preparação de vidros PKAl nas concentrações de 8 a 20 % mol de Al_2O_3 .

O aumento na concentração de Al_2O_3 , em substituição ao composto P_2O_5 , levou a um aumento nos valores de densidade das amostras estudadas, enquanto o volume molar diminuiu, tornando a rede vítrea mais compacta. A partir dos estudos espectroscópicos de

FTIR, conclui-se que os modos vibracionais dos vidros PKAl estão associados às unidades estruturais de PO_4 , AlO_4 e AlO_6 , que variam com a adição de Al_2O_3 . A gradativa conversão de unidades de fosfatos e de unidades AlO_n ocorre para unidades Q^1 e AlO_4 , sendo essas unidades predominantes para o vidro com maior concentração de Al_2O_3 . As amostras PKAl tiveram alto grau de transparência na região UV-VIS-NIR, entre 340 e 2700 nm, caracterizando esses vidros como potenciais matrizes hospedeiras de dopantes para aplicações em sistemas de iluminação e aplicações optoeletrônicas. Além disso, nos espectros de absorção óptica é mostrado que os vidros PKAl têm uma maior estabilidade aos ambientes úmidos com maiores concentrações de Al_2O_3 , indicado pela menor intensidade da banda -OH. As energias do *band gap* óptico calculadas diminuíram com o aumento do teor de Al_2O_3 , o que está relacionado com mudanças estruturais das unidades PO_4 . O aumento de Al_2O_3 na matriz afetou o caráter das ligações presentes nos vidros, o que influenciou nos resultados de índice de refração, polarizabilidade eletrônica e basicidade óptica. Os resultados do DSC mostraram que a T_g aumentou para maiores concentrações de Al_2O_3 enquanto os valores de T_x foram menores, o que demonstra que a adição de Al_2O_3 afeta as propriedades térmicas dos vidros estudados. As ligações químicas formadas a partir das unidades de AlO_n são mais estáveis, acarretando em uma menor expansão térmica dos vidros PKAl para maiores concentrações de Al_2O_3 . Por fim, analisando estes resultados, todas as matrizes vítreas PKAl estudadas se mostraram promissoras para a utilização nas áreas da fotônica como utilização de LEDs e lasers.

REFERÊNCIAS

- [1] K.U. Kumar, S.S. Babu, C.S. Rao, C.K. Jayasankar, Optical and fluorescence spectroscopy of Eu_2O_3 -doped P_2O_5 - K_2O - KF - MO - Al_2O_3 ($\text{M} = \text{Mg}$, Sr and Ba) glasses, *Opt. Commun.* 284 (2011) 2909–2914. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2011.02.033>.
- [2] J. Mathew, R. Doremus, Outgassing of ZrF_4 -Based Glasses, 88 (1980) 86–89. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04995.x>.
- [3] M.I. Sayyed, H. Akyildirim, M.S. Al-Buriahi, E. Lacomme, R. Ayad, G. Bonvicini, Oxyfluoro-tellurite-zinc glasses and the nuclear-shielding ability under the substitution of AlF_3 by ZnO , *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 126 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3265-6>.
- [4] R. Wang, J. Zhou, B. Li, L. Li, CaF_2 - AlF_3 - SiO_2 glass-ceramic with low dielectric constant for LTCC application, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 204–207. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.031>.
- [5] M. Sural, A. Ghosh, Electric conductivity and relaxation in ZnF_2 - AlF_3 - PbF_2 - LiF glasses, *Solid State Ionics.* 130 (2000) 259–266. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(00\)00641-x](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00641-x).

- [6] T. Kanamori, K. Oikawa, S. Shibata, T. Manabe, BaF₂-CaF₂-YF₃-AlF₃ glass systems for infrared transmission, *Jpn. J. Appl. Phys.* 20 (1981) L326–L328. <https://doi.org/10.1143/JJAP.20.L326>.
- [7] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia, J.L. Adam, Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, *J. Fluor. Chem.* 134 (2012) 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
- [8] J.L. Adam, Fluoride glass research in France: Fundamentals and applications, *J. Fluor. Chem.* 107 (2001) 265–270. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(00\)00368-7](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(00)00368-7).
- [9] M. Saad, Fluoride glass fiber: state of the art, *Fiber Opt. Sensors Appl.* VI. 7316 (2009) 73160N. <https://doi.org/10.1117/12.824112>.
- [10] K. Kiran Kumar, R. Doddaji, V.B. Sreedhar, N.T.Q. Lien, H. Van Tuyen, V.R. Minnam Reddy, Dy³⁺-doped P₂O₅-Al₂O₃-K₂O-CaF₂-LiF glasses: thermal, spectroluminescence and photometric properties, *Bull. Mater. Sci.* 45 (2022). <https://doi.org/10.1007/s12034-021-02631-y>.
- [11] V.R. Rao, L.L. Devi, C.K. Jayasankar, W. Pecharapa, J. Kaewkhao, S.R. Depuru, Luminescence and energy transfer studies of Ce³⁺/Dy³⁺ doped fluorophosphate glasses, *J. Lumin.* 208 (2019) 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.053>.
- [12] J.C. Filho, S.C. Zilio, D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Almeida Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Effects of aluminum substitution by potassium in the P₂O₅-Al₂O₃-Na₂O-K₂O phosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 815 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152359>.
- [13] P. Dabas, K. Hariharan, Lithium rich phosphate glass: Crystallization kinetics, structural and conduction characteristics, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.09.024>.
- [14] A.M.B. Silva, R.N. Correia, J.M.M. Oliveira, M.H.V. Fernandes, Structural characterization of TiO₂-P₂O₅-CaO glasses by spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.11.001>.
- [15] P. Mošner, K. Vosejpková, L. Koudelka, L. Montagne, B. Revel, Structure and properties of glasses in ZnO-P₂O₅-TeO₂ system, *J. Non. Cryst. Solids.* 357 (2011) 2648–2652. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.12.052>.
- [16] M. Lesniak, G. Mach, B. Starzyk, A. Baranowska, M. Bik, M. Kochanowicz, J. Zmojda, P. Miluski, M. Sitarz, D. Dorosz, Investigation of the structure in oxyfluoride TeO₂-P₂O₅ based glasses with the various BaF₂ content, *J. Mol. Struct.* 1217 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128452>.
- [17] M.K. Narayanan, H.D. Shashikala, Thermal and optical properties of BaO-CaF₂-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 422 (2015) 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.038>.
- [18] T. Murata, K. Morinaga, K. Yoshino, H. Yoshida, Matrix effect on fluorescent properties of Ce³⁺ in fluorophosphate and fluoride glasses, in: *Phys. Chem. Glas.*, 2005.
- [19] M. Poulain, Fluoride Glass Composition and Processing, 1991. <https://doi.org/10.1080/09500349114552421>.
- [20] A.E. Marino, S.R. Arrasmith, L.L. Gregg, S.D. Jacobs, G. Chen, Y. Duc, Durable phosphate glasses with lower transition temperatures, *J. Non. Cryst. Solids.* 289 (2001) 37–41. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00706-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00706-2).
- [21] R.K. Brow, R.J. Kirkpatrick, G.L. Turner, Nature of Alumina in Phosphate Glass: II, Structure of Sodium Aluminophosphate Glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 919–928. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb05316.x>.

- [22] S. V. Pershina, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O.G. Reznitskikh, Y. V. Baklanova, E.D. Pletneva, Extreme behavior of Li-ion conductivity in the Li₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glass system, *J. Non. Cryst. Solids.* 430 (2015) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.003>.
- [23] F. Moreau, A. Durán, F. Muñoz, Structure and properties of high Li₂O-containing aluminophosphate glasses, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1895–1902. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.12.016>.
- [24] J. Zeng, H. Zhu, Y. Ding, D. Zhang, Y. Dai, Y. Wang, J. Chen, F. Wang, Q. Liao, Effects of Al₂O₃ and B₂O₃ on the structural features of iron phosphate glasses, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022) 132928. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.132928>.
- [25] O.J. Eddine, M. El Bouchti, O. Cherkaoui, H. Hannache, S. Gmouh, Elaboration and characterization of new phosphate glasses based on natural phosphate and red clay: Influence of the chemical composition on the chemical durability, *Mediterr. J. Chem.* 9 (2019) 222–235. <https://doi.org/10.13171/mjc93191012614sg>.
- [26] A.A. El-Maaref, S. Badr, K.S. Shaaban, E.A. Abdel Wahab, M.M. ElOkr, Optical properties and radiative rates of Nd³⁺ doped zinc-sodium phosphate glasses, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 253–259. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.06.006>.
- [27] G. El-Damrawi, A.K. Hassan, A. Shahboub, Characteristic studies on Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glasses and glass ceramics, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 264 (2021) 114957. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114957>.
- [28] V.R. Rao, R. Doddaji, W. Pecharapa, J. Kaewkhao, S.R. Depuru, C.K. Jayasankar, Photoluminescence and energy transfer studies in Ce³⁺ and Sm³⁺ activated P₂O₅+K₂O+Al₂O₃+BaF₂+NaF₂ glasses for solid state lighting, *Opt. Mater. (Amst).* 99 (2020) 109576. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109576>.
- [29] Y.B. Saddeek, M.A. Kaid, M.R. Ebeid, FTIR and physical features of Al₂O₃-La₂O₃-P₂O₅-PbO glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 387 (2014) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.029>.
- [30] S.N. Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Optical and luminescence properties of Eu³⁺-doped phosphate based glasses, *Mater. Express.* 3 (2013) 231–240. <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1123>.
- [31] W.S. AbuShanab, E.B. Moustafa, A.H. Hammad, R.M. Ramadan, A.R. Wassel, Enhancement the structural, optical and nonlinear optical properties of cadmium phosphate glasses by nickel ions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 18058–18064. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02158-3>.
- [32] Y.B. Saddeek, A. El-Denglawey, H. Doweidar, Role of Al₂O₃ in Al₂O₃-Bi₂O₃-P₂O₅ glasses, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05017-3>.
- [33] Y.B. Saddeek, S.M. Abo-Naf, Influence of MoO₃ on the structure of lithium aluminum phosphate glasses, *Arch. Acoust.* 37 (2012) 341–347. <https://doi.org/10.2478/v10168-012-0043-2>.
- [34] M. Lesniak, J. Zmojda, M. Kochanowicz, P. Miluski, A. Baranowska, G. Mach, M. Kuwik, J. Pisarska, W.A. Pisarski, D. Dorosz, Spectroscopic properties of erbium-doped oxyfluoride phospho-tellurite glass and transparent glass-ceramic containing BaF₂ nanocrystals, *Materials (Basel).* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12203429>.
- [35] P. Stoch, A. Stoch, M. Ciecinska, I. Krakowiak, M. Sitarz, Structure of phosphate and iron-phosphate glasses by DFT calculations and FTIR/Raman spectroscopy, *J. Non. Cryst. Solids.* 450 (2016) 48–60. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.027>.
- [36] G. Tricot, Insertion of al₂o₃ in zinc metaphosphate glasses: New insights from 1d/2d solid

- state nmr, J. Phys. Chem. C. 125 (2021) 9210–9218. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10723>.
- [37] M. Fukuhara, T. Kuroda, F. Hasegawa, T. Hashida, H. Yagyu, K. Konno, M. Nishijima, E. Kwon, Surface analyses of amorphous aluminum oxides with AlO₆ clusters, MRS Commun. 10 (2020) 674–679. <https://doi.org/10.1557/mrc.2020.82>.
- [38] A. Shahboub, P. Depatment, ³¹P and ²⁷Al nuclear magnetic resonance studies on silver phosphate glasses, (2018).
- [39] D. Möncke, H. Eckert, Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, J. Non-Crystalline Solids X. 3 (2019) 100026. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
- [40] D. Ehrt, P. Ebeling, U. Natura, UV transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride-phosphate glasses, J. Non. Cryst. Solids. 263 (2000) 240–250. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00681-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00681-X).
- [41] B.C. Bunker, R.J. Kirkpatrick, R.K. Brow, Local Structure of Alkaline-Earth Boroaluminate Crystals and Glasses: I, Crystal Chemical Concepts—Structural Predictions and Comparisons to Known Crystal Structures, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1425–1429. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04123.x>.
- [42] M.A. Marzouk, H.A. ElBatal, Y.M. Hamdy, F.M. Ezz-Eldin, Collective optical, ftir, and photoluminescence spectra of CeO₂ and/or Sm₂O₃-Doped Na₂O-ZnO-P₂O₅ Glasses, Int. J. Opt. 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/6527327>.
- [43] D. Manzani, T. Gualberto, J.M.P. Almeida, M. Montesso, C.R. Mendonça, V.A.G. Rivera, L. De Boni, M. Nalin, S.J.L. Ribeiro, Highly nonlinear Pb₂P₂O₇-Nb₂O₅ glasses for optical fiber production, J. Non. Cryst. Solids. 443 (2016) 82–90. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.019>.
- [44] E.A. Mahdy, Z.Y. Khattari, W.M. Salem, S. Ibrahim, Study the structural, physical, and optical properties of CaO–MgO–SiO₂–CaF₂ bioactive glasses with Na₂O and P₂O₅ dopants, Mater. Chem. Phys. 286 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126231>.
- [45] F.H. ElBatal, M.A. Azooz, Y.M. Hamdy, F.M.E. ElDin, S.M. Abo-Naf, H.A. ElBatal, Optical, photoluminescence, and E.S.R spectral analysis of manganese ions in phosphate glasses melted under various conditions and impact of gamma irradiation, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 33 (2022) 5477–5488. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-07738-4>.
- [46] H.A. Elbatal, Z.E. Elmandouh, H.A. Zayed, S.Y. Marzouk, G.M. Elkomy, A. Hosny, Gamma rays interaction with copper doped lithium phosphate glasses, J. Mol. Struct. 1054–1055 (2013) 57–64. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.09.022>.
- [47] M. Arshad, N.U. Saqib, G. Rooh, N. Chanithima, F. Zaman, M. Asif, H.J. Kim, S. Kothan, S. ul Haq, J. Kaewkhao, Spectroscopic and photoluminescence properties of praseodymium doped potassium aluminum phosphate (P₂O₅-K₂O-Al₂O₃) glasses for optoelectronics applications., J. Non. Cryst. Solids. 586 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121570>.
- [48] A.H. Hammad, A.M. Abdelghany, Optical and structural investigations of zinc phosphate glasses containing vanadium ions, J. Non. Cryst. Solids. 433 (2016) 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.016>.
- [49] E.A.A. Wahab, K.S. Shaaban, Effects of SnO₂ on spectroscopic properties of borosilicate glasses before and after plasma treatment and its mechanical properties, Mater. Res. Express. (2018). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaee8>.
- [50] G. Venkateswara Rao, H.D. Shashikala, Optical and mechanical properties of calcium phosphate glasses, Glas. Phys. Chem. 40 (2014) 303–309.

<https://doi.org/10.1134/S1087659614030249>.

- [51] X. Li, Q. Nie, S. Dai, T. Xu, L. Lu, X. Zhang, Energy transfer and frequency upconversion in Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth-germanate glasses, *J. Alloys Compd.* 454 (2008) 510–514. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.143>.
- [52] M. Abdel-baki, A.M. Mostafa, M.A. Azooz, A.M. Fayad, Magnesium Fluoride Borate Glasses for Low Phonon Energy, *J. Electron. Mater.* 51 (2022) 5042–5049. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09742-0>.
- [53] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Oxyfluoroborate host glass for upconversion application: phonon energy calculation, *Opt. Rev.* 23 (2016) 284–289. <https://doi.org/10.1007/s10043-016-0199-5>.
- [54] F. El-Diasty, F.A. Abdel Wahab, M. Abdel-Baki, Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr³⁺ ions, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2362926>.
- [55] F. Huang, X. Liu, L. Hu, D. Chen, Spectroscopic properties and energy transfer parameters of Er³⁺ - Doped fluorozirconate and oxyfluoroaluminate glasses, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep05053>.
- [56] S. Gopi, S.K. Jose, A. George, N. V. Unnikrishnan, C. Joseph, P.R. Biju, Luminescence and phonon sideband analysis of Eu³⁺ doped alkali fluoroborate glasses for red emission applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 674–682. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7961-8>.
- [57] 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.
- [58] S. Inaba, S. Fujino, Empirical equation for calculating the density of oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 217–220. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03363.x>.
- [59] Z. Chengxin, C. Feng, X. Yang, P. Zhihang, Effects of sintering temperature on mechanical properties of alumina fiber reinforced alumina matrix composites, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 93 (2020) 185–192. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05192-z>.
- [60] M.R. Ahmed, M. Shareefuddin, EPR, optical, physical and structural studies of strontium alumino-borate glasses containing Cu²⁺ ions, *SN Appl. Sci.* 1 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0201-5>.
- [61] F. Ahmad, E. Nabhan, Spectroscopic and mechanical studies of lithium aluminoborate glasses doped with chromium ions, *Opt. Quantum Electron.* 51 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11082-019-1973-y>.
- [62] X. Zhou, X. Li, F. Yang, C. Sun, S. Zhang, Study on the physics and dielectric property of Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂/Al₂O₃ glass + ceramic, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 12654–12659. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5399-z>.
- [63] N.C. Mat, M.R. Sahar, S.A. Pauzi, Physical properties of potassium phosphate glass prepared by sol gel method, *AIP Conf. Proc.* 1250 (2010) 317–320. <https://doi.org/10.1063/1.3469667>.
- [64] H. Liu, Y. Lu, Y. Qu, H. Lu, Y. Yue, Effect of the content of Al₂O₃ on structure and properties of calcium-phosphate glasses: Two experimental case studies, *J. Non. Cryst. Solids.* 450 (2016) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.043>.
- [65] I.S. Yahia, K.A. Aly, Y.B. Saddeek, W. Dobrowolski, M. Arciszewska, L. Kilanski, Optical constants and magnetic susceptibility of xLa₂O₃–30PbO–(70 - X) B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 375 (2013) 69–73. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.015>.
- [66] V. Dimitrov, T. Komatsu, Electronic polarizability, optical basicity and non-linear optical

- properties of oxide glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 249 (1999) 160–179. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(99\)00317-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(99)00317-8).
- [67] G. Pal Singh, P. Kaur, S. Kaur, D.P. Singh, Investigation of structural, physical and optical properties of CeO₂-Bi₂O₃-B₂O₃ glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 407 (2012) 4168–4172. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.06.043>.
- [68] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides, *Phys. B.* 392 (2007) 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.11.015>.
- [69] R. Oueslati Omrani, M. Jemal, I. Khattech, A. Hichem Hamzaoui, Structural and Calorimetric Studies of Zinc, Magnesium and Manganese Based Phosphate and Phosphate-Silicate Glasses, *Contemp. Top. about Phosphorus Biol. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.5772/intechopen.88539>.
- [70] R. Oueslati-Omrani, A.H. Hamzaoui, R. Chtourou, A. M'nif, Structural, thermal and optical properties of phosphate glasses doped with SiO₂, *J. Non. Cryst. Solids.* 481 (2018) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2017.08.019>.
- [71] M.H.M. Zaid, K.A. Matori, S.H. Abdul Aziz, A. Zakaria, M.S.M. Ghazali, Effect of ZnO on the physical properties and optical band gap of soda lime silicate glass, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 7550–7558. <https://doi.org/10.3390/ijms13067550>.
- [72] R.R. Reddy, Y. Nazeer Ahammed, P. Abdul Azeem, K. Rama Gopal, T.V.R. Rao, Electronic polarizability and optical basicity properties of oxide glasses through average electronegativity, *J. Non. Cryst. Solids.* 286 (2001) 169–180. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00481-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00481-1).
- [73] J.A. Duffy, M.D. Ingram, An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, *J. Non. Cryst. Solids.* 21 (1976) 373–410. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(76\)90027-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(76)90027-2).
- [74] J.A. Duffy, Electronic polarisability and related properties of the oxide ion, *Phys. Chem. Glas.* (1989).
- [75] J.A. Duffy, A common optical basicity scale for oxide and fluoride glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 109 (1989) 35–39. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(89\)90438-9](https://doi.org/10.1016/0022-3093(89)90438-9).
- [76] P. Goj, A. Wajda, A. Stoch, I. Krakowiak, P. Stoch, An insight into the correlation between chemical composition changes of aluminum-iron-polyphosphate glasses and thermal properties, *Materials (Basel).* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14082065>.
- [77] K. Jha, M. Jayasimhadri, Spectroscopic investigation on thermally stable Dy³⁺-doped zinc phosphate glasses for white light emitting diodes, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.024>.
- [78] M. Liao, H. Sun, L. Wen, Y. Fang, L. Hu, Effect of alkali and alkaline earth fluoride introduction on thermal stability and structure of fluorophosphate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 98 (2006) 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.006>.
- [79] H. Kato, H.S. Chen, A. Inoue, Relationship between thermal expansion coefficient and glass transition temperature in metallic glasses, *Scr. Mater.* 58 (2008) 1106–1109. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.006>.
- [80] H. Li, J. Yi, Z. Qin, Z. Sun, Y. Xu, C. Wang, F. Zhao, Y. Hao, X. Liang, Structures, thermal expansion, chemical stability and crystallization behavior of phosphate-based glasses by influence of rare earth, *J. Non. Cryst. Solids.* 522 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2019.119602>.
- [81] B. Deng, Y. Shi, F. Yuan, Investigation on the structural origin of low thermal expansion coefficient of fused silica, *Materialia.* 12 (2020) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100752>.

- [82] H.R. Fernandes, S. Kapoor, Y. Patel, K. Ngai, K. Levin, Y. Germanov, L. Krishtopa, S. Kroeker, A. Goel, Composition-structure-property relationships in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 502 (2018) 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.005>.

CAPÍTULO 5

Estudo e caracterização de vidro PKAl dopado com Tm_2O_3 : emissão azul para aplicações fotônicas.

5.1 - Introdução

A fim de explorar todo o sistema PKAl, o qual todas as amostras sintetizadas demonstraram potencial para serem utilizadas em dispositivos fotônicos, optou-se por explorar este sistema de diversas formas, utilizando-os como diferentes matrizes a partir das variadas concentrações de Al_2O_3 . O objetivo foi explorar os vidros estudados em função da concentração de dopantes. Deste modo, optou-se pela utilização do vidro base PKAl:12 para construção deste capítulo, uma vez que este vidro, por ter alta transparência, boa durabilidade química e relativa baixa temperatura de síntese, é um ótimo candidato do sistema PKAl para hospedar dopantes como elementos TR. Com isso, a aplicação desta base vítrea é ampliada para a utilização em diversos dispositivos optoeletrônicos como dosímetro de radiação, fibras ópticas, amplificadores etc., a partir das propriedades dos íons dopantes, como em alguns trabalhos já publicados com matrizes vítreas já conhecidas [1–8].

O vidro PKAl:12 ($38\text{P}_2\text{O}_5$ - 50KF - $12\text{Al}_2\text{O}_3$) possui na sua composição a presença do metal alcalino potássio na forma iônica (K^+) que pode contribuir para melhorar as propriedades espectroscópicas de sistemas fosfatos, além das propriedades luminescentes do material pela presença de íons F^- [9–11]. A presença de uma quantidade significativa de Al_2O_3 , neste caso de 12 %mol, torna este vidro resistente à ataques corrosivos por água e ar, além de contribuir para formação de novas ligações químicas do vidro como um todo [12,13].

É estabelecido que as características espectroscópicas de vários materiais vítreos que hospedam íons TR (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} etc.) são amplamente afetados por diversos agentes que compreendem a composição química do vidro, bem como, sítios de ocupação dos TR na matriz [14–16]. Recentemente, existe um grande esforço no desenvolvimento de materiais ópticos para aplicações em dispositivos integrados para aplicações em LEDs com emissão de luz branca. Efetivamente, dentre os diversos íons TR, os íons Tm^{3+} possuem um estado fundamental $^3\text{H}_6$ que é facilmente excitado para uma emissão de luz azul, que é uma forma de compor um dispositivo do tipo wLED.

Geralmente, eles são elaborados a partir de um *chip* de LED emissor de luz azul com um ou mais fósforos que emitem nas cores amarelo, verde e vermelho [17–19]

Os wLEDs têm ganhado cada vez mais espaço em setores industriais, se tornando uma iluminação de estado sólido dominante por causa de seus excelentes desempenhos, como alto brilho, baixo consumo de energia, sustentabilidade e vida útil de longa duração [20–23]. O uso de wLEDs é cada vez mais predominante em países desenvolvidos e o Programa Ambiental das Nações Unidas já estima uma redução de 85% do consumo atual de energia relacionado à iluminação global, ou seja, 15% da eletricidade mundial e 5% das emissões de gases de efeito estufa, com um destaque para a implementação generalizada de wLEDs. Estudos recentes sobre a implementação de luminárias com wLED reguláveis mostraram uma redução de 26% no consumo de energia para iluminação de interiores de ambientes, com maior potencial de redução energética quando comparadas com lâmpadas [24–26]. Logo, o desenvolvimento de materiais que possam constituir um wLED se torna muito importante no campo da ciência e engenharia de materiais.

Tendo em vista essas considerações, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar e analisar um vidro de sistema PKAl:12 com diferentes concentrações de dopante Tm_2O_3 , as amostras dopadas foram nomeadas como PKAl:Tm. A composição estabelecida foi de $38\text{P}_2\text{O}_3-(50-y)\text{KF}-12\text{Al}_2\text{O}_3-y\text{Tm}_2\text{O}_3$, com $y = 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$ %mol. As caracterizações realizadas foram: DRX, FTIR, medidas de densidade e volume molar, índice de refração, absorção óptica, cálculo de *band gap* óptico, medidas de excitação e emissão, tempo de vida e construção do diagrama CIE 1931.

5.2 - Preparação das amostras

Os vidros foram sintetizados com os seguintes reagentes: P_2O_5 (99%), Al_2O_3 (99,99%), KF (99,99%) e Tm_2O_3 (99,99%), todos da Sigma-Aldrich. As amostras foram sintetizadas usando a técnica convencional de fusão-resfriamento e suas composições estão apresentados na Tabela 5.1, mostrada a seguir.

Tabela 5.1 - Composição nominal das amostras PKAl:12 e PKAl:Tm (% mol e % peso) e nome das amostras para os vidros dopados que variam de 0,25 a 1 %mol de Tm₂O₃.

Nome das amostras	P₂O₅		KF		Al₂O₃		Tm₂O₃	
	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol
PKAl:12	56,65	38,00	30,50	50,00	12,85	12,00	0	0
PKAl-Tm0,25	56,16	38,00	30,09	49,75	12,75	12,00	1,00	0,25
PKAl-Tm0,50	55,69	38,00	29,69	49,50	12,63	12,00	1,99	0,50
PKAl-Tm0,75	55,22	38,00	29,29	49,25	12,53	12,00	2,96	0,75
PKAl-Tm1,00	54,76	38,00	28,90	49,00	12,42	12,00	3,92	1,00

O processo de síntese das amostras da Tabela 5.1 seguiu os seguintes passos: primeiramente, os reagentes foram pesados; depois foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata; posteriormente, as amostras foram levadas para forno elétrico da marca Jung, para que fossem totalmente fundidas (a fusão iniciou por volta de 1100 °C). A temperatura máxima de síntese foi de 1350 °C, garantindo total fusão dos reagentes e menor viscosidade; o material fundido foi vertido em molde de aço inoxidável em temperatura de 430 °C e as amostras foram tratadas nesta temperatura por um período de 300 min.

As amostras foram cortadas e polidas opticamente com lixas de diferentes granulometrias (600, 800, 1200, 1500, 2000, 2400, 3000), em espessura de 1,6 mm, aproximadamente.

Após o preparo das amostras, estas foram caracterizadas de acordo com os parâmetros descritos no capítulo 3.

5.3 - Resultados

5.3.1 - Análise visual das amostras

A Figura 5.1 mostra a fotografia das amostras após corte e polimento.



Figura 5.1 – Fotografia das amostras base PKAl:12 e PKAl:Tm com 0,25 a 1,00 %mol de Tm_2O_3 após corte e polimento óptico. A imagem mostra o logo LEOF para demonstrar a alta transparência das amostras sintetizadas.

Como é possível observar na Figura 5.1, a amostra PKAl:12 não possui cor e a adição de Tm_2O_3 para as amostras dopadas não altera o aspecto visual. Todos os vidros mostrados têm alto brilho e não apresentaram cristaltos visíveis ou estrias aparentes.

5.3.2 - Difração de Raios-X (DRX)

A natureza estrutural das amostras foi evidenciada por meio da técnica de DRX e os resultados estão dispostos na Figura 5.2.

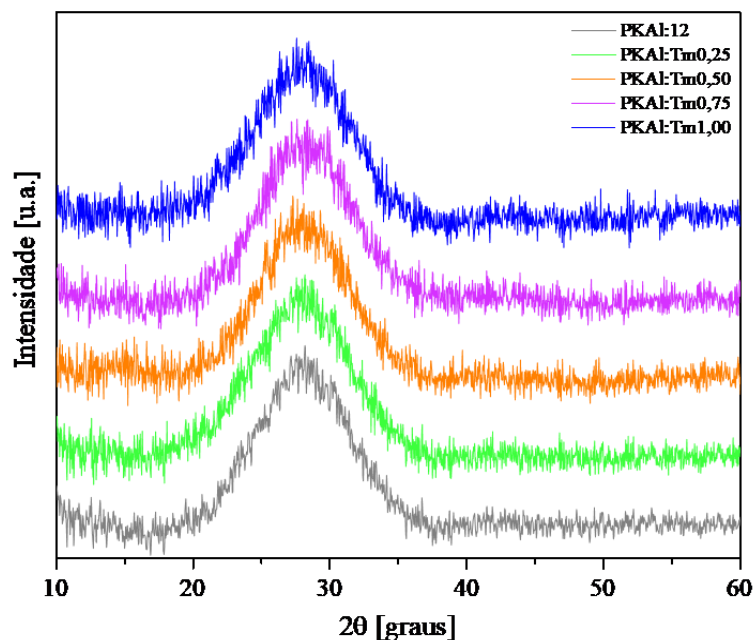


Figura 5.2 – DRX das amostras PKAl:12 e PKAl:Tm, com concentração de Tm_2O_3 variando de 0,25 a 1,00 %mol.

Os padrões de DRX apresentados para amostra PKAl:12 e amostras PKAl:Tm de 0,25 a 1,00 %mol estão apresentados numa faixa de 10-60° (2 θ). Pode-se notar uma banda centrada em 28° (2 θ) para todas as amostras, condizente com padrões para vidros fosfatos [27–29]. A adição de Tm₂O₃ de até 1,00 %mol não modificou os padrões de difração e é possível destacar que todos os vidros sintetizados não apresentaram qualquer pico estreito. Tal fato comprova a presença de desordem estrutural de longo alcance nos materiais estudados, confirmando a natureza vítrea das amostras.

5.3.3 - Densidade volumétrica e volume molar

A densidade volumétrica foi medida por meio do princípio de Arquimedes e, posteriormente, o volume molar foi calculado. Os resultados de densidade volumétrica e volume molar estão apresentados na Figura 5.3, em função da concentração de Tm₂O₃.

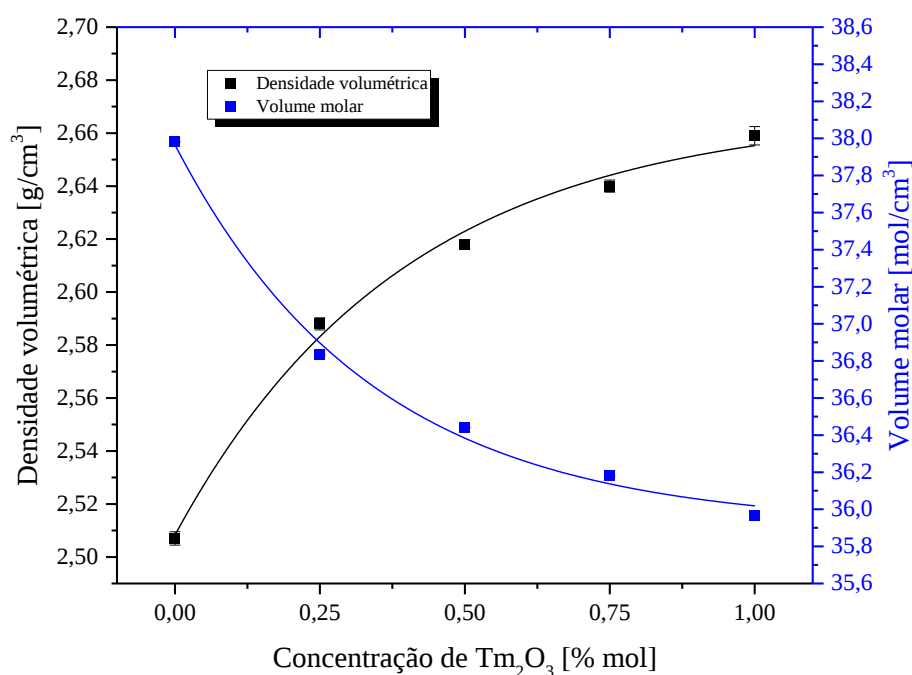


Figura 5.3 – Densidade volumétrica e volume molar dos vidros PKAl:12 e PKAl:Tm em função da concentração de Tm₂O₃.

Como mostrado na Figura 5.3, os valores de densidade aumentaram em função da concentração de Tm₂O₃. A amostra PKAl:12 apresentou um valor de 2,50 g/cm³, enquanto a amostra dopada com maior concentração de Tm₂O₃ teve um valor de 2,66 g/cm³, ou seja, um aumento de aproximadamente 6%. O aumento de densidade para as

amostras dopadas é esperado quando se compara as massas moleculares dos componentes Tm_2O_3 e KF . O composto KF tem massa molar de 58,09 g/mol, enquanto o composto Tm_2O_3 tem massa molar de 385,87 g/mol. A substituição de KF por Tm_2O_3 favorece o aumento da massa específica do vidro como um todo [1,30–32]. Além disso, é importante destacar a maior presença de oxigênios por meio desta substituição, por isso a densidade de empacotamento de oxigênios (DEO) foi calculada. A Equação 5.1 foi utilizada baseada em alguns trabalhos encontrados na literatura [33–35] e o resultado de DEO é apresentado na Figura 5.4.

$$DEO = \frac{1000 \cdot O \cdot \rho}{M} \quad \text{Equação 5.1}$$

Na Equação 5.1, O é o número de átomos de oxigênio para cada composição; ρ é a densidade e M é a massa molar da composição de vidro.

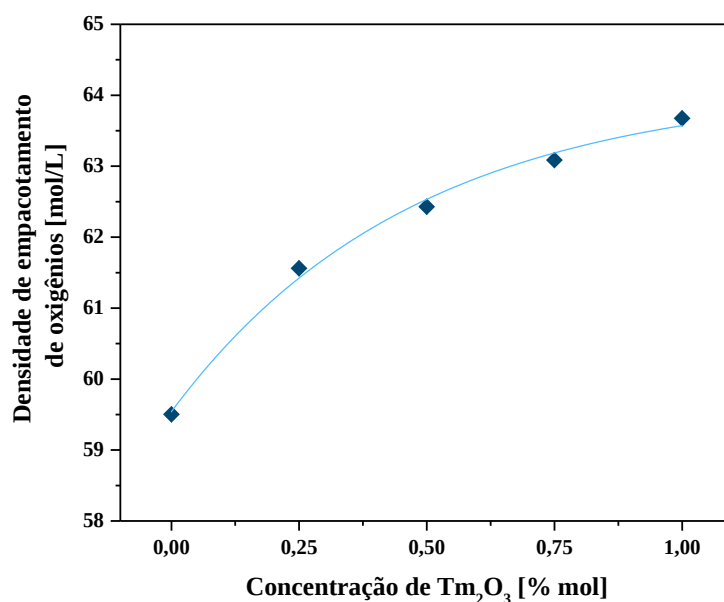


Figura 5.4 – Densidade de empacotamento de oxigênios calculadas para os vidros PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .

Como é possível observar na Figura 5.4, a DEO aumenta em função da concentração de Tm_2O_3 . Este resultado está em concordância com os resultados mensurados da densidade volumétrica.

Para os resultados de volume molar, observados na Figura 5.3, percebe-se um comportamento inverso aos resultados medidos de densidade, ou seja, ocorreu uma

diminuição exponencial à medida que a concentração de Tm_2O_3 aumentou. Essa diminuição no volume molar indica uma rede estrutural mais compacta. A presença de Tm_2O_3 pode provocar novas interconexões dentro da rede estrutural, além de favorecer, como já mostrado, o aumento na densidade de empacotamento dos átomos de oxigênios [36]. O empacotamento atômico é esperado com a substituição de espécies iônicas K^+ por Tm^{3+} , em que a maior quantidade de espécies trivalentes pode aumentar consideravelmente a contribuição da força eletrostática positiva dos íons modificadores, reordenando a rede e encurtando as ligações em relação às espécies negativas [30,37,38].

5.3.4 - Índice de refração e polarizabilidade eletrônica

Os valores de índice de refração e polarizabilidade eletrônica para os vidros estudados estão exibidos na Figura 5.5.

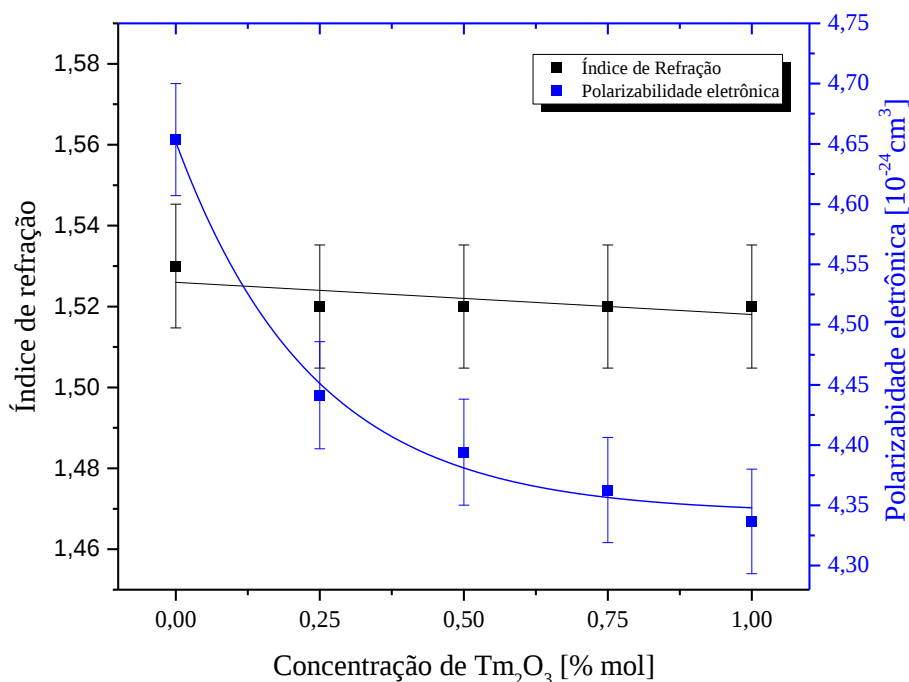


Figura 5.5 – Índice de refração e polarizabilidade eletrônica dos vidros PKAl:12 e PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .

Os valores do índice de refração apresentados na Figura 5.5 são de 1,53 para amostra base e 1,52 para as demais amostras. Esse resultado demonstrou que as amostras dopadas não tiveram variação nos valores índice de refração (dentro do erro estimado de

$\pm 1\%$). Os valores medidos de índice de refração dos vidros PKAl, concordam com valores similares encontrados na literatura para vidros fosfatos [39–41].

Os resultados da Figura 5.5 demonstram que a adição das concentrações de 0,25-1,00 %mol de Tm_2O_3 provoca uma diminuição dos valores da polarizabilidade eletrônica. Em relação à amostra PKAl:12, ao adicionar Tm_2O_3 numa concentração de 0,25 %mol, percebe-se uma diminuição mais pronunciada, com valor para amostra PKAl:12 de $4,65 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$, e para a amostra PKAl:Tm0,25 de $4,44 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$ (uma diminuição de 5%). Ao adicionar maiores concentrações de Tm_2O_3 , nota-se uma diminuição dos valores de polarizabilidade, com valor para a amostra PKAl:Tm1,00 de $4,33 \cdot 10^{-24} \text{cm}^3$ (diminuição de 7% em relação à amostra base e 3% em relação à amostra com menor concentração de Tm_2O_3). Essa diminuição na polarizabilidade pode estar relacionada à polarizabilidade eletrônica dos íons Tm^{3+} e dos sítios que estes íons ocupam na rede vítrea. Xinyu Zhao *et al.* [42] estudou os valores de polarizabilidade para íons lantanídeos, com o valor dos íons Tm^{3+} de $0,87 \text{ \AA}^3$, enquanto Iwadata e Fukushima [43] apresentaram a polarizabilidade de cátions da família dos metais alcalinos, na qual o valor de K^+ tem o valor de $1,09 \text{ \AA}^3$.

5.3.5 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR para as amostras PKAl com diferentes concentrações de Tm_2O_3 estão apresentados na Figura 5.6. Os resultados demonstram bandas vibracionais de grupos estruturais dos vidros estudados, os quais podem ser relacionados com trabalhos anteriormente reportados na literatura, identificando os modos vibracionais.

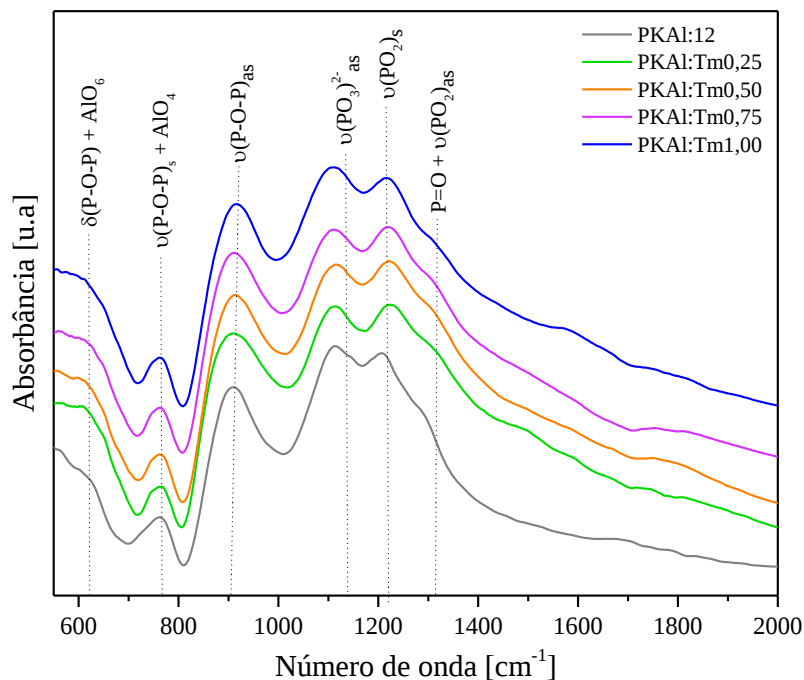


Figura 5.6 – Espectros de FTIR para vidros PKAl:12 e amostras dopadas com diferentes concentrações de Tm_2O_3 . Os modos vibracionais estão identificados na figura.

Foi observado na Figura 5.6 que, para todas as amostras estudadas, os espectros foram similares e correspondentes aos encontrados para vidros formados a partir de P_2O_5 . Como identificado na Figura 5.6, uma banda localizada numa faixa espectral de 500-690 cm^{-1} corresponde às vibrações dos modos vibracionais do tipo *bending* para ligações do tipo O-P-O e vibrações de grupos AlO_6 . A banda em torno de 728 cm^{-1} está atribuída às vibrações de grupos AlO_4 [44,45]. Em 774 cm^{-1} e 904 cm^{-1} existem as vibrações do tipo *stretching* assimétrico de grupos P-O-P em unidades estruturais do tipo Q^2 . Em torno de 1100 cm^{-1} existe também um *stretching* assimétrico $(\text{PO}_3)^{2-}$ em unidades estruturais do tipo Q^1 . A banda de 1232 cm^{-1} é atribuída à vibração do tipo *stretching* simétrico (PO_2) . Por fim, a banda localizada em torno de 1275 cm^{-1} é atribuída à vibração do acoplamento $\text{P=O}+(\text{PO}_2)$ em unidades Q^2 [35,46,47].

Para melhor análise, os espectros de FTIR das amostras PKAl:Tm foram deconvoluídos por meio de funções gaussianas, buscando entender os modos vibracionais dos vidros estudados, principalmente aos relacionados às unidades de fosfatos. A Figura 5.7 mostra a deconvolução do espectro PKAl-Tm0,75, como um exemplo.

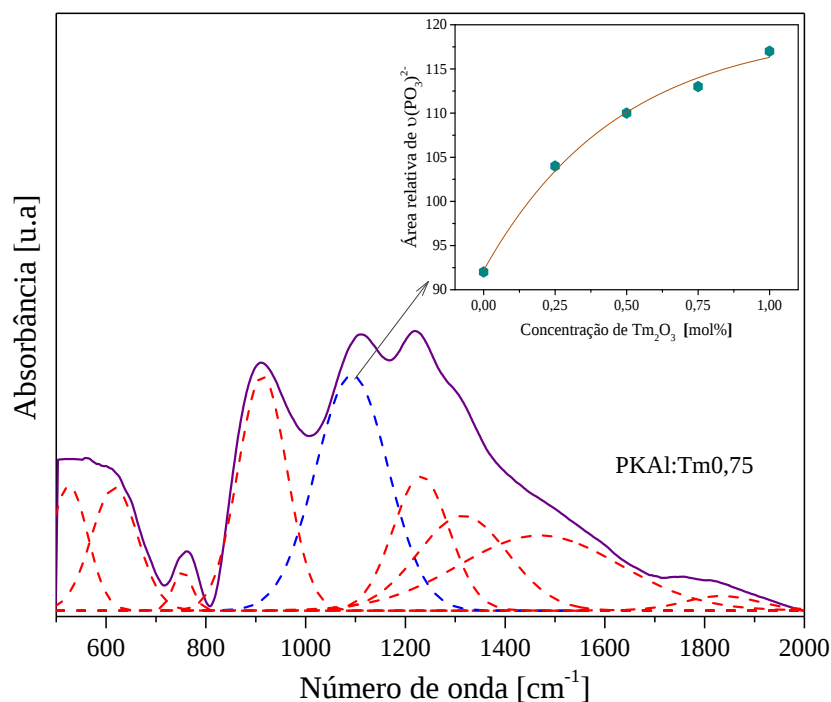


Figura 5.7 - Espectro de FTIR deconvolvido para amostra PKAl-Tm0,75 por meio de funções gaussianas. A banda destacada com linhas tracejadas na cor azul representa a área da banda localizada em 1100 cm^{-1} , referente à vibração da unidade $(\text{PO}_3)^{2-}$, associada à unidade Q^1 . No *inset* é mostrado a área relativa desta mesma banda para todas as concentrações de Tm_2O_3 .

Como mostrado na Figura 5.7, a deconvolução do espectro apresentou bom ajuste em que é mostrado em destaque uma das principais bandas associadas as unidades Q^1 . No *inset* da figura é evidenciado a área relativa para esta banda, referente ao modo vibracional $(\text{PO}_3)^{2-}$. Como é possível observar, há um aumento da área com o aumento da concentração de Tm_2O_3 . A substituição de KF por Tm_2O_3 , de fato, pode influenciar nas unidades formadoras do vidro, e o aumento das unidades Q^1 pode indicar maior quantidade de NBOs, uma vez que para unidades Q^1 é associada a presença de três oxigênios não ligados.

5.3.6 - Absorção óptica e band gap óptico

Os espectros de absorção óptica de todos os vidros estudados neste capítulo estão apresentados na Figura 5.8.

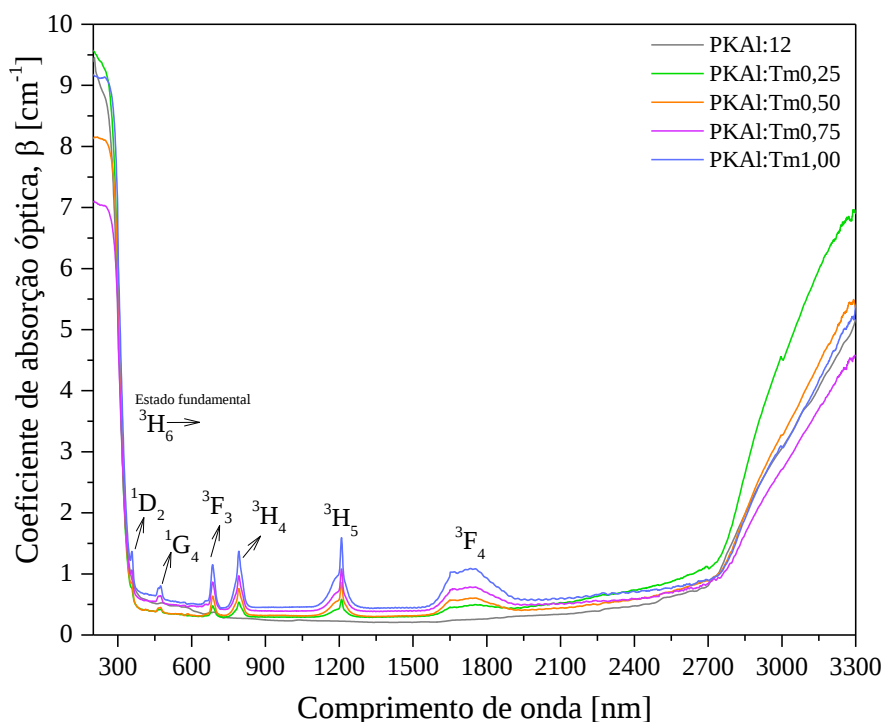


Figura 5.8 – Espectros de absorção óptica para vidros PKAl:12 e PKAl:Tm com diferentes concentrações de Tm_2O_3 .

O espectro de absorção óptica UV-VIS-NIR do vidro PKAl:12 demonstra alta transparência a partir de 340 nm até região de infravermelho, em torno de 2700 nm, com uma forte absorção de grupos -OH para comprimentos maiores que 2700 nm. Os espectros dos vidros dopados PKAl:Tm, de 0,25 a 1,00 %mol, exibiram transições eletrônicas características de íons Tm^{3+} , favorecendo aplicações fotônicas a partir das transições propiciadas por este dopante. Foi possível identificar seis bandas, tanto em regiões do espectro ultravioleta, quanto no visível e infravermelho. Estas bandas estão localizadas em 358, 468, 688, 789, 1212 e 1674 nm, e são correspondentes às transições eletrônicas específicas do íon Tm^{3+} , conforme reportado na literatura com alguns trabalhos [48–50]. As transições eletrônicas partem do estado fundamental $^3\text{H}_6$ para os níveis excitados $^1\text{D}_2$ (358 nm), $^1\text{G}_4$ (468 nm), $^3\text{F}_3$ (688 nm), $^3\text{F}_4$ (789 nm), $^3\text{H}_5$ (1212 nm) e $^3\text{F}_4$ (1674 nm).

Na Figura 5.8 é possível verificar que o coeficiente de absorção das bandas de Tm^{3+} aumentou com a concentração de dopante. Para melhor visualização, os valores dos coeficientes das bandas localizadas em 358 e 1212 nm das amostras PKAl:Tm são mostrados em função da concentração de Tm_2O_3 na Figura 5.9.

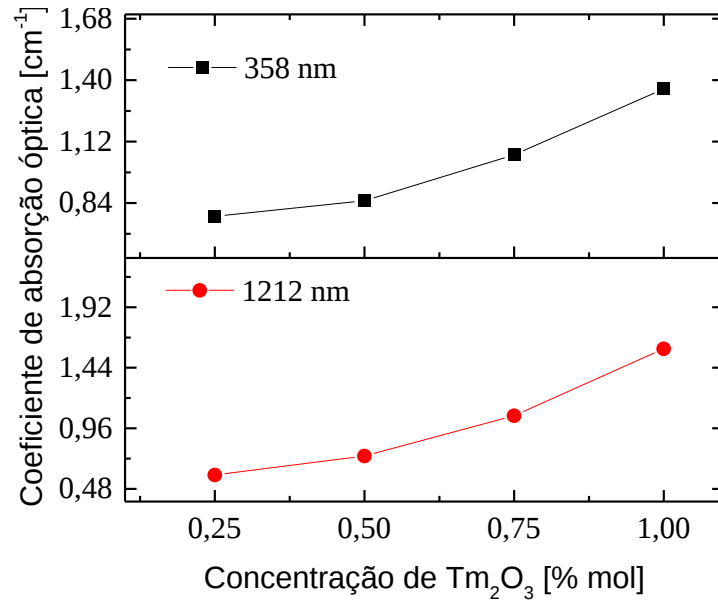


Figura 5.9 – Coeficiente de absorção em função da concentração de Tm₂O₃. A variação do coeficiente de absorção está ilustrada para as bandas localizadas em 358 e 1212 nm, relacionadas as transições $^3\text{H}_6 \rightarrow ^1\text{D}_5$ e $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, respectivamente.

Os espectros de absorção óptica foram ajustados utilizando a Equação 3.7, a qual é útil para determinar o *band gap* óptico das amostras base e dopadas; os resultados calculados de E_g estão apresentados na Figura 5.10.

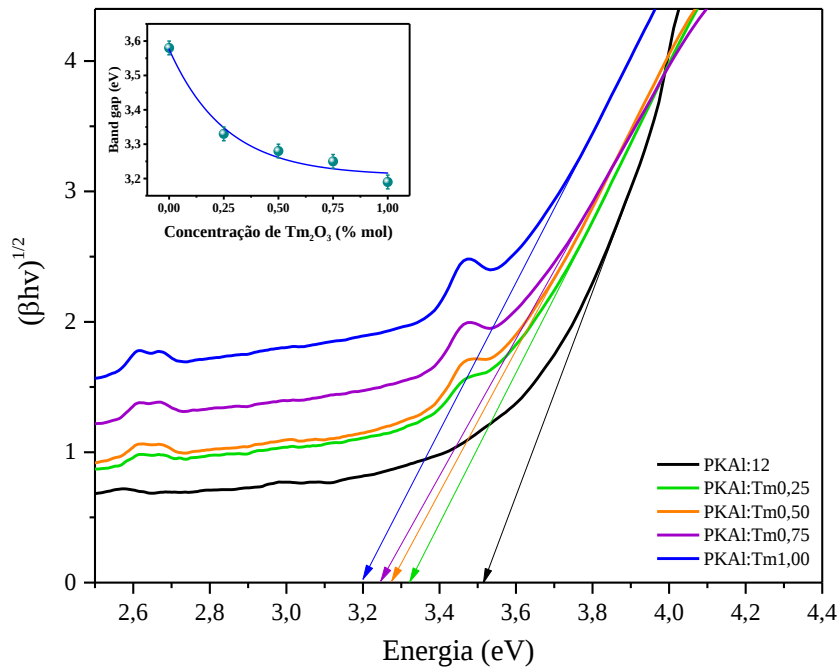


Figura 5.10 – *Band gap* óptico das amostras PKAl:12 e PKAl:Tm. No *inset* da figura é mostrado os valores de *band gap* em função da concentração de Tm₂O₃.

A Figura 5.10 mostra o gráfico do cálculo de *band gap* óptico o qual o *plot* de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ teve um melhor ajuste, relacionado a uma transição permitida direta. O valor da extrapolação linear quando o valor de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ é zero corresponde ao valor do *band gap*. Como é observado no *inset* da figura, os valores de E_g diminuíram em função da concentração de Tm_2O_3 . Este decréscimo pode estar relacionado as mudanças de BOs e NBOs no material, em que para os vidros, o intervalo de E_g depende da natureza e da concentração relativa dos oxigênios ligados e não ligados. As transições ópticas nesses materiais podem ser favorecidas a partir da maior presença NBOs, contribuindo com a excitação eletrônica para os níveis de energia mais altos. Os NBOs estão associados a uma maior contribuição de carga negativa no material, o que favorece a excitação de seus elétrons. A maior presença de NBOs foi evidenciada nos resultados de FTIR e a associação de NBOs com menores valores de *band gap* concorda com trabalhos na literatura relatados a partir de estudos com vidros de fosfatos [51,52].

5.3.7 - Excitação e luminescência

Os espectros de excitação obtidos por monitoramento do comprimento de onda de emissão em 453 nm das amostras PKAl:Tm são mostrados na Figura 5.11. Pode-se observar que os espectros de excitação tiveram um pico de maior intensidade centrado em 358 nm. Esta transição foi atribuída à transição $4f-4f$, típica dos íons Tm^{3+} , em que os elétrons partem do estado fundamental $^3\text{H}_6$ para o estado excitado $^1\text{D}_2$ [32,53].

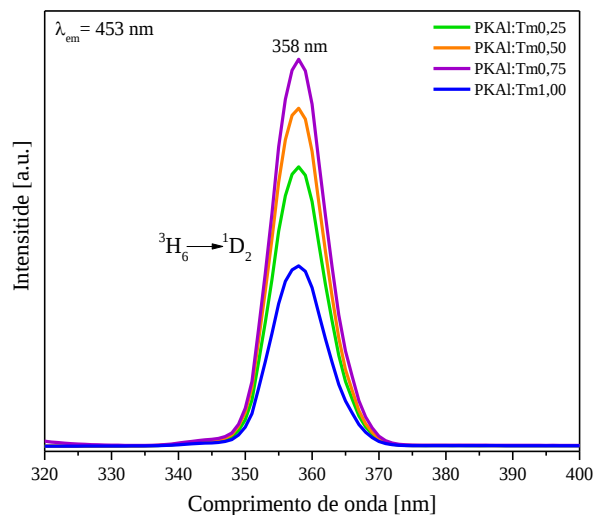


Figura 5.11 – Espectros de excitação para amostras PKAl:Tm, com $\lambda_{em} = 453$ nm.

Os espectros de excitação das amostras PKAl:Tm exibiram uma forte banda de excitação em torno de 358 nm, o que é uma transição característica de materiais dopados com Tm^{3+} , tanto para matrizes cristalinas, como para matrizes vítreas [32,53–56]. Todas as amostras apresentaram perfil de excitação similar, sem qualquer mudança significativa, exceto pelas relativas intensidades, nas quais a amostra de PKAl:Tm0,75 teve uma maior intensidade. Os resultados das medidas luminescência são mostrados na Figura 5.12a. Além disso, a distância interiônica para íons Tm^{3+} nos vidros PKAl:Tm foi calculada usando o método usado nas referências [57,58], e o resultado é mostrado na Figura 5.12b.

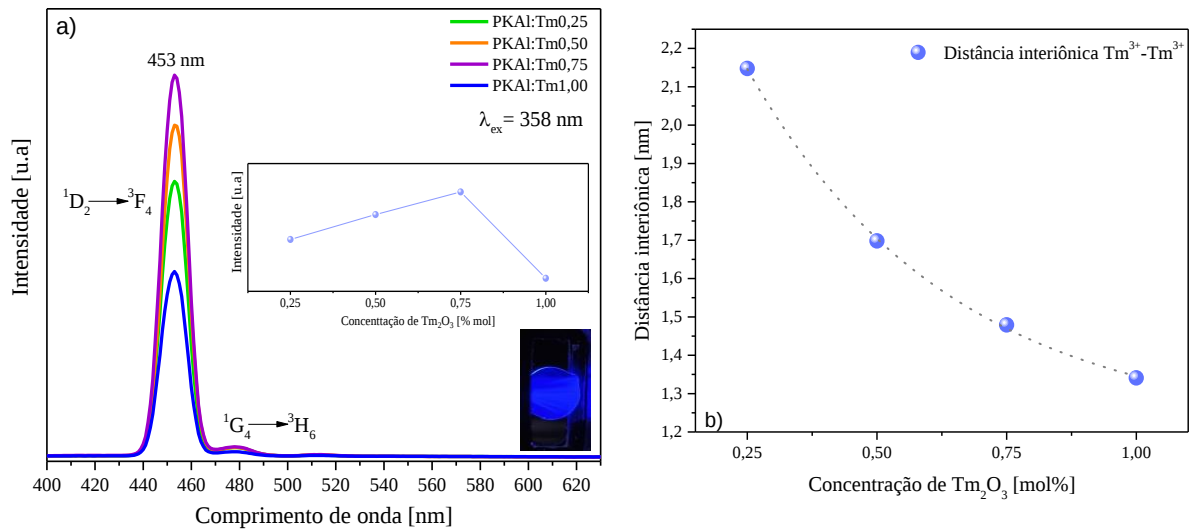


Figura 5.12 – a) Espectros de luminescência dos vidros PKAl:Tm, com $\lambda_{\text{ex}} = 358$ nm. Nos *insets* da figura é mostrado um gráfico da intensidade de emissão em função da concentração de Tm_2O_3 e fotografia da amostra PKAl:Tm0,75 sob excitação de 358 nm. b) Distância interiônica calculada para amostras de PKAl:Tm em função da concentração de Tm_2O_3 .

Os espectros apresentados na Figura 5.12a são condizentes com materiais dopados com Tm^{3+} e têm aspecto semelhante para todas as amostras. As intensidades da banda em 453 nm, em função da concentração de dopante, estão no *inset* da Figura 12a. No *inset* é possível ver que a banda de emissão relativa à transição mais intensa de $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (453 nm) aumentou linearmente em função da concentração de dopante até a concentração máxima de 0,75 %mol. No entanto, para amostra com maior concentração de Tm_2O_3 (1,00 %mol) foi observado uma diminuição de intensidade. Este comportamento pode ser explicado por meio de um fenômeno comum para íons terras-raras trivalentes, os quais tendem a uma saturação na intensidade de emissão num processo conhecido como *quenching* de concentração. Essa extinção dos fótons luminescentes ocorre devido à transferência de energia ressonante (relaxação cruzada, CR) entre íons Tm^{3+} . Este

processo é dependente da distância interiônica dos íons Tm^{3+} (Fig. 5.12a), que para os vidros PKAl:Tm, diminuiu à medida que a concentração de íons dopantes aumentou, a ponto de influenciar nos processos radiativos do material [59–61].

5.3.8 - Diagrama CIE

O diagrama CIE foi obtido utilizando os espectros de emissão das amostras PKAl:Tm. Os resultados são mostrados na Figura 5.13.

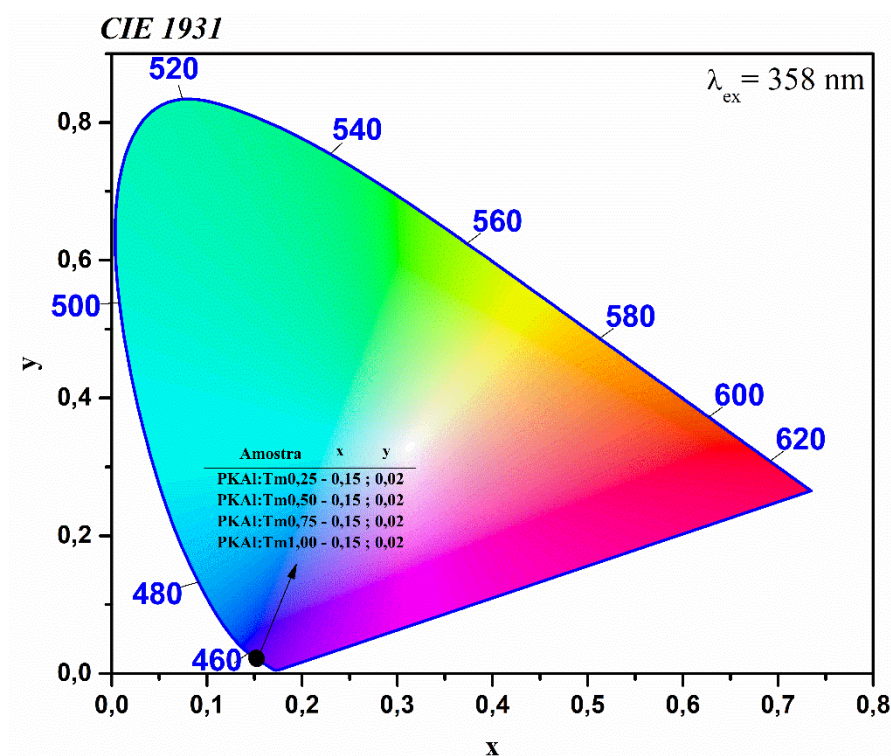


Figura 5.13 – Diagrama CIE para amostras PKAl:Tm sob excitação de 358 nm.

Conforme visualizado na Figura 5.13, as amostras dopadas com Tm_2O_3 tiveram as mesmas coordenadas no diagrama, essa posição do diagrama demonstra uma forte emissão de luz azul ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$). Este resultado demonstra que os vidros PKAl dopados com Tm_2O_3 são candidatos promissores na aplicação de iluminação de estado sólido para desenvolvimentos de lasers ou LEDs de emissão de luz azul [59,62]. Ademais, a iluminação na cor azul é utilizada em sensoriamento e aplicações biomédicas. Nas aplicações digitais, os dispositivos emissores de luz azul podem gerar imagens vivas e brilhantes, que podem ser manipuladas para produzir reprodução de cores verdadeiras aos

objetos reais. Esses atributos são importantes para *scanners*, copiadoras e projetores coloridos [63].

5.3.9 - Tempo de vida luminescente

A Figura 5.14 mostra o tempo de vida da emissão em 453 nm quando as amostras PKAl:Tm são excitadas em 358 nm. Foi realizado um ajuste de uma exponencial única. No *inset* é mostrado os valores do tempo vida em função da concentração de Tm₂O₃.

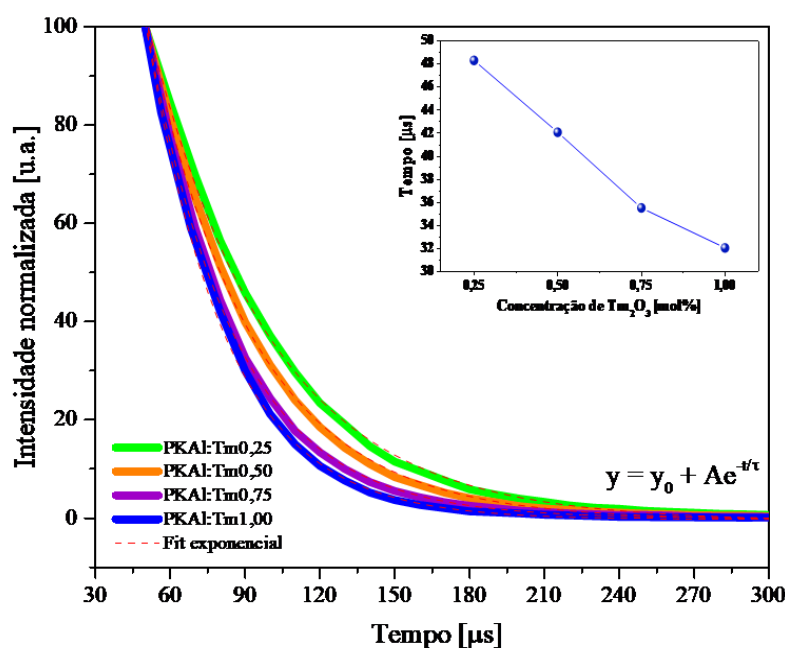


Figura 5.14 – Tempo de vida de luminescência do estado ¹D₂ de amostras PKAl:Tm (emissão de 453 nm). O ajuste realizado foi de uma única exponencial.

Os resultados mensurados para o tempo de vida são consistentes com trabalhos que estudam vidros dopados com Tm³⁺. Para vidros PKAl:Tm, a variação foi de 48 a 32 μs, para amostras PKAl:Tm0,25 e PKAl:Tm1,00, respectivamente [64–69], que indica uma diminuição de 33%. Tal diminuição ocorreu devido ao favorecimento de processos de transferência de energia por meio de relaxação cruzada, consistente com os resultados calculados da distância interiônica para íons Tm³⁺. Isto pode favorecer a interação entre esses íons afetando a intensidade de luminescência e o tempo de vida radiativo em concentrações mais altas de Tm₂O₃. Além disso, o tempo de vida dos vidros PKAl:Tm

são curtos, o que favorece aplicações fotônicas, como lasers de estado sólido e outras aplicações.

5.4 - Conclusões

Os vidros PKAl:12 dopados com 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 %mol de Tm_2O_3 foram obtidos com sucesso por meio do método de síntese de fusão-resfriamento. Os resultados de DRX mostraram que esses materiais analisados possuem estrutura amorfa, com ausência de qualquer pico estreito e sem modificação pela adição de Tm_2O_3 . Os espectros de FTIR mostraram modos vibracionais das unidades de fósforo presentes no material, bem como bandas de vibração relacionadas às estruturas com alumínio. A densidade aumentou com a concentração de Tm_2O_3 , enquanto o volume molar diminuiu. Este comportamento se deu pela massa molar do Tm_2O_3 , que é cerca de 7 vezes maior que a massa molar do KF. Os resultados de absorção óptica mostraram bandas características dos íons Tm^{3+} , com bandas localizadas na região UV, visível e infravermelho, as quais aumentam com a concentração de Tm_2O_3 . Os resultados de *band gap* óptico dos vidros PKAl:Tm diminuíram em função da concentração de Tm_2O_3 , os quais foram relacionados às mudanças de BOs e NBOs provocadas pelo aumento da concentração de Tm_2O_3 . Nos resultados dos espectros de excitação e emissão dos vidros PKAl:Tm, foi possível verificar que o comprimento de onda de excitação com maior intensidade foi 358 nm, e que, excitando as amostras com este comprimento de onda verificou-se que os vidros PKAl:Tm possuem uma forte emissão de luz na região azul, com banda centrada em 453 nm. A amostra que teve maior intensidade de emissão foi a amostra PKAl:Tm0,75, pois verificou-se que para amostra PKAl:1,00Tm é mais influenciada pelo processo de relaxação cruzada. Portanto, os resultados obtidos para essa série de amostras dopadas demonstram que são materiais promissores para utilização em LEDs e lasers, com potencial aplicação em dispositivos biomédicos de iluminação de cor azul e branca.

REFERÊNCIAS

- [1] S.Y. Marzouk, A.Y. Sayed, Linear , non-linear refractive index and Judd-Ofelt parameters of Tm² O₃ -doped P₂ O₅ -PbO-WO₃ glasses, *Opt. Mater. (Amst)*. 135 (2023) 113377. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113377>.
- [2] M. Meng, T. Zhang, J. Wang, Z. Cheng, Y. Liu, X. Qiao, J. Wen, U. Resch-genger, W. Long, J. Ou, Optical Temperature Monitoring and Self-Heating in Photothermal Therapy, (2023). <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05110>.
- [3] J. Wang, J.R. Lincoln, W.S. Brocklesby, R.S. Deol, C.J. Mackechnie, A. Pearson, A.C. Tropper, D.N. Payne, J. Wang, J.R. Lincoln, Fabrication and optical properties of leadgermanate glasses and a new class of optical fibers doped with Tm³⁺ + Fabrication and optical properties of lead-germanate and a new class of optical fibers doped with Tm³⁺, 8066 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.353922>.
- [4] N. Khaidukov, V. Makhov, V. Guckan, V. Altunal, A. Ozdemir, K. Kurt, W. Abusaid, Z. Yegingil, Thermoluminescence dosimetry properties of Tm³⁺ doped fluoroelpasolite Cs₂ NaYF₆ crystals synthesized under hydrothermal conditions, *J. Lumin.* 239 (2021) 118391. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118391>.
- [5] L. Camargo, L.P. Cruz, E. Cruz-, S.M. Ovalle, Author ' s Accepted Manuscript, *Appl. Radiat. Isot.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.04.017>.
- [6] A.M.B. Silva, R.N. Correia, J.M.M. Oliveira, M.H.V. Fernandes, Structural characterization of TiO₂-P₂O₅-CaO glasses by spectroscopy, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1253–1258. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.11.001>.
- [7] B. Geoinstitut, U. Bayreuth, The variable influence of PzOS on the viscosity of melts of differing alkali / ahnninium ratio : Implications for the structural role of phosphorus in silicate melts, 60 (1996) 4107–4121.
- [8] F. Balas, Surface and Chemical Study of SiO₂ , P₂ O₅ , CaO , (MgO) Bioactive Glasses, (2000) 750–755.
- [9] S. Ravangvong, N. Chanthima, R. Rajaramakrishna, H.J. Kim, J. Kaewkhao, Effect of sodium oxide and sodium fluoride in gadolinium phosphate glasses doped with Eu²O₃ content, *J. Lumin.* 219 (2020) 116950. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116950>.
- [10] B.A. Sava, L. Boroica, M. Sava, M. Elisa, C.I. Vasiliu, F. Nastase, C. Nastase, R. Medianu, Potassium phosphate glasses used as agro-fertilizers with controlled solubility, 13 (2011) 1534–1541.
- [11] W. Seeber, E.. Downing, L. Hesselink, M.. Fejer, D. Ehrt, Pr³⁺-doped fluoride glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 189 (1995) 218–226. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00241-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00241-3).
- [12] D. Möncke, H. Eckert, Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses, *J. Non-Crystalline Solids* X. 3 (2019) 100026. <https://doi.org/10.1016/j.nocx.2019.100026>.
- [13] H. Liu, Y. Lu, Y. Qu, H. Lu, Y. Yue, Effect of the content of Al₂O₃ on structure and properties of calcium-phosphate glasses: Two experimental case studies, *J. Non. Cryst. Solids.* 450 (2016) 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.07.043>.
- [14] V. Chandrappa, C. Basavapoornima, V. Venkatramu, S.R. Depuru, J. Kaewkhao, W. Pecharapa, C.K. Jayasankar, A critical review and future prospects of Dy³⁺-doped glasses for white light emission applications, *Optik (Stuttg)*. 266 (2022) 169583. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2022.169583>.
- [15] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.181>.
- [16] L. Wang, S. Jin, X. Yang, L. Gu, Q. Zhang, Composition-induced tunable white emission in Ce/Tb/Eu co-doped lithium–barium borophosphate glasses, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 1473–1478. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3913-3>.
 - [17] J. Xiao, C. Wang, X. Min, X. Wu, Y. Liu, Z. Huang, M. Fang, Multiple energy transfer in luminescence-tunable single-phased phosphor NaGdTiO_4 : Tm^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–11. <https://doi.org/10.3390/nano10071249>.
 - [18] Q. Li, L. Gao, D. Yan, The crystal structure and spectra of nano-scale YAG : Ce^{3+} , *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 41–44. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00250-3).
 - [19] Q. Dai, Q. Shan, H. Lam, L. Hao, Y. Lin, Z. Cui, Circadian-effect engineering of solid-state lighting spectra for beneficial and tunable lighting, *Opt. Express*. 24 (2016) 20049. <https://doi.org/10.1364/oe.24.020049>.
 - [20] E. V. Ellis, E.W. Gonzalez, D.A. Kratzer, D.L. Mceachron, G. Yeutter, Auto-tuning Daylight with LEDs : Sustainable Lighting for Health and Wellbeing, (1997) 465–473.
 - [21] X.F. Zheng, C.X. Liu, Y.Y. Yan, Q. Wang, A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 32 (2014) 486–503. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.053>.
 - [22] D. Singh, C. Basu, M. Meinhardt-wollweber, B. Roth, LEDs for energy efficient greenhouse lighting, 49 (2015) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.117>.
 - [23] H. Nasim, Y. Jamil, Optics & Laser Technology Diode lasers : From laboratory to industry, 56 (2014) 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2013.08.012>.
 - [24] P. Gaffuri, E. Stolyarova, D. Llerena, E. Appert, M. Consonni, V. Consonni, Potential substitutes for critical materials in white LEDs : Technological challenges and market opportunities *St* , 143 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110869>.
 - [25] Q. Li, L. Gao, D. Yan, The crystal structure and spectra of nano-scale YAG: Ce^{3+} , *Mater. Chem. Phys.* 64 (2000) 41–44. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(99\)00250-3](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(99)00250-3).
 - [26] United Nations Environment Programme, Accelerating the global adoption of energy-efficient lighting, United Nations Environ. Program. (2017).
 - [27] D. Muresan, M. Vasilescu, I. Balasz, C. Popa, W. Kiefer, S. Simon, Structural investigation of calcium-soda-phosphate glasses with small content of silver oxide, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 558–560.
 - [28] H. Masai, K. Shinozaki, G. Okada, N. Kawaguchi, T. Ina, T. Yanagida, Luminescence of Ce^{3+} in aluminophosphate glasses prepared in air, *J. Lumin.* 195 (2018) 413–419. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.063>.
 - [29] B.Ä. Eraiah, S.G. Bhat, Optical properties of samarium doped zinc – phosphate glasses, 68 (2007) 581–585. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.032>.
 - [30] M.H.A. Mhareb, M.A. Almessiere, M.I. Sayyed, Y.S.M. Alajerami, Optik Physical , structural , optical and photons attenuation attributes of lithium-magnesium-borate glasses : Role of Tm_2O_3 doping, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 182 (2019) 821–831. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.111>.
 - [31] L. Hasnimulyati, M.K. Halimah, A. Zakaria, S.A. Halim, M. Ishak, C. Eevon, T.S. Division, STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF Tm_2O_3 -DOPED ZINC BOROTELLURITE GLASS SYSTEM, 12 (2016) 291–299.
 - [32] Z. Xiao, J. Liu, S. Qin, X. Xu, H. Chang, J. Liu, T. Liu, L. Han, Q. Zhang, Structural and photoluminescence properties of Tm^{3+} - Dy^{3+} -codoped phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 597 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121920>.

- [33] M. Çelikbilek, A. Erçin Ersundu, S. Aydın, Glass formation and characterization studies in the $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1470–1476. <https://doi.org/10.1111/jace.12335>.
- [34] M. Altaf, M.A. Chaudhry, Physical Properties of Lithium Containing Cadmium Phosphate Glasses, *J. Mod. Phys.* 01 (2010) 201–205. <https://doi.org/10.4236/jmp.2010.14030>.
- [35] O. Ahmed, S. El, M. Diaa, S.A. Khairy, Y.H. Elbashar, FTIR spectroscopic analysis of zinc cobalt phosphate glass matrix, *J. Opt.* (2022). <https://doi.org/10.1007/s12596-022-00890-4>.
- [36] R. El-mallawany, M.D. Abdalla, I.A. Ahmed, New tellurite glass : Optical properties, 109 (2008) 291–296. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.11.040>.
- [37] B. Eraiah, S.G. Bhat, Optical properties of samarium doped zinc-phosphate glasses, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 581–585. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.01.032>.
- [38] L. Koudelka, P. Mo, Lead borophosphate glasses doped with titanium dioxide, 327 (2003) 72–76. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00380-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00380-6).
- [39] D. Ehrt, Femtosecond-laser-writing in various glasses, 346 (2004) 332–337. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.039>.
- [40] R. Oueslati-omrani, A. Hichem, R. Chtourou, M. Adel, Structural , thermal and optical properties of phosphate glasses doped with, *J. Non. Cryst. Solids.* (2017) 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.08.019>.
- [41] R. Lakshmikantha, R. Rajaramakrishna, R. V Anavekar, N.H. Ayachit, Characterization and structural studies of vanadium doped lithium – barium – phosphate glasses, 239 (2012) 235–239. <https://doi.org/10.1139/P2012-011>.
- [42] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides, *Phys. B.* 392 (2007) 132–136. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.11.015>.
- [43] Y. Iwadate, K. Fukushima, Electronic polarizability of a fluoride ion estimated by refractive indexes and molar volumes of molten eutectic $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$ and molar volumes of molten eutectic $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF}$, 6300 (2013) 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.470411>.
- [44] Y.B. Saddeek, A. El-Denglawey, H. Doweidar, Role of Al_2O_3 in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 127 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-05017-3>.
- [45] E.M. Bouabdalli, M. El Jouad, S. Touhtouh, O. Sadek, A. Hajjaji, Structural studies on varied concentrations of europium doped strontium phosphate glasses, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.450>.
- [46] N.A. Ghoneim, A.M. Abdelghany, S.M. Abo-naf, F.A. Moustafa, K.M. Elbadry, Spectroscopic studies of lithium phosphate , lead phosphate and zinc phosphate glasses containing TiO_2 : Effect of gamma irradiation, *J. Mol. Struct.* 1035 (2016) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.11.034>.
- [47] S. V. Stefanovsky, O.I. Stefanovsky, M.I. Kadyko, I.A. Presniakov, B.F. Myasoedov, The effect of Fe_2O_3 substitution for Al_2O_3 on the phase composition and structure of sodium-aluminum-iron phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 425 (2015) 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.039>.
- [48] I.O.P.C. Series, M. Science, Radiative properties of Tm^{3+} doped $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-TiO}_2$ glasses studied using Judd-Ofelt Theory glasses studied using Judd-Ofelt Theory, (2019). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/675/1/012070>.
- [49] D. Dorosz, M. Kochanowicz, P. Miluski, White Upconversion in $\text{Yb}^{3+} / \text{Tm}^{3+} / \text{Ho}^{3+}$

- + Co-Doped Antimony Germanate Glasses, (2013).
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.598>.
- [50] X. Wen, G. Tang, Q. Yang, X. Chen, Q. Qian, Q. Zhang, Z. Yang, Highly Tm³⁺ doped germanate glass and its single mode fiber for 2.0 μm laser, *Nat. Publ. Gr.* (2016) 0–10.
<https://doi.org/10.1038/srep20344>.
- [51] G. Venkateswara Rao, H.D. Shashikala, Optical and mechanical properties of calcium phosphate glasses, *Glas. Phys. Chem.* 40 (2014) 303–309.
<https://doi.org/10.1134/S1087659614030249>.
- [52] J.C. Filho, S.C. Zilio, D.N. Messias, V. Pilla, A.C. Almeida Silva, N.O. Dantas, A.A. Andrade, Effects of aluminum substitution by potassium in the P₂O₅–Al₂O₃–Na₂O–K₂O phosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 815 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152359>.
- [53] G.V.L. Reddy, P. Perumal, C.J. Bungala, Optical Characterization of YAl₃ (BO₃)₄: Dy³⁺ – Tm³⁺ + Phosphors Under Near UV Excitation, 3 (2013).
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.05.038>.
- [54] H. Lee, J. Lee, K. Shinozaki, W.J. Chung, Eu³⁺–Tb³⁺–Tm³⁺ co-doped oxyfluoride glass with high quantum yield for a robust white LED color converter, *Opt. Mater. (Amst)*. 132 (2022) 112882. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112882>.
- [55] R. Sharma, A. Prasad, S. Kaur, N. Deopa, R. Rani, M. Venkateswarlu, A.S. Rao, Spectroscopic properties of deep red emitting Tm³⁺ doped ZnPbWTe glasses for optoelectronic and laser applications, *J. Non. Cryst. Solids*. 516 (2019) 82–88.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.04.032>.
- [56] W. Liu, Z. Hao, L. Zhang, H. Wu, X. Zhang, Y. Luo, G. Pan, H. Zhao, Z. Fu, J. Zhang, Inhomogeneous-Broadening-Induced Intense Upconversion Luminescence in Tm³⁺ and Yb³⁺ Codoped Lu₂O₃–ZrO₂ Disordered Crystals, (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01725>.
- [57] Y. Markandeya, M. Salagram, G. Bhikshamaiah, M. Vithal, D. Saritha, A.K. Singh, Effect of Bi₂O₃ on physical, optical and structural studies of ZnO–Bi₂O₃–B₂O₃ glasses, *J. Non. Cryst. Solids*. 354 (2008) 5573–5579. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.017>.
- [58] R.S. Gedam, D.D. Ramteke, Influence of CeO₂ addition on the electrical and optical properties of lithium borate glasses, *J. Phys. Chem. Solids*. 74 (2013) 1399–1402.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.04.022>.
- [59] L. Gomes, J. Lousteau, D. Milanese, G.C. Scarpignato, S.D. Jackson, Energy transfer and energy level decay processes in Tm³⁺ -doped tellurite glass Energy transfer and energy level decay processes in Tm³⁺ -doped tellurite glass, 063105 (2012).
<https://doi.org/10.1063/1.3694747>.
- [60] B.S. Cao, J.L. Wu, Z.Q. Feng, B. Dong, Investigation of near-infrared-to-ultraviolet upconversion luminescence of Tm³⁺ doped NaYF₄ phosphors by Yb³⁺ codoping, (2013) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.025>.
- [61] G. Wo, T. Wleds, M. Fan, S. Liu, K. Yang, J. Guo, J. Wang, X. Wang, Q. Liu, B. Wei, Fast synthesis and energy transfer of the tunable single-phase white-emitting, *Ceram. Int.* (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.189>.
- [62] H. Kong, G. Jia, H. Li, Z. Meng, N. Zhang, C. Zhang, Deep blue, cyan, orange-red, and white multicolor emissions generated by Bi³⁺/Eu³⁺ activated KBaYSi₂O₇ luminescent materials for white light-emitting diodes, *Ceram. Int.* 49 (2023) 15320–15332.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.116>.
- [63] A.A. Bergh, Blue laser diode (LD) and light emitting diode (LED) Major applications, 2754 (2004) 2740–2754. <https://doi.org/10.1002/pssa.200405124>.

- [64] J. Liao, B. Qiu, H. Wen, J. Chen, W. You, L. Liu, Synthesis process and luminescence properties of Tm^{3+} in AWO_4 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) blue phosphors, *J. Alloys Compd.* 487 (2009) 758–762. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.068>.
- [65] Y. Ma, X. Wang, L. Zhang, F. Huang, L. Hu, Increased radiative lifetime of $\text{Tm}^{3+} : 3\text{F}_4 \rightarrow 3\text{H}_6$ transition in oxyfluoride tellurite glasses, *Mater. Res. Bull.* 64 (2015) 262–266. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.066>.
- [66] N. Shanta Singh, R.S. Ningthoujam, S. Dorendrajit Singh, B. Viswanadh, N. Manoj, R.K. Vatsa, Preparation of highly crystalline blue emitting $\text{MVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ ($M=\text{Gd}, \text{Y}$) spherical nanoparticles: Effects of activator concentration and annealing temperature on luminescence, lifetime and quantum yield, *J. Lumin.* 130 (2010) 2452–2459. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.08.011>.
- [67] Ravita, A.S. Rao, Color tunable photoluminescence in KZABS: Tm^{3+} glasses under different sources of excitation for photonic applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 585 (2022) 121532. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121532>.
- [68] T. Zhang, J. Wang, Y. Xin, X. Wang, L. Yuan, Tunable luminescence and energy transfer properties based on $\text{La}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5:\text{Dy}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ glasses, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 12100–12106. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01567-8>.
- [69] S. Thomas, S. Nayab, M. Rathaiah, V. Venkatramu, C. Joseph, N. V Unnikrishnan, Spectroscopic and dielectric studies of Sm^{3+} ions in lithium zinc borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 376 (2013) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.022>.

CAPÍTULO 6

Estudo e caracterização de vidro PKAl dopado com CrO_3 para dispositivos NIR-LEDs

6.1 - Introdução

Como dito anteriormente, os vidros oxifluoretos ganharam destaque nas aplicações fotônicas devido aos menores valores de energia de fônons. Esta característica é interessante para utilização de material em aplicações luminescentes de luz visível, mas também em aplicações na região do infravermelho [1–5]. Neste capítulo, uma matriz com uma maior concentração de Al_2O_3 , a amostra PKAl:16, foi escolhida para dopagem com um óxido metal de transição (neste caso, o CrO_3). O objetivo deste estudo foi verificar as propriedades do vidro PKAl:16 em função da concentração de dopante. A amostra PKAl:16 apresentou um menor valor de energia de fônons em relação às concentrações menores de Al_2O_3 , como reportado na seção 4.3.4 do capítulo 4, no entanto, ela foi escolhida também pela sua relativa baixa temperatura de síntese em relação a amostra PKAl:20 (como mostrado na Tabela 4.1), facilitando assim a formação das amostras dopadas.

Os diodos emissores de radiação no infravermelho próximo (NIR-LEDs) estão sendo aprimorados ao longo dos anos e surgem como fontes de radiação NIR inteligentes da próxima geração para substituir fontes de luz tradicionais (como lâmpadas halógenas de tungstênio, lâmpadas incandescentes e LEDs semicondutores no NIR) [6–9]. Além disso, a energia no infravermelho tem boa penetração da matéria orgânica e tem chamado a atenção para aplicação no monitoramento de alimentos e medicamentos, geração de bioimagem e visão noturna [7]. Além disso, diversas aplicações nas regiões NIR impulsionam aplicações em lasers para cirurgia médica, nas áreas militares, desenvolvimento de fontes 3D multifuncionais, bem como aplicações em monitoramento de poluição atmosférica [10–13].

Dentre diversos elementos dopantes utilizados para emissões de radiação NIR, pode-se destacar o elemento cromo, integrante da família dos MT. Pode-se utilizar compostos de óxidos de cromo, que podem participar da rede vítrea a partir de dois estados de valência, Cr^{3+} e Cr^{6+} , com unidades estruturais $[\text{CrO}_6]$ e $[\text{CrO}_4]$, respectivamente, os quais exercem forte influência sobre a absorção óptica desses

materiais [14]. Especificamente, o Cr^{3+} é interessante para investigações espectroscópicas devido às suas características de absorção óptica, emissão e propriedades pertinentes para inúmeras aplicações, em especial para materiais NIR-LEDs [15,16]. Vale ressaltar que, devido a sua natureza eletrônica (configuração eletrônica no nível $3d^3$), este íon sofre grande influência por parte dos elementos aos quais estão ligados e das características vibracionais do material hospedeiro. O Cr^{3+} é um íon de MT imensamente investigado e muitos trabalhos atestam o alto nível de interesse pela comunidade científica, com destaque na sua capacidade de emissão no NIR [17–20].

Comparado com os íons TR, o íon Cr^{3+} exibe notável emissão NIR sintonizável ou ajustável (*tunable*), justamente devido às características de transições eletrônicas $d-d$, sendo considerado um íon altamente eficaz para emissão e aplicações tecnológicas que requerem emissores de radiação NIR [16,21,22]. Devido a essas considerações, os materiais vítreos dopados com Cr^{3+} são bastante interessantes do ponto de vista tecnológico, industrial, científico e valem a atenção na área da ciência dos materiais.

Tendo em vista essas considerações, o trabalho apresentado neste capítulo teve como objetivo sintetizar uma série de amostras dopadas com CrO_3 a partir do vidro PKAl:16 ($34\text{P}_2\text{O}_3-50\text{KF}-(16-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{CrO}_3$) com $z = 0,25; 0,50; 0,75$; e $1,00$ %mol, as amostras dopadas foram nomeadas de PKAl:Cr. Investigações espectroscópicas, ópticas, estruturais e térmicas foram realizadas. As caracterizações realizadas foram: DRX, FTIR, medidas de densidade e volume molar, índice de refração e polarizabilidade, absorção óptica, construção do diagrama Tanabe-Sugano e cálculo do parâmetro de Racah B, cálculo de *band gap* óptico e medidas de excitação e emissão.

6.2 - Preparação das amostras

Os vidros foram sintetizados com os seguintes reagentes: P_2O_5 (99%), Al_2O_3 (99,99%), KF (99,99%) e CrO_3 (99,99%), todos da marca Sigma-Aldrich. As amostras foram sintetizadas usando a técnica convencional de fusão-resfriamento e a composição de todos os vidros sintetizados estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Composição nominal (% mol e % peso) e nomes das amostras para os vidros dopados (PKAl:Cr).

Nome das amostras	P ₂ O ₅		KF		Al ₂ O ₃		CrO ₃	
	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol	%peso	%mol
PKAl:16	51,54	34,00	31,02	50,00	17,44	16,00	0	0
PKAl-Cr0,25	51,55	34,00	31,02	50,00	17,15	15,75	0,27	0,25
PKAl-Cr0,50	51,55	34,00	31,03	50,00	16,88	15,50	0,53	0,50
PKAl-Cr0,75	51,56	34,00	31,03	50,00	16,61	15,25	0,80	0,75
PKAl-Cr1,00	51,56	34,00	31,03	50,00	16,34	15,00	1,07	1,00

O processo de síntese seguiu os seguintes procedimentos: primeiramente os reagentes foram pesados; depois foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata; depois as amostras foram levadas para forno elétrico da marca Jung, para que fossem totalmente fundidas. A fusão inicia em torno 1150 °C, no entanto, as amostras foram vertidas na temperatura de 1400 °C, garantindo total fusão dos reagentes e menor viscosidade; por fim, elas foram vertidas em aço inoxidável com a temperatura de 450 °C e tratadas nesta temperatura por um período de 300 min.

As amostras foram cortadas com espessura em torno de 1,4 mm e polidas opticamente com lixas de diferentes granulometrias (600, 800, 1200, 1500, 2000, 2400, 3000).

6.3 - Resultados

6.3.1 Análise visual das amostras PKAl:Cr

A Figura 6.1 mostra a fotografia das amostras após corte e polimento.



Figura 6.1 – Fotografia das amostras PKAl:16 e PKAl:Cr na forma de fatia já polidas.

Conforme é mostrado na Figura 6.1, a amostra base PKAl:16 apresentou aspecto incolor, com alta transparência. A adição de CrO_3 para as amostras dopadas conferiu aos vidros dopados tonalidade verde, que aumentou de intensidade com o aumento da concentração de CrO_3 . Essa tonalidade verde é comum para materiais que apresentam o estado iônico Cr^{3+} , ou seja, é um indicativo visível da presença de íons de Cr^{3+} na matriz [23,24].

6.3.2 - Difração de Raios-X (DRX)

Os padrões de DRX para todas as amostras (PKAl:16 e PKAl:Cr com concentração de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 %mol) estão apresentados na Figura 6.2.

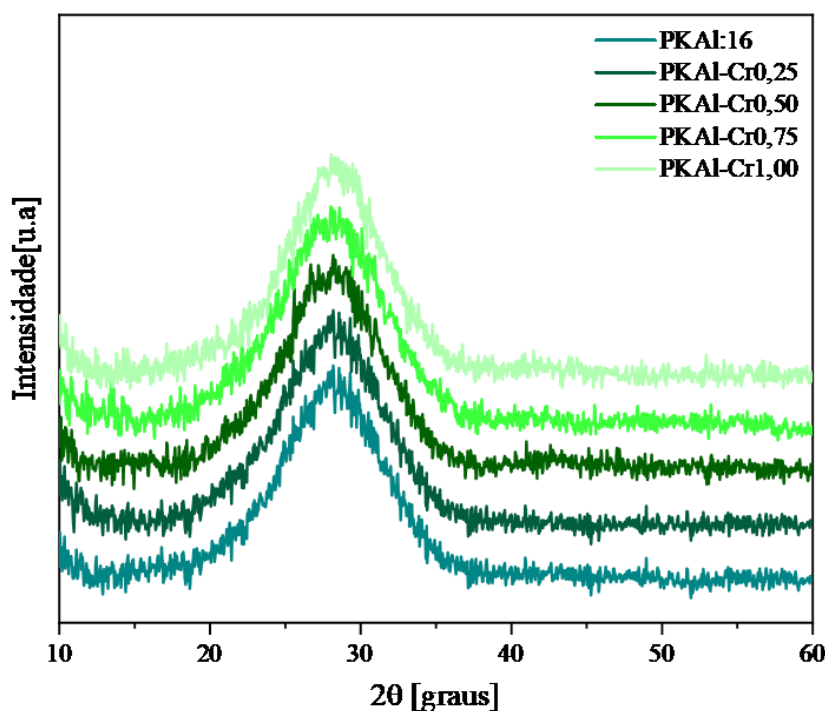


Figura 6.2 – Difratoograma para amostras PKAl:16 e PKAl:Cr.

A Figura 6.2 exibe os difratogramas de DRX de todas as amostras (base e dopadas) e estes apresentam um aspecto semelhante entre si. Nos padrões de DRX mostrados, foi observada uma banda centrada em 28° (2θ), que é característica de vidros fosfatos, presente também em outros trabalhos da literatura sobre vidros contendo P_2O_5 como formador de rede [25,26]. A presença de uma banda larga, sem qualquer pico estreito, caracteriza os materiais sintetizados como materiais amorfos, sem ordem estrutural

periódica de longo alcance. Além disso, a inserção de CrO_3 na matriz não induziu modificações nos padrões de DRX das amostras dopadas em relação a amostra base.

6.3.3 - Densidade volumétrica e volume molar

Os resultados de densidade volumétrica e de volume molar das amostras PKAl:16 e PKAl:Cr estão mostrados na Figura 6.3.

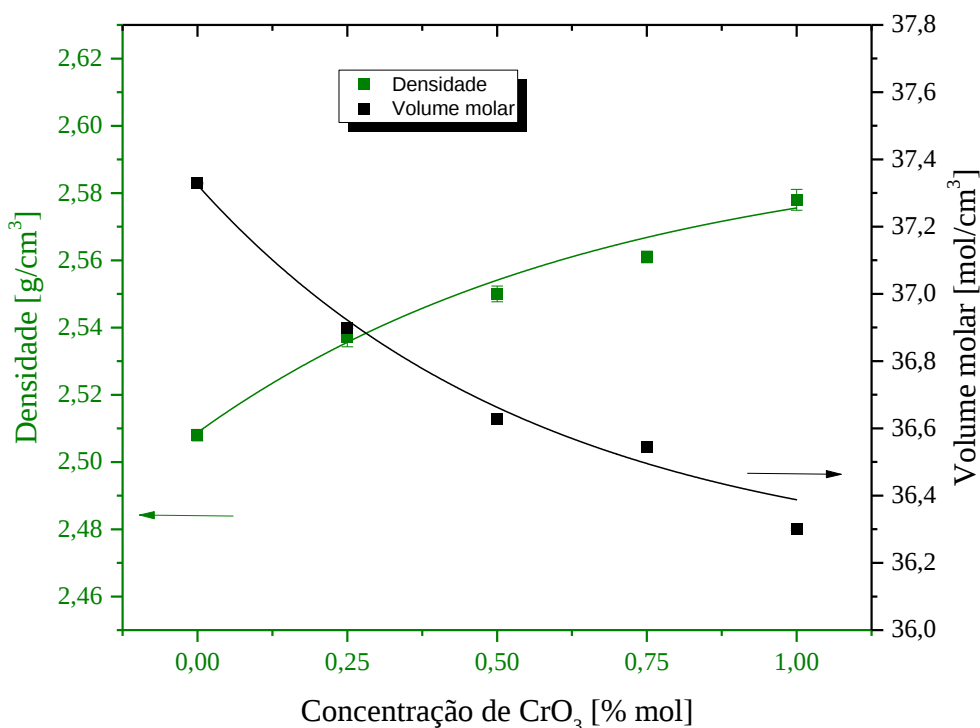


Figura 6.3 – Densidade volumétrica e volume molar dos vidros PKAl:16 e PKAl:Cr em função da concentração de CrO_3 .

Os resultados de densidade e volume molar apresentados na Figura 6.3 mostraram que a densidade aumentou proporcionalmente à concentração de CrO_3 , enquanto o volume molar diminuiu com o aumento da concentração de CrO_3 . Analisando as massas molares dos compostos Al_2O_3 (101,96 g/mol) e CrO_3 (99,99 g/mol), percebe-se que estes compostos têm valores de massas molares muito próximos. Com isso, os resultados de densidade a princípio fogem do que é esperado quando se analisa a massa molar dos compostos, ao ser feito a substituição de Al_2O_3 por CrO_3 .

O valor de densidade para amostra base é de 2,50 g/cm^3 e, ao adicionar CrO_3 , a densidade aumenta até 2,58 g/cm^3 para amostra dopada com 1,00 %mol de CrO_3 . Para

entender melhor este resultado, é preciso analisar a contribuição do volume molar dos vidros estudados, e não somente a contribuição da massa molar dos compostos presentes na composição vítrea.

Os valores de volume molar para os vidros dopados com CrO_3 são menores em relação à amostra base e diminuem com o aumento da concentração de dopante, causando o aumento do empacotamento atômico. Tal fato pode ser explicado quando se considera a contribuição dos íons Cr^{3+} e Cr^{6+} na rede vítrea. É conhecido que os íons Cr^{3+} são hexacoordenados e diversos trabalhos com vidros fosfatos demonstram a presença de unidades octaédricas do tipo CrO_6 . Do mesmo modo, os íons Cr^{6+} são considerados íons formadores e podem participar da formação da rede vítrea por meio de unidades tetragonais. Essas alterações no volume molar provocadas pela adição de CrO_3 sugerem que a capacidade de polimerização da rede vítrea aumentou, principalmente devido à existência de unidades estruturais com maior coordenação [27–29]. A coexistência da presença de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} pode ser comprovada com os espectros de absorção e de FTIR, que são apresentados na seção 6.3.5.

6.3.4 - Índice de refração e polarizabilidade eletrônica

Os resultados de índice de refração e polarizabilidade eletrônica estão mostrados na Figura 6.4.

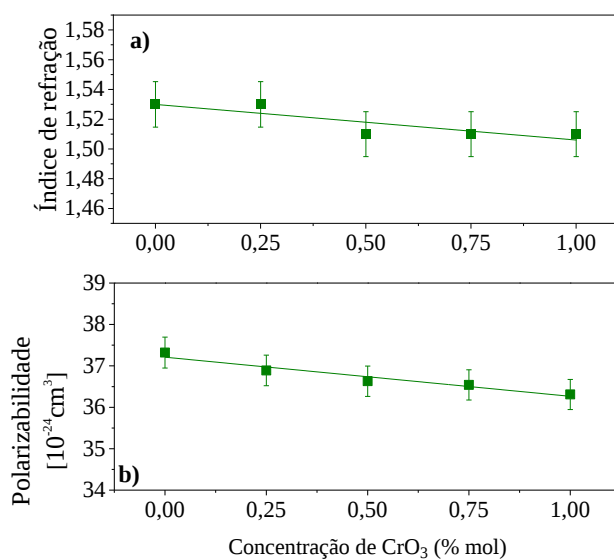


Figura 6.4 – a) Índice de refração para as amostras PKAl:16 e PKAl:Cr; b) polarizabilidade eletrônica para os vidros PKAl:16 e PKAl:Cr. Os resultados são apresentados em função da concentração de CrO_3 .

Os valores de índice de refração, apresentados na Figura 6.4, mostraram uma tendência de diminuição, com valores similares a alguns vidros fosfatos apresentados na literatura [30–33]. Enquanto os valores de polarizabilidade eletrônica mostraram que a adição de CrO_3 causou uma diminuição linear com o aumento da concentração de dopante. A interação dos íons metálicos Cr^{3+} com os íons O^{2-} na formação de unidades CrO_6 tem uma capacidade maior de coordenação, favorecendo a interligação das unidades estruturais vítreas. Deste modo, com a rede vítrea mais conectada, pode haver um favorecimento de uma menor polarizabilidade eletrônica no material [34–36].

6.3.5 - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos vidros PKAl:16 e PKAl:Cr são apresentados na Figura 6.5.

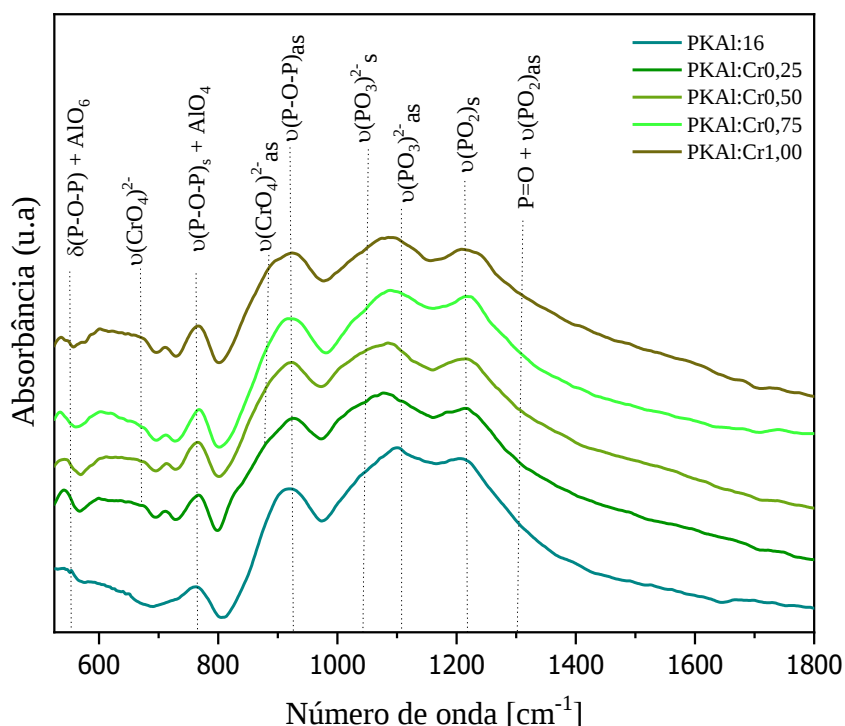


Figura 6.5 – Espectros de FTIR para amostras PKAl base e dopadas. Na figura estão mostrados os modos vibracionais das amostras.

Os espectros de FTIR exibidos na Figura 6.5 mostram as características vibracionais dos vidros estudados para a amostra PKAl:16 e amostras dopadas. A adição de CrO_3 provocou alterações dos modos vibracionais dos materiais dopados, em comparação ao vidro PKAl:16. A presença do óxido de cromo nos vidros de

oxifluorofosfatos induziu alterações do perfil vibracional do material pela formação de unidades estruturais cromadas, que são detectáveis nos espectros de FTIR. A análise dos espectros infravermelhos mostra que, além das bandas PO_4 , AlO_4 e AlO_6 , já identificadas no capítulo 4, existe a atribuição de vibrações em 670 e 882 nm, associadas às unidades $(\text{CrO}_4)^{2-}$. Tais modos vibracionais de unidade tetragonais também aparecem em trabalhos com vidros dopados com cromo [29,34,37,38].

Para melhor visualização os espectros de todas as amostras foram deconvoluídos e a amostra PKAl:16 e amostra PKAl:0,25Cr são apresentadas na Figura 6.6.

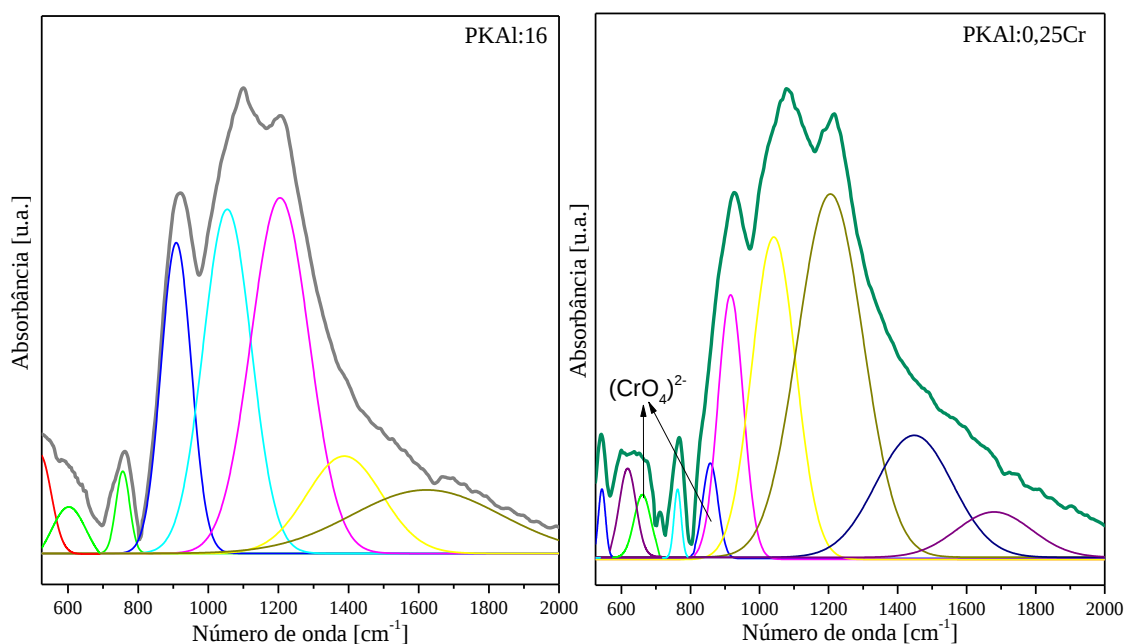


Figura 6.6 – Espectros de FTIR deconvoluídos para amostra base PKAl:16 e amostra PKAl:0,25Cr meio de funções gaussianas. Está destacado na figura as bandas associadas aos modos vibracionais $(\text{CrO}_4)^{2-}$ para unidades tetragonais de cromo.

A Figura 6.6 mostra os padrões de FTIR das amostras a partir da adição de CrO_3 que modificam, principalmente, os modos vibracionais abaixo de 900 cm^{-1} . Tal fato está associado às unidades CrO_4 presentes na estrutura do vidro. As bandas localizadas em torno de 670 e 882 cm^{-1} , destacadas na figura, estão relacionadas as unidades $(\text{CrO}_4)^{2-}$. De acordo com Hamdan *et al.* [39], os íons cromo também participam da rede vítrea intersticialmente e desempenham a função de cátions modificadores (íons Cr^{3+}) quando adicionados aos vidros fosfatos. Assim, a reordenação da rede ocorre por meio das quebras das ligações P-O-P e formação de novas ligações entre as cadeias de fosfato, o que reforça também as mudanças verificadas nos espectros.

6.3.6 - Propriedades ópticas

Este tópico reporta as propriedades ópticas dos vidros PKAl:16 e PKAl:Cr a partir dos espectros de absorção óptica mensurados. A Figura 6.7a mostra os espectros de absorção óptica dos vidros estudados. A partir desta análise, é possível calcular o *band gap* óptico e calcular os valores do campo cristalino e parâmetro de Racah B por meio do diagrama Tanabe-Sugano para metais de transição de orbital d^3 .

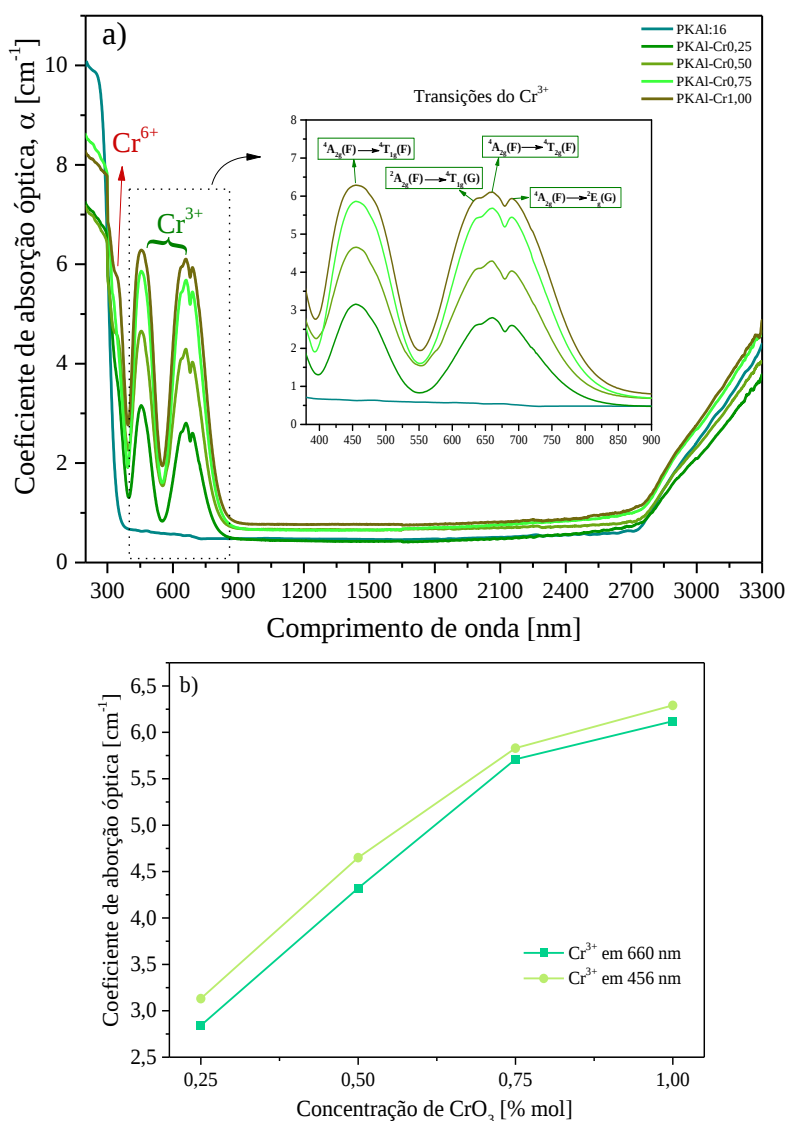


Figura 6.7 – a) Coeficiente de absorção óptica dos vidros PKAl:16 e PKAl:Cr. No *inset*, as bandas observadas nos espectros são mostradas com maior resolução, em que são associadas às transições dos íons Cr³⁺; b) coeficiente de absorção óptica em função da concentração de CrO₃ para as principais transições de Cr³⁺

A Figura 6.7a mostra que a amostra base PKAl:16 tem uma ampla faixa de transparência que se estende desde a região ultravioleta até a região do infravermelho (340 a 2700 nm). Ao adicionar CrO_3 à matriz vítrea, observa-se que existe uma grande mudança nos espectros de absorção óptica. Essa mudança se dá a partir da participação dos íons de cromo na composição vítrea. É possível perceber que as amostras dopadas com CrO_3 apresentam três bandas principais, características dos estados iônicos Cr^{6+} e Cr^{3+} , comprovando a coexistência desses dois estados iônicos do cromo na matriz vítrea [17,35,40–42].

O elemento cromo tem configuração eletrônica de $[\text{Ar}]3d^54s^1$, e ao se constituir na forma Cr^{6+} perde todos esses elétrons das camadas mais externas, adquirindo configuração final de todos os orbitais preenchidos (ou seja, o orbital d fica vazio, configuração $3d^0$). Tal fato, não permite transições eletrônicas unicamente pelos níveis eletrônicos internos do íon metálico, e deste modo, os íons Cr^{6+} não estão relacionados à fluorescência. A banda de absorção óptica localizada em 348 nm é associada aos íons Cr^{6+} . No entanto, é reportado na literatura que esta banda aparece devido a uma transferência de carga com oxigênio (ou comumente chamada de CT) [28,43–45]. Os íons Cr^{3+} possuem configuração eletrônica $3d^3$, que permite que este íon tenha propriedades ópticas e luminescentes a partir de transições eletrônicas neste orbital. Duas bandas principais estão relacionadas aos íons Cr^{3+} e são mostradas no *inset* da Figura 6.7a. A primeira banda está centrada em 456 nm, que está associada a transição $^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_{1g}(\text{F})$, já uma banda centrada em 660 nm é atribuída a uma sobreposição de três transições eletrônicas do nível $^4\text{A}_{2g}(\text{F})$ para: $^4\text{T}_{1g}(\text{G})$, $^4\text{T}_{2g}(\text{F})$, $^2\text{E}_g(\text{G})$ [42,46].

O alto coeficiente de absorção das bandas associadas ao Cr^{3+} demonstra que os vidros PKAl:Cr podem ter promissora aplicação na área da óptica. Na Figura 6.7b é mostrado que a intensidades das bandas dos íons Cr^{3+} aumentam com a concentração de CrO_3 e que são bandas largas, com início na região UV e estendendo-se por toda região de luz visível. Tal propriedade permite que este material seja explorado como um filtro de luz ou mesmo sensor de luz UV [47–49].

Os espectros de absorção óptica foram utilizados para analisar a energia de *band gap* óptico, os quais foram ajustados pelo método de Tauc e um gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs energia (eV) foi obtido, o qual o valor de $m=1/2$ teve melhor ajuste, o qual é associado as transições permitidas diretas. Os resultados estão dispostos na Figura 6.8.

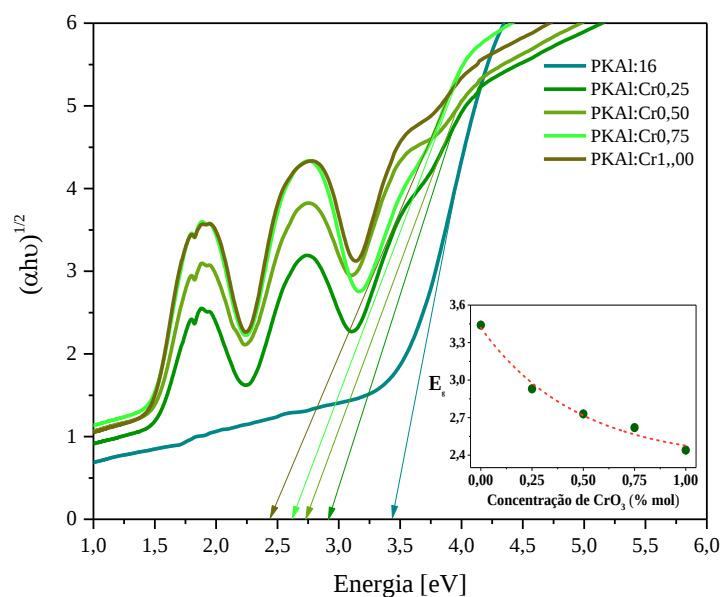


Figura 6.8 – *Band gap* óptico para amostras PKAl:16 e PKAl:Cr. No *inset* é mostrado um gráfico dos valores de *band gap* em função da concentração de CrO₃.

A Figura 6.8 demonstra que a inserção de CrO₃ provoca uma diminuição dos valores de E_g em função da concentração de dopante. Esta observação está atribuída às diferenças estruturais da rede vítrea provocadas pela presença dos íons cromo. Os valores menores de E_g , a partir da presença de Cr³⁺ e Cr⁶⁺, são uma evidência de mudança do caráter covalente das ligações. Tais resultados estão de acordo com alguns materiais vítreos dopados com óxidos de cromo [42,50–52].

O diagrama Tanabe-Sugano para os íons Cr³⁺ (diagrama para íons d^3) é utilizado como uma ferramenta útil para estimar o valor de Δ_0/B (na qual Δ_0 a energia de divisão do campo do ligante e B é o parâmetro de Racah relacionado à repulsão intereletrônica). O diagrama Tanabe-Sugano para os íons Cr³⁺ em unidades octaédricas está mostrado na Figura 6.9 e foi construído a partir dos estados excitados de ${}^2E_g(G)$ (identificado como E_1) e ${}^4T_{2g}(F)$ (identificada como E_2).

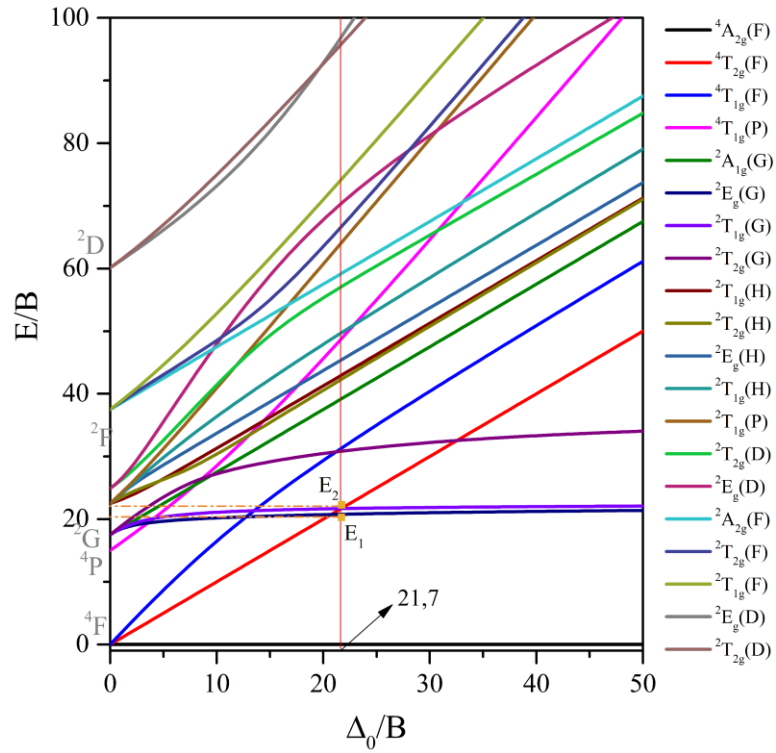


Figura 6.9 – Diagrama Tanabe-Sugano para configuração d^3 para amostras PKAl:Cr

A intensidade do campo cristalino, baseada no valor de Δ_0/B , para os vidros PKAl:Cr foi de 21,7, como identificado na Figura 6.9. Em geral, o valor crítico para Δ_0/B é 23 e quando o valor de Δ_0/B é menor do que 23, ou muito maior, indica que o íon Cr^{3+} está em um ambiente de campo cristalino fraco ou forte no material hospedeiro, respectivamente [16,27,53]. Deste modo, as transições eletrônicas dos íons Cr^{3+} são atribuídas à transição permitida por *spin* de ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ ou à transição proibida por *spin* de ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$; Por outro lado, quando o valor de Δ_0/B tem valor aproximado de 23 demonstra que campo cristalino tem força intermediária. No material PKAl:Cr o valor calculado indica uma força de campo fraca, o que pode favorecer a principal emissão do íons Cr^{3+} relacionada à transição permitida (${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$).

A partir dos diagramas de Tanabe-Sugano, o parâmetro de Racah B também foi calculado, em que para os materiais da série PKAl:Cr o valor foi de 692 cm^{-1} . O valor do íon Cr^{3+} livre é de 918 nm^{-1} , baseado em valores tabelados conhecidos para diversos metais de transição [54]. Esta diminuição é um indicativo de uma menor interrepulsão eletrônica quando o íon está coordenado, favorecendo assim, as transições dos íons Cr^{3+} por uma interação metal-ligante. Este favorecimento pode promover transições em

maiores valores de comprimentos de onda, conhecido como efeito nefelauxético [17,41,42,55].

6.3.7 - Excitação e Luminescência

A Figura 6.10 mostra os espectros de excitação para os vidros PKAl:Cr quando $\lambda_{em} = 825$ nm.

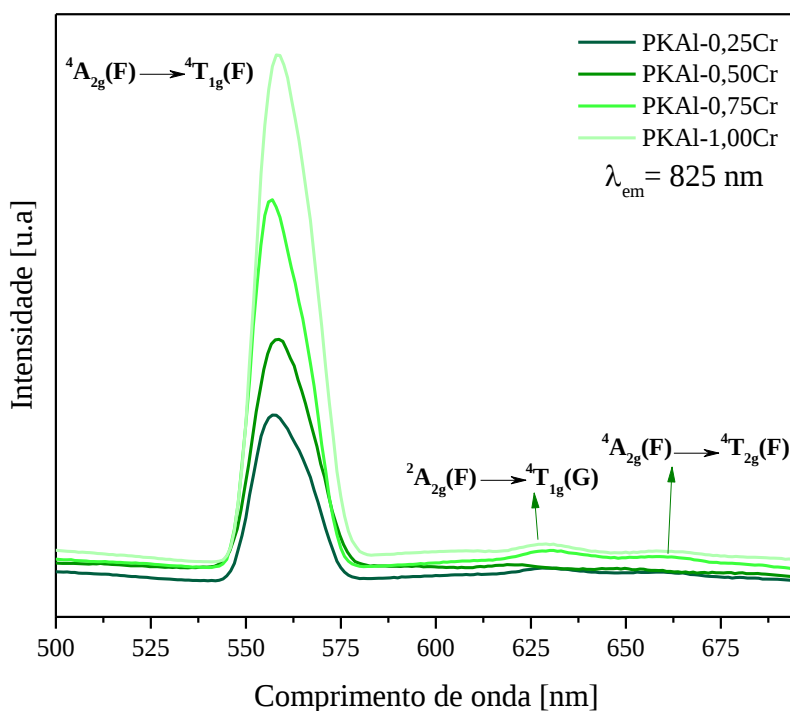


Figura 6.10 – Espectros de excitação para vidros PKAl:Cr obtidos por meio do comprimento de onda de emissão em 825 nm.

Segundo Liang *et al.* [56], o formato das bandas de excitação dos íons Cr^{3+} dependem fortemente do campo cristalino. As posições dos níveis de energia do Cr^{3+} em uma coordenação octaédrica, quando o valor de Δ_0/B é de 23, é gerado um perfil de bandas de transição com características de serem estreitas e bem definidas, por outro lado quando o valor Δ_0/B é menor que 23, as bandas são caracterizadas por serem largas. A banda mais intensa, em 551 nm, foi associada à transição $4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$, que aumentou com a concentração CrO_3 . Os resultados dos espectros de emissão dos vidros, excitados em 551 nm, são mostrados na Figura 6.11.

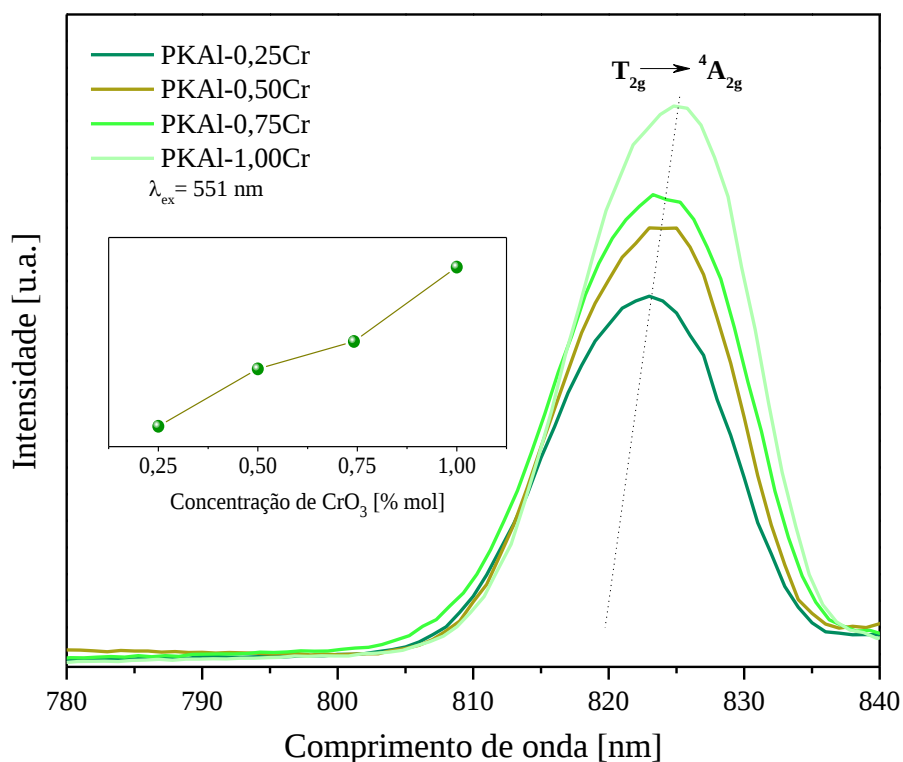


Figura 6.11 – Espectros de emissão para vidros PKAl:Cr com excitação de 551 nm. No *inset* é mostrado as intensidades das bandas de emissão em função da concentração de CrO₃ para o comprimento de onda com maior intensidade.

A Figura 6.11 mostra os espectros de emissão NIR de vidros de PKAl:Cr quando excitados em 551 nm. As bandas intensas de emissão são largas e aumentaram com a concentração de dopante. A banda foi atribuída à transição ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ dos íons Cr³⁺ [57]. Os centros das bandas variaram para comprimentos de onda maiores quando a concentração de Cr³⁺ aumentou, no entanto, uma variação relativamente pequena, de 822 nm para a amostra PKAl:0,25Cr e 825 nm para a amostra PKAl:1,00Cr. Este efeito é conhecido como efeito nefelauxético. Como os íons Cr³⁺ estão localizados em um ambiente de coordenação de campo cristalino fraco na rede vítrea, as distorções nos campos cristalinos associadas às interações metal-ligante não foram muito afetadas pela introdução de uma concentração de CrO₃ até 1 %mol no vidro PKAl:Cr.

A forte emissão NIR dos materiais apontam uma promissora aplicação desses materiais que requerem emissão na região infravermelha, como aplicações biomédicas ou mesmo crescimento de plantas. A transição de ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$ do íon Cr³⁺ é relatada em vários fósforos cristalinos e vidros dopados, variando em uma grande faixa de comprimento de onda, pois depende da composição e características do material hospedeiro [6,53,58].

6.4 - Conclusões

Os vidros PKAl:16 dopados com 0,25 a 1,00 %mol de CrO_3 foram obtidos pelo método fusão-resfriamento com fornos de atmosfera a ar. Os vidros PKAl:Cr foram caracterizados e analisados quanto às suas propriedades estruturais, ópticas e espectroscópicas.

Os resultados de DRX mostraram que esses materiais têm estrutura amorfa, com bandas características de vidros fosfatos e sem alteração em função da concentração de CrO_3 . Os espectros de FTIR mostraram modos vibracionais das unidades de fosfatos, unidades estruturais de alumínio e bandas relacionada as unidades de CrO_4 . Os resultados de absorção óptica mostraram que os vidros dopados possuem bandas largas e intensas relacionadas aos dois estados iônicos de cromo: Cr^{3+} e Cr^{6+} . Além disso, as bandas associadas aos íons do cromo aumentaram com o aumento da concentração de CrO_3 . Os valores de *band gap* óptico diminuíram em função da concentração de CrO_3 , devido às mudanças estruturais presentes nos vidros PKAl:Cr e do caráter das ligações químicas dos vidros. Por meio do diagrama Tanabe-Sugano foi possível calcular o desdobramento do campo cristalino dos íons Cr^{3+} , que tem valor de $\Delta_0/B = 21,7$, indicando que os íons Cr^{3+} estão localizados em sítios de ligantes com distorção fraca do campo cristalino. Nos espectros de excitação e emissão dos vidros PKAl:Cr, foi possível verificar bandas características dos íons Cr^{3+} , responsáveis pelas propriedades luminescentes do material. Sob a excitação de 551 nm, os materiais demonstraram emissão na região NIR com centros entre 822-825 nm, deslocando-se para maiores números de onda com o aumento da concentração de CrO_3 , bem como aumentando a intensidade em função da concentração de CrO_3 . Baseado nestes resultados, os materiais sintetizados e caracterizados são bons candidatos para a utilização em NIR-LEDs, que são dispositivos úteis nas áreas biomédicas ou crescimento de plantas.

REFERÊNCIAS

- [1] P. Muralimanohar, R. Parasuraman, J.R. Gandhi, M. Rathnakumari, Optik Photoluminescence in cerium doped barium aluminium borate difluoride — BaAlBO₃F₂ glass ceramics, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.* 127 (2016) 8956–8962. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.06.108>.
- [2] B.H. Babu, V.V.R. Kanth, White light generation in Ce³⁺ – Tb³⁺ – Sm³⁺ codoped oxy fluoroborate glasses, *J. Lumin.* 154 (2014) 334–338. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.010>.
- [3] V. Nazabal, M. Poulain, M. Olivier, P. Pirasteh, P. Camy, J.L. Doualan, S. Guy, T. Djouama, A. Boutarfaia, J.L. Adam, Fluoride and oxyfluoride glasses for optical applications, *J. Fluor. Chem.* 134 (2012) 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.035>.
- [4] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, Absorption and emission spectral studies of Eu³⁺-doped PbO-PbF₂ glass system, *Proc. Indian Acad. Sci. - Chem. Sci.* 107 (1995) 59–66. <https://doi.org/10.1007/BF02841439>.
- [5] S. Ravangvong, N. Chanthima, R. Rajaramakrishna, H.J. Kim, J. Kaewkhao, Effect of sodium oxide and sodium fluoride in gadolinium phosphate glasses doped with Eu₂O₃ content, *J. Lumin.* 219 (2020) 116950. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116950>.
- [6] L. Yao, Q. Shao, M. Shi, T. Shang, Y. Dong, C. Liang, J. He, J. Jiang, Efficient Ultra-Broadband Ga₄GeO₈:Cr³⁺ Phosphors with Tunable Peak Wavelengths from 835 to 980 nm for NIR pc-LED Application, *Adv. Opt. Mater.* 10 (2022). <https://doi.org/10.1002/adom.202102229>.
- [7] R. Li, Y. Liu, C. Yuan, G. Leniec, L. Miao, P. Sun, Z. Liu, Z. Luo, R. Dong, J. Jiang, Thermally Stable CaLu₂Mg₂Si₃O₁₂: Cr³⁺ + Phosphors for NIR LEDs, 2100388 (2021) 1–7. <https://doi.org/10.1002/adom.202100388>.
- [8] E. Song, X. Jiang, Y. Zhou, Z. Lin, S. Ye, Z. Xia, Heavy Mn²⁺ Doped MgAl₂O₄ Phosphor for High-Efficient Near-Infrared Light-Emitting Diode and the Night-Vision Application, 1901105 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adom.201901105>.
- [9] J. Qiao, G. Zhou, Y. Zhou, Q. Zhang, Z. Xia, phosphor for light-emitting diodes, *Nat. Commun.* (n.d.) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13293-0>.
- [10] A.M. Elias, S.F. Mwanga, B. Mwankemwa, A. J. L. C, Influence of Bi³⁺ ions on photoluminescence properties of Tm₂O₃ doped borotellurite glasses for the near-infrared emission applications, *Opt. Mater. (Amst)*. 125 (2022) 112140. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112140>.
- [11] R. Targ, B.C. Steakley, J.G. Hawley, L.L. Ames, P. Forney, D. Swanson, R. Stone, R.G. Otto, V. Zarifis, P. Brockman, R.S. Calloway, S.H. Klein, P.A. Robinson, Coherent lidar airborne wind sensor II : flight-test results at 2 and 10 μm, 35 (1996) 7117–7127.
- [12] P. Jiang, W. Zhu, Z. Gan, W. Huang, J. Li, J. Shi, Electron transport properties of an ethanol-soluble AlQ₃-based coordination polymer and its applications in OLED devices, (2009) 4551–4556. <https://doi.org/10.1039/b904389f>.
- [13] H. Cankaya, A.T. Gorgulu, A. Kurt, M.B. Id, A. Sennaroglu, applied sciences Comparative Spectroscopic Investigation of Tm³⁺ : Tellurite Glasses for 2- μm Lasing Applications, 4 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.3390/app8030333>.
- [14] S. Yusub, D. Krishna Rao, The role of chromium ions on dielectric and spectroscopic properties of Li₂O-PbO-B₂O₃-P₂O₅ glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 398–399 (2014) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.022>.

- [15] H. Wen, S. Xie, J. Cui, S. Mao, L. Luo, M.G. Brik, Optical properties of 3d transition metal ion-doped aluminophosphate glasses, *J. Lumin.* 213 (2019) 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.016>.
- [16] G. Chen, X. Guo, S. Qin, W. Anaerguli, X. Xu, W. Liu, Q. Zhang, A. Lu, Z. Xiao, L. Han, Broadband near-infrared emission in Cr³⁺-doped MgO-Al₂O₃-SiO₂ dual-phase glass-ceramics for near-infrared spectroscopy applications, *J. Non. Cryst. Solids.* 586 (2022) 121560. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrystol.2022.121560>.
- [17] C.R. Kesavulu, R.P.S. Chakradhar, R.S. Muralidhara, J.L. Rao, R. V. Anavekar, EPR, optical absorption and photoluminescence properties of Cr³⁺ ions in lithium borophosphate glasses, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.119>.
- [18] Y. Gyu, K. Hon, Y. Seop, J. Heo, Oxidation state and local coordination of chromium dopant in soda-lime-silicate and calcium-aluminate glasses, 329 (2000) 370–376.
- [19] V.R. KUMAR, J.L. RAO, N.O.GOPAL, EPR and optical absorption studies of Cr³⁺ ions in alkaline earth alumino borate glasses, 1 (2006) 2045–2053. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0889-7>.
- [20] H. Yamazaki, S. Tanabe, Compositional Dependence of Fluorescence Spectra of Cr³⁺ / Cr⁴⁺ -Doped Calcium Alumino- Silicate Glasses for Broadband Telecommunication, (2005) 5–8. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.5011>.
- [21] Y. Qin, J. Zhong, F. Du, J. Wen, Z. Lin, W. Zhao, Tunable broadband near-infrared emission in LiScO₂: Cr³⁺ phosphor induced by the variation of chromium ion concentration, 257 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.119758>.
- [22] A. Manuscript, *Materials Chemistry C*, (2020). <https://doi.org/10.1039/D0TC04469E>.
- [23] K. Kowalska, M. Kuwik, J. Polak, J. Pisarska, W.A. Pisarski, Transition Metals (Cr³⁺) and Lanthanides (Eu³⁺) in Inorganic Glasses with Extremely Different Glass-Formers B₂O₃ and GeO₂, (2021).
- [24] Y. Huang, F. Yuan, L. Zhang, S. Sun, Q. Wei, Z. Lin, Effects of Cr³⁺ ion concentration on the spectral characterization in, 211 (2019) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.03.016>.
- [25] D. Muresan, M. Vasilescu, I. Balasz, C. Popa, W. Kiefer, S. Simon, Structural investigation of calcium-soda-phosphate glasses with small content of silver oxide, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 558–560.
- [26] O. Soriano-Romero, R. Lozada-Morales, A.N. Meza-Rocha, S. Carmona-Téllez, U. Caldiño, B. Flores-Desirena, R. Palomino-Merino, Cold bluish white and blue emissions in Cu⁺-doped zinc phosphate glasses, *J. Lumin.* 217 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116791>.
- [27] M.I. Sayyed, M.A. Abdo, H.E. Ali, M.S. Sadeq, Transparent and radiation shielding effective Na₂O–CrO₃ borate glasses via AgI additives, *Ceram. Int.* 48 (2022) 30817–30825. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.07.035>.
- [28] H.Y. Morshidy, A.R. Mohamed, A.A. Abul-Magd, M.A. Hassan, Role of high energy Cr⁶⁺ optical transition induced by rare earth ion (La³⁺) in compositional-dependent borate glass, *Mater. Chem. Phys.* 289 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126503>.
- [29] G.L. Flower, M.S. Reddy, G.S. Baskaran, N. Veeraiah, The structural influence of chromium ions in lead gallium phosphate glasses by means of spectroscopic studies, *Opt. Mater. (Amst).* 30 (2007) 357–363. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.11.070>.
- [30] R. Oueslati Omrani, M. Jemal, I. Khattech, A. Hichem Hamzaoui, Structural and Calorimetric Studies of Zinc, Magnesium and Manganese Based Phosphate and

- Phosphate-Silicate Glasses, *Contemp. Top. about Phosphorus Biol. Mater.* (2020). <https://doi.org/10.5772/intechopen.88539>.
- [31] Z. Xiao, J. Liu, S. Qin, X. Xu, H. Chang, J. Liu, T. Liu, L. Han, Q. Zhang, Structural and photoluminescence properties of Tm^{3+} - Dy^{3+} -codoped phosphate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 597 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.121920>.
 - [32] E.M. Bouabdalli, M. El Jouad, S. Touhtouh, O. Sadek, A. Hajjaji, Structural studies on varied concentrations of europium doped strontium phosphate glasses, *Mater. Today Proc.* 66 (2022) 349–352. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.05.450>.
 - [33] R. Praveena, K.H. Jang, C.K. Jayasankar, H.J. Seo, Optical absorption and fluorescence properties of Tm^{3+} -doped K-Mg-Al phosphate glasses for laser applications, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.007>.
 - [34] G. El-Damrawi, A.M. Abdelghany, A.H. Oraby, M.A. Madshal, Structural and optical absorption studies on Cr_2O_3 doped $\text{SrO-P}_2\text{O}_5$ glasses, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 228 (2020) 117840. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.117840>.
 - [35] P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, P. Limsuwan, C. Kedkaew, *Procedia Engineering Physical and optical properties of the SLS glass doped with low Cr_2O_3 concentrations*, (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.013>.
 - [36] R. Nagaraju, K.V. Kumar, *glass system*, 7 (2022) 641–648.
 - [37] K.S. Shaaban, A.M. Al-Baradi, A.M. Ali, Cr_2O_3 effect on the structure, optical, and radiation shielding properties of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-SiO}_2\text{-CaO-Cr}_2\text{O}_3$ glasses, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 128 (2022) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05348-9>.
 - [38] S. Aqdim, Y. Er-rouissi, A. Cherif, R. Makhoul, Elaboration and Characterization of Glasses and Ceramic-Glasses within Ternary Diagram $\text{Li}_2\text{O-Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, *Adv. Mater. Phys. Chem.* 07 (2017) 123–137. <https://doi.org/10.4236/ampc.2017.74011>.
 - [39] H.A.S. Al-Shamiri, A.S. Eid, Optical and Ultrasonic Properties of Chromium Oxide in Sodium Zinc Phosphate Glass, 1 (2012) 1–8.
 - [40] 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. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.08.154>.
 - [41] M.A. Hassan, F.M. Ebrahim, M.G. Moustafa, Z.M. Abd El-Fattah, M.M. El-Okr, Unraveling the hidden Urbach edge and Cr^{6+} optical transitions in borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 515 (2019) 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.026>.
 - [42] E. V. Zamyatina, V. V. Karzanov, O.A. Zamyatin, Optical properties of the zinc-tellurite glasses doped with Cr^{3+} ions, *J. Non. Cryst. Solids.* 528 (2020) 119759. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119759>.
 - [43] I.K.A. Ratep, Red and green emission from chromium metal or oxide on co-doped lithium tetraborate glass, *Opt. Quantum Electron.* (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0789-2>.
 - [44] A.V. Rao, M.S. Reddy, V.R. Kumar, N. Veeraiah, and dielectric breakdown strength of Cr_2O_3 containing, 45 (2007) 926–934.
 - [45] L.C. Courrol, Y. Messaddeq, S.H. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, R.E. Samad, A.Z. De Freitas, N.D. Vieira, Production of defects in ZBLAN, ZBLAN: Tm^{3+} and ZBLAN: Cr^{3+} glasses by ultra-short pulses laser interaction, 69 (2008) 55–59. <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2007.07.125>.
 - [46] S.S.S.M.V.V.K. Srinivas Prasad, Structural Investigations of Cr^{3+} Ions Doped Alkali

- Lead Zinc Phosphate Glasses, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 04 (2015) 1032–1039. <https://doi.org/10.15680/ijirset.2015.0403044>.
- [47] K. Elzbieciak-piecka, M. Suta, L. Marciniak, Structurally induced tuning of the relative sensitivity of $\text{LaScO}_3 : \text{Cr}^{3+}$ luminescent thermometers by co-doping lanthanide ions, *Chem. Eng. J.* 421 (2021) 129757. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129757>.
- [48] Y. Yan, M. Shang, S. Huang, Y. Wang, Y. Sun, P. Dang, J. Lin, Photoluminescence Properties of $\text{AScSi}_2\text{O}_6 : \text{Cr}^{3+}$ (A = Na and Li) Phosphors with High Efficiency and Thermal Stability for Near-Infrared Phosphor-Converted Light-Emitting Diode Light Sources, (2022). <https://doi.org/10.1021/acsami.1c23940>.
- [49] J. Ueda, K. Kuroishi, S. Tanabe, able to store by blue light, 101904 (2014) 5–9. <https://doi.org/10.1063/1.4868138>.
- [50] M.C. Bost, J.E. Mahan, An investigation of the optical constants and band gap of chromium disilicide, *J. Appl. Phys.* 63 (1988) 839–844. <https://doi.org/10.1063/1.340078>.
- [51] M. Abdel-Baki, F. El-Diasty, Optical properties of oxide glasses containing transition metals: Case of titanium- and chromium-containing glasses, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2007.08.001>.
- [52] F. El-Diasty, F.A. Abdel Wahab, M. Abdel-Baki, Optical band gap studies on lithium aluminum silicate glasses doped with Cr^{3+} ions, *J. Appl. Phys.* 100 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2362926>.
- [53] Z. Xiao, S. Qin, X. Guo, X. Xu, W. Anaerguli, W. Jiang, J. Gou, A. Lu, W. You, L. Han, Efficient and broadband near-infrared emission of Cr^{3+} -doped glass-ceramics for near-infrared light sources applications, *J. Lumin.* 247 (2022) 118907. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118907>.
- [54] R.V.S.S.N. Ravikumar, R. Komatsu, K. Ikeda, A. V. Chandrasekhar, B.J. Reddy, Y.P. Reddy, P.S. Rao, Electron paramagnetic resonance and optical absorption spectra of Cr^{3+} ions in cadmium phosphate glass, *Solid State Commun.* 126 (2003) 251–253. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(03\)00132-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(03)00132-7).
- [55] M.G. Brik, A.M. Srivastava, Critical Review—A Review of the Electronic Structure and Optical Properties of Ions with d³ Electron Configuration (V^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{4+} , Fe^{5+}) and Main Related Misconceptions, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7 (2018) R3079–R3085. <https://doi.org/10.1149/2.0041801jss>.
- [56] H. Liang, Z. Luo, K. Wu, J. Tong, C. Wen, P. Zhang, S. Liu, Z. Zhou, A. Lu, Structure and tunable broadband near-infrared luminescence of Cr^{3+} in borophosphate glass, *Ceram. Int.* 48 (2022) 34617–34626. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.049>.
- [57] S. Panda, P. Vinodkumar, M. Sahoo, U. Madhusoodanan, B.S. Panigrahi, Probing the site occupancy of dopants in deep red-NIR emitting $\text{LiAl}_5\text{O}_8 : \text{Eu}^{3+}$, Cr^{3+} and Fe^{3+} nano phosphors using photoluminescence and X-ray absorption spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 857 (2021) 157615. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157615>.
- [58] M. Haouari, M. Ajroud, H. Ben Ouada, H. Maaref, A. Brenier, C. Garapon, Spectroscopic properties of Cr^{3+} -doped phosphate glasses, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 215 (1999) 1165–1177. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3951\(199910\)215:2<1165::AID-PSSB1165>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3951(199910)215:2<1165::AID-PSSB1165>3.0.CO;2-Q).

CAPÍTULO 7

Estudo e caracterização de *phosphor-in-glass* com vidro PKAl e YAG para iluminação em dispositivos de LEDs e wLEDs.

7.1 - Introdução

A série de vidros desenvolvida nesta pesquisa também foi explorada em um composto do tipo *phosphor-in-glass* (fósforo em vidro, em tradução livre). Este material é uma alternativa para produção de LEDs, podendo substituir a camada em epóxi com uma durabilidade muito maior. O vidro PKAl:8 se mostrou mais promissor para esta finalidade devido as suas propriedades térmicas. Observando os resultados apresentados no capítulo 4, em que é relatado que o vidro PKAl:8 teve um menor valor de T_g e um maior valor de ΔT (estabilidade de 192 °C), então, esta base vítrea foi escolhida para produção do trabalho descrito neste capítulo.

Atualmente, busca-se alternativas cada vez mais viáveis e proeminentes em termos de eficiência energética e sustentabilidade ambiental para os equipamentos emissores de luz. No cenário de iluminação recente, a presença da tecnologia tem muitos benefícios, como a alta eficiência luminosa, alta durabilidade, baixa necessidade de manutenção etc. O uso de LEDs permite também a construção de dispositivos inteligentes, promovendo economia de energia, bem como aumento na produtividade humana [1,2]. Além disso, existe ainda a capacidade de controle da iluminação por sensores de presença, programações de tempo ou até mesmo ativação por meio de voz [3,4].

No campo de iluminação, podemos destacar os wLEDs que se tornam cada vez mais difundidos no mundo, por serem considerados uma fonte de luz ecológica. A emissão de luz branca por estes dispositivos são alternativas para a substituição da iluminação tradicional, como lâmpadas incandescentes, tubos fluorescentes e lâmpadas de xenônio. Atualmente, wLEDs tornaram-se uma fonte de luz convencional, justamente por conta da sua alta eficiência energética e estabilidade de longo prazo em comparação com as lâmpadas fluorescentes tradicionais [5,6].

Os wLEDs normalmente são compostos por um *chip* de LED azul e um fósforo amarelo incorporado em ligantes orgânicos ou resinas de silicone, sendo os mais comerciais dispositivos com uma combinação de um *chip* InGaN emissor de luz azul e

fósforo emissor de luz amarela, o $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ (YAG: Ce^{3+}) [7,8]. A incorporação de ligantes orgânicos ou resinas de silicone aos fósforos limita as aplicações em wLEDs de alta potência devido à menor condutividade e estabilidade térmica. O fato é que, embora as resinas orgânicas sejam boas para misturar-se com pós de fósforos cerâmicos, e possam ser facilmente montadas junto ao *chip* de LED azul, elas têm fraca estabilidade a radiações UV, baixa estabilidade térmica e química. Com o tempo elas ficam com tonalidades amarronzadas ou amareladas, deteriorando assim a qualidade da luz emitida. Além disso, a viscosidade da resina orgânica também cria dificuldades para a distribuição homogênea dos pós de fósforo, o que produz um comportamento turvo na luz do LED ou uma ampla variação das coordenadas de cor resultantes em mesmas condições de produção [8,9].

O desenvolvimento atual de LEDs de alta potência e alto brilho, que são dispositivos que podem atingir a temperatura do *chip* acima de 150 °C, requerem conversores de cor altamente estáveis para estender ainda mais as aplicações de LEDs em áreas como: faróis automotivos, iluminação e *displays*. Devido a esta necessidade, novas pesquisas são realizadas a fim de melhorar a eficiência desses dispositivos emissores de luz [10]. Uma solução recente é a prática do uso de conversores de cor inorgânicos, obtidos a partir do conceito de PiG. Neste caso, os vidros são usados para substituir as resinas que dispersam os fósforos, sendo feita uma cossinterização do fósforo e do vidro inorgânico em uma temperatura relativamente baixa, mas podendo variar de acordo com método adotado. Assim, é utilizado o fluxo viscoso da matriz dos vidros para incorporar os fósforos, já que são materiais com alta estabilidade térmica e com excelentes propriedades mecânicas e químicas [11,12].

Vários sistemas vítreos foram estudados a respeito da aplicação em PiGs, com foco nos sistemas baseados em sílica, que são sistemas de boa estabilidade química e que podem ser produzidos com altas taxas de transparência. Entretanto, em alguns casos, as temperaturas necessárias para fabricação dos PiGs podem ser elevadas o que dificulta a produção em termo de custos. Alguns requisitos gerais são exigidos a respeito do sistema vítreo: a) terem alta transparência na faixa visível; b) relativa baixa temperatura de sinterização; c) alta estabilidade química e térmica para garantir durabilidade de longo prazo; d) ter uma composição livre de substâncias perigosas ou metais tóxicos [9,13].

Em relação as temperaturas de sinterização, os sistemas boratos e fosfatos, em alguns casos, podem ser sintetizados abaixo de 600 °C, no entanto, eles ainda não são muito explorados na produção de sistemas PiGs. Assim, esses tipos de vidros podem ser estudados para esta finalidade, com estabilidades químicas e térmicas controláveis a partir

da variação de composições. Alumínio e cálcio, por exemplo, são muito usados para melhorar a estabilidade química de sistemas borofosfatos [14–16].

Existe uma série de fósforos comerciais usados para fabricação de materiais emissores de luz, incluindo, luz branca, dopados com íons como Ce^{3+} , Mn^{4+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Cr^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} etc. como dopantes [17–21]. Pode-se destacar o uso do $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ (devido a emissão de luz amarela) como um dos fósforos mais utilizados e também devido à sua alta estabilidade térmica ($>800\text{ }^{\circ}\text{C}$) [22,23]. Embora o $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ seja bastante utilizado, existe algumas variáveis que devem ser consideradas para produção de um LED ou wLED, como CRI e CCT. O aumento da demanda de wLEDs com alto CRI ou baixo CCT (branco quente) requer manipulação e ajuste da cromaticidade para compensar a intensidade de emissão verde ou vermelha limitada de $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$. Um alto CRI é crucial para aplicações de iluminação para obter cores naturais de um objeto em condições semelhantes à luz do dia [24]. Um wLED quente com um CCT baixo também é importante para aplicações em ambientes internos, considerando o ciclo circadiano. Por exemplo, um $\text{YAG}:\text{Eu}^{3+}$ (vermelho) é utilizado para fazer um LED de luz branca de cor ajustável (tunable) e com o CRI aprimorado em materiais vitrocerâmicos [22,25].

Portanto, tendo em vista essas considerações e também a função da ciência em desenvolver novos materiais, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos materiais luminescentes, por meio do uso de PiGs, a fim de obter materiais com boa estabilidade térmica e química e boas propriedades luminescentes para uso em LEDs e wLEDs. Foi utilizada a base vítrea $42\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{KF-}8\text{Al}_2\text{O}_3$ (PKAl:8) e os fósforos utilizados foram sinterizados baseados no sistema YAG, com os dopantes Dy^{3+} (amarelo/branco), Eu^{3+} (vermelho), Sm^{3+} (laranja) e Tb^{3+} (verde). As propriedades estruturais, ópticas e luminescentes foram avaliadas.

7.2 - Preparação das amostras

7.2.1 - Preparação dos fósforos YAG

Para a preparação das amostras YAG base e YAG dopadas com Eu^{3+} , Dy^{3+} , Tb^{3+} e Sm^{3+} foram utilizados os reagentes listados na Tabela 7.1, todos da marca Sigma-Aldrich.

Tabela 7.1 - Detalhamento os reagentes utilizados para a síntese de fósforos YAG pura e YAG dopados.

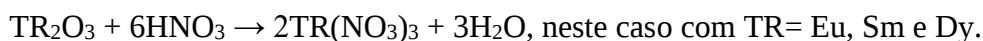
Reagente	Fórmula Química	Pureza (%)	M.M (g/mol)
Nitrato de ítrio	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	383,01
Nitrato de alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9	375,13
Trióxido de európio	Eu_2O_3	99,9	351,93
Trióxido de samário	Sm_2O_3	99,9	348,72
Trióxido de disprósio	Dy_2O_3	99,9	372,99
Heptóxido de térbio	Tb_4O_7	99,9	747,69
Ácido nítrico (65%)	HNO_3	P.A.	63,01
Álcool Polivinílico (PVA)	$(C_2H_4O)_n$	99,9	-
Peróxido de hidrogênio (35%)	H_2O_2	P.A.	34,02

A síntese das amostras ocorreu por meio do método sol-gel, que se dividiu em algumas etapas que serão descritas a seguir. Primeiramente, foram realizados os cálculos estequiométricos utilizando as massas molares dos reagentes, a fim de encontrar as massas a serem pesadas. A proporção molar para a síntese foi de 3Y:5Al:12O. Para inserção de dopantes, uma quantidade o ítrio equivalente foi retirada da concentração do YAG base, seguindo equação química:

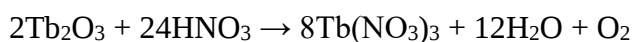


com $x = 0,1$ mol e $TR = Eu^{3+}$, Dy^{3+} , Sm^{3+} ou Tb^{3+} .

Posteriormente, a etapa foi transformar os reagentes dos dopantes de óxidos para nitratos, com o uso do ácido nítrico. Obedecendo a reação balanceada:



Como para o reagente Tb_4O_7 existe uma composição mista de íons trivalentes e tetravalentes de térbio foi necessário realizar a redução dos íons tetravalentes durante a formação de nitrato de térbio, então foi adicionado peróxido de hidrogênio (gota-a-gota) junto da solução de ácido nítrico com Tb_4O_7 , a reação a seguir foi obedecida:



O procedimento adotado nesta etapa foi misturar o reagente na forma de óxido junto de solução do ácido nítrico com as devidas proporções molares. Essa solução foi aquecida a 90 °C por um período de 20 minutos, passando de uma solução turva para uma solução límpida e incolor.

Em seguida, foi feita a pesagem dos reagentes precursores: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e PVA. O PVA foi pesado numa quantidade de massa igual à quantidade de massa do nitrato de ítrio (1:1). Todos os reagentes foram misturados em solução aquosa, na qual para cada 1 g de PVA foi adicionado 10 ml de água deionizada. Esse material foi colocado no agitador magnético na temperatura de 80 °C por um período de 2h, se tornando uma solução amarelada. Depois desse processo, a solução foi levada ao forno com a temperatura de 100 °C por um período de 24h. O resultado foi um material sólido de coloração marrom.

Por fim, foi feito então pulverização do material resultante após o tempo de 24h em 100 °C. A pulverização foi feita em almofariz de ágata, o pó resultante foi colocado em um cadinho de platina aquecido em uma faixa de temperatura de 30 °C até a temperatura de 1100 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Ao atingir a temperatura de 1100 °C, o material foi mantido por um período de 2h nesta mesma temperatura. O resultado então é um pó de cor branca. A Figura 7.1 mostra as etapas do procedimento.

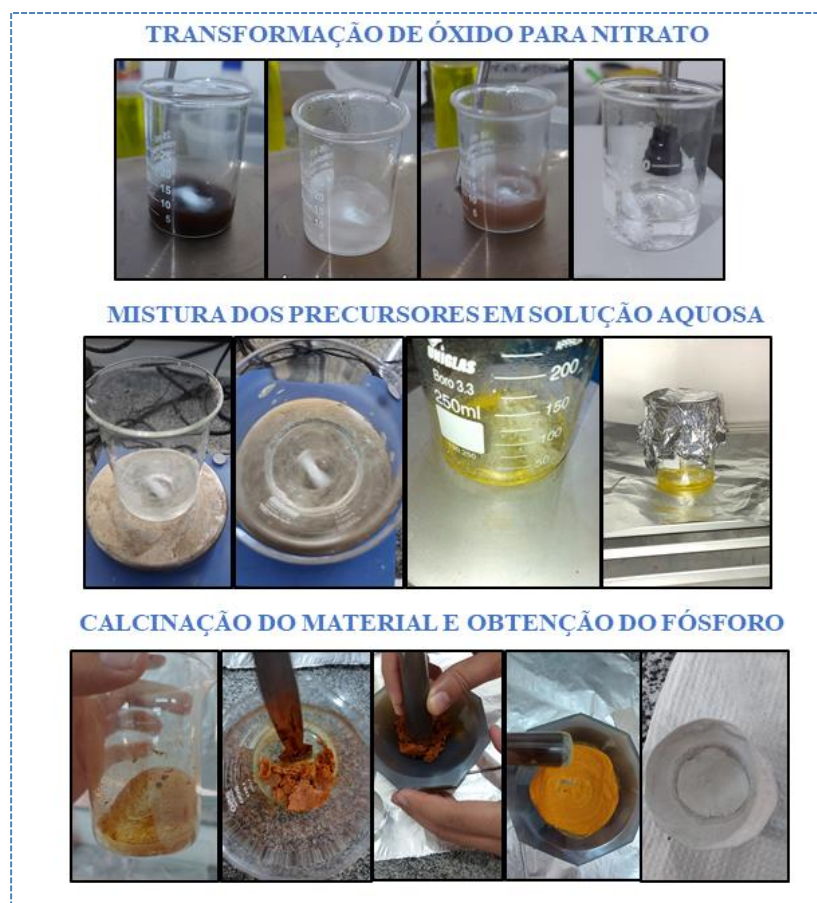


Figura 7.1 – Fotos do processo de síntese de YAG a partir da conversão de óxido em nitrato, pulverização e calcinação.

7.2.2 - Preparação dos PiGs

Para a preparação dos PiGs, uma quantidade de $x = 10, 20$ ou 30 %peso de YAG dopado para uma quantidade $y = 100-x$ de vidro base PKAl:8. O vidro foi triturado em almofariz de ágata por 10 min, e em forma de pó ganha o nome de *glass frit*, para então ser misturado com o YAG dopado; essa mistura foi homogeneizada no almofariz por um período de 5 minutos. Posteriormente, essa mistura física foi colocada em uma prensa hidráulica para formação de uma pastilha, a carga utilizada foi de 6 toneladas por 10 min seguida de 10 toneladas por 10 minutos. As partilhas foram obtidas com diâmetro de 13 mm e massa total de 250 mg. Para completar o processo, as pastilhas foram levadas ao forno com temperatura de $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, permanecendo nesta temperatura por 30 min.

7.3 - Resultados e Discussão

7.3.1 - Fotografia das amostras

A Figura 7.2 mostra as amostras PiGs sintetizadas, antes e após tratamento térmico.

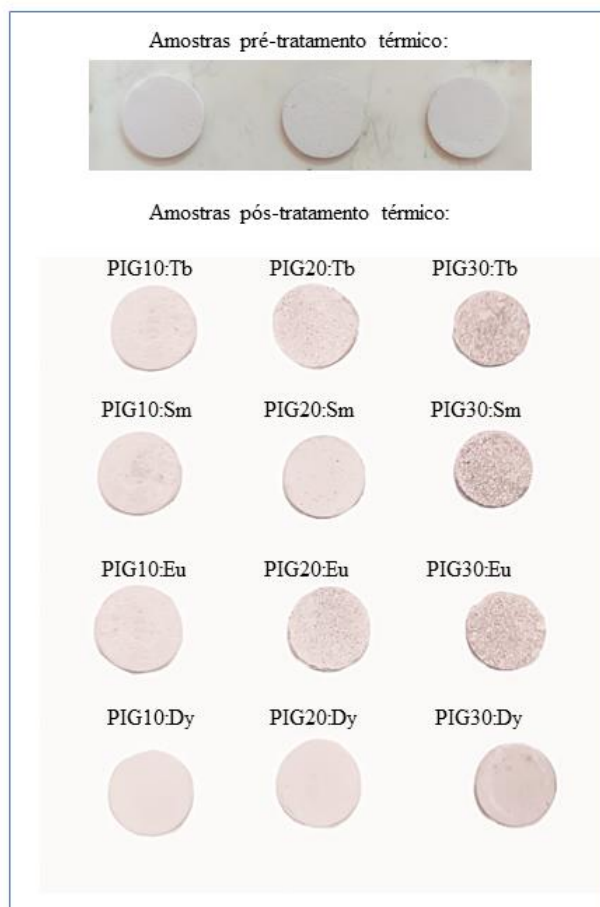


Figura 7.2 – Fotografias das amostras PiGs sintetizadas, antes e depois do tratamento térmico.

Na Figura 7.2 é possível observar que as amostras após tratamento térmico tiveram uma mudança visual de coloração. Na sinterização espera-se que haja uma interação entre os pós de fósforo e do vidro base, porém sem a degradação térmica da fase YAG e sem a cristalização da base vítrea. Após o processo de preparação das amostras, as análises de DRX foram realizadas para os materiais estudados: YAG puro e dopados, vidro base e PiGs. Os resultados são apresentados a seguir.

7.3.2 - DRX para o YAG puro e YAGs dopados

As medidas de DRX foram realizadas nos materiais YAG base e dopados e os dados obtidos foram tratados pelo método Rietveld. A Figura 7.3 exibe os difratogramas experimentais e os simulados, assim como a diferença entre ambos. Todos os difratogramas foram ajustados a partir da estrutura YAG de referência [26], encontrado na literatura, até que um melhor ajuste com o resultado experimental fosse obtido. As quantidades que estabelecem essa concordância entre as intensidades neste método são R_{wp} e R_p , assim como a qualidade do refinamento que é avaliada pelo valor de S . Estes parâmetros de confiança, juntamente com os parâmetros estruturais das células unitárias encontram-se detalhados na Tabela 7.2.

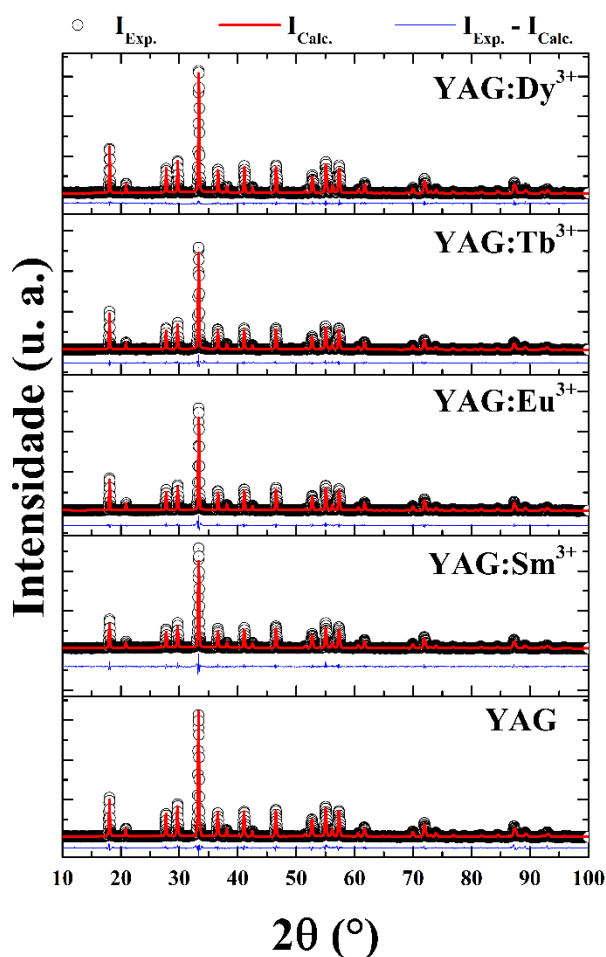


Figura 7.3 – Padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras YAG pura e YAG dopados. Círculos preenchido de cor preta – Intensidade experimental. Linha colorida sobre os círculos – Intensidade calculada. Linha azul - Diferença entre as intensidades

Tabela 7.2 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para a amostra de YAG pura e dopada com íons lantanídeos.

Amostras	Parâmetros de qualidade			Parâmetros estruturais			Parâmetros de rede		
	R_{wp} (%)	R_p (%)	S	Sistema	Grupo espacial	Z	$a=b=c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)	V (Å ³)
YAG	8,60	6,60	1,57	Cúbico	I a -3 d	8	11,988(9)	90	1723,054(5)
YAG:Sm	8,76	6,87	1,54	Cúbico	I a -3 d	8	12,026(9)	90	1739,277(4)
YAG:Eu	8,15	6,34	1,49	Cúbico	I a -3 d	8	12,025(2)	90	1738,822(5)
YAG:Tb	8,89	6,69	1,61	Cúbico	I a -3 d	8	12,022(3)	90	1737,658(5)
YAG:Dy	8,83	6,90	1,60	Cúbico	I a -3 d	8	12,012(4)	90	1733,477(5)

É conhecido que a mistura de ítrio-alumino pode-se cristalizar em pelo menos três estruturas cristalinas distintas, YAG, YAP e YAM [27,28]. O padrão de DRX mostra que os materiais obtidos possuem uma fase pura na estrutura desejada, YAG. Isso é evidenciado pelos picos presentes, que são característicos da cristalização na forma de granada, sem qualquer outro pico de alguma outra fase cristalina, logo, a síntese desse material em uma temperatura mais baixa que o método de reação de estado sólido foi bem-sucedida, sem impurezas ou fases secundárias existentes.

O YAG se cristaliza no sistema cúbico ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), com grupo espacial Ia-3d conforme apontado pelas referências [29–32]. O pico principal da estrutura YAG cúbica é centrado em $2\theta = 33,33$ e corresponde ao plano cristalino com índices de Miller de (420), este pico predomina o padrão de DRX com intensidade 3-4 vezes maior do que os outros três picos mais intensos. A presença de dopantes não modificou a estrutura cristalina das amostras, porém, conforme pode-se ver pelos dados de volume da célula unitária na Tabela 7.2, possivelmente eles modificaram os parâmetros de rede devido à diferença nos raios iônicos entre os dopantes e os íons substituídos.

A Figura 7.4 mostra os valores dos parâmetros de rede em função do tamanho do raio atômico dos dopantes.

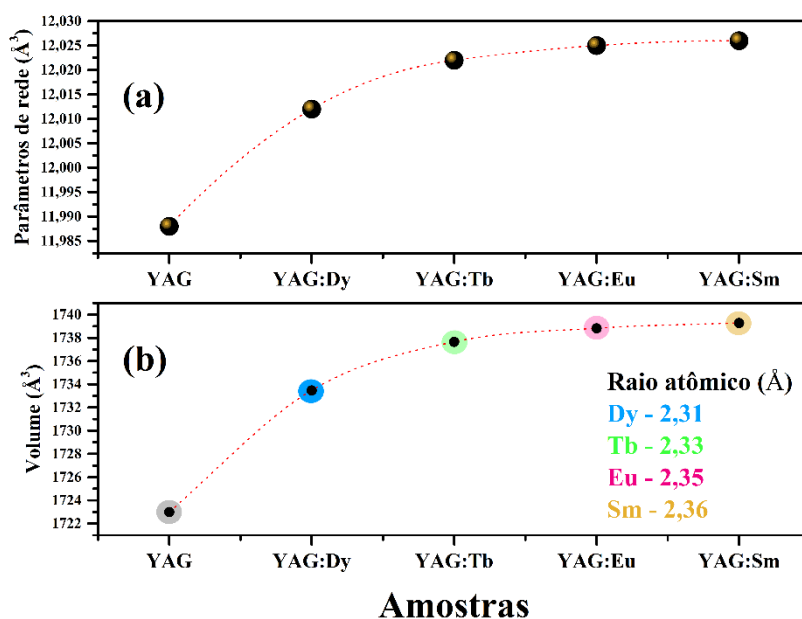


Figura 7.4 – Parâmetros de rede e volume da célula unitária em função do raio atômico dos dopantes Dy, Tb, Eu e Sm.

Como observado na Figura 7.4, conforme o raio atômico do dopante aumentou, os valores de volume e parâmetros de rede aumentaram. Ocorre que maiores distorções na rede e maior volume na célula unitária podem acontecer com a presença de átomos com raios maiores, como é evidenciado na figura, o raio atômico dos terras-raras dopantes crescem de $Sm > Eu > Tb > Dy$ [33,34].

7.3.3 - DRX para vidro PKAl:8 e materiais PiGs

7.3.3.1 - DRX para o material PiG com Eu^{3+}

A Figura 7.5a mostra os padrões de DRX para amostras PiGs dopadas com Eu^{3+} e os difratogramas dos materiais precursores. A Figura 7.5b mostra os difratogramas após refinamento Rietveld. O intervalo dos difratogramas é de $10-100^\circ(2\theta)$.

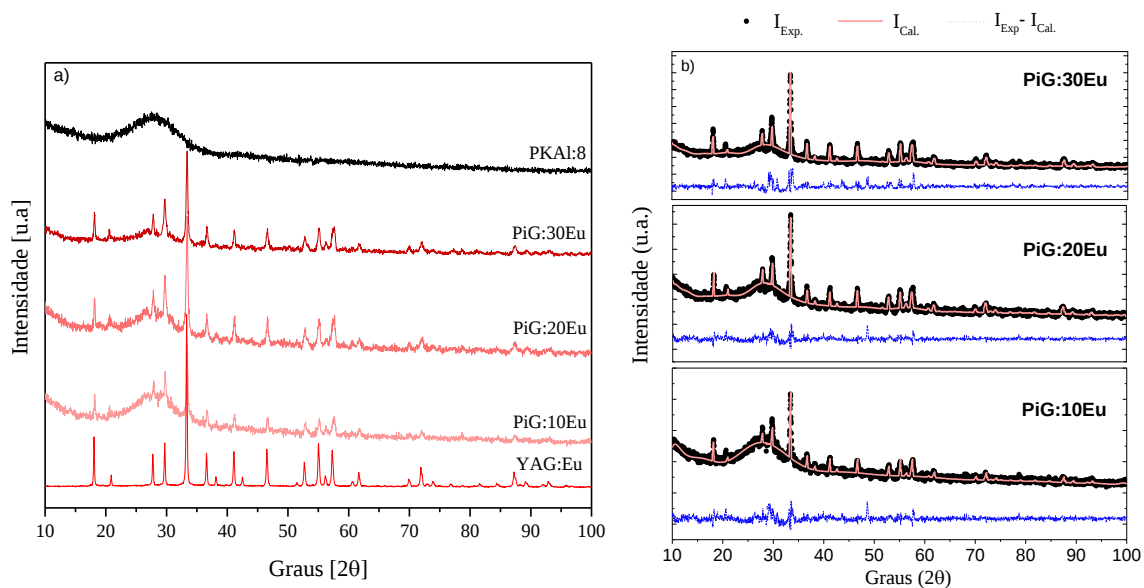


Figura 7.5 – a) Difrátogramas para amostras PiG:Eu, YAG:Eu e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Eu.

Comparando com o padrão inicial dos materiais precursores, vidro PKAl:8 e YAG:Eu, podemos perceber que os picos presentes nesses materiais são correspondentes ao padrão do YAG, isso é evidenciado na Figura 7.5a. Esta condição implica dizer que a síntese dos materiais feitos a partir do cristal YAG e do vidro PKAl:8 favoreceu a produção de um composto com potencial aplicação na área de iluminação, com características desejadas, uma vez que possui uma mistura de fases entre os materiais precursores. Este resultado está de acordo com o que se espera da síntese de materiais PiGs encontrados em alguns trabalhos [35–37].

Observa-se na Figura 7.5b que o PiGs sintetizados a partir do cristal YAG:Eu, puderam ser refinados utilizando o padrão de difração do YAG, disposto na referência [26]. A Tabela 7.3 mostra os dados obtidos por meio deste refinamento.

Tabela 7.3 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras PiG:Eu.

Amostras	Parâmetros de qualidade			Parâmetros estruturais			Parâmetros de rede	
	R_{wp} (%)	R_p (%)	S	Sistema	Grupo espacial	Z	$a=b=c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)
YAG:Eu	8,15	6,34	1,49	Cúbico	I a -3 d	8	12,025(2)	90
PiG:10Eu	9,01	8,35	1,33	Cúbico	I a -3 d	8	11,994(6)	90
PiG:20Eu	10,55	8,98	2,22	Cúbico	I a -3 d	8	11,995(4)	90
PiG:30Eu	11,54	9,35	2,47	Cúbico	I a -3 d	8	12,004(7)	90

As informações encontradas no refinamento estão de acordo com o esperado e aceitável pela comunidade científica, sendo os valores de S aceitáveis até 5 [38–41]. As informações dispostas na Tabela 7.3 mostram que os materiais PiGs mantem parâmetros de qualidade e estruturais condizentes com materiais YAG, com um sistema de célula unitária cúbico.

7.3.3.2 - DRX para o material PiG com Sm^{3+}

A Figura 7.6a mostra os difratogramas para amostras PiGs dopadas com Sm^{3+} , juntamente com os difratogramas do cristal de YAG dopado com Sm^{3+} e do vidro base, PKAl:8 em um intervalo de $10\text{--}100^\circ$ (2θ). Já os refinamentos dos difratogramas das amostras PiGs dopadas com Sm^{3+} estão dispostos na Figura 7.6b.

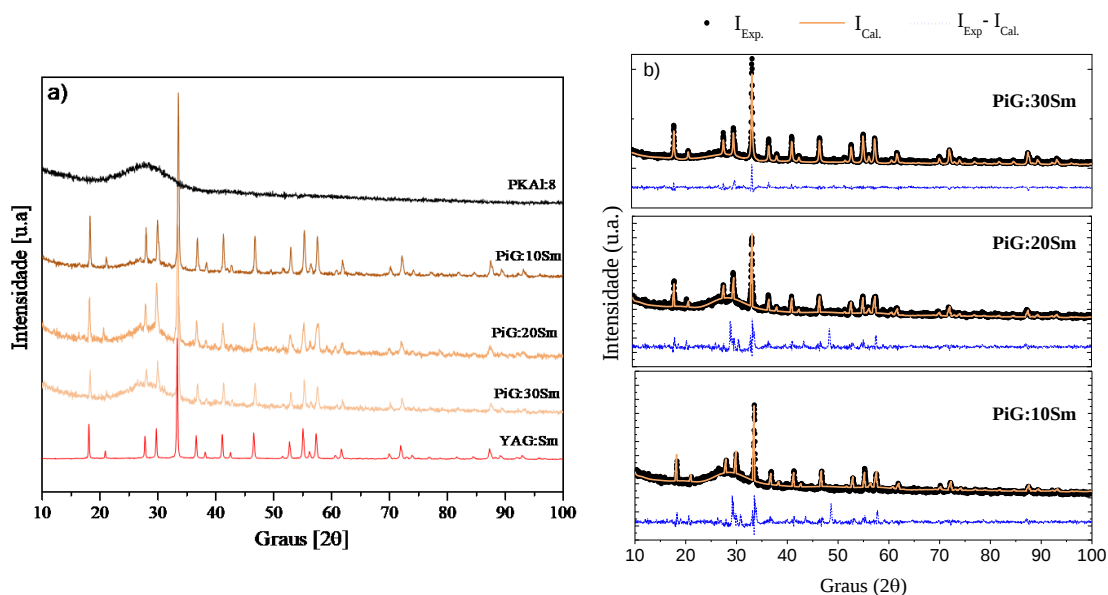


Figura 7.6 – a) Difratogramas para amostras PiG:Sm, YAG:Sm e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Sm.

De forma semelhante à mostra PiG:Eu, os materiais PiG:Sm possuem características de composição mista de fases de YAG e vidro PKAl:8. A Tabela 7.4 apresenta os dados obtidos no refinamento Rietveld.

Tabela 7.4 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras: PiG:Sm.

Amostras	Parâmetros de qualidade			Parâmetros estruturais			Parâmetros de rede	
	R_{wp} (%)	R_p (%)	S	Sistema	Grupo espacial	Z	$a=b=c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)
YAG:Sm	8,76	6,87	1,54	Cúbico	I a -3 d	8	12,026(9)	90
PiG:10Sm	10,34	7,26	1,45	Cúbico	I a -3 d	8	12,010(2)	90
PiG:20Sm	12,82	7,98	1,94	Cúbico	I a -3 d	8	12,012(5)	90
PiG:30Sm	13,25	9,98	2,35	Cúbico	I a -3 d	8	12,013(1)	90

As amostras PiG:Sm apresentaram parâmetros de refinamento aceitáveis, com o material permanecendo na fase cristalina de YAG, com célula unitária e parâmetros de rede com pouca variação. Isto indica que a temperatura e um tempo curto de sinterização permitiu manter a integridade do fósforo cristalino.

7.3.3.3 - DRX para o material PiG com Tb^{3+}

A Figura 7.7a mostra o padrão DRX para amostras PiGs dopadas com Tb^{3+} e YAG:Tb, também do vidro PKAl:8. A Figura 7.7b mostra os difratogramas após refinamento Rietveld. Além disso, os parâmetros de refinamento Rietveld das amostras PiG:Tb são mostrados na Tabela 7.5.

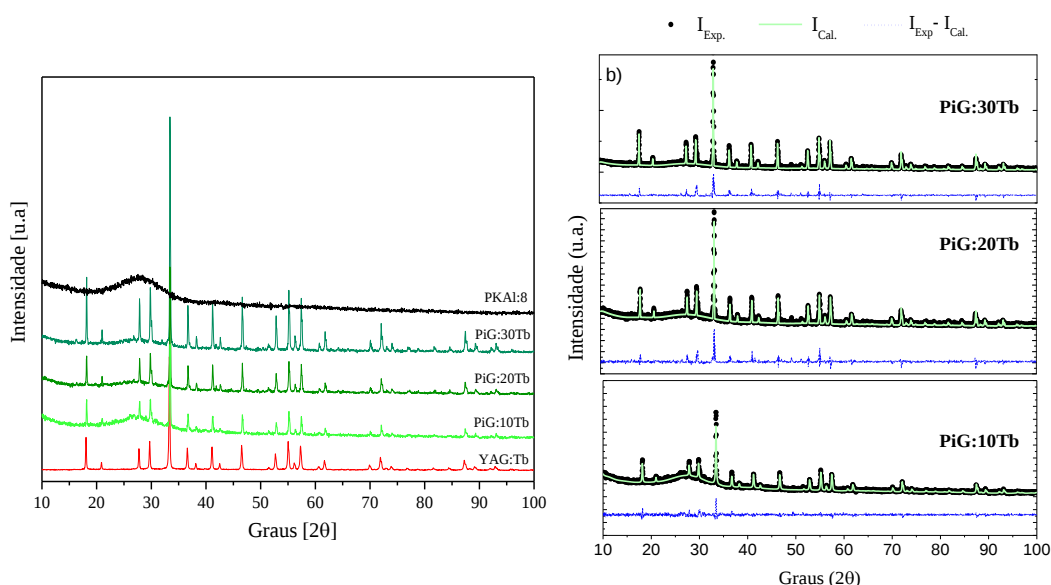


Figura 7.7 – Difratogramas para amostras PiG:Tb, YAG:Tb e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) Padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Tb.

Tabela 7.5 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras: PiG:Tb.

Amostras	Parâmetros de qualidade			Parâmetros estruturais			Parâmetros de rede	
	R_{wp} (%)	R_p (%)	S	Sistema	Grupo espacial	Z	$a=b=c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$ (°)
YAG:Tb	8,89	6,69	1,71	Cúbico	I a -3 d	8	12,022(3)	90
PiG:10Tb	10,34	7,26	1,50	Cúbico	I a -3 d	8	11,963(4)	90
PiG:20Tb	12,82	7,98	1,95	Cúbico	I a -3 d	8	12,018(4)	90
PiG:30Tb	13,25	9,98	2,74	Cúbico	I a -3 d	8	12,015(4)	90

As amostras PiG:Tb também apresentaram parâmetros de refinamento considerados adequados, com bom ajuste em relação a fase do cristal YAG. Os parâmetros de rede mostram ainda uma preservação da estrutura cristalina, com sistema cúbico grupo espacial Ia-3d.

7.3.3.4 - DRX para o material PiG com Dy^{3+}

A Figura 7.8a mostra o DRX para amostras PiGs dopadas com Dy^{3+} numa escala de 10-100° (2 θ), enquanto a Figura 7.8b. mostra os difratogramas refinados.

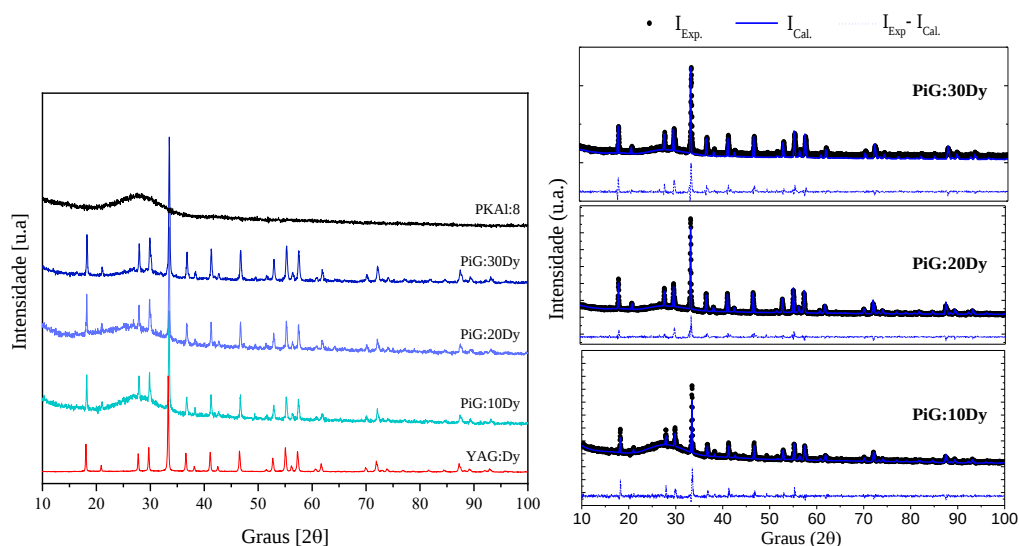


Figura 7.8 – Difratogramas para amostras PiG:Dy, YAG:Dy e PKAl:8, a fim de comparar os padrões de DRX das amostras sintetizadas com os materiais precursores; b) Padrões de DRX refinados pelo método Rietveld para as amostras PiG:Dy.

Os parâmetros de refinamento Rietveld das amostras PiG:Dy são mostrados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 – Dados de DRX obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras: PiG:Dy.

Amostras	Parâmetros de qualidade			Parâmetros estruturais			Parâmetros de rede	
	R _{wp} (%)	R _p (%)	S	Sistema	Grupo espacial	Z	a=b=c (Å)	α=β=γ (°)
YAG:Dy	8,83	6,90	1,59	Cúbico	I a -3 d	8	12,012(4)	90
PIG:10Dy	10,34	7,26	1,80	Cúbico	I a -3 d	8	11,956(5)	90
PIG:20Dy	12,82	7,98	2,02	Cúbico	I a -3 d	8	11,961(2)	90
PIG:30Dy	13,25	9,98	2,45	Cúbico	I a -3 d	8	12,003(4)	90

Para todas as amostras PiGs dopadas com Dy³⁺ sintetizadas, os refinamentos Rietveld tiveram boa correspondência dos parâmetros de qualidade, com valores considerados aceitáveis pela comunidade científica. O sistema cristalino continuou se apresentando na forma cúbica, com o grupo espacial é o Ia-3d.

7.3.4 - Medidas de FTIR

7.3.4.1 FTIR para os fósforos YAG puro e YAG dopados

As medidas de FTIR foram realizadas nas amostras para investigar o comportamento vibracional das ligações presentes nos fósforos de YAG. A Figura 7.9 mostra os resultados obtidos para essas medidas.

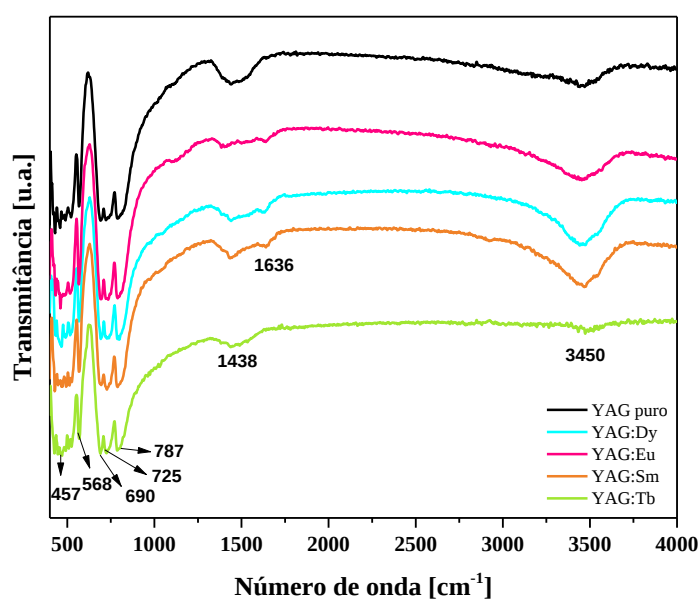


Figura 7.9 – Espectros de FTIR para amostras de YAG base e dopadas.

Os espectros de FTIR mostraram um padrão similar aos encontrados na literatura. A banda em 3450 cm^{-1} é correspondente a uma vibração do tipo estiramento, característica de grupos hidroxila, $\nu(\text{O-H})$. As bandas em 1438 e 1636 cm^{-1} são bandas associadas às vibrações de estiramento $-\text{COO}-$, comum em vários YAGs sintetizados por uma rota sol-gel, os quais usam compostos carbonados como precursores [42–44]. As bandas presentes na região espectral entre $450\text{--}790\text{ cm}^{-1}$ puderam ser atribuídas às ligações químicas envolvendo modos de estiramento dos átomos Al-O e Y-O . Os picos em cerca de 787 e 680 cm^{-1} representam as vibrações características da ligação Al-O , enquanto os picos em cerca de 725 cm^{-1} e 457 cm^{-1} são vibrações características da ligação Y-O . Os modos de estiramento das ligações Al-O-Y são observados em 568 cm^{-1} [27,30,36,42].

7.3.4.2 - FTIR para o vidro base e PiGs dopados.

Os espectros de FTIR para as amostras de vidros PKAl, YAG dopados e PiGs dopados são mostrados na faixa de espectral de $500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, em que estão agrupados na Figura 7.10 de acordo com cada íon dopante.

Os espectros de FTIR mostrados na Figura 7.10 foram subdivididos em duas regiões principais. A região I está associada às bandas mais intensas presentes no material YAG e a região II está associada às principais bandas do vidro base. Como esperado, e já confirmado nos resultados de DRX, o material possui fases mistas de YAG e vidro PKAl:8. Em nível de identificação visual, a região I está identificada como cor azul e a região II está identificada como cor bege. Analisando as figuras, é possível visualizar, que as intensidades das bandas da região I são proporcionais à quantidade de YAG presente no material, ou seja, em relação aos materiais PiGs, as bandas com maior intensidade são referentes à maior concentração de YAG (30% em peso).

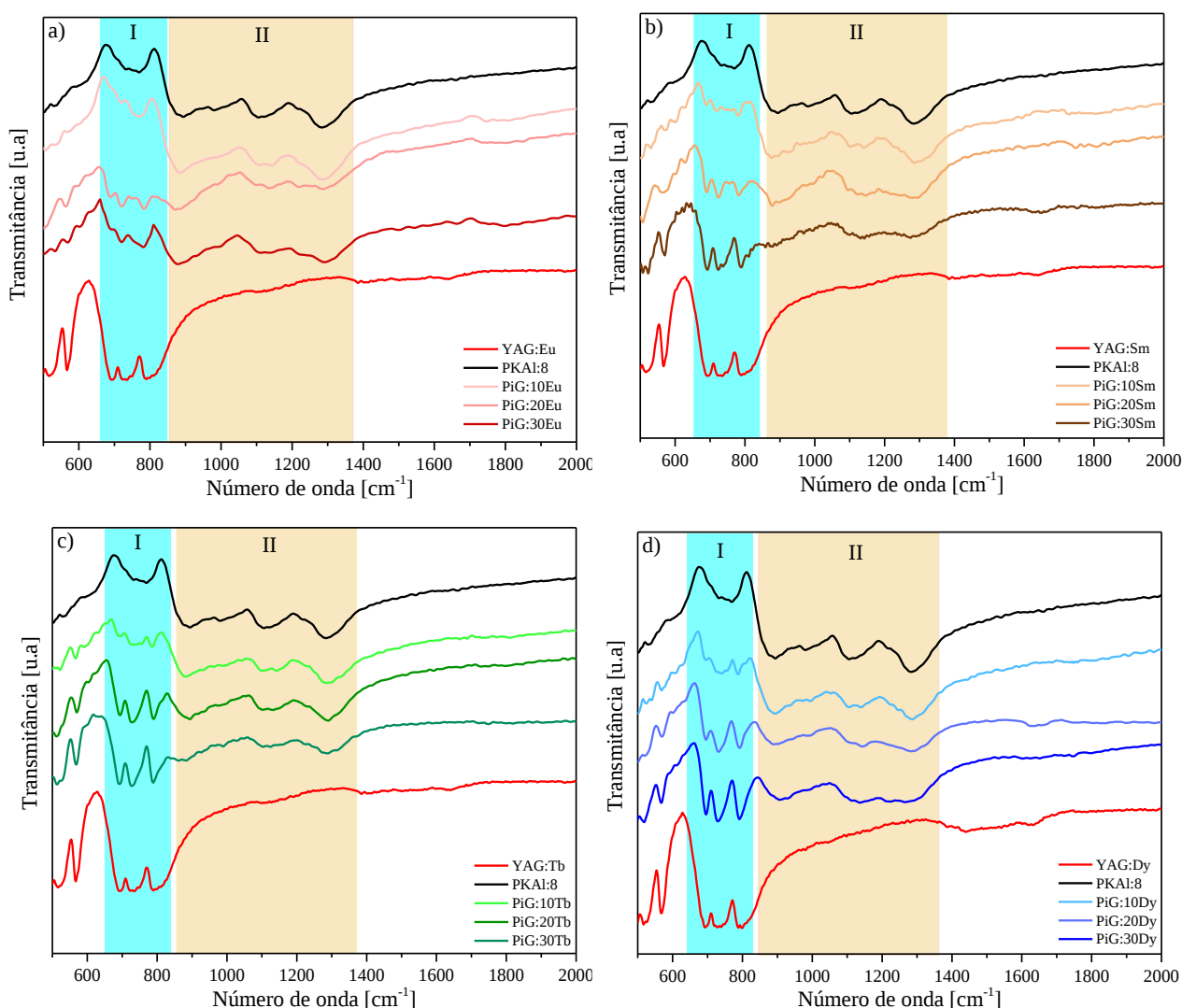


Figura 7.10 – FTIR de todos os PiGs sintetizados em comparação YAGs dopados e PKAl:8: a) PiG:Eu; b) PiG:Sm; c) PiG:Tb; d) PiG:Dy.

Como identificado no capítulo 4, as bandas espectrais de FTIR no vidro PKAl:8 estão associadas aos modos vibracionais de grupos fosfatos e aluminatos [45–50]. Já na seção 7.3.4.1 deste capítulo, são mostradas as bandas características do cristal YAG, com modos vibracionais de Y-O, Al-O e Al-O-Y [42–44]. Nos materiais PiGs, as bandas localizadas em 787 e 680 cm^{-1} foram associadas aos modos vibracionais de Al-O e a banda localizada em 725 cm^{-1} foi atribuída ao modo vibracional de Y-O. Nota-se que ao comparar os PiGs com o YAG precursor, nos materiais PiGs, as bandas de Al-O e Y-O têm maior definição, principalmente para as amostras PiG:Sm, PiG:Tb e PiG:Dy. Essas características podem estar relacionadas às interações com o vidro e o YAG em uma região próxima à T_g . A maior mobilidade que os átomos do vidro PKAl:8 podem ter nessa faixa de temperatura, ainda que por um período mais curto, pode ter influenciado nos

modos vibracionais das fases cristalinas do material PiG, uma vez que estes cristais estão contornados por novos átomos, como P, Al, O, F e O.

7.3.5 - Excitação, emissão e diagrama CIE para YAG amostras dopadas.

7.3.5.1 - Amostras de YAG dopadas com Eu^{3+} .

Na Figura 7.11 são apresentados os espectros de excitação e emissão da amostra YAG:Eu.

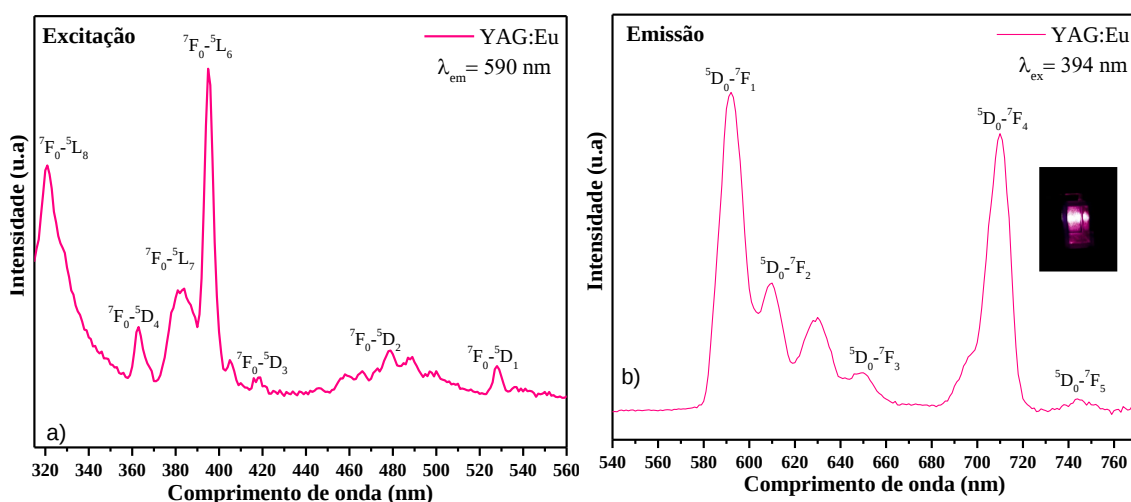


Figura 7.11 - a) Espectro de excitação das amostras YAG:Eu com monitoramento do comprimento de onda de emissão em 590 nm; b) espectros de emissão para o YAG dopado com Eu^{3+} com excitação em 394 nm.

Como observado na Figura 7.11, as bandas de excitação para o YAG:Eu foram atribuídas as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_8$ (320 nm), ${}^5\text{D}_4$ (363 nm), ${}^5\text{L}_7$ (383 nm), ${}^5\text{L}_6$ (394 nm), ${}^5\text{D}_3$ (418 nm), ${}^5\text{D}_2$ (478 nm), ${}^5\text{D}_1$ (528 nm). Neste caso, pode-se notar que a banda mais intensa está localizada em 394 nm, e esta foi utilizada para excitar as amostra YAG:Eu [51,52].

As bandas de emissão para o YAG:Eu estão associadas às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (590 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (610 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ (644 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (710 nm), ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ (744 nm). Para a emissão do YAG:Eu pode-se notar que a banda de maior intensidade é localizada em 590 nm [21,51–53].

7.3.5.2 - Amostras de YAG dopadas com Sm^{3+} .

A seguir são mostrados os dados de excitação e luminescência para a amostra YAG:Sm (Figura 7.12).

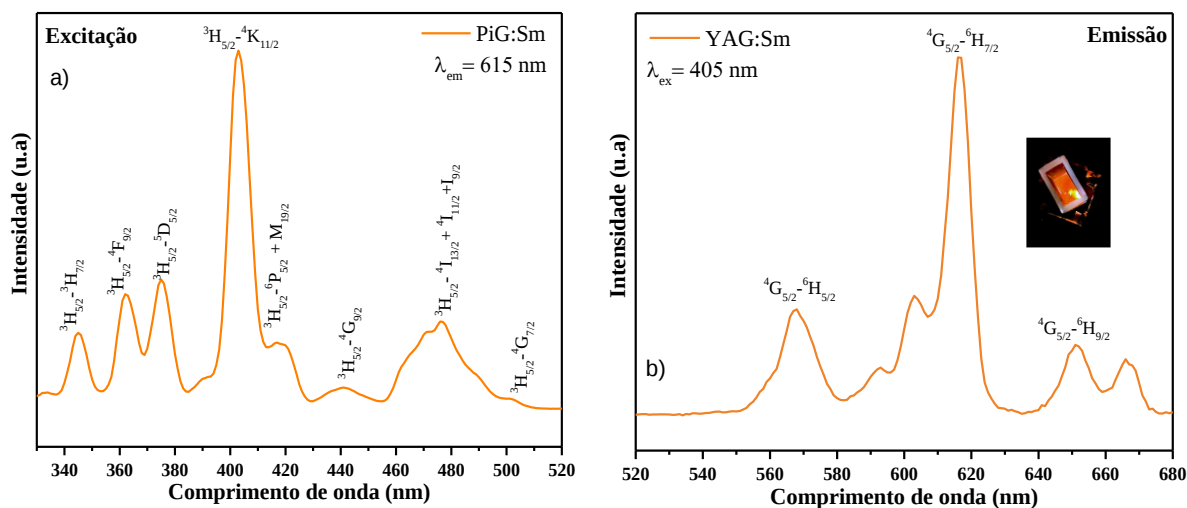


Figura 7.12 – a) Espectro de excitação das amostras YAG:Sm com monitoramento do comprimento de onda de emissão em 615 nm; b) espectros de emissão para o YAG dopado com Sm^{3+} sob excitação de 405 nm.

A Figura 7.12a mostra o espectro de excitação de bandas de íons Sm^{3+} . Para o YAG:Sm estão localizadas em 344 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^3\text{H}_{7/2}$), 362 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^3\text{H}_{9/2}$), 378 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^5\text{D}_{5/2}$), 405 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^3\text{H}_{7/2}$), 444 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{9/2}$), 465 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{I}_{13/2}$), 483 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{I}_{11/2}$), 494 ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{M}_{15/2}$), 501 nm ($^3\text{H}_{5/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$), respectivamente. A banda de maior intensidade está localizada em 405 nm [54–56]. O espectro de emissão é mostrado na Figura 7.12b, no qual três bandas de emissões principais são atribuídas. Elas estão localizadas em 568 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$), 615 ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) e 650 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$), conferindo ao material uma emissão de cor laranja [54,57,58].

7.3.5.3 - Amostras de YAG dopadas com Tb^{3+}

Os espectros de excitação e emissão da amostra YAG:Tb são mostrados na Figura 7.13.

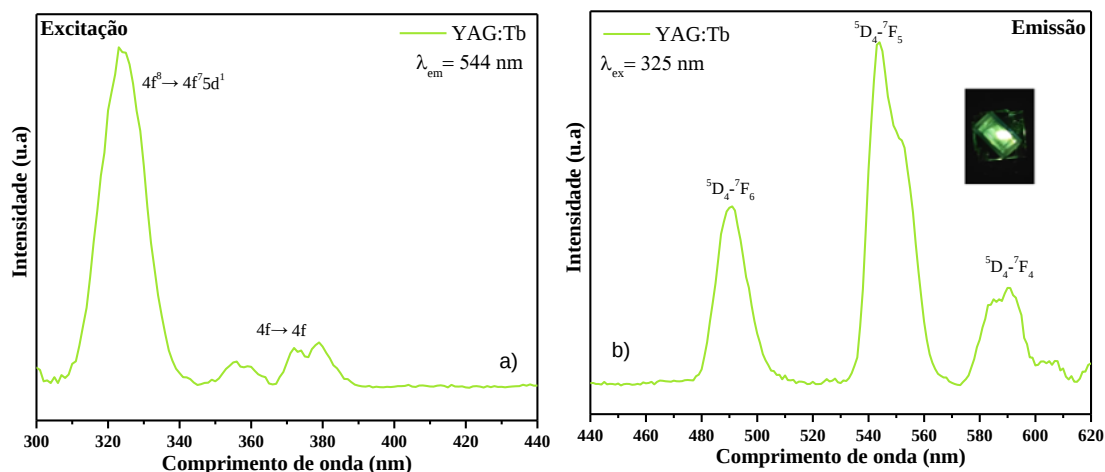


Figura 7.13 – a) Espectro de excitação da amostra YAG:Tb com monitoramento do comprimento de emissão de 544 nm; b) espectro de emissão para o YAG dopado com Tb³⁺ com o comprimento de excitação em 325 nm.

O espectro de excitação mostrado na Figura 7.13a, referente à amostra YAG:Tb, tem característica distinta dos outros íons terras-raras. Acontece que para o íon Tb³⁺ existe uma associação as transições do tipo $4f^8-4f^75d^1$ (além de transições $f-f$ há transições $f-d$) que, neste caso, aparece em 325 nm como a banda mais intensa para amostra YAG:Tb [59–61]. A contribuição do orbital d nas transições eletrônicas faz com que exista uma sensibilidade maior ao ambiente local em que os íons Tb³⁺ se encontram, assim, maiores mudanças são esperadas em diferentes materiais hospedeiros [62–64].

A amostra YAG:Tb foi excitada em 325 nm e o espectro de emissão é mostrado na Figura 7.13b. As bandas em YAG:Tb estão localizadas em 490 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 544 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 590 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) e 620 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$). A banda mais intensa está localizada em 544 nm para a amostra YAG:Tb, com uma emissão de coloração verde [60,62,64].

7.3.5.4 - Amostras de YAG dopadas com Dy³⁺.

A Figura 7.14 mostra os resultados para a mostra YAG:Dy.

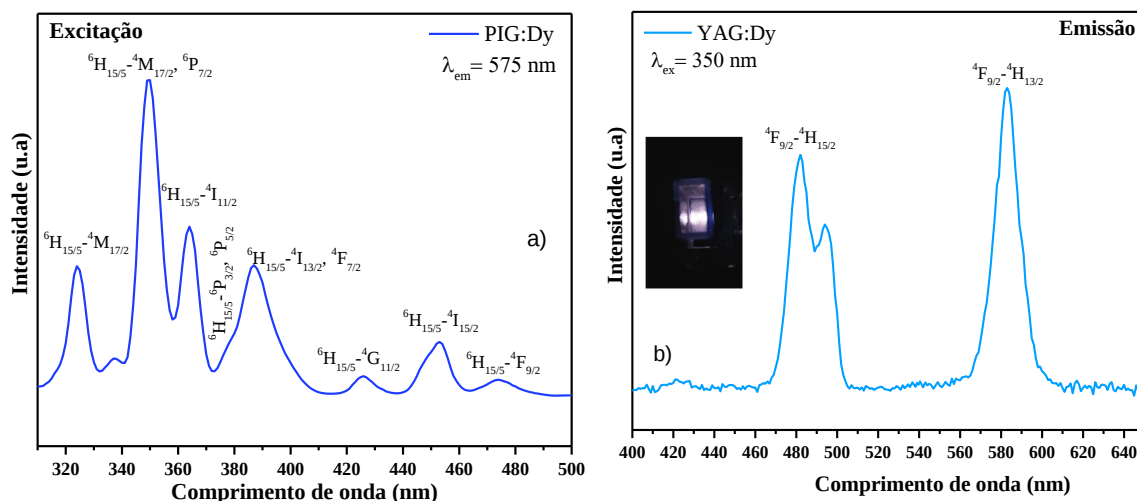


Figura 7.14- a) Espectro de excitação quando o comprimento de onda de 575 nm é monitorado; b) espectros de emissão para o YAG dopado com Dy³⁺ com excitação em 350 nm.

De acordo com a Figura 7.14, observa-se que nos espectros de excitação monitorados em 575 nm, são identificadas às transições do estado fundamental para os estados excitados das configurações $4f$ do íon Dy³⁺ [65].

As bandas de excitação para o YAG:Dy estão localizadas em 325, 352, 365, 387, 395, 428, 448 e 478 nm. Elas são atribuídas às transições de absorção do estado fundamental ${}^6H_{15/2}$ para os estados excitados ${}^6M_{17/2}$, (${}^6M_{17/2} + {}^6P_{7/2}$), ${}^4I_{11/2}$, (${}^6P_{3/2} + {}^6P_{5/2}$), (${}^4I_{13/2} + {}^4F_{7/2}$), ${}^4G_{11/2}$, ${}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2}$, respectivamente [66,67].

Para os dados de luminescência apresentados na Figura 7.14, é conhecido que o íon Dy³⁺ tem duas bandas de emissão mais pronunciadas, uma de cor azul e outra de cor amarela. Para o YAG:Dy a posição das bandas são 482 nm e 575 nm, e essas transições são atribuídas aos níveis ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4H_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4H_{13/2}$, respectivamente. Na literatura, a diferença de intensidade em relação a essas bandas de emissão é chamada de razão yellow/blue, ou simplesmente, Y/B. Para o YAG:Dy essa razão tem valor 1,3. Essa diferença nas intensidades dessas duas bandas resultam numa combinação de cor, que dependendo da razão Y/B podem ser ajustadas para emissão de cor branca desejada [20,66–68].

7.3.5.5 - Diagrama CIE das amostras YAGs dopadas

Para analisar as cores emitidas pelas amostras YAG dopadas, a Figura 7.15 é apresentada; ela mostra o diagrama CIE com as coordenadas referentes às cores emitidas pelas amostras.

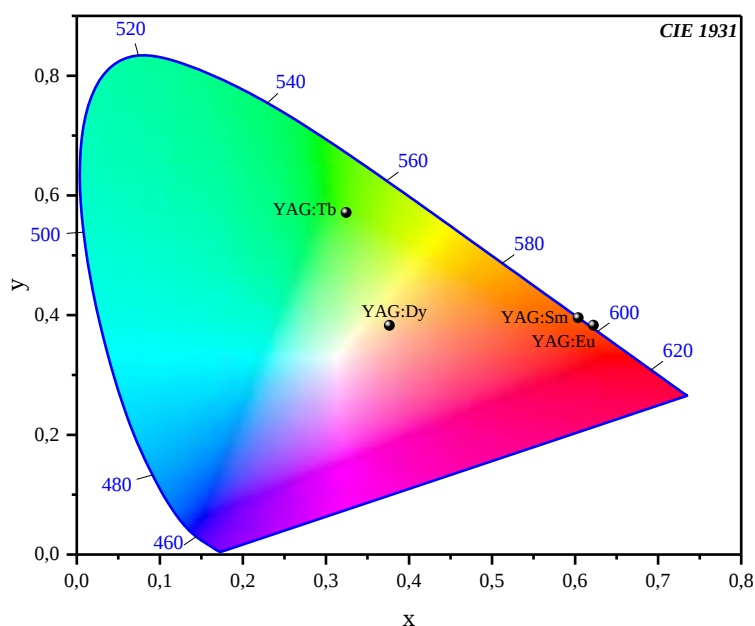


Figura 7.15 – Diagrama CIE para amostras YAGs dopadas quando excitadas em 394 nm para amostra YAG:Eu, 405 nm para a amostra YAG:Sm, 325 nm para amostra YAG:Tb e 350 nm para amostra YAG:Dy.

A Figura 7.15 mostra que as amostras possuem características de cores referentes à cada tipo de dopante. Os íons Sm^{3+} e Eu^{3+} são íons conhecidos como emissores de cor na região vermelha, além disso, eles são muito utilizados devido às suas fortes intensidades de emissão. A amostra YAG:Sm teve uma coordenada de $x = 0,60$ e $y = 0,39$, enquanto a amostra YAG:Eu teve coordenada de $x = 0,62$ e $y = 0,38$, elas têm pontos próximos no diagrama. A emissão de luz na região do vermelho por essas duas amostras pode fazer com que estes materiais sejam destinados para aplicações de dispositivos fotônicos emissores nesta cor. Já amostra YAG:Tb teve coordenada de $x = 0,32$ e $y = 0,57$, uma emissão na região do espectro localizada na cor verde. O YAG:Tb pode ser utilizado como um emissor de cor verde ou ser utilizado por meio de combinações de cores para chegar a uma emissão de cor branca. A amostra YAG:Dy teve coordenada de cores em $x = 0,37$ e $y = 0,38$, que está dentro da região de cor branca, permitindo que este material seja utilizado como um emissor de luz branca em dispositivos de wLEDs de uma forma

mais direta. Estas coordenadas de cores e emissões características dos íons Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} e Dy^{3+} estão de acordo com alguns trabalhos [62,63,69,70].

7.3.6 - Excitação, emissão e diagrama CIE para PiG amostras dopadas

7.3.6.1 - Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Eu

A Figura 7.16 mostra os resultados de excitação para as mostras PiG:Eu.

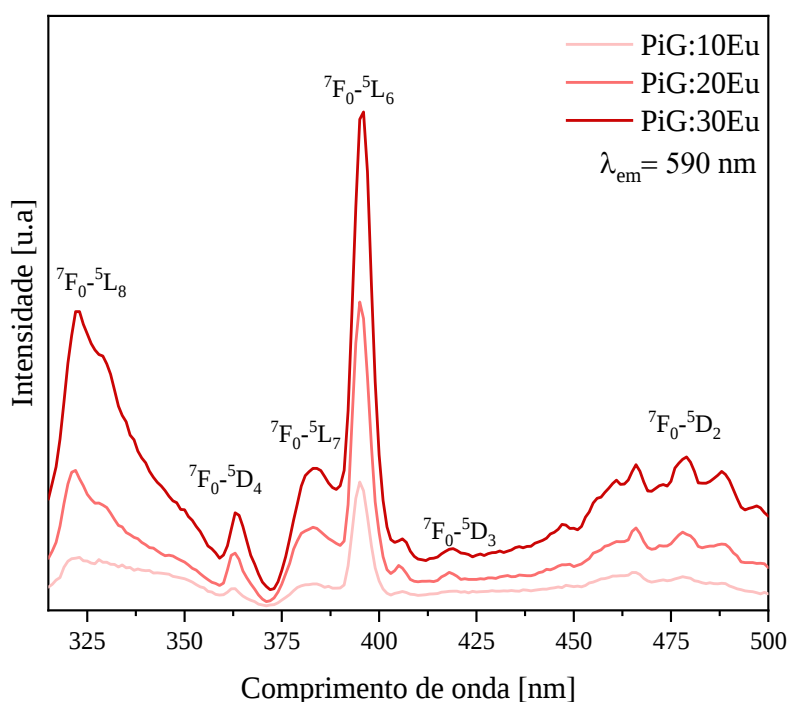


Figura 7.16 - Espectros de excitação para amostras PiG:Eu com comprimento de onda de emissão monitorado em 590 nm.

Os espectros de excitação apresentados na Figura 7.16 mostram um perfil correspondente ao material YAG dopado com Eu^{3+} . As intensidades das bandas de excitação aumentaram com o aumento da concentração de YAG:Eu, sendo as bandas mais intensas para a amostra PiG:30Eu. No espectro de excitação a transição de maior intensidade é a de ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (394 nm). Os comprimentos de onda 394 e 478 nm foram utilizados para investigar o perfil luminescente das amostras PiG:Eu, os resultados são mostrados na Figura 7.17.

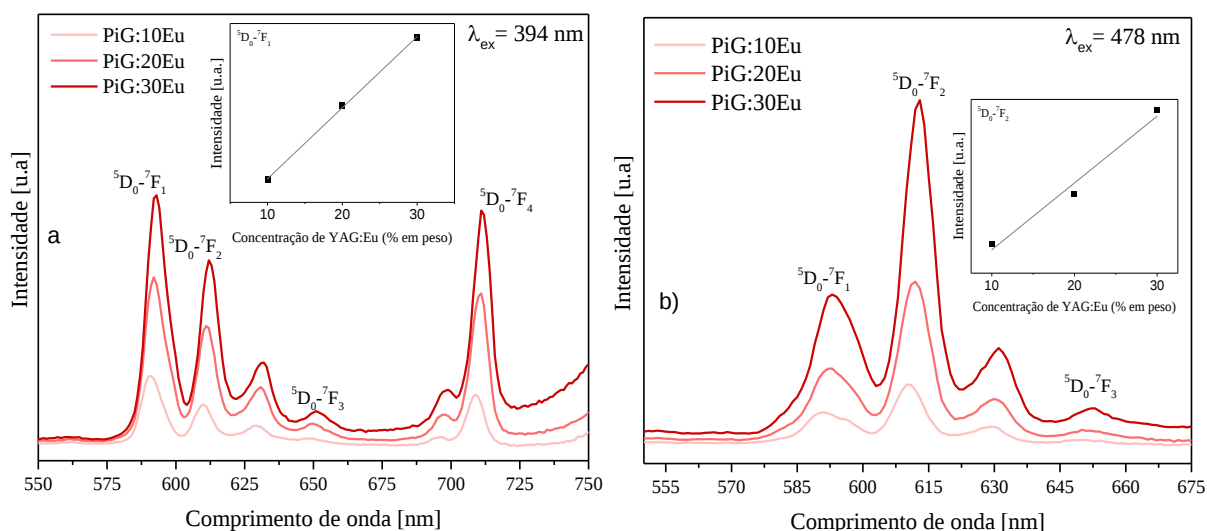


Figura 7.17 – a) Espectros de emissão para amostras PiG:Eu excitadas em 394 nm; b) espectros de emissão para amostras PiG:Eu excitadas em 478 nm. Nos *insets* são mostradas as intensidades das bandas de maior intensidade em função da concentração de YAG:Eu.

Os espectros de emissão consistem em bandas que pertencem às transições características do íon Eu^{3+} . As bandas correspondentes às transições do estado excitado (5D_0) para os níveis 7F_J ($J = 1-6$), em que sob excitação a 394 nm (Fig. 7.17a) observa-se a predominância da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (590 nm). Além disso, existe uma emissão de alta intensidade em 711 nm, atribuída à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, e esta alta intensidade para esta transição é considerada bastante incomum aos íons Eu^{3+} . Nos materiais YAGs dopados com Eu^{3+} esta banda se deve a transição ser do tipo dipolo elétrico e, segundo alguns trabalhos, esta transição está associada a um ambiente químico altamente polarizável [52,71,72].

Sob a excitação de 478 nm (Fig 7.17b), percebe-se que a emissão das amostras PiGs:Eu tem a característica de ter a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (611 nm) favorecida, apresentando assim a maior intensidade em relação às demais transições. Este perfil dos espectros de emissão é comum para a emissão do Eu^{3+} [49,73,74]. A mudança no espectro de emissão do material em diferentes excitações pode ser útil para modular a cor de emissão no material. As intensidades das bandas de emissão se apresentaram proporcionais à concentração de YAG dopado com Eu^{3+} , como está mostrado nos *insets* da figura, ou seja, a maior intensidade é para amostra PiG:30Eu.

Para verificar a cor da luz emitida pelos materiais dopados com Eu^{3+} o digrama CIE foi obtido a partir dos espectros de emissão. O resultado é mostrado a seguir, na Figura 7.18.

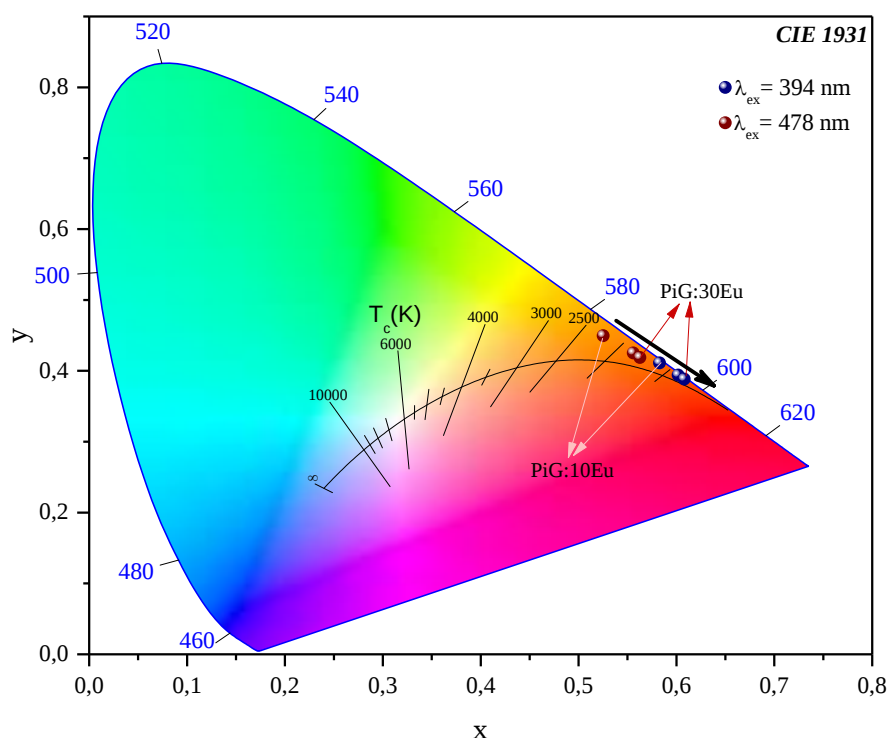


Figura 7.18 – Diagrama CIE para amostras PiG:Eu quando excitadas nos comprimentos de onda de 394 e 478 nm. As cores vermelho e azul são utilizadas para diferenciar as coordenadas obtidas para os diferentes comprimentos de onda de excitação. A seta preta indica a variação da concentração de YAG:Eu.

Como mostrado na Figura 7.18, para amostras PiG:Eu percebe-se que a cor emitida está localizada numa região laranja-vermelha, em que a depender do comprimento de onda que se excita ou da concentração da amostra, diferentes posições no diagrama podem ser obtidas. Essas mudanças nas amostras PiG:Eu aconteceram pelas mudanças nos espectros de emissão, em que a contribuição das maiores intensidades das bandas na região vermelha, em especial da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, localizada em torno de 611 nm, influenciou na coloração final da coloração emitida. As aplicações em dispositivos de emissão de cores laranja-vermelho podem ser úteis em composições para emissão de luz branca ou mesmo para desenvolvimento e crescimentos de plantas e frutos, aplicações biomédicas, pontos de luz dispositivos eletrônicos, semáforos, dentre outros [17,75–77].

7.3.6.2 - Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Sm

Os espectros de excitação para as amostras PiG:Sm estão mostrados na Figura 7.19.

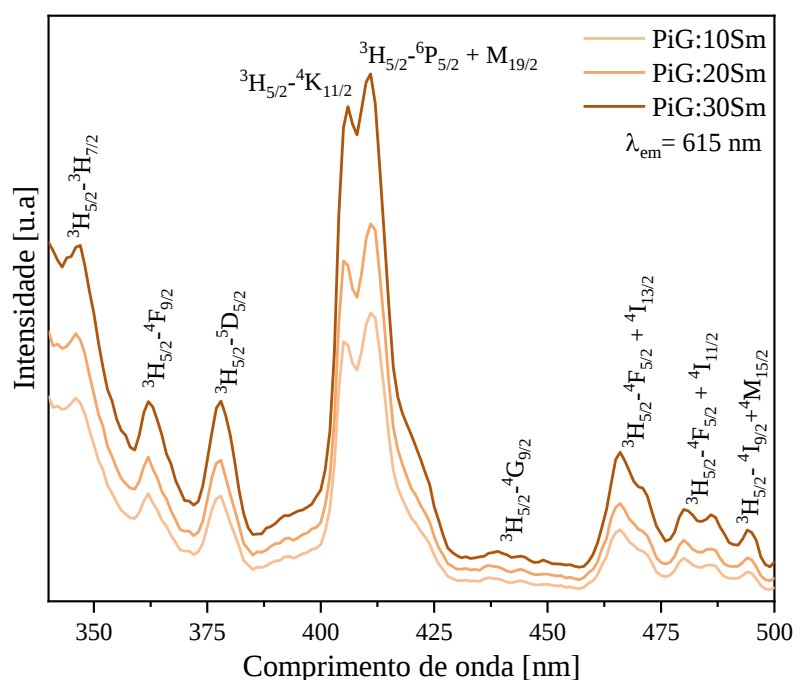


Figura 7.19 – Espectros de excitação para amostras PiG:Sm quando monitoradas em emissão de 615 nm.

Os espectros de excitação mostram as transições relacionadas aos íons Sm^{3+} presentes no material PiG:Sm. As bandas de transições são as mesmas do material precursor: YAG:Sm, no entanto, percebe-se que banda em 410 nm nos materiais PiG:Sm tiveram maior intensidade enquanto para o material YAG:Sm foi a banda localizada em 405 nm. Esse fato demonstra que, embora o material YAG não tenha sofrido degradação térmica, comprovados pelos resultados de DRX, é importante ressaltar que existe o fato dos átomos vizinhos aos íons Sm^{3+} referentes à composição do vidro PKAl:8 exercerem alguma influência sobre este dopante. Os espectros de emissão foram obtidos a partir dos comprimentos de excitação de 405 e 410 nm. A Figura 7.20 mostram as emissões para o material PiG:Sm

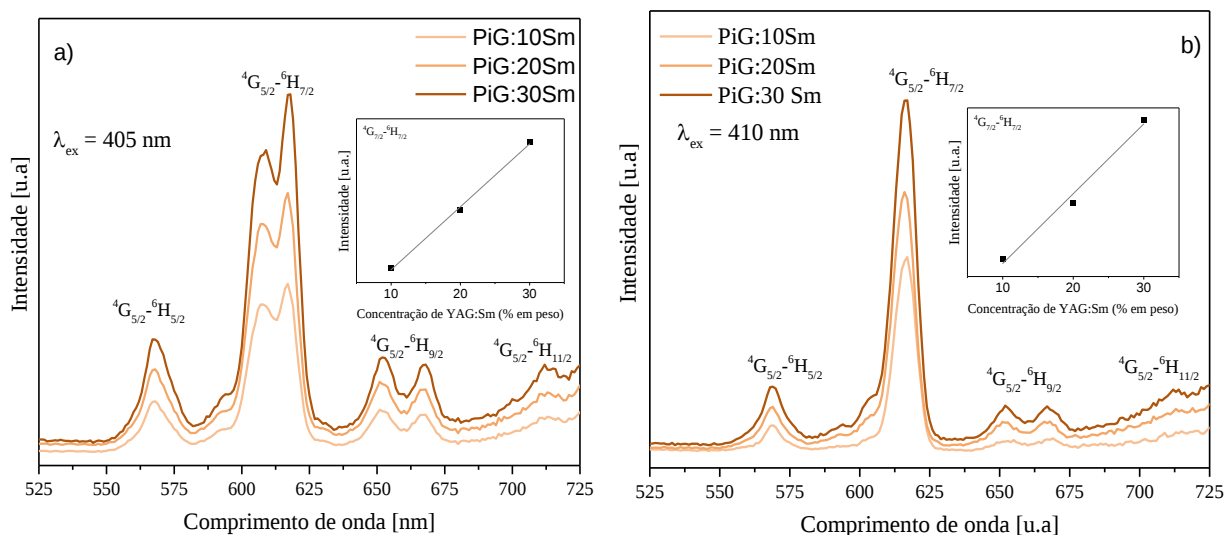


Figura 7.20 – a) Espectros de emissão para amostras PiG:Sm excitadas em 405 nm; b) espectros de emissão para amostras PiG:Sm excitadas em 410 nm. Nos *insets* são mostradas as intensidades das bandas de maior intensidade em função da concentração de YAG:Sm.

As transições do nível $^4G_{5/2}$ para níveis de maior energia 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$), estão identificadas na Figura 7.20. Essas bandas de emissão são caracterizadas por um *splitting* dos níveis de energia [78]. Entre elas, a banda de emissão em 615 nm teve maior intensidade nos espectros de emissão quando excitadas nos comprimentos de onda 405 e 410 nm. As bandas localizadas na região vermelha de 652 e 667 nm tiveram uma maior intensidade quando a excitação foi de 405 nm, o que contribuiu para uma composição de cor final mais próxima do vermelho. Tal fato é comprovado pelo diagrama CIE que será mostrado em seguida (Fig. 7.21). É importante ressaltar que a intensidade de emissão aumenta proporcionalmente de 10 a 30 % peso de YAG:Sm, ou seja, a amostra PiG:30Sm teve maior intensidade de emissão.

O diagrama de cromaticidade CIE para os materiais PiG:Sm quando excitados nos comprimentos de onda de 405 e 410 nm é mostrado na Figura 7.21.

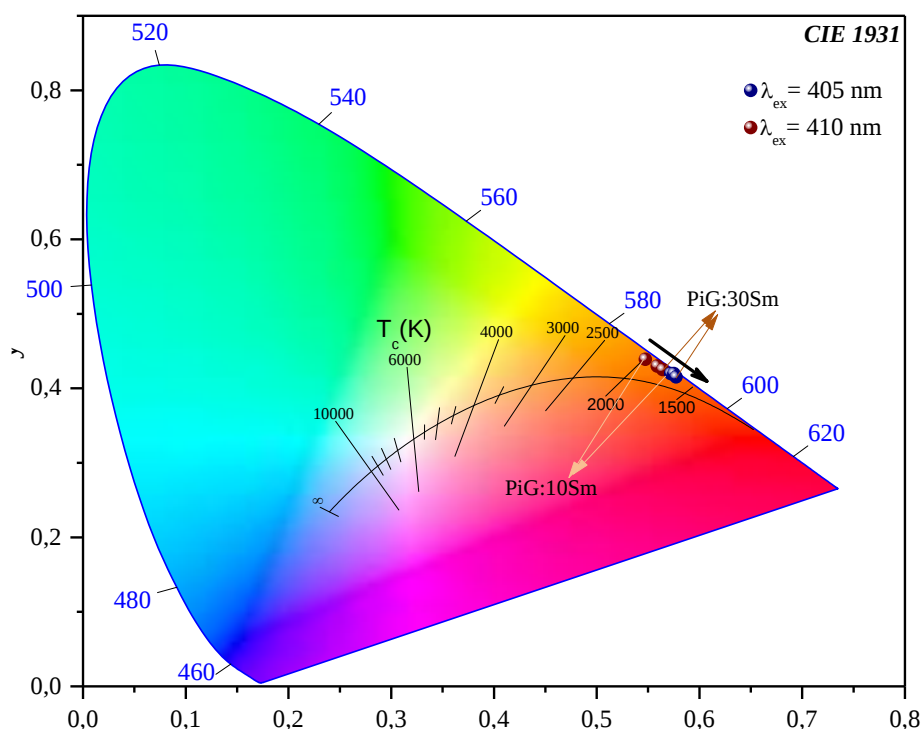


Figura 7.21 – Diagrama CIE para amostras PiG:Sm quando excitadas nos comprimentos de onda de 405 e 410 nm. As cores vermelho e azul são utilizadas para diferenciar as coordenadas obtidas para os diferentes comprimentos de onda de excitação. A seta preta indica o deslocamento crescente em relação à concentração de YAG:Sm nos materiais.

Os íons Sm^{3+} são conhecidos como ótimos centros emissores na região de cor laranja-vermelho e se destacam no campo de aplicações de iluminação de estado sólido, sendo explorados em diversas formas por meio de dopagens e codopagens. A emissão dos materiais PiG:Sm foi identificada como uma emissão de cor laranja. Este material pode ser utilizado na constituição de LEDs emissões no laranja, que ainda pode-se combinar com outros dopantes emissores em outras cores, tais como emissores azuis e verdes para produção de wLEDs [78–80]. Os pontos do diagrama localizados para as emissões quando a excitação é de 405 nm estão mais próximos de uma região avermelhada.

7.3.6.3 - Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Tb

Os espectros de excitação para as amostras PiG:Tb estão mostrados na Figura 7.22.

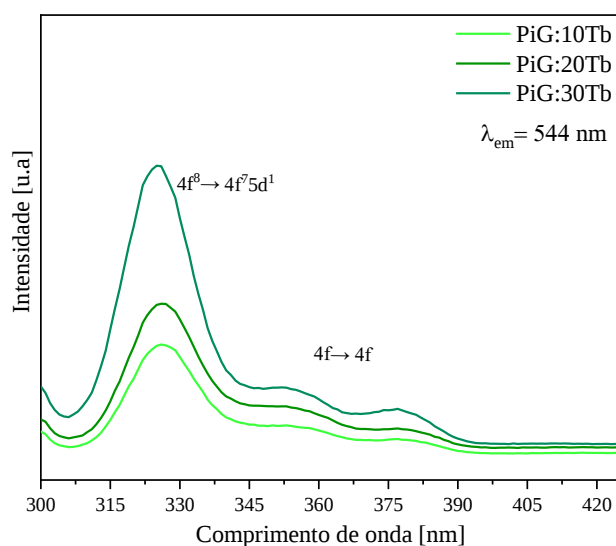


Figura 7.22- Espectros de excitação para amostras PiG:Tb quando o comprimento de onda de 544 nm é monitorado.

Os espectros de excitação das amostras PiG:Tb tiveram boa correspondência com o espectro de excitação do material YAG:Tb. As intensidades aumentam com o aumento da concentração de YAG:Tb nos materiais PiG:Tb, ou seja, a banda de maior intensidade de excitação está para a amostra PiG:30Tb. A banda de maior intensidade está localizada em 325 nm, deste modo, os espectros de emissão foram medidos a partir da excitação em 325 nm para todas as amostras PiG:Tb.

A Figura 7.23 mostra a emissão das amostras PiG:Tb quando excitadas em 325 nm.

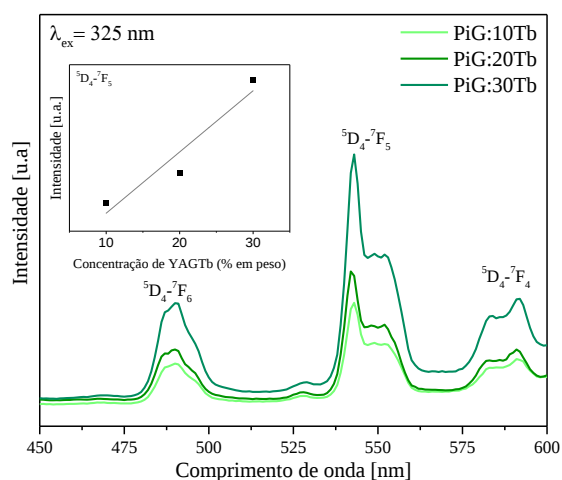


Figura 7.23 - Espectros de emissão para amostras PiG:Tb excitadas em 325 nm. No inset é mostrada a intensidade de emissão da banda localizada em 544 nm em função da concentração de YAG:Tb.

O íon Tb^{3+} é conhecido como um íon de emissão verde, o qual é muito usado em codopagens para produção de LEDs e wLED a partir de seu uso como íon doador [81,82]. A principal emissão apresentada para amostras PiG:Tb está localizada em 544 nm, e esta emissão aumenta com a concentração de YAG:Tb nos materiais PiG:Tb. A fim de verificar a cor de emissão dos materiais o diagrama CIE foi mostrado na Figura 7.24.

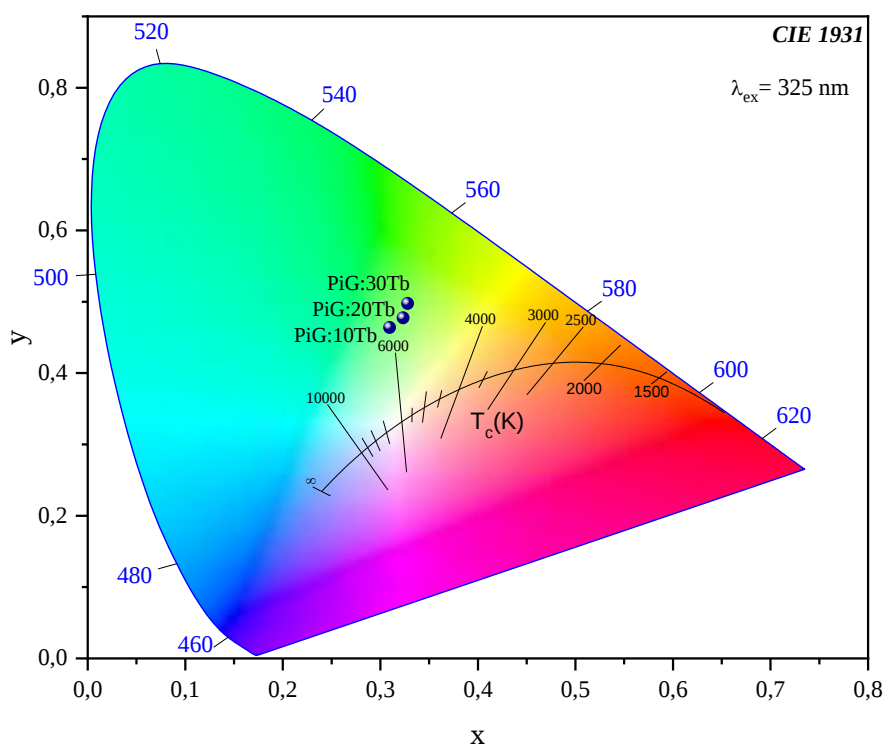


Figura 7.24 – Diagrama CIE para amostras PiG:Tb quando excitada no comprimento de onda de 325 nm.

Os materiais PiG:Tb emitem na região de cor verde, sendo possível combiná-los com emissões na cor azul e vermelho para produção de luz branca. Uma combinação RGB (*red-green-blue*) é uma estratégia adotada para dispositivos wLED, tanto a partir de bases vítreas, bem como combinação de fósforos cristalinos. Tal método de produção de luz branca pode contribuir para uma fabricação de dispositivos com maiores valores de CRI, sendo os wLEDs feitos da combinação das emissões nas cores azul-amarelo podem ter um CRI menor pela falta de componentes de emissão verde nos dispositivos [83,84].

7.3.6.4 - Excitação e Luminescência e diagrama CIE dos PiG:Dy

Os espectros de excitação para as amostras PiG:Dy estão mostrados na Figura 7.25.

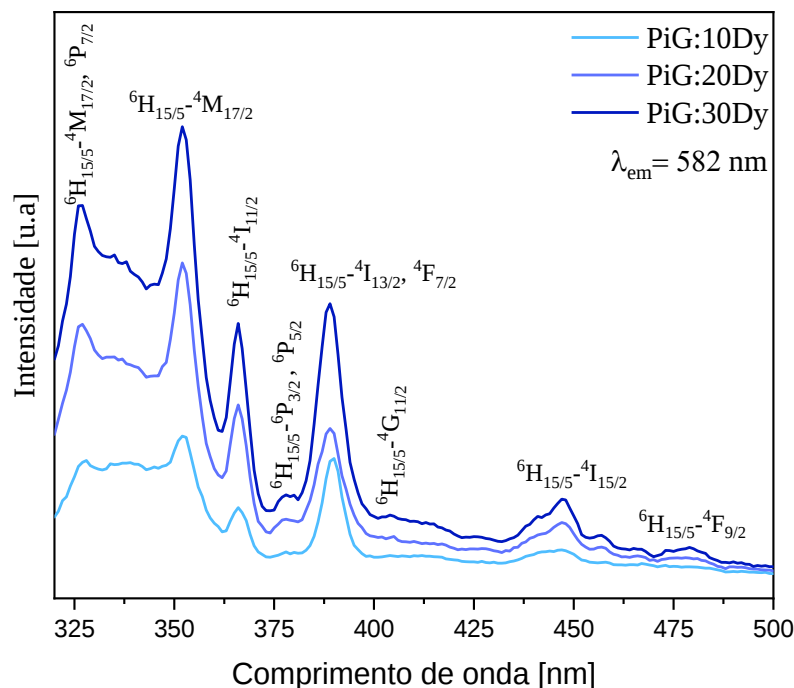


Figura 7.25 – Espectros de excitação para amostras PiG:Dy quando monitoradas em emissão de 582 nm.

No presente estudo, os materiais PiG:Dy apresentaram várias bandas de excitação, já identificadas a partir do material YAG:Dy. A banda de excitação centrada em 351 nm é a mais intensa. Assim, os espectros de luminescência foram realizados excitando as amostras nos comprimentos de onda de 351, além de serem excitados em 390 nm, uma vez que isto pode favorecer uma emissão de luz branca com diferentes coordenadas. Os espectros de emissão são mostrados na Figura 7.26.

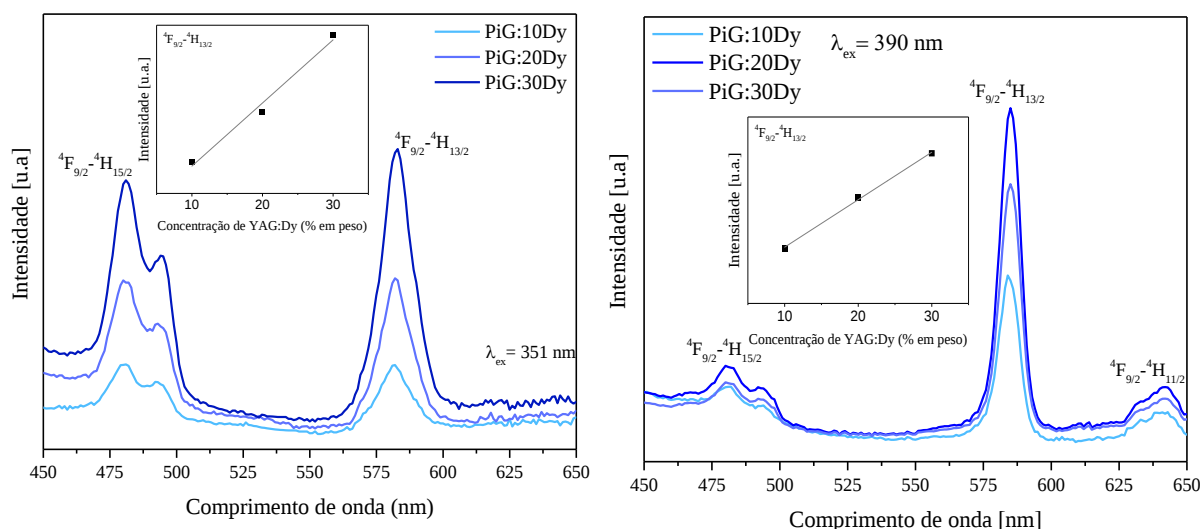


Figura 7.26 – a) Espectros de emissão para amostras PiG:Dy excitadas em 351 nm; b) espectros de emissão para amostras PiG:Dy excitadas em 390 nm. Nos *insets* são mostradas as intensidades das bandas localizadas em 582 nm.

As bandas dos íons Dy^{3+} são caracterizadas principalmente por duas bandas principais localizadas na região azul (480 nm) e amarela (582 nm). Essas duas bandas de emissão combinadas podem favorecer a emissão de cor branca, tendo uma relação direta com as suas intensidades. A combinação dessas bandas pode ajudar a produzir wLEDs a partir de uma razão Y/B ajustável. Quanto mais próximo de 1, melhor a correspondência com a cor branca na posição do diagrama CIE, sendo considerado o branco ideal quando as coordenadas são $x=0,33$ e $y=0,33$ [10,24]. As bandas de emissão para amostras PiG:Dy aumentam com a concentração de YAG:Dy, como foi mostrado nos *insets* das figuras. Por comparação, a excitação de 351 nm favoreceu a transição $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{H}_{15/2}$ (emissão de cor azul), o que contribui para uma razão Y/B mais próxima do ideal.

O diagrama CIE para as amostras PiG:Dy são mostrados na Figura 7.27.

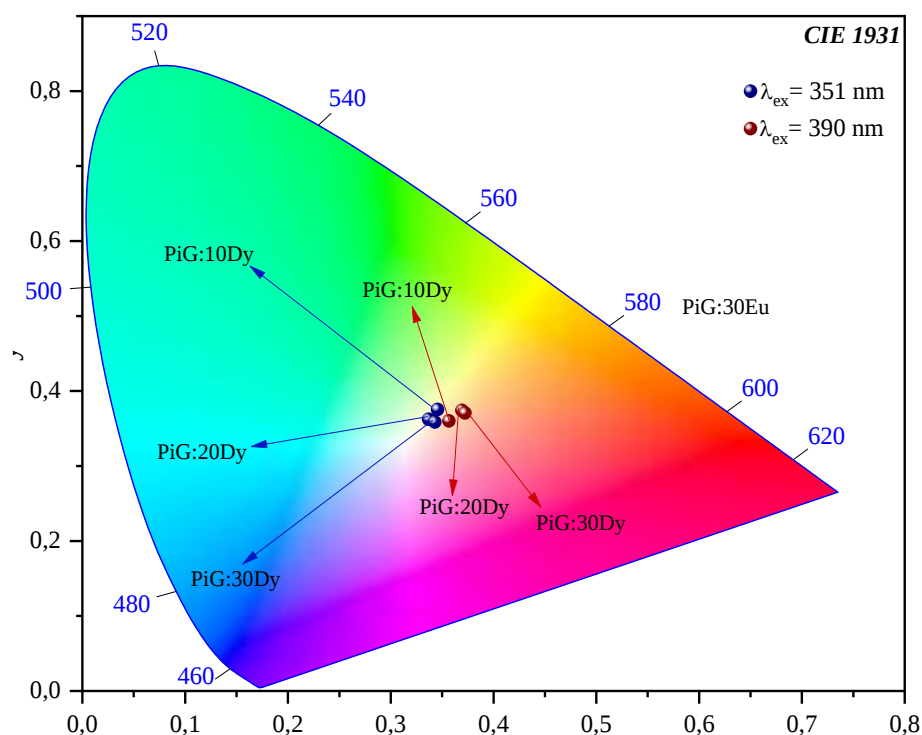


Figura 7.27 – Diagrama CIE para amostras PiG:Dy quando excitadas nos comprimentos de onda de 351 e 390 nm. As cores vermelho e azul são utilizadas para diferenciar as coordenadas obtidas para os diferentes comprimentos de onda de excitação.

O diagrama CIE das amostras PiG:Dy mostra que todas as amostras, assim como para as diferentes excitações de 351 e 390 nm, estão localizadas na região de cor branca. No entanto, as coordenadas para as amostras excitadas em 351 nm estão mais próximas do branco considerado ideal (0,33; 0,33). As coordenadas das amostras e razão Y/B estão mostradas na Tabela 7.7, um resultado similar para materiais com Dy³⁺ encontrado em alguns trabalhos [85–87].

Tabela 7.7 – Coordenadas do diagrama CIE e razão Y/B das amostras PiG:Dy.

Amostra	Y/B	(x;y)	Y/B	(x;y)
	$\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ nm}$
PiG:10Dy	0,99	0,35 ; 0,37	2,78	0,36 ; 0,36
PiG:20Dy	1,06	0,33; 0,36	2,49	0,36 ; 0,37
PiG:30Dy	1,09	0,34 ; 0,36	1,83	0,37 ; 0,37

Na Tabela 7.7 é mostrado que as amostras PiG:Dy excitadas no comprimento de onda de 351 nm estão com uma razão Y/B próximas de 1 e que amostra PiG:10Dy teve

maior proximidade. Entretanto, é importante destacar que a possibilidade de modular os valores de Y/B com a variação da concentração YAG:Dy no material PiG:Dy permite desenvolver wLEDs com características variadas, que possam atender necessidades específicas. Além disso, segundo Lakshmi *et al.* [88] esta razão também é parcialmente afetada pela mudança nos sítios em torno dos íons Dy^{3+} na matriz hospedeira, o que é esperado para os materiais PiGs dopados.

7.4 - Conclusões

Neste trabalho foram estudados os vidros PKAl:8 junto com cristais de YAGs dopados como compósito tipo PiG. O método de síntese utilizado foi eficaz na preparação das amostras PiG com concentrações de YAG variando de 10 a 30 % em peso.

Os resultados de DRX mostraram que as condições de síntese foram adequadas para o preparo do material, com fases de YAG e vidro PKAl:8. Os espectros de FTIR mostraram que os materiais têm bandas de vibração também correspondentes aos materiais precursores. Modos vibracionais de Al-O, Y-O e Y-O-Al foram identificados, em que no material PiG, foi possível ver estes modos mais definidos devido à interação com o material vítreo. Os dados de excitação e luminescência demonstraram emissão características dos dopantes Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , e Dy^{3+} , com aumento das intensidades das bandas de excitação e emissão observadas com o aumento de concentração de YAG dopados. Os diagramas CIE demonstraram que os materiais são emissores de luz na cor vermelha-laranja (para as amostras PiG:Eu e PiG:Sm), verde (PiG:Tb) e branco (PiG:Dy), em que para os materiais PiG:Dy foi possível obter diferentes coordenadas na região de cor branca. Para a série PiG:Dy a amostra com 10 % peso de YAG:Dy teve uma emissão de branca mais próxima do branco ideal. De fato, o presente estudo demonstrou que os materiais PiGs sintetizados têm grande potencial para aplicações fotônicas com possibilidade de serem utilizados na fabricação de LEDs e wLEDs.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Qiao, J. Zhao, Q. Liu, Z. Xia, Recent advances in solid-state LED phosphors with thermally stable luminescence, *J. Rare Earths.* 37 (2019) 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.11.001>.
- [2] H.M. Roberts, The development and application of luminescence dating to loess deposits: A perspective on the past, present and future, *Boreas.* 37 (2008) 483–507.

<https://doi.org/10.1111/j.1502-3885.2008.00057.x>.

- [3] A. Assis, J.M. e Souza, J.L.C. Junior, H.B. de Oliveira, Uma proposta de construção e utilização de um sensor de presença simplificado, 3 (2015) 799–808.
- [4] J.H.F. MORETTI, Sensor de presença para o acionamento das luzes de alerta da faixa de pedestres BRASÍLIA/DF, (2009).
- [5] Q.Q. Zhu, X. Xu, L. Wang, Z.F. Tian, Y.Z. Xu, N. Hirosaki, R.J. Xie, A robust red-emitting phosphor-in-glass (PiG) for use in white lighting sources pumped by blue laser diodes, *J. Alloys Compd.* 702 (2017) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.256>.
- [6] H. Kong, G. Jia, H. Li, Z. Meng, N. Zhang, C. Zhang, Deep blue, cyan, orange-red, and white multicolor emissions generated by Bi³⁺/Eu³⁺ activated KBaYSi₂O₇ luminescent materials for white light-emitting diodes, *Ceram. Int.* 49 (2023) 15320–15332. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.116>.
- [7] B. Dou, W. Du, F. Huang, H. Ma, Y. Hua, J. Zhang, S. Xu, A next-generation wide color gamut WLED with improved spectral performance in phosphor composite functional solid, *Ceram. Int.* (2020) 0–1. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.07.190>.
- [8] H. Li, X. Xu, Y. Li, S. Wu, P. Tian, Y. Tian, Preparation and luminescent properties of the coating of phosphor in lead-free glass by multilayer screen-printing, *J. Alloys Compd.* 684 (2016) 372–378. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.163>.
- [9] W.J. Chung, Y.H. Nam, Review—A Review on Phosphor in Glass as a High Power LED Color Converter, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 016010. <https://doi.org/10.1149/2.0142001jss>.
- [10] M.H. Chang, D. Das, P. V. Varde, M. Pecht, Light emitting diodes reliability review, *Microelectron. Reliab.* 52 (2012) 762–782. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2011.07.063>.
- [11] S. Liu, Y. Luo, M. He, X. Liang, W. Xiang, Novel CsPbI₃ QDs glass with chemical stability and optical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1998–2004. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.10.012>.
- [12] D. Chen, S. Yuan, X. Li, W. Xu, Dual-phase phosphor-in-glass based on a Sn-P-F-O ultralow-melting glass for warm white light-emitting diodes, *RSC Adv.* 7 (2017) 36168–36174. <https://doi.org/10.1039/c7ra06929d>.
- [13] Y.K. Lee, J.S. Lee, J. Heo, W. Bin Im, W.J. Chung, Phosphor in glasses with Pb-free silicate glass powders as robust color-converting materials for white LED applications, *Opt. Lett.* 37 (2012) 3276. <https://doi.org/10.1364/ol.37.003276>.
- [14] S. Kalaivani, K. Harikrishnan, S. Raveendran, S. Kannan, Crystallization of discrete ZrO₂ polymorph in the amorphous bioglass matrix comprising essential elements, *Mater. Chem. Phys.* 243 (2020) 122637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122637>.
- [15] P. Kaur, G.P. Singh, S. Kaur, D.P. Singh, Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses, *J. Mol. Struct.* 1020 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.053>.
- [16] D.R.N. Brito, M.N. Queiroz, M.J. Barboza, A. Steimacher, F. Pedrochi, Investigation of optical and spectroscopic properties of Sm³⁺ ions in CaBaAl glasses, *Opt. Mater. (Amst.)* 64 (2017) 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.050>.
- [17] X. Wu, L. Du, Q. Ren, O. Hai, A far-red emission Ca₃La₂W₂O₁₂:xMn⁴⁺ phosphor for potential application in plant growth LEDs, *J. Lumin.* 249 (2022) 118993. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.118993>.
- [18] B.C. Jamalaiah, S.N. Rasool, Fluorescence properties of Sm³⁺ ions in yttrium aluminum

- borate phosphors for optical applications, *J. Mol. Struct.* 1097 (2015) 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.05.028>.
- [19] G. Blasse, A. Bril, Investigation of some Ce³⁺-activated phosphors, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 5139–5145. <https://doi.org/10.1063/1.1701771>.
- [20] A.J.J. Bos, P. Dorenbos, A. Bessière, B. Viana, Lanthanide energy levels in YPO₄, *Radiat. Meas.* 43 (2008) 222–226. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.10.042>.
- [21] P. Li, Y. Zhang, L. Zhang, F. Li, Y. Guo, Y. Li, W. Gao, Phase Control of Eu³⁺-Doped YPO₄ Nano-/Microcrystals, *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 5935–5944. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01038>.
- [22] I.E. Orozco Hinostroza, H. Desirena, J. Hernandez, J. Molina, I. Moreno, E. De la Rosa, Eu³⁺-doped glass as a color rendering index enhancer in phosphor-in-glass, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 2914–2920. <https://doi.org/10.1111/jace.15464>.
- [23] Z. Lin, H. Lin, J. Xu, F. Huang, H. Chen, B. Wang, Y. Wang, Highly thermal-stable warm w-LED based on Ce:YAG PiG stacked with a red phosphor layer, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 661–665. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.118>.
- [24] Q. Dai, Q. Shan, H. Lam, L. Hao, Y. Lin, Z. Cui, Circadian-effect engineering of solid-state lighting spectra for beneficial and tunable lighting, *Opt. Express.* 24 (2016) 20049. <https://doi.org/10.1364/oe.24.020049>.
- [25] J. Deng, W. Li, H. Zhang, Y. Liu, B. Lei, H. Zhang, L. Liu, X. Bai, H. Luo, H. Liu, W.R. Liu, J. Wang, Eu³⁺-Doped Phosphor-in-Glass: A Route toward Tunable Multicolor Materials for Near-UV High-Power Warm-White LEDs, *Adv. Opt. Mater.* 5 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1002/adom.201600910>.
- [26] S. Singh, A.P. Simantilleke, D. Singh, Crystal structure and photoluminescence investigations of Y₃Al₅O₁₂:Dy³⁺ nanocrystalline phosphors for WLEDs, *Chem. Phys. Lett.* 765 (2021) 138300. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138300>.
- [27] A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: Effect of some modular parameters, *J. Alloys Compd.* 614 (2014) 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.133>.
- [28] Y. Pan, M. Wu, Q. Su, Comparative investigation on synthesis and photoluminescence of YAG:Ce phosphor, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 106 (2004) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.09.031>.
- [29] L.W. Lulu Wang, C.X. Changtai Xia, P.X. Peng Xu, J. Di Juqing Di, Q.S. Qinglin Sai, F.M. Fei Mou, Energy transfer in Ce, Nd, and Yb co-doped YAG phosphors, *Chinese Opt. Lett.* 11 (2013) 061604–061607. <https://doi.org/10.3788/col201311.061604>.
- [30] X. He, X. Liu, R. Li, B. Yang, K. Yu, M. Zeng, R. Yu, Effects of local structure of Ce³⁺ ions on luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce nanoparticles, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep22238>.
- [31] S.K. Ruan, J.G. Zhou, A.M. Zhong, J.F. Duan, X.B. Yang, M.Z. Su, Synthesis of Y₃Al₅O₁₂:Eu³⁺ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 72–75. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00276-X).
- [32] M.K. Lau, J.H. Hao, Near-infrared quantum cutting in Eu³⁺-Yb³⁺ co-doped YAG through downconversion for silicon solar cell, *Energy Procedia.* 15 (2012) 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.015>.
- [33] C.H.D. D. H. Templeton, Lattice parameters of rare earth compounds, *Acta Cryst.* 11 (1954) 11–13.
- [34] M. Marezio, J.P. Remeika, P.D. Dernier, The crystal chemistry of the rare earth orthoferrites, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* 26 (1970) 2008–

2022. <https://doi.org/10.1107/s0567740870005319>.

- [35] 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. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.019>.
- [36] V. Tucureanu, A. Matei, I. Mihalache, M. Danila, M. Popescu, B. Bitu, Synthesis and characterization of YAG:Ce,Gd and YAG:Ce,Gd/PMMA nanocomposites for optoelectronic applications, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 1883–1890. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8751-9>.
- [37] L. Yao, Q. Shao, M. Shi, T. Shang, Y. Dong, C. Liang, J. He, J. Jiang, Efficient Ultra-Broadband Ga₄GeO₈:Cr³⁺ Phosphors with Tunable Peak Wavelengths from 835 to 980 nm for NIR pc-LED Application, *Adv. Opt. Mater.* 10 (2022). <https://doi.org/10.1002/adom.202102229>.
- [38] J. Zhong, D. Chen, Y. Zhou, Z. Wan, M. Ding, Z. Ji, Stable and chromaticity-tunable phosphor-in-glass inorganic color converter for high-power warm white light-emitting diode, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1705–1713. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.01.019>.
- [39] J.S. Zhong, H.B. Gao, Y.J. Yuan, L.F. Chen, D.Q. Chen, Z.G. Ji, Eu³⁺-doped double perovskite-based phosphor-in-glass color converter for high-power warm w-LEDs, *J. Alloys Compd.* 735 (2018) 2303–2310. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.242>.
- [40] Q.Q. Zhu, Y. Meng, H. Zhang, S. Li, L. Wang, R.J. Xie, YAGG:Ce Phosphor-in-YAG Ceramic: An Efficient Green Color Converter Suitable for High-Power Blue Laser Lighting, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2 (2020) 2644–2650. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00512>.
- [41] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffr.* 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [42] W. Xiang, X. Liang, Investigation of spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺/Yb³⁺-co-doped Bi₂O₃-B₂O₃-Ga₂O₃ glasses, *Phys. B Condens. Matter.* 403 (2008) 3271–3275. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.015>.
- [43] F. Qiu, X. Pu, J. Li, X. Liu, Y. Pan, J. Guo, Thermal behavior of the YAG precursor prepared by sol-gel combustion process, *Ceram. Int.* 31 (2005) 663–665. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.08.004>.
- [44] F. Bi, X. Dong, J. Wang, G. Liu, 1516-1439-Mr-18-2-411, 18 (2015) 411–416.
- [45] G. El-Damrawi, A.K. Hassan, A. Shahboub, Characteristic studies on Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glasses and glass ceramics, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 264 (2021) 114957. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114957>.
- [46] S. V. Pershina, A.A. Raskovalov, B.D. Antonov, T. V. Yaroslavtseva, O.G. Reznitskikh, Y. V. Baklanova, E.D. Pletneva, Extreme behavior of Li-ion conductivity in the Li₂O-Al₂O₃-P₂O₅ glass system, *J. Non. Cryst. Solids.* 430 (2015) 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.10.003>.
- [47] V.R. Rao, R. Doddaji, W. Pecharapa, J. Kaewkhao, S.R. Depuru, C.K. Jayasankar, Photoluminescence and energy transfer studies in Ce³⁺ and Sm³⁺ activated P₂O₅+K₂O+Al₂O₃+BaF₂+NaF₂ glasses for solid state lighting, *Opt. Mater. (Amst).* 99 (2020) 109576. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109576>.
- [48] Y.B. Saddeek, M.A. Kaid, M.R. Ebeid, FTIR and physical features of Al₂O₃-La₂O₃-P₂O₅-PbO glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 387 (2014) 30–35. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.029>.
- [49] S.N. Rasool, L. Rama Moorthy, C.K. Jayasankar, Optical and luminescence properties of Eu³⁺-doped phosphate based glasses, *Mater. Express.* 3 (2013) 231–240.

<https://doi.org/10.1166/mex.2013.1123>.

- [50] W.S. AbuShanab, E.B. Moustafa, A.H. Hammad, R.M. Ramadan, A.R. Wassel, Enhancement the structural, optical and nonlinear optical properties of cadmium phosphate glasses by nickel ions, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 18058–18064. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02158-3>.
- [51] A. Boukerika, L. Guerbous, H. Chelef, L. Benharrat, Preparation and characterization of bright high quality YAG: Eu³⁺ thin films grown by sol–gel dip-coating technique, *Thin Solid Films*. 683 (2019) 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.05.017>.
- [52] I.E. Kolesnikov, D. V. Tolstikova, A. V. Kurochkin, A.A. Manshina, M.D. Mikhailov, Eu³⁺ concentration effect on luminescence properties of YAG:Eu³⁺ nanoparticles, *Opt. Mater. (Amst)*. 37 (2014) 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.015>.
- [53] J. Chen, Q. Meng, P.S. May, M.T. Berry, C. Lin, Sensitization of Eu³⁺ + Luminescence in Eu : YPO₄ Nanocrystals, (2013).
- [54] H. Ali, A.E. Giba, M.A. Khedr, Influence of calcination temperature on the photoluminescence spectral response of Sm-doped YAG nanocrystals as red-emitting phosphor, *Optik (Stuttg)*. 218 (2020) 165106. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165106>.
- [55] H. Farida Devi, T. David Singh, Morphology control synthesis and photoluminescence of yttrium orthophosphate microstructures, *Mater. Lett.* 231 (2018) 8–10. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.143>.
- [56] Z. Yang, D. Xu, J. Sun, Y. Sun, H. Du, Characterization and luminescence properties of Sr₃Gd_{(PO₄)₃}: Sm³⁺ + orange–red phosphor, *Opt. Eng.* 54 (2015) 105102. <https://doi.org/10.1117/1.oe.54.10.105102>.
- [57] H.F. Devi, T.D. Singh, Optical properties of porous Sm³⁺-doped yttrium orthophosphate nanoparticles tailored by co-precipitation route, *Opt. Commun.* 439 (2019) 34–37. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2019.01.045>.
- [58] J. Wu, H. Jia, M. Li, H. Jia, Z. Liu, Influence of pH on nano-phosphor YPO₄:2%Sm³⁺ and luminescent properties, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 126 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3257-6>.
- [59] Q. Luo, S. Shen, G. Lu, X. Xiao, D. Mao, Y. Wang, Synthesis of cubic ordered mesoporous YPO₄:Ln³⁺ and their photoluminescence properties, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 8079–8085. <https://doi.org/10.1039/b911464e>.
- [60] M. Kubus, H.J. Meyer, L. Kienle, A.M. Klonkowski, Tb³⁺ luminescence enhancement of YAG:Tb³⁺ nanocrystals embedded in silica xerogel, *J. Non. Cryst. Solids*. 355 (2009) 1333–1337. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.05.021>.
- [61] M. Skruodiene, A. Katelnikovas, L. Vasylychko, R. Skaudzius, Tb³⁺ to Cr³⁺ energy transfer in a co-doped Y₃Al₅O₁₂ host, *J. Lumin.* 208 (2019) 327–333. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.048>.
- [62] J. Yang, L. Luo, Z. Chen, X. Chen, X. Tang, Tb-doped YPO₄phosphors: Polyacrylamide gel synthesis and optical properties, *J. Alloys Compd.* 689 (2016) 837–842. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.065>.
- [63] A. Potdevin, G. Chadeyron, D. Boyer, B. Caillier, R. Mahiou, Sol-gel based YAG : TTTTb³⁺ orEu³⁺ phosphors for application in lighting sources, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 (2005) 3251–3260. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/17/S29>.
- [64] A. Potdevin, G. Chadeyron, V. Briois, F. Leroux, C. V. Santilli, M. Dubois, D. Boyer, R. Mahiou, Modifications induced by acetylacetone in properties of sol-gel derived Y₃Al₅O₁₂:Tb³⁺ - I: Structural and morphological organizations, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 8706–8717. <https://doi.org/10.1039/c005452f>.

- [65] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.214>.
- [66] E. Hertle, L. Chepyga, M. Batentschuk, L. Zigan, Influence of codoping on the luminescence properties of YAG:Dy for high temperature phosphor thermometry, *J. Lumin.* 182 (2017) 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.033>.
- [67] L.M. Chepyga, A. Osvet, C.J. Brabec, M. Batentschuk, High-temperature thermographic phosphor mixture YAP/YAG:Dy³⁺ and its photoluminescence properties, *J. Lumin.* 188 (2017) 582–588. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.04.070>.
- [68] T.A. Lodi, N.F. Dantas, T.S. Gonçalves, A.S.S. de Camargo, F. Pedrochi, A. Steimacher, Dy³⁺ doped calcium boroaluminate glasses and Blue Led for smart white light generation, *J. Lumin.* 207 (2019) 378–385. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.11.045>.
- [69] X. Li, X. Huang, X. Hu, X. Guo, Y. Han, Recent progress on mid-infrared pulsed fiber lasers and the applications, *Opt. Laser Technol.* 158 (2023) 108898. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108898>.
- [70] S. Thomas, S. Nayab, M. Rathaiah, V. Venkatramu, C. Joseph, N. V Unnikrishnan, Spectroscopic and dielectric studies of Sm³⁺ ions in lithium zinc borate glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 376 (2013) 106–116. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.05.022>.
- [71] G.E. Malashkevich, G.P. Shevchenko, Y. V. Bokshits, A.A. Kornienko, P.P. Pershukovich, Eu³⁺-based optical centers with a high efficiency of the 5D₀ → 7F₄ transition in alumina gel films, *Opt. Spectrosc. (English Transl. Opt. i Spektrosk.* 98 (2005) 190–194. <https://doi.org/10.1134/1.1870059>.
- [72] R.A. Sá Ferreira, S.S. Nobre, C.M. Granadeiro, H.I.S. Nogueira, L.D. Carlos, O.L. Malta, A theoretical interpretation of the abnormal 5D₀→7F₄ intensity based on the Eu³⁺ local coordination in the Na₉[EuW₁₀O₃₆]·14H₂O polyoxometalate, *J. Lumin.* 121 (2006) 561–567. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2005.12.044>.
- [73] C. Zhu, J. Wang, M. Zhang, X. Ren, J. Shen, Y. Yue, Eu-, Tb-, and Dy-doped oxyfluoride silicate glasses for LED applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 854–861. <https://doi.org/10.1111/jace.12714>.
- [74] I.I. Kindrat, B. V. Padlyak, Luminescence properties and quantum efficiency of the Eu-doped borate glasses, *Opt. Mater. (Amst).* 77 (2018) 93–103. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.01.019>.
- [75] X. Cai, B. Liu, Aggregation-Induced Emission: Recent Advances in Materials and Biomedical Applications, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 59 (2020) 9868–9886. <https://doi.org/10.1002/anie.202000845>.
- [76] A_1012440903014.pdf, (n.d.).
- [77] H. Lee, J. Lee, K. Shinozaki, W.J. Chung, Eu³⁺-Tb³⁺-Tm³⁺ co-doped oxyfluoride glass with high quantum yield for a robust white LED color converter, *Opt. Mater. (Amst).* 132 (2022) 112882. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112882>.
- [78] J. Liu, Q. Song, D. Li, X. Xu, J. Xu, Growth and red-orange emission of Sm³⁺ doped SrAl₁₂O₁₉ single crystals, *Opt. Mater. (Amst).* 101 (2020) 109754. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109754>.
- [79] W. Zhou, Q. Zhang, J. Xiao, J. qiao Luo, W. Liu, H. Jiang, S. Yin, Sm³⁺-doped (Ca, Mg, Zr)GGG crystal: A potential reddish-orange laser crystal, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 618–622. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.11.018>.
- [80] J. Cybińska, J. Legendziewicz, V. Trush, R. Reisfeld, T. Saraidarov, The orange emission of single crystals and sol gels based on Sm³⁺ chelates, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 94–98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.088>.

- [81] 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. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.028>.
- [82] 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. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(00\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(00)00018-5).
- [83] J.A. Wani, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble, Novel RGB emission of Tb $3+$ ion in Li 2 BaP 2 O 7 phosphor for near-UV LEDs, *Optik (Stuttg).* 127 (2016) 11927–11931. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.09.115>.
- [84] W. Zhou, Z. Sun, J. Luo, F. Mo, Z.C. Wu, Y. Hu, X. Zhang, Bright and thermal-stable RGB emission realized by Eu $2+$ -Tb $3+$ /Mn $2+$ energy transfer in Na 3 SrMg 11 (PO 4) 9 , *J. Alloys Compd.* 874 (2021) 159975. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159975>.
- [85] M.A. Tshabalala, F.B. Dejene, S.S. Pitale, H.C. Swart, O.M. Ntwaeaborwa, Generation of white-light from Dy $3+$ doped Sr 2 SiO 4 phosphor, *Phys. B Condens. Matter.* 439 (2014) 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2013.11.022>.
- [86] S. V. Eliseeva, E. V. Salerno, B.A. Lopez Bermudez, S. Petoud, V.L. Pecoraro, Dy $3+$ +White Light Emission Can Be Finely Controlled by Tuning the First Coordination Sphere of Ga $3+$ /Dy $3+$ +Metallacrown Complexes, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 16173–16176. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07198>.
- [87] C.H. Liang, L.G. Teoh, K.T. Liu, Y.S. Chang, Near white light emission of BaY 2 ZnO 5 doped with Dy $3+$ ions, *J. Alloys Compd.* 517 (2012) 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.088>.
- [88] Y. Anantha Lakshmi, K. Swapna, K.S.R. Krishna Reddy, S. Mahamuda, M. Venkateswarulu, A.S. Rao, Concentration dependent photoluminescence studies of Dy $3+$ doped Bismuth Boro-Tellurite glasses for lasers and wLEDs, *Opt. Mater. (Amst).* 109 (2020) 110328. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110328>.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foram sintetizadas três séries de vidros: PKAl, PKAl:Tm e PKAl:Cr pelo método de fusão-resfriamento, bem como fósforos de YAG pelo método de sol-gel. Por fim, pelo método de sinterização foi possível sintetizar diferentes séries de materiais compósitos tipo PiGs, com vidros PKAl e fósforos YAG

Para a série das amostras bases (PKAl), os resultados mostram que os vidros preparados de 8 a 20 %mol de Al_2O_3 têm potencial aplicabilidade para dispositivos optoeletrônicos. Estes vidros mostraram alta transparência na região UV-VIS-NIR de 340 a 2700 nm, com menor intensidade da banda relacionada a grupos OH para as maiores concentrações de Al_2O_3 , e isto ocorreu devido a novas ligações provocadas pelo maior conteúdo de Al_2O_3 , principalmente a formação de maiores quantidades de unidades AlO_4 . Além disso, por meio das propriedades estruturais, espectroscópicas, ópticas e térmicas foi verificado que os vidros PKAl são materiais com boas propriedades, com menor energia de fônons em função da concentração de Al_2O_3 e alta estabilidade química e térmica (com valores de $\Delta T > 98^\circ\text{C}$, chegando até o valor de 192°C para amostra PKAl:8). Isso ocorre porque o aumento da concentração de Al_2O_3 aumenta a reticulação da rede vítrea e permite ligações químicas mais fortes, estabilizando o vidro aos ataques corrosivos da água e ar. Este sistema vítreo pode ser usado em lasers, LEDs, filtros, sensores, *displays* e outras aplicações.

Para a série dopada PKAl:Tm foi possível observar que as transições eletrônicas oriundas dos íons Tm^{3+} permitem a destinação desses vidros em aplicações fotônicas como um material emissor de cor azul. Os resultados de excitação e emissão mostram uma forte emissão em 453 nm quando os vidros foram excitados em 358 nm. A amostra que teve maior intensidade de emissão foi a amostra PKAl:0,75Tm, pois foi possível constatar um processo de perda radiativo para a maior quantidade de Tm_2O_3 . Este processo é o de relaxação cruzada que ocorreu devido a menor distância interiônica entre os íons Tm^{3+} . Esta série de vidro tem potencial aplicação em LEDs e wLEDs que requerem uma emissão localizada na região azul.

Para a séries de vidros dopados com CrO_3 (PKAl:Cr) foi possível verificar as propriedades desses materiais em função da concentração de dopante, com variação de 0,25 a 1 %mol. Os vidros sintetizados possuem alta absorção na região UV-VIS-NIR que permitem que sejam usados como filtros de luz numa ampla faixa do espectro eletromagnético. Foi verificado a coexistência de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} em análises de

absorção óptica e FTIR. Os íons Cr^{3+} conferiram aos materiais sintetizados propriedades luminescentes, sendo possível verificar uma forte emissão na região do infravermelho (cerca de 825 nm), permitindo assim, que este material seja usado em NIR-LEDs. A amostra que teve maior intensidade de emissão foi a com 1 %mol de CrO_3 .

Finalmente, os resultados para os materiais PiGs sintetizados indicam que estes materiais foram sintetizados com sucesso, sem a degradação térmica do fósforo cristalino YAG ou cristalitos advindos da fase vítrea. Os materiais sintetizados possuem propriedades luminescentes características dos íons Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} e Tb^{3+} , com emissões intensas nas cores vermelha (PiG:Sm^{3+} e PiG:Eu^{3+}), verde (PiG:Tb) ou branca (PiG:Dy). As intensidades das emissões das amostras foram proporcionais à quantidade de YAG dopado para confecção das amostras PiG, em que para todas elas a quantidade de 30 %peso de YAG teve maiores intensidades de emissão, sugerindo que esta concentração é mais propícia para ser destinada em aplicações fotônicas. Os resultados das amostras PiGs estudadas apontam que eles podem ser amplamente testadas na montagem de diferentes tipos de LEDs, viabilizando a fabricação de dispositivos emissores em diferentes comprimentos de onda no espectro visível.