

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL- MG**  
*Campus Poços de Caldas (MG)*

**GISLENE BATISTA**

**INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CRISTALINAS DE  
NIOBATO DE LANTÂNIO EM VIDRO TELURITO PARA OBTENÇÃO  
DE VITROCERÂMICA FUNCIONAL**

Poços de Caldas/ MG

2018

GISLENE BATISTA

**INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CRISTALINAS DE  
NIOBATO DE LANTÂNIO EM VIDRO TELURITO PARA OBTENÇÃO  
DE VITROCERÂMICA FUNCIONAL**

Dissertação apresentada a Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fábica Castro Cassanjes

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Camila Pereira

Poços de Caldas/ MG

2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca campus Poços de Caldas

B333i Batista, Gislene.

Incorporação de nanopartículas cristalinas de niobato de lantânio em vidro telurito para obtenção de vitrocerâmica funcional / Gislene Batista. -- Poços de Caldas/MG, 2018.

134 f. –

Orientador(a): Fábيا Castro Cassanjes.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2018. Bibliografia.

1. Vidro. 2. Vidros óticos. 3. Luminescência. 4. Raman, Espectroscopia de. 5. Európio. I. Cassanjes, Fábيا Castro. II. Título.

CDD – 620.144

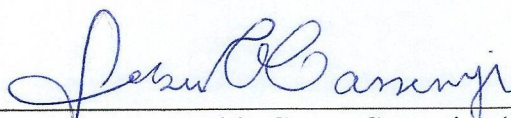
GISLENE BATISTA

**Incorporação de nanopartículas cristalinas de niobato de lantânio  
em vidro telurito para obtenção de vitrocerâmica funcional**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a  
Dissertação apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de mestre em Ciência e  
Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da  
Universidade Federal de Alfenas.

Área de Concentração: Desenvolvimento,  
Caracterização e Aplicação de Materiais.

Aprovada em: 22/08/18



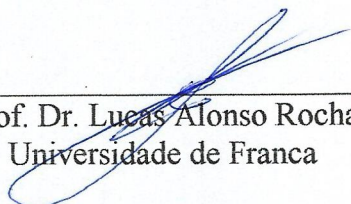
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fábica Castro Cassanjes (orientadora)  
Universidade Federal de Alfenas



---

Prof. Dr. Gaél Yves Poirier  
Universidade Federal de Alfenas



---

Prof. Dr. Lucas Alonso Rocha  
Universidade de Franca

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter abençoado todos os dias da minha vida, por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

Aos meus pais (Elaine e Gamaliel) e aos meus irmãos (Marcelo e Gabriel), por toda confiança e apoio que me deram sempre, e em especial a minha irmã Gisele, por todo suporte e paciência, pela leitura e acompanhamento do meu trabalho, e principalmente por estar sempre ao meu lado em todos os momentos.

Aos amigos que de alguma forma contribuíram para todo o meu desenvolvimento, sempre me incentivando e dando apoio nos momentos que precisei.

A minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Fábica Castro Cassanjes por ter aceitado me orientar e ter proporcionado a oportunidade de desenvolver esta pesquisa, e pelo acompanhamento, mesmo de longe.

A minha coorientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Camila Pereira pelo apoio, pelas discussões, e pelo incentivo.

Ao professor Dr. Gaël Yves Poirier, por ter participado deste trabalho incentivando e compartilhando conhecimento e participação na banca de Defesa.

A todos os meus colegas do grupo de pesquisa de vidros e vitrocerâmicas (Juliana, Lia, Cristiano, Natã, Sérgio, Bianca, Luis Felipe, entre outros), por toda a ajuda, por dividirem comigo seus conhecimentos e trabalho em equipe.

A todos os professores que tive na Unifal, seja da pós ou da graduação, pois fazem parte de toda a minha formação acadêmica. E também aos funcionários da universidade.

Ao professor Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek pela discussão e pelas contribuições durante a Qualificação.

Ao professor da Universidade de Franca (Unifran), Dr. Lucas A. Rocha, por toda a ajuda que foi imprescindível para realização deste trabalho, desde o fornecimento das nanopartículas utilizadas na pesquisa (assim como a discente Gabriela Freiria); pela disponibilidade e acompanhamento da análise de fotoluminescência e pelas análises de difração de raios X. Também agradeço pelas sugestões e discussões na banca de Qualificação e de Defesa e por vezes esclarecer minhas dúvidas.

A mestranda da Unifran Lídia Oliveira por ter me acompanhado no período que estive na universidade, e pelas análises realizadas.

As estagiárias do laboratório de Análise Térmica, Aline, Débora e Carol, pelas análises de DSC.

Ao laboratório de cristalografia da Unifal do *campus* de Alfenas pelas análises de difração de raios X.

Aos colegas Bianca e Sérgio, e ao professor Dr. Hugo B. de Carvalho da Unifal do *campus* de Alfenas, pelas análises de Raman.

Ao colega Luis Felipe e ao professor Dr. Ladário da Silva da Universidade Federal Fluminense (UFF) pelas análises de Índice de Refração.

*“Pensar é o trabalho mais difícil que existe.  
Talvez por isso tão poucos se dediquem a ele.”*

**(Henry Ford)**

## RESUMO

Neste trabalho foi proposto um método para obtenção de vitrocerâmicas pela incorporação de nanocristais de niobato de lantânio ( $\text{LaNbO}_4$ ) em vidro telurito. Estes nanocristais dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  foram obtidos pelo método de pirólise de aerossol. A obtenção das vitrocerâmicas foi realizada pela incorporação dos nanocristais em três vidros de diferentes composições molares do sistema  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  a partir de dois diferentes métodos de incorporação. Para algumas das vitrocerâmicas foi aplicado tratamento térmico nos nanocristais antes de serem incorporados. Pela análise visual foi percebido que os nanocristais sem este tratamento térmico conferiram opacidade ao material dependendo do percentual incorporado, e que com o maior tempo de permanência no forno, ou aumento da temperatura de incorporação estas se tornaram visualmente transparentes. Quando os nanocristais passaram pelo tratamento térmico, visualmente foram percebidos possivelmente agregados destes nanocristais no vidro correspondente. Pela análise térmica observou-se o aumento nos valores de temperatura de transição vítrea com o aumento do tempo de permanência do material no forno podendo indicar uma possível dispersão concomitante a uma dissolução; e que não há mudança significativa deste parâmetro nas vitrocerâmicas que se percebeu visualmente a presença dos agregados dos nanocristais. Pelas espectroscopias de absorção nas regiões do ultravioleta-visível-infravermelho próximo e transmissão no infravermelho foi identificada uma alta janela de transparência dos materiais. Não foi possível a identificação de picos cristalinos no difratograma de raios X em grande parte das amostras obtidas provavelmente devido ao baixo percentual incorporado, mas nas amostras que permaneceram menos tempo no forno foi possível a identificação da fase monoclínica do niobato de lantânio. Na análise de fotoluminescência os picos apresentaram alargamento, principalmente nas amostras em que os nanocristais estavam sem tratamento térmico prévio, provavelmente devido a presença de íons  $\text{Eu}^{3+}$  que se dispersaram estando presente no meio vítreo. Além disso, foram identificadas diferenças entre o comprimento de excitação mais efetivo para a luminescência entre as amostras devido aos diferentes comprimentos de onda de corte de absorção. Pelos cálculos de luminescência percebeu-se que, as amostras que permaneceram menos tempo no forno ou as que se observaram os agregados de nanocristais, se encontravam com valores maiores de eficiências quânticas.

**Palavras-Chave:** Vidros. Vitrocerâmicas. Teluritos. Niobato de lantânio. Luminescência. Európio.

## ABSTRACT

This research proposed a method to prepare glass-ceramics by the incorporation of nanocrystals of lanthanum niobate ( $\text{LaNbO}_4$ ) in a tellurite glass. These nanocrystals doped with  $\text{Eu}^{3+}$  were prepared by spray-pyrolysis method. The glass-ceramic was made by the incorporation of the nanocrystals in glasses with different molar compositions of the system  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  using two different methods of incorporating. For some of the glass-ceramics, before the incorporation, the nanocrystals suffered a thermal treatment. By the visual analysis, it was noticed that the nanocrystals gave opacity to the material depending on the percentage incorporated, and that with the time's raising, or increase of incorporation temperature they became transparent. In addition, that with that thermal treatment in the nanocrystals was realized what it is possible the presence of the nanocrystals' aggregate in the glass. By the thermal analysis were observed the increase in glass transition temperature values with the time of permanence of the material in the furnace that could indicate the dispersion and/or the dissolution of nanocrystals; and this value did not change in the glass-ceramics with the nanocrystals' aggregate. The high transparency window of these materials was observed by ultraviolet-visible-near infrared absorption spectroscopy and infrared transmittance spectroscopy. No crystalline peaks were detected in X ray diffractogram for most of the samples probably because of the low percentage of nanocrystals, but the peaks of lanthanum niobate monoclinic phase were identified in the glass-ceramic within less time in the furnace. Raman spectroscopy did not show difference between the samples and the glasses. In the photoluminescence analysis, the peaks were widened in the analyzed samples, especially in that without thermal treatment in nanocrystals, probably because of the  $\text{Eu}^{3+}$  dispersion in the glass. Besides, difference in the more effective wavelength for luminescence was observed among the samples, possibly because of the difference in the cut off wavelengths absorption. By luminescence parameters, it was realized that the samples that remained less time in the furnace and with the nanocrystals' aggregate had larger values of quantum efficiency.

**Keywords:** Glasses. Glass-ceramics. Tellurites. Lanthanum niobate. Luminescence. Europium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino de um cristal de composição $\text{SiO}_2$ e (B) da rede do vidro da mesma composição. ....	22
Figura 2 - Resfriamento do fundido para obtenção de vidro - volume específico <i>versus</i> temperatura. ....	23
Figura 3 - Representação esquemática bidimensional de ligações num vidro. ....	26
Figura 4 - Variação da taxa de nucleação (N) e da taxa de crescimento de cristais (C) em função da temperatura.....	31
Figura 5 - (a) Bipirâmide trigonal $\text{TeO}_4$ ; (b) Poliedro $\text{TeO}_{3+1}$ e (c) Pirâmide trigonal $\text{TeO}_3$ ...	33
Figura 6 - Espectro de transmissão para a amostra vítrea de composição molar $60\text{TeO}_2$ - $10\text{GeO}_2$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ - $10\text{Li}_2\text{O}$ . ....	38
Figura 7 - Processo de luminescência: (a) excitação, (b) decaimento não radiativo e (c) decaimento radiativo.....	40
Figura 8 - Pico de intensidade de luminescência para um conjunto de íons: (a) numa rede cristalina (largura de linha homogênea) e (b) numa rede vítrea (largura de linha não homogênea devido a soma dos diferentes sítios).....	42
Figura 9 - Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon terra-rara devido a interação Coulombiana, interação spin-órbita e do campo cristalino. ....	43
Figura 10 - Compostos com $\text{Eu}^{3+}$ : a) sólido sob a luz visível, b) sólido sob a luz ultravioleta, e c) solução sob a luz ultravioleta.....	45
Figura 11 - Diagrama de níveis de energia do $\text{Eu}^{3+}$ . ....	45
Figura 12 - Célula unitária das fases monoclinica e tetragonal do $\text{LaNbO}_4$ .....	48
Figura 13 - Diagrama simplificado dos métodos de obtenção de vitrocerâmicas clássico por tratamento térmico e de incorporação de nanocristais.....	50
Figura 14 - Ilustração esquemática teórica dos íons $\text{TR}^{3+}$ distribuídos em: (a) dopagem no vidro; (b) crescimento dos nanocristais na vitrocerâmica; e (c) vitrocerâmica pela incorporação dos nanocristais no vidro. ....	51
Figura 15 - Curva de DSC característica de materiais vítreos.....	55
Figura 16 - Incidência de um feixe de luz num sólido. ....	56
Figura 17 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X. ....	60
Figura 18 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para: a) material vítreo e b) material cristalino.....	61

Figura 19 - Diagrama energético para os espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes. ....	62
Figura 20 - Princípio de refração quando um feixe de luz passa de um meio 1 para um meio 2 com diferentes índices de refração. ....	63
Figura 21 - Vidro TGNKL1 moído. ....	67
Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das nanopartículas de $\text{LaNbO}_4\text{:Eu}^{3+}$ obtidas por pirólise de aerossol: A) várias esferas e B) de uma das esferas.....	68
Figura 23 - Diagrama esquemático de comparação entre ambos os métodos aplicados na obtenção das amostras. ....	69
Figura 24 - Diferença de tamanho dos cadinhos de ouro e de platina utilizados. ....	70
Figura 25 - NC2 após tratamento térmico a 800 °C por 10 minutos. ....	71
Figura 26 - Amostras 0,1 <sub>TT</sub> -630-07, 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 e 1 <sub>TT</sub> -630-07.....	81
Figura 27 - Comparação das amostras com 0,5% em 630 °C por 07 minutos sem e com tratamento térmico das NC2 utilizando o vidro TGNKL3. ....	81
Figura 28 - Curvas de análise térmica DSC dos vidros TGNKL1 ( <i>bulk</i> e pó), TGNKL2 e TGNKL3.....	82
Figura 29 - Curvas DSC e TG dos nanocristais NC2: A) sem tratamento térmico e B) com tratamento térmico em 950°C/ 10min. ....	84
Figura 30 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL1 contendo 2 e 5% m/m de NC1.....	85
Figura 31 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL1 contendo 1 % m/m de NC2.....	86
Figura 32 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL2 utilizando NC2.....	86
Figura 33 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL3 utilizando NC2.....	87
Figura 34 - Valores de T <sub>g</sub> para as amostras no vidro TGNKL1 em função do tempo: A) 5% m/m 800°C, B) 2% m/m 800°C, C) 1% m/m 850°C, e D) 1% m/m 775°C.....	89
Figura 35 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir: A) do vidro TGNKL1 e de referência R1V1 e das amostras 1-775-10, 1-775-30 e 1-775-45, e B) Aproximação da região pontilhada em A.....	90
Figura 36 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir: A) do vidro TGNKL2 e das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07, e B) aproximação da região pontilhada em A.....	91
Figura 37 - Espectros de transmissão FTIR do vidro TGNKL1 e referência R1V1, e das amostras 1-775-10, 1-775-30 e 1-775-45. ....	92

Figura 38 - Espectros de transmissão FTIR do vidro TGNKL2 e das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07.....	93
Figura 39 - DRX de todos os vidros, incluindo os de referência. ....	94
Figura 40 - DRX: A) NC2 e B) mistura do vidro TGNKL1 moído com 2 % m/m de NC2. ....	95
Figura 41 - DRX das amostras com 2 e 5 % m/m de NC1 no vidro TGNKL1.....	96
Figura 42 - DRX das amostras com 1 % m/m de NC2 no vidro TGNKL1. ....	96
Figura 43 - DRX das amostras utilizando as NC2 <sub>TT</sub> (800°C/ 10 min) no vidro TGNKL2. ....	97
Figura 44 - DRX entre 25 e 35° das amostras: A) 5-800-05 e B) 5-800-15.....	97
Figura 45 - DRX entre 20 e 40° das amostras: A) 1-775-05 e B) 2 <sub>TT</sub> -800-+05.....	98
Figura 46 - DRX das amostras 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 obtidas com o vidro TGNKL3. ....	99
Figura 47 - Espectros Raman e deconvoluções dos picos centrais dos vidros: A) TGNKL1 e B) TGNKL3 (630 °C).....	100
Figura 48 - Espectros Raman dos vidros TGNKL1 e TGNKL3 (630 °C), e das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45 e 0,5 <sub>TT</sub> -630-07.....	101
Figura 49 - Espectros de excitação com $\lambda_{em}$ de 612 nm das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e NC2*.....	103
Figura 50 - Espectros de excitação com $\lambda_{em}$ de 612 nm das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 e dos nanocristais tratados termicamente NC2 <sub>TT</sub> : 550°C/10min e NC2 <sub>TT</sub> : 950°C/10min.....	104
Figura 51 - Espectros de excitação com $\lambda_{em}$ de 612 nm normalizados na transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (~394nm): A) das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e NC2*, e B) aproximação na transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (~464 nm). ....	105
Figura 52 - Espectros de excitação com $\lambda_{em}$ de 612 nm normalizados na transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (~394nm): A) das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2 <sub>TT</sub> : 550°C/10min e NC2 <sub>TT</sub> : 950°C/10min, e B) aproximação na transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (~464 nm).....	106
Figura 53 - Espectros de excitação com $\lambda_{em}$ de 612 nm normalizados na transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$ (~394nm): A) das amostras 1-775-10 (obtida com o vidro TGNKL1), 3 <sub>TT</sub> -800-05 (obtida com o vidro TGNKL2), e 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 (obtida com o vidro TGNKL3), e B) aproximação na transição $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ (~464 nm). ....	107
Figura 54 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc}$ de 394 nm das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e das NC2*.....	108

Figura 55 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc}$ de 464 nm das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30 e do vidro referência R1V1.....	109
Figura 56 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc}$ de 394 nm das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2 <sub>TT</sub> : 550°C/10min e NC2 <sub>TT</sub> : 950°C/10min. ....	110
Figura 57 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc}$ de 464 nm das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2 <sub>TT</sub> : 550°C/10min e NC2 <sub>TT</sub> : 950°C/10min. ....	111
Figura 58 - Espectros de emissão das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e NC2* normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590nm) com: A) $\lambda_{exc}$ de 394nm e B) $\lambda_{exc}$ de 464nm. ....	112
Figura 59 - Espectros de emissão das amostras 3 <sub>TT</sub> -800-05, 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e 0,5 <sub>TT</sub> -700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2 <sub>TT</sub> : 550°C/10min e NC2 <sub>TT</sub> : 950°C/10min normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590nm) com: A) $\lambda_{exc}$ de 394nm e B) $\lambda_{exc}$ de 464nm. ....	113
Figura 60 - Espectros de emissão das amostras 1-775-10 (obtida com o vidro TGNKL1), 3 <sub>TT</sub> -800-05 (obtida com o vidro TGNKL2), e 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 (obtida com o vidro TGNKL3) normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590nm) com: A) $\lambda_{exc}$ de 394nm e B) $\lambda_{exc}$ de 464nm. ....	114
Figura 61 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc}$ de 394 e 464 nm: A) 1-775-10, B) 1-775-45, C) 1-850-+2 e D) R1V1. ....	115
Figura 62 - Espectros de emissão com $\lambda_{exc}$ de 394 e 464 nm: A) NC2 <sub>TT</sub> : 950°C/10min, B) 3 <sub>TT</sub> -800-05, C) 0,5 <sub>TT</sub> -630-07 e D) 0,5 <sub>TT</sub> -700-07. ....	116
Figura 63 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado com $\lambda_{exc}$ 394 nm e $\lambda_{em}$ 612 nm das amostras de 2 % e 5% m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas. ....	117
Figura 64 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{exc}$ 464 nm e $\lambda_{em}$ 612 nm das amostras de 2 % e 5% m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas. ....	117
Figura 65 - Curvas normalizadas de tempos de vida do estado excitado para $\lambda_{exc}$ 394 nm e $\lambda_{em}$ 612 nm das amostras de 1 % m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas. ....	118

Figura 66 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{exc}$ 464 nm e $\lambda_{em}$ 612 nm das amostras de 1 % m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas.....	118
Figura 67 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{exc}$ 394 nm e $\lambda_{em}$ 612 nm das amostras obtidas com o vidro TGNKL2 e com o vidro TGNKL3, e dos nanocristais tratados termicamente; e linearização destas curvas.....	119
Figura 68 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para $\lambda_{exc}$ 464 nm e $\lambda_{em}$ 612 nm das amostras obtidas com o vidro TGNKL2 e com o vidro TGNKL3, e dos nanocristais tratados termicamente; e linearização destas curvas.....	119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de taxa de resfriamento e espessura crítica para formação de vidros de alguns materiais. ....	24
Tabela 2 - Algumas propriedades dos vidros teluritos, silicatos, fluoretos e calcogenetos. ....	34
Tabela 3 - Máxima energia de fônons para diversos vidros. ....	35
Tabela 4 - Parâmetros térmicos Tg, Tx e Tx-Tg para algumas composições de vidros teluritos. ....	39
Tabela 5 - Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do $\text{Eu}^{3+}$ (J=0→6). ....	46
Tabela 6 - Composição molar nominal dos vidros e respectiva nomenclatura. ....	66
Tabela 7 - Características dos vidros de referência preparados. ....	73
Tabela 8 - Parâmetros de todas as amostras vítreas obtidas. ....	74
Tabela 9 - Vidros TGNKL1, TGNKL2, TGNKL3, e de referências. ....	77
Tabela 10 - Algumas das amostras obtidas utilizando o vidro TGNKL1 por ambos os métodos. ....	78
Tabela 11 - Amostras obtidas com o vidro TGNKL2. ....	79
Tabela 12 - Amostras obtidas com o vidro TGNKL3. ....	80
Tabela 13 - Percentuais de perda de massa das NC2 tratadas termicamente por 10 min. ....	85
Tabela 14 - Valores de Tg para as amostras. ....	88
Tabela 15 - Valores médios de índice de refração nos respectivos comprimentos de onda dos vidros. ....	102
Tabela 16 - Valores de razões de assimetria entre as intensidades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do $\text{Eu}^{3+}$ das amostras que foram obtidos os espectros de fotoluminescência. ....	113
Tabela 17 - Tempos de vida das amostras analisadas com excitação de 394 nm. ....	120
Tabela 18 - Tempos de vida das amostras analisadas com excitação de 464 nm. ....	121
Tabela 19 - Probabilidades de transição radiativa, não radiativa e eficiência quântica das amostras analisadas para excitação em 394 nm e em 464 nm. ....	122

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Coeficiente de absorção
$\lambda$	Comprimento de onda
$h$	Constante de Planck
$\eta$	Eficiência quântica
$\nu$	Frequência
$n$	Índice de refração linear
$n_2$	Índice de refração não linear
[T <sub>g</sub> ]	Intervalo de temperatura de transição vítrea
<b>L</b>	Número quântico de momento angular orbital
<b>S</b>	Número quântico de momento angular de spin
<b>J</b>	Número quântico de momento angular total
<b>T<sub>f</sub></b>	Temperatura de fusão
<b>T<sub>x</sub></b>	Temperatura de início do pico de cristalização
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transição vítrea
<b>T<sub>p</sub></b>	Temperatura do pico de cristalização
<b>T<sub>l</sub></b>	Temperatura <i>liquidus</i>
<b>c</b>	Velocidade da luz

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>A</b>	Absorbância
<b>STA</b>	Análise Térmica Simultânea ( <i>Simultaneous Thermal Analysis</i> )
<b>ASTM</b>	Associação Americana para Testes de Materiais ( <i>American Society for Testing Materials</i> )
<b>DSC</b>	Calorimetria Exploratória Diferencial ( <i>Differential scanning calorimetry</i> )
<b>CAE</b>	Conversão Ascendente de Energia
<b>R</b>	Decaimento Radiativo
<b>NR</b>	Decaimento Não radiativo
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>LED</b>	Diodos Emissores de Luz ( <i>Light Emitting Diode</i> )
<b>DE</b>	Dipolo Elétrico
<b>DM</b>	Dipolo Magnético
<b>E<sub>1</sub></b>	Energia do nível fundamental
<b>E<sub>2</sub></b>	Energia do nível excitado
<b>E<sub>2</sub>'</b>	Energia do nível intermediário
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
<b>TFEL</b>	Filmes finos eletroluminescentes ( <i>Thin Film Elettroluminescent</i> )
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>TR<sup>3+</sup></b>	Íons Terras-Raras Trivalentes
<b>NC</b>	Nanopartículas Cristalinas (Nanocristais)
<b>PDP</b>	Painéis de plasma ( <i>Plasma Display Panel</i> )
<b>N</b>	Taxa de nucleação
<b>C</b>	Taxa de crescimento de cristais
<b>TR</b>	Terras-Raras
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>T</b>	Transmitância
<b>TT</b>	Tratamento Térmico
<b>UV-Vis-Nir</b>	Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos .....</b>	<b>20</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1</b>	<b>Conceitos sobre vidros.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2</b>	<b>Conceitos sobre vitrocerâmicas .....</b>	<b>26</b>
<b>3.2.1</b>	<i>Obtenção de vitrocerâmicas pelo método clássico de tratamento térmico.....</i>	<i>30</i>
<b>3.3</b>	<b>Materiais vítreos a base de TeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>3.4</b>	<b>Materiais vítreos no sistema TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O-Li<sub>2</sub>O .....</b>	<b>36</b>
<b>3.5</b>	<b>Luminescência e íons terras-raras .....</b>	<b>39</b>
<b>3.5.1</b>	<i>Luminescência .....</i>	<i>39</i>
<b>3.5.2</b>	<i>Íons terras-raras (TR<sup>3+</sup>) .....</i>	<i>41</i>
<b>3.5.3</b>	<i>Európio .....</i>	<i>44</i>
<b>3.6</b>	<b>Niobato de lantânio (LaNbO<sub>4</sub>).....</b>	<b>47</b>
<b>3.7</b>	<b>Incorporação de nanopartículas cristalinas em vidros como método para obtenção de vitrocerâmicas.....</b>	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>54</b>
<b>4.1</b>	<b>Análise Térmica .....</b>	<b>54</b>
<b>4.2</b>	<b>Espectroscopias de absorção no UV-Vis-Nir e FTIR .....</b>	<b>56</b>
<b>4.2.1</b>	<i>Espectroscopia.....</i>	<i>56</i>
<b>4.2.2</b>	<i>Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo (UV-Vis- Nir).....</i>	<i>57</i>
<b>4.2.3</b>	<i>Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....</i>	<i>58</i>
<b>4.3</b>	<b>Difração de Raios X (DRX).....</b>	<b>59</b>
<b>4.4</b>	<b>Espectroscopia Raman .....</b>	<b>61</b>

4.5	Índice de Refração .....	62
4.6	Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Vida.....	64
5	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	66
5.1	Obtenção dos vidros .....	66
5.2	Nanopartículas cristalinas de $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ utilizadas na incorporação.....	67
5.3	Incorporação das nanopartículas cristalinas de $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ no vidro para obtenção das vitrocerâmicas .....	68
5.4	Caracterizações das amostras.....	74
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	77
6.1	Amostras Preparadas .....	77
6.2	Análise Térmica .....	81
6.3	Espectroscopias de absorção UV-Vis-Nir e FTIR.....	90
6.4	Difração de Raios X (DRX).....	94
6.5	Espectroscopia Raman .....	99
6.6	Índice de Refração .....	102
6.7	Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Vida.....	103
7	<b>CONCLUSÕES</b> .....	123
8	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	126
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	127

## 1 INTRODUÇÃO

A ciência e engenharia dos materiais é a base na fabricação e obtenção de vários dispositivos necessários ao desenvolvimento tecnológico. Em muitas áreas, tais como a telecomunicação, óptica, e dispositivos fotônicos, é perceptível a necessidade de se desenvolver novos materiais, assim como o aprimoramento e estudo daqueles já existentes. Como consequência vem se exigindo um maior conhecimento sobre a estrutura e as propriedades dos materiais. Neste caso destaca-se a utilização dos materiais vítreos, pois estes podem ser obtidos de acordo com as propriedades desejadas para determinada aplicação, permitem uma produção em larga escala e são economicamente viáveis. Estes também permitem variações composicionais quase contínuas entre dopantes e componentes das matrizes (RIAÑO, 2006; THOMAS, 2013). Ainda, os vidros podem ser feitos com excelente homogeneidade em várias formas e tamanhos, e de maneira geral apresentam alta janela de transparência. Estruturalmente se caracterizam pela ausência de periodicidade a longo alcance (ASAHARA; YAMANE, 2000). Sendo assim, o vidro pode ser definido como: “um material não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea” (ZARZYCKI, 1991).

Além dos vidros, existe um grande interesse nas vitrocerâmicas, pois nestas se encontra a possibilidade de combinar propriedades características e que sejam de interesse em vidros e em cerâmicas. Os cristais provenientes da parte cristalina da cerâmica no material vitrocerâmico podem fornecer interessantes propriedades mecânicas, eletrônicas, luminescentes, etc. Desta forma os materiais vitrocerâmicos podem ser considerados aqueles nos quais existe simultaneamente uma fase vítrea e uma ou mais fases cristalinas, e que são comumente obtidos pelo crescimento de cristais por tratamento térmico realizado em vidros. No entanto, neste método de crescimento de cristais por tratamento térmico é essencial um controle da nucleação e do crescimento dos cristais no vidro para se atingir as propriedades desejadas, e este controle não é trivial (LO, 2016; MONTAZERIAN et al., 2015).

Normalmente os cristais que se busca nas vitrocerâmicas, especialmente em se tratando de aplicações ópticas são em escala nanométrica. Nanocristais podem apresentar melhores propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas; sendo que o menor tamanho do cristal permite uma diminuição da dispersão óptica (AMARAL, 2010). Por sua vez, estes nanocristais são influenciados pela composição, estrutura e histórico térmico do vidro. Então o controle de tempo e temperatura pelo método convencional de tratamento térmico para crescê-los na fase desejada pode ser complexo. Ainda, esta tarefa pode se tornar mais difícil quando os cristais que se deseja obter são multicomponentes, como por exemplo, nanocristais

dopados e co-dopados com elementos terras-raras (LLÓRDES et al., 2013). Sendo assim, seria interessante obter os nanocristais dopados com os íons terras-raras (e com a funcionalidade desejada), e depois incorporá-los ao vidro para obter o material vitrocerâmico, combinando a flexibilidade e características ópticas dos vidros junto com a síntese controlada dos nanocristais, tendo a possibilidade de controlar a composição, concentração e nanoestrutura, sendo esta a proposta desta pesquisa.

Entretanto, para que esta incorporação seja possível, alguns fatores são imprescindíveis. É importante que a temperatura de fusão das nanopartículas cristalinas utilizadas seja superior a do sistema vítreo escolhido. Além disso, caso a transparência seja uma característica desejada, é necessário que o índice de refração de ambos, vidro e cristais, sejam parecidos. Também é preciso que a matriz vítrea apresente alta estabilidade térmica frente à cristalização para que não ocorra um crescimento de uma fase cristalina indesejada (ZHAO et al., 2016a). Devido a estas características é importante a escolha de um material vítreo adequado ao propósito. Uma escolha de matriz que se adequa as restrições impostas são os vidros baseados em óxido de telúrio, os teluritos.

Em se tratando da escolha dos nanocristais, comparando a matriz vítrea este deve apresentar um índice de refração próximo ao da matriz, e apresentar temperatura de fusão acima dela. Além disso, com relação à obtenção de materiais luminescentes é importante que estes apresentem características que aumentem a eficiência da luminescência do material final, como por exemplo, a baixa energia de fônons, que está ligada a emissão não radiativa e indica as perdas de energia do material. Sendo assim, os nanocristais a serem utilizados são de niobato de lantânio ( $\text{LaNbO}_4$ ), que apresenta temperatura de fusão acima dos teluritos, índice de refração próximo deste, e baixa energia de fônons. Este por sua vez encontra-se dopado com o íon terra-rara európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), que além de ser interessante pelas propriedades luminescentes também é utilizado para elucidação estrutural (FREIRIA, 2017; ZHAO et al., 2016b).

Dado o exposto, esta dissertação discorre com a apresentação dos objetivos gerais e específicos, seguido de uma revisão bibliográfica que contém: conceitos sobre vidros e vitrocerâmicas, dos teluritos e do sistema utilizado ( $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ ); sobre a luminescência e íons terras-raras, bem como do  $\text{Eu}^{3+}$ ; e finalizando com aspectos referentes ao niobato de lantânio e do método de obtenção de vitrocerâmicas por incorporação dos nanocristais. Em seguida, são apresentadas as características teóricas das técnicas de caracterização, os procedimentos experimentais e equipamentos de análise. Posteriormente, os resultados e discussões, e conclusões; e por último as perspectivas e a bibliografia utilizada.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar vitrocerâmicas obtidas pela incorporação de nanopartículas cristalinas de  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  em vidros teluritos no sistema  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O- Li}_2\text{O}$ .

### 2.2 Objetivos Específicos

- a) Obter vidros no sistema:  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ ;
- b) Incorporar nanocristais de  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nos vidros obtidos variando: percentual em massa de nanocristais a serem adicionados, temperatura de incorporação, tempo de permanência no forno e método de obtenção das vitrocerâmicas;
- c) Realizar testes e alterações composicionais nas matrizes vítreas preparadas e na incorporação conforme os resultados obtidos para minimizar a dissolução dos nanocristais no vidro;
- d) Obter as temperaturas características das amostras pela técnica de análise térmica de DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial);
- e) Verificar a janela de transparência pelas análises de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível e Infravermelho;
- f) Identificar a presença de fase cristalina por difração de raios X;
- g) Investigar a estrutura do material por espectroscopia Raman;
- h) Obter o índice de refração dos vidros;
- i) Investigar a simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  por espectroscopia de fotoluminescência e tempos de vida do estado excitado.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Conceitos sobre vidros

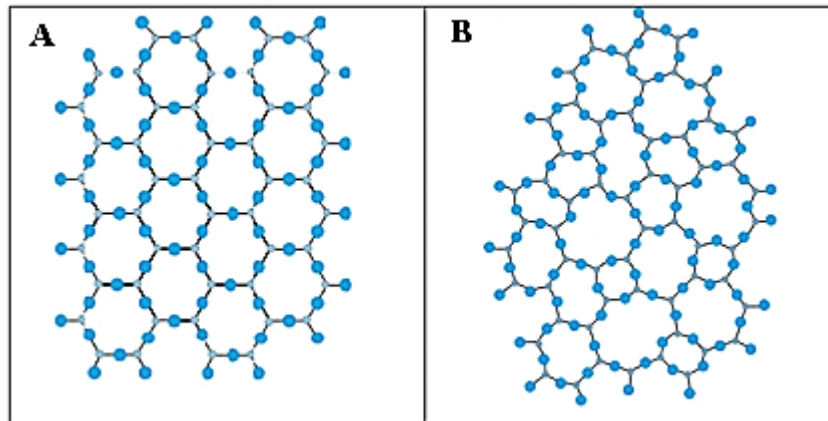
O vidro é um dos materiais mais antigos e que nem sempre foi fabricado pelo homem. Como exemplo tem-se a obsidiana, que é um vidro natural vulcânico proveniente de um rápido resfriamento da lava. O primeiro relato de obtenção do vidro pelo homem é atribuído aos fenícios, que utilizavam blocos de nitrato de sódio (que serviam para segurar suas painéis) colocados sobre areia e observaram o escoamento de um líquido brilhante que se solidificava rapidamente após algum tempo em fogo, sendo este material um vidro. Desde então outros povos passaram a confeccionar e utilizar o vidro. No século XV os vidros eram usados como decoração, enfeitando catedrais, igrejas e palácios. Os séculos XVIII, XIX e XX marcaram avanços importantes na fabricação e aplicações de vidros (MATOS, 2012; THOMAS, 2013).

Os vidros despertam grande interesse, pois, dentre outras características podem ser utilizados em quase todos os aspectos das atividades humanas: em casa, na indústria, em arte, na ciência, etc. Estão presentes em microscópios, máquinas fotográficas, guias de onda, análises químicas e clínicas, construção civil, etc. (HALIMAH et al., 2010). Também podem ser citadas aplicações como as fibras ópticas que são capazes de transmitir mais informações do que as de cobre, tubos de *laser* para CO<sub>2</sub> em microcirurgia, células solares; além de ser, em sua maioria, o elemento principal em dispositivos para a óptica e estudos de luminescência (KHADAR; SEBASTIAN, 2004).

Ao longo dos anos o vidro foi definido de várias maneiras. Zachariasen (1932 apud SIDEL, 2011, p. 19) definiu que vidros são: “sólidos essencialmente não cristalinos obtidos por resfriamento de líquidos”. Esta definição não caracteriza com exatidão um vidro, pois não leva em consideração àqueles obtidos por outros meios que não sejam a fusão/resfriamento. Outros métodos que podem ser utilizados para preparar vidros são métodos químicos de sol-gel e sol-gel/ emulsão, deposição química a vapor, etc. (KHADAR; SEBASTIAN, 2004).

Contudo, é correto dizer que vidros são materiais não cristalinos, o que indica que estes não apresentam regularidade em seu arranjo atômico a longo alcance. Zachariasen propôs que independentemente de o material apresentar estrutura cristalina ou não cristalina, estes deveriam apresentar ligações químicas semelhantes, mas com diferentes estruturas. A Figura 1 apresenta um esquema bidimensional para uma rede cristalina e para um vidro de sílica - SiO<sub>2</sub> (MASSERA, 2009; THOMAS, 2013).

Figura 1 - Representação bidimensional: (A) do arranjo cristalino de um cristal de composição  $\text{SiO}_2$  e (B) da rede do vidro da mesma composição.



Fonte: GONÇALVES (2014, p. 25).

Os materiais com arranjo cristalino, como na Figura 1A, são considerados anisotrópicos, o que significa que suas propriedades são dependentes da orientação cristalográfica. Já os materiais não cristalinos, como na Figura 1B, são isotrópicos, ou seja, as propriedades independem da direção (CALLISTER, 2007).

Usualmente o termo não cristalino é tomado como sinônimo de amorfo, e sendo assim muitas vezes o vidro é denominado um material amorfo. Para Gupta (1996 apud ACÁCIO, 2006) estes não podem ser considerados sinônimos, pois para ele, do ponto de vista da termodinâmica, sólidos não cristalinos podem ser divididos em: vidros e sólidos amorfos. Os sólidos não cristalinos seriam aqueles que não apresentam regularidade de longo alcance no arranjo tridimensional. Quando existe a presença de transição vítrea, este então é considerado vidro; caso contrário é considerado amorfo.

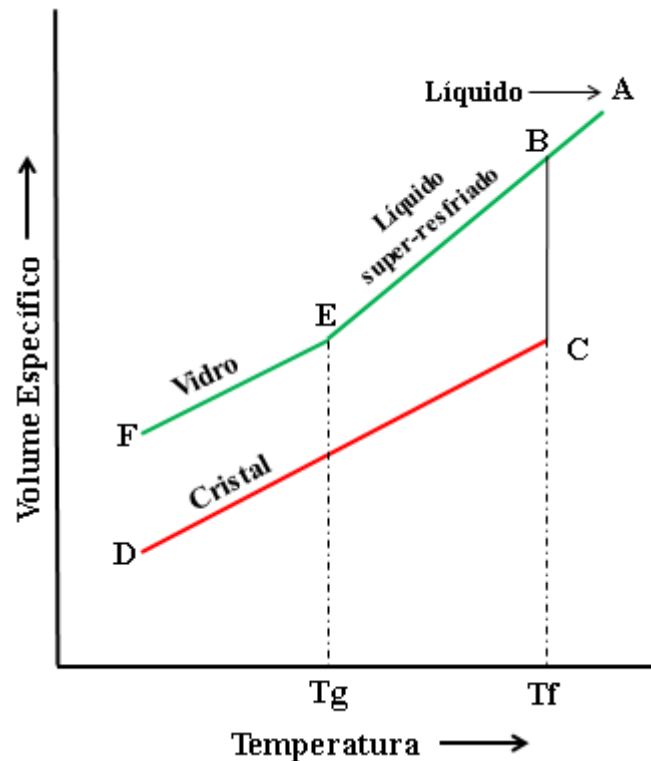
A Associação Americana para Testes de Materiais (*American Society for Testing Materials*, ASTM), definiu em 1949 como vidro um: “produto inorgânico de uma fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem sofrer cristalização”. Este também é um conceito restrito, pois não considera, por exemplo, os vidros metálicos e orgânicos (KHADAR; SEBASTIAN, 2004).

Assim, uma definição de vidro feita por Zarzycki (1991 apud ACÁCIO, 2006, p.05), que não apresenta as restrições citadas e basicamente leva a distinção pontuada por Gupta, consiste em: “um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno de transição vítrea”. A transição vítrea pode ser considerada como a temperatura em que todo o líquido passa ao estado vítreo - propriedade que diferencia o vidro de um cristal. Ressalta-se que na transição vítrea não ocorre transformação de fase; ainda, que esta constitui uma transição cinética, ou

seja, depende da taxa de variação de temperatura imposta ao material (CASSAR, 2014; MASSERA, 2009).

O método mais tradicional para obtenção de vidro é através da fusão/resfriamento. Iniciando o resfriamento do material fundido a uma temperatura elevada, ocorre uma contração no material até que se atinja o ponto de fusão ( $T_f$ ). A partir deste ponto, dependendo da taxa de resfriamento, podem ocorrer um destes dois fenômenos (Figura 2) (KHADAR; SEBASTIAN, 2004; THOMAS, 2013):

Figura 2 - Resfriamento do fundido para obtenção de vidro - volume específico *versus* temperatura.



Fonte: Adaptado de CASSAR (2014).

a) Taxa de resfriamento baixa - os átomos tem tempo suficiente para se rearranjarem em uma estrutura organizada e o material atinge a cristalização, formando então cristais e reduzindo significativamente o seu volume específico (A→B→C→D);

b) Taxa de resfriamento alta - o material se tornará cada vez mais viscoso, até que a mobilidade a nível atômico praticamente deixa de existir, fazendo com que os átomos se fixem espacialmente de forma aleatória e desordenada (mantendo a estrutura de líquido), encontrando-se num estado metaestável de líquido superresfriado. O líquido superresfriado passa então ao estado vítreo, através da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Neste caso ocorre baixa redução no volume específico, e o material não cristaliza, mas vitrifica (A→B→E→F).

À pressão constante a  $T_g$  não é fixa como a  $T_f$ , e varia conforme a taxa de resfriamento (o resfriamento mais rápido desloca a  $T_g$  para altas temperaturas). Devido a esta condição normalmente se utiliza um intervalo de transição vítrea ( $[T_g]$ ), onde os limites inferior e superior são definidos respectivamente, pelas taxas mais baixa e mais alta de resfriamento (ACÁCIO, 2006; THOMAS, 2013).

Após se obter os vidros estes geralmente são submetidos a um tratamento térmico denominado “recozimento” para que sejam aliviadas as tensões internas resultantes do resfriamento. E, por aliviar estas tensões, este processo aumenta a resistência mecânica do vidro (THOMAS, 2013).

Na teoria qualquer material pode ser vitrificado levando-o à fase líquida e sendo resfriado a uma taxa suficientemente alta; na prática isto não é tão simples, pois a taxa de resfriamento para alguns materiais tem de ser muito alta. Ainda, além da taxa de resfriamento, deve ser levado em consideração a espessura, pois juntas essas variáveis indicam a facilidade ou não de um material ser vitrificado. A Tabela 1 apresenta os valores para taxa de resfriamento e espessura crítica (menor espessura possível para obtenção do vidro na taxa de resfriamento) para alguns materiais para a formação vítrea, sendo que, a sílica e o dióxido de germânio formam vidros facilmente, diferentemente da água e da prata, que possuem um alto valor de taxa de resfriamento (RIAÑO, 2006; VARSHNEYA, 2006).

Tabela 1 - Valores de taxa de resfriamento e espessura crítica para formação de vidros de alguns materiais.

<b>Material</b>	<b>Taxa de Resfriamento (<math>Ks^{-1}</math>)</b>	<b>Espessura crítica (cm)</b>
Sílica	$2 \times 10^{-4}$	400
Dióxido de Germânio	$7 \times 10^{-2}$	07
Água	$10^7$	$10^{-4}$
Prata	$10^{10}$	$10^{-5}$

Fonte: RIAÑO (2006, p. 22).

Deste modo, para a preparação de um vidro deve ser verificado se o material precursor é um bom formador vítreo. Alguns critérios foram propostos para tentar determinar quais as condições necessárias para a obtenção de vidros a partir de óxidos simples do ponto de vista estrutural. Um dos primeiros critérios propostos para verificar a vitrificação de óxidos simples (fórmula estequiométrica  $A_mO_n$ ) foi feito por Goldschmidt (1926 apud MATOS, 2012), que se baseou na razão entre o raio iônico do cátion (A) e do raio iônico do oxigênio:  $r_A/r_O$ . Para um óxido formador de vidro esta razão estaria relacionada diretamente com o número de coordenação do cátion central, considerando uma coordenação tetraédrica (característica

comum a todos os vidros conhecidos àquela época); estando entre 0,2 e 0,4. Este critério compreende grande parte dos óxidos formadores, mas é incompleto, pois, por exemplo, o BeO satisfaz esse critério ( $r_A/r_O = 0,221$ ) mas não pode ser vitrificado.

Zachariasen ampliou este conceito a partir do trabalho de Goldschmidt e estabeleceu um conjunto de regras sobre os arranjos estruturais que poderiam produzir a rede vítrea a partir de óxidos (MATOS, 2012; THOMAS, 2013):

1. O número de coordenação do cátion deve ser pequeno;
2. Nenhum dos oxigênios pode ser compartilhado por mais de dois cátions, uma vez que as coordenações de mais alta ordem impediriam as variações nos ângulos das ligações cátion-oxigênio;
3. O poliedro do oxigênio compartilha pelos vértices, mas não pelas arestas ou faces; a fim de distanciar o máximo possível os cátions;
4. Pelo menos três vértices em cada poliedro devem ser compartilhados com outros poliedros, tornando a rede tridimensional.

As regras 2, 3 e 4 são atendidas para óxidos de fórmula  $A_2O_3$  quando os oxigênios formam triângulos em torno do átomo A. Para os óxidos  $AO_2$  e  $A_2O_5$  estas regras são satisfeitas quando os oxigênios formam um tetraedro. Por último, para os óxidos  $AO_3$  e  $A_2O_7$ , tais regras valem quando os oxigênios estão dispostos em uma forma octaédrica. Foi Zachariasen quem primeiro utilizou a denominação de “formadores” para indicar os óxidos que participam da estrutura vítrea dando continuidade a rede. Entre os principais formadores estão:  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $Be_2O_3$ ,  $P_2O_5$  e  $V_2O_5$  (MATOS, 2012; THOMAS, 2013).

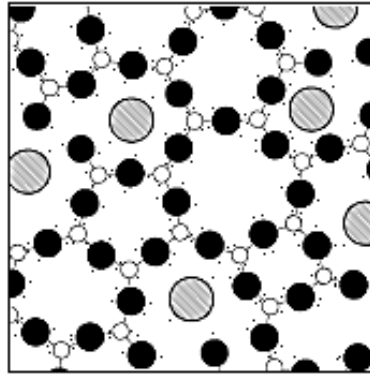
Os óxidos chamados de “modificadores” são aqueles que não participam diretamente da estrutura, logo não formam os poliedros na estrutura como os formadores, e em vez disso tendem a romper a continuidade da rede. Os cátions dos modificadores em geral ocupam as vacâncias que se formam na estrutura vítrea e os mesmos se distribuem ao acaso<sup>1</sup>. Estes se conectam a oxigênios “não conectivos”, ou seja, oxigênios que não dão continuidade a rede vítrea. Já os oxigênios “conectivos” (ou “em ponte”, do inglês *bridging oxygen*) são ligados a cátions do formador e dão conectividade a rede vítrea. Os modificadores, geralmente, tornam o vidro mais fácil de conformar em determinada temperatura e diminuem a temperatura de

---

<sup>1</sup> Apesar de esta ser a principal teoria que descreve a estrutura da rede vítrea, existem teorias de que alguns óxidos adicionados aos óxidos formadores não se distribuem ao acaso, mas que ocupem sítios distintos formando uma sub-rede com certo grau de ordenamento a curta distância. Isto foi pontuado por Fragoso (2003) que dispõe que a distribuição dos grupos niobato na matriz vítrea  $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$  não ocorre de maneira aleatória, contrariando o modelo da rede aperiódica aleatória que é o mais comumente aceito para sistemas vítreos.

fusão, mas aumentam sua reatividade química. Entre os principais modificadores estão:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{BaO}$ . A Figura 3 apresenta uma representação esquemática das ligações num vidro entre oxigênio e cátions dos formadores e modificadores (FERENCZ, 2013; THOMAS, 2013).

Figura 3 - Representação esquemática bidimensional de ligações num vidro.



Fonte: CASSAR (2014, p. 08).

Nota: As esferas representam átomos e as linhas ligações. Os átomos brancos são formadores de rede, os pretos representam oxigênios e os hachurados os modificadores. Os tamanhos dos átomos e das ligações são meramente ilustrativos.

Alguns óxidos, que por si só não formam vidros com facilidade, mas que quando misturados aos óxidos formadores podem entrar na rede vítrea ocupando tanto a posição do formador quanto a do modificador (geralmente conferindo melhorias nas propriedades do vidro) deu-se o nome de “intermediários”. Entre os principais intermediários estão:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  e  $\text{TiO}_2$  (MATOS, 2012; THOMAS, 2013).

### 3.2 Conceitos sobre vitrocerâmicas

A partir do vidro é possível obter os materiais vitrocerâmicos. A primeira pessoa a utilizar o termo “vitrocerâmica” foi o pesquisador Stanley D. Stookey (nos anos 50), que por esquecimento percebeu um processo de cristalização descontrolado quando trabalhava com vidros fotocromáticos. Este passou a estudar este material controlando a cristalização, obtendo assim a primeira patente. Stookey definiu vitrocerâmica baseando-se no processo utilizado: “[...] feito pela fusão e formação de vidros contendo agentes nucleantes e sofrendo cristalização controlada” (DEUBENER et al., 2018, p.01, traduzido pela autora).

Desde então definições semelhantes a esta foram utilizadas para identificar materiais que seguiam esta mesma preparação - cristalização controlada de vidros. Desta forma, vitrocerâmicas são definidas majoritariamente como: “materiais policristalinos, que contém uma fase vítrea residual, produzido a partir da cristalização controlada de vidros (devitrificação) através de tratamentos térmicos” (MATOS, 2012, p. 15). Ainda, alguns autores, como Dabnun (2004) restringe mais esta definição, pois considera que materiais vitrocerâmicos seriam aqueles que, além de serem obtidos pela cristalização por tratamento térmico, devem apresentar entre 90 a 98% de fase cristalina, cujo tamanho dos cristais estejam entre 0,1 a 1,0  $\mu\text{m}$ . Por sua vez, Boccaccini et al. (2006) consideram um intervalo de 50 a 90% de cristais e Pascual (2015) que pode ser de 30 a 70%.

Estas definições são baseadas na definição inicial dada as vitrocerâmicas, que por sua vez estava de acordo com o material que era obtido naquela época. Contudo, elas não levam em consideração apenas o material final, restringindo o método de obtenção. Além disso, apesar de originalmente o termo “vitrocerâmica” descrever apenas materiais com um grande percentual de cristais, vitrocerâmicas com percentuais significativamente menores também foram desenvolvidas ao longo dos últimos anos (DEUBENER et al., 2018).

Deubener et al. (2018) publicaram um artigo intitulado “*Update definition of glass-ceramic*” no qual revisam a definição de vitrocerâmicas para abranger diferentes métodos de obtenção e o percentual de fase cristalina presente no material resultante. Segundo estes vitrocerâmicas são:

[...] materiais inorgânicos e não metálicos preparados por cristalização controlada de vidros através de diferentes métodos de processamento. Estas contêm pelo menos um tipo de fase cristalina funcional e vidro residual. A fração de volume cristalizada pode variar de ppm a quase 100% (Deubener et al., 2018, p. 07, traduzido pela autora).

Esta definição ainda considera a obtenção de vitrocerâmicas por crescimento de cristais em vidros, mas que o método de processamento não é limitado a tratamentos térmicos convencionais. Além disso, não restringe o percentual de fase cristalina no material, podendo ser inclusive em ppm. Apesar disso, estes pontuam que, na concepção deles, não são consideradas vitrocerâmicas materiais que os precursores não cristalinos não sejam vidros (falta de  $T_g$ ), os que apenas partículas metálicas são precipitadas após a cristalização (não são cerâmicas) e se contiverem apenas nucleantes cristalinos (a funcionalidade desejada não é alcançada). Também excluem materiais que apresentem cristalização descontrolada, pois estes

levam a microestruturas indesejadas e conseqüentemente de propriedades indesejadas (DEUBENER et al., 2018).

Outra restrição imposta por estes é que se o material é uma mistura de vidro com uma cerâmica, também não pode ser considerado vitrocerâmica, mas sim compósito. Por sua vez, Riaño (2006, p.19) pontua que “o vitrocerâmico resulta num compósito com pelo menos uma fase policristalina dispersa num meio amorfo<sup>2</sup>. Desta forma podemos dizer que são materiais compósitos constituídos de microcristais dispersos num meio vítreo<sup>3</sup>”. Diferentemente do proposto por Deubener et al. (2018), a autora aqui considera que todas as vitrocerâmicas seriam compósitos, inclusive as obtidas pelo método convencional. Esta mesma consideração é feita por Kumar et al. (2018) que utilizam o termo nanocompósitos para indicar vitrocerâmicas de vidros contendo nanocristais cerâmicos. Já Zhao et al. (2016a) consideram as vitrocerâmicas como um “vidro híbrido”. Por sua vez, Lo (2016) as descrevem como “materiais com fase policristalina em um meio vítreo”.

Considerando todas as definições citadas, neste trabalho, vitrocerâmicas serão consideradas: “materiais que apresentem fase cristalina dispersa num meio vítreo”. Independentemente de quais ou quantas fases, qual o percentual, e qual o método de obtenção.

Dentre as vantagens das vitrocerâmicas clássicas estão: eficiência do processamento no estado vítreo, controle dimensional no produto final e boas propriedades mecânicas e físicas. Uma vez que os vidros são comumente considerados materiais frágeis e que apresentam, de modo geral, baixa resistência mecânica, a obtenção de vitrocerâmicas é interessante, pois a presença dos cristais permite uma maior resistência mecânica no material. Também, na maioria das vezes o cristal apresenta maior dureza que a fase vítrea tornando menos provável o aparecimento de defeitos durante seu uso, aumentando o tempo de vida útil do material. Ainda, outra característica interessante das vitrocerâmicas é a resistência a choques térmicos, pois estas podem apresentar um coeficiente de expansão térmica próximo de zero, permitindo que o volume do vidro não sofra variação em uma ampla faixa de temperatura (DABNUN, 2004; LO, 2016; MASSERA, 2009).

Dentre as características que são de interesse tecnológico dos vitrocerâmicos está a possibilidade de obtenção destes com porosidade bem próxima de zero e, dentro de certos limites de controle de propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e elétricas. Além disso, os

---

<sup>2</sup> Aqui a autora considera amorfo o material vítreo.

<sup>3</sup> Apesar desta definição, a autora utiliza a preparação de vitrocerâmicas pela cristalização por tratamento térmico.

materiais fotônicos<sup>4</sup> vitrocerâmicos podem apresentar propriedades quânticas de cristais se íons opticamente ativos forem isolados nos cristais. Ainda, com os íons presentes no cristal podem ser otimizados processos de transferência de energia em função da frequência de fônons do meio, da distância entre os íons e da ordem local em torno deles (MASSERA, 2009; RIAÑO, 2006).

É possível encontrar aplicações de vitrocerâmicos nas indústrias mecânica, eletrônica, química, de equipamentos médicos e científicos, aplicações biológicas, domésticas, na indústria bélica, etc. Por exemplo, na eletrônica, tem sido utilizada em empacotamento de microeletrônicos; na odontologia e na medicina, as biovitrocerâmicas tem uso como implantes dentários e próteses ósseas. Em fibras ópticas, têm aplicações nos mais diferentes campos: telecomunicações (Internet, redes de transmissão de dados), medicina de diagnóstico (endoscopia), microscopia e iluminação de precisão, estudo de fissuras em componentes estruturais (asas de avião), detecção remota e sensoriamento, dentre outras (VARSHNEYA, 2006; LO, 2016).

Algumas pesquisas envolvendo vitrocerâmicas são: aumento na condutividade iônica em vitrocerâmica Li-Zn-Te (WIDANARTO et al., 2017); vitrocerâmica transparente no sistema  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  dopada com  $\text{Nd}^{3+}$  para aplicação em *laser* a  $1,06 \mu\text{m}$  (HU et al., 2017); cristalização e propriedades luminescentes do  $\text{Eu}^{3+}$  dopado em vidro no sistema  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$  (GONCHARUK et al., 2018); revestimento bioativo vitrocerâmico no substrato  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  por técnica de processamento de micro-ondas para aplicações biomédicas (GHOSH et al., 2018) e revestimento vitrocerâmico oxifluoreto  $80\text{SiO}_2\text{-20LaF}_3$  dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  para aplicações ópticas (GORNI et al., 2018).

Com relação à transparência, de modo geral a cristalização faz com que esta diminua no vidro, deixando a vitrocerâmica muitas vezes um material opaco; no entanto, é possível obter vitrocerâmicas transparentes (a transparência é um fator importante para observar fenômenos eletro-ópticos). A transparência (ou a opacidade) irá depender, dentre outros fatores, da diferença entre o índice de refração das fases vítrea e cristalina, de tal forma que a dispersão da luz seja mínima na interface vidro/cristal; e dos cristais apresentarem anisotropia óptica, além do tamanho dos cristais (influencia na dispersão óptica). De acordo com Malakho (2006), para obtenção de vitrocerâmicas transparentes o tamanho dos cristais não deve ser maior que 100 nm (LO, 2016; SANTOS et al., 2009).

---

<sup>4</sup> Fotônica pode ser definida como a tecnologia de transferência de informações por meio de luz (SANTOS et al., 2009).

A obtenção de vitrocerâmicas pode ser realizada por alguns métodos, como método *petrurgic*<sup>5</sup> (CHEN et al., 2018), sinterização (PARTYKA et al., 2016), nucleação induzida por *laser* seguida de cristalização (SENN et al., 2018), e mais comumente através de crescimento de cristais realizando tratamentos térmicos convencionais no vidro. Como o vidro se encontra num estado metaestável, pode ser cristalizado em condições favoráveis. Uma vez que as propriedades dos vidros são influenciadas pelos processos de cristalização, é importante conhecer as condições em que ela ocorre e qual o efeito causado no material (FERRARI, 2015).

### 3.2.1 *Obtenção de vitrocerâmicas pelo método clássico de tratamento térmico*

O processo clássico de obtenção de vitrocerâmicas se dá inicialmente pela preparação normal de um vidro, ou seja, no caso do método de fusão/ resfriamento - através do resfriamento rápido do material fundido até uma temperatura inferior a das regiões de nucleação e crescimento para evitar algum tipo de cristalização não controlada. Em seguida é realizado um recozimento em outro patamar de temperatura (abaixo da  $T_g$ ) para eliminar algumas tensões residuais que possam ter se formado (LO, 2016; MATOS, 2012).

Para obter a fase cristalina o vidro é então submetido a tratamentos térmicos (acima da  $T_g$ ) para que no seu interior sejam desenvolvidos os cristais. Este tratamento térmico deve ser controlado (tempo e temperatura) e pode ser feito utilizando: dois passos (um patamar para a nucleação e outro com uma temperatura maior para a cristalização) ou um passo único (já existem núcleos do processo de resfriamento ou do aquecimento até a temperatura de cristalização) (LO, 2016; MATOS, 2012).

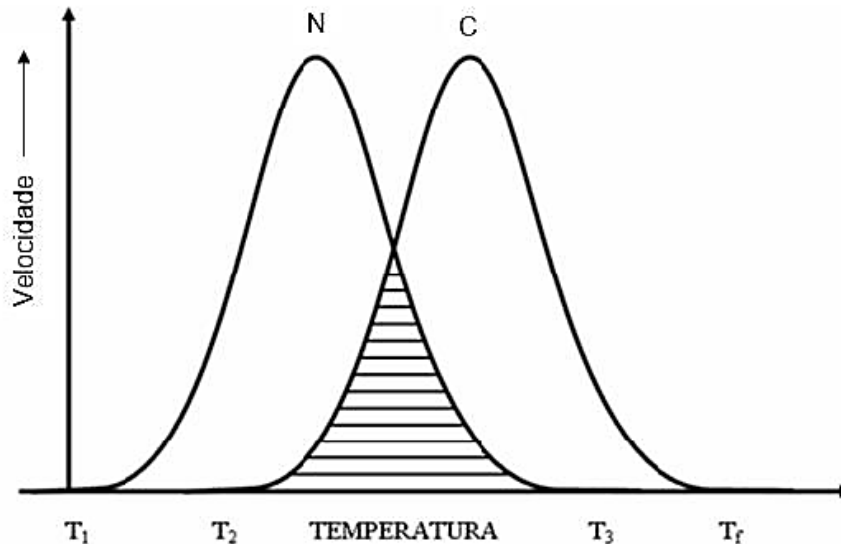
A primeira etapa do processo de cristalização é a nucleação, com a formação de pequenos núcleos no vidro, podendo ser considerada como superficial ou volumétrica (interna). Na nucleação superficial (heterogênea) os núcleos se formam na superfície do material com direção ao volume, enquanto na volumétrica (heterogênea ou homogênea) eles se formam no volume. Quando os núcleos se encontram estáveis ocorre a segunda etapa, a cristalização, com o crescimento da(s) fase(s) cristalina(s) a partir destes núcleos. Apesar de poderem ser simultâneas, estas etapas possuem taxas diferentes. O número de núcleos produzidos em um volume num determinado tempo é chamado taxa de nucleação (N) e a taxa

---

<sup>5</sup> Método no qual as etapas de nucleação e crescimento dos cristais ocorrem durante a etapa de resfriamento (lento). Normalmente utilizado quando o material contém alto percentual de metais de transição e tendência à cristalização, e principalmente como uma recuperação de resíduos (BOCCACINI et al., 2006).

com que os núcleos crescem é chamada taxa de crescimento (C) (Figura 4) (ACÁCIO, 2006; LO, 2016; MASSERA, 2009).

Figura 4 - Variação da taxa de nucleação (N) e da taxa de crescimento de cristais (C) em função da temperatura.



Fonte: ACÁCIO (2006, p. 25).

Acima da  $T_f$  o líquido permanece em uma fase instável, e quando resfriado rapidamente abaixo de  $T_f$ , pode ocorrer crescimento de cristais (entre  $T_f$  e  $T_2$ ). A formação inicial dos núcleos ocorre entre  $T_1$  e  $T_3$ . Assim, a cristalização depende da maneira que as curvas se superponham e dos valores de N e C na região superposta. Se a região entre  $T_2$  e  $T_3$  for pequena, não ocorrerá cristalização perceptível e o sistema apresentará estado vítreo. Se houver uma superposição razoável entre as curvas e as taxas N e C forem grandes, é bem provável ocorrer cristalização completa. Se no intervalo  $T_2$ - $T_3$  a taxa N for pequena e a taxa C for grande ocorrerá à cristalização em um pequeno número de cristais no interior da fase vítreo. Por último, se a taxa N for grande e a taxa C for pequena, o resultado será um material parcialmente cristalino com grãos muito pequenos (ACÁCIO, 2006; MASSERA, 2009).

Na obtenção de vitrocerâmicas é importante que seja formado um número suficiente de núcleos nos quais os cristais possam crescer para obter a fase cristalina. A forma dos cristais irá depender do tipo de crescimento que ocorre no sistema vítreo e da química do cristal; e o tamanho dos cristais irá depender de como são realizadas as etapas de nucleação e crescimento. Experimentalmente a separação das etapas de nucleação e crescimento não é trivial e envolve o procedimento de síntese adequado e a escolha da matriz correta. O controle destes processos pode ser ainda mais complexo devido a formação de várias fases cristalinas simultâneas dentro do vidro. De modo geral, a composição do cristal é diferente da

composição da matriz vítrea, indicando que a composição da interface cristal-vidro está constantemente variando (LO, 2016; MASSERA, 2009).

### 3.3 Materiais vítreos a base de TeO<sub>2</sub>

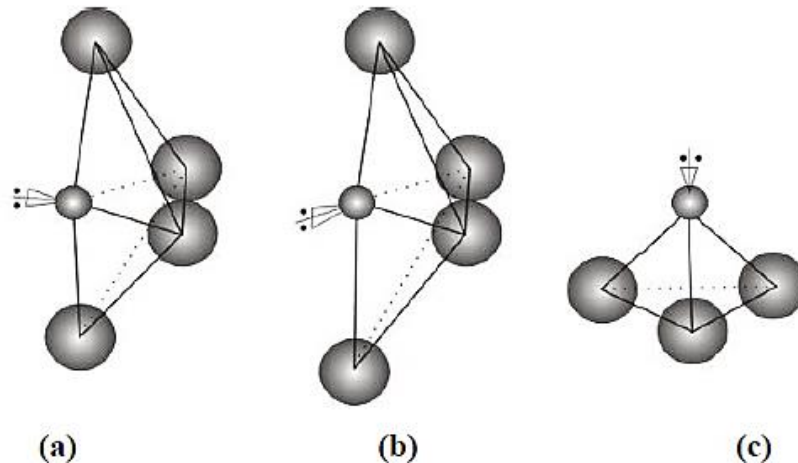
Os sistemas vítreos no qual o óxido de telúrio (TeO<sub>2</sub>) é o constituinte de maior percentual são denominados de teluritos. O TeO<sub>2</sub> é um sólido cristalino branco que quando fundido ( $T_f$ : 733 °C) apresenta a coloração vermelho escuro. O TeO<sub>2</sub> é utilizado por ser o mais estável dos óxidos de telúrio, pois, o TeO é facilmente oxidado e o TeO<sub>3</sub> é decomposto quando exposto a altas temperaturas. O pentóxido (Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) foi o último a ser descoberto, e é um dos produtos da decomposição térmica do ácido telúrico (H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>) (AKAGI et al., 1999; CASSANJES, 2003).

As formas cristalinas estruturais do TeO<sub>2</sub> que geralmente podem ser encontradas são:  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (paratelurito) e  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> (telurito) (THOMAS, 2013). Outras pesquisas também apresentaram as formas  $\delta$ -TeO<sub>2</sub> e a  $\gamma$ -TeO<sub>2</sub>. Blanchandin et al. (1999) encontrou estas fases ao trabalhar com vidros ricos em TeO<sub>2</sub> contendo de 5-10% mol de óxidos como WO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou PbO, recristalizados a baixa temperatura. Melhores resultados de estabilidade da fase  $\delta$ -TeO<sub>2</sub> e uma maior faixa composicional foram encontrados por Ersundu et al. (2010) com o acréscimo de CdO ao vidro telurito contendo WO<sub>3</sub>.

A estrutura vítrea é formada por uma rede tridimensional que é normalmente associada à estrutura do polimorfo cristalino  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>, com a unidade estrutural básica TeO<sub>4</sub> ligada pelo vértice (CASSANJES, 2003). A Figura 5 apresenta a evolução progressiva da estrutura do TeO<sub>4</sub> conforme são adicionados modificadores no vidro. A estrutura da Figura 5a tem número de coordenação igual a 4, conhecida como bipirâmide trigonal (TeO<sub>4</sub>), no qual se encontra o átomo de telúrio no centro. A Figura 5b e c apresentam número de coordenação 3+1 e 3, e são conhecidas como poliedro (TeO<sub>3+1</sub>) e pirâmide trigonal (TeO<sub>3</sub>), respectivamente. A diferença entre a e b é o valor das distâncias interatômicas das ligações, pois em b a estrutura é assimétrica, onde uma distância de ligação axial Te-O é menor que a outra, e por isso, nesta estrutura o número de coordenação utilizado é 3+1, indicando que nesta um dos oxigênios está se distanciando. Todas as estruturas apresentam um par de elétrons sobrando (*lone pairs*) (HALIMAH et al., 2010; THOMAS, 2013).

Estas estruturas dos teluritos diferem dos sistemas formadores de vidros convencionais, como silicatos e fosfatos, nos quais se observa tetraedros simétricos  $\text{SiO}_4$  e  $\text{PO}_4$ , que são suas unidades estruturais básicas (DAI et al., 2005).

Figura 5 - (a) Bipirâmide trigonal  $\text{TeO}_4$ ; (b) Poliedro  $\text{TeO}_{3+1}$  e (c) Pirâmide trigonal  $\text{TeO}_3$ .



Fonte: MATOS (2012, p.28).

Nota: No centro encontra-se o átomo de Telúrio (esfera menor) e ligados a este estão átomos de Oxigênio (esferas maiores). Os pontos correspondem aos *lone pairs*.

A síntese de um vidro  $\text{TeO}_2$  puro só é possível a taxas de resfriamento muito altas, assim este é considerado um formador vítreo condicional e usualmente é obtido quando combinado com outros óxidos modificadores. A adição de modificadores cria oxigênios “não conectivos”, pois estes entram a partir da região quimicamente mais ativa (onde estão os “*lone pairs*”), quebrando as ligações entre as bipirâmides. Conforme se adiciona modificadores, o  $\text{TeO}_4$  passa a forma  $\text{TeO}_{3+1}$ , e depois a forma  $\text{TeO}_3$ , e com isto a rede se torna mais aberta, favorecendo a vitrificação deste material (AKAGI et al., 1999; FAEGHINIA et al., 2017; THOMAS, 2013).

Os materiais vítreos a base de telúrio em geral apresentam baixa temperatura de transição vítrea, baixa temperatura de fusão, fácil fabricação de fibras ou guias de ondas, alta transparência e alta transmissão no infravermelho, alta durabilidade química, e relativa dureza e rigidez. Ainda, possuem altos índices de refração linear e não linear, altos coeficientes de expansão térmica, resistência à corrosão, baixa energia de fônons e alto valor de constante dielétrica. Também apresentam boa estabilidade vítrea frente à cristalização, sendo facilmente obtidos em atmosfera ambiente (FAEGHINIA et al., 2017; HALIMAH et al., 2010; THOMAS, 2013). A Tabela 2 compara algumas propriedades de vidros teluritos com vidros silicatos, fluoretos e calcogenetos.

Tabela 2 - Algumas propriedades dos vidros teluritos, silicatos, fluoretos e calcogenetos.

	Teluritos	Silicatos	Fluoretos	Calcogenetos
Índice de refração linear $n$ (589,9 nm)	1,80-2,27	1,46	1,50	2,83
Índice de refração não linear $n_2$ ( $m^2/W$ )	$2,5 \times 10^{-19}$	$10^{-20}$	$10^{-21}$	Alto
Faixa de transmissão	0,35~6,00 $\mu m$	0,2~2,5 $\mu m$	0,2~7,0 $\mu m$	0,8~16 $\mu m$
Temperatura de transição vítrea	250~400 °C	1000 °C	~300 °C	300 °C
Temperatura de Fusão	~ 800°C	>1500°C	~800-1100°C	-
Densidade	~ 5,5 g/cm <sup>3</sup>	~ 2,2 g/cm <sup>3</sup>	~5,0 g/cm <sup>3</sup>	~4,5 g/cm <sup>3</sup>
Gap (eV)	~ 3	~ 10	-	1-3
Constante dielétrica	13-35	4,0	-	-
Atenuação (dB/km)	1,9 $\mu m$	1,5 $\mu m$	1,5-2,75 $\mu m$	6,5 $\mu m$

Fonte: SIDEL, 2001; THOMAS, 2013.

Além da temperatura de fusão que é de extrema importância no caso da incorporação de nanopartículas no vidro (para que as nanopartículas não sejam fundidas na temperatura utilizada), destacam-se as propriedades de índice de refração e a temperatura de transição vítrea. O índice de refração alto de um determinado material indica uma maior eficiência na propagação da luz, além do que grande parte dos cristais ferroelétricos obtidos em vitrocerâmicas apresentam altos índices de refração, o que faz com que a diferença entre os índices dos teluritos e desses cristais seja pequena. E vidros com baixa temperatura de transição vítrea são preparados mais facilmente. Outra propriedade interessante é a baixa energia de fônons, que está relacionada a emissão não radiativa e indica as perdas de energia do material, e condiciona o vidro como hospedeiro promissor de íons terras-raras. Um valor baixo de energia de fônons é característica de vidros que exibem transmissão na região do infravermelho médio. Isto se deve às fracas energias de ligação entre os cátions de grande massa atômica e dos átomos de oxigênio. A Tabela 3 compara a máxima energia de fônons dos teluritos com outros vidros (SIDEL, 2011; THOMAS, 2013).

Quando comparado aos silicatos, nota-se que os teluritos apresentam maior índice de refração, menor energia de fônons e de temperatura de transição vítrea. Por outro lado, algumas propriedades dos vidros fluoretos são semelhantes às dos vidros teluritos, por exemplo, a temperatura de transição vítrea. Mesmo assim, a utilização destes dependendo da aplicação pode não ser interessante, pois os vidros fluoretos possuem alta higroscopicidade, baixo índice de refração e baixa estabilidade vítrea frente à cristalização. Com relação aos calcogenetos, estes precisam de condições especiais em seu preparo como altas taxas de

resfriamento e região de formação vítrea bem restrita (CASSANJES, 2003; GOLIS et al., 2015).

Tabela 3 - Máxima energia de fônons para diversos vidros.

<b>Vidro</b>	<b>Máxima Energia de Fônons (cm<sup>-1</sup>)</b>
Borato	1350-1480
Fosfato	1100-1350
Silicato	1000-1100
Germanato	800-975
Telurito	600-850
Fluoreto	500-600
Calcogeneto	200-300

Fonte: ALMEIDA, 2009.

Vidros e vitrocerâmicas teluritos atualmente são estudados para diversas aplicações. A ampla região de transparência faz com que os teluritos sejam utilizados não somente para telecomunicações a 1,3 e 1,5  $\mu\text{m}$ , mas também para sensores, em medicina e outras aplicações, operando na região do infravermelho médio (2 - 5  $\mu\text{m}$ ) (CASSANJES, 2003). A presença da fase cristalina em vitrocerâmicas teluritos tem sido bastante investigada principalmente devido as propriedades ópticas não lineares, como a geração de segundo harmônico (SHG) (HU et al., 2012). Algumas pesquisas envolvendo materiais vítreos com  $\text{TeO}_2$  são: vitrocerâmicas transparentes de fluoteluritos (MOREA et al., 2017), influência de modificadores de rede no índice de refração não linear em teluritos (SANTOS et al., 2017), caracterização térmica do sistema  $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O-Er}_2\text{O}_3$  em função do aumento de  $\text{Er}_2\text{O}_3$  do ponto de vista cinético (ELKHOSHKHAN et al., 2018), influência do estado de valência dos íons de cobre nas propriedades estruturais e espectroscópicas de vitrocerâmicas multicomponentes no sistema  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$  - material para dispositivos de comutação (TIRUPATAIAH et al., 2017).

Em se tratando propriamente dos cristais nas vitrocerâmicas de teluritos, as fases cristalinas comumente obtidas são com propriedades ferroelétricas. Por exemplo, a fase cristalina  $\text{LiNbO}_3$  obtida na vitrocerâmica com sistema vítreo  $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$ ; a fase cristalina  $\text{BaTiO}_3$  na vitrocerâmica com sistema vítreo  $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$ ; a fase cristalina  $\text{KNbTeO}_6$  na vitrocerâmica com sistema vítreo  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ , a fase  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  com o vidro no sistema  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ ; e as próprias fases cristalinas  $\alpha\text{-TeO}_2$ ,  $\beta\text{-TeO}_2$  e  $\gamma\text{-TeO}_2$  em sistemas vítreos como  $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O}$ ,  $\text{TeO}_2\text{-BaO-TiO}_2$  e  $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$  (LO, 2016; O'DONNELL, 2004; ÖZ, 2006).

### 3.4 Materiais vítreos no sistema $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$

Apenas composições de vidro específicas são precursoras adequadas para crescimento de cristais por tratamento térmico para obter vitrocerâmicas. Alguns vidros são muito estáveis e difíceis de cristalizar; enquanto outros cristalizam prontamente de uma forma incontrolável resultando em microestruturas indesejáveis. Os vidros teluritos de maneira geral se encontram na primeira categoria, pois apresentam uma alta estabilidade térmica frente à cristalização, e a facilidade ou não deste processo irá depender dos demais componentes presentes na composição do vidro (BOCCACCINI et al., 2006). Por exemplo, vidros nos sistemas  $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$  (LEWANDOWSKI et al., 2017),  $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O}$  (ÖZ, 2006) e  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  (JEONG et al., 2006) se cristalizam mais facilmente que vidros nos sistemas  $\text{TeO}_2\text{-LiNbO}_3$  (SHINDE et al., 2017) e  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$  (HAOUARI et al., 2018).

A composição vítrea estudada consiste no formador condicional de rede vítrea  $\text{TeO}_2$ , juntamente com os óxidos  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$ . Entre os óxidos de metais pesados, vidros à base de germânio são considerados potencialmente bons para aplicações em dispositivos ópticos por causa de sua baixa perda de transmissão na região do infravermelho médio. A combinação de telúrio e germânio torna possível a preparação de vidros de alta refração e alta transmissão (PARVEEN et al., 2016).

Apesar de poder ser utilizado como formador de rede vítrea, o óxido de germânio pode atuar como modificador em combinação com o óxido de telúrio. Isto foi verificado por Kalampounias et al. (2011) e Parveen et al. (2016), cuja incorporação levou à transformação de unidades  $\text{TeO}_4$  em  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ . Osaka et al. (1995) verificou a presença de unidades de  $\text{GeO}_4$  e  $\text{GeO}_6$  em vidros  $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$ . Normalmente, vidros germanatos consistem em unidades tetraédricas  $\text{GeO}_4$ . No entanto, é relatado que, à medida que o conteúdo de  $\text{GeO}_2$  ou modificadores alcalinos nos vidros germanatos binário/ternário aumenta, ocorre a transformação de unidades tetraédricas  $\text{GeO}_4$  em unidades octaédricas  $\text{GeO}_6$  (fenômeno conhecido como anomalia de germanato).

Rachkovskaya e Zakharevich (2007) observaram essa anomalia nos vidros  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ , onde a banda de absorção da unidade  $\text{TeO}_3$  se une com a unidade octaédrica  $\text{GeO}_6$  em vez de aparecer de forma independente. A presença de  $\text{GeO}_4$  foi observada por Monteiro et al. (2012) que analisaram sistemas de vidro  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$  e relataram a presença de  $\text{TeO}_4$  e  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$  misturado com poliedros  $\text{GeO}_4$  e  $\text{NbO}_6$ . Também

observaram que a adição de óxido de germânio diminui o índice de refração, aumenta o *band gap* e aumenta a estabilidade térmica.

Segundo Cassanjes (2003), levando em consideração a faixa de formação vítrea, os íons alcalinos parecem ser mais favoráveis que os íons alcalinos terrosos na formação de vidros em sistemas binários com  $\text{TeO}_2$ . Dentre estes, são comumente utilizados o lítio e o potássio. Akagi et al. (1999) trabalharam com vidros de composição  $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O}$  utilizando temperaturas de fusão entre 800 e 900 °C, no qual verificaram que este atua como modificador de rede. Öz (2006) também trabalhou com esta composição, no qual segundo a autora, com a adição deste modificador o resfriamento do vidro é facilitado, além de o valor da  $T_g$  diminuir. Com relação a vitrocerâmicas, foram encontradas as fases  $\alpha\text{-TeO}_2$ ,  $\gamma\text{-TeO}_2$ , e  $\alpha\text{-K}_2\text{Te}_4\text{O}_9$ . Ainda, Akagi dispõe que o efeito dos íons  $\text{K}^+$  como modificador é mais forte que dos íons  $\text{Li}^+$ , porque os íons  $\text{K}^+$  são mais efetivos para estender a distância interatômica Te-O devido ao raio iônico do potássio ser maior do que do lítio.

O vidro binário de composição  $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{O}$  foi estudado por Idalgo (2009), além de vitrocerâmica de mesma composição. Assim como o  $\text{K}_2\text{O}$  e o  $\text{GeO}_2$ , o  $\text{Li}_2\text{O}$  atua como modificador de rede e o vidro obtido apresentou uma baixa estabilidade frente à cristalização. Nas vitrocerâmicas desta composição foram identificadas as fases cristalinas  $\alpha\text{-TeO}_2$ ,  $\gamma\text{-TeO}_2$ , e  $\alpha\text{-Li}_2\text{Te}_2\text{O}_5$  de acordo com os tratamentos térmicos utilizados. Por sua vez Sidel (2011) trabalhou com composições envolvendo além do  $\text{Li}_2\text{O}$ , o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  junto ao  $\text{TeO}_2$ , utilizando temperaturas de fusão em torno de 900 °C. Este apresentou um aumento no valor da densidade devido ao incremento de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na matriz vítrea e um aumento também no índice de refração, indicando que essa composição química torna-se interessante para investigações na área de óptica não linear. Também que o nióbio ao invés de quebrar a rede, este entra dando continuidade na rede vítrea, atuando como um intermediário.

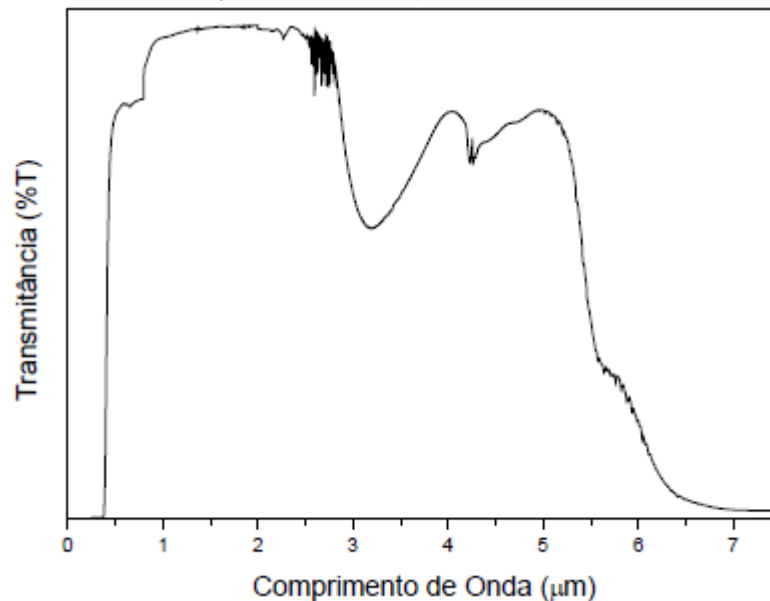
Dai et al. (2005) trabalharam com vidros telúrio-nióbio no qual verificaram um rápido aumento da  $T_g$  com acréscimo de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e que a estabilidade térmica desta composição é alta, logo, a presença deste óxido diminui a tendência à cristalização do vidro atuando como um inibidor da cristalização. Também que o aumento do óxido de nióbio aumentou as resistências química e mecânica, além da dureza.

Cassanjes (2003) estudou vidros deste sistema,  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ , utilizando temperatura de fusão em torno de 800 °C, sendo ressaltado que a utilização de dois óxidos alcalinos diferentes é um fenômeno bem conhecido para várias propriedades físico-químicas em vidros óxidos. Ainda, que o domínio vítreo é estendido para a região de menor concentração de  $\text{TeO}_2$  quando se usam dois alcalinos. Quando um alcalino substitui o outro

progressivamente em um vidro, há a mudança de muitas propriedades como viscosidade, condutividade elétrica, estabilidade térmica (que é maior do que quando se utiliza apenas um alcalino), etc., sendo que a estabilidade à cristalização é máxima quando estes se encontram em mesma proporção.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostrou que o acréscimo de  $\text{GeO}_2$  diminui a tendência à cristalização da amostra e aumenta progressivamente a  $T_g$  (aumento na rigidez da rede vítrea). A transparência na região do infravermelho foi avaliada, onde os vidros transmitem até aproximadamente  $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  ( $5,5\text{-}6,2 \mu\text{m}$ ). A Figura 6 apresenta um espectro de transmissão para o vidro de composição molar  $60\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{Li}_2\text{O}$ , sendo observado que os limites se encontram entre  $0,4$  a  $5,3 \mu\text{m}$ .

Figura 6 - Espectro de transmissão para a amostra vítrea de composição molar  $60\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{Li}_2\text{O}$ .



Fonte: CASSANJES (2003, p.60).

A Tabela 4 apresenta alguns valores dos parâmetros térmicos relacionados aos vidros teluritos contendo estes óxidos, no qual é possível comparar nestes parâmetros a influência de cada óxido quando combinado ao  $\text{TeO}_2$ . Nesta tem-se a  $T_g$ , que um maior valor pode indicar uma maior conectividade da rede vítrea. Também o valor de  $T_x$ , que se refere ao valor de temperatura de início de pico de cristalização; e o valor  $T_x\text{-}T_g$  é um parâmetro utilizado para verificar a estabilidade vítrea frente à cristalização, quanto maior este valor, mais estável o material.

Tabela 4 - Parâmetros térmicos T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> e T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub> para algumas composições de vidros teluritos.

Composição Vítre	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>x</sub> (°C)	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub> (°C)	Referência
80TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	421	543	123	Dai et al. (2005)
80TeO <sub>2</sub> -20K <sub>2</sub> O	251	327	76	Öz (2006)
80TeO <sub>2</sub> -20Li <sub>2</sub> O	264	328	64	Idalgo (2009)
80TeO <sub>2</sub> -10Li <sub>2</sub> O-10GeO <sub>2</sub>	321	409	88	Yankov et al. (2012)
60TeO <sub>2</sub> -20Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10K <sub>2</sub> O-10Li <sub>2</sub> O	388	460	72	Cassanjes (2003)
70TeO <sub>2</sub> -10GeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10K <sub>2</sub> O	377*	478*	101	Lo (2016)
60TeO <sub>2</sub> -10GeO <sub>2</sub> -10Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 10K <sub>2</sub> O-10Li <sub>2</sub> O	316	520	204	Cassanjes (2003)

Fonte: Da autora.

Nota: \*Taxa de aquecimento de 20 °C/min. Nas demais composições a taxa é 10 °C/min.

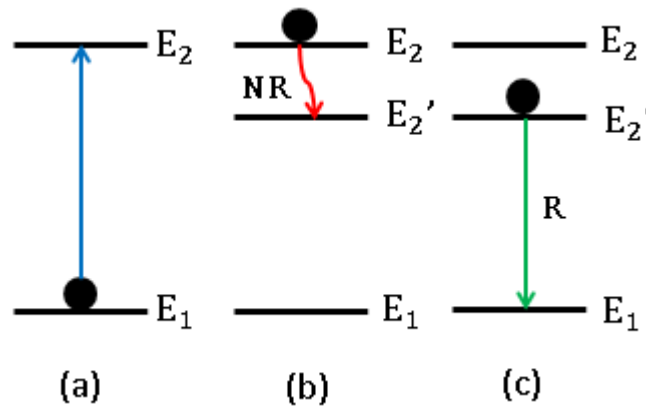
### 3.5 Luminescência e íons terras-raras

#### 3.5.1 Luminescência

A luminescência pode ser definida como a emissão de radiação eletromagnética por um material quando excitado por uma fonte de energia. As características das propriedades luminescentes podem ser obtidas quando se incorpora a uma matriz hospedeira um íon ativador (estranho à matriz) em pequenas quantidades. Então quando o material é excitado por uma fonte de energia, o íon ativador produz um centro que absorve esta energia e converte em radiação eletromagnética (CASSANJES, 2003). Esta energia de excitação pode ser fornecida por diversas fontes: térmica (termoluminescência), pressão (triboluminescência), reações químicas (quimioluminescência), campo elétrico (eletroluminescência), ultrassom (sonoluminescência), radiação eletromagnética (fotoluminescência), etc. (FREIRIA, 2017).

A energia de excitação absorvida pelo íon ativador permite que o elétron passe do nível fundamental ( $E_1$ ) para um nível excitado ( $E_2$ ). Com o retorno do elétron do nível excitado ( $E_2$ ) para o nível fundamental ( $E_1$ ) ocorre a emissão pela luminescência e dissipação de calor. Pode ser que ocorra um decaimento não radiativo (NR) para um estado intermediário ( $E_2'$ ) antes de o elétron decair radiativamente (R) para o estado fundamental, diminuindo a eficiência do processo de emissão radiativo (Figura 7) (CASSANJES, 2003).

Figura 7 - Processo de luminescência: (a) excitação, (b) decaimento não radiativo e (c) decaimento radiativo.



Fonte: Adaptado de CASSANJES (2003).

Pode ocorrer também a presença de um íon sensibilizador, que absorve a energia de excitação e transfere a energia absorvida para o íon ativador (também chamado de aceitador), que então luminesce. Se o íon aceitador estiver no estado fundamental poderá passar para o estado excitado; e se já estiver no estado excitado poderá passar a um nível superior de onde pode decair radiativamente gerando luminescência por Conversão Ascendente de Energia (CAE) (CASSANJES, 2003; FRAGOSO, 2003).

O íon sensibilizador pode ser outro íon estranho a matriz ou a própria matriz, que pode agir como um sensibilizador transferindo a energia absorvida para o íon ativador. Caso não ocorra emissão do íon ativador se considera que este íon é um supressor da emissão do sensibilizador. As diferentes combinações entre os íons sensibilizador e/ou ativador são muito importantes na luminescência, já que dependendo da combinação desses íons é possível obter desde maiores intensidades, até mesmo diferentes perfis de emissão (CASSANJES, 2003; FRAGOSO, 2003).

Encontram-se aplicações de materiais luminescentes em lâmpadas fluorescentes, televisores, filmes finos eletroluminescentes (TFEL - *Thin Film Eletroluminescent*), painéis de plasma (PDP - *Plasma Display Panel*), lasers, diodos emissores de luz (LED - *Light Emitting Diode*), sensores, etc. (FREIRIA, 2017; NASCIMENTO, 2014). Também pesquisas como: material luminescente emissor de amarelo para diodos emissores de luz branca (LIN et al., 2017), material luminescente de  $\text{CaB}_6\text{O}_{10}:\text{Pb}$  para detecção de radiação (OLIVEIRA et al., 2017), propriedades luminescentes e amplificação óptica de vidro escândio-fosfo-ítrio-alumina-sílica dopado com érbio para aplicação em fibra óptica (REDDY et al., 2018), e materiais luminescentes para energia fotovoltaica (SANTHOSH et al., 2018).

Devido às características ópticas, os íons terras-raras são considerados uma classe de íons ativadores, possuindo crescente aplicação tecnológica e por isso são muito utilizados (CASSANJES, 2003).

### 3.5.2 Íons terras-raras ( $TR^{3+}$ )

Os elementos denominados terras-raras (TR) são aqueles que pertencem à família dos lantanídeos, mais o Escândio e o Ítrio. Os lantanídeos são caracterizados por apresentarem em seu estado neutro a configuração eletrônica do xenônio, seguida do preenchimento sequencial das demais camadas -  $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$  ( $n = 1$  a  $14$ ). O estado de oxidação mais comum das terras-raras é o trivalente ( $TR^{3+}$ ) (embora algumas também possam apresentar estados de oxidação divalentes e tetravalentes) e ao ionizar-se perdem seus elétrons dos orbitais mais externos (FREIRIA, 2017; REMONTE, 2008).

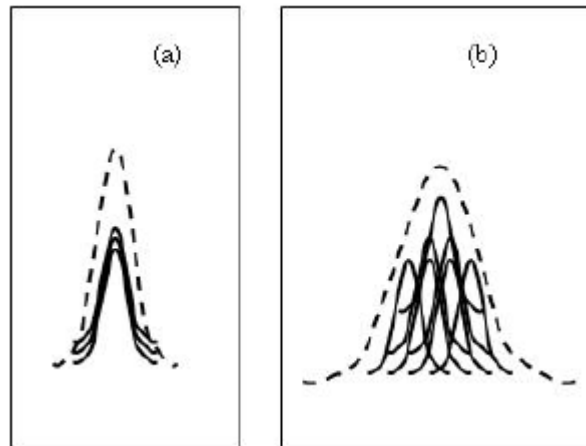
Os  $TR^{3+}$  apresentam o efeito de contração, que consiste em diminuir de forma significativa e constante o tamanho dos átomos e dos íons conforme se aumenta o número atômico e a ionização. Ainda, uma vez que os orbitais 4f são internos, os elétrons presentes neles são protegidos (blindados) das interações com forças externas pelos elétrons presentes nos orbitais 5s e 5p. Devido a isto as propriedades ópticas dos  $TR^{3+}$  são pouco afetadas pelo ambiente e permanecem praticamente constantes quando são incorporados em sólidos. Essa característica é a diferença principal entre estes íons e os metais de transição, nos quais os elétrons 3d se localizam numa camada mais externa e por isso são bastante afetados pelo meio no qual estão inseridos (LO, 2016; REMONTE, 2008).

A luminescência dos  $TR^{3+}$  se deve ao fato dos orbitais 4f não serem completamente preenchidos, apresentando certo número de níveis desocupados; os elétrons então presentes neles podem ser levados por absorção da energia de excitação para estes níveis vazios que por sua vez ao decaírem, luminescem. Sendo assim, os  $TR^{3+}$  que não possuem elétrons 4f ou que os orbitais 4f são completos não possuem níveis de energia eletrônicos que possam promover os processos de excitação e de emissão de luminescência, por exemplo, o lantânio (La), que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental (BURTAN et al., 2011; REMONTE, 2008).

Os íons  $TR^{3+}$  apresentam comportamentos diferentes quando são dopados em vidros e cristais. Nos cristais normalmente os espectros apresentam uma estrutura mais resolvida e menos alargada que nos vidros, que apresentam um alargamento não homogêneo - nos vidros

cada íon sente a perturbação do meio no qual está inserido de maneira diferente um do outro, e quando somadas expandem a largura da linha (Figura 8) (ALMEIDA, 2009; AMARAL, 2010).

Figura 8 - Pico de intensidade de luminescência para um conjunto de íons: (a) numa rede cristalina (largura de linha homogênea) e (b) numa rede vítrea (largura de linha não homogênea devido a soma dos diferentes sítios).



Fonte: AMARAL (2010, p.07).

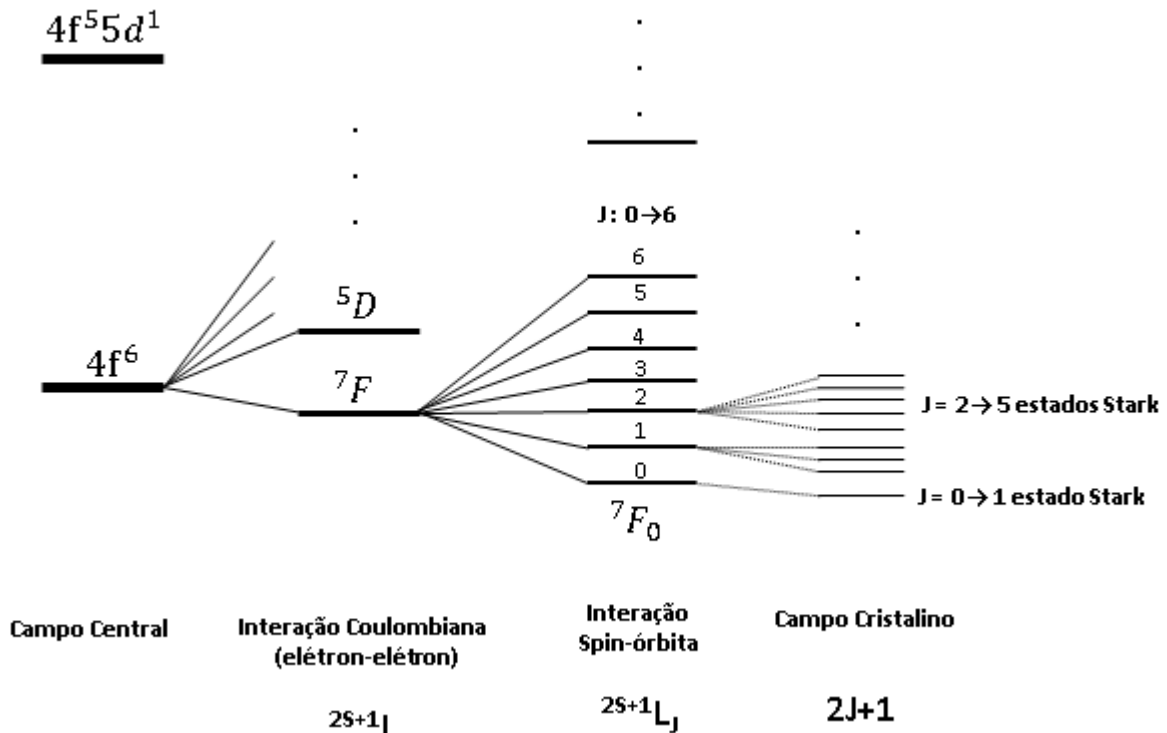
### 3.5.2.1 Mecanismos de transição nos íons terras-raras

A separação dos subníveis dos íons  $TR^{3+}$  depende do número de elétrons envolvidos no sistema e da simetria local; e de acordo com esta simetria ocorre a quebra da degenerescência. A quebra da degenerescência é causada por três efeitos principais, sendo os dois primeiros efeitos presentes no íon livre e correspondem a interação Coulombiana (elétron-elétron) e o acoplamento spin-órbita. Quando o íon terra-rara se encontra incorporado em uma matriz aparece o terceiro efeito, que corresponde a interação com o campo cristalino (ou campo ligante no caso de vidros). A Figura 9 apresenta a ação dos três efeitos na quebra de degenerescência da configuração  $4f$  de um íon  $TR^{3+}$  (CASSANJES, 2003; THIEL, 2003):

No primeiro efeito, a interação Coulombiana (elétron-elétron) se refere a interação entre elétrons da mesma camada e resulta em termos  $^{2S+1}L$  separados por energias da ordem de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ , sendo que  $L$  representa o número quântico de momento angular orbital (cujos valores podem ser 0,1,2,3,4,...correspondendo respectivamente às letras S, P, D, F, G),  $S$  representa o número quântico de momento angular de spin, o qual é um número positivo ou múltiplo de  $\frac{1}{2}$ , e  $2S+1$  representa a multiplicidade do termo. A interação spin-órbita

corresponde ao segundo efeito, que desdobra então os termos  $^{2S+1}L$  nos níveis  $^{2S+1}L_J$ , separados por energias da ordem de  $10^3 \text{ cm}^{-1}$ , com J correspondendo ao número quântico de momento angular total, que é uma combinação entre S e L. Para os íons terras-raras tem-se que:  $\text{Ce}^{3+}$  ao  $\text{Eu}^{3+}$ :  $J = L - S$ , que é o caso quando o número de elétrons 4f é menor que 7; e  $\text{Tb}^{3+}$  ao  $\text{Yb}^{3+}$ :  $J = L + S$ , que é quando o número de elétrons 4f é superior a 7. O terceiro efeito é o do campo cristalino (ou ligante), que quando presente remove a degenerescência dos estados J, resultando em, no máximo,  $2J+1$  (se J for inteiro) ou  $J + \frac{1}{2}$  (se J for semi-inteiro) estados Stark, dependendo da simetria do campo. A separação desses estados é da ordem de  $\approx 100 \text{ cm}^{-1}$  (AMARAL, 2010; CASSANJES, 2003; FREIRIA, 2017; LO, 2016).

Figura 9 - Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon terra-rara devido a interação Coulombiana, interação spin-órbita e do campo cristalino.



Fonte: Adaptado de BOSCO (2013).

Os principais mecanismos das transições dos níveis 4f dos  $\text{TR}^{3+}$  são de dipolo elétrico e de dipolo magnético. O operador das transições por dipolo magnético possui propriedades de uma transformação par sobre inversão e permite que ocorram transições entre estados de igual paridade (MATOS, 2012; THIEL, 2003). Já as transições de dipolo elétrico (DE) provocam um momento dipolar elétrico<sup>6</sup> transitório. As transições por DE estão sujeitas a

<sup>6</sup> O momento dipolar da transição pode ser considerado como uma medida da quantidade de movimento de uma transição transmitida para o campo eletromagnético (MATOS, 2012).

regra de seleção de paridade de Laporte. Esta regra dispõe que as transições por DE possuem uma transformação ímpar sobre inversão, o que faz com que esta ocorra somente com funções de onda de paridade oposta. Assim, as transições entre orbitais pares (g - *gerade*) e ímpares (u - *ungerade*) são permitidas, mas entre mesma paridade não (g-g ou u-u). Como as transições f-f possuem o mesmo valor de momento angular - *l*, estas possuem mesma paridade e, portanto, pela regra de seleção de Laporte são proibidas. No entanto, a influência do campo é suficiente para promover uma pequena mistura de paridade, permitindo que as transições ocorram pelo mecanismo de dipolo elétrico “forçado” (induzido), e são descritas pela teoria de Judd-Ofelt (FRAGOSO, 2003; MATOS, 2012; THIEL, 2003).

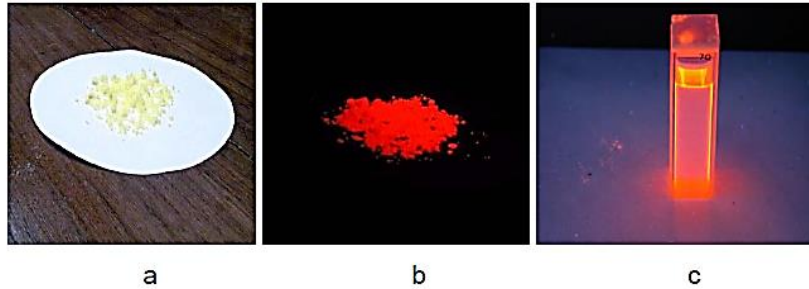
### 3.5.3 Európio

O elemento terra-rara európio (Eu) possui número atômico 63, massa atômica 152u, e distribuição eletrônica [Xe] 4f<sup>7</sup>6s<sup>2</sup>, como íon trivalente (Eu<sup>3+</sup>) a distribuição fica [Xe] 4f<sup>6</sup> (BINNEMANS, 2015). Sob a forma de óxido (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é empregado principalmente como absorvente de nêutrons no controle de reatores nucleares, em lâmpadas tricromáticas, telas de TV de alta definição, filmes de raios X, biomedicina e como agente para produção de vidros fluorescentes. Uma das aplicações mais importante do európio é o fósforo vermelho Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (YOX) em lâmpadas fluorescentes (BINNEMANS, 2015; THIEL, 2003).

Em se tratando da dopagem do Eu<sup>3+</sup> em matrizes vítreas, podem-se citar pesquisas como: propriedades ópticas e espectroscópicas do Eu<sup>3+</sup> em vidros e vitrocerâmicas teluritos (TeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>) (STAMBOULI et al., 2013) se apresentando promissor em aplicações como amplificadores; efeito do tratamento térmico nas propriedades ópticas em teluritos dopados com Eu<sup>3+</sup> (DWIVEDI et al., 2015); vitrocerâmica de telurito contendo nanocristais de SrF<sub>2</sub> dopada com Eu<sup>3+</sup> (WALAS et al., 2017) que apresentaram tempos de vida maiores que a matriz vítrea precursora; e propriedades espectroscópicas e estruturais do Eu<sup>3+</sup> em vidros teluritos contendo nanopartículas de Ag (HAOUARI et al., 2018).

Uma das características de interesse em relação ao európio é a sua região de emissão. Os compostos que possuem o íon Eu<sup>3+</sup> apresentam bandas de emissão numa faixa que vai do visível ao infravermelho. Quando excitados com luz ultravioleta emitem luz vermelha (Figura 10) (SILVA, 2010).

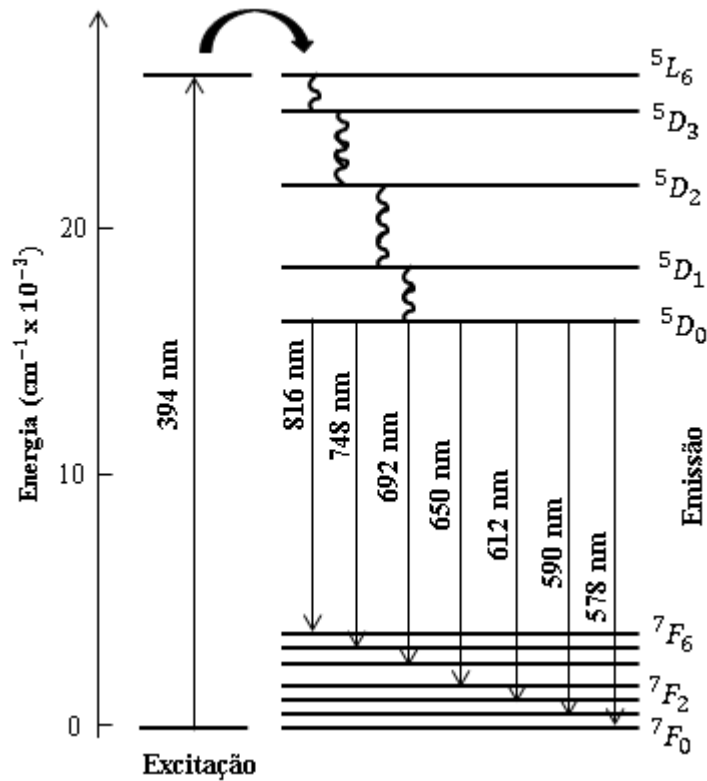
Figura 10 - Compostos com  $\text{Eu}^{3+}$ : a) sólido sob a luz visível, b) sólido sob a luz ultravioleta, e c) solução sob a luz ultravioleta.



Fonte: SILVA (2010, p. 01).

Além disso, o íon európio é muito empregado como sonda estrutural através de seus espectros. Estes permitem explorar o ambiente ao redor do íon quando incorporado em vidros e cristais para estudar sobre suas simetrias. Em geral bandas largas no espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  indicam sítios não homogêneos (BINNEMANS, 2015; SILVA, 2010). O diagrama de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  é apresentado na Figura 11, sendo que o principal estado emissor deste íon é o nível  $^5\text{D}_0$ , e a Tabela 5 apresenta as características das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=0 \rightarrow 6$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (REIS, 2012; SILVA, 2010).

Figura 11 - Diagrama de níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$ .



Fonte: Adaptado de SILVA (2010).

Tabela 5 - Características das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $J=0 \rightarrow 6$ ).

Transição	Mecanismo	Faixa e (baricentro) (nm)	Intensidade	Informação
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	DE	577-581 (578)	Muito Fraca	Transição não degenerada
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	DM	585-600 (590)	Forte	Não depende da vizinhança
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	DE	610-625 (612)	Muito Forte	Hipersensível
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	DE	640-655 (650)	Muito Fraca	Proibida
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	DE	680-710 (692)	Muito Forte	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$	DE	740-770 (748)	Muito Fraca	Proibida e raramente observada
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$	DE	810-840 (816)	Muito Fraca	Raramente medida

Fonte: REIS (2012, p.10).

Na utilização de um íon para elucidação estrutural seus espectros devem apresentar diferenças ao alterar o ambiente químico ao seu redor. No caso do  $\text{Eu}^{3+}$ , a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é de natureza dipolo magnético (DM) e sua intensidade é muito pouco afetada pelo ambiente no qual se encontra o íon. Ou seja, esta transição não depende da estrutura em suas vizinhanças sendo considerada uma transição de referência. Já a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , de natureza dipolo elétrico (DE), é hipersensível ao ambiente em que o íon está inserido e sua intensidade varia quando se altera a simetria ao redor do íon (BINNEMANS, 2015; SILVA, 2010). Assim, a razão de intensidade destas duas transições (ou razão de assimetria), definida como “[...] medida do grau de distorção de simetria de inversão do ambiente onde o íon está inserido na rede” (AMARAL, 2010, p.64), pode ser usada como indicativo do sítio de simetria do  $\text{Eu}^{3+}$  (BINNEMANS, 2015).

Ainda, a presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  indica que o íon se encontra em um ambiente de baixa simetria, pois esta transição é proibida para ambientes com centro de inversão. Caso a intensidade desta transição seja muito baixa a simetria deve ser relativamente alta. Outra característica desta transição é que como ambos os níveis ( ${}^5D_0$  e  ${}^7F_0$ ) são não degenerados ( $J=0$ ), se o espectro apresentar mais de um pico nesta região se conclui que o íon está inserido em mais de um sítio emissor (BINNEMANS, 2015; SILVA, 2010).

### 3.6 Niobato de lantânio (LaNbO<sub>4</sub>)

Entre os materiais eletro-ópticos, os niobatos têm ganhado considerável atenção. Quando dopados com elementos terras-raras possuem características como a estabilidade química e eletroquímica, atividade fotoeletrônica, condutividade iônica, além das propriedades luminescentes e ferroelásticas (SIQUEIRA, 2010).

Dentre os niobatos encontra-se o niobato de lantânio (LaNbO<sub>4</sub>), que é um material de grande interesse e tem aplicações como o uso em células-solares, sensores de hidrogênio, fotocatalise para degeneração de contaminantes, óptico-eletrônicas, LEDs, etc. (FREIRIA, 2017). Também estudos de propriedades ópticas e ferroelétricas no niobato de lantânio contendo lítio (DIAZ-MORENO et al., 2018), das propriedades luminescentes do niobato de lantânio dopado com Er<sup>3+</sup> - apresentando emissões nas cores verde e vermelha (GOMES et al., 2016), e propriedades dielétricas do LaNbO<sub>4</sub> contendo BaCu(B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) (XIAO et al., 2018).

O LaNbO<sub>4</sub> possui temperatura de fusão de 1650 °C (acima da fusão dos teluritos) e *band gap* de aproximadamente 4,8 eV, apresentando uma emissão azul e ultravioleta quando excitado por radiação ultravioleta ou raios X, respectivamente. Apresenta alto índice de refração (~2,25) e baixa energia de fônons (~900 cm<sup>-1</sup>), sendo que o primeiro é indicativo de maior eficiência na propagação da luz e no desenvolvimento de instrumentos ópticos, e o segundo indica as perdas de energia do material (ANAN'EVA et al., 1975; FREIRIA, 2017; HSIAO et al., 2007).

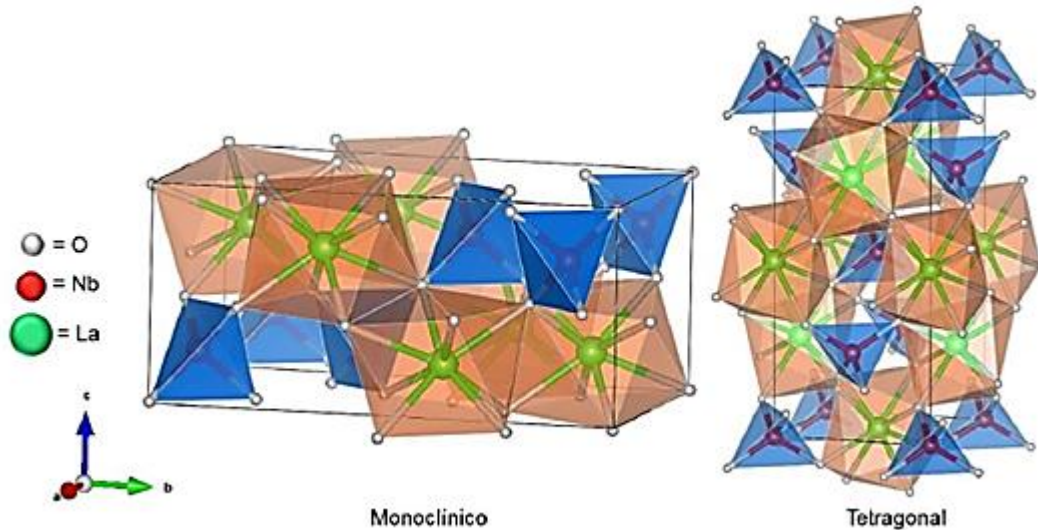
O LaNbO<sub>4</sub> é um material polimorfo que apresenta ferroelasticidade<sup>7</sup>, e segundo estudos realizados por Jian e James (1997), a transição reversível entre as fases monoclinica e tetragonal no LaNbO<sub>4</sub> ocorre em uma faixa de temperatura entre 490 °C e 525 °C, valores também apontados por Hsiao et al. (2007) e Hadidi et al. (2012), de 400-500 °C para Gomes et al. (2016) e de 400-525 °C por Nascimento (2014). A célula unitária da fase monoclinica pode ser considerada como uma distorção da tetragonal; e sua estrutura pode ser entendida como sendo formada por unidades de íons La<sup>3+</sup> em sítios dodecaédricos, enquanto os íons Nb<sup>5+</sup> localizam-se em sítios tetraédricos. Na fase tetragonal a estrutura pode ser admitida como sendo formada por unidades de íons La<sup>3+</sup> e NbO<sub>4</sub><sup>-</sup>, em que os cátions La<sup>3+</sup> se encontram

---

<sup>7</sup> A ferroelasticidade é um rearranjo espontâneo da estrutura interna, em que cada cristal se subdivide em uma série de regiões minúsculas, os domínios, sendo que estes domínios têm o mesmo arranjo atômico, mas são orientados em direções diferentes. Este rearranjo cria uma tensão espontânea em cada domínio que continua a existir mesmo na ausência de tensão externa (uma força externa agindo sobre o material) (MOKKELBOST et al., 2006).

presentes nas faces e arestas da célula unitária, enquanto os ânions  $\text{NbO}_4^-$  formam estruturas tetraédricas (Figura 12) (NASCIMENTO, 2014).

Figura 12 - Célula unitária das fases monoclinica e tetragonal do  $\text{LaNbO}_4$ .



Fonte: FREIRIA (2017, p.30).

Este material pode ser obtido por diversas rotas, como a reação em estado sólido, utilizada por Junli et al. (2010), Sakakabira et al. (2013), Nascimento (2014) e Gomes et al. (2016); e pelo método sol-gel, estudado por Hsiao et al. (2007) e Meireles (2011). Também é possível obter o niobato de lantânio pelo processo de pirólise de aerossol, aplicados por Mokkelbost et al. (2006) e Freiria et al. (2018).

A pirólise de aerossol é um método utilizado para a síntese de alta pureza homogênea de pós-cerâmicos e que permite a preparação de materiais de dimensões micro e nanométricas apresentando partículas geralmente esféricas. Assim, o processo possibilita a rápida obtenção de materiais luminescentes em uma única etapa (como o lantânio na série dos lantanídeos possui o maior raio iônico, este é facilmente substituído pelos outros dentro da estrutura do niobato) e sem resíduos orgânicos provenientes dos solventes e precursores. O processo de pirólise de aerossol envolve a geração de gotículas por nebulização da solução de partida. As gotas geradas são então direcionadas para um forno aquecido por um gás de arraste. No forno ocorre a evaporação do solvente, e as reações internas nas partículas levam a formação do produto final, que é coletado por um filtro eletrostático (FREIRIA, 2017; MARINS, 2010).

### 3.7 Incorporação de nanopartículas cristalinas em vidros como método para obtenção de vitrocerâmicas

Apesar de o método clássico de preparação de vitrocerâmicas ter alcançado um grande progresso na obtenção de nanocristais em vidros, quando se trata do controle composicional e nanoestrutural dos nanocristais em vitrocerâmicas contendo  $TR^{3+}$  isto se torna mais difícil. Além disso, como a nanoestrutura obtida é influenciada pela composição, estrutura e história térmica do vidro<sup>8</sup>, os parâmetros de tempo e temperatura no processo de cristalização não são triviais. Logo, a determinação das condições necessárias no tratamento térmico para a cristalização de uma fase de composição desejada torna-se uma tarefa difícil, principalmente quando se deseja obter nanocristais dopados e co-dopados (LLORDÉS et al., 2013; REMONTE, 2008; ZHAO et al., 2016b).

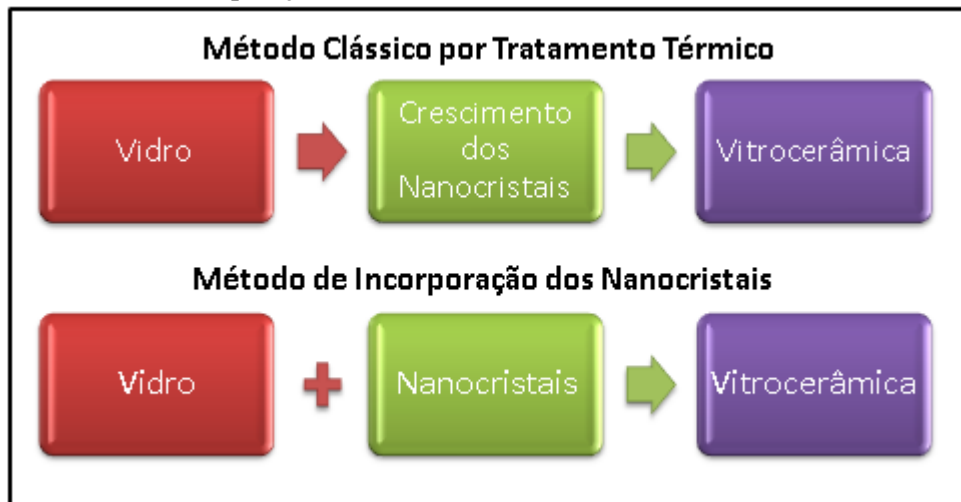
Por exemplo, trabalhando com vitrocerâmicas de vidros teluritos no sistema  $TeO_2$ - $TiO_2$ - $BaO$  dopados com  $Er^{3+}$ , Matos (2012) objetivou a obtenção da fase  $BaTiO_3$  (titanato de bário), mas, além desta fase acabou obtendo outras fases dependendo do tipo de tratamento, como a fase  $BaTeO_3$  (telurito de bário), além de diferenças na obtenção das fases ao dopar o vidro com érbio. Xu et al. (2011) ao trabalharem com vitrocerâmicas de oxifluoretos ( $40SiO_2$ - $30Al_2O_3$ - $18Na_2O$ - $12LaF_3$ ) co-dopadas com  $Pr^{3+}$ - $Yb^{3+}$  observaram que os íons  $Pr^{3+}$  se incorporavam dentro dos cristais  $LaF_3$  obtidos, o mesmo não acontecendo com os íons  $Yb^{3+}$ , e assim o objetivo de que o crescimento dos cristais no vidro melhora-se a transferência de energia entre os íons não foi atingido.

Deste modo, ao invés de obter os nanocristais dentro do vidro pelo crescimento através de tratamento térmico para obtenção de vitrocerâmicas contendo íons  $TR^{3+}$ , uma alternativa seria incorporar estes nanocristais (NC) no vidro previamente preparados com as características desejadas. Esta incorporação pode então utilizar as técnicas para sintetizar tais nanocristais e assim permitir um maior controle da concentração e das propriedades do material vítreo resultante (ZHAO et al., 2016a). O diagrama simplificado da Figura 13 apresenta uma comparação entre os métodos de obtenção de vitrocerâmicas clássico e o proposto por incorporação dos nanocristais.

---

<sup>8</sup> A história térmica do vidro se refere às condições de resfriamento durante o processo de obtenção. Por exemplo, vidros de mesma composição que foram preparados com taxas de resfriamento diferentes podem apresentar estruturas diferentes (CASSAR, 2014).

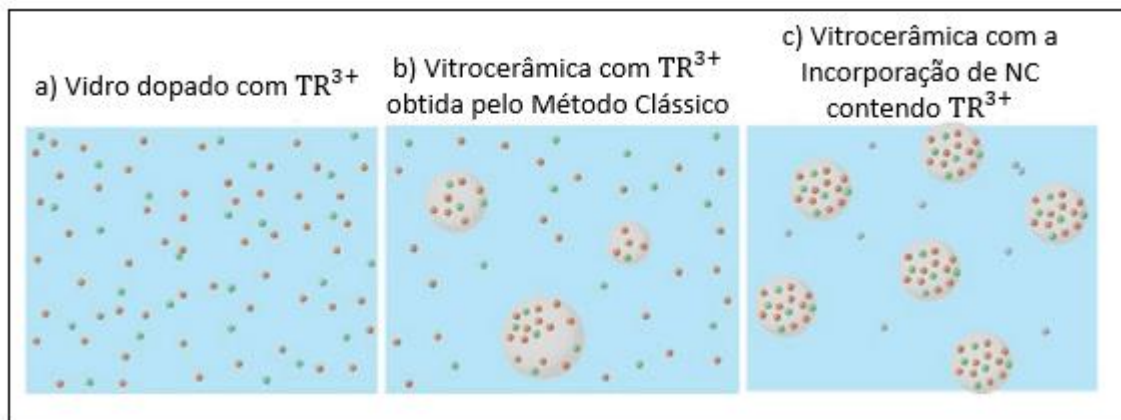
Figura 13 - Diagrama simplificado dos métodos de obtenção de vitrocerâmicas clássico por tratamento térmico e de incorporação de nanocristais.



Fonte: Da autora.

A Figura 14 apresenta um esquema ilustrativo teórico para comparar a diferença de homogeneidade e dispersão dos íons  $TR^{3+}$  e das nanopartículas cristalinas de: (a) um vidro dopado com terras-raras ( $TR^{3+}$ ), (b) vitrocerâmica obtida pelo método clássico (tratamento térmico) e, (c) a vitrocerâmica obtida pela incorporação das NC. Os pequenos pontos em c representam os íons  $TR^{3+}$  que foram dissolvidos das NC. Ao comparar os íons em b e c é possível verificar que na vitrocerâmica obtida pelo método convencional há uma menor homogeneidade e diferença nos tamanhos e características dos nanocristais quando comparado ao material obtido pela incorporação dos nanocristais. Deste modo, ao incorporar os nanocristais previamente preparados, pode se ter um maior controle da composição, da homogeneidade e dispersão, do tamanho dos nanocristais e da escolha de um ambiente químico ao redor dos íons terras-raras que promova o aumento do seu potencial luminescente (ZHAO et al., 2016a).

Figura 14 - Ilustração esquemática teórica dos íons  $TR^{3+}$  distribuídos em: (a) dopagem no vidro; (b) crescimento dos nanocristais na vitrocerâmica; e (c) vitrocerâmica pela incorporação dos nanocristais no vidro.



Fonte: Adaptado de ZHAO et al. (2016a, p.01).

Na literatura é difícil encontrar trabalhos que envolvam incorporação de nanocristais em vidros, especialmente para obtenção de vitrocerâmicas. Pesquisas que envolvam este tipo de incorporação na obtenção de vitrocerâmicas foram feitas por Zhao et al. (2016a/b), os quais desenvolveram um método que chamam de “dopagem direta” para incorporar nanocristais de Conversão Ascendente de Energia (CAE) em vidro. O grupo de pesquisa australiano acredita que o método, que supera algumas deficiências de abordagens anteriores para o crescimento de nanopartículas cristalinas em vidro, poderia oferecer uma nova rota para aplicações futuras de “vidro inteligente” em biomedicina, sensores de radiação, tecnologia de exibição, etc. Alegam que o método clássico por tratamento térmico, embora promissor para alguns tipos de nanocristais, apresenta desvantagens químicas e físicas significativas quando se trata de nanocristais contendo  $TR^{3+}$ , especialmente para processos envolvendo CAE. Essas desvantagens limitam a capacidade de controle fino das propriedades ópticas do sistema e podem até levar ao aumento da dispersão da luz e perda óptica no material resultante (WILLS, 2016; ZHAO et al., 2016a/b).

Trabalhando com amostras de vidro telurito ( $75TeO_2-15ZnO-10Na_2O$  - TZN), estes primeiramente fundiram os precursores a  $745\text{ }^\circ\text{C}/30$  minutos. Em seguida, reduziram a temperatura para  $577\text{ }^\circ\text{C}/10$  minutos, e foram adicionados nanocristais (170 ppm) de  $LiYF_4:Yb:Er$  (obtidos pelo método de decomposição térmica e submetidos a um processo de secagem, que apresentam temperatura de decomposição de  $625\text{ }^\circ\text{C}$ ), permanecendo então por 05 minutos e depois vertido em molde. O grupo usou uma variedade de testes de fluorescência para mostrar que o material resultante exibiu desempenho fotônico superior, com baixa dispersão e perda óptica desprezível. Os resultados de luminescência também

foram utilizados para validar a permanência dos nanocristais no vidro, e quantificar o percentual de dissolução destes (30-60%), sendo que devido a dissolução, as nanopartículas passaram de 60 para 46 nm de diâmetro, apresentando assim uma dissolução volumétrica de aproximadamente 50%. Além disso, obtiveram padrões de difração de raios X e espectro Raman quase idênticos ao vidro puro, indicando que este manteve a rede vítrea original (BALLATO et al., 2017; ZHAO et al., 2016b).

O resultado, segundo Ebendorff-Heidepre (líder do grupo), poderia ser “um novo mundo de vidros híbridos e dispositivos para tecnologias que utilizam luz”. Ainda, segundo o principal autor dos trabalhos, Zhao, o método de “dopagem direta” poderia ser útil com outros nanocristais, para tirar proveito de suas propriedades únicas em novas aplicações. “Se incorporar vidro com nanopartículas que é sensível à radiação”, disse Zhao, “e então utilizar esse vidro híbrido em uma fibra, poderíamos ter um sensor remoto adequado para instalações nucleares” (WILLS, 2016, traduzido pela autora).

Baseando-se no trabalho de Zhao et al. (2016a/b), Nguyen (2017) aplicou o método de “dopagem direta” utilizando vidros  $45\text{P}_2\text{O}_5-(55-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{NaF}$  ( $x=0$  ou  $10$ ). Este dispõe que para o sucesso do método, um dos fatores importante é encontrar a temperatura correta em que as nanopartículas não se dissolvam ao mesmo tempo em que o vidro apresente viscosidade suficiente para a dispersão delas, uma vez que na metodologia aplicada eles adicionam as NC após o amolecimento do vidro. Também que a estabilidade do vidro frente à cristalização é importante para que não ocorram processos de cristalização no material; e que as NC precisam ser termicamente estáveis.

Na preparação dos materiais, os precursores primeiramente foram ao forno a  $300^\circ\text{C}/15\text{min}$  e depois fundidos a  $750^\circ\text{C}/10\text{ min}$ . Depois o material fundido foi levado a temperaturas variando em  $575$ ,  $600$  e  $650^\circ\text{C}$ , permanecendo por 5 minutos e então  $3,75\%$  m/m de nanopartículas  $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$  foram adicionadas, permanecendo pelos tempos de 3 e 5 minutos antes de vertê-lo. Assim como no material obtido por Zhao et al. (2016), os materiais resultantes visualmente eram transparentes, sem apresentar padrões difratométricos relativos a fase cristalina, nem mudanças estruturais identificadas por Raman ou térmicas pela análise de DSC. Também foi percebida a redução no %T do material quando comparado ao vidro original. No entanto, o processo CAE foi observado na amostra de  $575^\circ\text{C}/3\text{ min}$ , e assim o autor considera que nas demais amostras as nanopartículas possam ter se dissolvido, pois caso as mesmas quantidades de érbio e itérbio fossem adicionadas diretamente no vidro também não apresentaria o processo. Apesar disso com os parâmetros citados os espectros apresentaram picos mais resolvidos. O autor também dispõe a necessidade de se aprimorar a

pesquisa devido a fatores como a alta higroscopicidade do material e a grande presença de bolhas.

Desta forma, a obtenção de vitrocerâmicas por incorporação de nanocristais pode apresentar diversas vantagens, principalmente no que se refere ao controle dos nanocristais, como concentração, estrutura e propriedades desejadas. Além disso, é possível um controle no que se refere a escolha de uma matriz vítrea que não sofra processos de nucleação e crescimento de cristais durante a aplicação. No entanto, os principais desafios do método é encontrar as condições adequadas para garantir a presença dos nanocristais na matriz vítrea (sem ou baixa dissolução), além de uma alta dispersão e homogeneidade (BALLATO et al., 2017; ZHAO et al., 2016a/b).

## 4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.1 Análise Térmica

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC - *Differential scanning calorimetry*) é uma análise térmica no qual é medida a diferença de temperatura entre uma amostra em estudo e uma referência (normalmente um cadinho vazio), enquanto ambas são submetidas a um programa de temperatura. A quantidade de calor fornecida à amostra para que esta se mantenha a uma mesma temperatura que a referência é registrada (fluxo de calor) em função da temperatura (CASSANJES, 2003; THOMAS, 2003).

Quando ocorre alguma reação térmica na amostra em estudo, esta é detectada como um pico nas curvas do DSC, podendo ser endotérmico ou exotérmico; ou como mudança na linha de base. Geralmente transições de fase, desidratações, fusões e algumas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos; enquanto que cristalização, oxidação e outras de decomposição produzem efeitos exotérmicos. Assim, a partir das curvas do DSC é possível obter informações a respeito das características térmicas do material, sendo esta curva dada em termos de fluxo de calor (mW) versus temperatura (°C) ou tempo (minutos). Para os vidros, as temperaturas características são a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de início de cristalização ( $T_x$ ), de pico de cristalização ( $T_p$ ), de início de fusão (da fase cristalina) ( $T_f$ ) e final de fusão (temperatura *liquidus*<sup>9</sup>) ( $T_l$ )<sup>10</sup> (Figura 15) (FERENCZ, 2013; MASSERA, 2009).

Através das temperaturas características obtidas na análise térmica que se escolhe tanto a temperatura para realizar o recozimento do vidro, quanto, quais as temperaturas para cristalização na obtenção de vitrocerâmicas pelo método de tratamento térmico. No caso do recozimento, que é realizado para eliminar as tensões geradas durante o processo de resfriamento, utilizam-se temperaturas abaixo da  $T_g$ . A cristalização é realizada acima da  $T_g$ , e pode variar, como por exemplo, em  $T_x$  ou  $T_p$  (THOMAS, 2013; MASSERA, 2009).

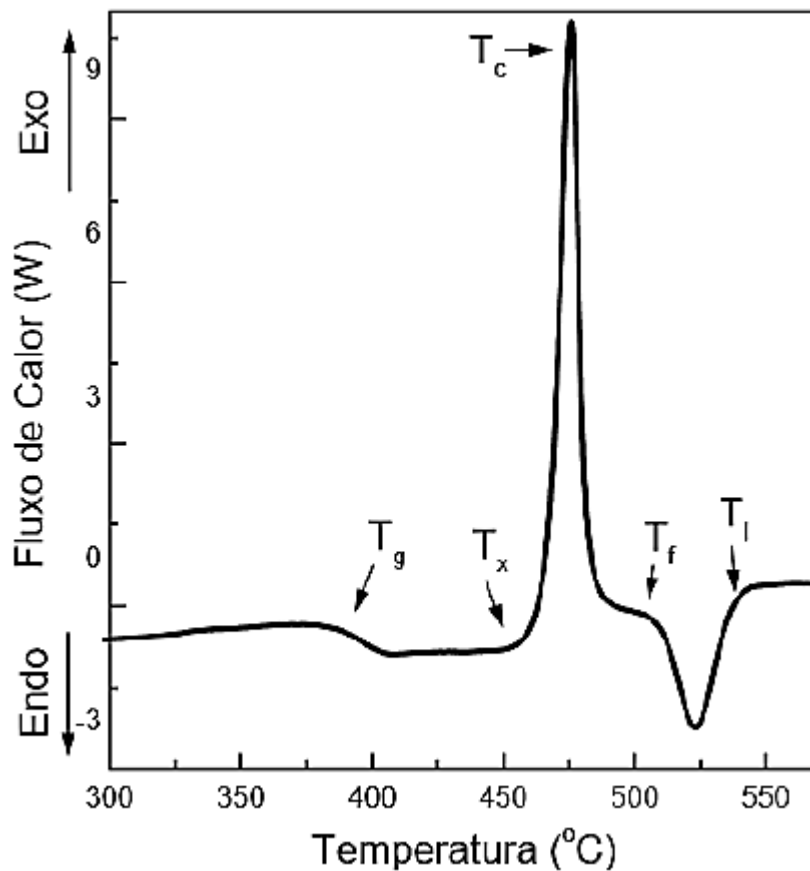
Alguns parâmetros podem ser estabelecidos tanto para descrever a capacidade de formação vítrea quanto a estabilidade térmica frente à cristalização. Um parâmetro que pode indicar a formação vítrea é a razão  $T_g/T_l$ , que quando apresenta valores grandes indicam que uma composição pode formar vidro com facilidade. Isto é considerado, pois, se  $T_g/T_l$  é

<sup>9</sup> Máxima temperatura na qual os cristais podem coexistir com o material em fusão em equilíbrio termodinâmico (FERENCZ, 2009).

<sup>10</sup> Estas temperaturas dependem da taxa de aquecimento utilizada durante as medidas (THOMAS, 2013).

grande, o intervalo entre a  $T_g$  e  $T_l$  é pequeno e a perda da mobilidade das cadeias ocorre com bastante rapidez. Já a estabilidade térmica à cristalização pode ser caracterizada obtendo a diferença  $T_x - T_g$ . Quanto maior este valor, mais estável o vidro frente à cristalização. Como exemplo, para o caso do puxamento de uma fibra óptica, esta diferença deve ser de, pelo menos, cerca de 100 °C para que não haja cristalização da matriz vítrea durante o processo (DAI et al., 2005; THOMAS, 2013).

Figura 15 - Curva de DSC característica de materiais vítreos.



Fonte: CASSANJES (2003, p. 41).

A Análise Térmica Simultânea (STA – *Simultaneous Thermal Analysis*) mede tanto o fluxo de calor (DSC), como a mudança de massa de uma amostra com relação à temperatura (termogravimetria - TG). A medição simultânea dessas duas propriedades pode simplificar a interpretação dos resultados, pois a informação complementar obtida permite a diferenciação entre eventos endotérmicos e exotérmicos que não possuem alteração de peso associada (por exemplo, fusão e cristalização) e aqueles que envolvem uma alteração de peso (por exemplo, degradação) (THOMAS, 2013).

## 4.2 Espectroscopias de absorção no UV-Vis-Nir e FTIR

### 4.2.1 Espectroscopia

A espectroscopia pode ser entendida como o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética é o produto de campos elétricos e magnéticos (perpendiculares entre si) que variam com o tempo em movimento ondulatório e atravessam o vácuo a  $3 \times 10^8$  m/s. O espectro eletromagnético é dividido desde os raios gama até as ondas de rádio, sendo que a faixa onde se encontra o espectro visível é pequena, variando o comprimento de onda ( $\lambda$ ) em torno de  $0,4 \mu\text{m}$  a  $0,7 \mu\text{m}$  (MASSERA, 2009; THOMAS, 2013).

Quando um feixe da onda eletromagnética interage com a superfície de um sólido podem acontecer vários fenômenos ao mesmo tempo (Figura 16). Na absorção, ocorre a excitação de um elétron do nível fundamental para um nível superior de energia, de forma que o fóton tenha energia que corresponda a diferença entre os níveis, permitindo que este seja absorvido. Na reflexão, parte da luz incidente retorna ao meio de origem, sendo o ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência<sup>11</sup>. O espalhamento (elástico ou inelástico) é originado por um desvio na trajetória da luz e causa atenuação do feixe de luz. Na transmissão, o feixe de luz atravessa a amostra. E na luminescência, um fóton é emitido quando o elétron decai de um nível superior ao nível fundamental de energia (THOMAS, 2013).

Figura 16 - Incidência de um feixe de luz num sólido.



Fonte: Da autora.

A absorção pode ser descrita pela Lei de Lambert-Beer conforme Eq. 01 (PEREIRA, 2016; THOMAS, 2013).

<sup>11</sup> Caso o sólido apresente uma superfície irregular pode ocorrer uma reflexão difusa, onde o ângulo de reflexão não é igual ao de incidência.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C, \quad (01)$$

onde,  $A$  corresponde a absorvância,  $I_0$  a intensidade da luz incidente,  $I$  a intensidade da luz transmitida,  $\epsilon$  a absorvidade molar,  $l$  o caminho óptico (espessura) e  $C$  a concentração da espécie absorvedora.

Já a transmitância pode ser entendida como a razão entre as intensidades transmitida e incidente ( $T = I/I_0$ ) variando entre 0 e 1, mas que normalmente é expressa pelo seu percentual (%T). Quando o material transmite muito mais que absorve e reflete é considerado transparente. A cor em materiais transparentes é resultado da seletividade nos comprimentos de onda absorvidos, quando uniforme se apresenta totalmente incolor. Os translúcidos ocorrem quando a luz é transmitida difusamente. E quando o material possui baixa transmissão é considerado opaco (MASSERA, 2009; THOMAS, 2013).

A janela de transparência é frequentemente uma das propriedades essenciais de um vidro. De um extremo tem-se o limite na região do ultravioleta (UV)-visível (Vis) e do outro extremo a região do infravermelho (IV). Deste modo, estes dois extremos delimitam a janela de transparência dos materiais vítreos sendo intrínsecos ao material, dependendo diretamente da composição vítrea (CASSANJES, 2003; ÖZ, 2006; PEREIRA, 2016):

(1) Limite UV-Vis: corresponde ao menor comprimento de onda que o vidro transmite (*cut-off*) ou, o *band gap* - energia que corresponde a diferença de energia entre as bandas de condução e de valência da matriz vítrea (abaixo deste limite o vidro absorverá através da transição entre essas duas bandas e não será mais transparente).

(2) Limite IV: corresponde a fronteira multifônon, de grandes comprimentos de onda, referentes às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos.

#### 4.2.2 *Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo (UV-Vis-Nir)*

A técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir visa medir a intensidade da luz absorvida pela amostra em estudo nas regiões de menores comprimentos de onda, sendo que estes possuem energia suficiente para levar os elétrons no estado fundamental de energia para níveis superiores. Em geral, os equipamentos utilizados para este tipo de espectroscopia possuem uma ou mais lâmpadas como fonte de luz, conjuntos de monocromadores e fendas

que têm a função de selecionar o comprimento de onda que será incidido na amostra, e fotomultiplicadoras que captam a intensidade luminosa transmitida. A absorção é então obtida pela relação entre a intensidade da luz incidida e transmitida conforme descrita pela Eq.01.

Como os resultados de absorção obtidos pelos espectros nos equipamentos não levam em consideração a espessura da amostra, usualmente em amostras sólidas se divide a absorbância pela espessura, obtendo então o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ). Assim, os espectros podem ser expressos pelo coeficiente de absorção *versus* comprimento de onda (HALIMAH et al., 2010; THOMAS, 2013).

#### 4.2.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho (IV ou em inglês, IR - *infrared*) pode ser utilizada tanto para análise estrutural, quanto para determinar a fronteira multifônica da janela de transparência nos vidros. A radiação IV é a radiação localizada nos comprimentos de onda acima da luz vermelha; e diferentemente da absorção no UV-Vis-Nir, a energia desta região não é suficiente para promover transições eletrônicas. No entanto, a frequência desta região é comparável à frequência da vibração das ligações, e conseqüentemente absorção desta radiação. Por exemplo, o espectro de absorção óptica na região do IV é capaz de identificar grupos moleculares via modos vibracionais. Esse é um dos métodos, por exemplo, de identificar a presença da molécula de água (REMONTE, 2008; THOMAS, 2013).

No vidro, o limite de transparência no IV é devido a vibrações de ligações químicas ou harmônicas destas vibrações. Se elementos pesados forem incorporados ao vidro aumenta-se a massa reduzida da ligação, e então o corte do comprimento de onda é deslocado para maiores valores, ou seja, a janela de transparência do vidro é estendida. Portanto o limite no infravermelho está relacionado à massa molar dos átomos constituintes do vidro (CASSANJES, 2003).

Um dos equipamentos utilizados para realizar medidas de absorção ou transmissão no IV é o espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR. Neste equipamento ao invés de se realizar a coleta de dados variando a frequência da radiação IV, esta radiação é guiada por um interferômetro. Na análise, a amostra é exposta à radiação IV e a energia transmitida é detectada e comparada aquela na ausência da amostra. O sinal medido no final é um interferograma, que após a realização de transformada de Fourier resulta num

espectro que seria obtido em um espectrômetro convencional, sendo que o FTIR é uma técnica mais rápida (IDALGO, 2009).

No espectro obtido o número de onda -  $1/\lambda$  (eixo x) - é proporcional a energia incidida e o percentual de transmitância (% T) corresponde a fração da luz incidente que atravessa a amostra (eixo y). Quando a energia incidente corresponde à energia de uma vibração específica ocorre a absorção que aparece como uma banda no espectro. As bandas observadas podem então ser comparadas a valores de referência e assim a identificação das possíveis ligações do material. Também pelos espectros se identifica o limite da janela de transparência dos vidros, que se dá quando o material não apresenta mais transmissão (IDALGO, 2009; THOMAS, 2013).

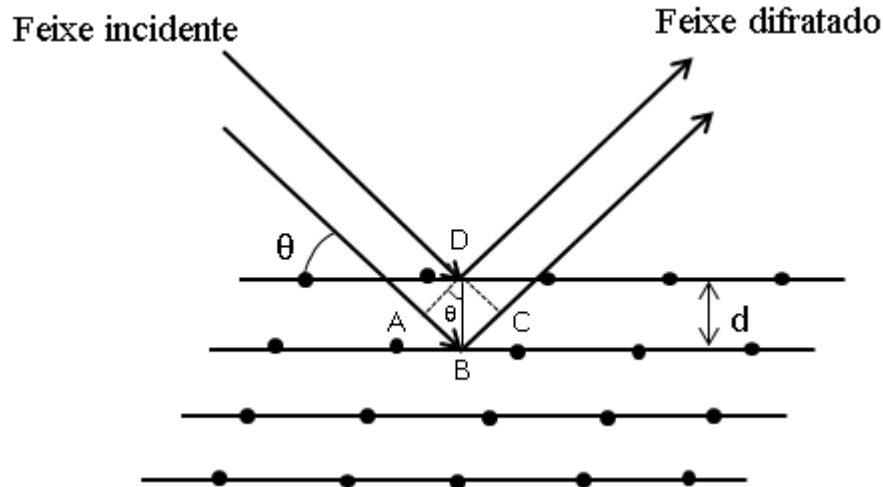
### 4.3 Difração de Raios X (DRX)

Através da técnica de difração de raios X (DRX) é possível acompanhar a evolução das fases e determinar o tipo de arranjo ou estrutura cristalina do material, ou ainda a ausência de cristalinidade. Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda que variam entre 0,01 a 10 nm. Nas estruturas cristalinas, onde os átomos estão arranjados periodicamente no espaço (e as distâncias entre eles sejam próximas ao comprimento de onda da radiação incidente), o fenômeno da difração de raios X ocorre nas direções de difração que satisfazem a Lei de Bragg (Eq.02) (MASSERA, 2009; SIQUEIRA, 2010):

$$n\lambda = 2d\sin\theta . \quad (02)$$

Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda ( $\lambda$ ) incida sobre um cristal a um ângulo  $\theta$ , chamado de ângulo de Bragg,  $d$  será a distância entre os planos dos átomos e  $n$  a ordem da difração (SIQUEIRA, 2010). A Figura 17 apresenta um esquema ilustrativo do fenômeno de difração.

Figura 17 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X.

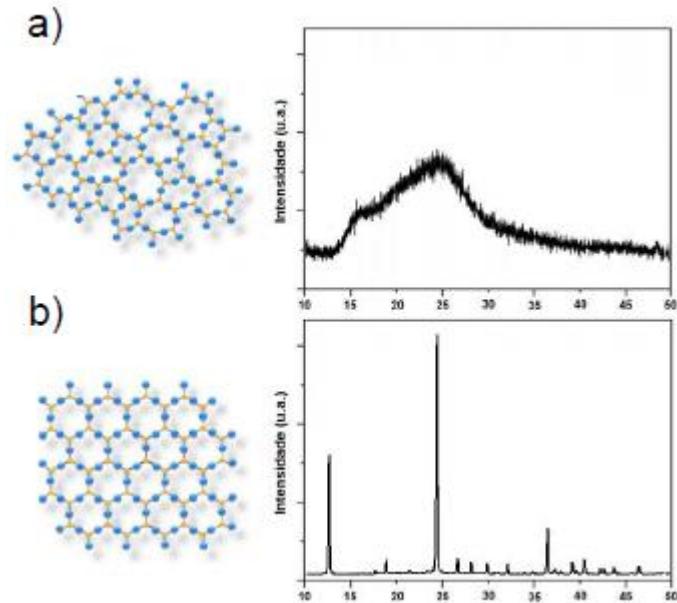


Fonte: IDALGO (2009, p.56).

Um dos métodos para medir a difração de raios X é o Método do pó, que é não destrutivo e amplamente utilizado. Para as medidas de difração usualmente se utiliza um arranjo geométrico conhecido como Geometria de Bragg-Brentano. Essa geometria se trata da emissão de um feixe de radiação monocromático e colimado que incide em uma amostra na forma de pó. O ângulo  $\theta$  é variado pela rotação da amostra, enquanto os dados são coletados por um detector móvel que se movimenta por um ângulo  $2\theta$  (MATOS, 2012).

O feixe difratado é normalmente expresso através de picos que se destacam da linha de base, registrados num difratograma de intensidade *versus* o ângulo  $2\theta$ . O difratograma de vidros caracteriza-se pela ausência de reflexões devido à ausência de periodicidade, no qual é observado um halo característico de materiais que apresentam somente ordem a curto alcance (Figura 18a). Por outro lado, estruturas cristalinas apresentam picos de difração bem definidos para planos de átomos, obedecendo a Lei de Bragg e apresentando um padrão difratométrico característico, permitindo sua identificação através das posições angulares e intensidades relativas dos picos difratados (Figura 18b) (ACÁCIO, 2006; MASSERA, 2009).

Figura 18 - Representação estrutural esquemática bidimensional e os respectivos padrões de difração para: a) material vítreo e b) material cristalino.



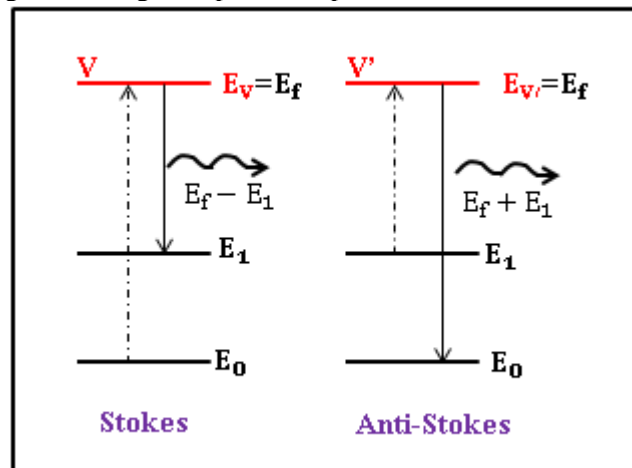
Fonte: PEREIRA (2016, p. 62).

#### 4.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman é normalmente utilizada para obter informações estruturais e se baseia na medida da energia dos fótons espalhados inelasticamente. O espalhamento inelástico corresponde ao espalhamento no qual a frequência da luz espalhada é diferente da frequência da luz incidente. Assim, o efeito Raman é observado quando ao incidir um feixe de radiação monocromático numa amostra, esta possui ligações que estão sujeitas a alterações na polarizabilidade devido a modulação da luz espalhada numa determinada frequência de vibração (FERENCZ, 2013; SIQUEIRA, 2010).

O espalhamento que ocorre no efeito Raman pode ser de dois tipos: Stokes - quando o fóton transfere energia para uma determinada estrutura levando o elétron a um nível de maior energia, ou seja, com energia de espalhamento menor que a incidente; e Anti-Stokes - quando o fóton interage com uma estrutura que o elétron não está no nível fundamental e decai transferindo energia para este fóton, que é espalhado com energia maior que a incidente (Figura 19) (FERENCZ, 2013; PEREIRA, 2016).

Figura 19 - Diagrama energético para os espalhamentos Raman Stokes e Anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de SIQUEIRA (2013).

Na análise, há a incidência de um feixe de radiação na amostra de frequência fixa e a radiação espalhada depois da interação com a amostra é detectada pelo detector. É importante destacar que a frequência de radiação incidente na espectroscopia Raman deve ser inferior às energias eletrônicas do material (para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente) e acima da maior parte das frequências vibracionais fundamentais. Da análise é obtido um espectro no qual a partir das posições, largura e forma dos picos se pode obter informações sobre o caráter estrutural da amostra. Nos espectros Raman de materiais vítreos as bandas são alargadas em relação a bandas referentes a materiais cristalinos devido a falta de simetria que faz com que os níveis vibracionais não sejam bem definidos como em cristais. Assim, para vidros é feita a comparação de bandas a uma referência de composição similar no estado cristalino (SIQUEIRA, 2013; PEREIRA, 2016).

#### 4.5 Índice de Refração

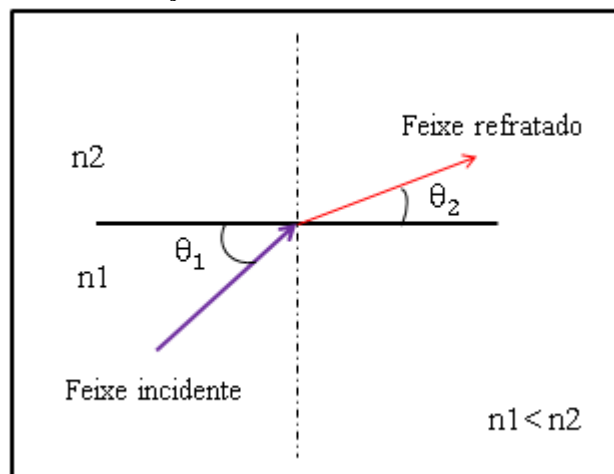
O índice de refração ( $n$ ) pode descrever a luz que atravessa um meio através da Eq.03, onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $3 \times 10^8$  m/s) e  $v$  a velocidade da luz no material ou meio de propagação (CASSANJES, 2003; GARCIA, 2016):

$$n = \frac{c}{v} . \quad (03)$$

A lei de Snell (Eq.04) descreve o desvio na direção da propagação de um feixe de luz quando atravessa a interface de dois meios com índices de refração diferentes (Figura 20), onde  $v_1$  e  $v_2$  correspondem as velocidades nos meios 1 e 2, respectivamente.

$$\frac{v_1}{\text{sen}\theta_1} = \frac{v_2}{\text{sen}\theta_2} \quad (04)$$

Figura 20 - Princípio de refração quando um feixe de luz passa de um meio 1 para um meio 2 com diferentes índices de refração.



Fonte: Adaptado de CASSANJES (2003).

Substituindo a Eq.03 na Eq. 04 para cada um dos meios, a Eq.04 pode ser reescrita com os valores dos índices de refração de cada um dos meios (Eq.05) (CASSANJES, 2003):

$$n_1 \text{sen}\theta_1 = n_2 \text{sen}\theta_2 \quad (05)$$

Uma das técnicas utilizadas para medir o índice de refração é a elipsometria espectrométrica, que pode ser considerada como uma técnica que mede o estado de polarização da luz. No equipamento, um feixe de luz monocromática colimada passa através de um polarizador e então o feixe de luz polarizado incide sobre a superfície da amostra, sofrendo uma reflexão. O estado de polarização do feixe refletido é então determinado, e é feita uma comparação entre os estados de polarização dos feixes incidente e refletido. Estes parâmetros da polarização dos feixes se relacionam com o índice de refração, que é obtido através de modelagens computacionais das equações que descrevem este fenômeno (GARCIA, 2016; GONÇALVES; IRENE, 2002).

#### 4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Vida

A fotoluminescência pode ser definida como a emissão de radiação eletromagnética por um material após este ter sido submetido a uma fonte de excitação eletromagnética. No espectrômetro de fotoluminescência pode se obter tanto o espectro de emissão quanto de excitação. O espectro de emissão é obtido excitando-se a amostra em um comprimento de onda fixo e registrando-se a intensidade da emissão para cada comprimento de onda emitido. Através desse espectro pode-se estudar o decaimento radiativo do sistema e obter informações como simetria pontual, força do oscilador e o tipo da transição. Já um espectro de excitação é obtido monitorando-se a intensidade de emissão de uma dada transição à medida que se varia o comprimento de onda de excitação. O resultado é um espectro que traz informações sobre a energia absorvida que é efetivamente observada na luminescência da transição monitorada. Um espectro de excitação pode, por exemplo, trazer evidências de transferência de energia entre diferentes centros ativos do material (FRAGOSO, 2003).

Em se tratando da luminescência do íon európio ( $\text{Eu}^{3+}$ ), é possível através dos espectros obtidos, além das características já citadas, obter as probabilidades de transição ou taxas de emissões radiativas ( $A_{\text{RAD}}$ ) e não radiativas<sup>12</sup> ( $A_{\text{NRAD}}$ ), assim como a eficiência quântica ( $\eta$ ). A taxa de emissão radiativa pode ser calculada pela Eq.06, sendo que  $A_{0-J}$  corresponde a probabilidade de cada uma das transições do  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\tau_{\text{RAD}}$  o tempo de vida radiativo (BINNEMANS, 2015; FREIRIA, 2017).

$$A_{\text{RAD}} = \sum A_{0-J} = \frac{1}{\tau_{\text{RAD}}} . \quad (06)$$

Os valores de  $A_{0-J}$  podem ser encontrados pela Eq.07, em que  $S_{0-\lambda}$  corresponde a área sob a curva da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_\lambda$  obtida pela curva de emissão (considera-se os valores para as transições  $0 \rightarrow 5,6$  insignificantes), e  $\sigma_\lambda$  é a energia do baricentro da transição correspondente. Neste caso, a transição  $0 \rightarrow 1$  é utilizada como referência, uma vez que esta ocorre por DM e praticamente não sofre influência do meio no qual o íon está inserido.

$$A_{0-J} = \frac{S_{0-\lambda} \sigma_1}{S_{0-1} \sigma_\lambda} A_{0-1} . \quad (07)$$

<sup>12</sup> Os processos não radiativos são devido a relaxação multifônons da rede e a transferência de energia entre íons  $\text{TR}^{3+}$  (REMONTE, 2008).

O valor da probabilidade  $A_{0-1}$  pode ser calculado a partir do índice de refração ( $n$ ) do material, conforme Eq. 08, sendo que o valor  $3,1 \times 10^{-12}$  é uma constante característica do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (PEREIRA, 2016; ZABICKY, 2009):

$$A_{0-1} = 3,1 \cdot 10^{-12} \sigma_1^3 n^3 . \quad (08)$$

No entanto, a Eq. 08 normalmente é aplicada para materiais cujos índices de refração são baixos, em torno de 1,5. Quando este valor é alto, como pode acontecer com os vidros teluritos e o niobato de lantânio, esta normalmente não é aplicada e se assume o valor padrão de  $A_{0-1}$  de  $50 \text{ s}^{-1}$  (AMARAL, 2010; FREIRIA, 2017).

A taxa de emissão não radiativa pode então ser obtida pela Eq.09 e a eficiência quântica pela Eq.10, com  $\tau_{\text{exp}}$  sendo o tempo de vida experimental.

$$A_{\text{NRAD}} = \frac{1}{\tau_{\text{exp}}} - A_{\text{RAD}} . \quad (09)$$

$$\eta = \frac{A_{\text{RAD}}}{A_{\text{RAD}} + A_{\text{NRAD}}} = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{RAD}}} . \quad (10)$$

O tempo de vida de um estado excitado ( $\tau$ ) corresponde ao tempo no qual um estado excitado demora a decair ao estado fundamental, e é determinado tanto pelos processos de decaimento radiativos quanto os não radiativos (BINEMMANS, 2015; CASSANJES, 2003). A análise para obtenção do  $\tau$  é feita realizando a excitação da amostra com um *laser* pulsado, e acompanhando a redução na intensidade de emissão com o tempo, antes que o sistema seja novamente excitado (FRAGOSO, 2003).

Nesta análise é obtida uma curva exponencial, que quando os centros emissores estiverem em um mesmo ambiente químico ou que mesmo em mais de um ambiente estes apresentem tempos de vida similares, apresenta uma exponencial simples (Eq.11), onde  $I$  representa a intensidade no tempo  $t$ ,  $I_0$  a intensidade no tempo  $t_0$  e  $\tau_{\text{exp}}$  é o tempo de vida para o decaimento de  $1/e$  da população após o fim da excitação. É possível realizar a linearização da Eq. 11, e o coeficiente linear da Eq. 12 será  $-1/\tau$  (BINNEMANS, 2015; PEREIRA, 2016).

$$I = I_0 e^{\frac{-1}{\tau_{\text{exp}}} t_0} . \quad (11)$$

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} t_0 . \quad (12)$$

## 5 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 5.1 Obtenção dos vidros

Para a preparação das vitrocerâmicas foram utilizados três vidros de diferentes composições molares no sistema  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ . Na obtenção dos vidros foram utilizados os seguintes reagentes de partida: óxido de telúrio ( $\text{TeO}_2$ ), óxido de germânio ( $\text{GeO}_2$ ), óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), carbonato de potássio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) e carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Em altas temperaturas os carbonatos sofrem decomposição e o gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) é liberado na atmosfera, resultando no  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{Li}_2\text{O}$  na mistura. A Tabela 6 apresenta as diferentes composições molares nominais de cada vidro juntamente com sua respectiva nomenclatura. Sendo que o aumento do óxido de germânio no segundo vidro em relação ao primeiro foi para verificar alterações na incorporação devido ao aumento da rigidez da rede vítrea, e o aumento dos óxidos de lítio e de potássio no terceiro para redução de temperatura.

Tabela 6 - Composição molar nominal dos vidros e respectiva nomenclatura.

Nomenclatura	Composição Molar Nominal do Vidro
TGNKL1	70% $\text{TeO}_2$ -10% $\text{GeO}_2$ -10% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% $\text{K}_2\text{O}$ -5% $\text{Li}_2\text{O}$
TGNKL2	65% $\text{TeO}_2$ -15% $\text{GeO}_2$ -10% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -5% $\text{K}_2\text{O}$ -5% $\text{Li}_2\text{O}$
TGNKL3	60% $\text{TeO}_2$ -5% $\text{GeO}_2$ -5% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -15% $\text{K}_2\text{O}$ -15% $\text{Li}_2\text{O}$

Fonte: Da autora.

Utilizou-se o método convencional de fusão/ resfriamento, no qual os reagentes foram pesados em proporção adequada e depois homogeneizados em almofariz de ágata. Em seguida foram fundidos à temperatura de 830°C (TGNKL1 e TGNKL2) e 800°C (TGNKL3) durante 30 minutos em cadinho de ouro tampado. O material fundido foi então vertido em molde de aço para a vitrificação. Na obtenção das peças o molde utilizado estava aquecido (temperatura de recozimento); e o vidro foi então levado para recozimento (300 °C/ 10 horas - vidros TGNKL1 e TGNKL2, e 210 °C/ 10 horas - vidro TGNKL3) e retirado do forno após atingir a temperatura ambiente, sendo a taxa de resfriamento utilizada de 10 °C/min. Visando eliminar as rugosidades na superfície das amostras para as análises ópticas, as peças foram polidas em uma politriz lixadeira de velocidade variável utilizando álcool como solvente, e variando lixas de granulometria entre 800 a 2400; e por último a pasta de diamante (granulometria 1,0  $\mu\text{m}$ ).

Na obtenção do vidro utilizado para incorporar os nanocristais o molde estava em temperatura ambiente. O vidro foi então moído em almofariz de ágata (Figura 21).

Figura 21 - Vidro TGNKL1 moído.



Fonte: Da autora.

## 5.2 Nanopartículas cristalinas de $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ utilizadas na incorporação

As nanopartículas cristalinas (NC) de niobato de lantânio contendo íon európio ( $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ) foram fornecidas pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Lucas A. Rocha da Universidade de Franca (Unifran). Elas foram obtidas pelo método de pirólise de aerossol<sup>13</sup>, sendo utilizadas duas composições: **NC1:**  $(\text{La}_{94,0}\text{Eu}_{1,0}\text{Bi}_{5,0})\text{NbO}_4$  e **NC2:**  $(\text{La}_{99,75}\text{Eu}_{0,25})\text{NbO}_4$ .

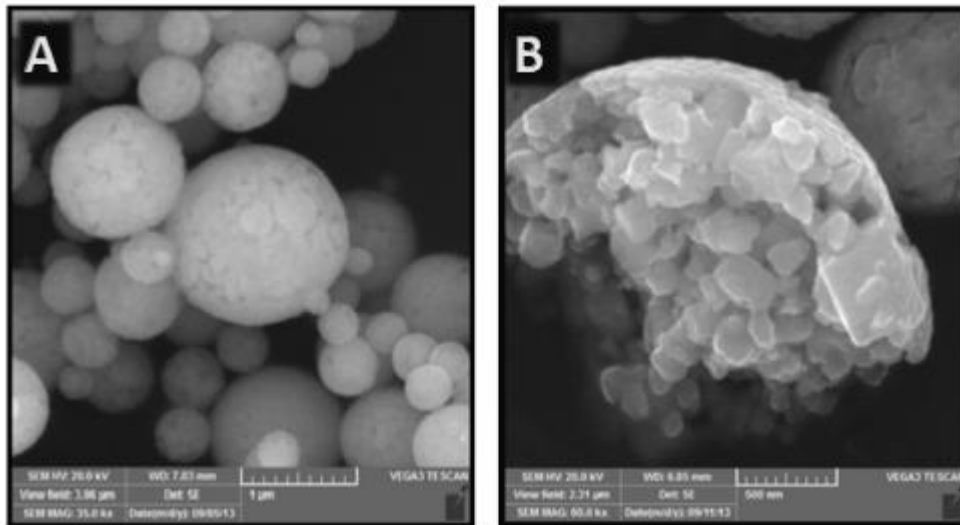
Na preparação das NC pelo método de pirólise de aerossol, os sais precursores foram preparados a partir de seus óxidos dissolvidos em ácido clorídrico (HCl 38-36,5%) ( $\text{LaCl}_3$  e  $\text{EuCl}_3$ , exceção o sal  $\text{NbCl}_5$ ). Os cloretos de európio e de lantânio foram adicionados a solução aquosa contendo cloreto de nióbio e água (pH: 2,0 - HCl). Depois de homogeneizada a solução foi colocada no sistema de pirólise de aerossol (FREIRIA, 2017).

Este processo ocorreu em três etapas: a primeira correspondente a geração do aerossol a partir da nebulização utilizando uma pastilha piezoelétrica; na segunda etapa o aerossol gerado (gás de arraste + vapor do solvente e da decomposição dos produtos + partículas sólidas) foi levado por fluxo de ar as regiões de tratamento térmico (secagem:  $100^\circ\text{C}$  e decomposição:  $900^\circ\text{C}$ ); e na terceira etapa, a recuperação do pó utilizando uma filtragem eletrostática. O tempo do processo na obtenção do material final é bem rápido, com duração entre 4 a 7 segundos, ou seja, o tempo de tratamento térmico é bem curto (FREIRIA, 2017).

O pó cerâmico final obtido consistiu numa mistura das fases monoclínica e tetragonal do niobato de lantânio. Os nanocristais com diâmetro em torno de 50 nm encontraram-se agregados superficialmente em partículas esféricas polidispersas. A Figura 22 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) para as NC2, onde é possível verificar a morfologia das partículas.

<sup>13</sup> A descrição detalhada da preparação das nanopartículas cristalinas de  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e características delas pode ser consultada em Freiria (2017).

Figura 22 - Micrografias eletrônicas de varredura (MEV) das nanopartículas de  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  obtidas por pirólise de aerosol: A) várias esferas e B) de uma das esferas.



Fonte: FRERIA et al. (2016, p.846).

### 5.3 Incorporação das nanopartículas cristalinas de $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ no vidro para obtenção das vitrocerâmicas

Para incorporar as NC nos vidros foram utilizadas duas metodologias:

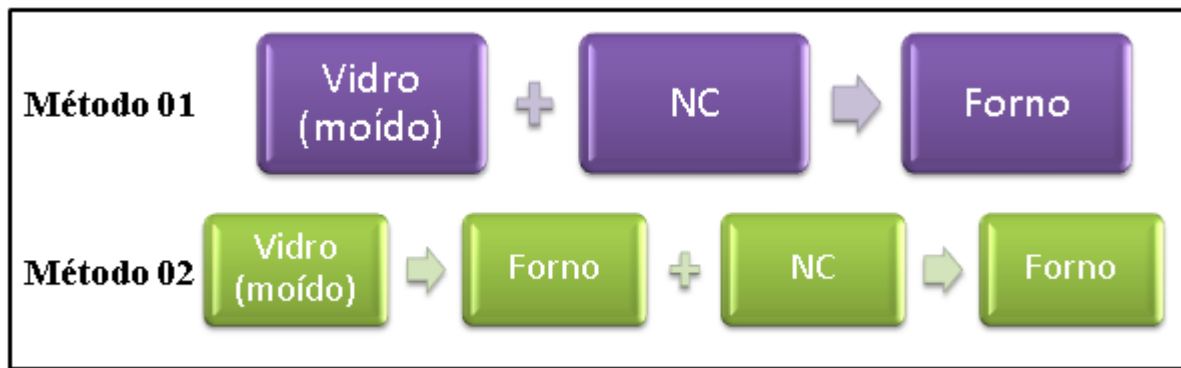
- **Método 01:** Para o primeiro método as NC e o vidro foram primeiramente pesados conforme a composição mássica pré-determinada. Em seguida as NC foram incorporadas aos poucos ao vidro (moído) e estes homogeneizados em almofariz de ágata. A mistura foi então transferida ao cadinho (ouro ou platina) e levada ao forno a diferentes temperaturas, variando o tempo de permanência no forno; e então vertido no molde.

- **Método 02:** Para este método primeiramente colocou-se no cadinho o vidro (moído) e em seguida este foi levado ao forno em determinada temperatura durante tempo suficiente para que o material apresenta-se viscosidade na qual as NC pudessem ser dispersas. O cadinho foi então retirado do forno e a fração mássica previamente pesada de NC foi adicionada e misturada. O cadinho foi levado novamente ao forno, e após determinado tempo foi vertido no molde.

É importante em ambos os casos que na temperatura utilizada o vidro apresente viscosidade suficiente para ser vertido para o choque térmico, e que esta temperatura seja inferior a temperatura de fusão das NC. A Figura 23 apresenta um diagrama esquemático para

comparar a diferença de preparo entre os dois métodos, que consiste basicamente em adicionar as NC antes ou depois de o vidro ir ao forno, e que influencia principalmente na homogeneidade e dispersão das NC.

Figura 23 - Diagrama esquemático de comparação entre ambos os métodos aplicados na obtenção das amostras.



Fonte: Da autora.

Também vale pontuar que o Método 02 descrito apresenta a maior similaridade aquele denominado de “dopagem direta” por Zhao et al. (2016) e também utilizado por Nguyen (2017), pois consiste na adição dos nanocristais após o vidro ser “amolecido”. Apesar disso, o principal método aplicado para obtenção das vitrocerâmicas foi o Método 01, devido a ser mais eficiente em termos de dispersão e homogeneidade quando comparado ao Método 02, principalmente por não haver a necessidade de se encontrar uma viscosidade adequada para que os nanocristais se dispersem no material, apenas para que seja realizado o choque térmico. Por exemplo, quando Zhao et al. (2016) utilizaram temperaturas de 560 e 568°C as nanopartículas apresentaram baixa dispersão com muitos aglomerados devido a viscosidade.

As frações mássicas, temperaturas e tempos de permanência no forno de cada amostra estão descritos de acordo com cada um dos vidros utilizados.

#### A) Amostras com o vidro TGNKL1

Utilizando o Método 01, inicialmente foram utilizados 5% m/m de NC1 em 800 °C, variando o tempo de permanência no forno em 05, 15, 25, 35 e 45 minutos. As amostras que permaneceram menos tempo no forno apresentaram coloração castanha e opacidade; e com o aumento do tempo ficaram translúcidas. Deste modo, passou-se a utilizar 2% m/m de NC1 mantendo a temperatura de 800 °C, com tempos de 15, 25, 35 e 45 minutos. Como não foi

atingida a transparência a porcentagem de NC foi reduzida para 1% m/m. Nestas elevou-se a temperatura para 850 °C, utilização das NC2, e tempos de 05, 15, 30 e 45 minutos. Em todas estas amostras foi utilizado cadinho de ouro.

Fixou-se a quantidade de 1% m/m de NC, e com a intenção de reduzir a temperatura foram realizados alguns testes com o vidro. O primeiro teste consistiu em levar o vidro (moído) ao forno no cadinho de ouro e realizar o choque térmico colocando o cadinho em contato com água gelada, não vertendo o vidro. Utilizando 650 °C durante 45 minutos o vidro não amoleceu para que fosse possível realizar um choque térmico. Aumentou-se para 675 °C durante 1h30min e ainda assim não ocorreu este amolecimento do vidro. Esta possibilidade foi então descartada.

O segundo teste consistiu em utilizar um cadinho de platina de menor tamanho (Figura 24); pois, com o aumento da viscosidade pela redução na temperatura, seria possível verter o vidro no molde antes deste vitrificar na superfície do cadinho. Desta forma, o vidro TGNKL1 moído foi colocado no cadinho de platina e levado ao forno a 760 °C sendo possível verter somente depois de 20 minutos. Devido ao tempo no qual o vidro teve de ser mantido no forno, aumentou-se a temperatura para 775 °C. Uma vez que com 05 minutos já foi possível verter o vidro, esta foi a temperatura escolhida. Sendo assim, amostras com 1% m/m de NC2 foram obtidas a 775 °C, nos tempos 05, 10, 15, 30 e 45 minutos, utilizando o cadinho de platina.

Figura 24 - Diferença de tamanho dos cadinhos de ouro e de platina utilizados.



Fonte: Da autora.

Utilizando o Método 02, de acordo com testes realizados, escolheu-se a temperatura de 850 °C para incorporar as NC2, uma vez que em menores temperaturas houve dificuldade na dispersão. O vidro no cadinho de ouro permaneceu em 850 °C por 10 minutos, e após a adição das NC2 nos tempos de 30 segundos e 02 minutos. A amostra de 02 minutos foi misturada novamente em 30 segundos antes de ser vertida. As amostras não foram recozidas e apresentaram dificuldade na dispersão.

## B) Amostras com o vidro TGNKL2

Alterou-se a composição da matriz vítrea a fim de se observar mudanças na incorporação, e comparado à primeira composição, o vidro TGNKL2 apresenta um maior percentual de óxido de germânio. As incorporações foram feitas com os dois métodos descritos anteriormente, no entanto, antes de adicionar as NC2 no vidro elas foram levadas ao forno em cima da tampa do cadinho para tratamento térmico (800 °C/ 10 min) a fim de verificar se as mudanças até então observadas teriam alguma relação com a temperatura utilizada nas NC e qual a influência da temperatura nelas. Não foram observadas alterações visualmente (Figura 25), mas estas foram pesadas antes e depois de irem ao forno, e constatada uma perda de massa, nas condições de tratamento, de aproximadamente 6,5 % em relação à massa inicial. Esta poderia estar relacionada, por exemplo, a perda de água.

Figura 25 - NC2 após tratamento térmico a 800 °C por 10 minutos.



Fonte: Da autora.

Todas as amostras com o vidro TGNKL2 foram obtidas a 800 °C durante 05 minutos no forno, variando então a composição mássica de NC2 em: 1,5; 2; 3 e 5 %m/m; e a temperatura de tratamento das NC2 foi 800 °C<sup>14</sup> por 10 minutos. Exceção a amostra 1,5 % m/m, cujas NC2 foram tratadas a 350 °C. Estas se referem a preparação descrita pelo Método 01, sendo utilizado o cadinho de platina. Empregando o Método 02 foi feita uma única amostra com 2% m/m de NC2 em 800 °C por 05 minutos.

---

<sup>14</sup> Notar que a temperatura de tratamento térmico das NC2 utilizadas com o vidro TGNKL2 foi a mesma temperatura utilizada posteriormente na obtenção das amostras: 800 °C.

### C) Amostras com o vidro TGNKL3

Alterou-se novamente a composição da matriz vítrea cujo objetivo era uma maior redução da temperatura para a incorporação. Sendo assim, os percentuais dos óxidos de nióbio e de germânio foram reduzidos e os percentuais dos óxidos de potássio e de lítio aumentados (lembrando que estes dois últimos se mantiveram na mesma proporção para tentar assegurar a estabilidade térmica frente à cristalização, conforme citado por Cassanjes, 2003). Assim como com o vidro TGNKL1, foram realizados testes para poder verificar qual a menor temperatura e menor tempo o vidro TGNKL3 moído amoleceria suficientemente para ser vertido utilizando cadinho de ouro, sendo os parâmetros encontrados de 630°C por 07 minutos.

Ainda, assim como nas amostras com o vidro TGNKL2, antes de serem incorporadas as NC2 passaram por tratamento térmico. Este tratamento se deu em 950°C<sup>15</sup> por 10 minutos, ou seja, numa temperatura superior a utilizada anteriormente.

Todas as amostras preparadas com este vidro foram utilizando o Método 01, sendo obtidas amostras na temperatura e tempo testados - 630 °C/ 07 min - variando o percentual mássico em: 0,05; 0,1; 0,5 e 1% m/m de NC2. Fixando os percentuais de 0,1 e 0,5% m/m foram obtidas amostras variando a temperatura, além da de 630 °C, para 700°C e no caso da amostra de 0,5 % m/m de 675 °C, todas mantendo o tempo em 07 minutos. Ainda fixando o percentual de 0,5% m/m, foi obtida uma amostra aumentando o tempo de permanência para 15 min com a temperatura de 630 °C. Por último, foi obtida uma amostra nas mesmas condições da amostra de 0,5% m/m em 630 °C por 07 minutos, mas que as NC não foram tratadas termicamente, de modo a estabelecer uma comparação e verificar a influência do tratamento térmico realizado nas NC antes da incorporação. As amostras com o vidro TGNKL3 não foram polidas.

### D) Amostras vítreas de referência

Alguns vidros de referência foram obtidos, cuja composição corresponde aquela no qual seria o material final caso as NC se dissolvessem completamente na matriz vítrea e os átomos se inserissem dentro da rede vítrea. A Tabela 7 apresenta as características destes vidros, indicando a nomenclatura do vidro, a matriz vítrea de referência, o percentual dissolvido de NCs considerado, quais as NC consideradas, e a composição final deste vidro.

---

<sup>15</sup> Notar que diferentemente das amostras com o vidro TGNKL2, nestas a temperatura de tratamento térmico foi superior em mais de 250 °C a temperatura utilizada na preparação das amostras.

Os reagentes foram os mesmos do vidro, acrescidos de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ), óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ); e no caso da referência das NC1, óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ). A obtenção foi feita da mesma maneira que para os vidros descritos anteriormente.

Tabela 7 - Características dos vidros de referência preparados.

Nomenclatura <sup>16</sup>	R5V1	R1V1	R1V3
<b>Vidro de referência</b>	TGNKL1	TGNKL1	TGNKL3
<b>% NC “dissolvidas”</b>	5% m/m	1% m/m	1% m/m
<b>NC consideradas</b>	1	2	2
<b>Composição molar nominal do vidro</b>	68,15% $\text{TeO}_2$ 11,04% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 9,73% $\text{GeO}_2$ 4,86% $\text{K}_2\text{O}$ 4,86% $\text{Li}_2\text{O}$ 1,15% $\text{La}_2\text{O}_3$ 0,13% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 0,026% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	69,63% $\text{TeO}_2$ 10,21% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 9,94% $\text{GeO}_2$ 4,97% $\text{K}_2\text{O}$ 4,97% $\text{Li}_2\text{O}$ 0,26% $\text{La}_2\text{O}_3$ 0,0006% $\text{Eu}_2\text{O}_3$	59,73% $\text{TeO}_2$ 5,20% $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 4,97% $\text{GeO}_2$ 14,93% $\text{K}_2\text{O}$ 14,93% $\text{Li}_2\text{O}$ 0,22% $\text{La}_2\text{O}_3$ 0,00056% $\text{Eu}_2\text{O}_3$

Fonte: Da autora.

A Tabela 8 apresenta uma síntese dos parâmetros de todas as amostras obtidas, sendo que a nomenclatura das amostras corresponde: percentual de NC utilizados - temperatura de incorporação - tempo de permanência no forno. As amostras cujas NC foram feitos tratamento térmico possuem o índice TT e as que foram obtidas pelo Método 02 o índice (+).

<sup>16</sup> A nomenclatura indica: R - Referência, n° - percentual considerado de dissolução, V - Vidro, n° - vidro de referência.

Tabela 8 - Parâmetros de todas as amostras vítreas obtidas.

Amostra	Vidro	Composição de NC	T (°C)	Tempo (min)	NC	Cadinho
5-800-05	TGNKL1	5% m/m	800	05	1	Ouro
5-800-15				15		
5-800-25				25		
5-800-35				35		
5-800-45				45		
2-800-15		2% m/m	800	15	1	Ouro
2-800-25				25		
2-800-35				35		
2-800-45				45		
1-850-05	TGNKL1	1% m/m	850	05	2	Ouro
1-850-15				15		
1-850-30				30		
1-850-45				45		
1-850-+2		1% m/m	850	02	2	Ouro
1-850-+0,5				0,5		
1-775-05		1% m/m	775	05	2	Platina
1-775-10				10		
1-775-15				15		
1-775-30				30		
1-775-45				45		
1,5 <sub>TT</sub> -800-05	TGNKL2	1,5% m/m	800	05	2	Platina
2 <sub>TT</sub> -800-05		2% m/m				
2 <sub>TT</sub> -800-+05		2% m/m				
3 <sub>TT</sub> -800-05		3% m/m				
5 <sub>TT</sub> -800-05		5% m/m				
0,05 <sub>TT</sub> -630-07	TGNKL3	0,05% m/m	630	07	2	Ouro
0,1 <sub>TT</sub> -630-07		0,1% m/m				
0,5 <sub>TT</sub> -630-07		0,5% m/m				
0,5-630-07		0,5% m/m				
0,5 <sub>TT</sub> -630-15		0,5% m/m	700	07		
0,1 <sub>TT</sub> -700-07		0,1% m/m	700			
0,5 <sub>TT</sub> -675-07		0,5% m/m	675			
0,5 <sub>TT</sub> -700-07		0,5% m/m	700			
1 <sub>TT</sub> -630-07		1% m/m	630			

Fonte: Da autora.

#### 5.4 Caracterizações das amostras

##### ✓ Análise Térmica

Foram realizadas análises térmicas na Unifal (*campus* Poços de Caldas) nos equipamentos NETZSCH STA 449F3 e NETZSCH DSC 200F3. No primeiro foi feita análise térmica e mássica (termogravimetria) das NC2 sem e após tratamento térmico de 950°C/10min. Nestas análises utilizou-se intervalo de 25 a 900 °C, cadinho de platina, taxa de

aquecimento de 10°C/min e atmosfera de argônio. Também foi feita no STA 449F3 a análise térmica dos vidros em *bulk*, no intervalo de temperatura de 200 a 830°C, e para o TGNKL1 também em pó. Nestes utilizou-se cadinho de platina, taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de nitrogênio.

Uma vez que não apareceram picos de cristalização nas amostras em *bulk*, mas apenas a transição vítrea, passou-se a utilizar para realizar as demais análises térmicas o equipamento DSC 200F3, sendo que este equipamento opera apenas a baixas temperaturas (600°C). Para comparação também foi feita análise térmica do vidro TGNKL3 obtido após ser levado ao forno em 630 °C, uma vez que esta foi a temperatura utilizada nas amostras com ele. As medidas foram feitas no intervalo de 100 a 590°C, em atmosfera de nitrogênio, utilizando cadinho de alumínio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, e amostras em *bulk*.

#### ✓ Espectroscopias de absorção UV-Vis-Nir e FTIR

As análises de espectroscopias de absorção UV-Vis-Nir e FTIR foram realizadas na Unifal no *campus* de Poços de Caldas com as amostras na forma de peça para identificar a janela de transparência dos materiais. A espectroscopia de absorção UV-Vis-Nir foi realizada no equipamento Agilent Technologies Cary 7000, num intervalo de 200 a 2000 nm. A espectroscopia FTIR foi feita no equipamento Agilent Technologies Cary 630 FTIR, com intervalo de 4000 a 650 cm<sup>-1</sup>.

#### ✓ Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX foram feitas no laboratório de cristalografia da Unifal no *campus* de Alfenas (equipamento Rigaku Ultima IV) e no laboratório de cristalografia da Unifran (equipamento Miniflex Rigaku II). As medidas foram realizadas com as amostras na forma de pó, utilizando um comprimento de onda CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1,5418$  nm), varredura contínua, passo de 0,02° em 2 $\theta$ , variando de 10 à 70°. Na Unifal foram feitas as seguintes amostras: TGNKL1, R5V1, R1V1 e as amostras com o vidro TGNKL1. Na Unifran foram feitas: R1V3, TGNKL2 e TGNKL3, e as amostras feitas com eles, além das NC2 e da mistura das NC2 com o vidro TGNKL1 em pó.

✓ Espectroscopia Raman

As análises de Raman foram feitas na Unifal no *campus* de Alfenas com as amostras na forma de peça. Foi utilizado um espectrômetro Horiba Jobin Yvon, com *laser* de estado sólido com comprimento de onda de 785 nm, potência de 20 mW, lente objetiva de 50x num intervalo de 1250 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

✓ Índice de Refração – Elipsometria Espectroscópica

As análises de índice de refração dos vidros TGNKL1, 2 e 3 foram feitas na Universidade Federal Fluminense (UFF) num elipsômetro espectrométrico Semilab GES 5DS. Para obtenção das medidas foi utilizado o *software* SOPRA e a conversão das medidas para obter o índice de refração foi feita com o *software* WINELLI. As medidas foram feitas em cada amostra em três pontos diferentes e então obtida a média aritmética dos três valores.

✓ Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Vida

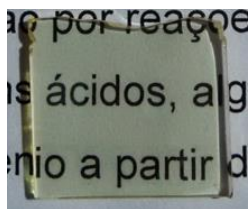
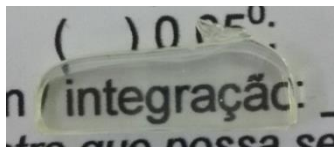


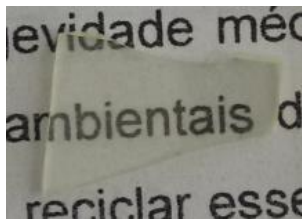
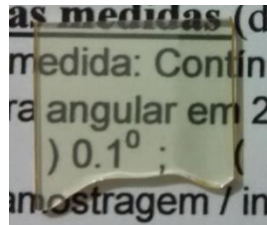
As análises de fotoluminescência foram realizadas no laboratório de luminescência da Universidade de Franca, em um espectrômetro Fluorolog-3 Horiba Jobin Yvon. Para os espectros de excitação foi utilizado o comprimento de onda de emissão de 612 nm; e para os espectros de emissão, foram utilizados os comprimentos de onda de excitação de 394 e 464 nm. Utilizou-se um filtro de 370 nm, fendas de 5/5 nm para espectros de excitação e de 4/3 nm para espectros de emissão, passo de 0,3 nm e tempo de integração de 0,1 s. Todos os espectros foram corrigidos. Nas análises de tempo de vida foi utilizada lâmpada pulsada, monitorando as excitações de 394 e 464 nm com emissão de 612 nm.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Amostras Preparadas

A Tabela 9 apresenta os três vidros preparados sem adição de nanopartículas e os três vidros de referência, no qual é possível verificar que visualmente todos são transparentes.



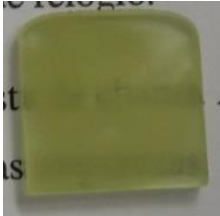

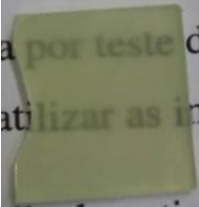
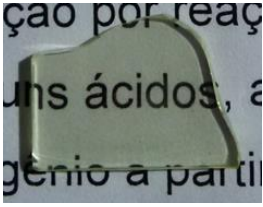
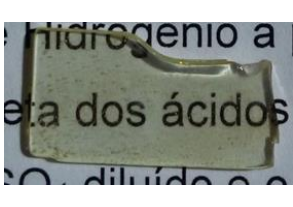

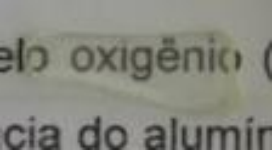
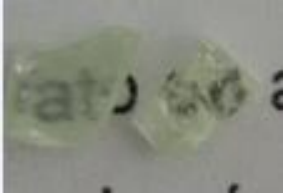
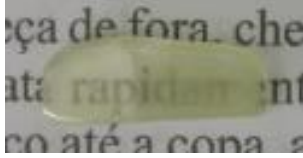

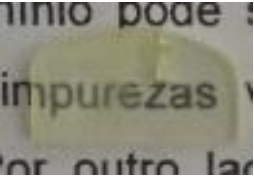



Tabela 9 - Vidros TGNKL1, TGNKL2, TGNKL3, e de referências.

TGNKL1	TGNKL2	TGNKL3
		
R5V1	R1V1	R1V3
		

Fonte: Da autora.

A Tabela 10 apresenta algumas das amostras obtidas com o vidro TGNKL1, no qual é possível verificar visualmente mudanças na matriz de vidro telurito, conforme se altera a composição mássica de NC, principalmente nas primeiras amostras contendo 5 e 2 % m/m de NC1 no qual é visto um aumento da transparência com o aumento do tempo de permanência no forno. As amostras contendo 1% m/m não apresentaram esta opacidade. Considerando que o maior tamanho de partícula diminui a transparência e aumenta a opacidade (LO, 2016), pode ser que com o passar do tempo estas tenham diminuído devido a possível dispersão e/ou dissolução, fazendo com que a transparência do material aumentasse. Não é esperado que as partículas tenham sido fundidas, pois a temperatura de fusão do  $\text{LaNbO}_4$  é de  $1650^\circ\text{C}$  (ANAN'ÉVA et al., 1975), o dobro da temperatura utilizada. No entanto, é possível que as NC estejam sendo dispersas e/ou dissolvidas.



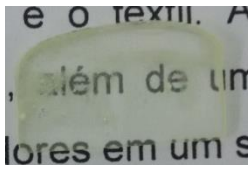
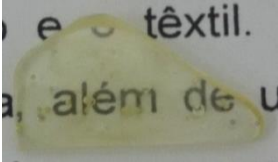

Tabela 10 - Algumas das amostras obtidas utilizando o vidro TGNKL1 por ambos os métodos.

<b>5-800-05</b>	<b>5-800-15</b>	<b>5-800-35</b>	<b>2-800-15</b>
			
<b>2-800-35</b>	<b>2-800-45</b>	<b>1-850-05</b>	<b>1-850-15</b>
			
<b>1-850-30</b>	<b>1-850-+0,5</b>	<b>1-850-+02</b>	<b>1-775-05</b>
			
<b>1-775-10</b>	<b>1-775-15</b>	<b>1-775-30</b>	<b>1-775-45</b>
			

Fonte: Da autora.

As amostras obtidas com o vidro TGNKL2 estão dispostas na Tabela 11, no qual é possível perceber que o tratamento dado as NC antes de incorporar alterou as amostras visualmente quando comparamos com as amostras dispostas na Tabela 10. Por exemplo, a amostra 2<sub>TT</sub>-800-05 visualmente é mais transparente do que aquela obtida anteriormente na mesma temperatura no tempo de 15 minutos (2-800-15); assim como a amostra de 5% (5<sub>TT</sub>-800-05), que apesar de ainda apresentar certa opacidade, está bem mais clara que a primeira (5-800-05).

Tabela 11 - Amostras obtidas com o vidro TGNKL2.

1,5 <sub>TT</sub> -800-05	2 <sub>TT</sub> -800-05	2 <sub>TT</sub> -800-+05
		
3 <sub>TT</sub> -800-05		5 <sub>TT</sub> -800-05
		

Fonte: Da autora.

A Tabela 12 apresenta as amostras obtidas com o vidro TGNKL3<sup>17</sup>. Diferentemente das amostras anteriores, nestas é possível verificar que os NC não fundem no material, sendo possível visualizar na matriz vítrea o que possivelmente sejam agregados das NC, como demonstrado mais claramente na Figura 26. Ainda, quando comparamos as amostras 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5-630-07 (que diferem no não tratamento térmico das NC na segunda), mesmo obtidas nas mesmas condições utilizando uma temperatura mais baixa, a primeira é verificada a presença desses agregados, o que não ocorre na segunda (Figura 27). Deste modo, visualmente é possível verificar que realizar o tratamento térmico nas NC antes de serem incorporadas pode alterar o comportamento das NC no vidro.

Apesar de nas amostras com o vidro TGNKL2 as NC também terem sido tratadas termicamente, o tratamento térmico ocorreu na mesma temperatura de obtenção das amostras. Nas amostras com o vidro TGNKL3 este tratamento foi numa diferença de temperatura igual ou maior de 250 °C acima da temperatura utilizada na incorporação e pode ser que este tenha sido um dos fatores que influenciaram. No entanto, é necessário um melhor estudo para compreender a influência do tratamento térmico realizado nas nanopartículas, mas é provável que o tratamento térmico permitiu que as NC apresentassem uma maior estabilidade térmica, além do que, durante o processo de obtenção dos nanocristais por pirólise de aerossol estas haviam permanecido na temperatura de obtenção apenas por alguns segundos (4-7s). No tratamento térmico realizado, elas permaneceram no forno durante 10 minutos, e conforme visto na microscopia (Figura 22), as nanopartículas constituem-se de nanocristais agregados formando esferas polidispersas. Deste modo, o tratamento térmico pode ter feito com que

<sup>17</sup> Recordar que estas amostras não estão polidas.

estes nanocristais tenham se agregado ainda mais na esfera, fazendo com que fossem percebidos nas amostras com o vidro TGNKL3.

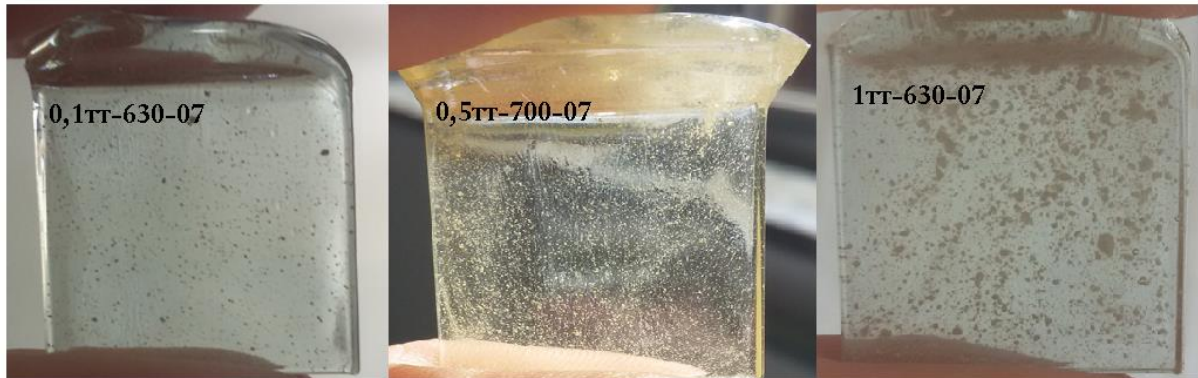
Apesar disso, é notado que é possível obter uma boa dispersão e homogeneidade, sendo possível reduzir ainda mais o percentual incorporado - como, por exemplo, a quantidade em ppm; além de tentar diminuir a granulometria das NC, por exemplo, utilizando moinhos. Mas, ainda assim é necessário um melhor estudo do comportamento dos nanocristais dentro do vidro.

Tabela 12 - Amostras obtidas com o vidro TGNKL3.

0,05 <sub>TT</sub> -630-07	0,1 <sub>TT</sub> -630-07	0,5 <sub>TT</sub> -630-07
0,5-630-07	0,5 <sub>TT</sub> -630-15	0,1 <sub>TT</sub> -700-07
0,5 <sub>TT</sub> -675-07	0,5 <sub>TT</sub> -700-07	1 <sub>TT</sub> -630-07

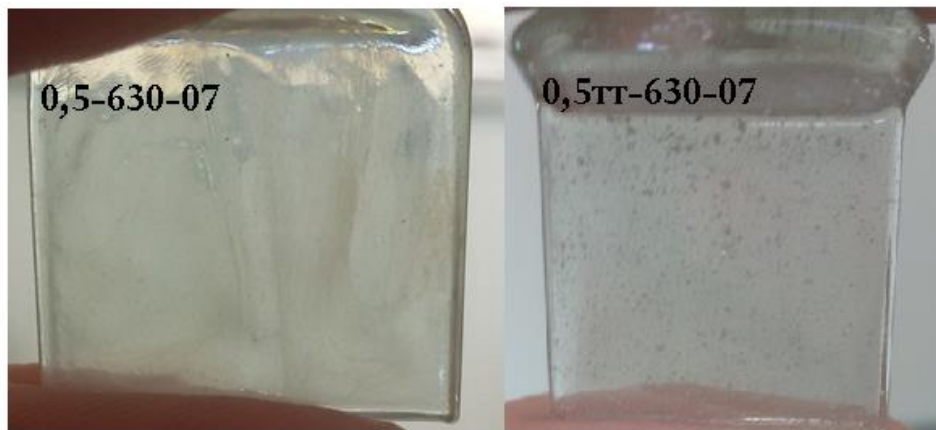
Fonte: Da autora.

Figura 26 - Amostras 0,1TT-630-07, 0,5TT-700-07 e 1TT-630-07.



Fonte: Da autora.

Figura 27 - Comparação das amostras com 0,5% em 630 °C por 07 minutos sem e com tratamento térmico das NC2 utilizando o vidro TGNKL3.



Fonte: Da autora.

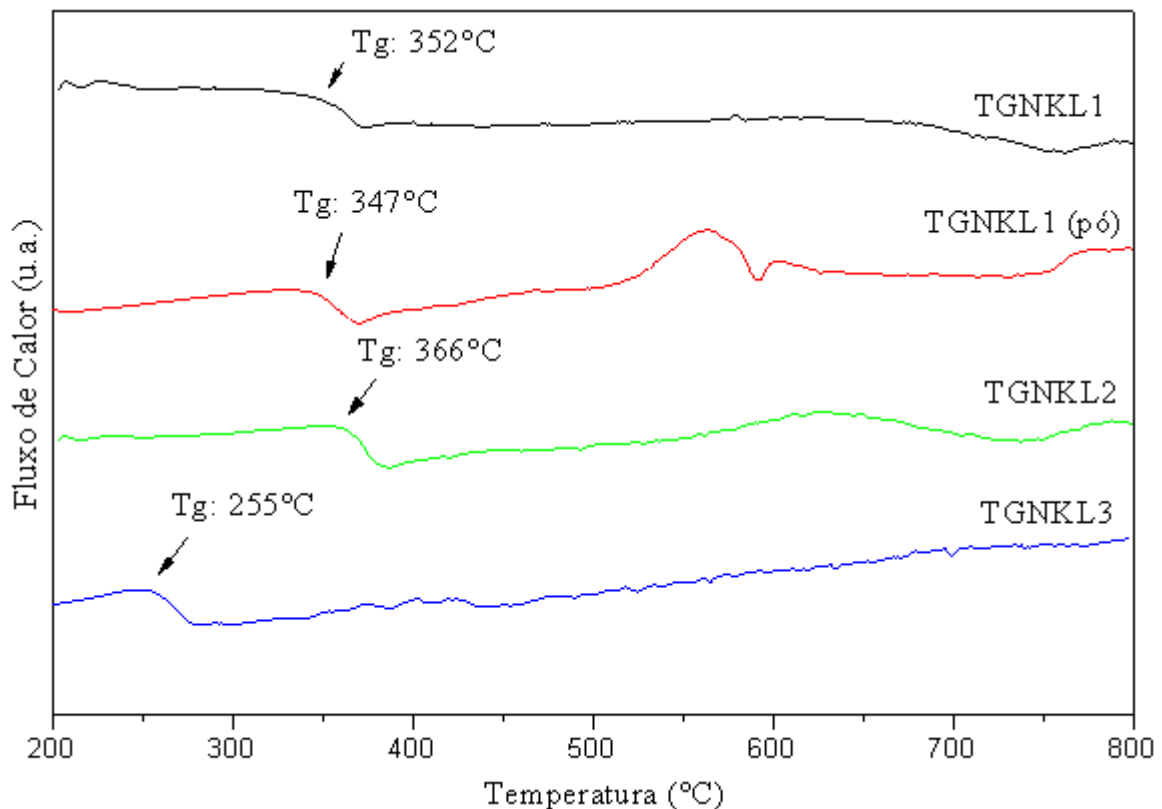
## 6.2 Análise Térmica

A Figura 28 apresenta as curvas de análise térmica DSC dos três vidros. É verificado que todos apresentam a mudança na linha base referente à  $T_g$ , característica de materiais vítreos, e com seus valores indicados nas curvas. Estes dados confirmam a baixa  $T_g$  para vidros teluritos, bem menores, por exemplo, que os vidros mais convencionais de sílica que possuem valores em torno de 1000°C (THOMAS, 2013).

O aumento no valor da  $T_g$  com o aumento da quantidade de  $GeO_2$  no vidro TGNKL2 está de acordo com o trabalho de Cassanjes (2003), podendo indicar um possível aumento na rigidez da rede vítrea. Em relação ao vidro TGNKL3 nota-se uma redução significativa no valor da  $T_g$ , o que está associado ao aumento nas concentrações dos óxidos de lítio e de

potássio, conforme visto na Tabela 4 nos vidros obtidos por Öz (2006) e Idalgo (2009), e também pela redução dos óxidos de nióbio e de germânio que contribuem significativamente para aumentar o valor da Tg (Dai et al., 2005). Esta redução no valor da Tg é interessante, pois corrobora com os testes realizados nos vidros onde foi possível perceber o amolecimento do terceiro vidro na temperatura de 630 °C, enquanto que no primeiro esta temperatura foi de 775 °C.

Figura 28 - Curvas de análise térmica DSC dos vidros TGNKL1 (*bulk* e pó), TGNKL2 e TGNKL3.



Fonte: Da autora.

Também é verificado que os vidros TGNKLs não apresentam picos evidentes de cristalização nas condições de análise utilizadas. Logo, não foi possível identificar os valores da temperatura de início de cristalização ( $T_x$ ), assim como não se pode calcular o valor de  $T_x - T_g$ . No entanto, esta ausência implica que estes apresentam alta estabilidade térmica frente à cristalização, e que por sua vez dificilmente seriam obtidas vitrocerâmicas pelo processo convencional. Para a incorporação de nanopartículas cristalinas é interessante o vidro não se cristalizar facilmente, pois desta forma não existe processo de cristalização descontrolado neles. Estes vidros apresentam estabilidade térmica frente à cristalização inclusive maior do que as matrizes vítreas utilizadas na dopagem direta por Zhao et al. (2016) e Nguyen (2017), que foram de 130°C e 110°C, respectivamente.

De acordo com Lo (2016), vidros no sistema  $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-R}_2\text{O}$  ( $\text{R}=\text{Li, Na, K}$ ) se cristalizam preferencialmente na superfície, sendo inclusive uma das razões que limitam a aplicação de vitrocerâmicas obtidas pelo método convencional deste sistema. Também é válida a comparação da análise térmica do primeiro vidro com a análise térmica do vidro obtido por Lo (2016). Na análise DSC com a amostra moída para o vidro de composição molar  $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ , o valor de  $T_x\text{-}T_g$  é de  $82\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_x\text{-}T_g = 459\text{-}377\text{ }^\circ\text{C}$ ). A diferença entre esta composição e da do TGNKL1 é que no segundo há a substituição de metade do óxido de potássio por óxido de lítio ( $5\text{K}_2\text{O}/5\text{Li}_2\text{O}$ ). Assim, a utilização de dois modificadores alcalinos utilizados em mesma proporção aumentou a estabilidade frente à cristalização do vidro, comprovando o que foi apontado anteriormente (CASSANJES, 2003).

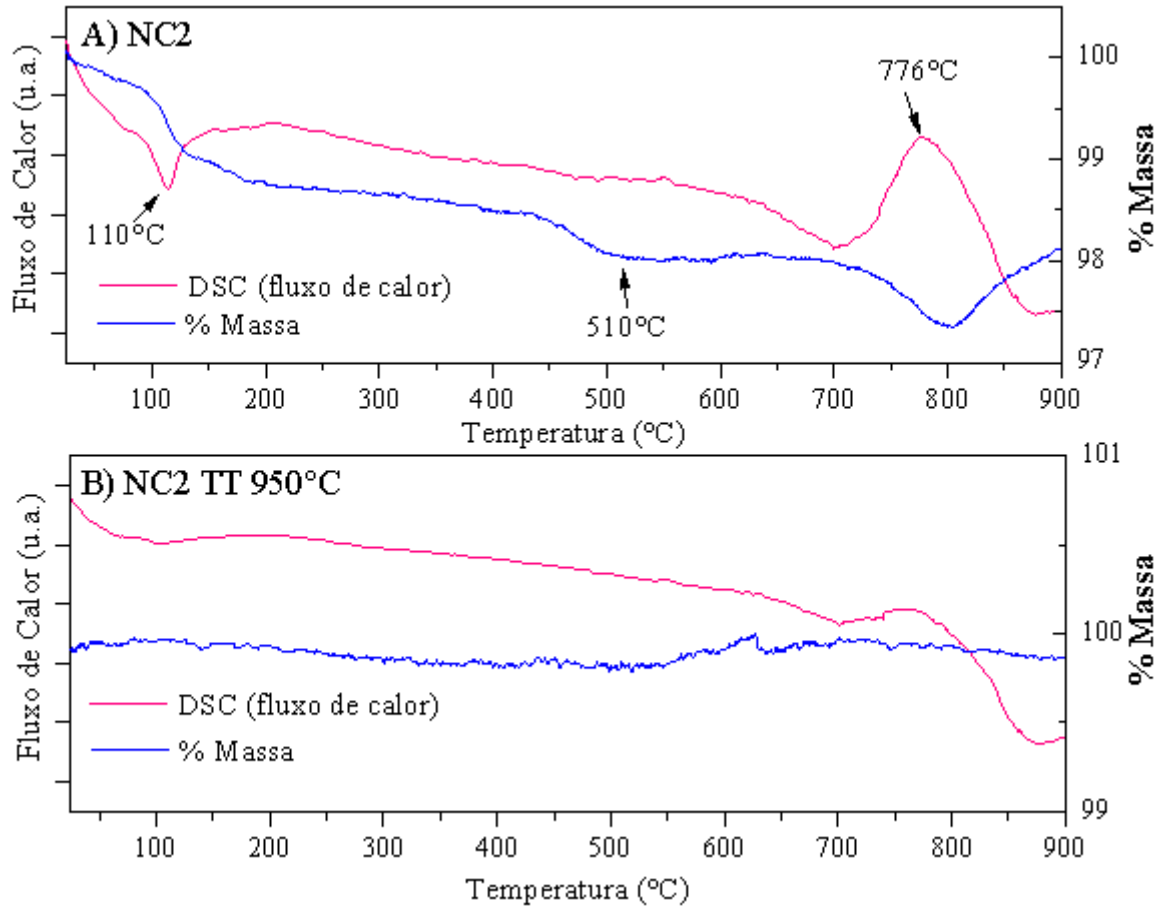
A Figura 29 apresenta as curvas DSC e TG (% Massa) para as NC2 sem e com tratamento térmico em  $950^\circ\text{C}/10\text{min}$ . É possível notar que até a temperatura de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  (região da análise) não aparece pico endotérmico que possa ser relacionado à fusão, o que é esperado uma vez que a temperatura de fusão do niobato de lantânio é de  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  (ANAN'EVA et al., 1975). Deste modo, baseando-se apenas em relação a  $T_f$ , a incorporação destes nanocristais nos vidros seria aplicável uma vez que a  $T_f$  das NC se encontra acima da temperatura de início de fusão dos vidros e das temperaturas utilizadas na incorporação.

Também é verificado um pico endotérmico em torno de  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , acompanhado de perda de massa, e que deve estar relacionado à perda de água. Na curva das NC2 com tratamento térmico este pico, assim como a perda de massa, não é tão evidente, o que pode indicar que o tratamento térmico promoveu a perda de água das nanopartículas. Ainda, é possível observar que nas NC2 sem tratamento há uma perda de massa em aproximadamente  $510\text{ }^\circ\text{C}$ , que não é observado nas NC2 com tratamento térmico.

Por último é verificado um pico exotérmico em  $776\text{ }^\circ\text{C}$  acompanhado de perda de massa que não aparece na curva da Figura 29B. Apesar de em grande parte das referências citadas a transição entre as fases monoclinica e tetragonal ser indicada entre  $400$  e  $525\text{ }^\circ\text{C}$ , segundo Shao e Tadé (2016) esta temperatura de transição entre estas fases para niobatos de terras-raras aumenta conforme se diminui o tamanho do elemento terra-rara. Como nas NC2 ocorreu a substituição do lantânio pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que possui menor tamanho que o átomo de La, pode ser que esta temperatura tenha aumentado nas nanopartículas de  $\text{LaNbO}_4\text{:Eu}^{3+}$ . Na análise térmica realizada por Balamurugan (2011) em pó de  $\text{LaNbO}_4$  antes da calcinação aparece um pico exotérmico em  $738\text{ }^\circ\text{C}$  no qual o autor atribuiu a transição de fase. Assim, o pico em  $776\text{ }^\circ\text{C}$  pode estar relacionado a transição das fases, mas como não foi encontrado na

literatura análise térmica do material final de niobato de lantânio dopado com íon  $\text{Eu}^{3+}$ , não foi possível fazer uma comparação direta.

Figura 29 - Curvas DSC e TG dos nanocristais NC2: A) sem tratamento térmico e B) com tratamento térmico em  $950^\circ\text{C}/10\text{min}$ .



Fonte: Da autora.

No entanto pelas curvas de DSC é possível verificar modificações das NC2 quando tratadas termicamente. Conforme visto visualmente na preparação das amostras, pode ser que o tratamento térmico possa ter permitido uma maior estabilidade térmica nas NC2 e maior formação de agregados. A perda de massa foi também observada ao pesar as nanopartículas antes e depois do tratamento térmico nas temperaturas de  $350$ ,  $550$ ,  $750$  e  $950^\circ\text{C}/10\text{min}$ . O percentual de perda de massa destas quando comparado a massa antes do tratamento térmico está demonstrado na Tabela 13, onde pode se perceber que esta é maior em menores temperaturas e que a diferença entre elas vai diminuindo conforme se aumenta a temperatura de tratamento térmico, indicando que a maior perda se dá nas menores temperaturas.

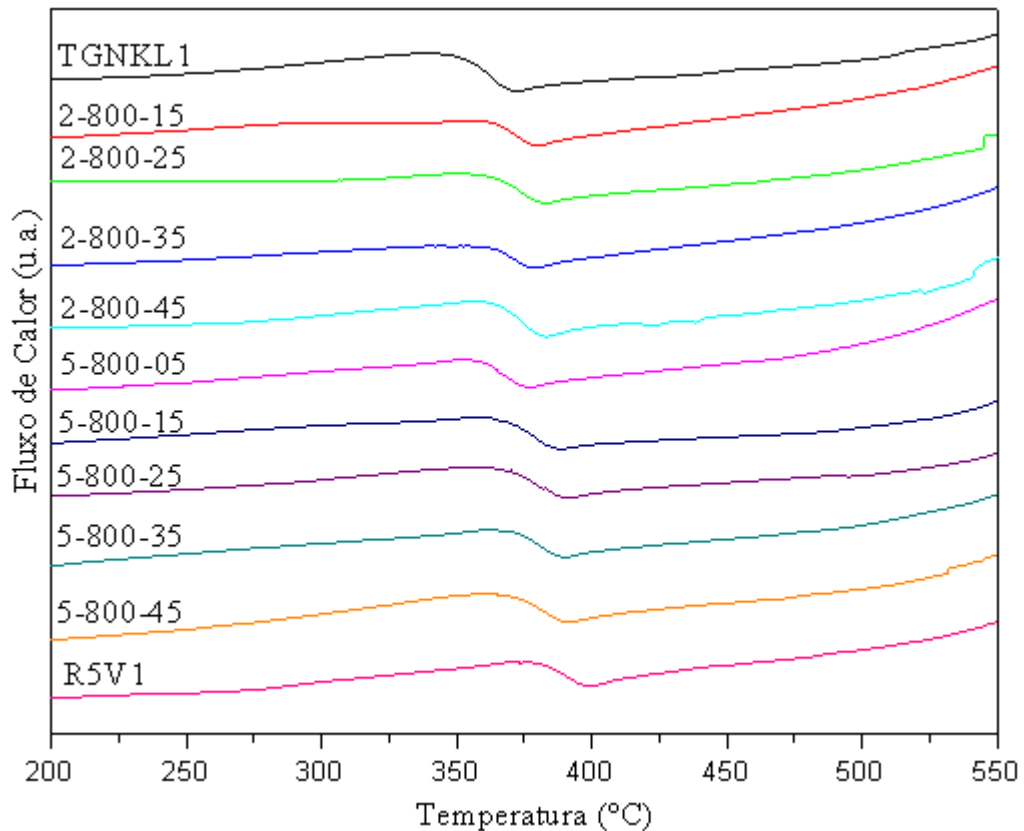
Tabela 13 - Percentuais de perda de massa das NC2 tratadas termicamente por 10 min.

Temperatura de TT	350 °C	550 °C	750 °C	950 °C
Perda de massa	4,10%	5,22%	6,69%	6,72%

Fonte: Da autora.

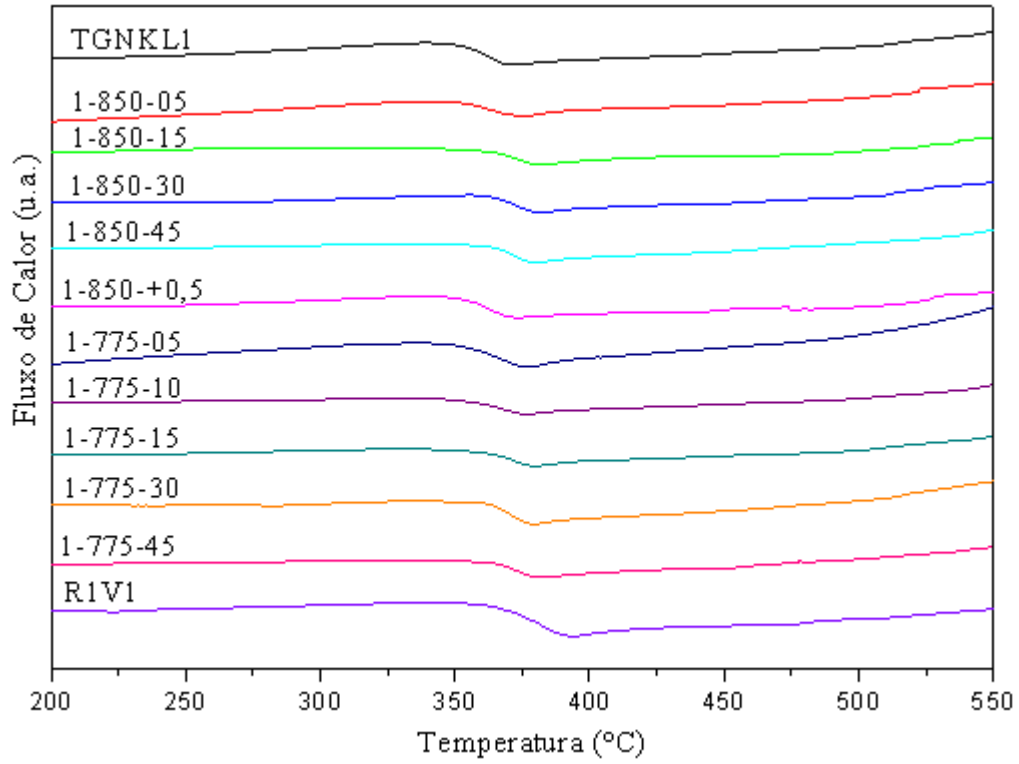
As Figuras 30 e 31 apresentam as curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL1, a Figura 32 as curvas das amostras com o vidro TGNKL2, e a Figura 33 as curvas das amostras com o vidro TGNKL3. A Tabela 14 apresenta os valores de Tg retirados das curvas para todas as amostras, incluindo para o vidro TGNKL3 obtido após amolecimento na temperatura de 630 °C para comparação, uma vez que foi reduzida esta temperatura na obtenção das amostras com este vidro.

Figura 30 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL1 contendo 2 e 5% m/m de NC1.



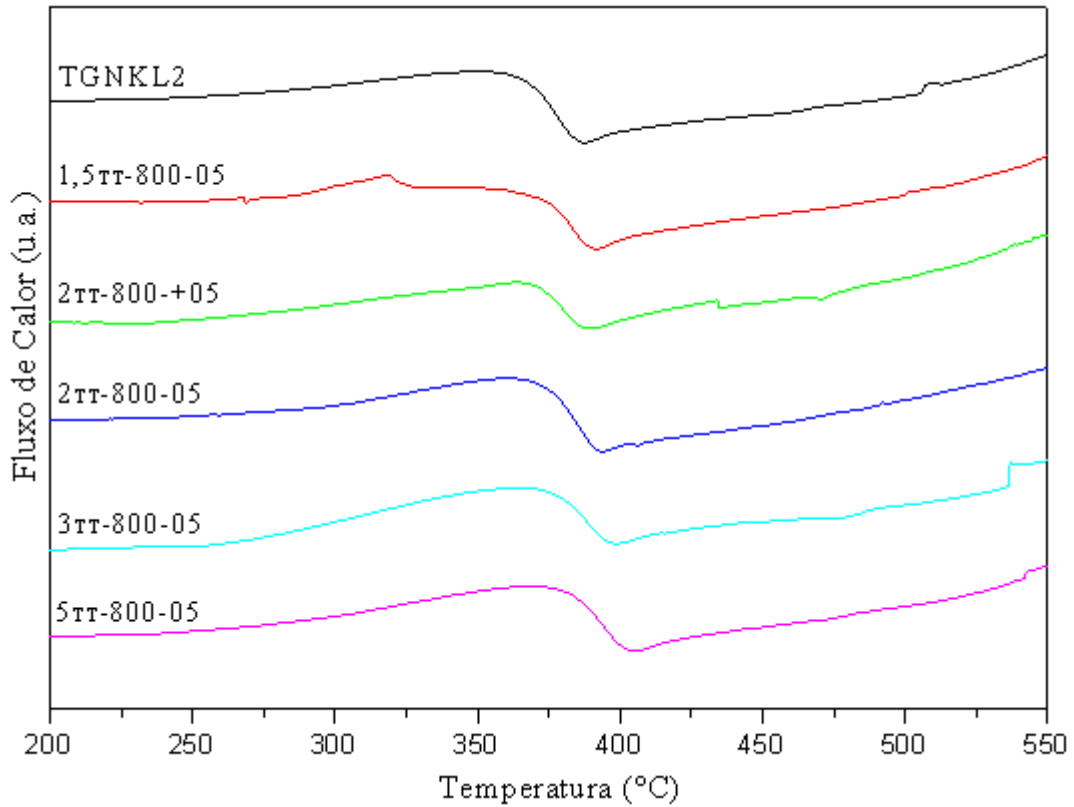
Fonte: Da autora.

Figura 31 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL1 contendo 1 %m/m de NC2.



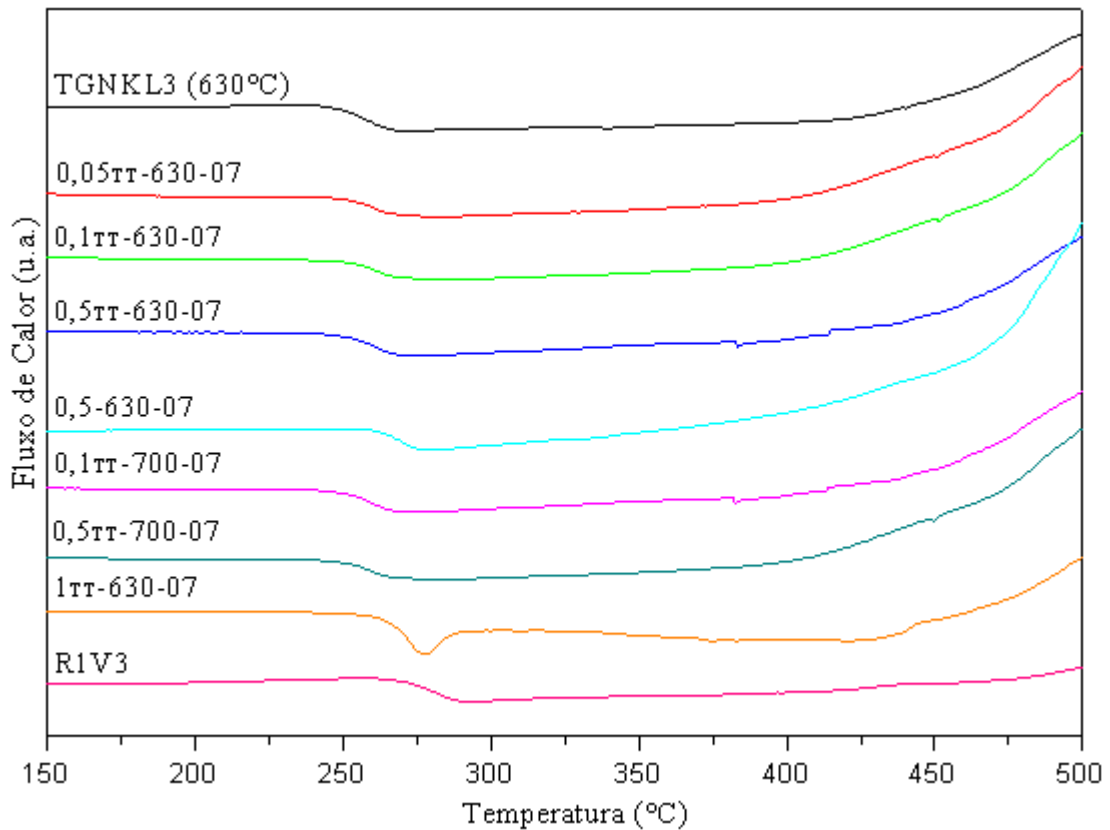
Fonte: Da autora.

Figura 32 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL2 utilizando NC2.



Fonte: Da autora.

Figura 33 - Curvas DSC das amostras obtidas com o vidro TGNKL3 utilizando NC2.



Fonte: Da autora.

Analisando os dados retirados das curvas de DSC e dispostos na Tabela 14 é possível notar que o vidro TGNKL3 obtido em 630 °C apresenta Tg um pouco inferior ao vidro original, o que pode ser devido a diferença de temperatura ao realizar o choque térmico, uma vez que o valor de Tg pode variar de acordo com a taxa de resfriamento do vidro (ACÁCIO, 2006). Além disso, nota-se um aumento de 23°C na Tg entre o vidro TGNKL1 e o vidro de referência R5V1, e de 17 °C entre o vidro TGNKL3 e a referência R1V3. Este aumento (entre o vidro puro e o vidro de referência) não é tão acentuado, e provavelmente se deve ao baixo percentual considerado segundo a incorporação de NC. Por exemplo, conforme calculado anteriormente, a composição molar no vidro R5V1 de óxido de lantânio é de 1,15% e de óxido de európio de 0,026%, e o aumento do óxido de nióbio de 1,04%.

Tabela 14 - Valores de Tg para as amostras.

<b>Amostras com o vidro TGNKL1</b>							
<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
TGNKL1	352	5-800-35	370	1-850-+0,5	352	1-775-10	351
R5V1	375	5-800-45	371	1-850-05	353	1-775-15	358
R1V1	364	2-800-15	361	1-850-15	360	1-775-30	362
5-800-05	359	2-800-25	363	1-850-30	362	1-775-45	362
5-800-15	367	2-800-35	364	1-850-45	364		
5-800-25	368	2-800-45	365	1-775-05	349		
<b>Amostras com o vidro TGNKL2</b>							
<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
TGNKL2	366	2 <sub>TT</sub> -800-+05	369	3 <sub>TT</sub> -800-05	373	5 <sub>TT</sub> -800-05	378
1,5 <sub>TT</sub> -800-05	368	2 <sub>TT</sub> -800-05	371				
<b>Amostras com o vidro TGNKL3</b>							
<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b>Amostra</b>	<b>Tg (°C)</b>
TGNKL3 (630 °C)	247	0,1 <sub>TT</sub> -630-07	248	0,5-630-07	261	0,5 <sub>TT</sub> -700-07	250
R1V3	264	0,5 <sub>TT</sub> -630-07	251	0,1 <sub>TT</sub> -700-07	249	1 <sub>TT</sub> -630-07	260
0,05 <sub>TT</sub> -630-07	249						

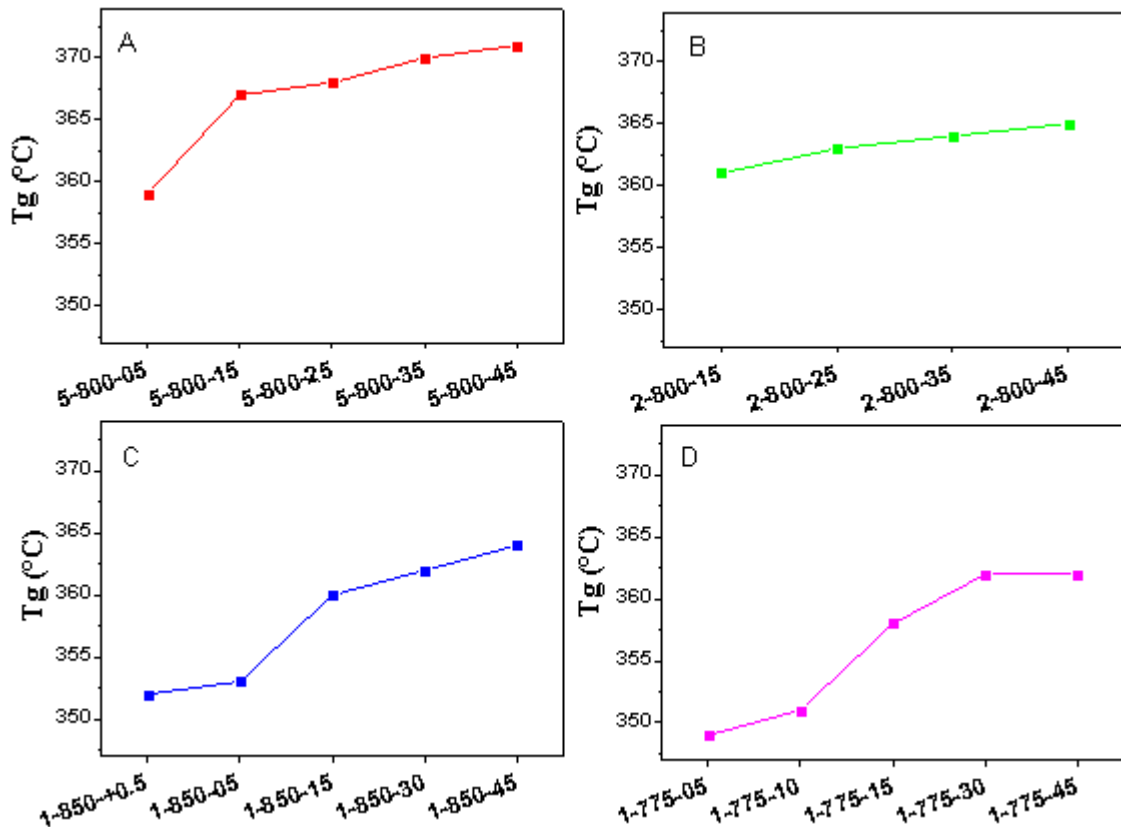
Fonte: Da autora.

De acordo com Dai et al. (2015), o acréscimo de nióbio em vidros teluritos proporciona um rápido aumento da Tg, além disso Thomas (2013) dispõe que a incorporação em vidros teluritos de elementos terras-raras, como o lantânio e o európio aumenta a formação de oxigênios “não conectivos”, rompendo as ligações Te-O-Te, com os TR substituindo o Te e aumentando a temperatura de transição vítrea. Sendo assim, este aumento entre os vidros puros e os vidros de referências poderia indicar que caso as NC se dissolvessem e os seus átomos se inserissem na rede vítrea, o valor da Tg aumentaria.

O aumento da Tg é observado nas amostras, principalmente as com o vidro TGNKL1 conforme se aumenta o tempo de permanência no forno. Os gráficos da Figura 34 apresentam uma comparação dos valores de Tg separados pelo percentual de NC incorporadas nas amostras com o vidro TGNKL1, de acordo com o aumento do tempo. É possível perceber em todos os casos que com o passar do tempo há um aumento no valor da Tg, principalmente depois de decorridos mais de 10 minutos. Conforme discutido anteriormente, poderia se considerar então que as NC possam estar se dispersando e se dissolvendo gradativamente e se inserido na rede vítrea, conforme se aumenta o tempo de permanência no forno; o que

também estaria de acordo com o percebido visualmente nas amostras com 5 e 2 % m/m. Outro ponto que se leva a acreditar que as NC estão gradativamente se integrando a rede vítrea é que foi realizada análise térmica apenas da mistura de 2% m/m de NC2 com o vidro TGNKL1 na forma de pó, e o valor de Tg encontrado foi de 348 °C, e o vidro TGNKL1 moído puro foi de 347 °C, ou seja, não houve alteração significativa.

Figura 34 - Valores de Tg para as amostras no vidro TGNKL1 em função do tempo: A) 5% m/m 800°C, B) 2% m/m 800°C, C) 1% m/m 850°C, e D) 1% m/m 775°C.



Fonte: Da autora.

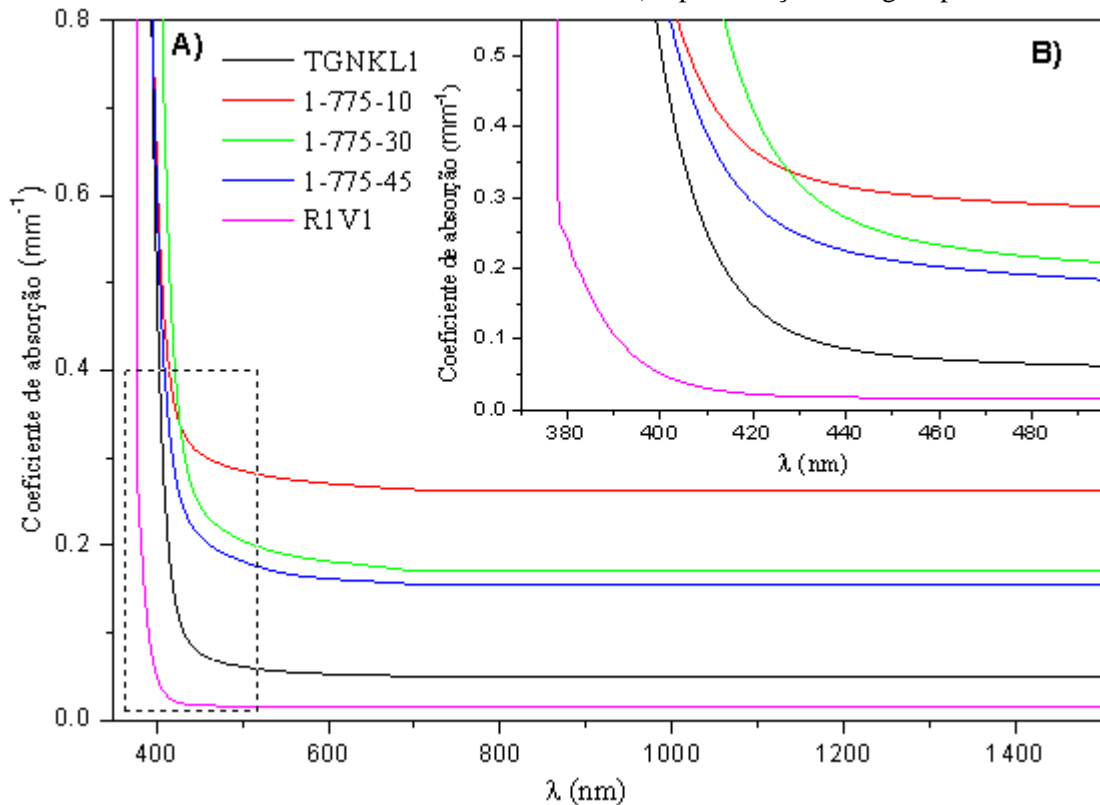
Nas amostras com o vidro TGNKL2 é percebido este mesmo aumento no valor da Tg em relação ao vidro, nas amostras com 3 e 5 % m/m. Em relação as amostras com o vidro TGNKL3, os valores de Tg ficaram praticamente inalterados (provavelmente por causa dos agregados dos nanocristais), exceção a amostra sem tratamento térmico das NC (0,5-630-07), o que possivelmente pode ser devido a dissolução percebida visualmente; e a amostra contendo 1% m/m (1<sub>TT</sub>-630-07), que apresenta uma curva diferente das demais. Essa diferença pode estar relacionada a transição vítrea estar acompanhada de um fenômeno endotérmico, relatado como uma relaxação entálpica da rede relacionada com o histórico térmico da amostra vítrea quando realizado recozimento em temperaturas abaixo da Tg.

Termodinamicamente, um vidro recozido alcança um estado de entalpia reduzido em comparação com um vidro não recozido de mesma composição. Então, quando a amostra é reaquecida durante a análise térmica, os átomos absorvem energia em temperaturas próximas à  $T_g$ , adquirindo maior mobilidade e assim um equilíbrio termodinâmico característico de um material borrachoso (BARBOSA, 2017).

### 6.3 Espectroscopias de absorção UV-Vis-Nir e FTIR

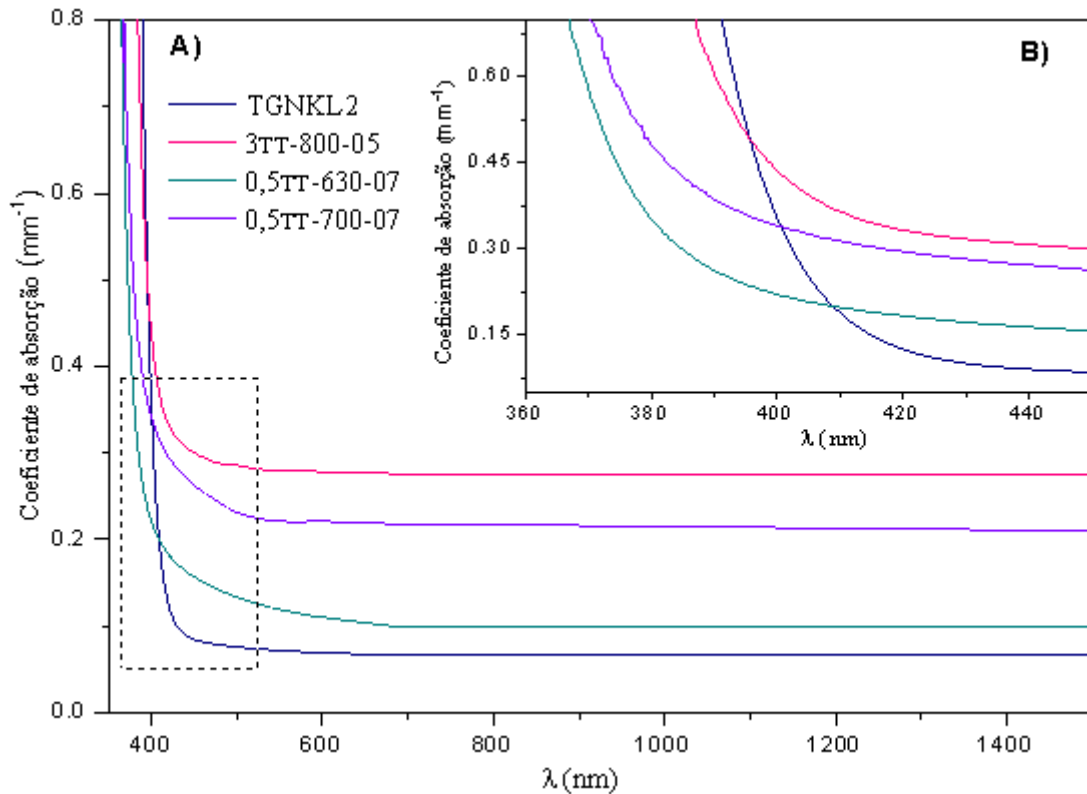
A Figura 35 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis-Nir do vidro TGNKL1, das amostras 1-775-10, 1-775-30 e 1-775-45, e por último do vidro de referência R1V1. E a Figura 36 apresenta os espectros de absorção no UV-Vis-Nir do vidro TGNKL2 e das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 (os coeficientes de absorção foram obtidos dividindo a absorbância medida pelas espessuras das amostras).

Figura 35 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir: A) do vidro TGNKL1 e de referência R1V1 e das amostras 1-775-10, 1-775-30 e 1-775-45, e B) Aproximação da região pontilhada em A.



Fonte: Da autora.

Figura 36 - Espectros de absorção UV-Vis-Nir: A) do vidro TGNKL2 e das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07, e B) aproximação da região pontilhada em A.



Fonte: Da autora.

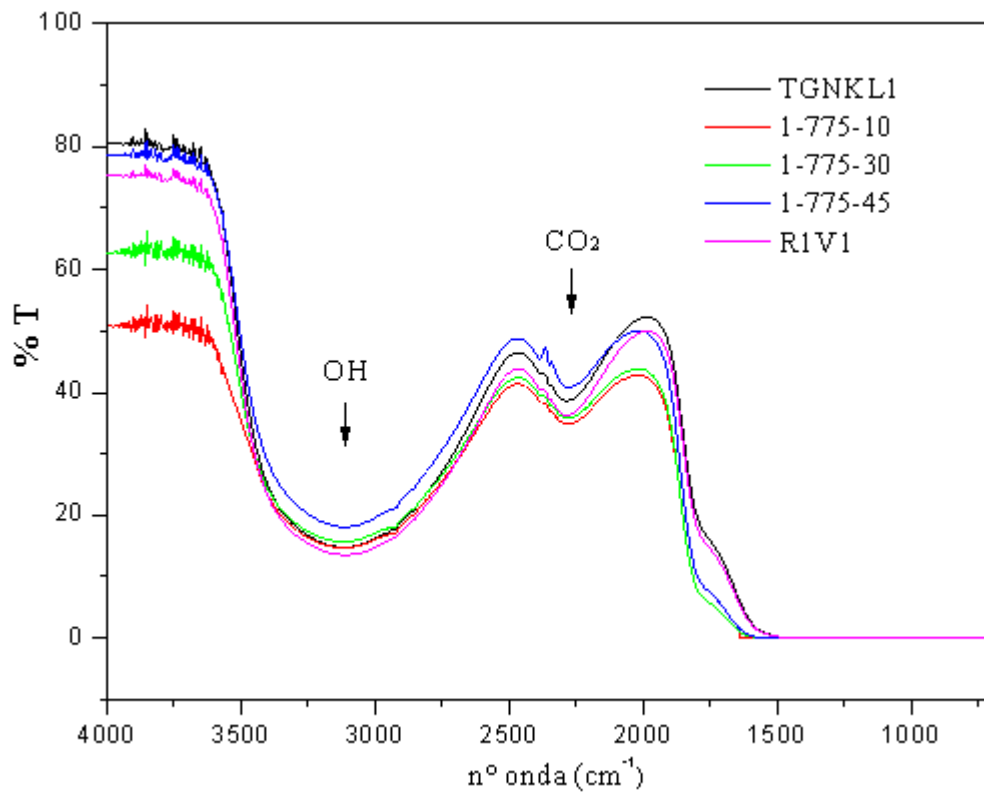
É observado nos espectros que os limites de transparência *cut-off* das amostras com o vidro TGNKL1 estão bem próximos e em torno de 410 nm. Os limites das amostras de 1% 775 °C em 10 e 45 minutos é similar, e em 30 minutos se encontra em um  $\lambda$  um pouco maior que estas. Esta variação não segue um padrão, e poderia estar relacionada a fatores como, por exemplo, a diferença de homogeneização, polimento, região de incidência do feixe, etc. Em relação a absorção, é verificado que a transparência do vidro referência é maior que do vidro TGNKL1 (menor coeficiente de absorção); e que nas amostras com 1% m/m, esta foi aumentando, conforme se aumenta o tempo de permanência no forno, uma vez que o coeficiente de absorção da amostra em 45 minutos é menor que a de 30 minutos, e por sua vez que a de 10 minutos. Este comportamento foi observado visualmente nas amostras com 5 e 2% m/m de NC, onde o aumento da permanência no forno aumentou a transparência.

As amostras obtidas com o vidro TGNKL3 apresentam um  $\lambda$  de corte menor que as demais (~360 nm), indicando um aumento na janela de transparência nesta região no vidro TGNKL3. Isto provavelmente se deve ao aumento nos percentuais dos óxidos de lítio e de potássio, que apresentam número atômico menor que o germânio, nióbio e telúrio (PEREIRA. 2016). Além disso, não foi possível identificar em nenhum dos espectros picos referentes a

absorção do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , o que pode estar relacionado ao baixo percentual presente no material. Nas demais amostras, os quais os espectros não estão demonstrados, foi observado um comportamento similar a estas.

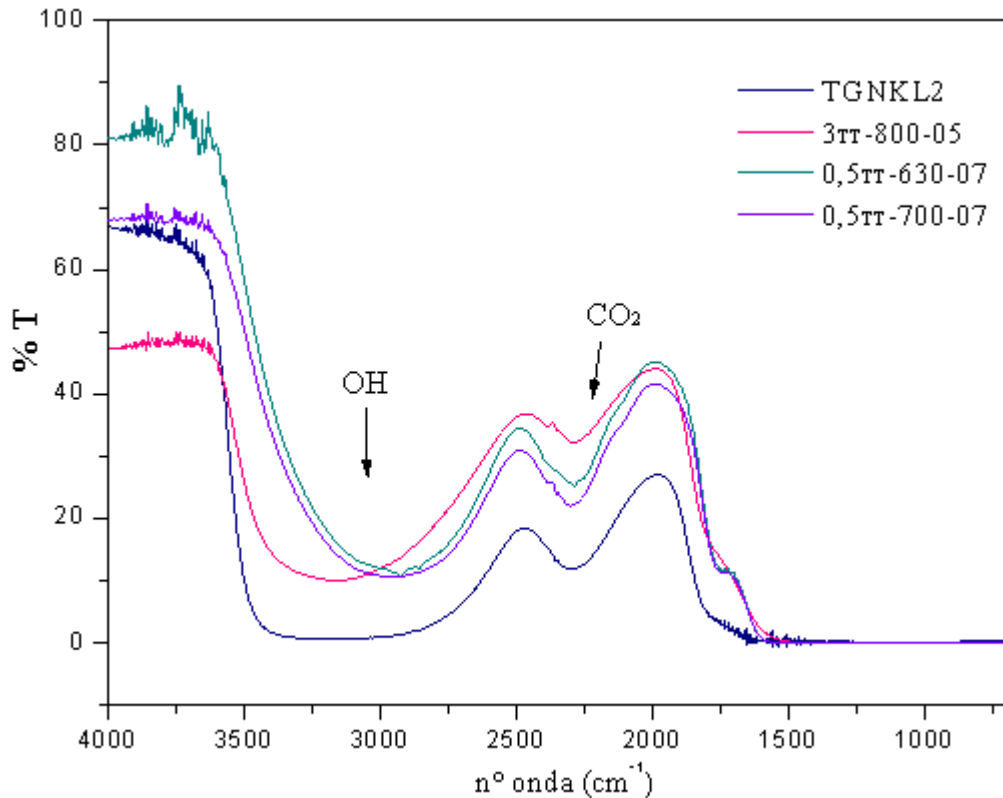
Pela análise de transmissão na região do IV (FTIR) foi verificado o outro limite de transparência nos materiais vítreos, correspondente a fronteira multifônion. A Figura 37 apresenta os espectros de transmissão na região do IV do vidro TGNKL1, e das amostras: 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45 e R1V1, e a Figura 38 do vidro TGNKL2, e das amostras: 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07; sendo percebido que este limite não sofre alteração significativa entre elas.

Figura 37 - Espectros de transmissão FTIR do vidro TGNKL1 e referência R1V1, e das amostras 1-775-10, 1-775-30 e 1-775-45.



Fonte: Da autora.

Figura 38 - Espectros de transmissão FTIR do vidro TGNKL2 e das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07.



Fonte: Da autora.

A transparência delas na região do IV se dá principalmente até aproximadamente 2,7  $\mu\text{m}$  ( $3600\text{ cm}^{-1}$ ), sendo seguida das bandas de absorção referente as moléculas de água e de gás carbônico, e depois o corte da transmissão em torno de 6,50  $\mu\text{m}$  ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ). A absorção referente a água é observada pela presença da banda em torno de  $3133\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo normal de vibração de grupos OH ou estiramento (simétrico e assimétrico) das moléculas de água (REMONTE, 2008). E a absorção relativa ao gás carbônico é observada pela presença da banda em torno de  $2266\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento O-C-O de moléculas de  $\text{CO}_2$  (CASSANJES, 2003). A presença de  $\text{H}_2\text{O}$  pode ter sido originada dos compostos de partida contendo água na superfície e também do ar que não foram eliminados na síntese, não estando intrínseca a composição do vidro.

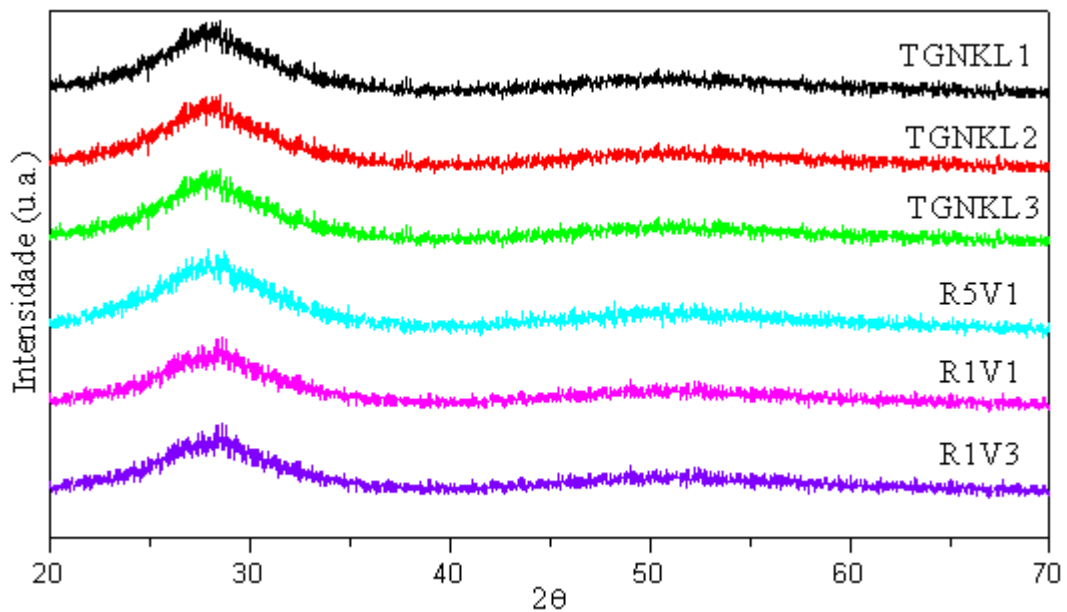
Assim, de maneira geral o limite da janela de transparência de todas as amostras se dá entre 0,36-6,50  $\mu\text{m}$ , indicando a alta região de transparência deste sistema (que é observada em teluritos), inclusive após a adição das NC. A %T e a região de transparência dos vidros são similares aos vidros de composições molares  $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$  (LO, 2016) e  $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}10\text{Li}_2\text{O}$  (CASSANJES, 2003). O %T das amostras com 1% m/m aumenta com o aumento do tempo de permanência no forno, o que provavelmente se

deve a maior dispersão e/ou dissolução das NC, assim aumentando a transparência, e de acordo com o comportamento dos coeficientes de absorção. Na amostra 3<sub>TT</sub>-800-05 este valor diminui bastante quando comparado ao vidro TGNKL2. As amostras com o vidro TGNKL3 apresentam alto valor de %T, principalmente a amostra que foi utilizada menor temperatura.

#### 6.4 Difração de Raios X (DRX)

A Figura 39 apresenta os difratogramas de raios X para todos os vidros, incluindo os de referências, no qual se verifica em todos o halo característico de materiais não cristalinos em  $2\theta$  de 27°.

Figura 39 - DRX de todos os vidros, incluindo os de referência.

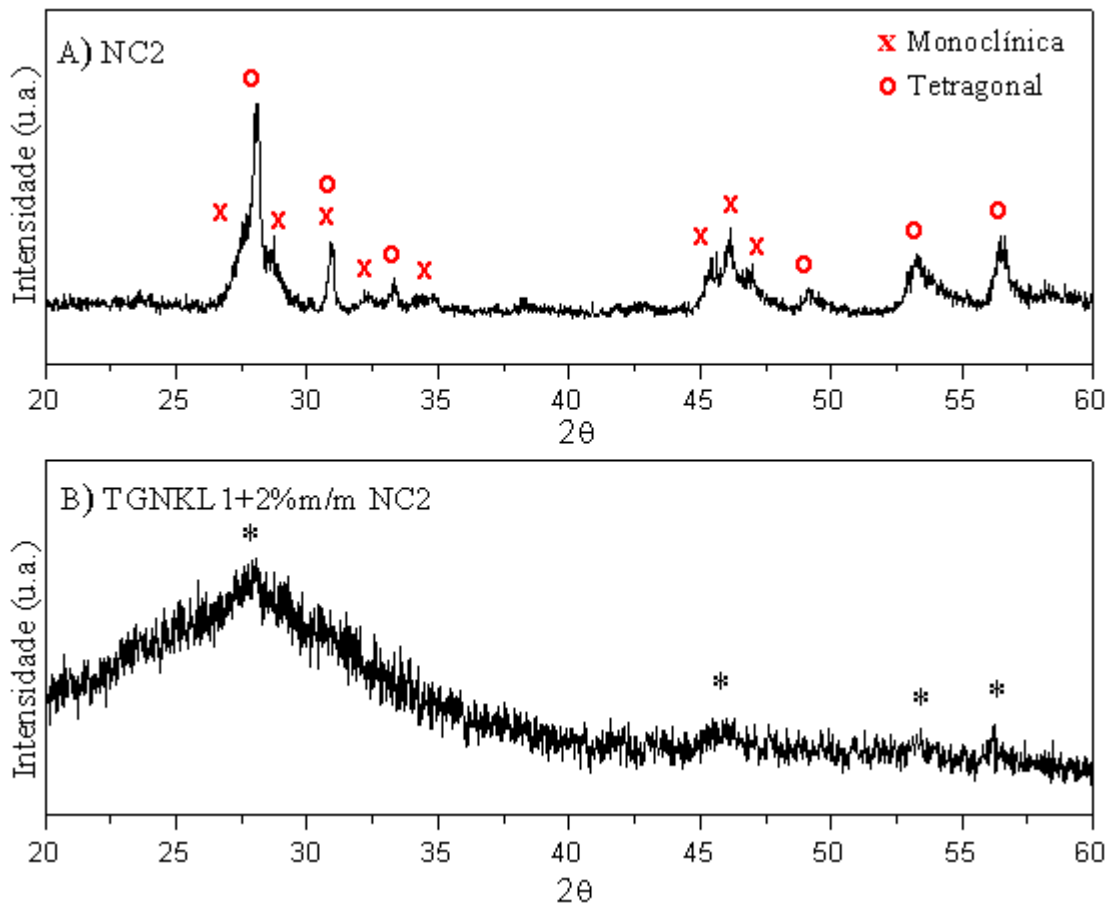


Fonte: Da autora.

A Figura 40 apresenta os difratogramas para as NC2 e para uma mistura de 2% m/m de NC2 com o vidro TGNKL1 em pó. Nesta estão indicados os picos principais das fases cristalinas do  $\text{LaNbO}_4$  tetragonal (PDF: 50-919) e monoclinica (PDF: 22-1125), indicando que as nanopartículas apresentam uma mistura de fases do niobato de lantânio. É visto também que o difratograma da mistura do vidro TGNKL1 com 2 % m/m das NC2 apesar de não ser exatamente igual ao vidro puro, também não se tem uma identificação clara dos picos dos cristais do  $\text{LaNbO}_4$ . Além disso, essa dificuldade pode ser maior devido aos picos principais destes cristais se encontrarem justamente na região do halo do vidro. Na Figura

40B, o símbolo (\*) indica as posições onde é possível visualizar o que poderiam ser os picos do niobato de lantânio. Logo, nesta quantidade com as NC não foi possível fazer uma identificação clara da fase cristalina com o equipamento utilizado, e assim é provável que o mesmo ocorra nas amostras com 2% m/m ou menos, sugerindo que nestas condições, mesmo que ainda exista a presença dos nanocristais no vidro, a identificação de picos cristalinos não estaria tão evidente.

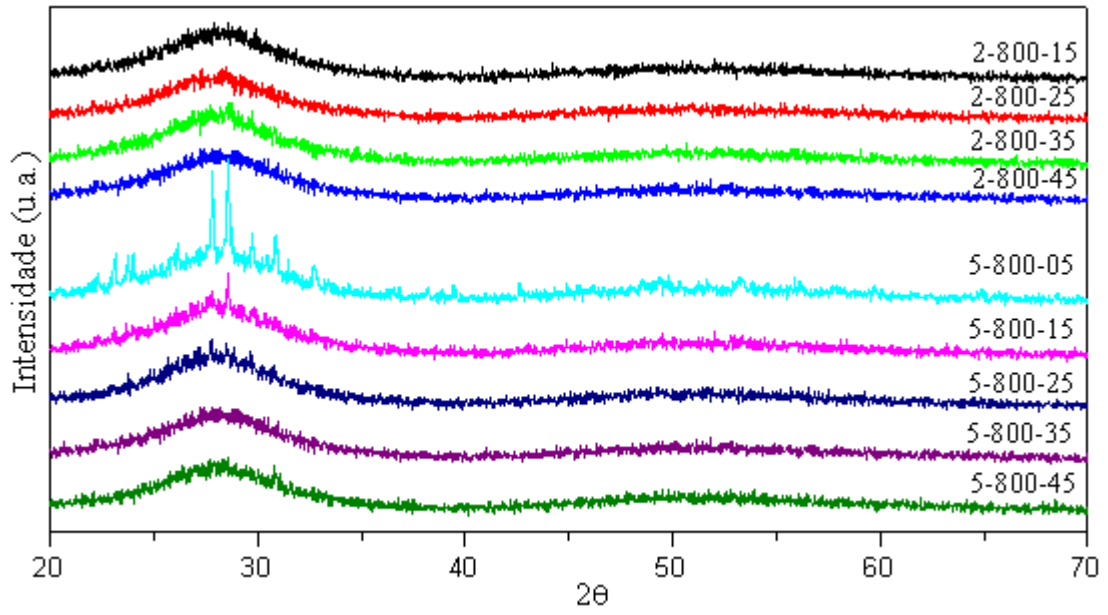
Figura 40 - DRX: A) NC2 e B) mistura do vidro TGNKL1 moído com 2 % m/m de NC2.



Fonte: Da autora.

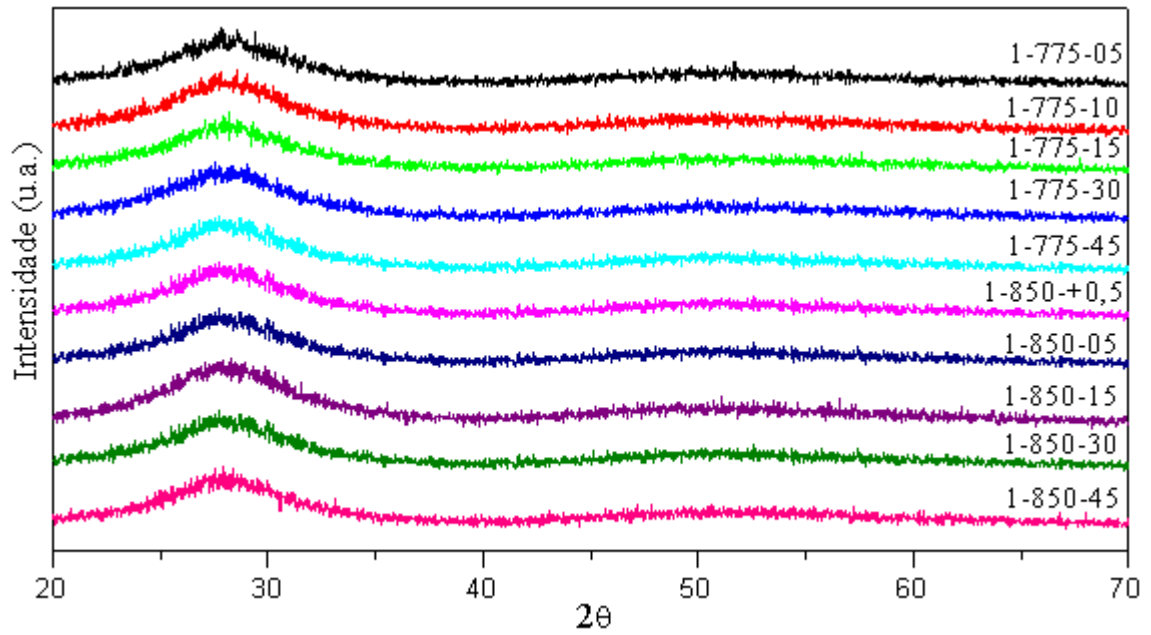
A Figura 41 apresenta os difratogramas das amostras com 2 e 5 % m/m de NC1, a Figura 42 das amostras com 1% m/m de NC2 (ambas com o vidro TGNKL1), e a Figura 43 das amostras com as NC2<sub>TT</sub> (800°C/10min) no vidro TGNKL2. É possível perceber claramente a presença de picos referentes a fase cristalina na amostra 5-800-05 e um pico discreto na amostra 5-800-15, além de picos quase imperceptíveis na amostra 1-775-05 e na amostra 2<sub>TT</sub>-800-+05. Para melhor visualização destes, a Figura 44 apresenta a região dos difratogramas entre 25 e 35° das amostras 5-800-05 e 5-800-15 e a Figura 45 da região entre 20 e 40° das amostras 1-775-05 e 2<sub>TT</sub>-800-+05.

Figura 41 - DRX das amostras com 2 e 5 % m/m de NC1 no vidro TGNKL1.



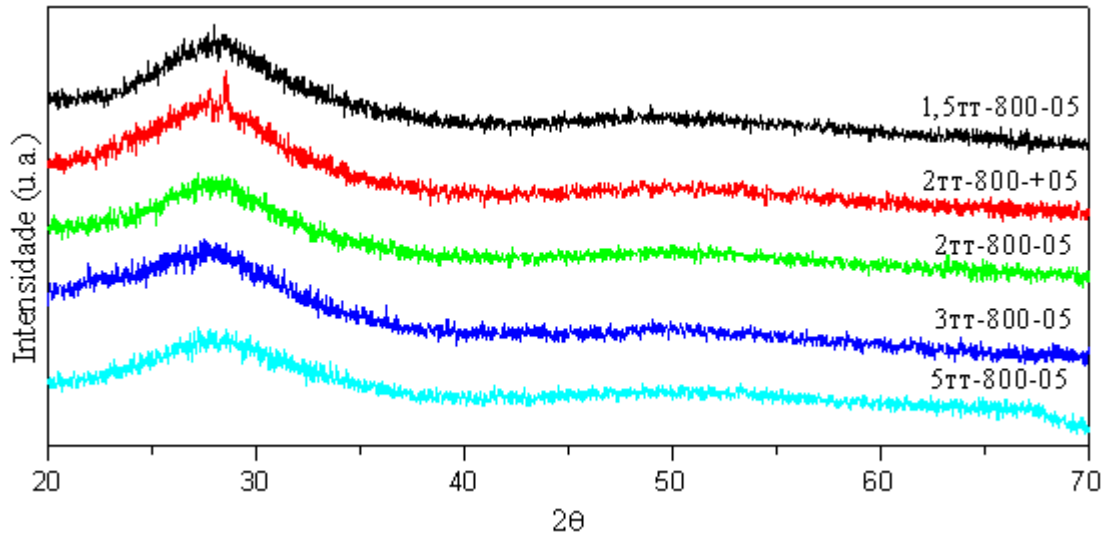
Fonte: Da autora.

Figura 42 - DRX das amostras com 1 % m/m de NC2 no vidro TGNKL1.



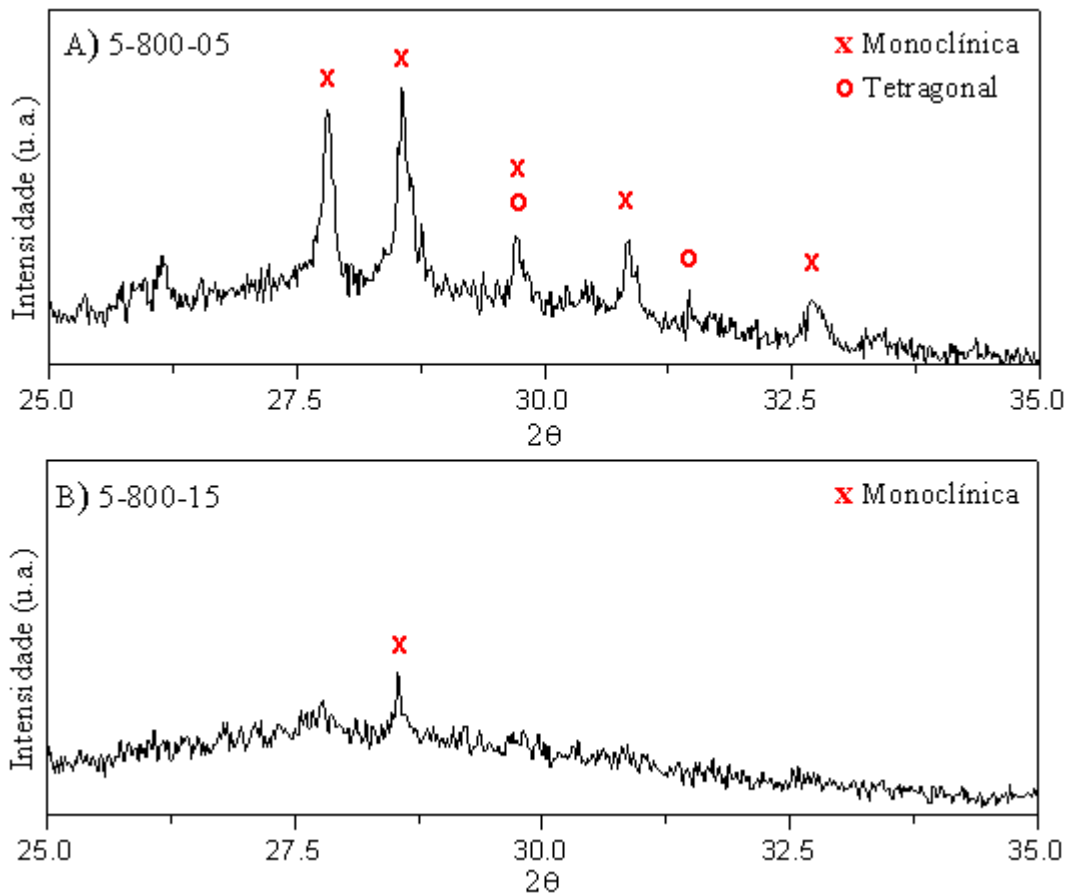
Fonte: Da autora.

Figura 43 - DRX das amostras utilizando as NC2<sub>TT</sub> (800°C/ 10 min) no vidro TGNKL2.



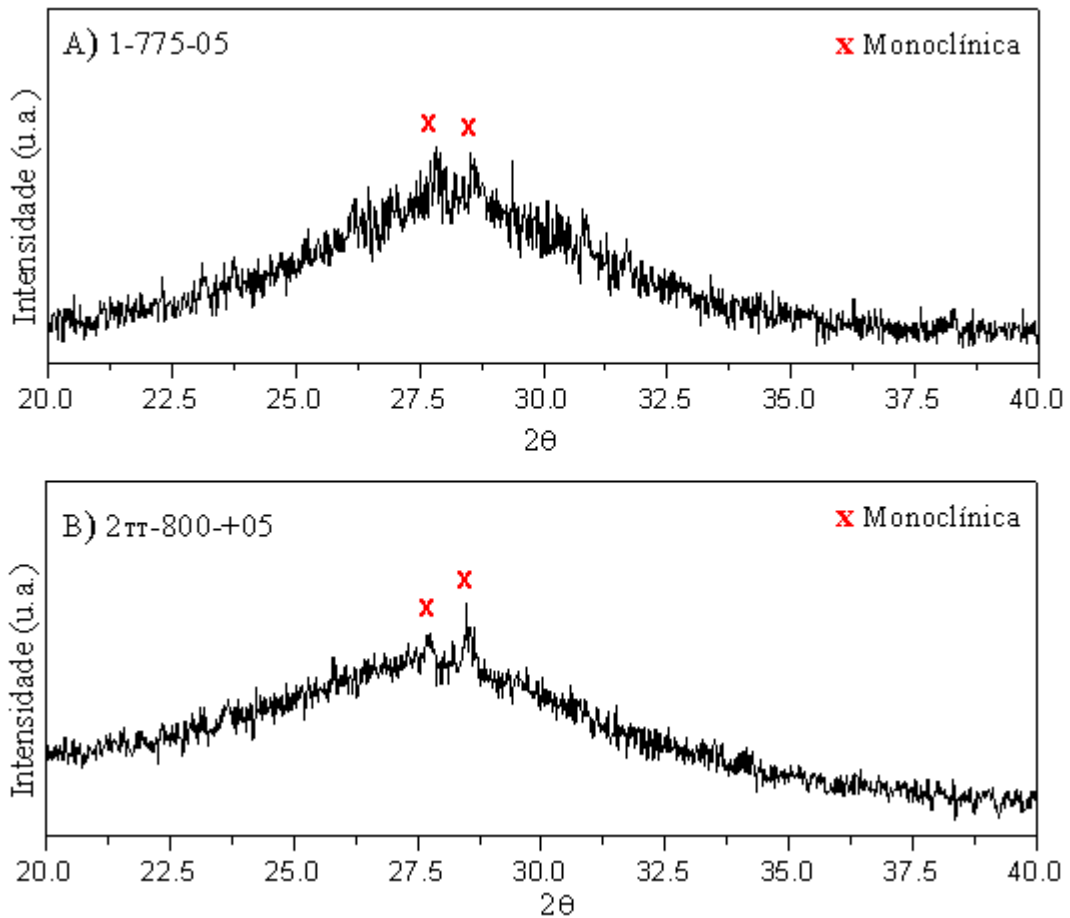
Fonte: Da autora.

Figura 44 - DRX entre 25 e 35° das amostras: A) 5-800-05 e B) 5-800-15.



Fonte: Da autora.

Figura 45 - DRX entre 20 e 40° das amostras: A) 1-775-05 e B) 2<sub>TT</sub>-800-+05.



Fonte: Da autora.

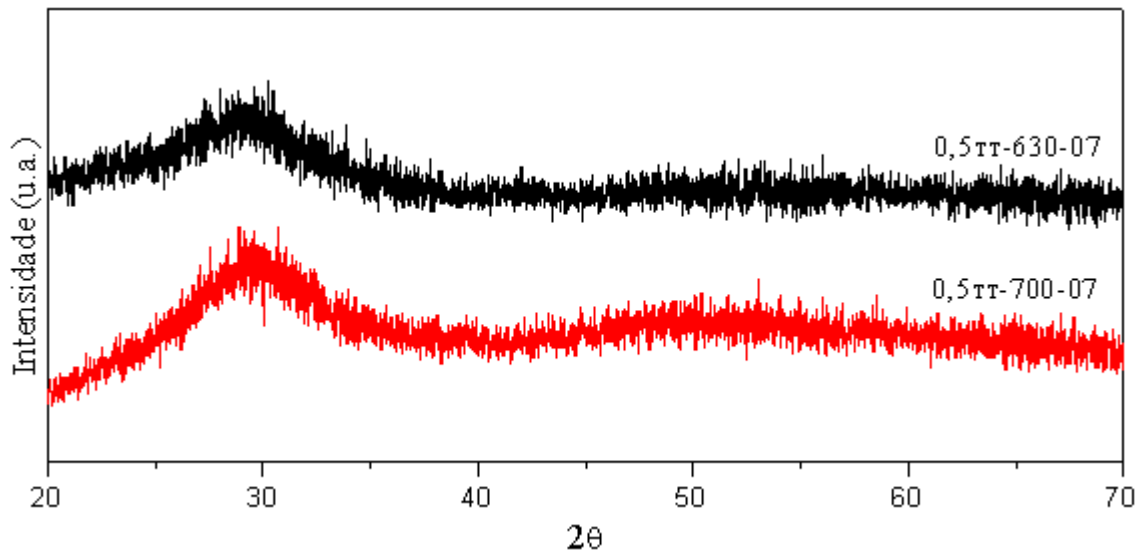
Os picos na amostra 5-800-05 diferentemente das NC2, são mais evidentes na fase monoclínica do que na tetragonal. Pode ser que a temperatura utilizada na incorporação tenha provocado esta mudança estrutural das NC2 dentro do vidro. Ainda, provavelmente nessa amostra os picos são mais evidentes pela maior quantidade do que a utilizada quando se fez a análise da mistura de NC2 com o vidro moído (2% m/m) - esta foi a amostra que ficou completamente opaca. Além disso, é visto que com o aumento do tempo de permanência no forno, estes picos já não aparecem, com a amostra 5-800-15 apresentando um pico discreto. Assim, novamente é provável que as NC2 estejam se dispersando e/ou se dissolvendo gradativamente com o aumento do tempo.

Nas amostras 1-775-05 e 2<sub>TT</sub>-800-+05 foram identificados os picos principais da fase monoclínica do LaNbO<sub>4</sub> (assim como da amostra 5-800-05, divergindo do difratograma das NC2 puras), sendo estes quase que imperceptíveis. Na primeira, apesar da quantidade utilizada ser 1% m/m, pode ser que estes tenham sido observados devido a utilização de um difratômetro diferente do qual foi feita a análise da mistura, mesmo assim nas demais amostras contendo 1% m/m estes não aparecem. Na segunda, o difratômetro foi o mesmo,

mas as NC2 passaram pelo tratamento térmico, o que pode ter influenciado assim como elas terem sido adicionados posteriormente utilizando o Método 02.

A Figura 46 apresenta o difratograma das amostras 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 obtidas com o vidro TGNKL3, no qual as NC2 passaram por tratamento térmico a 950°C/10min. Nelas não é possível a identificação de picos cristalinos, o que provavelmente se deve ao baixo percentual incorporado, apenas 0,5% m/m. De acordo com Zhao et al. (2016b), a ausência de picos de cristalinidade para o vidro com NCs revela que os NC dopados não induzem formação de outros cristais no vidro, e que os nanocristais nas vitrocerâmicas podem ser observados no DRX por causa da grande quantidade de NCs crescidos *in situ* (método clássico), o que não ocorre com os NCs dopados.

Figura 46 - DRX das amostras 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 obtidas com o vidro TGNKL3.



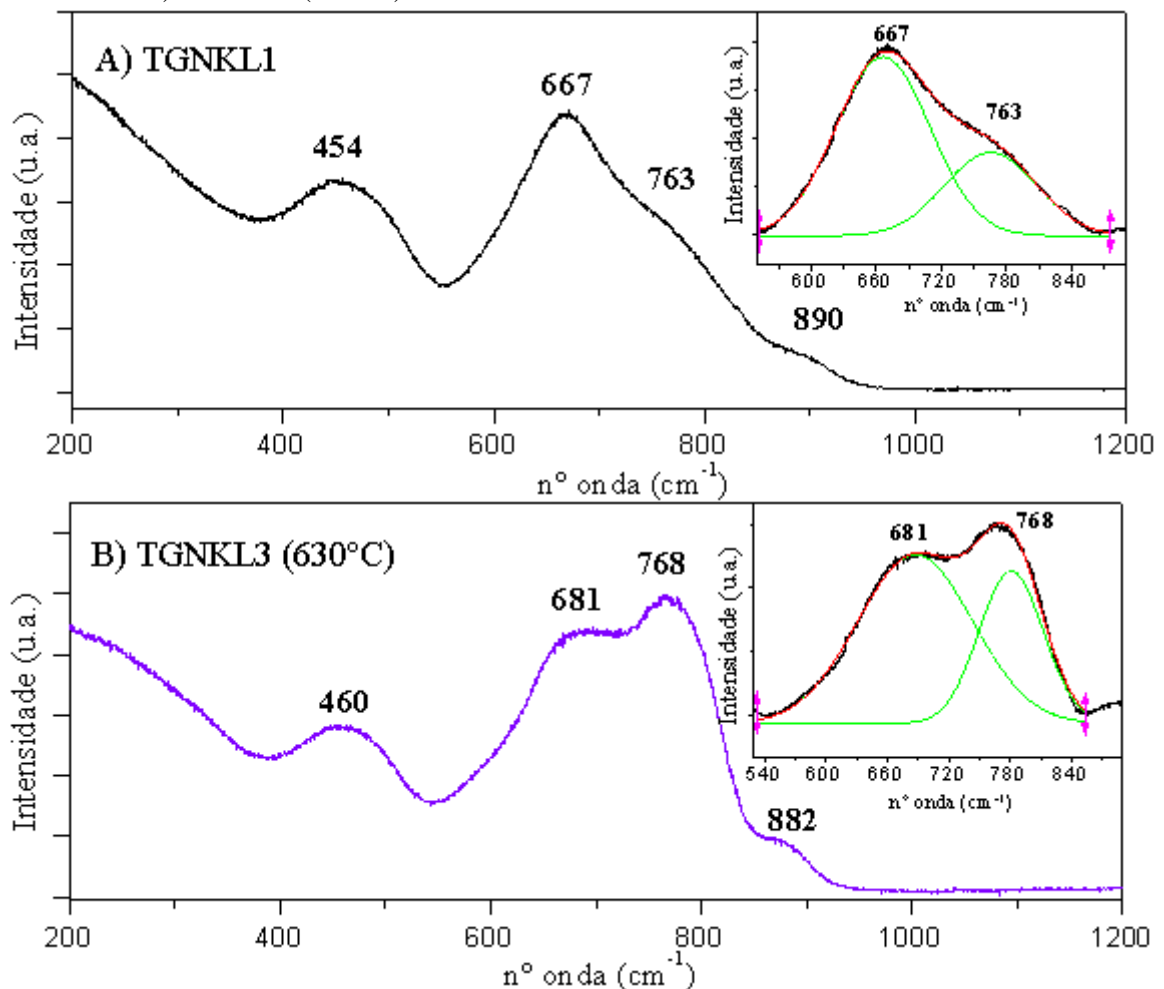
Fonte: Da autora.

## 6.5 Espectroscopia Raman

A Figura 47 apresenta os espectros Raman dos vidros TGNKL1 e TGNKL3 (630 °C), juntamente com as respectivas deconvoluções dos picos centrais com ajuste para curva gaussiana. O alargamento nos picos se deve a falta de ordem a longo alcance nos vidros. Os picos em 454/ 460  $\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionados, de acordo com Haouari (2018), Lo (2016) e Öz (2006), com as vibrações simétricas das ligações Te-O-Te, que são formadas ao compartilhar os vértices nas unidades estruturais dos vidros teluritos,  $\text{TeO}_4$ ,  $\text{TeO}_{3+1}$  e  $\text{TeO}_3$ . Os picos em 667/ 681  $\text{cm}^{-1}$  se relacionam as vibrações das ligações Te-O-Te ou O-Te-O entre

átomos de telúrio e de oxigênio “conectivos” na unidade estrutural  $\text{TeO}_4$ . E os picos em 763/768  $\text{cm}^{-1}$  das vibrações nas ligações das unidades  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ , com o telúrio ligado a átomos de oxigênio “não conectivos” contendo ligações Te-O terminais como Te=O ou Te-O<sup>-</sup> (HAOUARI, 2018; PARVEEN et al., 2016). Assim, a maior intensidade deste último pico no vidro TGNKL3 (630 °C) em relação ao vidro TGNKL1 indica que existe uma presença maior de unidades  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ . Deste modo, o vidro TGNKL3 (630 °C) é mais modificado que o vidro TGNKL1. Esta maior modificação está relacionada ao aumento dos óxidos modificadores no vidro TGNKL3 (IDALGO, 2009; ÖZ, 2006).

Figura 47 - Espectros Raman e deconvoluções dos picos centrais dos vidros: A) TGNKL1 e B) TGNKL3 (630 °C).



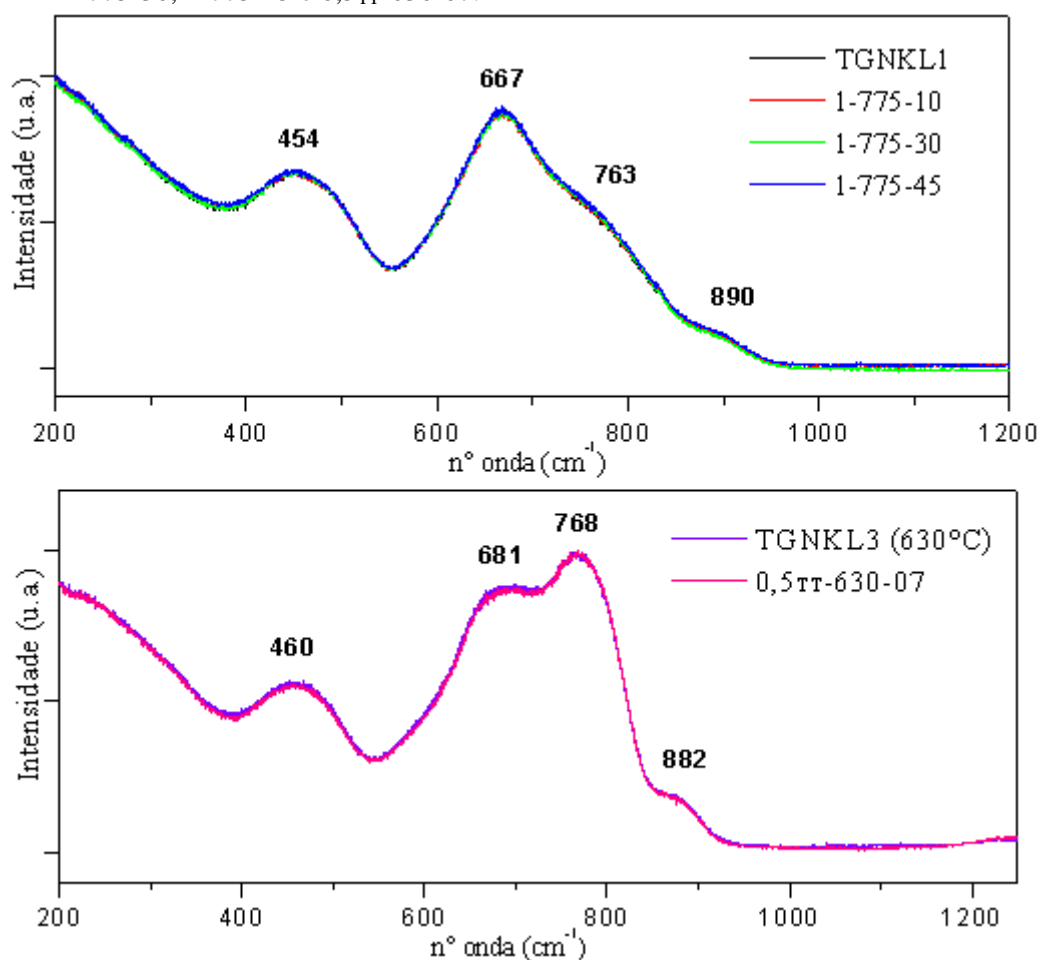
Fonte: Da autora.

Os pequenos picos em 890/ 882  $\text{cm}^{-1}$ , de acordo com o valor apontado por Parveen et al. (2016) (858-901  $\text{cm}^{-1}$ ) poderiam indicar as vibrações das ligações Ge-O nos poliedros  $\text{GeO}_4$ . Por outro lado, Haouari et al. (2018) e Lo (2016) atribuem picos entre 800-940  $\text{cm}^{-1}$  a vibrações de ligações Nb-O-Nb de poliedros  $\text{NbO}_6$ . Conforme estudado por Monteiro et al.

(2012), o vidro no sistema  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$  apresentou unidades estruturais  $\text{TeO}_4$  e  $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$  misturado com os poliedros  $\text{GeO}_4$  e  $\text{NbO}_6$ . Assim, estes picos poderiam se relacionar a uma mistura de ambos, uma vez que os dois podem ser esperados dentro dos vidros TGNKL1 e TGNKL3 (630 °C), e o alargamento não permite a identificação deles separadamente.

A Figura 48 apresenta os espectros Raman das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45 e 0,5<sub>TT</sub>-630-07, com seus respectivos vidros.

Figura 48 - Espectros Raman dos vidros TGNKL1 e TGNKL3 (630 °C<sup>18</sup>), e das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45 e 0,5<sub>TT</sub>-630-07.



Fonte: Da autora.

Em nenhuma das amostras foi percebida mudança significativa nos espectros comparada aos vidros, mesmo na amostra com o vidro TGNKL3 no qual foi percebida visualmente a presença de agregados dos nanocristais. Assim pode ser que, as condições de

<sup>18</sup> A comparação foi feita utilizando o vidro TGNKL3 preparado pelo choque térmico após permanecer 07 minutos em 630 °C (mesmas condições utilizadas na preparação das amostras), pois, segundo Cassar (2004), vidros de mesma composição que foram preparados com taxas de resfriamento diferentes podem apresentar estruturas diferentes.

preparo (como a temperatura) não foram suficientes para estender as ligações entre Te e O para alterar a estrutura do vidro; ou as NC podem não ter entrado completamente dentro da rede vítrea e ainda existir nanocristais dentro do material; ou ainda, pode ser que devido a quantidade utilizada não se pode detectar modificações.

Ainda, segundo Ferencz (2013) e Haouari et al. (2018), a máxima energia de fônons pode ser obtida pelo espectro Raman através do valor da abscissa onde está a meia altura do último pico principal no espectro. Para o vidro TGNKL1, este valor se encontra  $787\text{ cm}^{-1}$  e no vidro TGNKL3 ( $630\text{ °C}$ ) este valor é de  $806\text{ cm}^{-1}$ . Estes valores se encontram acima do valor dos vidros calcogenetos e fluoretos, mas ainda assim abaixo da maioria de outros vidros, como silicatos, germanatos e fosfatos (Tabela 3).

## 6.6 Índice de Refração

A Tabela 15 apresenta a média aritmética do índice de refração dos três valores medidos em diferentes regiões dos vidros TGNKL1, TGNKL2 e TGNKL3 ( $630\text{ °C}$ ) obtidos por elipsometria espectrométrica variando o comprimento de onda. É verificado um alto valor de índice de refração, já esperado para vidros teluritos, e superior a de vidros como silicatos ( $\sim 1,46$ ) e fluoretos ( $\sim 1,50$ ) (THOMAS, 2013). Estes valores encontram-se próximos aos valores obtidos por Lo (2016) com vidro de composição molar  $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$  e por Cassanjes (2003) com vidros do mesmo sistema estudado.

Tabela 15 - Valores médios de índice de refração nos respectivos comprimentos de onda dos vidros.

<b>Amostra</b>	<b>394,7 nm</b>	<b>464,7 nm</b>	<b>543,3 nm</b>	<b>632,9 nm</b>	<b>1000,3 nm</b>
TGNKL1	2,0522	2,0300	2,0224	2,0191	2,0009
TGNKL2	2,0351	1,9970	1,9760	1,9622	1,9259
TGNKL3 ( $630\text{ °C}$ )	2,0329	2,0179	2,0015	1,9956	1,9783

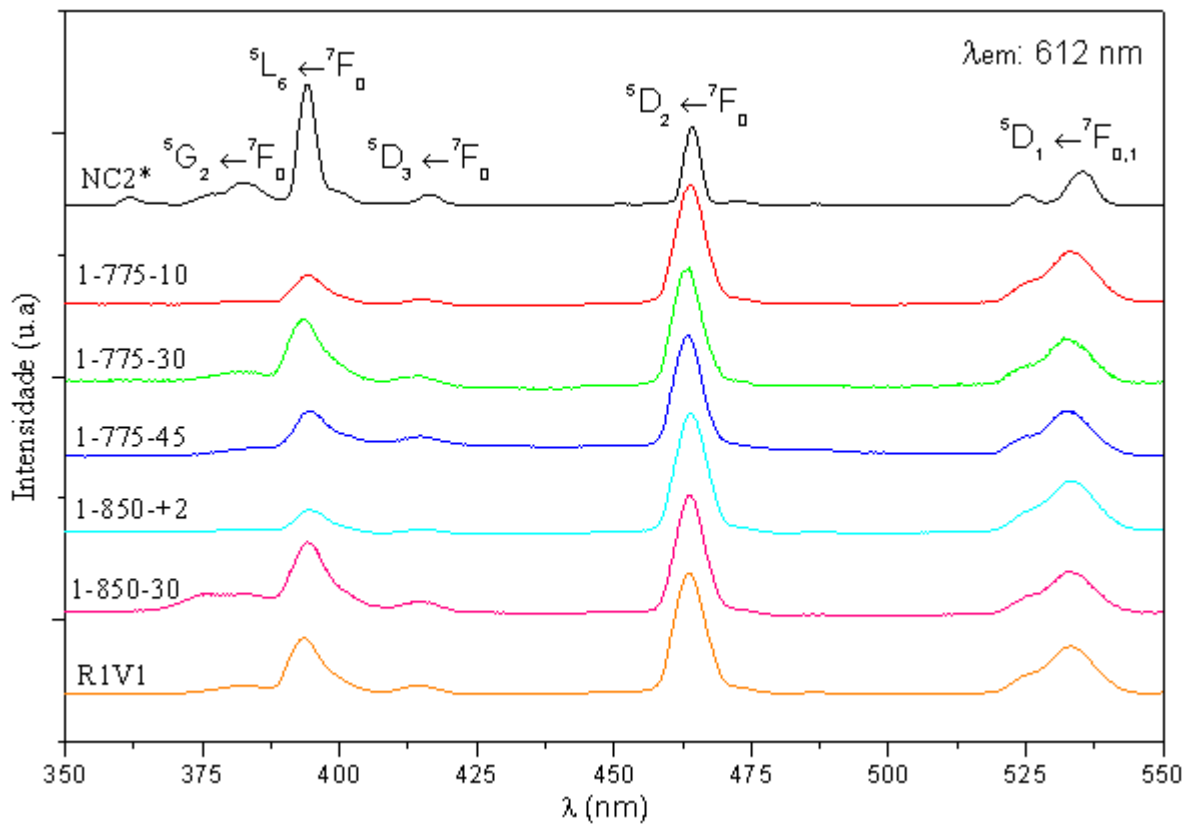
Fonte: Da autora.

É observado que o índice de refração do primeiro vidro é maior que o segundo, o que provavelmente se deve ao aumento do germânio no TGNKL2, conforme observado por Monteiro et al. (2012) e Pereira (2016). No terceiro vidro, o valor do índice de refração encontra-se entre os outros dois. Apesar da redução do óxido de germânio que levaria a diminuição deste valor, com a diminuição do óxido de nióbio acontece exatamente o contrário, aumenta o valor do índice (DAI et al., 2005; SIDEL, 2011).

## 6.7 Espectroscopia de Fotoluminescência e Tempo de Vida

A Figura 49 apresenta os espectros de excitação com comprimento de onda de emissão de 612 nm de algumas das amostras obtidas com o vidro TGNKL1 contendo 1% m/m de NC2, assim como o espectro de excitação das NC2\*<sup>19</sup>. A Figura 50 apresenta os espectros de excitação nas mesmas condições da amostra 3<sub>TT</sub>-800-05 obtida com o vidro TGNKL2, das amostras 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 obtidas com o vidro TGNKL3, e das nanopartículas cristalinas de niobato de lantânio após tratamento térmico de 550°C/10 min e de 950°C/10min. Nestes espectros é possível verificar a presença dos picos relativos aos comprimentos de onda característicos do Eu<sup>3+</sup>, referentes as transições dos estados <sup>7</sup>F<sub>0,1</sub> para os estados excitados <sup>5</sup>D<sub>1</sub> em torno de 535nm, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> em 464nm, <sup>5</sup>D<sub>3</sub> em 416nm, <sup>5</sup>L<sub>6</sub> em 394nm e <sup>5</sup>G<sub>2</sub> em 382nm (BINNEMANS, 2015). As Figuras 50 e 51 apresentam estes mesmos espectros normalizados na transição <sup>5</sup>L<sub>6</sub>←<sup>7</sup>F<sub>0</sub> (~394 nm).

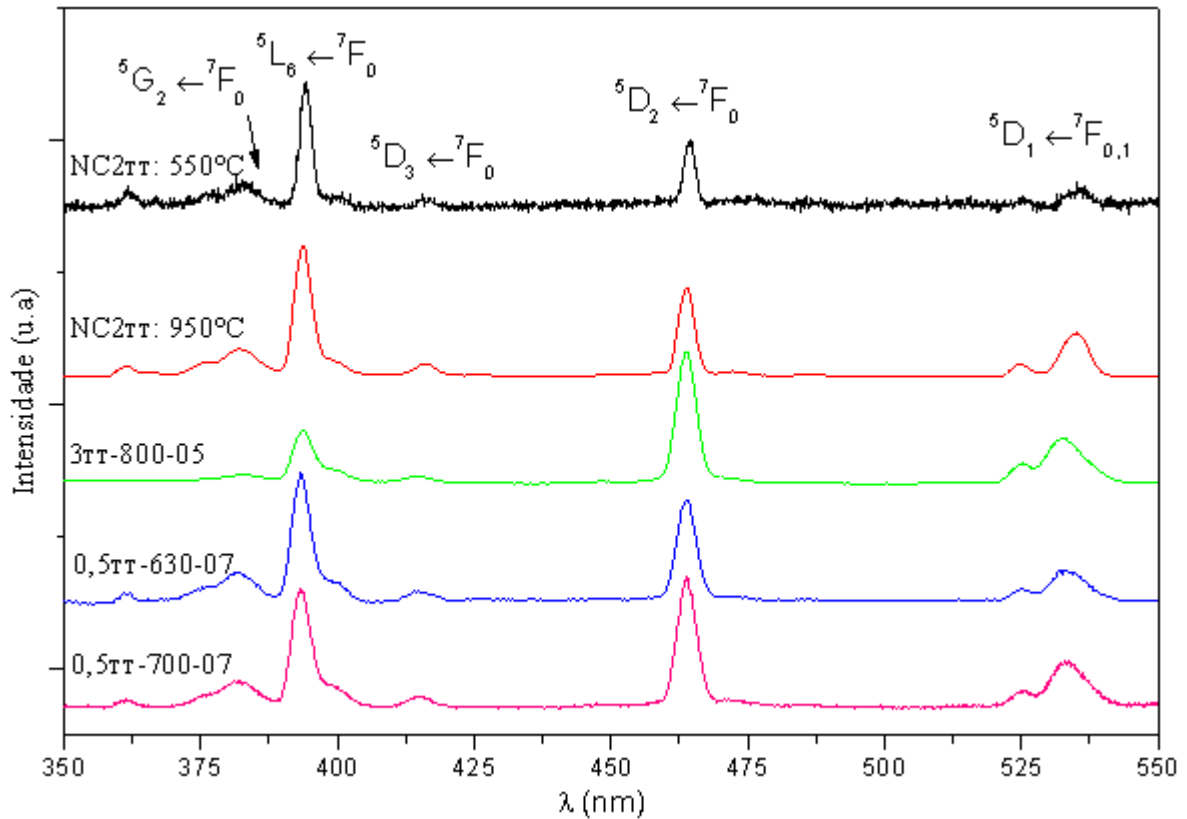
Figura 49 - Espectros de excitação com  $\lambda_{em}$  de 612 nm das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e NC2\*.



Fonte: Da autora.

<sup>19</sup> \* Obtido por Freiria (2017) - com filtro de 399 nm, fenda de 3 nm, passo de 0,2 nm e tempo de integração de 0,2 s.

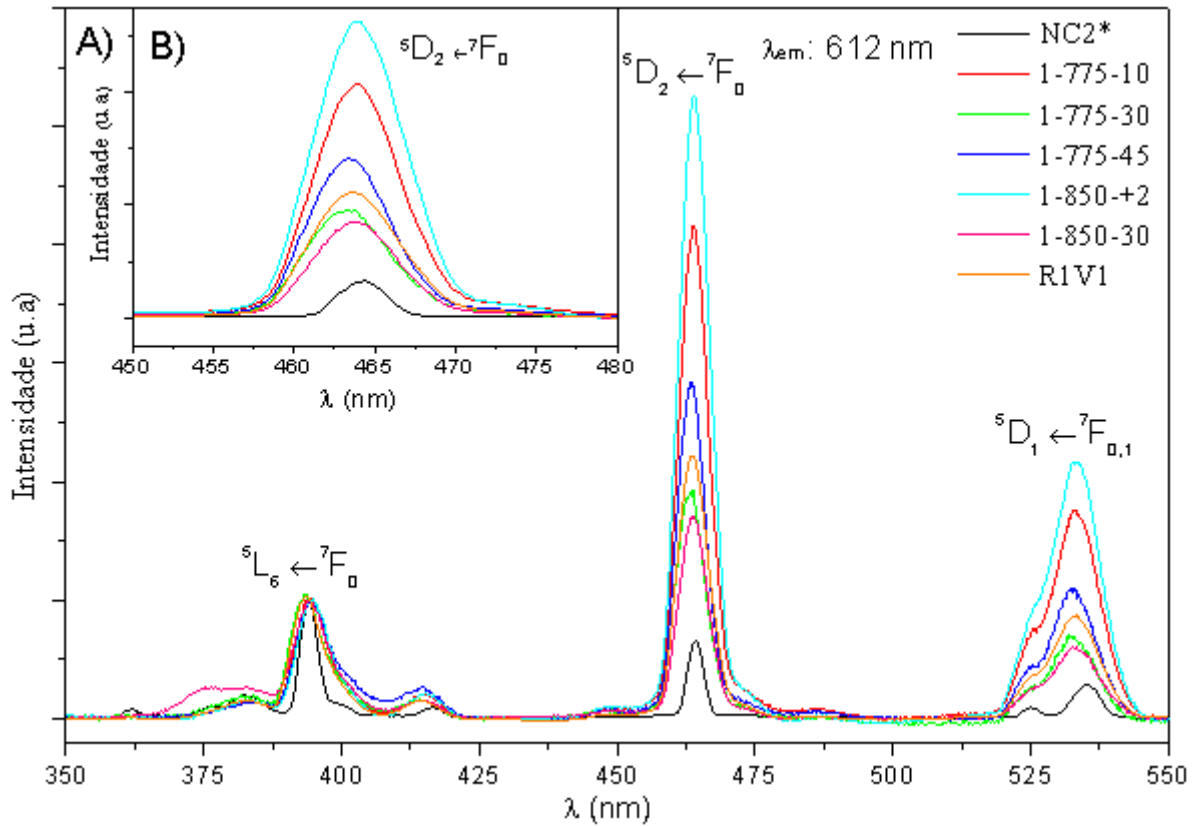
Figura 50 - Espectros de excitação com  $\lambda_{em}$  de 612 nm das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 e dos nanocristais tratados termicamente NC2<sub>TT</sub>: 550°C/10min e NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min.



Fonte: Da autora.

Nas NC2 (independentemente do tratamento térmico), a maior intensidade no espectro de excitação é em 394 nm, o mesmo não ocorrendo com as amostras obtidas com os vidros TGNKL1 e TGNKL2. Conforme visto na análise de absorção UV-Vis-Nir, o *cut-off* nas amostras com o vidro TGNKL1 se dá em torno de 410 nm e com o vidro TGNKL2 em torno de 400 nm, e pode ser que a excitação dos comprimentos abaixo deste esteja sendo absorvida pela matriz vítrea, fazendo com que a intensidade em 394 nm seja menor que em 464 nm. Já nas amostras com o vidro TGNKL3 o *cut-off* se dá em torno de 360 nm, e nos espectros destas amostras é possível perceber que a maior intensidade se dá na excitação de 394 nm, assim como das NC2. Além disso, comparando os espectros de excitação pode se perceber uma maior resolução nos picos das amostras obtidas com as NC2 tratadas termicamente, como por exemplo, na transição  ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_{0,1}$  (~535 nm), possivelmente devido aos agregados dos nanocristais.

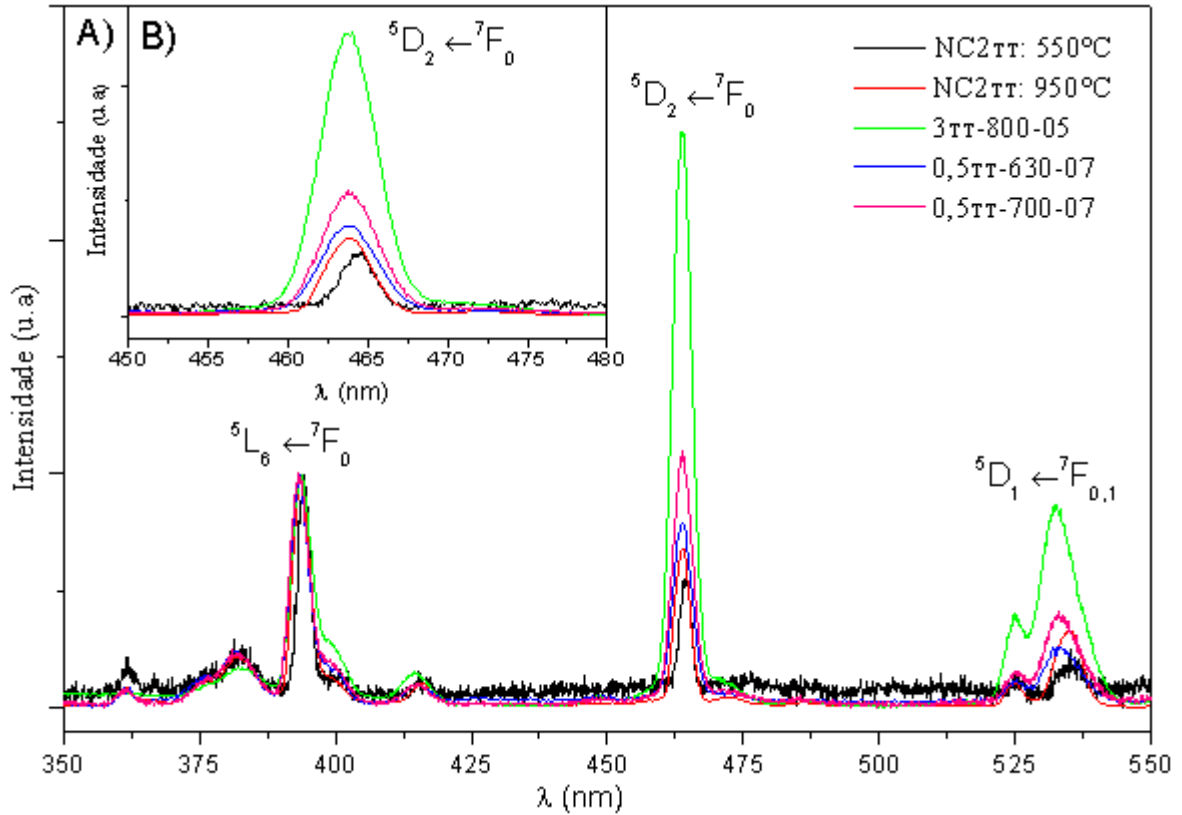
Figura 51 - Espectros de excitação com  $\lambda_{em}$  de 612 nm normalizados na transição  ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$  (~394nm): A) das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e NC2\*, e B) aproximação na transição  ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$  (~464 nm).



Fonte: Da autora.

Nos espectros de excitação normalizados é possível perceber com clareza a diferença nas intensidades entre as amostras, tanto as obtidas com o vidro TGNKL1 quanto com as com os vidros TGNKL2 e TGNKL3. Conforme disposto anteriormente, esta diferença entre as amostras obtidas com o mesmo vidro provavelmente se deve a diferença do  $\lambda$  de corte entre elas, além do coeficiente de absorção. Também podendo ser por causa da região no qual o feixe atingiu a amostra durante a análise, que deve variar devido a diferença de dispersão e/ou dissolução das NC principalmente nas amostras obtidas com o vidro TGNKL1.

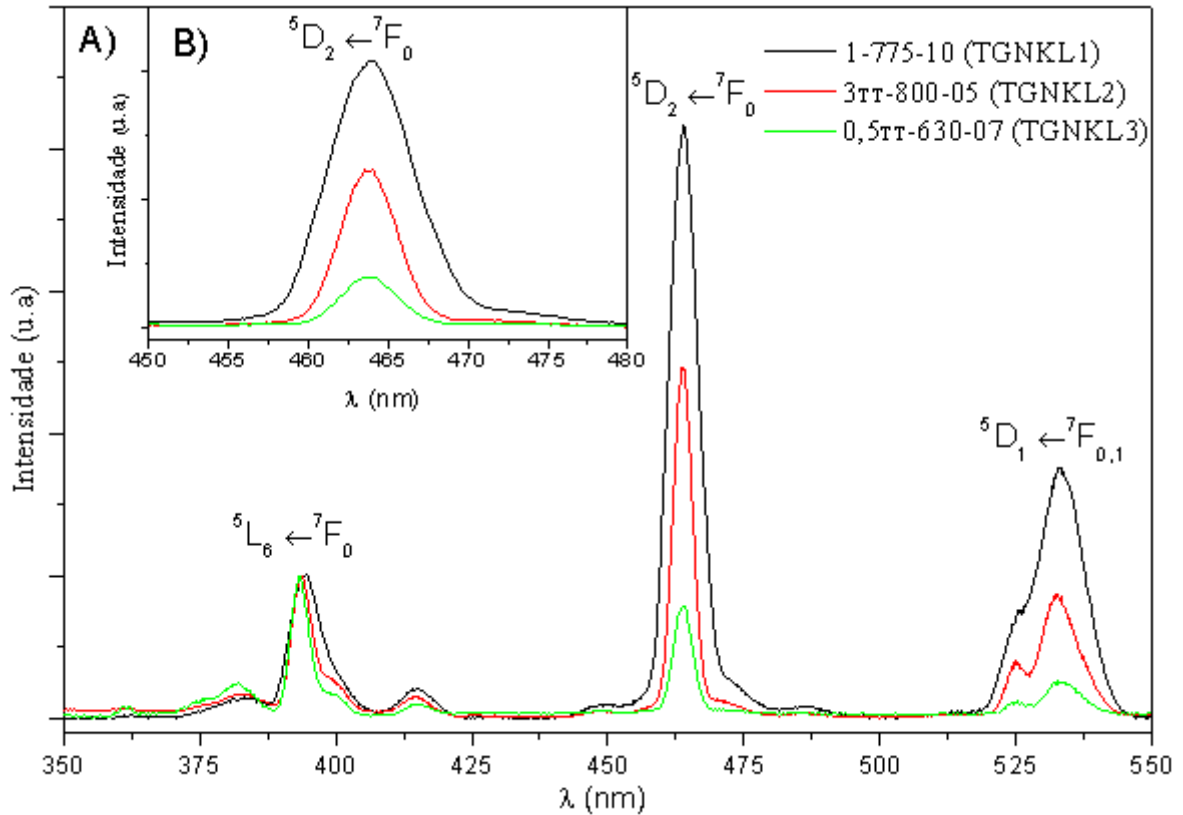
Figura 52 - Espectros de excitação com  $\lambda_{em}$  de 612 nm normalizados na transição  ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$  (~394nm): A) das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2<sub>TT</sub>: 550°C/10min e NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min, e B) aproximação na transição  ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$  (~464 nm).



Fonte: Da autora.

A Figura 53 apresenta os mesmos espectros de excitação normalizados na transição  ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$  (~394 nm) para uma amostra obtida com cada um dos vidros para poder comparar a diferença entre elas quando se varia a matriz vítrea. Conforme já pontuado, a maior intensidade nas amostras com o vidro TGNKL1 se dá com excitação em 464 nm, diminuindo esta diferença com a amostra com o vidro TGNKL2; e com o vidro TGNKL3 a maior intensidade é com excitação em 394 nm. Além disso, comparando as amostras é visto que na terceira os picos são mais estreitos que na segunda, e por sua vez que da primeira.

Figura 53 - Espectros de excitação com  $\lambda_{em}$  de 612 nm normalizados na transição  ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$  (~394nm): A) das amostras 1-775-10 (obtida com o vidro TGNKL1), 3TT-800-05 (obtida com o vidro TGNKL2), e 0,5TT-630-07 (obtida com o vidro TGNKL3), e B) aproximação na transição  ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$  (~464 nm).



Fonte: Da autora.

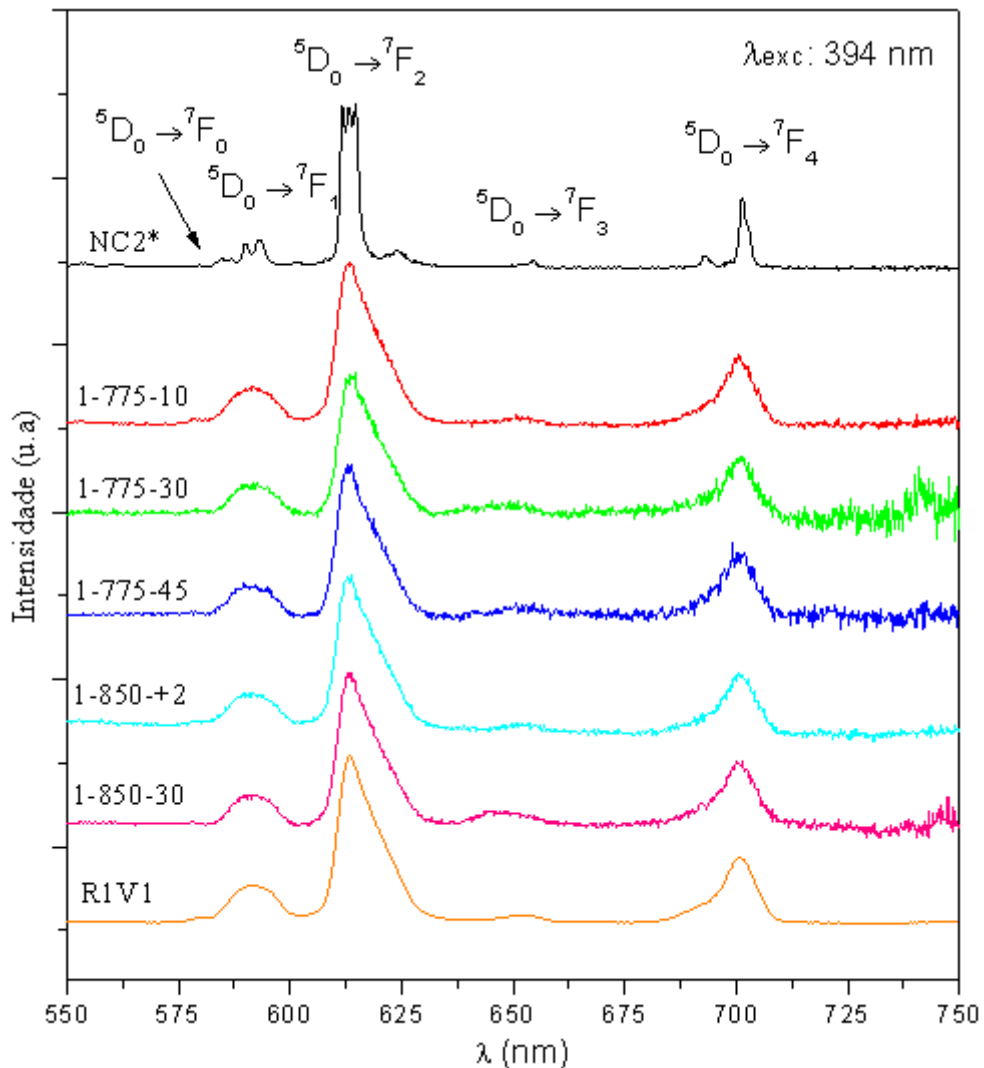
As Figuras 54, 55, 56 e 57 apresentam os espectros de emissão das amostras com comprimentos de onda de excitação de 394 e 464 nm. Estes apresentam os picos característicos da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , correspondentes as transições do estado excitado  ${}^5D_0$  para o fundamental  ${}^7F_J$  ( $J=0,1,2,3$  e  $4$ ) com a maior emissão na transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 612 nm.

Nos espectros de emissão é visto que as amostras apresentam picos mais alargados e menos definidos que das NC2, o que indica uma falta de homogeneidade ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Este alargamento se deve ao fato de os íons se encontrarem em meios diferentes e assim cada íon sente a perturbação do meio no qual está inserido de maneira diferente um do outro, e quando somadas expandem a largura da linha (AMARAL, 2010). Esta poderia ser tanto por estes se encontrarem apenas no vidro, mas também que alguns dos íons poderiam estar presentes no vidro e outros nos cristais. Conforme percebido nas análises térmicas e ópticas assim como pela análise visual, as NC estão se dispersando e/ou dissolvendo no vidro, especialmente nas amostras obtidas com o vidro TGNKL1, o que provavelmente levaria a não homogeneidade em torno do íon európio. Além disso, a própria composição pode ter

interferido, pois tanto os nanocristais quanto a matriz vítrea possuem nióbio em sua composição.

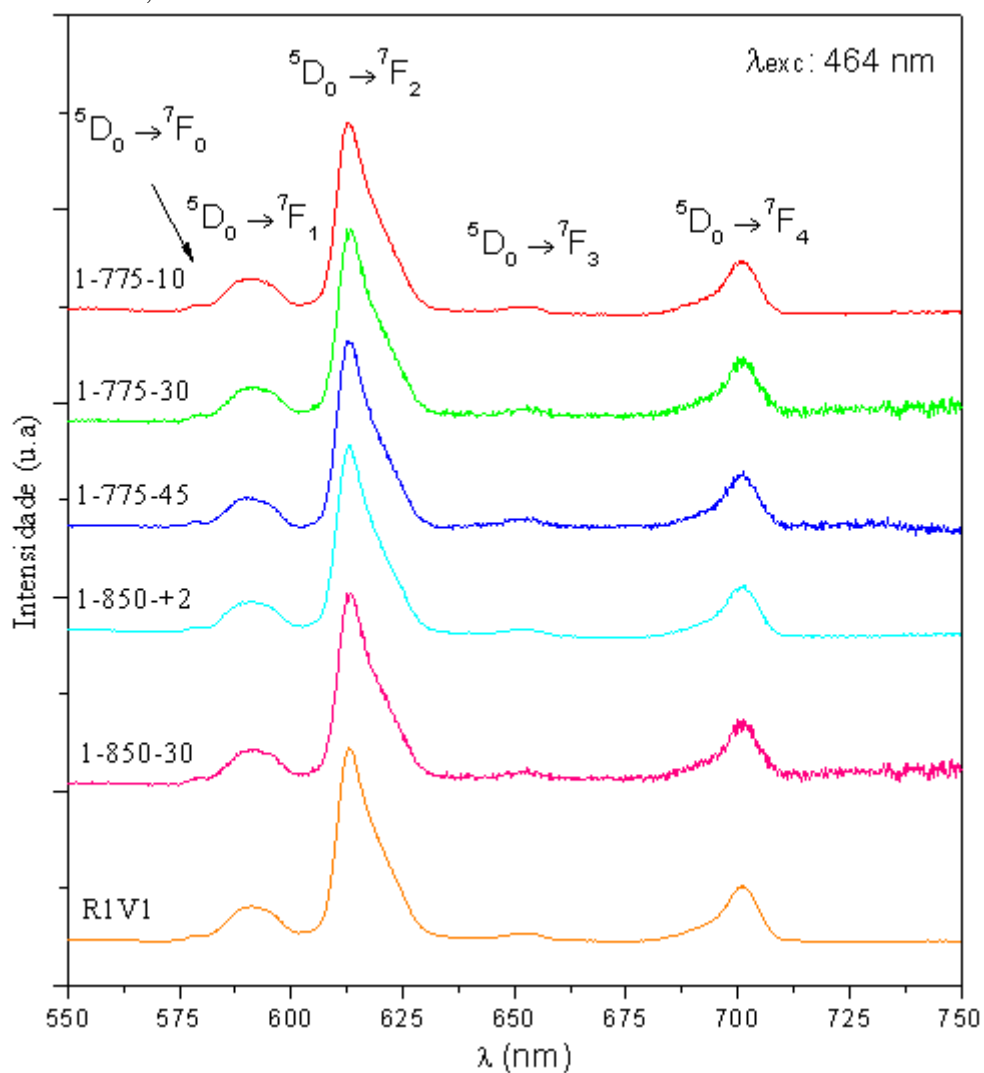
Nos espectros de emissão das amostras obtidas com o vidro TGNKL3 (0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07) os espectros também se apresentam mais alargados que das nanopartículas cristalinas. Mas, é possível perceber, por exemplo, na Figura 57 que na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  esta é mais estreita que das amostras obtidas com o vidro TGNKL1. Além disso, na literatura outras vitrocerâmicas teluritos também apresentaram espectros de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  menos resolvidos que os nanocristais, como a vitrocerâmica obtida com o vidro de composição molar  $70\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}20\text{PbF}_2$  (BARBOSA, 2017) e a vitrocerâmica obtida com vidro de composição molar  $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{PbF}_2$  (CULEA et al., 2014).

Figura 54 - Espectros de emissão com  $\lambda_{\text{exc}}$  de 394 nm das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e das NC2\*.



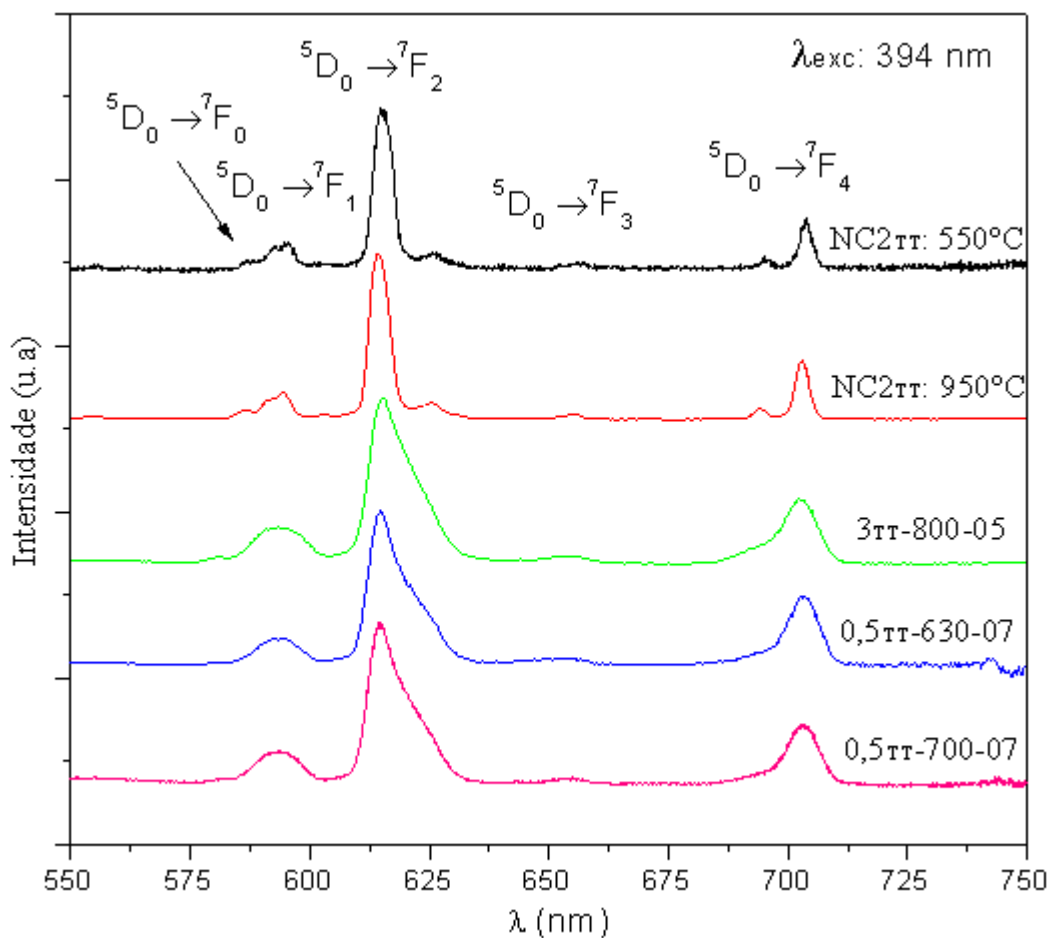
Fonte: Da autora.

Figura 55 - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc}$  de 464 nm das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850-+2, 1-850-30 e do vidro referência R1V1.



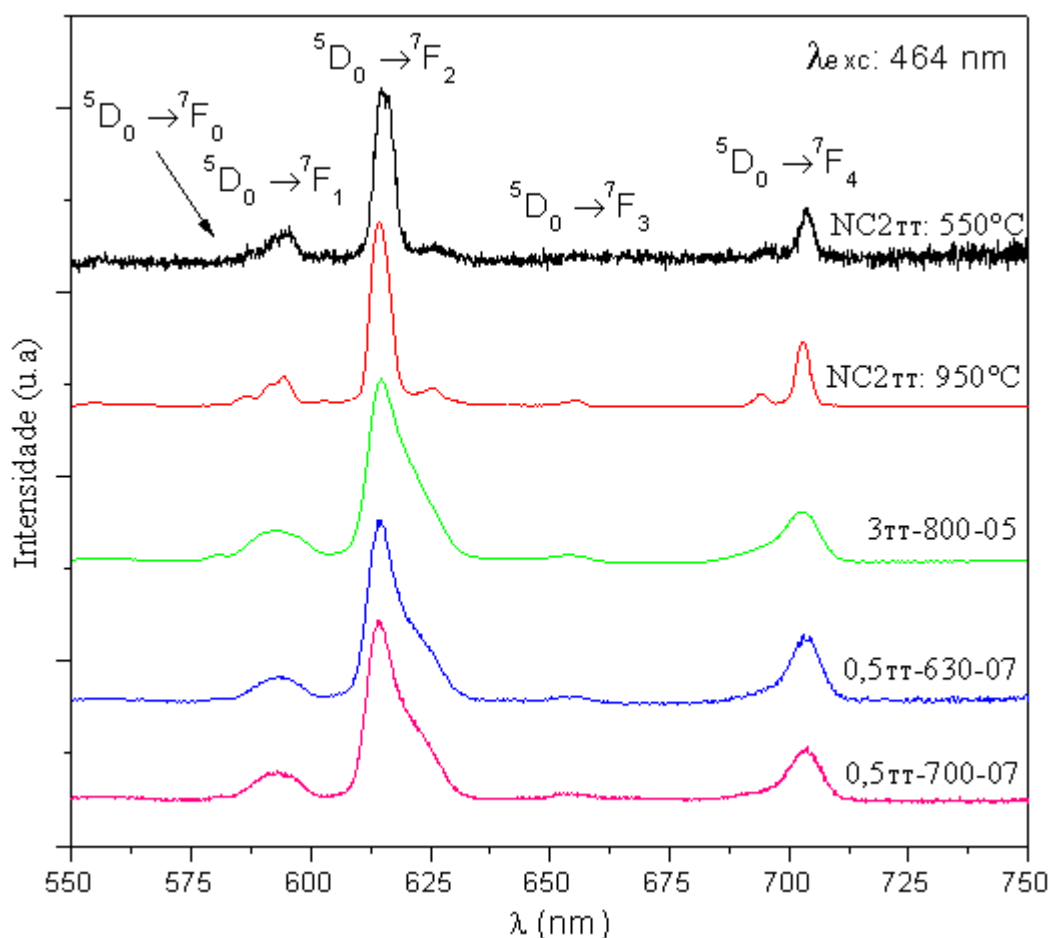
Fonte: Da autora.

Figura 56 - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc}$  de 394 nm das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2<sub>TT</sub>: 550°C/10min e NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min.



Fonte: Da autora.

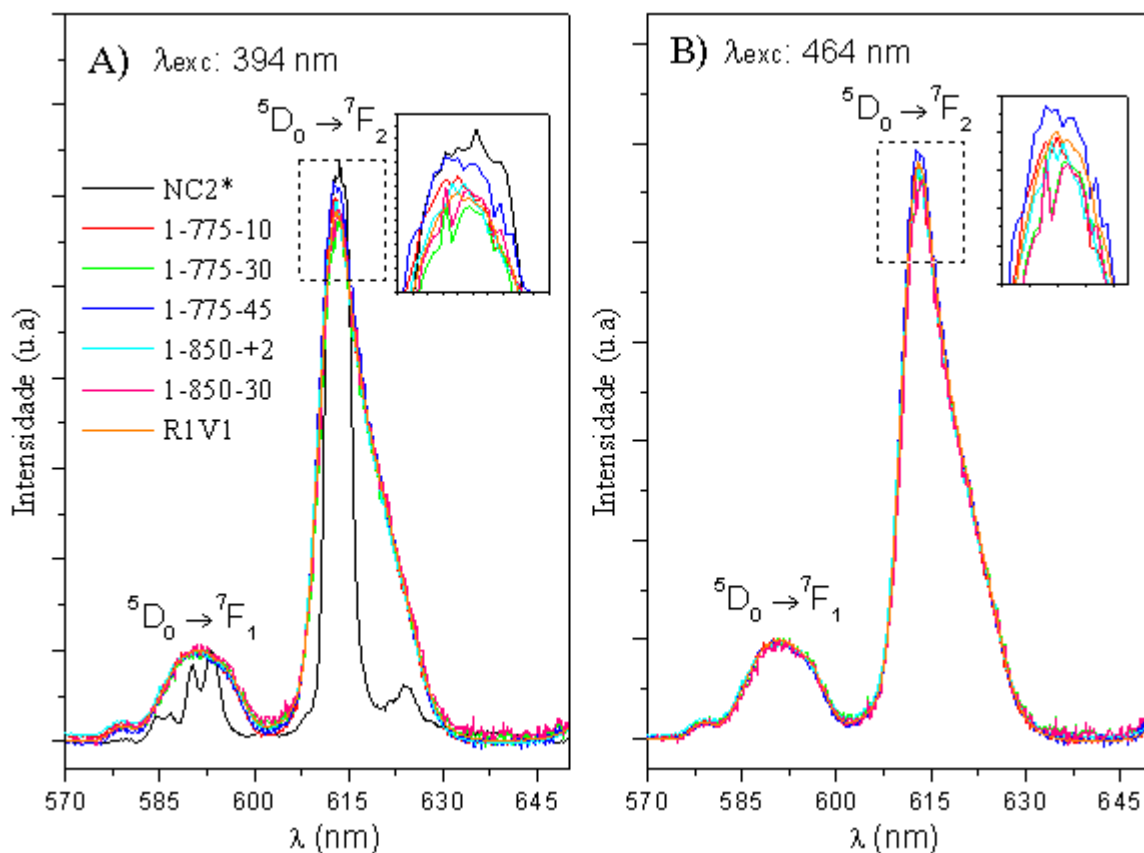
Figura 57 - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc}$  de 464 nm das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2<sub>TT</sub>: 550°C/10min e NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min.



Fonte: Da autora.

Uma vez que a presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  além de apresentar a característica de emissão no visível (conforme já visto nos espectros), também ser utilizada para elucidação estrutural, as Figuras 58 e 59 apresentam estes mesmos espectros normalizados na transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~590 nm), assim como a aproximação na transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~612 nm) para poder comparar a diferença entre as intensidades relativas destas duas transições. Lembrando que, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  é de natureza DM e sua intensidade é muito pouco afetada pelo ambiente do campo ao qual está submetido o íon; e que a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , de natureza DE, é hipersensível ao ambiente em que a espécie está inserida, a razão de intensidade destas duas transições (ou razão de assimetria) poderia indicar a maior ou menor simetria ao redor do  $\text{Eu}^{3+}$  (AMARAL, 2010; BINNEMANS, 2015).

Figura 58 - Espectros de emissão das amostras 1-775-10, 1-775-30, 1-775-45, 1-850+2, 1-850-30, do vidro referência R1V1 e NC2\* normalizados na transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (~590nm) com: A)  $\lambda_{exc}$  de 394nm e B)  $\lambda_{exc}$  de 464nm.

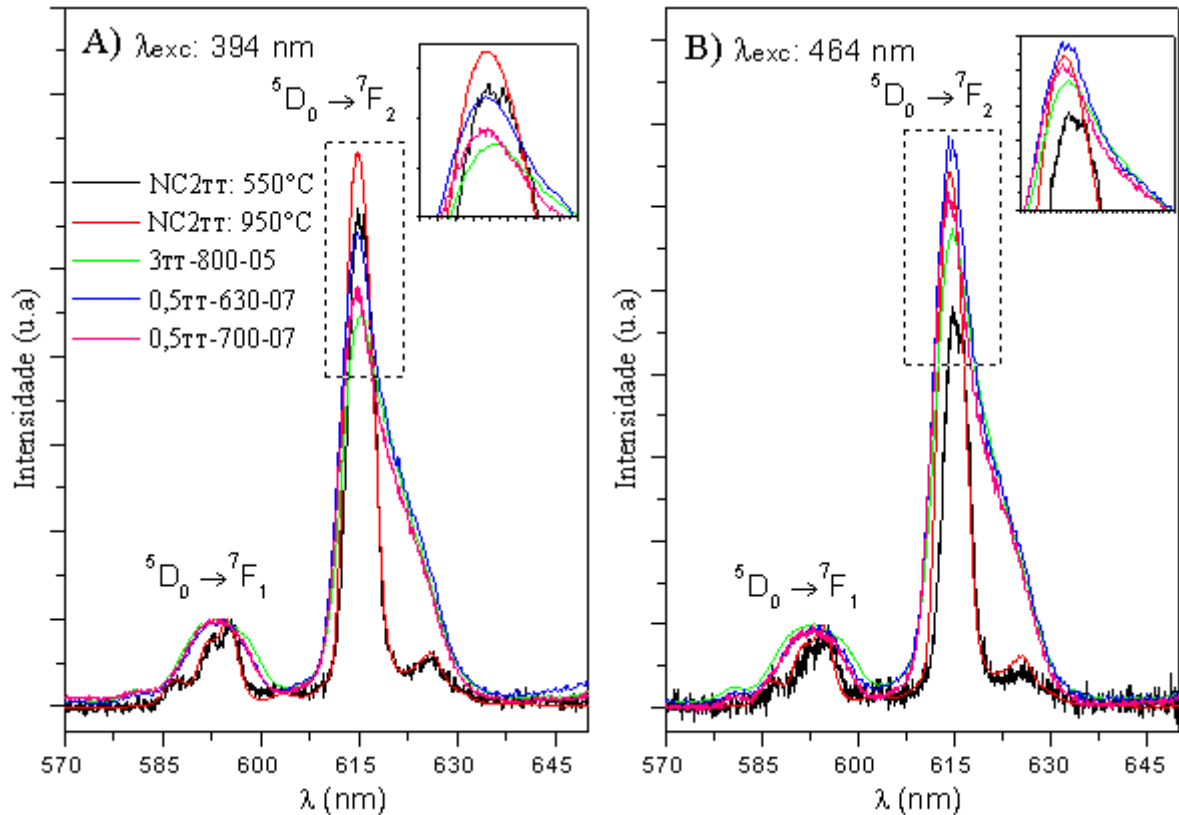


Fonte: Da autora.

Em todas as amostras e inclusive nas NC2 a razão de assimetria é alta, e a diferença entre as amostras obtidas com o vidro TGNKL1 é mínima (conforme percebido na aproximação da Figura 58), sugerindo que o  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra em ambiente de baixa simetria em todas elas, e nas próprias NC2. Além disso, o aparecimento da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  mesmo que em baixa intensidade indica a presença de um ambiente de baixa simetria (SILVA, 2010). Ressalta-se ainda que o fato de não ocorrer diferença significativa entre as intensidades relativas das transições  $0 \rightarrow 2/0 \rightarrow 1$  entre as amostras obtidas com o vidro TGNKL1 e as NC2\* não significa que não há mudança da vizinhança do íon, mas apenas não há mudança significativa da simetria do sítio ocupado por ele (PEREIRA, 2016).

Diferentemente das amostras da Figura 58, nos espectros de emissão normalizados da Figura 59 é possível observar que há diferença entre as intensidades relativas destas transições. Elas apresentam inclusive diferença quando se varia a excitação em 394 nm e 464 nm. Para comparação os valores da razão de assimetria das amostras estão dispostos na Tabela 16.

Figura 59 - Espectros de emissão das amostras 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 e dos nanocristais tratados termicamente, NC2<sub>TT</sub>: 550°C/10min e NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min normalizados na transição <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> (~590nm) com: A) λ<sub>exc</sub> de 394nm e B) λ<sub>exc</sub> de 464nm.



Fonte: Da autora.

Tabela 16 - Valores de razões de assimetria entre as intensidades das transições <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>2</sub>/<sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>1</sub> do Eu<sup>3+</sup> das amostras que foram obtidos os espectros de fotoluminescência.

Excitação 394 nm					
Amostra	I <sub>0→2</sub> /I <sub>0→1</sub>	Amostra	I <sub>0→2</sub> /I <sub>0→1</sub>	Amostra	I <sub>0→2</sub> /I <sub>0→1</sub>
NC2*	6,53	1-850-+2	5,87	NC2 <sub>TT</sub> : 550°C	6,15
1-775-10	5,93	1-850-30	5,83	NC2 <sub>TT</sub> : 950°C	6,72
1-775-30	5,73	R1V1	5,78	0,5 <sub>TT</sub> -630-07	5,63
1-775-45	6,08	3 <sub>TT</sub> -800-05	4,56	0,5 <sub>TT</sub> -700-07	4,97
Excitação 464 nm					
Amostra	I <sub>0→2</sub> /I <sub>0→1</sub>	Amostra	I <sub>0→2</sub> /I <sub>0→1</sub>	Amostra	I <sub>0→2</sub> /I <sub>0→1</sub>
NC2*	-	1-850-+2	5,70	NC2 <sub>TT</sub> : 550°C	6,10
1-775-10	5,82	1-850-30	5,62	NC2 <sub>TT</sub> : 950°C	6,68
1-775-30	5,58	R1V1	5,77	0,5 <sub>TT</sub> -630-07	6,96
1-775-45	5,93	3 <sub>TT</sub> -800-05	5,91	0,5 <sub>TT</sub> -700-07	6,83

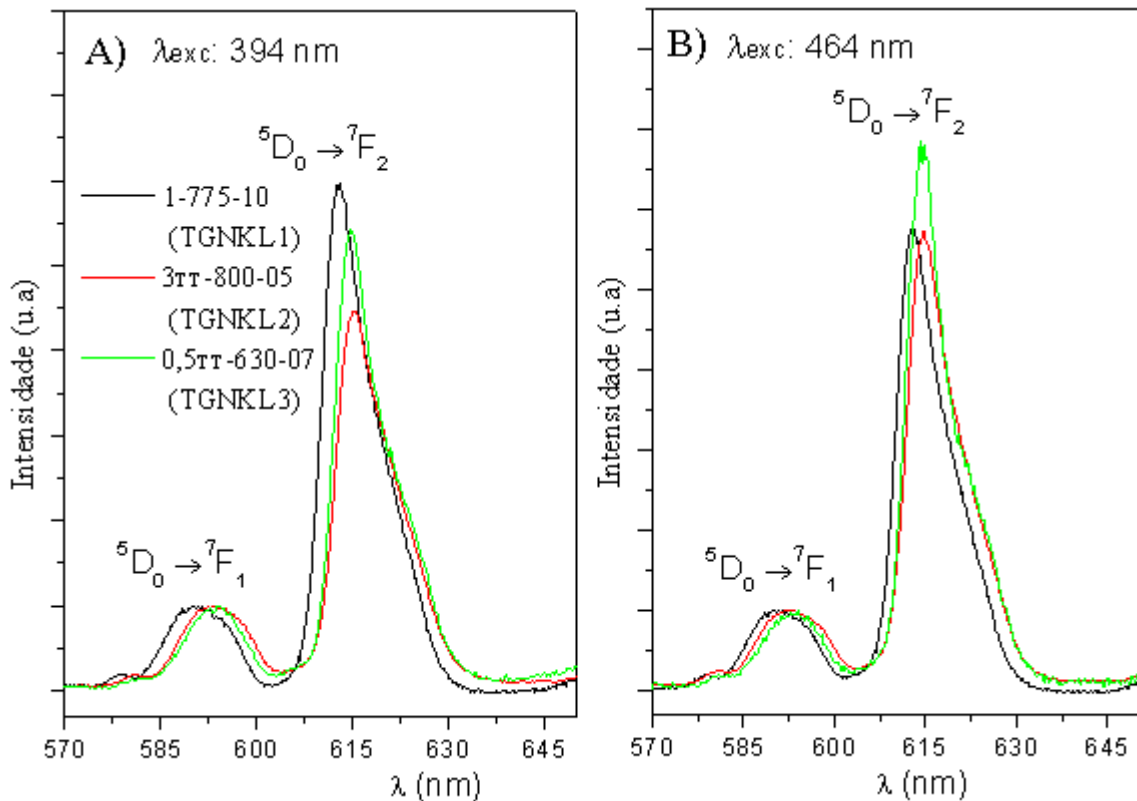
Fonte: Da autora.

As razões de assimetria de todas as amostras e das próprias NC2 são altas indicando a baixa simetria em torno do íon Eu<sup>3+</sup>. Com excitação em 394 nm, as amostras obtidas com o vidro TGNKL1 apresentam razões muito similares, conforme já percebido pelas curvas. A amostra obtida com o vidro TGNKL2 (3<sub>TT</sub>-800-05) é a que apresenta a menor razão,

indicando uma maior simetria em torno do íon. As amostras obtidas com o vidro TGNKL3 apresentam valores um pouco inferiores que do daquelas com o vidro TGNKL1 sugerindo uma maior simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Por outro lado, com excitação em 464 nm nestas últimas as razões de assimetria são maiores, e assim estes resultados sugerem uma grande interferência da matriz no processo de luminescência dos materiais.

A Figura 60 apresenta uma comparação dos mesmos espectros de emissão normalizados com amostras obtidas com cada um dos três vidros. Nestas é possível observar o comportamento variado entre as razões de assimetria dispostos na Tabela 16 entre as duas diferentes excitações. Além disso, é percebido um desvio entre os picos de emissão entre as amostras, com as amostras 3<sub>TT</sub>-800-05 e 0,5<sub>TT</sub>-630-07 com emissões em comprimentos de onda ligeiramente superiores aos da amostra 1-775-10, que poderia estar associado à troca de lâmpada do equipamento utilizado nas análises.

Figura 60 - Espectros de emissão das amostras 1-775-10 (obtida com o vidro TGNKL1), 3<sub>TT</sub>-800-05 (obtida com o vidro TGNKL2), e 0,5<sub>TT</sub>-630-07 (obtida com o vidro TGNKL3) normalizados na transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (~590nm) com: A)  $\lambda_{\text{exc}}$  de 394nm e B)  $\lambda_{\text{exc}}$  de 464nm.



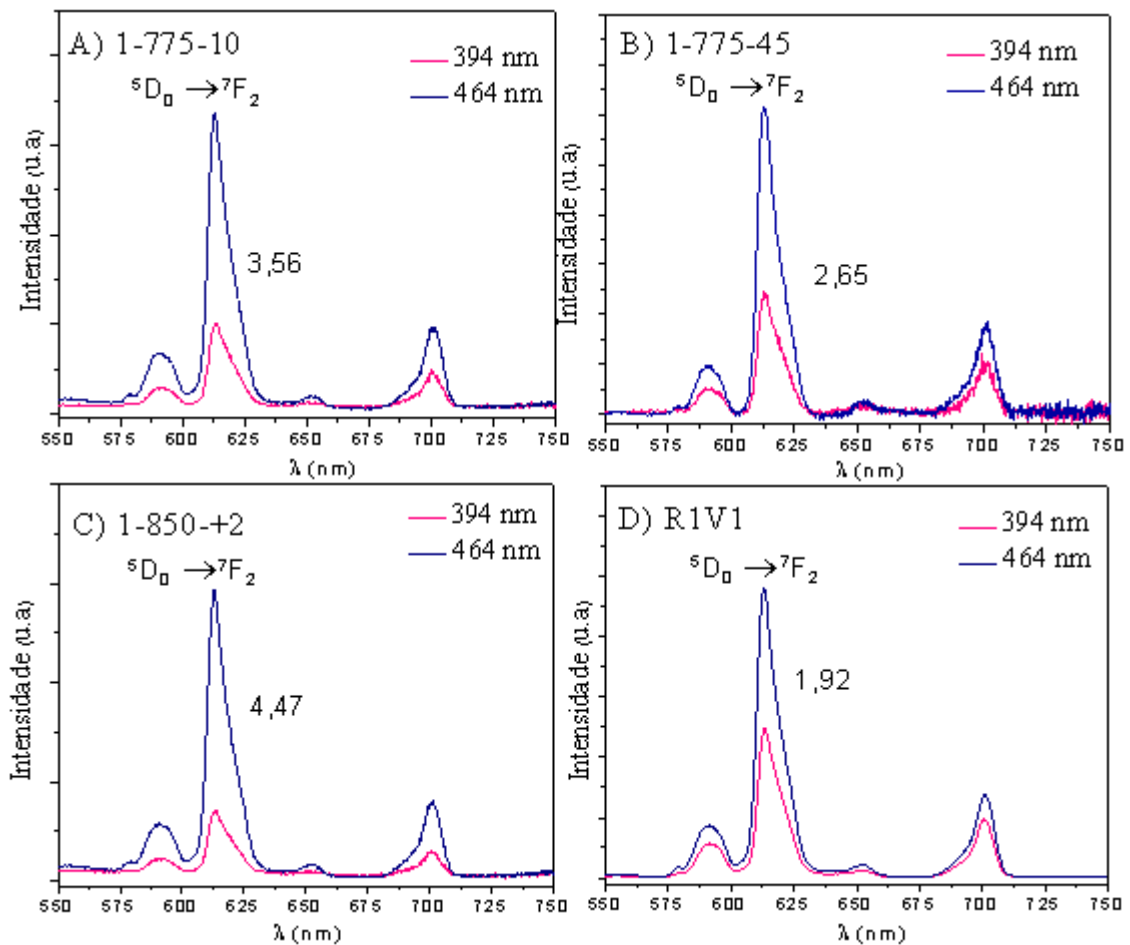
Fonte: Da autora.

As Figuras 61 e 62 apresentam uma comparação entre as intensidades de emissão para os comprimentos de onda de excitação de 394 e 464 nm das amostras: 1-775-10, 1-775-45 e

1-850-+2, e do vidro de referência R1V1; e das amostras NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min, 3<sub>TT</sub>-800-05, 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07, respectivamente. Os números indicados nos gráficos correspondem a razão entre as intensidades de emissão da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  em 612 nm para estes comprimentos de onda de excitação.

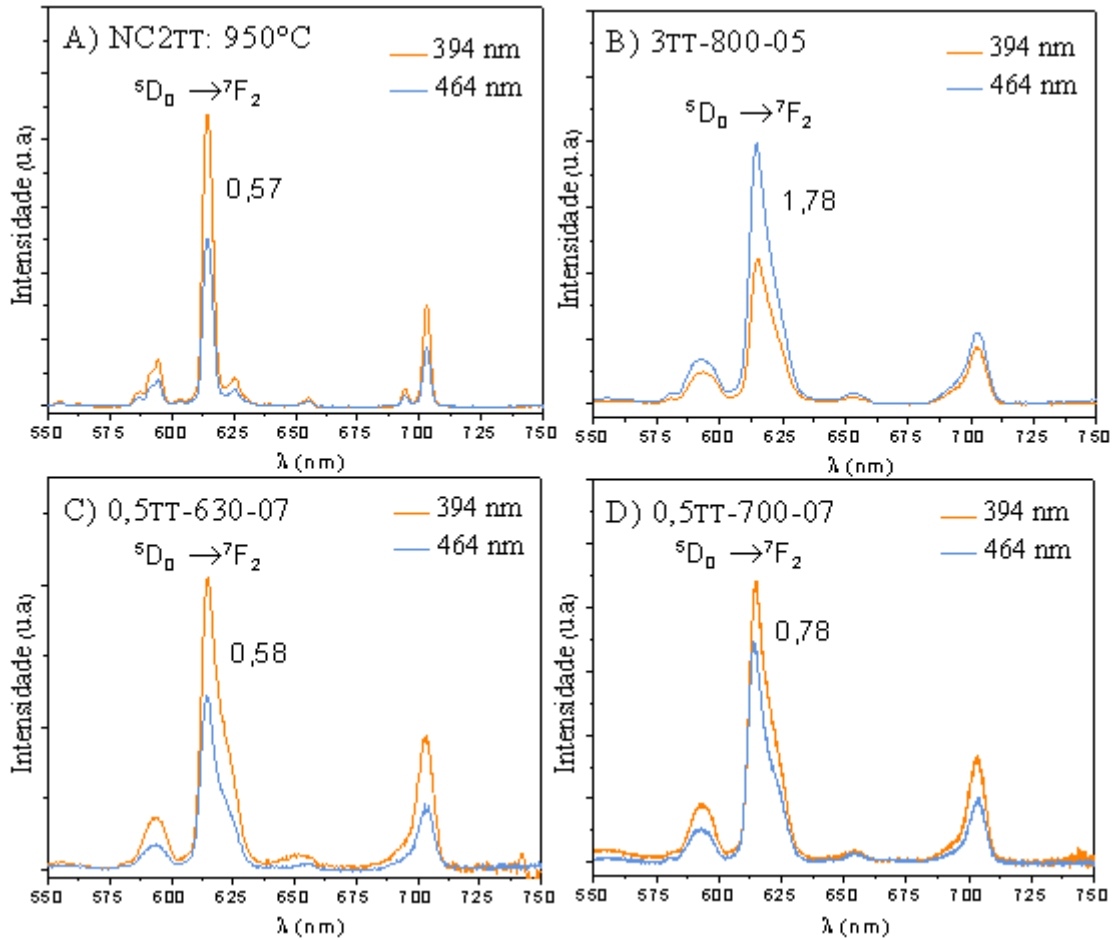
Nas amostras obtidas com o vidro TGNKL1 (Figura 61) a maior intensidade com excitação em 464 nm provavelmente se deve a supressão da luminescência com a excitação em 394 nm devido a região da absorção da matriz vítrea, conforme percebido na análise de absorção UV-Vis-Nir. Ao comparar estas razões é visto que esta é menor no vidro de referência, e maior na amostra 1-850-+2, seguida da amostra 1-775-10 e que diminui com o aumento do tempo na amostra 1-775-45, acompanhando a diferença nos cortes de transparência dos materiais.

Figura 61 - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc}$  de 394 e 464 nm: A) 1-775-10, B) 1-775-45, C) 1-850-+2 e D) R1V1.



Fonte: Da autora.

Figura 62 - Espectros de emissão com  $\lambda_{exc}$  de 394 e 464 nm: A) NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min, B) 3<sub>TT</sub>-800-05, C) 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e D) 0,5<sub>TT</sub>-700-07.

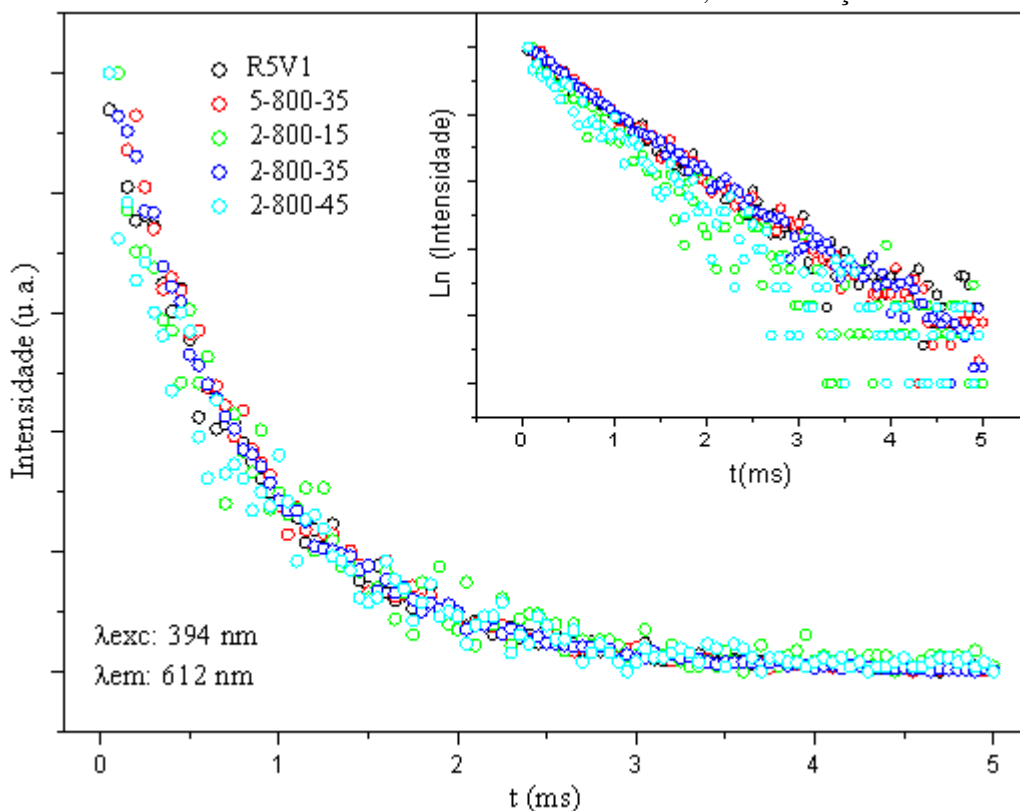


Fonte: Da autora.

Na amostra obtida com o vidro TGNKL2 (3<sub>TT</sub>-800-05) foi observado o mesmo comportamento, com a maior intensidade de emissão com excitação em 464 nm. Já as duas amostras obtidas com o vidro TGNKL3 apresentaram um comportamento diferente, com a intensidade de emissão com excitação em 394 nm maior, e com valor de comparação próximo ao da NC2<sub>TT</sub>: 950°C.

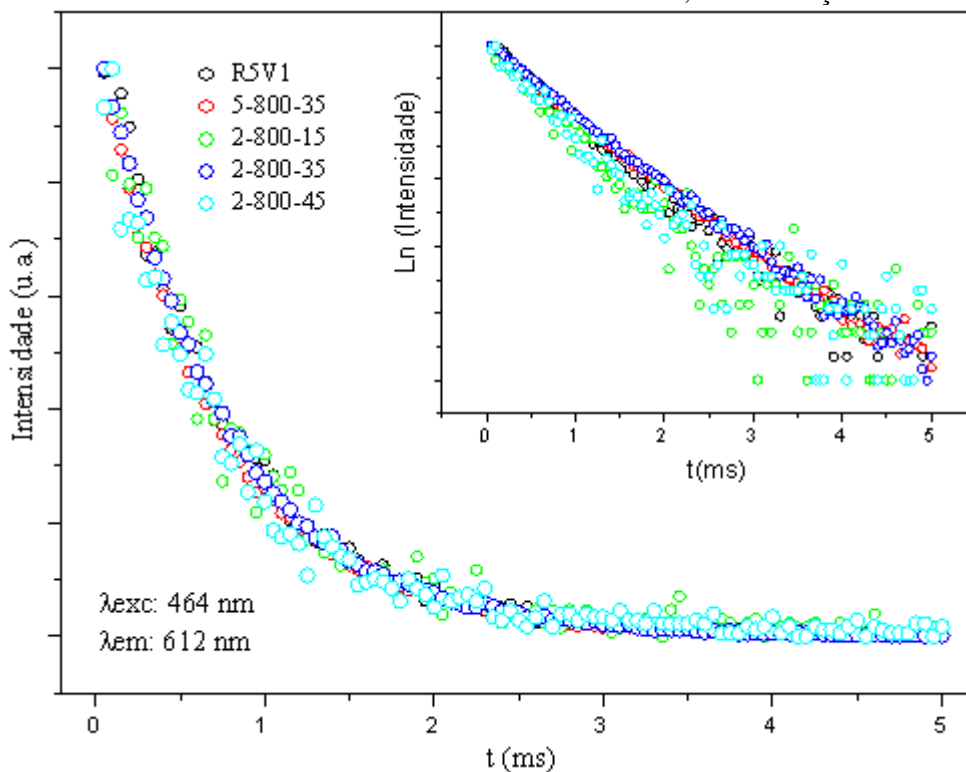
As Figuras 63-68 apresentam as curvas exponenciais normalizadas de tempo de vida com excitações em 394 e 464 nm e emissão de 612 nm de algumas das amostras obtidas com o vidro TGNKL1, das amostras 1,5<sub>TT</sub>-800-05 e 3<sub>TT</sub>-800-05 obtidas com o vidro TGNKL2, e das amostras 0,5<sub>TT</sub>-630-07 e 0,5<sub>TT</sub>-700-07 obtidas com o vidro TGNKL3; além dos nanocristais tratados termicamente: NC2<sub>TT</sub>: 550°C/10min e NC2<sub>TT</sub>: 950°C/10min; assim como a linearização (Eq.12) das curvas.

Figura 63 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado com  $\lambda_{exc}$  394 nm e  $\lambda_{em}$  612 nm das amostras de 2 % e 5% m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas.



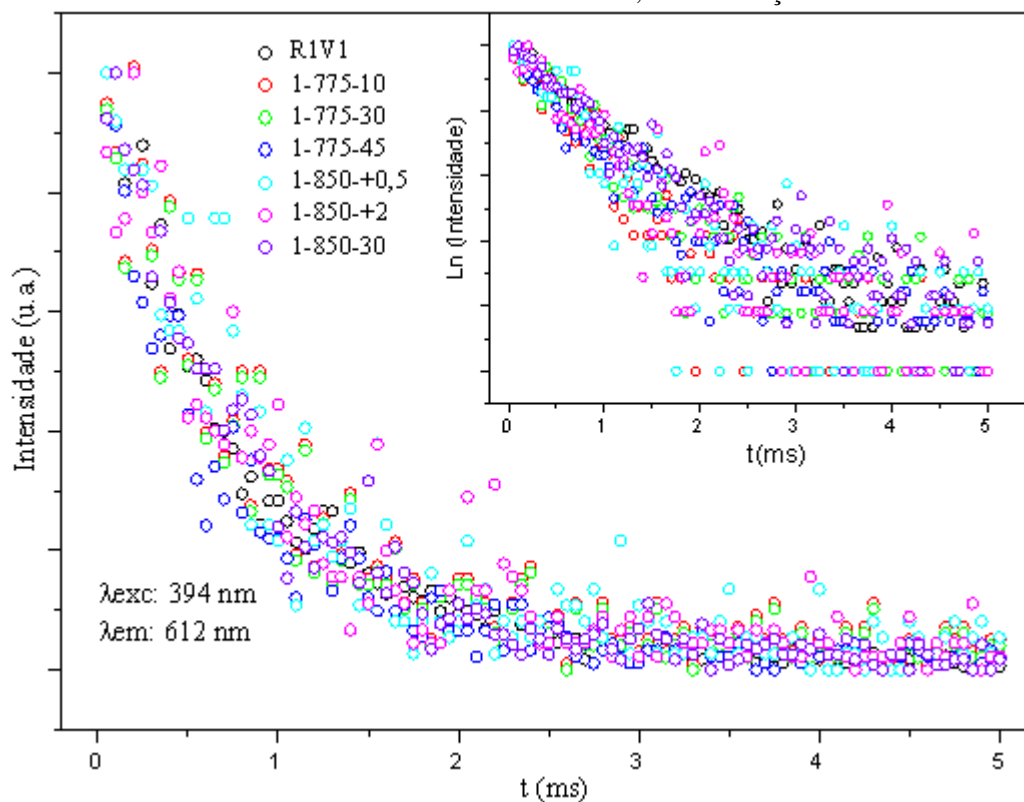
Fonte: Da autora.

Figura 64 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  464 nm e  $\lambda_{em}$  612 nm das amostras de 2 % e 5% m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas.



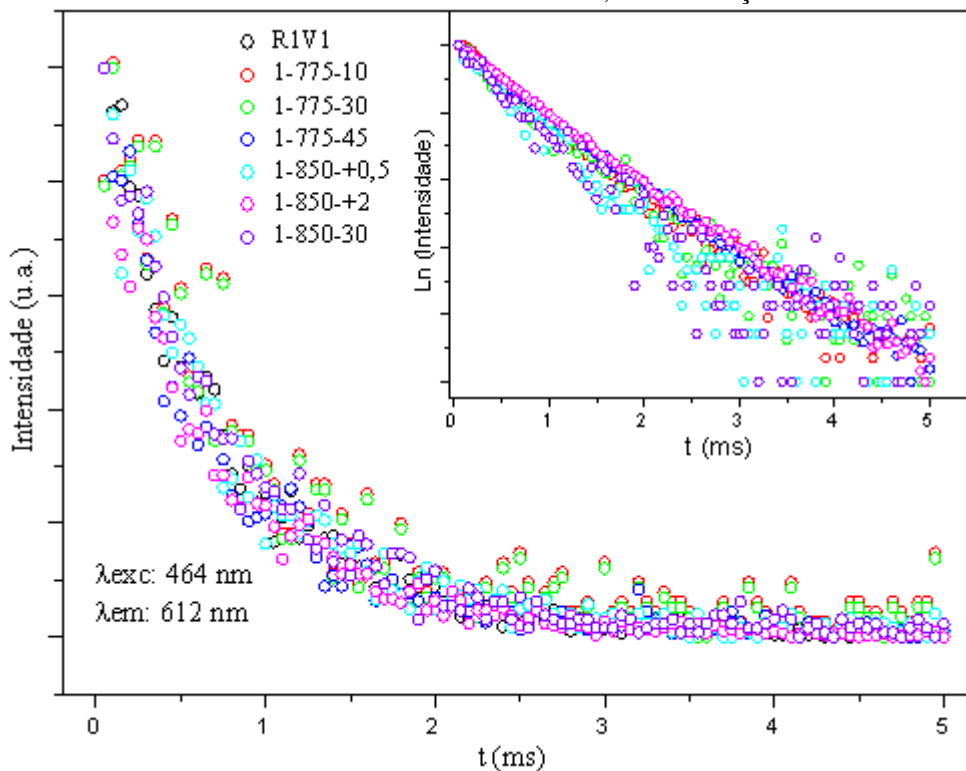
Fonte: Da autora.

Figura 65 - Curvas normalizadas de tempos de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  394 nm e  $\lambda_{em}$  612 nm das amostras de 1 % m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas.



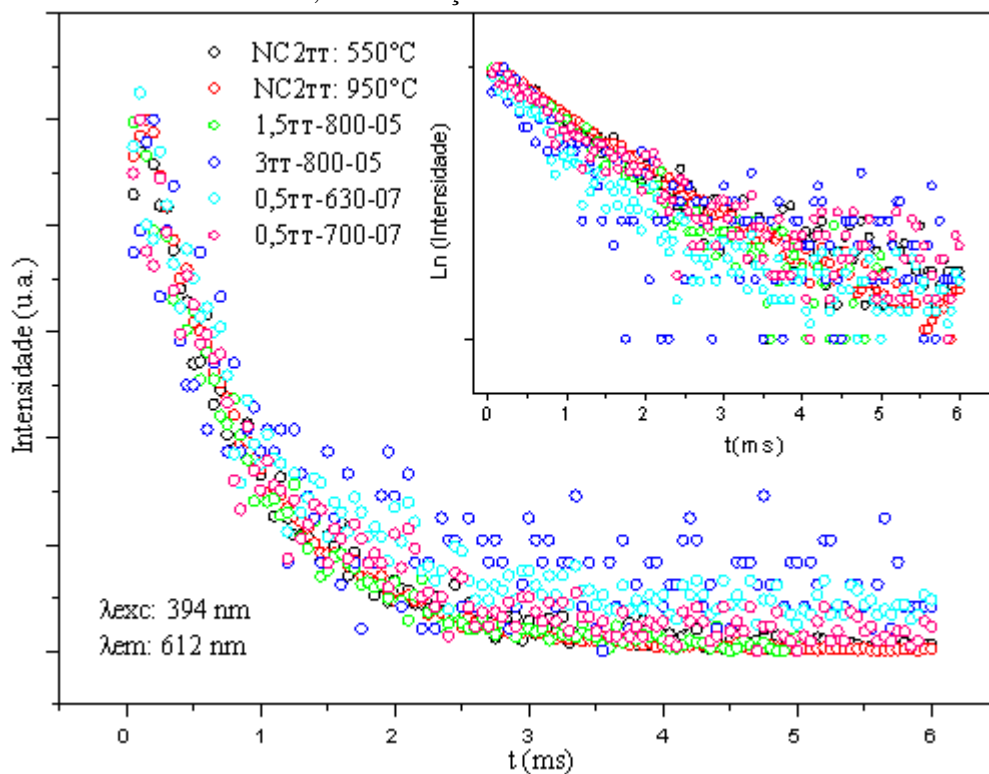
Fonte: Da autora.

Figura 66 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  464 nm e  $\lambda_{em}$  612 nm das amostras de 1 % m/m com o vidro TGNKL1; e linearização destas curvas.



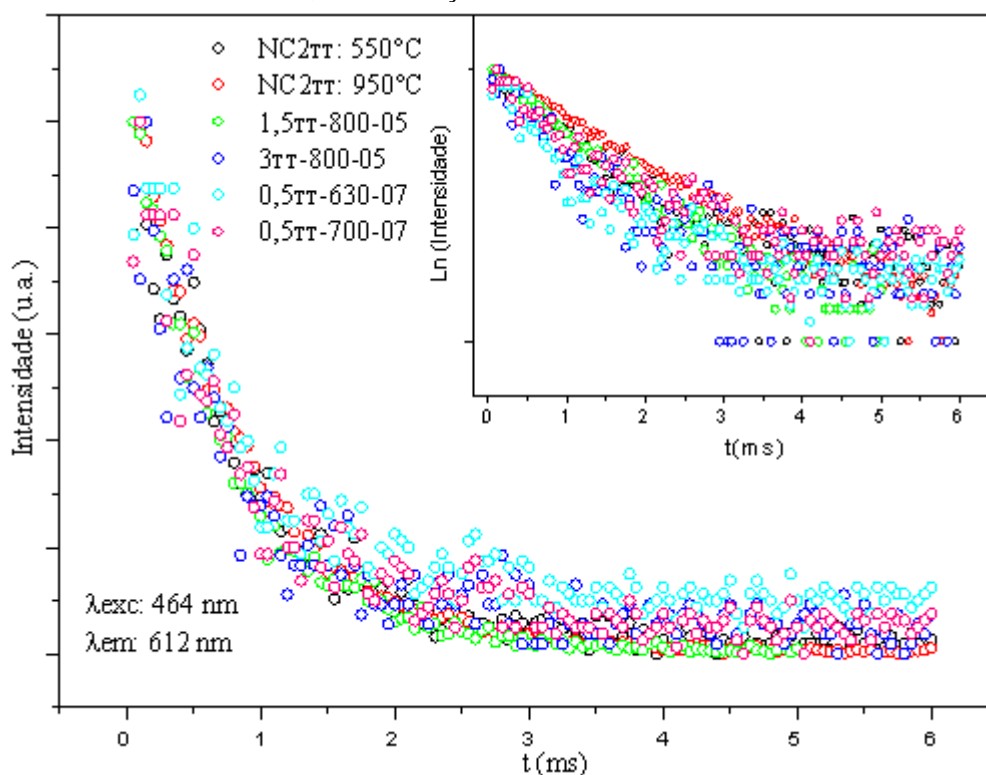
Fonte: Da autora.

Figura 67 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  394 nm e  $\lambda_{em}$  612 nm das amostras obtidas com o vidro TGNKL2 e com o vidro TGNKL3, e dos nanocristais tratados termicamente; e linearização destas curvas.



Fonte: Da autora.

Figura 68 - Curvas normalizadas de tempo de vida do estado excitado para  $\lambda_{exc}$  464 nm e  $\lambda_{em}$  612 nm das amostras obtidas com o vidro TGNKL2 e com o vidro TGNKL3, e dos nanocristais tratados termicamente; e linearização destas curvas.



Fonte: Da autora.

Nas curvas de tempo de vida é possível observar que os dados das amostras no qual se utilizou um maior percentual de NC se encontram menos dispersos do que aquelas com 1 % m/m que apresentaram uma grande dispersão dos dados, principalmente com  $\lambda$  de excitação de 394 nm. As amostras obtidas com os vidros TGNKL2 e TGNKL3 também apresentaram uma alta dispersão dos dados.

As Tabelas 17 e 18 apresentam os valores de  $\tau$  encontrados pelo ajuste exponencial no software *Origin* (considerando exponenciais de primeira ordem) com excitações em 394 e 464 nm, e emissão de 612 nm. De acordo com a análise de Freiria (2017), as NC2 possuem tempo de vida de  $0,80 \pm 0,08$  ms quando excitadas em 394 nm e emissão em 612 nm. Com esta mesma excitação os vidros de referência apresentaram tempos de vida inferiores, porém muito similares. Assim, atribuir o comportamento monoexponencial das curvas de que todos os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estariam apenas no vidro poderia ser equivocado, pois se dois ou mais sítios apresentarem decaimentos similares, a curva obtida também seria uma monoexponencial. Além do que o vidro por não apresentar regularidade no arranjo tridimensional a longo alcance já apresenta diversos sítios e as próprias NC apresentam mais de um centro de simetria devido a mistura de fases (MATIAS et al., 2015). Logo a obtenção dos valores de tempo de vida pela monoexponencial se justifica por corresponder a uma média de todos os sítios, o mesmo ocorrendo com o vidro e as NC2.

Também são apresentados na Tabela os valores de  $R^2$  de cada uma das curvas, no qual é possível perceber uma maior dispersão dos valores para as amostras com 1% m/m que não apresentam altos valores de  $R^2$ . Esta maior dispersão pode ser devido a dissolução dos íons que não se encontram em um meio bem definido, pois podem não estar presentes nos cristais, mas também não estando presentes na rede vítrea, mas apenas disperso no material.

Tabela 17 - Tempos de vida das amostras analisadas com excitação de 394 nm.

Excitação 394 nm (Em. 612 nm)					
Amostra	$\tau_{\text{exp}}$ (ms)	$R^2$	Amostra	$\tau_{\text{exp}}$ (ms)	$R^2$
R5V1	$0,773 \pm 0,015$	0,992	1-775-10	$0,801 \pm 0,036$	0,917
R1V1	$0,729 \pm 0,020$	0,983	1-775-30	$0,792 \pm 0,046$	0,935
5-800-35	$0,769 \pm 0,012$	0,994	1-775-45	$0,626 \pm 0,028$	0,957
2-800-15	$0,776 \pm 0,028$	0,973	1,5 <sub>TT</sub> -800-05	$0,814 \pm 0,019$	0,988
2-800-35	$0,771 \pm 0,007$	0,998	3 <sub>TT</sub> -800-05	$0,856 \pm 0,076$	0,832
2-800-45	$0,788 \pm 0,030$	0,970	NC2 <sub>TT</sub> : 550°C	$0,838 \pm 0,021$	0,983
1-850-+0,5	$0,803 \pm 0,057$	0,906	NC2 <sub>TT</sub> : 950°C	$0,852 \pm 0,012$	0,994
1-850-+2	$0,801 \pm 0,057$	0,900	0,5 <sub>TT</sub> -630-07	$0,912 \pm 0,026$	0,947
1-850-30	$0,757 \pm 0,056$	0,976	0,5 <sub>TT</sub> -700-07	$0,900 \pm 0,035$	0,963

Fonte: Da autora.

Tabela 18 - Tempos de vida das amostras analisadas com excitação de 464 nm.

Excitação 464 nm (Em. 612 nm)					
Amostra	$\tau_{\text{exp}}$ (ms)	$R^2$	Amostra	$\tau_{\text{exp}}$ (ms)	$R^2$
R5V1	$0,707 \pm 0,010$	0,995	1-775-10	$0,782 \pm 0,021$	0,917
R1V1	$0,667 \pm 0,015$	0,988	1-775-30	$0,773 \pm 0,043$	0,939
5-800-35	$0,693 \pm 0,004$	0,999	1-775-45	$0,622 \pm 0,150$	0,974
2-800-15	$0,732 \pm 0,023$	0,979	1,5 <sub>TT</sub> -800-05	$0,701 \pm 0,012$	0,993
2-800-35	$0,728 \pm 0,003$	0,999	3 <sub>TT</sub> -800-05	$0,747 \pm 0,044$	0,915
2-800-45	$0,684 \pm 0,019$	0,983	NC2 <sub>TT</sub> : 550°C	$0,835 \pm 0,028$	0,972
1-850-+0,5	$0,700 \pm 0,024$	0,975	NC2 <sub>TT</sub> : 950°C	$0,812 \pm 0,008$	0,997
1-850-+2	$0,654 \pm 0,020$	0,976	0,5 <sub>TT</sub> -630-07	$0,771 \pm 0,031$	0,932
1-850-30	$0,714 \pm 0,021$	0,983	0,5 <sub>TT</sub> -700-07	$0,775 \pm 0,039$	0,935

Fonte: Da autora.

Para as amostras com excitação de 394 nm, o  $\tau$  encontrado pela monoexponencial está bem próximo do valor das NC2 de 0,8 ms nas amostras obtidas com o vidro TGNKL1 com menores tempos de permanência no forno (1-850-+0,5; 1-850-+2 e 1-775-10), diminuindo com o passar do tempo. O mesmo comportamento é observado nessas amostras com excitação de 464 nm. As amostras obtidas com este vidro, mas com um maior percentual de NC1 (2 e 5 % m/m) apresentam tempos de vida baixos, pois, em uma amostra similar as NC1 ((La<sub>94,0</sub>Eu<sub>1,0</sub>Bi<sub>5,0</sub>)NbO<sub>4</sub>) preparadas por Freiria ((La<sub>99,0</sub>Eu<sub>1,0</sub>)NbO<sub>4</sub>) apresenta  $\tau$  de  $1,04 \pm 0,10$  ms (excitação 394 nm, emissão 612 nm).

Nota-se ainda que ao tratar termicamente as NC2 estas apresentaram tempos de vida superiores as NC2 puras. Um dos fatores que podem ter influenciado é a H<sub>2</sub>O eliminada durante o TT diminuindo assim os processos não radiativos (SILVA, 2010), além do fato destas estarem agregadas. Em relação as amostras obtidas com os vidros TGNKL2 e TGNKL3, nos quais foram utilizados NC2 com o TT, os tempos de vida também são superiores aos das amostras obtidas com o primeiro vidro. Além disso, nas amostras com o vidro TGNKL3 este valor é maior até que das NC2 com a excitação em 394 nm. Além da remoção da H<sub>2</sub>O devido ao TT, outro fator que pode ter influenciado esse aumento é a diminuição do índice de refração destes quando comparado ao primeiro vidro, pois, segundo Barbosa (2017) o índice de refração é uma propriedade inversamente proporcional ao tempo de vida do material.

Para as amostras que foram feitas análises de fotoluminescência foram calculados os valores de  $A_{\text{RAD}}$ ,  $A_{\text{NRAD}}$ ,  $\tau_{\text{rad}}$  e  $\eta$  utilizando as Eq.06, 07, 09 e 10 (Tabela 19). De acordo com a análise e manipulação dos dados de elipsometria espectrométrica os vidros possuem altos índices de refração, assim, conforme disposto anteriormente, para os cálculos adotou-se o valor de  $A_{0-1}$  de  $50 \text{ s}^{-1}$ .

Tabela 19 - Probabilidades de transição radiativa, não radiativa e eficiência quântica das amostras analisadas para excitação em 394 nm e em 464 nm.

<b>Excitação 394 nm</b>				
<b>Amostra</b>	<b>A<sub>RAD</sub> (ms<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>NRAD</sub> (ms<sup>-1</sup>)</b>	<b>τ<sub>rad</sub> (ms)</b>	<b>η</b>
NC2*	0,42	0,82	2,36	0,33
NC2 <sub>TT</sub> : 550°C	0,47	0,72	2,11	0,39
NC2 <sub>TT</sub> : 950°C	0,49	0,68	2,02	0,42
R1V1	0,36	1,00	2,73	0,26
1-850-30	0,38	0,94	2,63	0,28
1-850-+2	0,44	0,80	2,25	0,32
1-775-10	0,42	0,82	2,36	0,30
1-775-30	0,36	0,89	2,75	0,28
1-775-45	0,45	1,14	2,22	0,27
3 <sub>TT</sub> -800-05	0,36	0,81	2,78	0,31
0,5 <sub>TT</sub> -630-07	0,48	0,62	2,09	0,43
0,5 <sub>TT</sub> -700-07	0,38	0,73	2,62	0,36
<b>Excitação 464 nm</b>				
<b>Amostra</b>	<b>A<sub>RAD</sub> (ms<sup>-1</sup>)</b>	<b>A<sub>NRAD</sub> (ms<sup>-1</sup>)</b>	<b>τ<sub>rad</sub> (ms)</b>	<b>η</b>
NC2 <sub>TT</sub> : 550°C	0,46	0,74	2,17	0,38
NC2 <sub>TT</sub> : 950°C	0,48	0,75	2,08	0,39
R1V1	0,38	1,12	2,63	0,25
1-850-30	0,39	1,01	2,56	0,27
1-850-+2	0,47	1,06	2,12	0,31
1-775-10	0,46	0,82	2,17	0,36
1-775-30	0,40	0,89	2,50	0,31
1-775-45	0,48	1,12	2,08	0,29
3 <sub>TT</sub> -800-05	0,33	1,01	3,06	0,24
0,5 <sub>TT</sub> -630-07	0,50	0,79	1,97	0,38
0,5 <sub>TT</sub> -700-07	0,47	0,81	2,09	0,37

Fonte: Da autora.

A eficiência quântica das NC2 é maior do que a do vidro referência R1V1, estando coerente com o que foi descrito por Nguyen (2017), no qual dispõe que a eficiência quântica em vidros é menor do que em cristais. Além disso, ela aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico realizado. Em relação as amostras, os maiores valores de eficiência quântica estão presentes nas que permaneceram menos tempo no forno, e provavelmente com os íons  $\text{Eu}^{3+}$  mais perto dos nanocristais do que na rede vítrea. As amostras nos quais foi realizado tratamento térmico nos NC também apresentaram valores mais altos de eficiência quântica.

## 7 CONCLUSÕES

Foram preparadas e caracterizadas vitrocerâmicas obtidas pela incorporação de nanocristais de niobato de lantânio dopados com íon  $\text{Eu}^{3+}$  em vidro telurito. Para isso, foram obtidos vidros de três diferentes composições molares no sistema  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$  (TGNKL). O estado vítreo foi comprovado pela presença da temperatura de transição vítrea na análise térmica e do halo referente a materiais não cristalinos na difração de raios X. Conforme as análises realizadas nos vidros estes apresentaram relativamente um baixo valor de  $T_g$ , alta estabilidade térmica frente à cristalização, alta janela de transparência e altos valores de índice de refração. O corte de transparência na região do Ultravioleta-Visível se dá em comprimento de onda menor no terceiro vidro, no qual devido a composição corresponde ao vidro com maior modificação, observada pela análise de espectroscopia Raman e menor valor de  $T_g$ .

A partir dos vidros obtidos e moídos foram preparadas vitrocerâmicas pela incorporação de nanocristais de  $\text{LaNbO}_4\text{:Eu}^{3+}$  utilizando dois métodos diferentes. Também foram variados: percentual de nanocristais adicionados, temperatura de incorporação e tempo de permanência no forno. Nas amostras obtidas com os vidros TGNKL2 e TGNKL3 os nanocristais foram tratados termicamente antes de serem incorporados aos vidros. Mudanças na matriz vítrea foram percebidas visualmente, como aumento na transparência com o aumento do tempo de permanência do material no forno, assim como com o aumento do percentual de NCs, indicando possivelmente uma dispersão e/ou dissolução dos nanocristais. No terceiro vidro (TGNKL3) os nanocristais provavelmente se agregaram nas esferas polidispersas com o tratamento térmico realizado nas NC. Pelas análises foi visto que o tratamento térmico nas NC as modifica, com perda de massa relativa a perda de água e a transição de fases monoclinica e tetragonal, sendo necessário um melhor estudo do comportamento dos nanocristais de acordo com cada tratamento térmico.

Por análise térmica foi identificado um gradativo aumento no valor da temperatura de transição vítrea do material conforme o aumento no tempo de permanência no forno, e que quando comparada a vidros de referência este aumento pode sugerir que parte dos NCs está se integrando a rede vítrea. Nas amostras com o vidro TGNKL3 não foi percebido este aumento. As amostras obtidas mantiveram a alta janela de transparência dos vidros mesmo com a adição dos nanocristais, mas a transparência diminuiu quando permaneceram menores tempos no forno. Não foi possível fazer a identificação por DRX de picos referentes a fase cristalina na maior parte das amostras, contudo, em algumas no qual permaneceram menores tempos foi

identificada a fase monoclinica do niobato de lantânio. As amostras obtidas com o vidro TGNKL3 apesar de visualmente se perceber a presença dos agregados dos nanocristais de niobato de lantânio, não foram possíveis também a identificação de picos de cristalinidade provavelmente devido ao baixo percentual utilizado. Isso constatado pela análise de DRX da mistura do vidro moído com as NC onde também não foi possível fazer a identificação de picos de cristalinidade. Talvez estes pudessem ser identificados utilizando equipamentos que permitam a identificação de fases cristalinas em menores percentuais. Não foi identificada alteração entre as estruturas do vidro e das amostras pela espectroscopia Raman.

Nas análises de fotoluminescência foi verificado um alargamento nos picos de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  principalmente nas amostras obtidas com o vidro TGNKL1, característicos de materiais não cristalinos. Por outro lado, pode ser que parte destes se encontra no vidro, e parte ainda presente nos nanocristais; ou ainda apenas disperso no meio sem estar integrado em nenhum dos dois. Nas amostras com o vidro TGNKL3 os quais os nanocristais foram tratados termicamente também se apresentaram alargados, porém mais resolvidos que no primeiro. Outro fator a ser considerado é o fato da presença do nióbio (Nb) tanto na composição dos nanocristais, quanto da matriz vítrea.

Além disso, a simetria tanto dos nanocristais quanto das amostras é baixa e não sofre mudança significativa entre as obtidas com o vidro TGNKL1, observada pela diferença entre as intensidades relativas das transições  $0 \rightarrow 2$  e  $0 \rightarrow 1$  do  $\text{Eu}^{3+}$ . Com as obtidas com o terceiro vidro há uma diferença entre a simetria. Devido a região do corte da transparência a intensidade mais efetiva da luminescência varia de acordo com a matriz utilizada, e se dá com excitação em 464 nm para as amostras obtidas com o primeiro e segundo vidro e excitação em 394 nm no terceiro. Outros parâmetros relacionados a luminescência também foram obtidos, como o tempo de vida e eficiência quântica, sendo que como o tempo de vida no vidro e nos nanocristais é parecido as curvas obtidas foram ajustadas em decaimento monoexponencial. Uma redução de eficiência quântica foi observada conforme se aumenta o tempo de permanência no forno, e ela se aproxima mais dos NCs em menores tempos. Além disso, estes parâmetros se mantiveram praticamente inalterados nas amostras os quais os nanocristais foram tratados termicamente, possivelmente devido aos agregados, além de neste vidro o corte de transparência no Uv-Vis se dar em comprimento de onda menor, e assim não suprimir a luminescência com excitação em 394 nm.

Logo, tem-se que as nanopartículas cristalinas quando incorporadas sem o tratamento térmico provavelmente se dispersem e pode ser que se integrem gradativamente no vidro, mesmo utilizando temperatura mais baixa, sendo a maior dissolução conforme se aumenta o

tempo de permanência no forno. Com o tratamento térmico foi possível verificar a presença de agregados delas (possivelmente proporcionado por este tratamento) no vidro TGNKL3, que se relaciona a sua morfologia observada na micrografia eletrônica de varredura. O Método 02 apesar de proporcionar o menor tempo de permanência no forno, apresenta a desvantagem da baixa dispersão e homogeneidade. Aplicando o Método 01 foi verificado que os nanocristais apresentaram boa dispersão e homogeneidade sem necessidade de um grande controle de viscosidade para dispersão, sendo possível um estudo para que haja uma maior redução do tamanho destes nanocristais de modo a diminuir dispersão óptica.

Deste modo, foi possível obter vitrocerâmicas pelo método de incorporação utilizando os nanocristais de niobato de lantânio e a matriz vítrea telurito no sistema  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-Li}_2\text{O}$ , com a possibilidade de variação no percentual de nanocristais, um maior refinamento deste para diminuir possíveis aglomerações e variação do(s) íon(s) terra-rara(s) incorporados nos nanocristais de acordo com a finalidade, como por exemplo, nanocristais com processos CAE. No entanto, é necessário continuar o estudo para encontrar as condições mais adequadas para que não exista a presença dos agregados, ao mesmo tempo em que os nanocristais permaneçam no vidro.

## 8 PERSPECTIVAS

Conforme os resultados obtidos algumas perspectivas são propostas:

- Entender o comportamento dos nanocristais de  $\text{LaNbO}_4$  quando realizados diferentes tratamentos térmicos e a variação deste tratamento térmico para a incorporação nos vidros;
- Utilizar moinhos para diminuir a granulometria e aglomeração dos nanocristais, além de melhor homogeneidade deles no material;
- Preparar as vitrocerâmicas pela incorporação dos nanocristais de  $\text{LaNbO}_4$  dopados com outro(s) íon(s) terra-rara(s);
- Utilizar outras combinações de nanocristais-matriz vítrea;
- Realizar a preparação das vitrocerâmicas utilizando via líquida;
- Antes da incorporação, os nanocristais passarem por recobrimento para tentar minimizar a influência do vidro nas propriedades luminescentes do material vitrocerâmico.

## REFERÊNCIAS

- ACÁCIO, M. A. **Estudo dos processos de nucleação e cristalização em vidros boratos**. 2006. 56f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- AKAGI, R. et al. Structure of  $K_2O$ - $TeO_2$ . **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 01, p. 160-163, 1999.
- ALMEIDA, R. P. **Síntese e caracterização de vidros de telureto dopados com íons de  $Eu^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  com nanopartículas metálicas**. 2009. 135f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- AMARAL, D. F. **Uso da luminescência do  $Eu^{3+}$  no estudo da vizinhança local e da transferência de energia  $Yb^{3+}$ - $Eu^{3+}$  em nanocristais óxidos**. 2010. 100f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2010.
- ANAN'EVA, G.V. et al. Crystal growth and optical characteristics of lanthanum fergusonite. **Growth of Crystal**, v.09, p.158-159, 1975.
- ASAHARA, Y.; YAMANE, M. **Glasses for photonics**. Cambridge: University Press, 2000.
- BALAMURUGAN, C. **Preparation and characterization of semiconductor binary nanometal oxides for gas sensor applications**. 2011. 243f. Tese (Doutorado em Química) - Alagappa University, Karaikudi (Índia), 2011.
- BALLATO, J. et al. Glass and process development for the next generation of optical fibers: a review. **Fibers**, v.05, n.01, p. 21-41, 2017.
- BARBOSA, J. S. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas luminescentes no sistema ternário  $TeO_2$ - $Nb_2O_5$ - $PbF_2$** . 2017. 115f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2017.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra - A review. **Coordination Chemistry Reviews**, v.295, n.01, p.01-45, 2015.
- BLANCHANDIN, S. et al. New investigations within the  $TeO_2$ - $WO_3$  system: phase equilibrium diagram and glass crystallization. **Journal of Materials Science**, v.34, n.17, p.4285-4292, 1999.
- BOCCACCINI, R. et al. Glass-ceramics: their production from wastes - A review. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 03, p. 733-761, 2006.
- BOSCO, G. B. F. **Luminescência do  $Eu^{3+}$  em  $a$ - $SiN_x$ :H**. 2013. 79f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- BURTAN, B. et al. Influence of rare earth ions on the optical properties of tellurite glass. **Acta Physica Polonica A**, v.140, n.04, p. 579-581, 2011.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora S.A, 2007.

- CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 187f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- CASSAR, D. R. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros dióxido e diborato de lítio**. 2014. 176f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- CHEN, K. et al. Preparation of glass-ceramic from titanium-bearing blast furnace slag by “Petrurgic” Method. **The Minerals, Metals & Materials Society: Energy Technology**, v.07, p. 415-428, 2018.
- CULEA, E. et al. Structural and spectroscopic effects of Ag–Eu<sup>3+</sup> codoping of TeO<sub>2</sub>-PbO glass ceramics. **Journal of Materials Science**, v.49, n.13, p.4620-4628, 2014.
- DABNUN, M. A. Y. **Machinability studies of machinable glass-ceramic materials: Macor and Boron Nitride**. 2004. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de Dublin, Dublin (Irlanda), 2004.
- DAI, S. et al. The spectroscopic properties of Er<sup>3+</sup> - doped TeO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses with high mechanical strength performance. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.62, n.03, p.431-437, 2005.
- DEUBENER, J. et al. Update definition of glass-ceramics. **Journal of non-crystalline solids**, v. 484, p.01-08, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.033>, 2018.
- DIAZ-MORENO, C. A. Optical properties of ferroelectric lanthanum lithium niobate. **Ceramics International**, v.44, n.05, p.4727-4733, 2018.
- DWIVEDI, A. et al. Effect of heat treatment on structural, thermal and optical properties of Eu<sup>3+</sup> doped tellurite glass: formation of glass-ceramic and ceramics. **Optical Materials**, v.45, p.202-208, 2015.
- ELKHOSHKHANY, N. et al. Kinetics characterization of erbium-doped tellurite glass. **Ceramics International**, v. 44, n.06, p. 6829-6835, 2018.
- ERSUNDU, A. E. et al. Stability of the δ-TeO<sub>2</sub> phase in the binary and ternary TeO<sub>2</sub> glasses. **Journal of the European Ceramic Society**, v.30, n.15, p. 3087-3092, 2010.
- FAEGHINIA, A. et al. The crystallization kinetic of Te-Li glass system. **Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, v. 05, n.01, p. 24-27, 2017.
- FERENCZ, J. A. P. **Preparação e caracterização de vidros teluritos dopados com cloreto de cério para aplicações ópticas**. 2013. 61f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Campinas, Campinas, 2013.
- FERRARI, M. et al. Glass-ceramics for photonics: laser material processing. **International Conference on Transparent Optical Networks**, Hungria, 2015.
- FRAGOSO, W. D. **Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2003. 102f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

FREIRIA, G. S, et al. Influence of the electrostatic filter field on particle size control of  $(\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.01}\text{Bi}_{0.01})\text{NbO}_4$  red phosphor prepared using spray pyrolysis. **Journal of Luminescence**, v.169, part B, p.844-849, 2016.

\_\_\_\_\_. Effect of  $\text{Dy}^{3+}$  amount on the structural and luminescence properties of  $\text{LaNbO}_4:\text{Dy}^{3+}$  phosphor obtained by one-step spray pyrolysis process. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n.03, p. 594-601, 2018.

FREIRIA, G. S. **Obtenção de luminóforos RGB pelo processo de pirólise de aerossol**. 2017. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de Franca, Franca, 2017. Disponível em: [https://siaa.cruzeirodosul.edu.br/consulta-dissertativa/secure/wdiscon01/wdiscon01.jsf?\\_codEmpr=15](https://siaa.cruzeirodosul.edu.br/consulta-dissertativa/secure/wdiscon01/wdiscon01.jsf?_codEmpr=15)>. Acesso em: 12 jul. 2017.

GARCIA, M. T. D. **Caracterização de óleos e vidros por elipsometria**. 2016. 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2016.

GHOSH, S. et al. Enhanced bioactive glass-ceramic coating on  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  substrate by microwave processing technique for biomedical applications. **Materials Letter**, v.218, p.60-66, 2018.

GOLIS, E. et al. Influence of lanthanum on structural and magneto optic properties of diamagnetic glasses of the  $\text{TeO}_2\text{-WO}_3\text{-PbO}$  system. **Royal Society of Chemistry**, v. 05, p. 102530-102534, 2015.

GOMES, C.H.S. et al. Síntese, caracterização e estudo de fluorescência da cerâmica niobato de lantânio dopado com  $\text{Er}^{3+}$ . **60º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Águas de Lindoia - SP, 2016.

GONÇALVES, T. S. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com  $\text{Er}^{3+}$   $\text{Yb}^{3+}$** . 2014. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

GONÇALVES, D.; IRENE, E. A. Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry. **Quím. Nova**, v. 25, n.05, p.794-800, 2002.

GONCHARUK, V. K. et al. Crystallization and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$  glass and glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.480, p.61-69, 2018.

GORNI, G. et al.  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{LaF}_3$  oxyfluoride glass-ceramic coatings doped with  $\text{Nd}^{3+}$  for optical applications. **International Journal of Applied Glass Science**, v.09, n.02, p.208-217, 2018.

GUPTA, P.K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, p.158-164, 1996.

HADIDI, K. et al. Atomistic study of  $\text{LaNbO}_4$ ; surface properties and hydrogen adsorption. **Journal of Hydrogen Energy**, v.37, n.01, p.6674-6685, 2012.

HALIMAH, M. K. et al. Optical properties of ternary tellurite glasses. **Materials Science - Poland**, v. 28, n. 01, p. 173-180, 2010.

- HAOUARI, M. et al. Structural and spectroscopic properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped tellurite glass containing silver nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 743, p. 586-596, 2018.
- HSIAO, Y. J. et al. Structure and luminescent properties of  $\text{LaNbO}_4$  synthesized by sol-gel process. **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 866-870, 2007.
- HU, X. et al. Influence of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content on the crystallization behavior of  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.358, n.02, p.952-958, 2012.
- HU, X. et al.  $\text{Nd}^{3+}$ -doped  $\text{TeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  transparent glass ceramics for laser application at  $1,06\mu\text{m}$ . **Applied Physics. A, Materials Science & Processing**, v.123, n.04, p.01-08, 2017.
- IDALGO, E. **Propriedades térmicas e estruturais de vidros teluretos**. 2009. 128f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- JEONG, E. D. et al. Thermal stabilities, physical and optical properties of  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  glasses. **J. Ind. Eng. Chem.**, v.12, n.06, p. 926-931, 2006.
- JIAN, L.; JAMES, R. D. Prediction of microstructure in monoclinic  $\text{LaNbO}_4$  by energy minimization, **Acta Mater**, v.45, n.10, p.4271-4281, 1997.
- JUNLI, H. et al. Promising red phosphors  $\text{LaNbO}_4\text{: Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$  for LED solid-state lighting application. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n.03, p. 356-360, 2010.
- KALAMPOUNIAS, A. G. et al. Structural investigations of  $x\text{TeO}_2\text{-(1-x) GeO}_2$  ( $x=0.02, 0.4, 0.6, 0.8$  and  $1$ ) tellurite glasses: a composition dependent Raman spectroscopic study. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.72, n.09, p.1052-1056, 2011.
- KHADAR, A. A.; SEBASTIAN, S. Optical properties of  $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-(40-x)PbO-xMCl}_2$  and  $50\text{B}_2\text{O}_3\text{-(50-x) PbO-xMCl}_2$  ( $M = \text{Pb, Cd}$ ) glasses. **Journal of Material Science - Indian**, v.27, n.02, p.207-212, 2004.
- KUMAR, R. et al.  $\text{Eu}^{3+}$ -doped transparent potassium lanthanum silicate ( $\text{KLaSiO}_4$ ) glass-ceramic nanocomposites: Synthesis, properties and application. **Journal of the European Ceramic Society**, v.38, n.06, p.2639-2648, 2018.
- LEWANDOWSKI, T. et al. Heat treatment effect on  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TeO}_2\text{-BaO-Bi}_2\text{O}_3$  glass systems with Ag nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v.79, p.390-396, 2017.
- LIN, P-C. et al. A novel yellow-emitting luminescent material for white light-emitting diodes. **Scientific Reports**, v.7, n.01, p.9009, 2017.
- LO, N. T. **Second harmonic generation in germanotellurite glass ceramics doped with silver oxide**. 2016. 154f. Tese (Doutorado em Química) - Université de Bordeaux, Bordeaux (França), 2016.
- LLÓRDES, A. et al. Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites. **Nature**, v. 500, p. 323-327, 2013.

MALAKHO, A. **Second order optical nonlinearity in the crystals, glasses and glass-ceramic oxides containing vanadium and niobium**. 2006. 135f. Tese (Doutorado em Química) - Université de Bordeaux, Bordeaux (França), 2006.

MARINS, A. A. L. **Metodologia de obtenção de precursores cerâmicos a base de titânio**. 2010. 101f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2010.

MASSERA, J. **Nucleation and growth behavior of tellurite-based glasses suitable for mid-infrared applications**. 2009. 233f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Clemson University, Clemson (Estados Unidos), 2009.

MATIAS, C. R. et al. Synthesis and characterization of  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{La}^{3+},\text{Eu}^{3+}$  phosphors obtained by the non-hydrolytic sol-gel process. **J. Braz. Chemistry Society**, v.26, n12, p.2558-2570, 2015.

MATOS, I. R. M. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicos baseados em vidros teluretos dopados com íons de érbio**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

MEIRELES, A. A. G. **Ortoniobatos de íões terras raras - propriedades elétricas e óticas**. 2011. 48f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de Aveiro, Aveiro (Portugal), 2011.

MOKKELBOST, T. **Synthesis and characterization of  $\text{CeO}_2$  - and  $\text{LaNbO}_4$  -based ionic conductors**. 2006. 42f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim (Noruega), 2006.

MONTAZERIAN, M. et al. An analysis of glass-ceramic research and commercialization. **American Ceramic Society**, v.94, n.04, p.30-35, 2015.

MONTEIRO, G. M. et al. Optical and spectroscopic properties of rare earth-doped  $(80-x)\text{TeO}_2-x\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$  glasses. **Journal of Luminescence**, v.132, n.14, p.987-996, 2012.

MOREA, R. et al. Synthesis of transparent Er-doped fluorotellurite glass-ceramics through controlled crystallization. **Journal of Materials Science**, v.28, n.10, p.7000-7005, 2017.

NASCIMENTO, J. P.C. **Estudo dos efeitos da adição de  $\text{Zn}^{2+}$  e de íons terras-raras ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ ) nas propriedades dielétricas e de fluorescência da matriz cerâmica  $\text{LaNbO}_4$** . 2014. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

NGUYEN, H. **Nanoparticles-containing glasses using direct doping method**. 2017. 55f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Materiais) - Tampere University of Technology, Tampere (Finlândia), 2017.

O'DONNELL, M. **Tellurite and fluorotellurite glasses for active and passive fibreoptic waveguides**. 2004. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - University of Nottingham, Nottingham (Inglaterra), 2004.

OLIVERA, L. C. et al. A new luminescent material based on  $\text{CaB}_6\text{O}_{10}:\text{Pb}$  to detect radiation. **Journal of Luminescence**, v.181, p.171-178, 2017.

OSAKA, A. et al. EXAFS of germanium in glasses of the  $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$  system. **Journal of non-crystalline solids**, v.191, n.03, p.339-345, 1995.

ÖZ, B. **Thermal, microstructural and optical characterization of  $\text{TeO}_2\text{-K}_2\text{O}$  glasses**. 2006. 57f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Istanbul Technical University, Istanbul (Turquia), 2006.

PARTYKA, J. et al. Effect of addition of BaO on sintering of glass-ceramic materials from  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO/MgO}$  system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.125, n.03, p.1095-1103, 2016.

PARVEEN, N. et al. Structure and optical properties of  $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$  glasses. **Journal of Chemistry**, v.51, n.06, p.70-75, 2016.

PASCUAL, M. J. **Glass and glass-ceramic: a general overview**. Ceramic and glass Institute, Madrid, Spain, 2015. Disponível em: < <http://www.cost-newgen.org/wp-content/uploads/2016/06/1B-Glasses-and-Ceramics-A-general-Overview-MJ-Pascual.pdf> >. Acesso em: 17 jul. 2017.

PEREIRA, C. **Preparação e caracterização de novos materiais vítreos e filmes finos flexíveis contendo telúrio para aplicação em fotônica**. 2016. 195f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2016.

RACHKOVSKAYA, G. E.; ZAKHAREVICH, G. B. IR spectra of tellurium germanate glasses and their structure. **Journal of Applied Spectroscopy**, v.74, n.01, p.86-89, 2007.

REDDY, P. H. et al. Luminescent properties and optical amplification of erbium - doped nano-engineered scandium-phospho-ytria-alumina-silica glass based optical fiber. **Physica Status Solid (a) - applications and materials science**, v.215, n.07, p.528-534, 2018.

REIS, R. G. C. de S. **Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com ligantes tta ou acac incorporados em sílica mesoporosa**. 2012. 61f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2012.

REMONTE, A. R. V. **Síntese e caracterização de nanocompósitos vitrocerâmicos transparentes à base de  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  dopados com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  via processo sol-gel**. 2008. 78f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2008.

RIANO, L. P. N. **Preparação e caracterização óptica de vidros dopados com terras raras contendo nanoestruturas de prata**. 2006. 120f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

SAKAKIBARA, I. et al. Photoluminescence properties of  $\text{LaNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  phosphors prepared by a solid-state reaction. **Trans. Mat. Res. Soc. Japan**, v.38, n.02, p.249-252, 2013.

SANTHOSH, G. et al. Luminescent down-shifting aluminosilicate nanocomposites: an efficient UVA shielding material for photovoltaics. **Journal of Material Science: Materials in Electronics**, v.29, n.08, p.201-207, 2018.

SANTOS, F. A. et al., Influence of lattice modifier on the nonlinear refractive index of tellurite glass. **Ceramics international**, v.43, n.17, p.15201-15204, 2017.

SANTOS, R. et al. Vidros Cerâmicos Nanocristalinos Transparentes. **Ciência e Tecnologia de Materiais**, v.21, n.02, p.11-26, 2009.

SENN, F. et al. Influencing the crystallization of glass-ceramics by ultrashort pulsed laser irradiation after nucleation. **New Journal of Glass and Ceramics**, n.08, p.01-11, 2018.

SHAO, Z.; TADÉ, M.O. Intermediate-Temperature solid oxide fuel cells: materials and applications. Berlin: Springer, 2016.

SIDEL, S. M. **Síntese e caracterização de vidros teluritos**. 2011. 86f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.

SILVA, R. R. C. **A luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  para elucidação estrutural**: apropriação e utilização de conceitos e linguagens por estudantes de iniciação científica. 2010. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de Franca, Franca, 2010.

SIQUEIRA, K. P. F. **Processamento e estudo de orto-niobatos de terras raras e ortotungstatos de metais alcalinos terrosos**. 2010. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Rede Temática em Engenharia de Materiais (UFOP, CETEC, UEMG), Ouro Preto, 2010.

SOUZA, J. P. **Estudo da sinterização de vidros aluminossilicatos por Calorimetria Exploratória Diferencial**. 2015. 82f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

STAMBOULI, W. et al. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. **Journal of luminescence**, v.138, p.201-208, 2013.

THIEL, C. W. **Energies of rare-earth ion states relative to host bands in optical materials from electron photoemission spectroscopy**. 2003. 380f. Tese (Doutorado em Física) - Montana State University, Bozeman (Estados Unidos), 2003.

THOMAS, R. L. **Synthesis and characterization of tellurium oxide glasses for photonic applications**. 2013. 182f. Tese (Doutorado em Fotônica) - Cochin University of Science and Technology, Kerala (Índia), 2013.

TIRUPATAIAH, C. et al. Influence of valence state of copper ions on structural and spectroscopic properties of multi-component  $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-SiO}_2$  glass-ceramic system - a possible material for memory switching devices. **Optical Materials**, v.73, p.07-15, 2017.

VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of inorganic glasses**. 2<sup>a</sup> ed. Sheffield: Society of Glass Technology, 2006. 570p.

XIAO, M. et al. Low temperature sintering behavior and microwave dielectric properties of  $\text{LaNbO}_4$  ceramics with  $\text{BaCu(B}_2\text{O}_5)$  additive. **Journal of Alloys and Compounds**, v.730, p.528-532, 2018.

XU, Y. et al. Efficient near-infrared down-conversion in Pr<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped glasses and glass ceramics containing LaF<sub>3</sub> nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry C**, v.115, p.13056-13062, 2011.

YANKOV, G. et al. Synthesis, structural and non-linear optical properties of TeO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O glasses. **Optical Materials**, v.35, p.248-251, 2012.

WALAS, M. et al. Eu<sup>3+</sup> doped tellurite glass ceramics containing SrF<sub>2</sub> nanocrystals: preparation, structure and luminescence properties. **Journal of alloys and compounds**, v.696, p. 619-626, 2017.

WIDANARTO, W. et al. Improved ionic conductivity of lithium-zinc-tellurite glass-ceramic electrolytes. **Results in Physics**, v.07, p.2277-2280, 2017.

WILLS, S. Toward "Smart Glass", via Direct Doping. **Optics and Photonics News**. 2016. Disponível em: < [http://www.osa-opn.org/home/newsroom/2016/june/toward\\_smart\\_glass\\_%E2%80%9D\\_via\\_direct\\_doping/](http://www.osa-opn.org/home/newsroom/2016/june/toward_smart_glass_%E2%80%9D_via_direct_doping/)>. Acesso em: 28 abr. 2017.

ZABICKY, J. **The chemistry of metal enolates**. Londres: John Wiley & Sons, 2009.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. New York: University Press, 1991.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal American Society**. 1932.

ZHAO, J. et al. Direct doping of nanoparticles in glass shows potential for smart applications. **SPIE - International society for optics and photonics**, DOI: 10.1117/2.1201610.006708, 2016a.

\_\_\_\_\_. Upconversion nanocrystal - doped glass: a new paradigm for photonic materials. **Advanced Optical Materials**. DOI: 10.1002/adom.201600296. p.01-11, 2016b.