

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

JOSÉ AUGUSTO RABELO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS
FLUOROFOSFATOS NO SISTEMA TERNÁRIO $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$**

POÇOS DE CALDAS/MG

2025

JOSÉ AUGUSTO RABELO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS
FLUOROFOSFATOS NO SISTEMA TERNÁRIO $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Gaél Yves Poirier

Coorientadora: Dr^a Gislene Batista

POÇOS DE CALDAS/MG

2025

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Rabelo, José Augusto.

Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema ternário P₂O₅ - K₂O - LaF₃ / José Augusto Rabelo. - Poços de Caldas, MG, 2025.

178 f. : il. -

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Vidros. 2. Vitrocerâmicas. 3. Fluorofosfatos. 4. Európio. 5. Luminescência. I. Poirier, Gaël Yves, orient. II. Título.

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS E VITROCERÂMICAS FLUOROFOSFATOS NO SISTEMA
TERNÁRIO P2O5 – K2O – LaF3

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 14 de julho de 2025.

Prof. Dr. Gael Yves Poirier

Presidente da Banca Examinadora

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Roni Antônio Mendes

Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Gael Yves Poirier, Professor do Magistério Superior**, em 14/07/2025, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1545401** e o código CRC **7587E39D**.

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus e meus familiares. Ao meu avô João Bernardino Rabelo (*in memoriam*), um dos primeiros técnicos em tecnologias da década de 50 em Vargem Grande do Sul. Ao grande físico Sir. Isaac Newton, por toda sua colaboração na ciência.

AGRADECIMENTOS

Deus pela vida, sabedoria e saúde;

A meus pais Arlinda de Fátima Adão Rabelo & José Geraldo Rabelo por minha educação e apoio incondicional e ao meu irmão José Ricardo Rabelo;

A minha namorada Tamires Aparecida Gonçalves Silvério, que teve paciência nessa etapa da minha vida e sempre me apoiou nos estudos e pesquisas.

Ao meu afilhado Otávio Augusto Poli Pereira, que também estuda nesta instituição de ensino e contribuiu grandemente ao meu aprendizado, sempre trocando ideias sobre ciência e pesquisas, contribuindo mutuamente.

Ao meu orientador professor Dr. Gaël Yves Poirier a quem sou grato, pelos ensinamentos, paciência e dedicação para que esse trabalho fosse possível. À minha coorientadora Dra. Gislene Batista, no qual ajudou significativamente no desenvolvimento do trabalho, quanto em dicas de melhoramento da pesquisa, me ensinando todos os dias, cobrando resultados e corrigindo erros. Agradeço também a professora Dra. Fábica Castro Cassanjes, pelos ensinamentos, reunião, gestão, controle e compra de reagentes, e organização do grupo de pesquisa de materiais vítreos.

Agradeço a Banca de exame de qualificação, composta pelos professores Dr. Roni Antônio Mendes e Dra. Tânia Regina Giraldo, pelos apontamentos de melhorias e contribuição nesta pesquisa.

Agradeço a Banca de Defesa da Dissertação, composta pelos professores Dr. Roni Antônio Mendes e professor externo Dr. Fábio Luiz Pissetti, pela arguição e correções finais desta pesquisa.

Ao meu amigo e colega de pesquisa Raphael Rodrigues Faleiros, com quem fiz meu primeiro vidro, me ensinou a utilizar os equipamentos, fazer sínteses e acompanhamento em todo meu processo inicial de aprendizagem.

Ao meu parceiro de pesquisa Pedro Henrique Herculano Ferreira, aluno de Iniciação Científica, pela contribuição na etapa do domínio vítreo dessa nova pesquisa de vidros fluorofosfatos.

Ao meu amigo Yago Campos de Lima Langer, pelas valiosas discussões sobre resultados e métodos de síntese, sempre contribuindo com ideias e sugestões construtivas que enriqueceram a compreensão e os resultados desta pesquisa inovadora.

As meninas da Iniciação Científica Ana Luiza Bengston, Yasmin Sanches Petreca e Victória Maria da Ré Silva, que estiveram juntos comigo no laboratório desenvolvendo e pesquisando materiais cerâmicos.

Agradecimento especial ao doutorando Roni Alisson Silva e mestranda Rafaely de Fátima Perek, do laboratório C-Lambu, da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG-PR), pelos ensaios realizados de espectroscopia e difração de raios X, contribuindo para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Instituto de Química, *campus* de Araraquara – SP, e ao professor Dr. Douglas Faza Franco por ceder o laboratório de fotônica, e ao técnico de laboratório “Serginho” que me auxiliou realizar os ensaios de luminescência das minhas amostras.

Gratidão a “Ju”, responsável pela limpeza do laboratório, exercendo sua profissão com muita alegria e competência. Agraço ao Cristiano Ramos da Cunha, técnico de laboratório responsável da UNIFAL – Campus Poços de Caldas – MG, por ajudar a realização dos ensaios de Calorimetria.

Ao meu amigo e ex-professor de Projetos Estruturais, David de Paulo Pereira, minha profunda gratidão pelo apoio e pela influência significativa que exerceu em minha trajetória acadêmica e profissional. Sou imensamente grato por todos os ensinamentos transmitidos, pela generosidade em compartilhar seu vasto conhecimento prático na elaboração de projetos estruturais de edificações de múltiplos pavimentos, muros de contenção, fundações, bem como nos projetos complementares de elétrica de baixa tensão e instalações hidrossanitárias. Sua dedicação, ética profissional e experiência foram fontes constantes de aprendizado e inspiração, servindo de referência para minha formação técnica e para o modo como busco conduzir minha atuação profissional. Serei sempre grato pela confiança, pelos conselhos e pela amizade sincera que muito contribuiu para minha evolução como engenheiro e como pessoa.

À Madeireira Mader Nobre, em especial ao Douglas Moraes Garcia, expressei minha sincera gratidão pela oportunidade de trabalho que me foi concedida e que possibilitou minha formação como Engenheiro Civil. Foi por meio desse primeiro passo profissional que tive condições de dar início a todo este ciclo contínuo de estudos, aprimoramento e crescimento pessoal e acadêmico. Houve momentos em que eu chegava a adormecer sentado durante o trabalho, mas ele sempre compreendeu que isso era resultado da minha dedicação aos estudos e ao esforço

para a formação acadêmica. Reconheço e valorizo profundamente o incentivo, a confiança e o apoio recebidos, que foram fundamentais para que eu chegasse até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A toda ação há sempre oposta uma reação igual, ou, as ações mútuas de dois corpos um sobre o outro são sempre iguais e dirigidas a partes opostas”. (Newton, 1686, p.405).

RESUMO

Nesta pesquisa foram sintetizados vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos no sistema $P_2O_5 - yM_2O - xLaF_3$ pelo método de fusão/resfriamento, sendo $M=Na$ ou K . Onde o “x” representa a concentração de fluoreto de lantânio (LaF_3), com o objetivo de obter materiais com propriedades luminescentes. Por se tratar de uma pesquisa inovadora, iniciou-se o estudo do domínio vítreo em diferentes composições estequiométricas contendo óxido de sódio e nióbio, que não apresentaram resultados satisfatórios em termos de incorporação de fluoreto de lantânio, avançando-se para composições com óxido de potássio como modificador de rede, resultando em vidros estáveis e promissores. A concentração máxima obtida foi de 35 % mol de LaF_3 , resultando apresenta entre outras propriedades, baixa energia de fônon, que reduz relaxações não radiativas nas propriedades luminescentes, melhorando a eficiência da luminescência quando dopado com íons terras-raras. Para a produção de vitrocerâmicas, selecionou-se o sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, fixando a concentração de 60 % mol de P_2O_5 e variando-se a concentração de K_2O e LaF_3 , submetidos a um tratamento térmico de 15 minutos na temperatura de início de cristalização (T_x) e 2 horas em uma temperatura intermediária entre T_x e a temperatura de transição vítrea (T_g). As amostras foram caracterizadas por ensaios térmicos, evidenciando aumento da T_g com o incremento da concentração de LaF_3 , indicando maior conectividade da rede vítrea. A caracterização estrutural foi realizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. Os difratogramas de Raios-X revelaram halos difusos típicos de materiais amorfos, confirmando a formação vítrea, enquanto nas amostras submetidas ao tratamento térmico (vitrocerâmicas) observaram-se picos bem definidos, atribuídas a estrutura cristalina monoclinica de metafosfato de lantânio e potássio. Os resultados da espectroscopia Raman destacam de modo geral, que o aumento da concentração de Fluoreto de Lantânio (LaF_3), não modificou significativamente as ligações da rede vítrea metafosfato. As análises espectroscópicas UV-Vis e FTIR permitiram determinar a janela de transparência dos vidros, demonstrando alta transparência entre os comprimentos de onda 350 a 2700 nm. A espectroscopia de luminescência do Eu^{3+} permitiu avaliar a influência da composição e precipitação de fases cristalinas nas propriedades luminescentes.

Palavras-chave: vidro; vitrocerâmica; fosfato; fluoreto; lantânio; európio; luminescência.

ABSTRACT

In this research, fluorophosphate glasses and glass-ceramics in the P_2O_5 - yM_2O - $xLaF_3$ system ($M = Na$ or K) were synthesized via the melt-quenching method. The variable "x" represents the concentration of lanthanum fluoride (LaF_3), aiming to obtain materials with luminescent properties. As an innovative study, the initial investigation focused on the glass-forming domain with various stoichiometric compositions containing sodium oxide and niobium, which did not yield satisfactory results regarding the incorporation of LaF_3 . The study then advanced to compositions using potassium oxide as a network modifier, resulting in stable and promising glass formation. The maximum LaF_3 concentration successfully incorporated was 35 mol%, which, among other properties, led to a reduction in phonon energy—minimizing non-radiative relaxations and improving luminescent efficiency when doped with rare-earth ions. For the production of glass-ceramics, the P_2O_5 - K_2O - LaF_3 glass system was selected, with the P_2O_5 concentration fixed at 60 mol% and K_2O and LaF_3 contents varied. Samples were subjected to a two-step heat treatment: 15 minutes at the onset of crystallization temperature (T_x), followed by 2 hours at an intermediate temperature between T_x and the glass transition temperature (T_g). Thermal analyses revealed an increase in T_g with higher LaF_3 concentrations, indicating enhanced network connectivity. Structural characterization was carried out using X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. XRD patterns of the as-prepared glasses showed diffuse halos typical of amorphous materials, confirming glass formation. In contrast, the heat-treated samples exhibited well-defined peaks associated with a monoclinic crystalline structure of lanthanum and potassium metaphosphate. Raman spectroscopy results showed that increasing LaF_3 concentration did not significantly alter the metaphosphate glass network structure. UV-Vis and FTIR spectroscopy analyses were used to determine the optical transparency window of the glasses, demonstrating high transparency in the 350 to 2700 nm wavelength range. Finally, Eu^{3+} luminescence spectroscopy was employed to evaluate the influence of glass composition and crystalline phase precipitation on the luminescent properties.

Keywords: glass; ceramic-glass; phosphate; fluoride; lanthanum; europium; luminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama do processo de formação vítrea e de cristalização, mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal	26
Figura 2 - Diagrama do processo de formação vítrea e de cristalização, com relação de resfriamento rápido e lento.....	27
Figura 3 - Estrutura desordenada de um vidro (à esquerda) e ordenada de um cristal (à direita)	29
Figura 4 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um vidro de sílica	30
Figura 5 – Representação esquemática bidimensional de ligações em um vidro	31
Figura 6 - Característica do processamento sem recipiente em comparação com a fusão tradicional	35
Figura 7 – Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato	39
Figura 8 – Variação da taxa de nucleação (N) e da taxa de crescimento de cristais (C) em função da temperatura	45
Figura 9 – Mecanismos de processos luminescentes possíveis para um íon	47
Figura 10 – Representação do processo luminescente do sensibilizador (S) e sua relação com o ativador (A) na matriz hospedeira	48
Figura 11 – Processos que diminuem a luminescência: contato, colisão, químico, transferência de energia e concentração	48
Figura 12 – Diagrama de Carnall	51
Figura 13 - Pico de intensidade de luminescência para um conjunto de íons.....	52
Figura 14 - Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon terra-rara devido a interação Coulombiana, interação spin-órbita e do campo cristalino	53
Figura 15 - Diagrama de níveis de energia do Eu^{3+}	54
Figura 16 - Diagrama esquemático da célula de medição DSC de fluxo de calor.....	60
Figura 17 - Exemplo de curva DSC característicos de materiais vítreos.....	61
Figura 18 - Representação gráfica da interferência de ondas.....	63
Figura 19 - Exemplo de um padrão de DRX e as suas representações de organização atômica.....	64
Figura 20 - Condição geométrica dada por Bragg para difração nos planos da rede cristalina	64

Figura 21 - Exemplo de espectro Raman.....	66
Figura 22 - Esquema de níveis de energia de uma amostra. As transições que dão origem às linhas Stokes, Rayleigh e anti-Stokes estão indicadas com setas descendentes amarela, azul e verde, respectivamente.....	67
Figura 23 - Esquema do espectrômetro Raman.....	68
Figura 24 - Incidência de um feixe de luz em um sólido.....	69
Figura 25 - Esquema simplificado do funcionamento do espectrofotômetro de UV-Vis-NIR.....	72
Figura 26 - Esquema do funcionamento e tratamento de dados do equipamento de espectroscopia na região do infravermelho.....	75
Figura 27 - Diagrama simplificado do funcionamento do equipamento de espectroscopia de fotoluminescência.....	77
Figura 28 - Etapas da síntese do fluoreto de lantânio.....	83
Figura 29 - Difratoograma de Raio-X do LaF ₃ sintetizado no laboratório.....	84
Figura 30 - Equipamento de análise TG-DSC da UNIFAL <i>campus</i> Poços de Caldas - MG.....	86
Figura 31 - Equipamento de análise de Difração de Raios-X (Rigaku Ultima IV).....	86
Figura 32 - Equipamento de espectroscopia Raman modelo Horiba Xplora Plus de laser de 638 nm.....	87
Figura 33 - Equipamento de espectroscopia UV-Vis modelo Varian Cary 50.....	88
Figura 34 - Equipamento de espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier modelo Cary 630 FTIR Agilent.....	88
Figura 35 - Equipamento de espectrofluorimetria / fotoluminescência Horiba Jobin Yvon Modelo Fluorolog-3 FL3-122.....	89
Figura 36 - Métodos de preparação das amostras vítreas.....	91
Figura 37 - Equipamentos laboratoriais.....	91
Figura 38 - Equipamentos laboratoriais para polimento.....	92
Figura 39 - Amostras preparadas no sistema P ₂ O ₅ -Na ₂ O-LaF ₃	100
Figura 40 - Amostras preparadas no sistema P ₂ O ₅ -Na ₂ O-LaF ₃	101
Figura 41 - Domínio vítreo no sistema P ₂ O ₅ -Na ₂ O-LaF ₃	103
Figura 42 - Amostra vítrea 75NaPO ₃ -10Nb ₂ O ₅ -15LaF ₃ após a síntese (à esquerda) e após 5 meses (à direita).....	103
Figura 43 - Amostras preparadas no sistema molar P ₂ O ₅ -K ₂ O-LaF ₃	104
Figura 44 - Amostras preparadas no sistema molar P ₂ O ₅ -K ₂ O-LaF ₃	105

Figura 45 - Amostras preparadas no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ contendo 10%mol de K_2O	105
Figura 46 - Domínio Vitreo no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	107
Figura 47 – Amostras vítreas preparadas em peças do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$...	108
Figura 48 - Curva DSC dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ contendo 60%mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5).....	109
Figura 49 - Relação da Temperatura de Transição Vítreas com base nas amostras com concentração 60 %mol de pentóxido de fósforo.....	110
Figura 50 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5).....	112
Figura 51 - Curva DSC dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O) variando-se a concentração pentóxido de fósforo (P_2O_5)	113
Figura 52 - Relação da Temperatura de Transição Vítreas com base nas amostras com concentração 10 e 20 %mol de óxido de potássio	115
Figura 53 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O).....	115
Figura 54 - Resultado da análise de Difração de Raios-X (DRX) do sistema $P_2O_5 - K_2O$ - LaF_3	117
Figura 55 - Espectroscopia Raman normalizado do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$, contendo 60 %mol de P_2O_5 e variando K_2O e LaF_3	118
Figura 56 - Espectroscopia Raman normalizado do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$, contendo 10 e 20 %mol de K_2O e variando P_2O_5 e LaF_3	119
Figura 57 - Espectros de absorção na região UV-Vis do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$ contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)	122
Figura 58 - Espectros de absorção na região UV-Vis do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$ contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O)	123
Figura 59 - Espectros de transmissão (%T) na região do IV do sistema $P_2O_5 - K_2O -$ LaF_3 contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)	124
Figura 60 - Espectros de transmissão (%T) na região do IV do sistema $P_2O_5 - K_2O -$ LaF_3 contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O).....	125
Figura 61 - Amostras vítreas preparadas em peças do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	127

Figura 62 – Amostras vítreas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 - Eu_2O_3 excitadas com luz ultravioleta comercial (sem comprimento de onda especificado no produto).....	128
Figura 63 - Curva DSC dos vidros no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com európio (Eu_2O_3).....	129
Figura 64 - Relação da Temperatura de Transição Vítreia do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com európio (Eu_2O_3)	130
Figura 65 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com európio (Eu_2O_3)	131
Figura 66 – Microscopia óptica de uma amostra vítrea do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com Eu_2O_3	132
Figura 67 - Resultado da análise de Difração de Raios-X (DRX) do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com európio (Eu_2O_3)	133
Figura 68 - Espectros de absorção na região UV-Vis do sistema P_2O_5 – K_2O – LaF_3 dopados com 0,25 %mol de európio (Eu_2O_3) contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5).....	134
Figura 69 - Espectros de transmissão (%T) na região do IV do sistema P_2O_5 – K_2O – LaF_3 dopados com európio (Eu_2O_3) contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)	136
Figura 70 - Espectros de excitação dos vidros contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{em} de 614 nm normalizados em 393 nm	137
Figura 71 - Espectros de emissão dos vidros contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{exc} de 393 nm normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	139
Figura 72 - Curvas normalizadas de tempo de vida com λ_{exc} 393 nm e λ_{em} 614 nm dos vidros contendo 60 %mol P_2O_5 ; e linearização destas curvas	141
Figura 73 – Comparação de amostras de vidros dopadas e não dopadas, sendo excitadas com luz ultravioleta comercial, e suas concentrações molar	144
Figura 74 – Amostras de vitrocerâmicas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento	145
Figura 75 – Amostras de vitrocerâmicas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento	146

Figura 76 - Curva DSC das amostras de vitrocerâmicas no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	148
Figura 77 - Relação da Temperatura de Transição Vítreas das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, em relação ao tipo de tratamento térmico	150
Figura 78 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, em relação ao tipo de tratamento térmico	150
Figura 79 - Resultado da análise de Difração de Raios-X (DRX) das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$	152
Figura 80 – Estrutura cristalina monoclinica de $KLa(PO_3)_4$, com representação da célula unitária, tetraedros de PO_4 , dodecaedro LaO_3 e os átomos de potássio (K) estão localizados no centro de poliedros intersticiais irregulares	153
Figura 81 - Amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopados com európio após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento	154
Figura 82 - Amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopados com európio após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento	155
Figura 83 - Espectros de excitação das vitrocerâmicas contendo 60%mol P_2O_5 com λ_{em} de 614 nm normalizados em 393 nm	156
Figura 84 – Comparação dos espectros de excitação dos vidros e vitrocerâmicas	157
Figura 85 - Espectros de emissão das vitrocerâmicas contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{exc} de 393 nm normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	158
Figura 86 - Espectros de emissão dos vidros (linha contínua) e das vitrocerâmicas (linha tracejada) contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{exc} de 393 nm normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	159
Figura 87 - Curvas normalizadas de tempo de vida com λ_{exc} 393 nm e λ_{em} 614 nm das vitrocerâmicas contendo 60 %mol P_2O_5 ; e linearização destas curvas	162
Figura 88 - Amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$ excitadas com luz ultravioleta comercial (sem comprimento de onda especificado no produto)	163

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de taxa de resfriamento e espessura crítica para a formação de vidros de alguns materiais.....	29
Tabela 2 – Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do Eu^{3+} ($J=0 \rightarrow 6$).....	55
Tabela 3 - Principais técnicas de análises térmica e informações obtidas (Continua).....	58
Tabela 4 - Principais técnicas de análises térmica e informações obtidas (Conclusão).....	59
Tabela 5 - Reagentes utilizados na pesquisa.....	82
Tabela 6 - Composições molares no sistema vítreo $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$	93
Tabela 7 - Composições molares no sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	95
Tabela 8 - Composições selecionadas para caracterizações.....	96
Tabela 9 - Composições molares no sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	97
Tabela 10 - Composições molares de vitrocerâmicas no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ e suas respectivas temperatura e tempo de tratamento térmico.....	98
Tabela 11 - Composições molares de vitrocerâmicas no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopados com 0,25 %mol de Eu_2O_3 e suas respectivas temperatura e tempo de tratamento térmico.....	99
Tabela 12 - Temperaturas características dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ contendo 60%mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5).....	109
Tabela 13 - Temperaturas características dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O) e variando a concentração de pentóxido de fósforo (P_2O_5).....	114
Tabela 14 - Atribuições das bandas observadas no Raman com seus respectivos números de onda.....	120
Tabela 15 - Temperaturas características dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopado com európio (Eu_2O_3).....	129
Tabela 16 - Valores de razões de assimetria entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras de vidros contendo 60 %mol P_2O_5	140
Tabela 17 - Tempos de vida experimental e radiativo, A_{RAD} e eficiência quântica das amostras de vidro contendo 60 %mol P_2O_5	141

Tabela 18 - Temperaturas características das amostras de vitrocerâmicas no sistema P ₂ O ₅ -K ₂ O-LaF ₃	148
Tabela 19 - Valores de razões de assimetria entre as transições ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ / ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ e ⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ / ⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ das amostras de vitrocerâmicas contendo 60 %mol P ₂ O ₅	160
Tabela 20 - Tempos de vida experimental e radiativo, A _{RAD} e eficiência quântica das amostras contendo 60 %mol P ₂ O ₅	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Absorbância;
TC	Transferência de Carga;
a.C	antes de Cristo;
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial;
λ	Comprimento de onda;
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão;
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação;
d.C	depois de Cristo;
DRX	Difração de Raios-X;
LED	Diodos Emissores de Luz (<i>Light Emitting Diode</i>);
DE	Dipolo Elétrico;
DM	Dipolo Magnético;
CCD	Dispositivo de carga acoplada;
η	Eficiência quântica;
eV	Elétron-volt;
σ_{λ}	Energia do baricentro;
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X;
UV-Vis-NIR	Espectroscopia na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo;
FTIR	Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier;
IRS	Espectroscopia no infravermelho;
ν	Frequência;
n	Índice de refração linear;
n_2	Índice de refração não linear;
IR	Infravermelho;
Q²	Metafosfato;
NC	Nanopartículas Cristalinas (Nanocristais);
NR	Não radiativo;
$\bar{\nu}$	Número de onda;
Q⁰	Ortofosfato;
Q¹	Pirofosfato;
P	Poise (unidade de medida de viscosidade do SI);

T_m	Ponto de fusão;
%	Porcentagem;
R	Radiativo;
GFR	Regiões formadoras de vidro (Glass-Forming Regions);
RMN	Ressonância magnética nuclear;
SI	Sistema Internacional de Unidades;
C	Taxa de crescimento de cristais;
A_{RAD}	Taxa de emissão radiativa;
T_c	Temperatura de cristalização;
T_f	Temperatura de fusão;
T_x	Temperatura de início de cristalização;
T_g	Temperatura de transição vítrea;
TL	Temperatura <i>Liquidus</i> ;
τ_{RAD}	Tempo de vida radiativo;
TR	Terras-raras;
T	Transmitância;
TT	Tratamento térmico;
Q³	Ultrafosfato;
UV	Ultravioleta;
c	Velocidade da luz;
V_m	Volume molar.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 CONCEITOS GERAIS DE VIDROS.....	25
2.2 VIDROS OXIFLUORETOS.....	32
2.3 VIDROS FOSFATOS	37
2.4 VIDROS FLUOROFOSFATOS	41
2.5 VITROCERÂMICAS	44
2.6 LUMINESCÊNCIA E ÍONS TERRAS-RARAS.....	46
3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	57
3.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	58
3.2 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS.....	62
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	62
3.2.2 Espectroscopia Raman	65
3.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS	69
3.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	70
3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	73
3.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência	76
4 OBJETIVOS	79
4.1 OBJETIVO GERAL	79
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	79
5 JUSTIFICATIVA	80
6 MATERIAIS E MÉTODOS	82
6.1 SÍNTESE DO FLUORETO DE LANTÂNIO	82
6.2 CARACTERIZAÇÕES	85
6.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	85
6.2.2 Difração De Raios-X (DRX)	86
6.2.3 Espectroscopia Raman	87
6.2.4 Espectroscopia ultravioleta e visível (UV-Vis)	87
6.2.5 Espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	88
6.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência	89

6.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ESTUDO DO DOMÍNIO VÍTREO	90
6.3.1 Sistemas vítreos $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$ e $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5-LaF_3$	92
6.3.2 Sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	94
6.3.3 Sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopado com óxido de európio (Eu_2O_3).....	96
6.3.4 Vitrocerâmicas no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	97
6.3.5 Vitrocerâmicas no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopados com óxido de európio (Eu_2O_3).	98
7 RESULTADOS.....	100
7.1 SISTEMA VÍTREO $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$ E $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5-LaF_3$	100
7.2 SISTEMA VÍTREO $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	104
7.2.1 Análise térmica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	108
7.2.2 Análise estrutural do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	116
7.2.3 Análise óptica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	121
7.3 SISTEMA VÍTREO $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ DOPADO COM ÓXIDO DE EURÓPIO (Eu_2O_3)	126
7.3.1 Análise térmica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	128
7.3.2 Análise estrutural do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	133
7.3.3 Análise óptica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	134
7.3.4 Fotoluminescência do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	136
7.4 VITROCERÂMICAS NO SISTEMA $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	145
7.4.1 Análise térmica das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$	147
7.4.2 Análise estrutural das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-$ LaF_3	151
7.5 VITROCERÂMICAS NO SISTEMA $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ DOPADOS COM ÓXIDO DE EURÓPIO (Eu_2O_3).....	154
7.5.1 Análise óptica da vitrocerâmica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$	155
8 CONCLUSÃO	164
9 TRABALHOS FUTUROS.....	166
REFERÊNCIAS	167
APÊNDICES	176

1 INTRODUÇÃO

Os vidros existem na forma natural, como por exemplo a obsidiana, que é um vidro vulcânico, resultado do rápido resfriamento do magma ou da fusão da areia devido ao calor da lava. E é conhecido pelo homem a milhares de anos, as primeiras técnicas de fabricação utilizadas pelo ser humano foram atribuídas aos fenícios, utilizando de técnicas rudimentares de aquecimento de materiais como sílica e soda, para confecções de ferramentas de cortes. Com o tempo as técnicas evoluíram, levando ao desenvolvimento de métodos modernos, como a fabricação por fusão e moldagem, estendendo para objetos decorativos e ornamentos (Matos, 2012).

A história da indústria do vidro é caracterizada por eventos que, embora possam parecer simples quando analisados à luz do conhecimento atual, são, na verdade, cheios de criatividade e inventividade (Akerman, 2000). O desenvolvimento dos vidros tem sido marcado por avanços significativos na composição, estrutura e nas técnicas de fabricação, resultando em uma ampla gama de tipos de vidros, cada um com propriedades específicas para atender a diversas necessidades (Matos, 2012). Possui presença em uma variedade de dispositivos, incluindo microscópios, câmeras, guias de ondas, análises químicas e clínicas, construção civil, e muitos outros. Além disso, podemos mencionar aplicações como fibras ópticas, que têm a capacidade de transmitir mais informações do que o cobre, tubos de laser de CO₂ usados em microcirurgias e células solares (Chillcce, 2005). Nos últimos anos, o conceito de "vidro inteligente" tem ganhado destaque devido às suas aplicações inovadoras e multifuncionais. Alguns tipos de vidros como os fotocrômicos, eletrocromicos e termocromicos exemplificam essa tecnologia avançada. Esses materiais têm a capacidade de responder a estímulos externos, como luz, corrente elétrica ou variações de temperatura, mudando suas propriedades ópticas de transparentes para opacos ou coloridos. Tal característica permite o controle da transmissão de luz, calor e som, o que contribui para a eficiência energética em residências e veículos, além de oferecer maior conforto acústico e térmico. Esses vidros também têm potencial para se tornarem superfícies interativas, funcionando como telas sensíveis ao toque ou como *displays* para a exibição de imagens, transformando o vidro em um elemento funcional e estético (Batista, 2024).

Os vidros são materiais sólidos amorfos e isotrópicos, ou seja, as propriedades são independentes da direção (Callister, 2012). Desempenham um papel fundamental em inúmeras tecnologias como citado, fazem parte do nosso dia-a-dia, e estão presentes na maioria dos equipamentos e dispositivos que utilizamos. Por isso a necessidade de avanços e pesquisas contínuas buscam aprimorar suas propriedades, desenvolver novas composições, explorar aplicações inovadoras, impulsionando assim avanços tecnológicos em diversas áreas.

Os vidros apresentam notável versatilidade estrutural, possibilitando sua conformação em diversas formas e dimensões. Além disso, podem ser dopados com elementos químicos específicos e submetidos a tratamentos térmicos, permitindo um controle preciso de propriedades fundamentais, como transparência óptica e índice de refração, além da potencial obtenção de vitrocerâmicas. Essa adaptabilidade torna os vidros uma classe de materiais estratégicos para aplicações fotônicas, sendo amplamente utilizados em dispositivos como lentes, fibras ópticas e guias de onda.

As vitrocerâmicas encontram aplicabilidade em diversas áreas, o que está intrinsecamente ligado a uma ampla gama de combinações de propriedades, as quais resultam das características da fase cristalina e da fase vítrea residual presentes no material. Como exemplo, destaca-se a elevada resistência mecânica em comparação ao vidro precursor, a uniformidade da microestrutura, a reduzida taxa de retração e o elevado índice de dureza (Ferreira; Zanotto, 2002). O domínio da microestrutura, inerente a este procedimento, constitui uma ferramenta robusta no âmbito da engenharia de materiais, possibilitando a produção de artigos com propriedades notáveis (Barbosa *et al.*, 2020).

Entre os tipos de vidros que não são silicatos, os vidros fosfatos se destacam por serem relativamente econômicos, devido à maior disponibilidade e baixo custo dos materiais utilizados em sua produção, sendo objeto de interesse nesse trabalho. Segundo Santos (2006), os materiais vítreos à base de fosfato, como o pentóxido de fósforo (P_2O_5) ou o ácido fosfórico (H_3PO_4), geralmente possuem baixas temperaturas de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_f). As características físicas avançadas dos vidros de fosfato, tais como: reduzida dispersão, índices de refração relativamente elevados, coeficiente de expansão térmica elevado, temperaturas de fusão e amolecimento reduzidas, alta condutividade elétrica e excelente transparência à luz ultravioleta (UV), os tornam opções ideais para uma variedade de aplicações em diversos campos tecnológicos em desenvolvimento (Al-Hasni, 2024). Essas características indicam um

grande potencial tanto na produção quanto na aplicação desses vidros. Além disso, os vidros fosfatos têm uma maior capacidade de dissolver íons de terras-raras em comparação com os vidros à base de sílica.

O formador de vidro desta pesquisa é o pentóxido de fósforo (P_2O_5), ou seja, ele forma a principal rede da estrutura do vidro (ligada covalentemente). Embora o pentóxido de fósforo seja relativamente higroscópico (absorve água do ambiente), são adicionados elementos modificadores para aumentar sua estabilidade. Os "óxidos modificadores" são aqueles que não desempenham um papel direto na estrutura principal do vidro; portanto, eles não se organizam em poliedros na estrutura como os "formadores", mas, em vez disso, tendem a interromper a continuidade da rede. Os cátions dos modificadores geralmente ocupam lacunas na estrutura vítrea e são distribuídos de forma aleatória (Batista, 2024). Nessa pesquisa foram estudados e discutidos os vidros a partir de uma matriz vítrea fosfato com o modificador óxido de sódio (Na_2O) e óxido de potássio (K_2O), contendo a maior concentração possível de fluoreto de lantânio (LaF_3). A adição de fluoretos em vidros óxidos leva a modificações em diferentes propriedades, entre elas a diminuição de grupos OH, sendo que esta pode limitar por exemplo, as aplicações relacionadas a região infravermelho do espectro eletromagnético. Além disso, os íons La^{3+} apresenta maior solubilidade de terras-raras (Eu^{3+}) comparada a outros materiais, devido à semelhança entre os raios desses íons (Brekhovskikh *et al.*, 2015).

O avanço desta pesquisa tem o potencial de viabilizar o desenvolvimento de novas composições com aplicações relevantes na área da fotônica. Destaca-se o crescente interesse na obtenção de vitrocerâmicas transparentes contendo nanocristalitos de fluoretos metálicos, dada a sua relevância para o desenvolvimento de materiais luminescentes com elevada eficiência quântica. Essa abordagem inovadora promete abrir caminho para avanços significativos na fabricação de componentes ópticos e dispositivos fotônicos, contribuindo assim para a evolução contínua desta importante área de pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONCEITOS GERAIS DE VIDROS

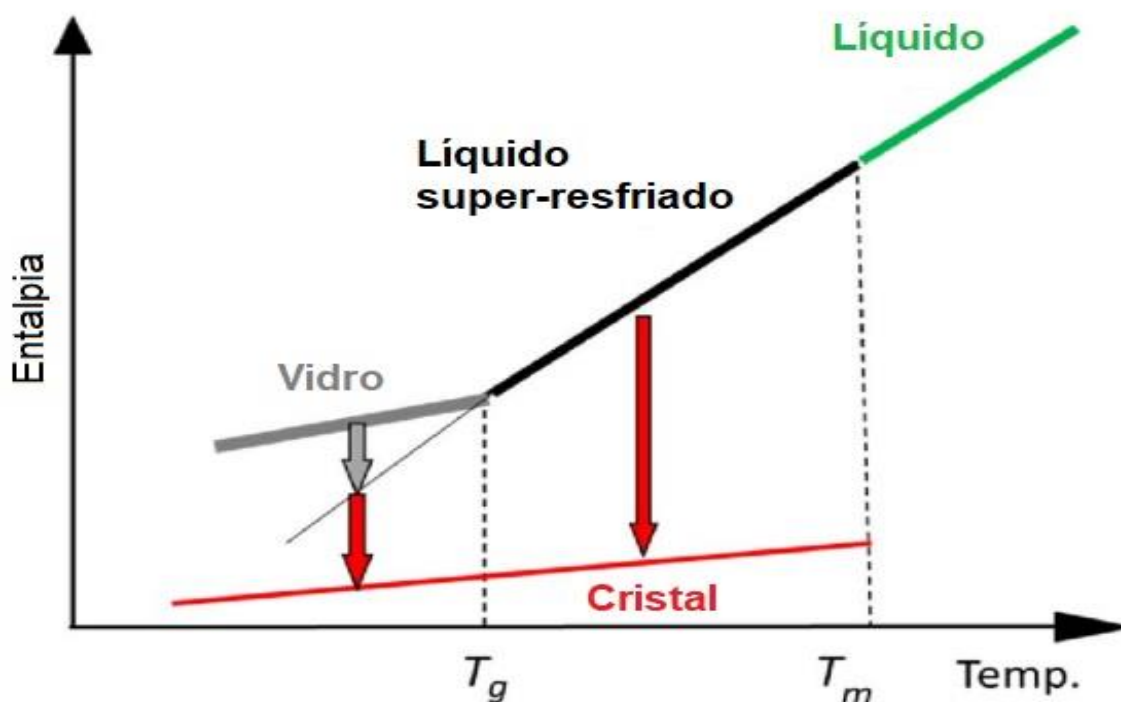
Conforme Mauro *et al.* (2014), a formação do vidro ocorre por meio de um processo durante a transição do material de um estado líquido para o estado sólido sem cristalização, apresentando uma estrutura amorfa e desordenada. Ao longo da história, a definição de materiais vítreos passou por diversas revisões e aprimoramentos, baseando-se no conceito de viscosidade de sólidos, atualmente define-se vidro como um material sólido amorfo com ausência de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea, sendo qualquer material orgânico, inorgânico ou metal, formado por qualquer técnica (Zanotto; Mauro, 2017). Teoricamente, a preparação de vidro pode ser alcançada a partir de qualquer substância capaz de formar um líquido, desde que esse líquido seja resfriado a uma taxa adequada que impeça a cristalização. A base desse processo reside na transição do estado líquido para um estado sólido não cristalino, formando um material amorfo. Contudo, na prática, essa abordagem apresenta desafios consideráveis, pois a taxa de resfriamento exigida para obter o estado vítreo pode ser extremamente alta para certos materiais, tornando o processo impraticável. A taxa de resfriamento necessária para evitar a formação de cristais varia de acordo com a composição química do material. Em materiais com alta propensão à cristalização, as taxas de resfriamento devem ser tão rápidas que podem ser inviáveis com as técnicas convencionais de processamento. Além disso, a espessura do material desempenha um papel importante. À medida que a espessura da amostra aumenta, o resfriamento uniforme de toda a sua massa se torna mais difícil, afetando a capacidade de formar vidro. Assim, a obtenção de vidro em grandes volumes ou em formas espessas exige não apenas um controle preciso da taxa de resfriamento, mas também o desenvolvimento de métodos que favoreçam a formação do estado amorfo em diferentes dimensões (Riaño, 2006).

A transição vítrea (T_g) é atingida pelo aumento de temperatura, apresentando mudanças nas propriedades, como volume e capacidade calorífica. No ponto de transição vítrea a viscosidade do líquido é na ordem de 10^{13} P, sendo equivalente a viscosidade de um material sólido. Abaixo da temperatura de transição vítrea o material é um sólido que apresenta desordem similar a observada em estado líquido.

Este fenômeno acontece quando um líquido é resfriado rapidamente, impedindo que os átomos se organizem em um padrão cristalino. Quando a taxa de resfriamento é suficientemente alta, os átomos não têm tempo para se arranjar em uma estrutura ordenada e, assim, “congelam” em um arranjo desordenado, formando o vidro (Mauro; Loucks; Yue, 2003).

A Figura 1 mostra um diagrama esquemático de entalpia *versus* temperatura para uma substância formadora de vidro.

Figura 1 - Diagrama do processo de formação vítrea e de cristalização, mostrando quatro estados distintos: líquido, líquido super-resfriado, vidro e cristal



Fonte: Adaptado de Zanotto *et al.* (2017, p.491).

Legenda: T_m = temperatura de fusão;

T_g = temperatura de transição vítrea.

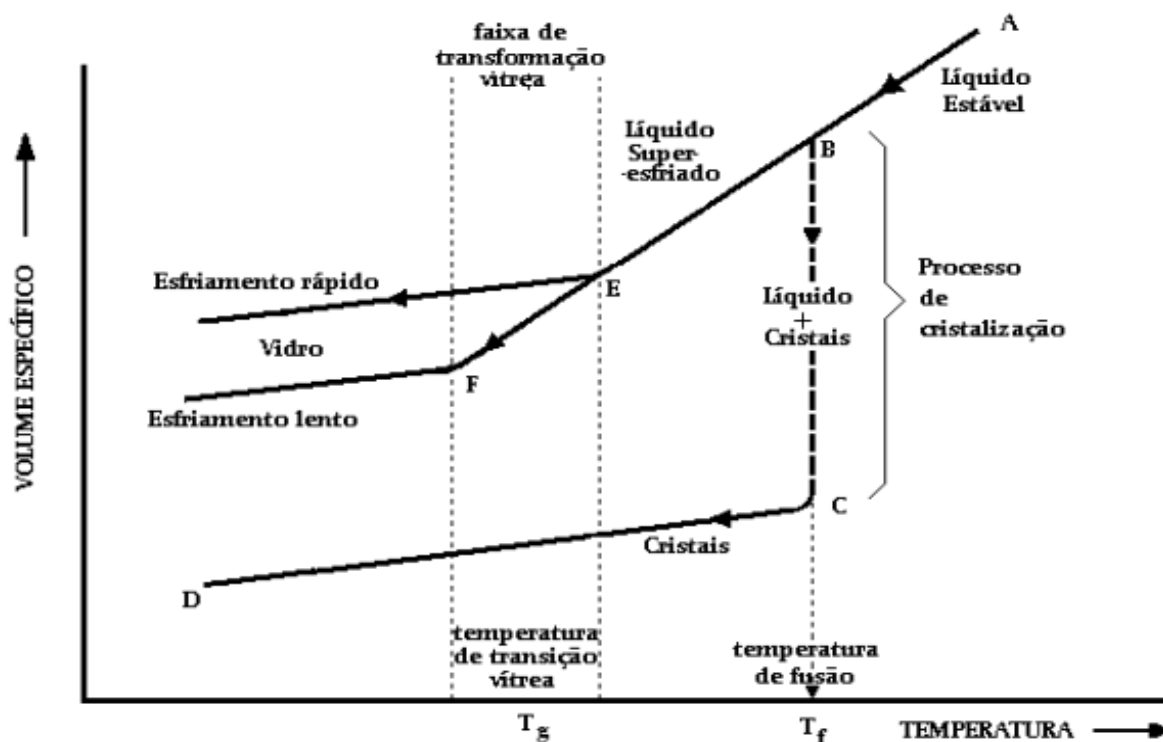
Podemos observar na Figura 1 possíveis comportamentos que o líquido pode assumir sob certa taxa de resfriamento. Percebe-se que o comportamento do líquido na temperatura de fusão ou solidificação (T_m) depende da taxa de resfriamento. Se a taxa for suficientemente baixa, o líquido se solidifica com a ordenação dos átomos conforme a composição, causando uma redução significativa de volume. Já no caso de uma taxa de resfriamento suficientemente alta para evitar o processo de cristalização, mesmo abaixo da temperatura de solidificação o comportamento ainda

é característico de um líquido, sendo classificado como um líquido super-resfriado (Thomas, 2013).

Em uma faixa específica de temperatura no gráfico, a curva que representa a variação de volume (no eixo das ordenadas - entalpia) em relação à temperatura deve apresentar uma mudança de inclinação. Essa alteração tem o propósito de evitar que a curva do líquido super-resfriado cruze a curva de cristalização. Essa condição é necessária para provar o que foi mencionado anteriormente, que o volume ocupado pelo líquido super-resfriado é maior que o volume ocupado pelo cristal. A temperatura na qual essa mudança de inclinação ocorre é conhecida como temperatura de Transição Vítreo (T_g), e a partir desse ponto, o material passa a se comportar como um sólido amorfo, ou seja, como um vidro (Mauro; Zanotto, 2014).

A taxa de resfriamento do material desempenha um papel crucial na determinação das propriedades e na formação da estrutura do vidro, observe o gráfico da Figura 2.

Figura 2 - Diagrama do processo de formação vítrea e de cristalização, com relação de resfriamento rápido e lento



Fonte: Akerman (2000, p.11).

Neste contexto, é possível observar que a temperatura de transição vítrea (T_g) não é estritamente um ponto fixo, mas sim uma faixa de valores. Dentro dessa faixa,

a T_g pode variar consideravelmente, dependendo da taxa com que o material é resfriado. A taxa de resfriamento determina o tempo disponível para os átomos se organizarem na estrutura vítrea ou formarem cristais. Resfriamentos mais rápidos podem impedir a formação de cristais, resultando em uma estrutura vítrea mais homogênea, influenciando diretamente na densidade e no volume do material. Resfriamentos mais lentos permitem que os átomos se organizem mais densamente, enquanto resfriamentos rápidos podem resultar em uma estrutura menos densa e maior volume, devido a desorganização dos átomos similar de um líquido. A velocidade de resfriamento pode afetar a resistência e a durabilidade do vidro. Um resfriamento controlado pode ajudar a evitar defeitos estruturais (Akerman, 2000).

Por esse motivo, torna-se essencial o recozimento do material, uma técnica na qual o vidro é submetido a um tratamento térmico controlado por um determinado período de tempo, a uma temperatura específica, para que ocorra a dissipação mais uniforme das tensões residuais causadas no processo de resfriamento. A rápida transição de fase do estado líquido para o sólido não cristalino pode induzir tensões residuais internas significativas no material. Essas tensões resultam de uma contração desigual durante o resfriamento, uma vez que as camadas superficiais do vidro resfriam e se solidificam mais rapidamente do que o interior, criando gradientes de temperatura e, conseqüentemente, tensões mecânicas. O recozimento é, portanto, um processo térmico fundamental para a eliminação ou alívio dessas tensões internas. Durante o recozimento, o vidro é aquecido a uma temperatura próxima, mas abaixo, da sua temperatura de transição vítrea (T_g). Essa temperatura é suficientemente alta para permitir a mobilidade estrutural das moléculas, mas não para desencadear a cristalização. Uma vez aquecido, o vidro é mantido nessa temperatura por um tempo controlado, permitindo que as tensões internas sejam redistribuídas e que o material alcance um estado de equilíbrio mais homogêneo (Cunha, 2018).

A Tabela 1 apresenta os valores de taxa de resfriamento e espessura crítica, que indicam a menor espessura necessária para formar um vidro em uma determinada taxa de resfriamento, para diferentes materiais com potencial formador de vidro. Os dados mostram que materiais como sílica (SiO_2) e dióxido de germânio (GeO_2) têm maior facilidade de formação vítrea, devido às suas baixas taxas de resfriamento. Em contraste, substâncias como água e prata exigem taxas de resfriamento muito mais altas, o que torna a formação do vidro mais difícil (Riaño, 2006).

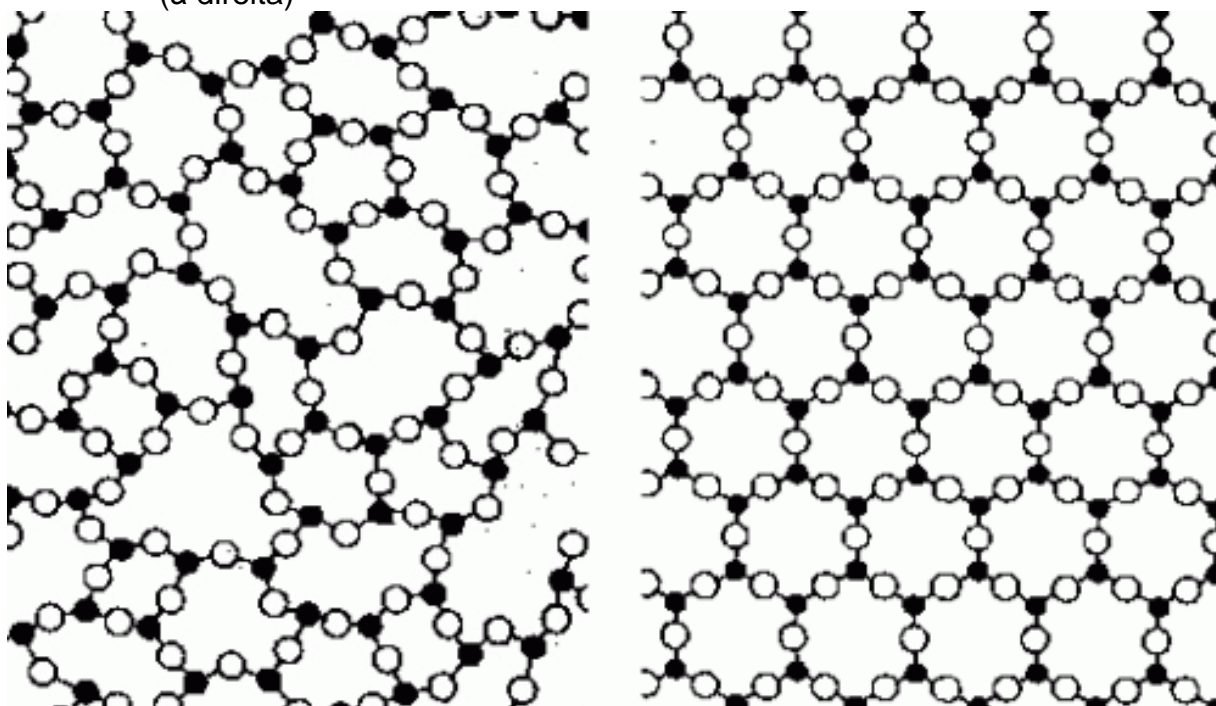
Tabela 1 - Valores de taxa de resfriamento e espessura crítica para a formação de vidros de alguns materiais

Material	Taxa de Resfriamento (Ks^{-1})	Espessura crítica (cm)
Sílica	2×10^{-4}	400
Dióxido de Germânio	7×10^{-2}	7
Água	10^7	10^{-4}
Prata	10^{10}	10^{-5}

Fonte: Riaño (2006, p.22).

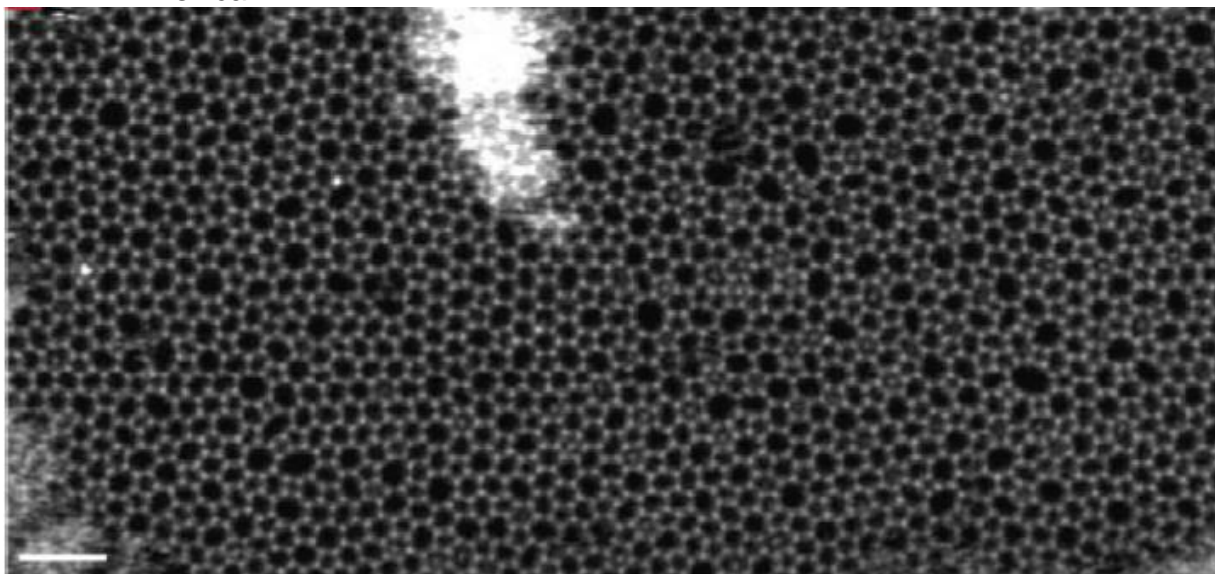
A estrutura desordenada dos vidros foi proposta por Zachariasen (Figura 3), sendo confirmada 80 anos depois por Huang *et al.* (2012) por meio de medidas de microscopia eletrônica de alta resolução de sílica sobre filmes de grafeno, conforme a Figura 4.

Figura 3 - Estrutura desordenada de um vidro (à esquerda) e ordenada de um cristal (à direita)



Fonte: Zachariasen (1932, p.3845 e 3846).

Figura 4 - Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução de um vidro de sílica



Fonte: Huang *et al.* (2012, p.1083).

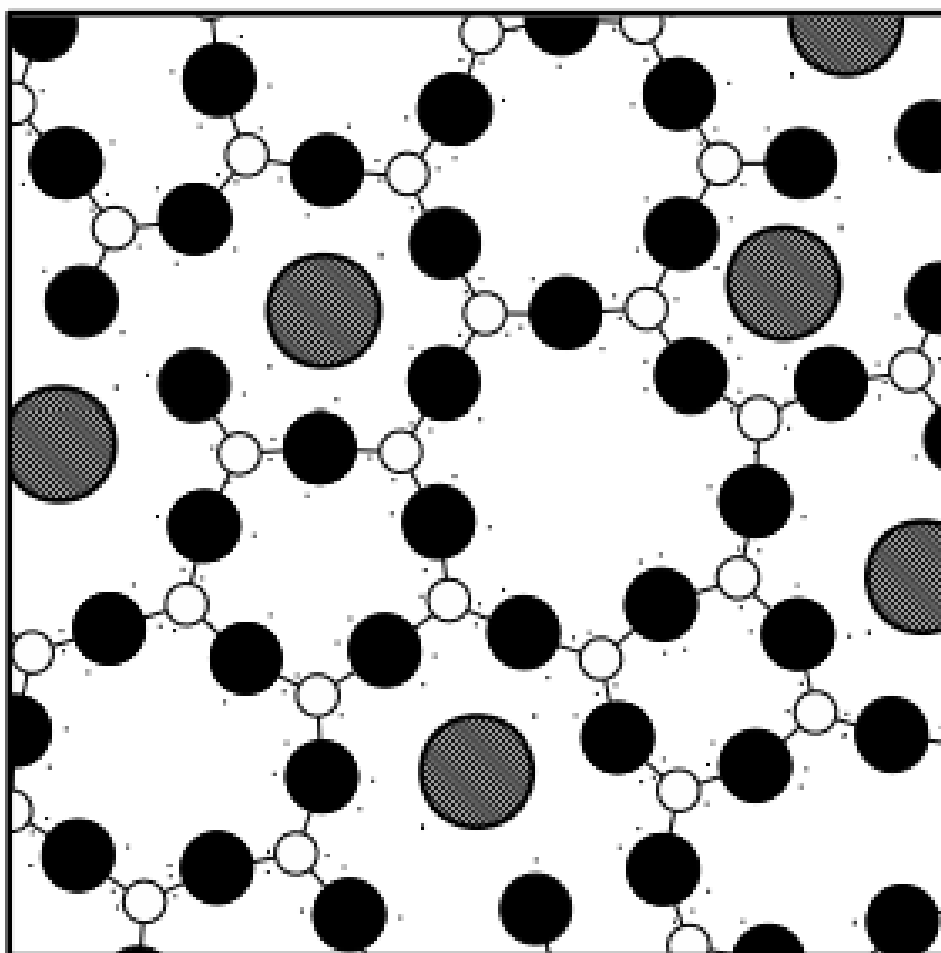
De acordo com Mauro; Zanotto (2014), os vidros podem conter proporções não estequiométricas de seus componentes base, os chamados “formadores” vítreos, levando assim à uma infinidade de possíveis composições para um vidro. Os “formadores” são substâncias que facilmente dão origem ao vidro, mesmo em estado puro. Em sua maioria são óxidos de metaloides, devido a habilidade de estabelecer redes covalentes tridimensionais com oxigênio. Essa estrutura confere alta viscosidade ao líquido fundido, dificultando a reorganização dos átomos e favorecendo a formação do vidro.

Outro grupo de compostos age como “modificadores” da estrutura vítrea. Individualmente, eles não têm a capacidade de formar vidros, porém, quando adicionados a algum formador, são capazes de romper a rede covalente, formando ligações terminais. Isso resulta na diminuição do ponto de fusão do “formador” e na diminuição da viscosidade do líquido. Os modificadores mais comuns incluem óxidos de metais alcalinos e alcalinos-terrosos.

Além disso, existem os “compostos intermediários”, que não têm capacidade isolada para formar vidros, mas quando inseridos na estrutura covalente, podem aumentar a capacidade de formação vítrea e a dissolução de modificadores. Adicionalmente, certos aditivos podem ser usados para conferir uma coloração específica ao vidro final (Mauro; Zanotto, 2014). O agente “formador” permite o processo de vitrificação das amostras a serem desenvolvidas. Usar um formador

fosfato representa uma vantagem no processo quando comparado com a sílica, já que este possui ponto de fusão menor, o que facilita consideravelmente o processamento e modifica as propriedades ópticas. Por outra parte a presença do fluoreto de lantânio sendo o agente “intermediário” pode permitir uma modificação importante da estrutura da rede vítrea, diminuição da energia de fônons que é favorável para emissão de luz mais eficiente de íons terras-raras. Além disso, a precipitação de nanocristais dentro da matriz vítrea pode ainda melhorar as propriedades ópticas desses materiais ou modificar localmente o índice de refração, levando a possíveis aplicações como dispositivos luminescentes ou circuitos fotônicos.

Figura 5 – Representação esquemática bidimensional de ligações em um 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 (cinza) os **modificadores**. Os tamanhos dos átomos e das ligações são meramente ilustrativos.

2.2 VIDROS OXIFLUORETOS

Os fluoretos são materiais de grande interesse como hospedeiros para íons de terras-raras devido à sua elevada capacidade de incorporação desses íons, às baixas energias de fônons ($\sim 500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) e às amplas janelas ópticas, que se estendem desde o ultravioleta até o infravermelho médio. No entanto, sua aplicação é limitada pela baixa estabilidade térmica, química e mecânica, além dos desafios inerentes ao seu processo de fabricação. Com o intuito de superar essas limitações, foram desenvolvidos vidros oxifluoretos, que combinam fluoretos e óxidos em sua composição. Esses materiais preservam parte das propriedades ópticas favoráveis dos fluoretos, ao mesmo tempo em que apresentam maior estabilidade estrutural e química, tornando-se alternativas promissoras para aplicações avançadas em fônica (Farahinia; Rezvani; Kordlar, 2024).

Os vidros de fluoreto têm sido objeto de investigação desde a década de 1970, e nos últimos anos, muita atenção tem sido direcionada para o estudo de vidros contendo tanto flúor quanto oxigênio. Geralmente, ao introduzir oxigênio em vidros de fluoreto ou ao adicionar flúor a fusões de óxidos, observa-se um aumento significativo na taxa de cristalização¹ desses vidros. Esse efeito foi previamente associado a quantidades mínimas de oxigênio nos materiais iniciais e no ambiente na forma de oxigênio (O_2) ou água (H_2O). No entanto, descobertas experimentais mais recentes indicam que, em alguns tipos de vidros, o oxigênio pode desempenhar um papel estabilizador (Polishchuk *et al.*, 2011).

A inclusão de óxidos específicos, especialmente o pentóxido de fosforo (P_2O_5), nas fusões de fluoreto demonstrou ser uma estratégia eficaz para estabilizar o estado vítreo. Observou-se que efeitos semelhantes de estabilização são alcançados com os óxidos de Te, Mo, W, Nb, Ta, Ti e B, e até mesmo com os óxidos de Si e Ge. No entanto, no caso destes últimos, a faixa de composições é limitada devido à formação de compostos voláteis, como o fluoreto de silício (SiF_4) e o fluoreto de germânio (GeF_4) durante a preparação dos vidros (El-Mallawany *et al.*, 1995).

Os vidros oxifluoretos despertam, portanto, interesse do ponto de vista fundamental, uma vez que a substituição de flúor por oxigênio influencia a formação e a estrutura das redes de vidro, afetando sua conectividade. Além disso, foi

¹ A taxa de cristalização é um parâmetro que descreve a velocidade com que a fase cristalina se forma a partir da fase amorfa durante o resfriamento ou tratamento térmico do vidro.

constatado que esses vidros são adequados para operar na faixa espectral do ultravioleta (UV) e têm potencial como materiais para lasers (Adam, 2001).

Materiais vítreos fluoretos dopados com íons de terras-raras proporcionam emissões luminescentes eficientes devido à baixa energia de fônons, o que reduz a probabilidade de relaxações não radiativas, e têm despertado um interesse significativo na comunidade científica devido às suas aplicações em tecnologias de luminescência e lasers (Rajagukguk *et al.*, 2022). As características chave incluem transições eletrônicas: íons como Nd^{3+} (Neodímio), Eu^{3+} (Európio) e Er^{3+} (Érbio) exibem transições entre diferentes estados eletrônicos, que podem ser manipuladas para emissões em regiões específicas do espectro, desde o ultravioleta até o infravermelho próximo (Abouhaswa; Taha, 2024).

Estes vidros mostram eficiências elevadas em suas emissões luminescentes, ideais para aplicações em amplificação de luz e conversão de energia. Através da alteração da composição do vidro e da concentração dos íons dopantes, é possível ajustar as propriedades ópticas, como a intensidade de emissão e os comprimentos de onda emitidos (Pablos-Martín *et al.*, 2010).

Estudos recentes mostram que a variação na concentração de dopantes como Eu^{3+} pode afetar dramaticamente a cor da luminescência, transitando de vermelho para laranja e verde, dependendo do ambiente do vidro hospedeiro e da concentração do íon (Rajagukguk *et al.*, 2022).

Materiais vítreos oxifluoretos que apresentam quantidades substanciais de elementos de terras-raras e alta concentração de íons pode aprimorar ou provocar o surgimento de novas propriedades ópticas. A matriz de vidro oxifluoreto pode criar um ambiente singular para íons de terras-raras, distinguindo-se tanto das matrizes de óxido quanto das de fluoreto (Polishchuk *et al.*, 2011).

A segunda vantagem dos materiais vítreos oxifluoretos em relação a outros materiais ópticos dopados com fluoreto (como cristais, vidros e cerâmicas de vidro de fluoreto) resulta da capacidade exclusiva desses materiais de estabilizar fases cristalinas metaestáveis de fluoretos que não podem ser preparadas ou preservadas de outra forma em temperatura ambiente. Além disso, matrizes de óxido (sejam de aspecto vítreo ou cristalino), assim como impurezas de oxigênio, são reconhecidas pelos seus efeitos distintos e inesperados na estabilização de compostos e estruturas de fluoreto que, de outra forma, seriam instáveis (Fedorov; Luginina; Popov, 2015).

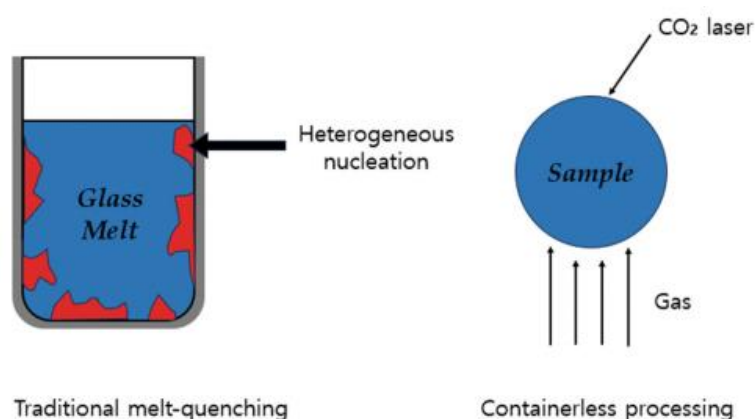
Outra vantagem de materiais vítreos oxifluoretos reside no fato de que, neste material, a fase vítrea efetivamente impede a aglomeração de nanopartículas. Isso é significativo no caso de nanopartículas de fluoreto, já que sua luminescência pode ser facilmente prejudicada pela adsorção de água em suas superfícies. O componente de vidro oxifluoretos são notavelmente inertes quimicamente, resultando em uma toxicidade reduzida em comparação com os fluoretos cristalinos (Fedorov; Luginina; Popov, 2015).

Nos últimos anos o desenvolvimento de novos sistemas de vidro, como os vidros fosfato óxido-fluoretos, ou fluorofosfatos, ampliou as possibilidades de aplicações devido à sua estabilidade e propriedades ópticas ajustáveis (Silva, 2024). As novas composições visam a melhoria da estabilidade química e mecânica de vidros, como: melhorar a resistência à umidade e aumentar a durabilidade, o que é crucial para aplicações industriais e comerciais. Melhorias e controle nos métodos de fusão e tratamento térmico, estão ajudando a produzir vidros com maior homogeneidade e propriedades ópticas aprimoradas (Cruz; Castro; Durán; 2022). Há também novos *designs* de materiais híbridos com a combinação de vidros fluoretos com outros materiais, como cristais ou polímeros, para formar compósitos que oferecem propriedades ópticas superiores e funcionalidades expandidas (Batista, 2024).

Estudos recentes, como o de Jo *et al.* (2023), investigaram o desenvolvimento de vidros oxifluoretos na composição $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ e suas respectivas vitrocerâmicas, empregando um processo de fusão sem recipiente (Figura 6). Esse método visa minimizar a contaminação externa e aprimorar a homogeneidade estrutural dos materiais obtidos. A pesquisa abrangeu análises estruturais, térmicas e ópticas, com o intuito de elucidar a correlação entre a composição química e as propriedades luminescentes dos sistemas desenvolvidos. Os vidros oxifluoretos foram sintetizados com sucesso, exibindo elevada transparência óptica e ausência de defeitos estruturais significativos. A caracterização estrutural, realizada por espectroscopia Raman e Difração de Raios-X, indicou que a matriz vítrea apresenta uma distribuição homogênea dos constituintes, favorecendo a estabilidade química do material. As análises térmicas demonstraram que os vidros possuem uma ampla janela de estabilidade térmica antes do início da cristalização, o que os torna candidatos promissores para processos controlados de nucleação e crescimento de fases cristalinas. A cristalização térmica dos materiais foi induzida e analisada por

meio de microscopia eletrônica de varredura, revelando a formação de nanocristais dispersos na matriz vítrea. Essa microestrutura otimizada contribuiu para a melhoria das propriedades ópticas do material. A incorporação de íons terras-raras, como Eu^{3+} , resultou em forte emissão fotoluminescente sob excitação óptica, com bandas de emissão bem definidas nos espectros do visível e do infravermelho próximo. A análise da transferência de energia entre os íons luminescentes evidenciou que a eficiência da emissão depende tanto da composição química do vidro quanto do tratamento térmico aplicado para a cristalização. Quando comparado a métodos convencionais, o processamento sem recipiente promoveu um aumento na intensidade de emissão fotoluminescente, atribuído à menor concentração de defeitos estruturais e à melhor dispersão dos dopantes luminescentes na matriz vítrea. O estudo evidencia que o processamento sem recipiente constitui uma abordagem eficiente para a síntese de vidros oxifluoretos e vitrocerâmicas de alta qualidade, caracterizados por elevada transparência óptica e desempenho luminescente superior. Os materiais obtidos demonstram significativo potencial para aplicações avançadas em fotônica e optoeletrônica, possibilitando novos avanços científicos e tecnológicos.

Figura 6 - Característica do processamento sem recipiente em comparação com a fusão tradicional



Fonte: Jo *et al.* (2023, p.183).

Nota: A Figura 6 apresenta uma comparação entre o método convencional de fusão e o processo sem recipiente (containerless processing). No método tradicional, a fusão ocorre em um cadinho, o que pode levar ao crescimento de núcleos heterogêneos indesejados na interface entre o material fundido e as paredes do recipiente. Por outro lado, no processamento sem recipiente, a amostra é suspensa no ar por meio de gases como O_2 e N_2 e aquecida com um laser de CO_2 , eliminando o contato com superfícies sólidas e, conseqüentemente, reduzindo a formação de impurezas e heterogeneidades estruturais.

Diversos estudos na literatura relatam a elevada eficiência luminescente em vidros oxifluoretos. A pesquisa de Padlyak *et al.* (2023), investigou as propriedades luminescentes de vidros oxifluoretos de germanato e silicato contendo chumbo, com as composições molares $0,5\text{PbO}-0,3\text{GeO}_2-0,2\text{AlF}_3$ e $0,53\text{PbO}-0,226\text{SiO}_2-0,244\text{AlF}_3$, sem a presença de dopantes de terras-raras. A difração de raios X revelou que as unidades estruturais primárias dos vidros são GeO_4 , SiO_4 e PbO_n ($n = 3-6$). As análises de FTIR indicaram que a introdução de AlF_3 reduz significativamente a absorção dos grupos hidroxila, aumentando a transparência na região do ultravioleta (UV). As caracterizações espectroscópicas demonstraram a presença de bandas de emissão em 493 nm e 499 nm para os vidros de germanato e silicato, respectivamente, atribuídas à recombinação eletrônica. As curvas de decaimento da luminescência evidenciaram a coexistência de processos de recombinação rápida e retardada, sugerindo a influência de defeitos estruturais na dinâmica dos estados excitados. Os resultados indicam que a introdução de AlF_3 nos vidros oxifluoretos contendo chumbo modula suas propriedades ópticas e luminescentes, sendo que a composição do vidro afeta significativamente a localização das bandas de emissão e os tempos de decaimento. O estudo demonstrou que esses vidros possuem elevado potencial para aplicações em dispositivos fotônicos. No entanto, a presença de chumbo pode restringir suas aplicações práticas. De maneira geral, os resultados reforçam o grande potencial dos vidros oxifluoretos para exibição de propriedades luminescentes, mesmo na ausência de dopagem com íons terras-raras, os quais podem potencializar ainda mais essas características.

Os vidros oxifluoretos são amplamente investigados há muitos anos devido às propriedades ópticas destacadas anteriormente. Entretanto, curiosamente a formação vítrea em sistemas constituídos por polifosfatos alcalinos e fluoreto de lantânio tem poucos estudos publicados na literatura. Esses componentes de partida são promissores pelas características individuais que cada um apresenta: enquanto os polifosfatos alcalinos são precursores de baixo custo e alta capacidade de formação vítrea, a incorporação de fluoreto de lantânio pode permitir a cristalização de fases fluoretos metálicos com propriedades ópticas relevantes. Ainda, as dopagens com íons terras-raras luminescentes podem permitir sua incorporação nessas fases fluoretos devido à semelhança com os íons La^{3+} (Silva, 2024). Portanto, a investigação detalhada desses sistemas vítreos pode representar um avanço na área de materiais oxifluoretos para aplicação em fotônica.

2.3 VIDROS FOSFATOS

Os vidros à base de compostos de fosfato têm se destacado como excelentes formadores vítreos, sendo amplamente utilizados como matrizes em diversas aplicações devido à sua notável capacidade de vitrificação. Essa propriedade permite a formação de materiais amorfos com estruturas altamente versáteis e ajustáveis. Além disso, os vidros de fosfato possuem a capacidade de incorporar concentrações elevadas de outros compostos sem comprometer sua estabilidade térmica, o que os torna extremamente atrativos para a engenharia de materiais avançados. Entre os compostos que podem ser eficazmente dissolvidos na matriz fosfatada estão metais alcalinos, óxidos de terras-raras e óxidos de metais de transição (Marcondes *et al.*, 2019). A incorporação de metais alcalinos, como K_2O e Na_2O , contribui para a modificação da rede vítrea, ajustando propriedades como a densidade e o índice de refração. Já os óxidos de terras-raras, como La_2O_3 e Nd_2O_3 , são frequentemente utilizados para melhorar propriedades ópticas, como luminescência e transparência, devido à sua interação característica com a luz em diferentes comprimentos de onda. Por sua vez, os óxidos de metais de transição, como TiO_2 e V_2O_5 , são introduzidos para modificar propriedades elétricas e catalíticas, tornando os vidros de fosfato adequados para aplicações em dispositivos eletrônicos e sensores (Gouvêa Junior, 2016).

Os vidros fosfatos ocupam uma posição de destaque no campo dos materiais vítreos, sendo os terceiros em importância tecnológica entre os vidros à base de óxidos, ficando atrás apenas dos vidros silicatos² e boratos. Essa relevância se deve às propriedades únicas dos vidros fosfatos, que combinam versatilidade estrutural, excelente capacidade de vitrificação e um amplo espectro de aplicações tecnológicas e científicas. O pentóxido de fósforo (P_2O_5) é reconhecido como um formador de vidros clássico, atendendo plenamente aos critérios definidos pela teoria de Zachariasen para a formação de vidros. Esses critérios incluem a capacidade de formar uma estrutura tridimensional estável por meio de ligações covalentes, o que é facilitado pela geometria única do pentóxido de fosforo (P_2O_5). Essa substância atua como a

² Conforme Silva (2022), a principal diferença entre os vidros fosfatos e silicatos está na forma de ligação dos tetraedros. Nos vidros fosfatos, os tetraedros PO_4 se conectam por três vértices, com um oxigênio formando uma ponte entre as unidades PO_4 e o outro oxigênio ligado ao fósforo por uma ligação dupla. Nos silicatos, os tetraedros são compostos por um átomo de silício central, cercado por quatro oxigênios nos vértices, que se conectam entre si.

base estrutural dos vidros fosfatos, sendo responsável pela organização da rede vítrea. A estrutura fundamental dos vidros fosfatos consiste em tetraedros, onde um átomo de fósforo está centralizado e ligado covalentemente a quatro átomos de oxigênio situados nos vértices (Almeida, 2006).

Os vidros fosfatos destacam-se em relação a outros tipos de vidros devido a diversas vantagens, tais como baixo ponto de fusão, reduzida temperatura de transição vítrea e elevada transparência na região do ultravioleta. Entretanto, apresentam algumas limitações significativas para aplicações ópticas. Entre essas limitações, podem ser citadas sua baixa resistência química, alta higroscopicidade e volatilidade, fatores que restringem seu uso em determinadas aplicações tecnológicas (Aranha, 1994).

Os vidros fosfatos possuem uma estrutura composta por redes tetraédricas formadas por unidades fundamentais PO_4 . Essas unidades são interligadas por meio de ligações covalentes envolvendo oxigênios em ponte, o que resulta na formação de cadeias aniônicas na rede vítrea. Cada tetraedro PO_4 compartilha até três oxigênios com os tetraedros vizinhos, enquanto o quarto oxigênio permanece como uma ligação terminal, não compartilhada. Essa estrutura confere aos vidros fosfatos suas propriedades características e versatilidade em diversas aplicações. A classificação dos tetraedros PO_4 segue a nomenclatura Q^n , onde n ($n = 0, 1, 2$ ou 3) representa o número de oxigênios em ponte conectados a cada tetraedro. Os oxigênios restantes, que não participam de ligações em ponte, são chamados de oxigênios terminais. Por exemplo:

Q^0 : Nenhum oxigênio em ponte; todos os oxigênios são terminais.

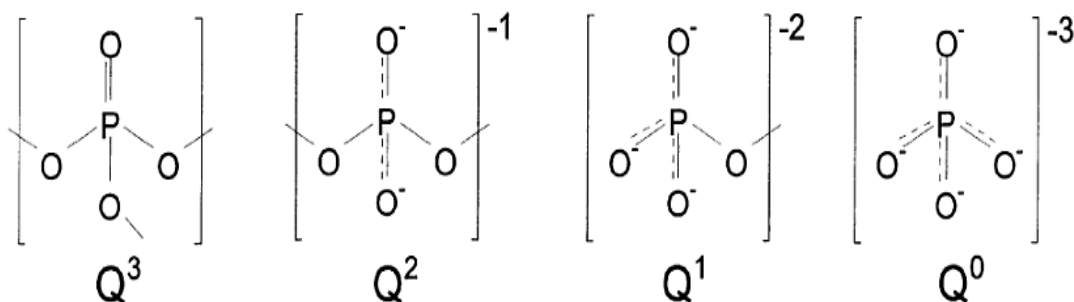
Q^1 : Um oxigênio em ponte; três oxigênios terminais.

Q^2 : Dois oxigênios em ponte; dois oxigênios terminais.

Q^3 : Três oxigênios em ponte; um oxigênio terminal.

Essa classificação está diretamente associada à conectividade da rede vítrea e às propriedades químicas e físicas dos vidros fosfatos. Conforme o valor de n aumenta, cresce também o número de oxigênios em ponte, o que intensifica o caráter covalente da matriz vítrea. A Figura 7 ilustra a disposição dos diferentes grupos estruturais Q^n , destacando as ligações fósforo-oxigênio e a interligação entre os tetraedros (Brow, 2000).

Figura 7 – Sítios tetraédricos que podem existir em vidros fosfato



Fonte: Brow (2000, p.02).

Legenda: Q³, ultrafosfato;
 Q², metafosfato;
 Q¹, pirofosfato;
 Q⁰, ortofosfato.

A rede tetraédrica dos vidros fosfatos é caracterizada pela presença de, no máximo, três oxigênios em ponte, o que faz com que os tetraedros se conectem entre si por apenas três vértices. Essa configuração estrutural resulta em ligações mais suscetíveis à ruptura em comparação com as ligações presentes nos vidros silicatos. Conseqüentemente, os vidros fosfatos apresentam uma temperatura de transição vítrea relativamente baixa (Gouvêa Junior, 2016).

A incorporação de modificadores, como os óxidos alcalinos, na rede vítrea dos vidros fosfatos desempenha um papel crucial na modificação de suas propriedades estruturais e físicas. Esses modificadores atuam ao interagir com a rede covalente tridimensional formada pelos tetraedros PO₄, promovendo a despolimerização progressiva dessa estrutura. Na rede original, os tetraedros PO₄ estão conectados por até três ligações P–O–P de ponte, conferindo alta conectividade à matriz vítrea. Com a adição de óxidos alcalinos, cátions como Na⁺, K⁺ ou Li⁺ se inserem na rede, rompendo gradualmente essas ligações P–O–P de ponte. Como resultado, há a formação de ligações P–O terminais, que reduzem a conectividade global da rede. Esse processo leva à geração de unidades de fosfato menos conectadas, como Q⁰, Q¹ e Q², em detrimento de estruturas mais polimerizadas como Q³ (Brow, 2000).

A despolimerização da rede vítrea está diretamente associada a uma redução na viscosidade do material, facilitando o fluxo do vidro durante o processamento. No entanto, a introdução de grandes quantidades de modificadores pode comprometer a integridade da rede covalente. À medida que as ligações P–O–P são substituídas por oxigênios terminais, a rede se fragmenta, resultando na formação de unidades iônicas

isoladas, que carecem da conectividade estrutural necessária para manter a vitrificação. Esse excesso de modificadores transforma o material em um sistema mais cristalino ou amorfo instável, com baixa capacidade de formação vítrea. Esse fenômeno demonstra a importância de equilibrar a quantidade de modificadores incorporados nos vidros fosfatos. Pequenas adições podem ser vantajosas para ajustar propriedades como viscosidade, índice de refração e durabilidade química. No entanto, quantidades excessivas podem comprometer a estabilidade térmica e estrutural, além de reduzir a capacidade do sistema de formar vidros homogêneos e resistentes (Brow, 2000; Gouvêa Junior, 2016).

A pesquisa de Koudelka *et al.* (2021), investigou a preparação, estrutura e propriedades ópticas de vidros e vitrocerâmicas à base de niobato-fosfato de potássio ($\text{KNbO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$), analisando o impacto da composição química e do tratamento térmico na formação de fases cristalinas e na evolução das propriedades estruturais e espectroscópicas. Os vidros foram obtidos por fusão convencional e caracterizados por técnicas como Difração de Raios-X (DRX), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os resultados indicaram que as amostras apresentam alta transparência óptica e baixa tendência à cristalização espontânea. O tratamento térmico controlado promoveu a formação de fases cristalinas de KNbO_3 e estruturas ricas em Nb e P, alterando significativamente as propriedades ópticas dos materiais. As análises espectroscópicas mostraram que a transição do estado vítreo para vitrocerâmica resultou em maior absorção óptica na região do ultravioleta e aprimoramento das propriedades de fotoluminescência.

Existe vários estudos de vidros e vitrocerâmicas de matriz fosfato, um deles é realizado por Silva *et al.* (2024), este estudo avalia as propriedades térmicas, químicas e mecânicas de vidros e vitrocerâmicas à base de fosfato de potássio com adição de nióbio. Os materiais foram obtidos por meio do processo de fusão seguido de resfriamento rápido e, posteriormente, submetidos a tratamentos térmicos controlados para induzir a cristalização e formar as vitrocerâmicas. As análises térmicas demonstraram que a introdução de nióbio na matriz vítrea influencia significativamente sua estabilidade térmica, promovendo um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) e elevando a resistência à cristalização. A investigação química revelou que esses vidros apresentam elevada resistência à hidrólise, destacando-se em relação aos vidros fosfatos convencionais. A caracterização estrutural por Difração de Raios-X

(DRX) confirmou a presença de fases cristalinas específicas nas vitrocerâmicas, enquanto a espectroscopia Raman evidenciou uma reorganização estrutural da rede vítrea induzida pelo tratamento térmico. Além disso, ensaios mecânicos demonstraram que a incorporação de nióbio resulta no aumento da dureza e na melhoria da resistência mecânica tanto dos vidros quanto das vitrocerâmicas. Os resultados obtidos evidenciam o potencial dos vidros com matriz fosfática, destacando a melhoria significativa de suas propriedades quando um modificador de rede é incorporado à sua composição.

2.4 VIDROS FLUOROFOSFATOS

Os vidros de fosfato e fluorofosfato representam uma classe distinta de materiais ópticos, com grande relevância tecnológica devido às suas características específicas. Essas propriedades incluem coeficientes de expansão térmica elevados, além de viscosidade e temperaturas de amolecimento mais baixas em comparação aos vidros à base de silicato. Esses vidros foram projetados principalmente para aplicações que envolvem a transmissão de radiação na faixa do ultravioleta (UV), bem como para servir como matrizes em lasers com índices de refração não lineares reduzidos. Além das aplicações ópticas, esses materiais despertam interesse em áreas não ópticas, como a condução iônica e o uso em sistemas de vedação. Uma característica particularmente notável dos vidros fluorofosfatos é a sua capacidade de incorporar uma grande variedade de elementos, como metais de transição, metais alcalinos e óxidos de terras-raras, sem comprometer a capacidade de formação do vidro (Poirier *et al.* 2005).

No estudo conduzido por Djouma; Boutarfaia; Poulain; (2008), foram sintetizados e caracterizados novos vidros de fluorofosfato, cuja composição baseia-se em MnF_2 , $NaPO_3$ e MF_n , onde M representa os cátions Zn^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Na^+ e K^+ . Esses materiais destacaram-se por apresentar amplas áreas de formação vítrea, com amostras de até 4 mm de espessura sendo obtidas com sucesso. Além disso, os vidros demonstraram ser de fácil síntese e apresentaram estabilidade em condições normais de exposição ao ar ambiente. A temperatura de transição vítrea (T_g) desses materiais variou entre 230 °C e 314 °C, evidenciando propriedades térmicas adequadas para diversas aplicações. Os vidros também exibiram uma coloração rosada característica e notável capacidade de transmissão no espectro do

infravermelho, alcançando comprimentos de onda de até 4,5 μm . Esses vidros de fluorofosfato constituem uma classe promissora de materiais, devido à combinação de simplicidade no processo de fabricação, estabilidade química e propriedades ópticas e térmicas ajustáveis, o que potencializa suas aplicações em diferentes áreas tecnológicas e científicas. Esse trabalho mostra o quão relevante é a busca por novas composições de vidros fluorofosfatos.

Vários estudos foram relatados na literatura sobre a investigação de vidros dopados com terras-raras e elementos luminescentes, um deles foi estudado por Sarumaha *et al.* (2023), com destaque para compostos baseados em fluorofosfato. Esses materiais têm recebido crescente atenção devido às suas amplas aplicações em áreas como fotônica, detecção de radiação e dispositivos optoeletrônicos. A pesquisa concentrou-se na síntese e caracterização de vidros com a composição $20\text{Li}_2\text{O}-10\text{AlF}_3-2.5\text{R}-(57-x)\text{P}_2\text{O}_5-10\text{Gd}_2\text{O}_3-0.5\text{CeF}_3$, onde R corresponde a 0, NaF ou KF. Os materiais foram produzidos utilizando a técnica de fusão-resfriamento, as análises realizadas sobre essas amostras incluíram investigações das propriedades estruturais, ópticas e luminescentes. Os resultados demonstraram características promissoras, evidenciando o potencial desses vidros como materiais de cintilação. Tais propriedades tornam-nos candidatos atrativos para aplicação em tecnologias avançadas, como detectores de radiação e dispositivos optoeletrônicos de alto desempenho.

Duan; Wang; Zhang, (2024) realizaram um estudo abrangente sobre as regiões formadoras de vidro (GFRs, do inglês *Glass-Forming Regions*), estrutura e propriedades de vidros de fluorofosfato (FP) baseados em $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$. Esses vidros são amplamente reconhecidos por suas propriedades excepcionais, como elevada solubilidade para terras-raras, baixo índice de refração não linear e alto número de Abbe, características que os tornam particularmente adequados para aplicações ópticas avançadas, incluindo vidros laser. A pesquisa enfatiza que o estudo das GFRs é essencial para o desenvolvimento de novos sistemas de vidros FP com propriedades otimizadas. A presença de diferentes íons metálicos (R), como os de metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Mg, Ca, Sr e Ba), influencia de maneira significativa as GFRs e, conseqüentemente, as propriedades físicas e ópticas dos vidros. Os sistemas à base de $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2-\text{AlF}_3-\text{RFn}$ demonstraram uma ampla faixa de ajustes composicionais dentro das GFRs, oferecendo flexibilidade para a personalização de propriedades específicas. Os vidros FP destacam-se ainda pelo

elevado número de Abbe, uma propriedade que reflete sua baixa dispersão cromática, crucial para aplicações em óptica de alta precisão. Além disso, seu baixo índice de refração não linear os torna ideais para sistemas laser e amplificadores ópticos, onde é essencial minimizar efeitos não lineares. Neste estudo, foi empregada uma metodologia de predição termodinâmica para estimar teoricamente as GFRs no sistema $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2/\text{Zn}(\text{PO}_3)_2\text{-AlF}_3\text{-Rf}_n$. Essa abordagem teórica permitiu reduzir substancialmente o número de experimentos necessários para validar experimentalmente as GFRs, resultando em economias significativas de tempo e recursos. A grande concordância entre as GFRs previstas e as determinadas experimentalmente destaca a eficácia dessa metodologia como uma ferramenta poderosa para a exploração de novos sistemas de vidro FP. Este trabalho demonstra o potencial da predição termodinâmica para acelerar o desenvolvimento de novos materiais vítreos, fornecendo uma compreensão mais detalhada sobre os mecanismos de formação vítrea e permitindo o projeto de materiais com propriedades físicas e ópticas otimizadas de maneira mais eficiente.

A pesquisa conduzida por Wang *et al.* (2023) sobre vidros fluorofosfatos teve como principal objetivo investigar a estabilidade térmica e a evolução estrutural desses materiais, com ênfase no seu potencial para aplicações em fotônica, óptica e em materiais com resistência ao calor. O estudo explorou a estabilidade térmica e as alterações estruturais em vidros com a composição $(55-x-y)\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-xNaF-8MgF}_2\text{-10CaF}_2\text{-ySrF}_2\text{-17BaF}_2\text{-10LiF}$ (em % molar), utilizando uma série de técnicas analíticas, incluindo Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de fotoelétrons por Raios-X (XPS). Os resultados mostraram que o aumento no conteúdo de metafosfato ($\text{Al}(\text{PO}_3)_3$) melhorou a estabilidade térmica dos vidros, conforme caracterizado pelas análises realizadas com DSC. A estabilidade térmica atingiu seu pico quando os conteúdos de fluoretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos se equilibraram, sugerindo a presença de uma composição ideal que conferiu maior resistência térmica aos vidros. A intensificação das vibrações O–P–O, associada ao aumento de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e NaF, indicou uma maior conectividade estrutural dentro da matriz vítrea. Além disso, a amplificação das vibrações das ligações P–O–P foi um indicativo da formação de uma rede mais estável de unidades $[\text{PO}_4]$, as quais são fundamentais para a robustez estrutural do material. A análise de RMN corroborou o

fortalecimento das ligações P–O–P à medida que o conteúdo de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ aumentava, refletindo uma maior polimerização da rede de fosfato e, conseqüentemente, maior estabilidade estrutural. O fortalecimento das ligações O–P–O e P–O–P contribuiu diretamente para a melhoria da estabilidade estrutural do vidro. Porém, o estudo também apontou que o aumento nas ligações P–O e F–P pode gerar distorções e desordem na estrutura, o que pode afetar negativamente propriedades como resistência ao impacto térmico e óptico. Vidros com altos teores de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ e fluoretos metálicos apresentaram composições otimizadas, proporcionando maior estabilidade térmica, ao mesmo tempo em que mantiveram uma flexibilidade estrutural significativa. Esses avanços no entendimento da estabilidade térmica e da evolução estrutural dos vidros fluorofosfatos reforçam seu potencial como materiais avançados para diversas aplicações tecnológicas, como sistemas ópticos de alta precisão e dispositivos que exigem resistência ao calor. Destaca-se que não há relatos na literatura de vidros fluorofosfatos contendo alto teores de fluoreto de lantânio LaF_3 , justificando a temática desse projeto de pesquisa.

2.5 VITROCERÂMICAS

Vitrocerâmicas são materiais obtidos a partir de vidros com composições específicas, submetidos a tratamentos térmicos controlados para induzir a cristalização parcial da matriz vítrea. Esses tratamentos promovem a formação homogênea de cristais dentro do vidro. Os cristais gerados a partir desses vidros, quando submetidos a tratamentos térmicos adequados, permitem uma cristalização controlada e uniforme, transformando a estrutura amorfa em uma estrutura parcialmente cristalina (Deubener *et al.*, 2018).

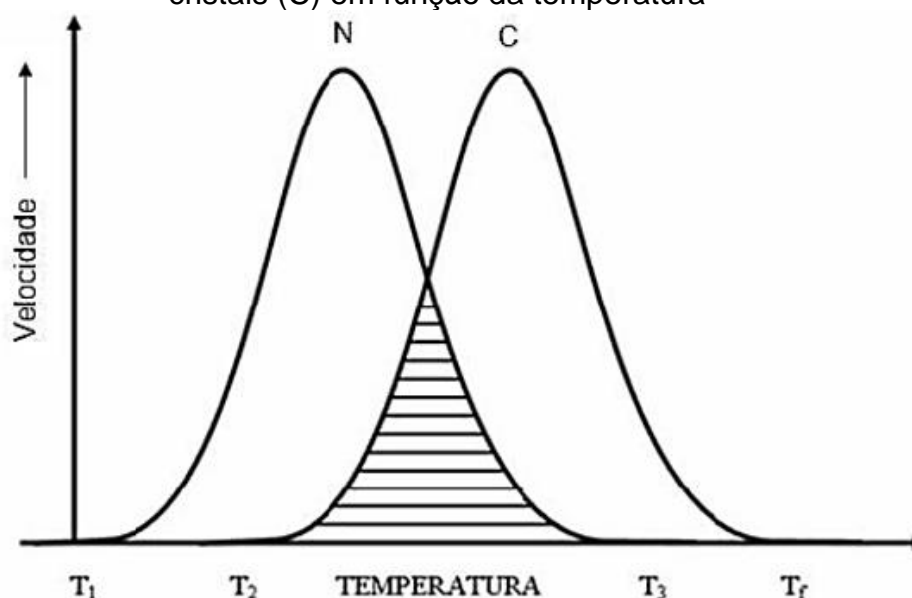
A coexistência de fases vítreas e cristalinas na vitrocerâmicas confere características notáveis em relação aos vidros precursores. Sendo as principais: apresentam resistência ao impacto, baixa reatividade química e coeficientes de expansão térmica reduzidos. Além disso, exibem diversas propriedades ópticas, variando desde transparência até opacidade devido ao espalhamento de luz pelos cristais presentes (Deubener *et al.*, 2018).

A formação de vitrocerâmicas é altamente dependente da composição inicial dos vidros utilizados. Nem todas as composições são igualmente propícias à obtenção bem-sucedida desses materiais. O processo de cristalização, também conhecido

como devitrificação, envolve duas etapas distintas: nucleação e crescimento. A nucleação, como etapa inicial, é influenciada por agentes nucleantes presentes na composição do vidro precursor. Posteriormente, o crescimento dos cristais ocorre através da migração controlada de átomos na matriz vítrea, esses cristais crescem à medida que átomos migram do vidro em direção à interface do cristal (Rawlings; Wu; Boccaccini, 2006). Este processo é essencial para o desenvolvimento das propriedades desejadas.

A formação de pequenos núcleos no vidro pode ocorrer de forma superficial ou volumétrica (interna). Na nucleação superficial, também conhecida como heterogênea, os núcleos se formam na superfície do material e se expandem em direção ao volume. Já na nucleação volumétrica, que pode ser heterogênea ou homogênea, os núcleos se formam diretamente no interior do material. Quando os núcleos alcançam um estado de estabilidade, inicia-se a segunda etapa do processo, a cristalização, que é caracterizada pelo crescimento das fases cristalinas a partir desses núcleos. Embora a nucleação e a cristalização possam ocorrer de maneira simultânea, elas possuem taxas distintas. A quantidade de núcleos formados em um volume por unidade de tempo é denominada taxa de nucleação (N), enquanto a taxa com que esses núcleos crescem é chamada taxa de crescimento (C), conforme ilustrado na Figura 8 (Acácio, 2006).

Figura 8 – Variação da taxa de nucleação (N) e da taxa de crescimento de cristais (C) em função da temperatura



Fonte: Acácio (2006, p.25).

2.6 LUMINESCÊNCIA E ÍONS TERRAS-RARAS

Em 1888, o físico alemão Wiedemann empregou pela primeira vez o termo "*luminescenz*" (Kumar; Pratap, 2020). Conforme Callister (2012), luminescência é um fenômeno que denomina materiais que são capazes de absorver energia, podendo ser eletromagnética, térmica, mecânica ou química e reemitir-na na forma de luz. A absorção de energia resulta na promoção da excitação eletrônica da banda de valência para a banda de condução. Quando o elétron retorna a um estado menos excitado, libera energia na forma de fóton. Se essa energia estiver na faixa de 1,8 a 3,1 eV, a emissão ocorrerá no espectro visível.

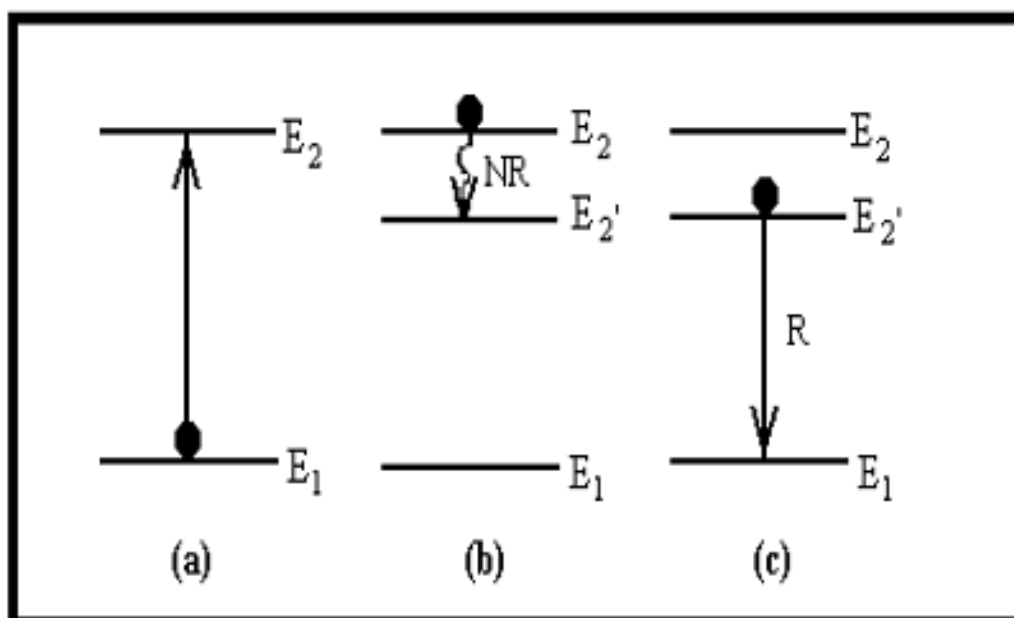
A luminescência é classificada em diferentes tipos, incluindo fotoluminescência, termoluminescência, eletroluminescência e quimiluminescência. Na fotoluminescência, a emissão de luz (fóton) ocorre quando um material é excitado por uma fonte de luz, subdividindo-se em fluorescência e fosforescência. A termoluminescência é caracterizada pela emissão de luz de um material sólido durante o aquecimento. Por sua vez, a eletroluminescência surge a partir de gases sob a influência de potenciais elétricos aplicados, enquanto a quimiluminescência pode ocorrer durante processos de reação química (Feldmann *et. al.*, 2003).

O fenômeno de fluorescência é caracterizado por níveis de decaimento de curta duração, enquanto a fosforescência apresenta um tempo prolongado de decaimento após a cessação da fonte de excitação. Materiais inorgânicos que contêm íons que não fazem parte da matriz, geralmente íons de lantanídeos, e exibem luminescência ao serem excitados são conhecidos como fosforescentes (Kumar; Pratap, 2020). A luminescência geralmente não é observada em materiais puros, sendo necessária a adição de impurezas para induzi-la. Os íons de lantanídeos são os dopantes mais comumente utilizados para esse propósito (Callister, 2012).

No fenômeno de luminescência, a energia incidente sobre o material é absorvida por um íon denominado ativador, que é estranho à matriz vítrea. A absorção dessa energia promove a transição do íon do estado fundamental (E_1) para um estado excitado (E_2). O retorno do íon ao estado fundamental resulta na dissipação da energia na forma de luz, caracterizando o processo de emissão por luminescência, conhecido como decaimento radiativo (R). Em algumas situações, antes de retornar ao estado fundamental, o íon pode sofrer um decaimento para um nível intermediário (E_2'), dissipando parte da energia na forma de calor, o que corresponde a um

decaimento não radiativo (NR) e compromete a eficiência do processo emissivo (Cassanjes, 2003; Fragoso, 2003). A Figura 9 ilustra, de maneira simplificada, esse mecanismo.

Figura 9 – Mecanismos de processos luminescentes possíveis para um íon

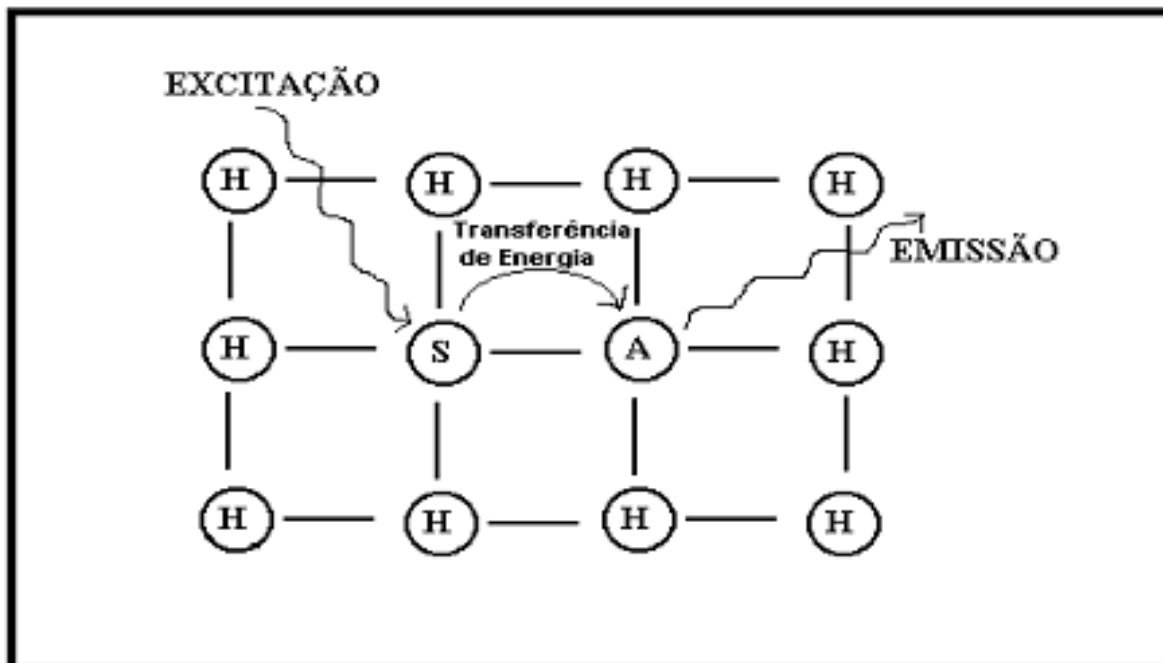


Fonte: Cassanjes (2003, p.26).

Legenda: (a) Excitação;
 (b) Decaimento não radioativo;
 (c) Decaimento radiativo.

Além do mecanismo mencionado, a luminescência também pode ocorrer por meio da absorção da energia de excitação por um íon sensibilizador (S), que transfere essa energia para o íon ativador (A), resultando na emissão de luz, conforme ilustrado na Figura 10 (Cassanjes, 2003). Para que essa transferência de energia seja eficiente, é essencial que as diferenças de energia entre os estados fundamental e excitado de ambos os íons sejam idênticas ou muito próximas, além da existência de uma interação favorável entre eles (Cunha, 2018).

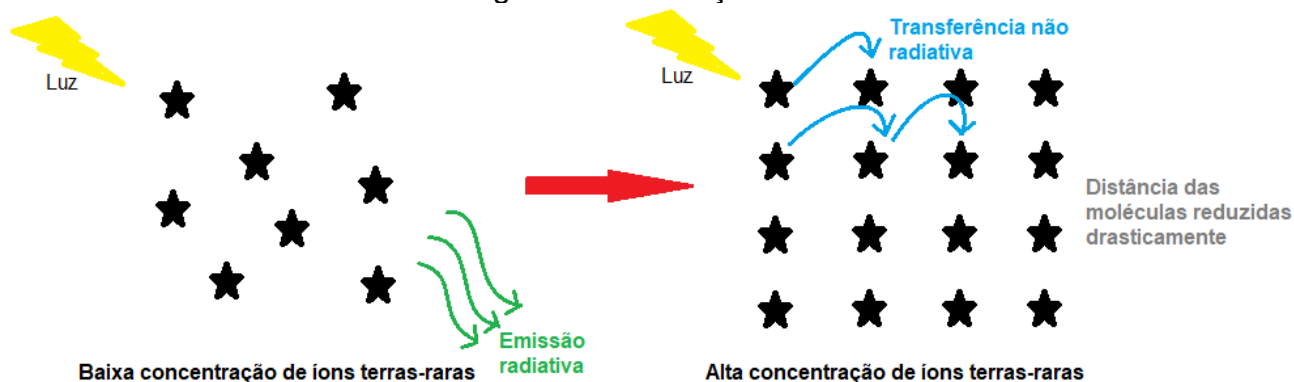
Figura 10 – Representação do processo luminescente do sensibilizador (S) e sua relação com o ativador (A) na matriz hospedeira



Fonte: Cassanjes (2003, p.27).

Para maximizar a eficiência da emissão luminescente, é desejável que a concentração do íon ativador seja elevada. No entanto, observa-se que, em muitos casos, a eficiência da emissão diminui quando a concentração do ativador ultrapassa um limite específico, denominado concentração crítica (Figura 11). Esse decréscimo é frequentemente atribuído a processos de transferência de energia não radiativa entre os íons ativadores, resultando na redução da intensidade luminosa emitida (Cassanjes, 2003).

Figura 11 – Processos que diminuem a luminescência: contato, colisão, químico, transferência de energia e concentração



Fonte: Próprio autor (2024).

Os elementos terras-raras (TR) são frequentemente utilizados como dopantes em vidros e vitrocerâmicas devido às propriedades luminescentes que proporcionam ao material quando incorporados em pequenas quantidades na matriz hospedeira. Esses elementos fazem parte do grupo III da Tabela Periódica, englobando os elementos com números atômicos de 57 a 71, do lantânio ao lutécio, além do escândio ($Z = 21$) e do ítrio ($Z = 39$) (Silva, 2024).

Os lantanídeos, também conhecidos como elementos de terras-raras, possuem orbitais eletrônicos 4f incompletos, com exceção do lantânio, que tem esse orbital vazio. Esses orbitais podem ser excitados e são eletrostaticamente blindados pelos orbitais 5s e 5p mais externos. Esse arranjo confere aos lantanídeos espectros eletrônicos distintos que não são influenciados pelo meio externo. Em geral, os íons lantanídeos apresentam valência 3+, embora também seja comum observar valência 2+ (Pyshkin, 2020).

O fenômeno de luminescência nos íons terras-raras ocorre devido ao fato de sua camada 4f não estar totalmente preenchida. Dessa forma, existem níveis de energia vazios que podem ser ocupados pelos elétrons excitados, os quais, ao retornarem ao seu estado fundamental, emitem luz. Para que os íons terras-raras (3+) apresentem luminescência, é essencial que existam elétrons na camada 4f e que essa camada não esteja completamente preenchida. O lantânio, por exemplo, é um íon terra-rara que não exibe luminescência, pois não possui elétrons na camada 4f em seu estado fundamental (Burtan *et al.*, 2011).

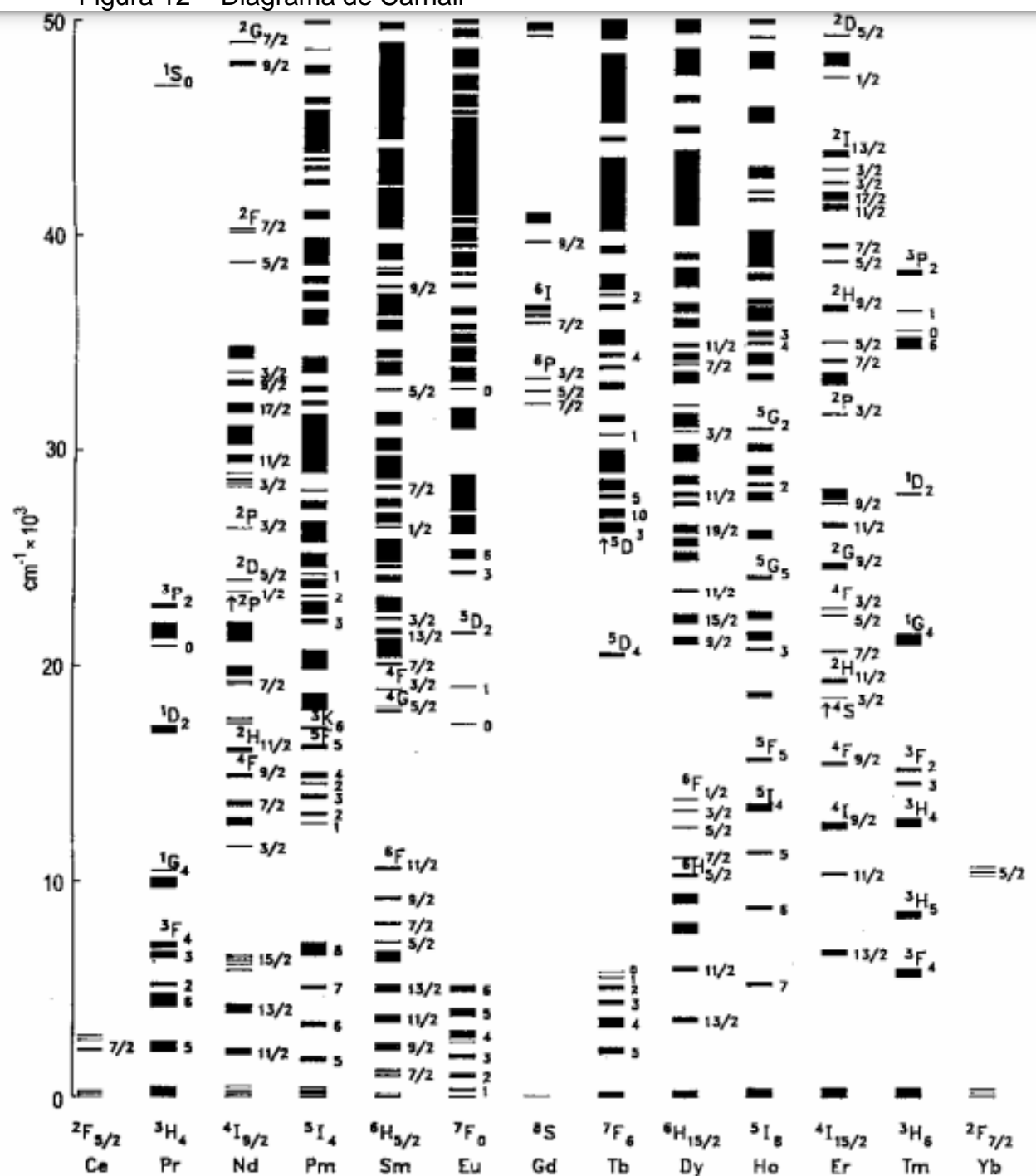
Devido às suas propriedades ópticas, os íons de terras-raras são classificados como uma categoria de íons ativadores, apresentando ampla aplicabilidade em diversas tecnologias. Em razão dessas características, seu uso tem se expandido significativamente (Cassanjes, 2003).

Os lantanídeos distinguem-se por possuírem, em seu estado neutro, a configuração eletrônica do xenônio, seguida pelo preenchimento progressivo das camadas subsequentes, representado por $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ (com n variando de 1 a 14). O estado de oxidação predominante desses elementos é o trivalente (TR^{3+}), embora alguns também possam apresentar estados divalente e tetravalente. Durante o processo de ionização, os íons terras-raras perdem elétrons dos orbitais mais externos (Batista, 2018).

Os íons TR^{3+} apresentam o fenômeno da contração lantanídica, caracterizado por uma redução progressiva e significativa do raio atômico e iônico à medida que o número atômico e o grau de ionização aumentam. Além disso, devido à natureza interna dos orbitais 4f, os elétrons neles localizados são blindados das interações com forças externas pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p. Como consequência, as propriedades ópticas dos íons TR^{3+} são pouco influenciadas pelo ambiente, mantendo-se praticamente inalteradas mesmo quando incorporadas a matrizes sólidas. Essa característica distingue os íons TR^{3+} dos metais de transição, cujos elétrons 3d encontram-se em orbitais mais externos e, portanto, são significativamente afetados pelo meio em que estão inseridos (Remonte, 2008).

Em espectroscopia, os níveis de energia dos íons terras-raras são representados pela notação $^{2S+1}L_J$, na qual L corresponde ao número quântico do momento angular total associado à camada 4f (designado pelas letras S, P, D, F, G, etc.), S representa o momento angular de spin total e J denota o momento angular total, definido pela relação $J=L+S$. A estrutura dos níveis de energia dos íons TR^{3+} é determinada pelas interações elétron-núcleo, elétron-elétron e spin-órbita. A interação elétron-elétron provoca a quebra da degenerescência dos microestados, resultando na separação dos níveis de energia segundo os termos ^{2S+1}L . Já o acoplamento spin-órbita promove o desdobramento adicional desses níveis, originando os subníveis J. (Silva, 2024). A Figura 12 ilustra a distribuição dos níveis de energia correspondentes à configuração eletrônica $4f^n$ dos íons trivalentes.

Figura 12 – Diagrama de Carnall



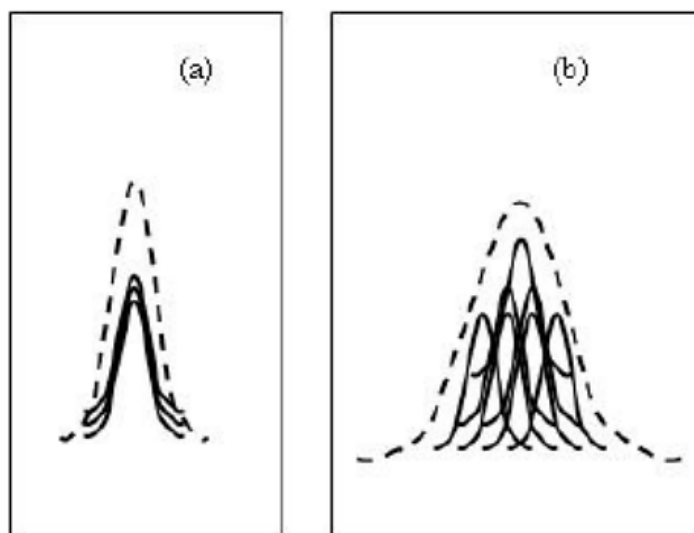
Fonte: Fragoso (2003, p.21).

Nota: Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.

O comportamento dos íons TR^{3+} difere significativamente quando incorporados em matrizes vítreas e cristalinas. Em cristais, os espectros ópticos geralmente apresentam uma estrutura bem definida, com transições nítidas e menos difusas. Por outro lado, em vidros, observa-se um alargamento espectral não uniforme, decorrente

da distribuição desordenada dos sítios de coordenação. Cada íon interage de forma distinta com o ambiente local, resultando em variações individuais nos níveis de energia (Amaral, 2010). A soma dessas variações contribui para o aumento da largura das linhas espectrais, fenômeno ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Pico de intensidade de luminescência para um conjunto de íons

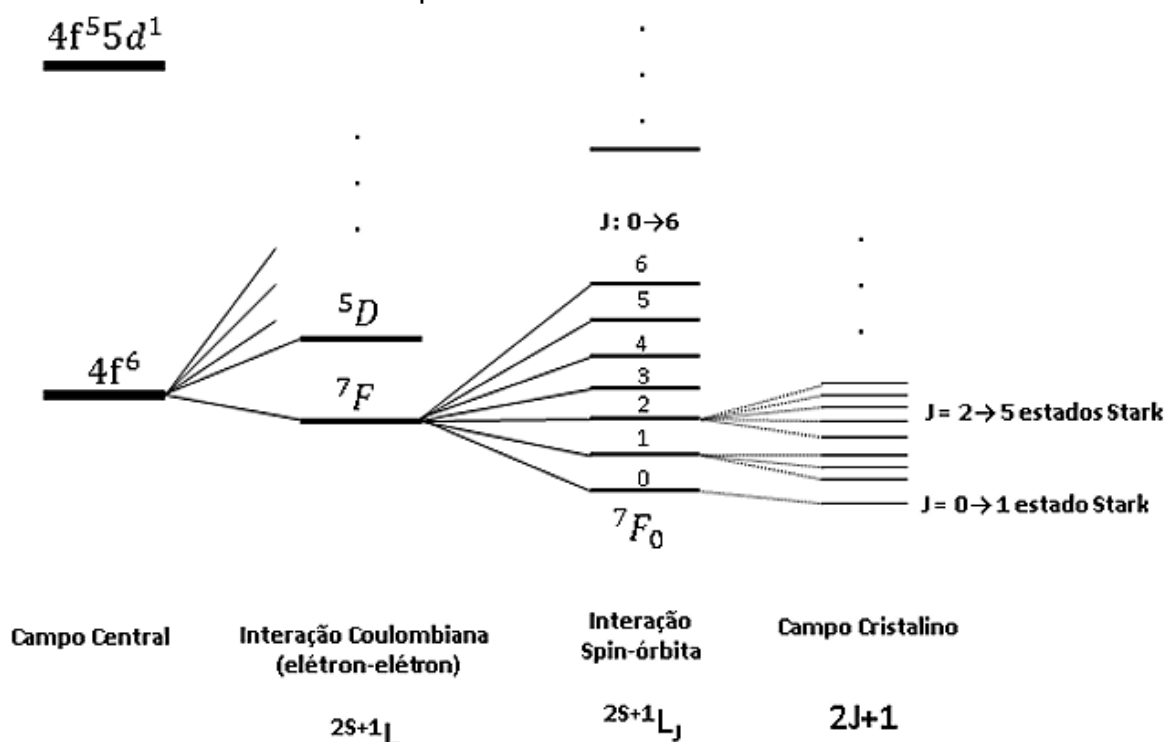


Fonte: Amaral (2010, p.07).

Legenda: (a) Em uma rede cristalina (largura de linha homogênea);
(b) Em uma rede vítrea (largura de linha não homogênea devido a soma dos diferentes sítios).

A separação dos subníveis energéticos dos íons TR^{3+} é determinada pelo número de elétrons envolvidos no sistema e pela simetria local do ambiente em que estão inseridos. A modificação desses subníveis ocorre devido à quebra da degenerescência, fenômeno resultante de três efeitos principais. Os dois primeiros efeitos ocorrem no íon livre e estão associados à interação Coulombiana, que descreve a repulsão entre os elétrons, e ao acoplamento spin-órbita, responsável pela interação entre o momento angular orbital e o momento de spin dos elétrons. O terceiro efeito torna-se relevante quando o íon terra-rara é incorporado em uma matriz, sendo resultado da interação com o campo cristalino. Essa interação modifica a distribuição dos níveis energéticos dos orbitais 4f, influenciando diretamente as propriedades ópticas do material. A Figura 14 ilustra como esses três efeitos contribuem para a quebra da degenerescência da configuração eletrônica 4f dos íons TR^{3+} , conforme descrito por Batista (2018), Cassanjes (2003) e Thiel (2003).

Figura 14 - Diagrama esquemático do desdobramento dos níveis de energia de um íon terra-rara devido a interação Coulombiana, interação spin-órbita e do campo cristalino

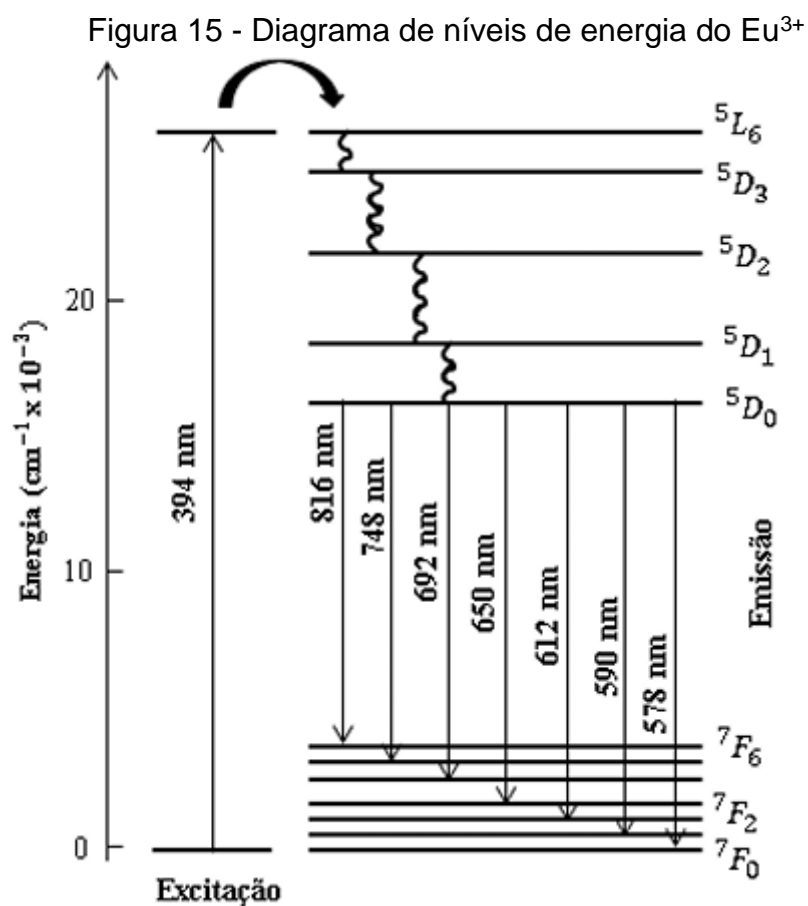


Fonte: Bosco (2013, p.27) apud adaptado por Batista (2018, p.43).

O elemento terra-rara európio (Eu) possui número atômico 63, massa atômica 152u, e distribuição eletrônica $[Xe] 4f^7 6s^2$, como íon trivalente (Eu^{3+}) a distribuição fica $[Xe] 4f^6$ (Binnemans, 2015). Pertence ao grupo dos lantanídeos na tabela periódica e é conhecido por suas notáveis propriedades de emissão de luz, especialmente nas regiões vermelha do espectro visível. As transições eletrônicas do európio envolvem movimentos de elétrons dentro dos orbitais f, que são altamente protegidos pela camada externa de elétrons, fazendo com que essas transições sejam minimamente afetadas pelo ambiente externo. No entanto, a natureza das transições 4f-4f permite que o európio sirva como uma sonda eficaz para investigar mudanças sutis em seu ambiente local (Žmojda *et al.*, 2020).

Uma das propriedades de destaque do európio é sua região de emissão. Compostos contendo o íon Eu^{3+} apresentam bandas de emissão que abrangem desde a região do visível até o infravermelho. Quando submetidos à excitação por radiação ultravioleta, esses materiais emitem luz na região do vermelho, tornando-os particularmente interessantes para aplicações em dispositivos fotônicos e optoeletrônicos (Silva, 2010).

Além de suas propriedades luminescentes, o íon európio (Eu^{3+}) é amplamente utilizado como sonda estrutural devido à sensibilidade de seus espectros de emissão às características do ambiente ao seu redor (Žmojda *et al.*, 2020). Quando incorporado em vidros ou cristais, suas transições ópticas permitem investigar a simetria local dos sítios onde está inserido. De modo geral, a presença de bandas largas nos espectros de emissão do Eu^{3+} indica a existência de sítios não homogêneos na matriz hospedeira (Binnemans, 2015; Silva, 2010). A Figura 15 apresenta o diagrama de níveis de energia do Eu^{3+} , destacando o nível $^5\text{D}_0$, que corresponde ao principal estado emissor desse íon. Já a Tabela 2 reúne as características das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0 \rightarrow 6$) do Eu^{3+} , conforme descrito por Batista (2018), Reis (2012) e Silva (2010).



Fonte: Batista (2018, p.45).

Tabela 2 – Características das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ do 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).

Para que um íon seja utilizado na elucidação estrutural de materiais, seus espectros ópticos devem apresentar variações conforme o ambiente químico ao seu redor. No caso do íon Eu^{3+} , a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ possui natureza de Dipolo Magnético (DM) e sua intensidade é pouco influenciada pelo meio onde o íon está inserido. Isso ocorre porque essa transição é praticamente independente da estrutura local, sendo considerada uma referência espectral.

Por outro lado, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, de caráter Dipolo Elétrico (DE), é altamente sensível ao ambiente químico e estrutural do íon. Sua intensidade varia conforme as alterações na simetria da vizinhança do Eu^{3+} (Binnemans, 2015; Silva, 2010). Dessa forma, a razão de intensidade entre essas duas transições, conhecida como razão de assimetria, pode ser utilizada como um indicador do grau de distorção da simetria de inversão ao redor do íon na matriz hospedeira. Segundo Amaral (2010, p. 64), essa razão é uma “[...] medida do grau de distorção de simetria de inversão do ambiente onde o íon está inserido na rede”. Assim, essa análise espectroscópica permite inferir informações sobre o sítio de simetria ocupado pelo Eu^{3+} , sendo amplamente utilizada na caracterização estrutural de vidros e materiais luminescentes (Binnemans, 2015).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ fornece informações importantes sobre a simetria do ambiente do íon, indicando que, quando presente, o íon está localizado em um ambiente de baixa simetria. Essa transição é proibida em ambientes com centro de inversão, e, portanto, se a intensidade dessa transição for muito baixa, pode-se inferir que a simetria do ambiente ao redor do íon é relativamente alta. Além disso, uma característica relevante dessa transição é que, como ambos os níveis 5D_0 e 7F_0 são não degenerados (com $J=0$), a observação de múltiplos picos nesta região do espectro sugere que o íon está presente em mais de um sítio emissor dentro da matriz. Esses detalhes fornecem informações valiosas sobre a distribuição dos sítios de emissão e a simetria local em materiais dopados com Eu^{3+} (Binnemans, 2015; Silva, 2010).

Além do európio, outras terras-raras, como o Érbio (Er^{3+}), também são amplamente utilizadas para dopagens e aplicações em luminescência. A concentração de íons de Érbio em vidros oxifluoretos tem um impacto significativo na modulação das propriedades de luminescência, especialmente no que se refere à conversão ascendente desses materiais. De acordo com He *et al.* (2024), as vitrocerâmicas dopadas com íons de Itérbio (Yb^{3+}) e Érbio (Er^{3+}) demonstram um mecanismo de interação no qual o Yb^{3+} atua como sensibilizador. Esse íon é capaz de absorver luz infravermelha e transferir a energia absorvida para o Er^{3+} , que, por sua vez, funciona como emissor de luz.

Esses vidros frequentemente contêm fluoretos, como o NaYF_4 , conhecidos por suas baixas energias de fônons, o que favorece um ambiente mais eficiente para a luminescência de terras-raras. O aumento da concentração de Érbio (Er^{3+}) tende a intensificar a luminescência, uma vez que ele eleva a probabilidade de captura da energia transferida pelo Itérbio (Yb^{3+}). No entanto, esse aumento na luminescência ocorre até um ponto de concentração ideal. Quando esse limite é ultrapassado, observa-se uma diminuição na luminescência, devido aos efeitos de concentração, nos quais a interação entre os íons de TR^{3+} pode levar a interferências mútuas e perdas de energia por mecanismos não radiativos.

Essa dinâmica enfatiza a importância de ajustar cuidadosamente a concentração de TR^{3+} para otimizar as propriedades luminescentes dos vidros oxifluoretos, equilibrando a maximização da emissão de luz com a minimização das perdas de energia (He *et al.*, 2024).

3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A investigação de materiais vítreos e vitrocerâmicas exige a aplicação de diversas técnicas de caracterização que possibilitem a compreensão detalhada de suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas. Entre essas técnicas, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a Difração de Raios-X (DRX) e a espectroscopia Raman destacam-se na caracterização térmica e estrutural, enquanto a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e a espectroscopia de fotoluminescência são amplamente utilizadas para a avaliação das propriedades ópticas dos materiais vítreos.

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica essencial para a caracterização térmica, permitindo a determinação de parâmetros fundamentais, como a temperatura de transição vítrea, cristalização e fusão, que são determinantes para a estabilidade térmica e a processabilidade dos materiais. Já a Difração de Raios-X (DRX) é utilizada para identificar a presença de fases cristalinas e confirmar o caráter amorfo dos vidros, sendo uma técnica indispensável na distinção entre materiais vítreos e vitrocerâmicas. Complementarmente, a espectroscopia Raman fornece informações detalhadas sobre a estrutura local dos materiais, permitindo a análise da evolução estrutural em função da composição química e da presença de diferentes unidades formadoras de rede.

No que se refere às propriedades ópticas, a espectroscopia UV-Vis possibilita a análise da transparência óptica dos materiais, fornecendo informações sobre a banda de absorção e a janela de transparência, fatores cruciais para aplicações fotônicas. Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) permite a identificação da transparência de comprimento de ondas maiores no infravermelho, identificando a janela de transparência das amostras caracterizadas. A espectroscopia de fotoluminescência possibilita a obtenção de dois tipos distintos de espectros: o espectro de emissão e o espectro de excitação. No espectro de emissão, a amostra é excitada por uma radiação de comprimento de onda fixo, permitindo a análise e o registro da intensidade das emissões resultantes ao longo de uma faixa específica do espectro eletromagnético. Essa técnica é extremamente útil para a compreensão dos mecanismos de transferência de energia e para a identificação das espécies envolvidas nesses processos, além de permitir a

análise das alterações estruturais que a matriz vítrea pode sofrer em decorrência de tratamentos térmicos.

Dessa forma, a combinação dessas técnicas é fundamental para a caracterização completa de vidros e vitrocerâmicas, possibilitando uma análise aprofundada de suas propriedades térmicas, estruturais e ópticas. A obtenção dessas informações é essencial para a otimização do desempenho desses materiais em aplicações tecnológicas avançadas, especialmente nas áreas de óptica, fotônica e optoeletrônica.

3.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise térmica é amplamente utilizada para estudar as propriedades dos materiais em função da temperatura. Conforme a definição da Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (ICTAC, 2014), a análise térmica é o estudo da relação entre a propriedade de uma amostra e sua temperatura conforme a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada. As propriedades ou quantidades físicas estudadas incluem calor, temperatura, massa, propriedades dimensionais, entre outras (Lever *et al.*, 2014).

As técnicas disponíveis para análise variam de acordo com a propriedade física que está sendo avaliada. As metodologias mais utilizadas, assim como os tipos de informações obtidas por meio de cada uma dessas técnicas, estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 - Principais técnicas de análises térmica e informações obtidas (Continua)

Propriedades físicas	Técnicas de medição	Tipos de informações obtidas	Unidades
Calor	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC	Temperaturas características (vítrea, cristalização, fusão, ebulição), capacidade calorífica, estabilidade térmica, etc.	mW(=mJ/s)
Temperatura	Análise Térmica Diferencial - DTA	Temperatura de fusão, temperatura de cristalização, temperatura de transição vítrea, oxidação, decomposição, etc.	μV

Tabela 4 - Principais técnicas de análises térmica e informações obtidas (Conclusão)

Massa	Análise Termogravimétrica – TGA	Desidratação, Oxidação, Pirólise, Evaporação, Sublimação, etc.	mg
Dimensão	Análise Termomecânica – TMA	Expansão Térmica, Encolhimento Térmico, Temperatura de Transição Vítreo, Temperatura de Amolecimento, etc.	µm

Fonte: Adaptado de Shimadzu (2022).

Entre as técnicas mencionadas, a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) baseiam-se no mesmo princípio de funcionamento. Ambas monitoram as mudanças físicas ou químicas da amostra em função da temperatura (ou tempo), mas diferem na forma como essas variações são medidas. No DTA, a análise é feita a partir da diferença de temperatura, enquanto no DSC a diferença é registrada em termos de energias. Conseqüentemente, a análise DTA fornece resultados qualitativos, enquanto a DSC oferece dados quantitativos.

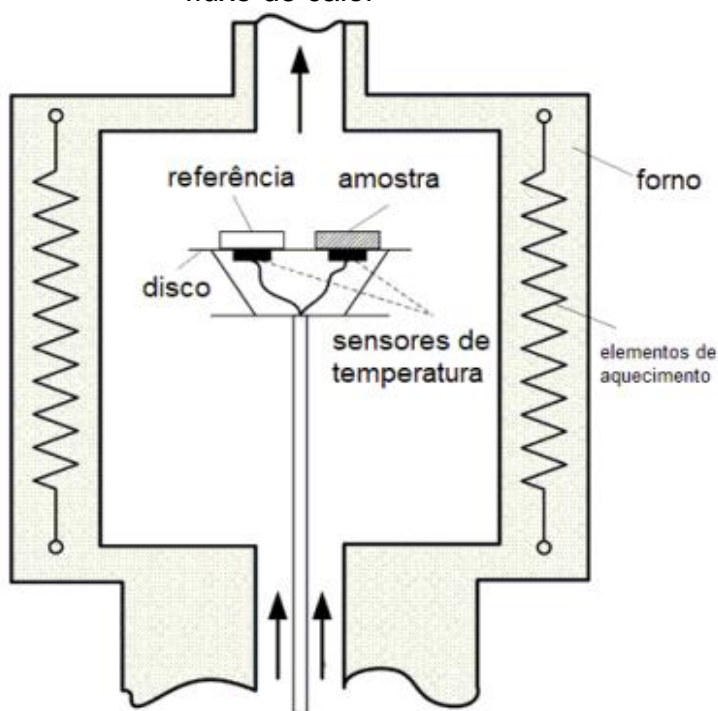
No caso de vidros, a técnica de DSC é amplamente utilizada devido à sua alta sensibilidade a pequenas variações de energia, que ocorrem durante transições de fase e mudanças estruturais no material. Essas variações podem ser detectadas ao longo dos processos de aquecimento, resfriamento ou durante isotermas nas temperaturas de transição do vidro (Silva, 2024). Através da identificação das variações de energia, torna-se possível medir quantitativamente as transições que ocorrem no material, além de determinar as temperaturas em que essas mudanças ocorrem.

O DSC funciona registrando a diferença de calor entre uma amostra e uma referência enquanto são aquecidas ou resfriadas. Cada reação química e transição física possui uma resposta térmica associada, que pode resultar na geração de calor (reação exotérmica) ou no consumo de calor (reação endotérmica). Essas reações geram um fluxo de calor que é registrado pelo equipamento, sendo detectado pela diferença de fluxo entre a amostra analisada e uma amostra de referência. Essa comparação permite ao equipamento identificar e quantificar as mudanças de energia envolvidas no processo.

No caso da caracterização térmica de vidros, o processo revela transições térmicas, como a temperatura de transição vítrea (T_g) e a cristalização, que aparece como pico exotérmico. Esses dados são fundamentais para entender as propriedades térmicas e o comportamento do vidro em diferentes condições, contribuindo significativamente para o entendimento das transformações térmicas que ocorrem no material.

A Figura 16 ilustra esquematicamente o equipamento de TG-DSC, no qual a amostra é colocada em um cadinho, geralmente feito de platina no caso de vidros, que é posicionado simetricamente no centro de um disco, junto a outro cadinho vazio, que serve como referência. A referência não apresenta eventos significativos e, portanto, mantém um comportamento estável. Quando o forno é aquecido, o calor flui igualmente pelos dois cadinhos. Se não houver nenhum evento termodinâmico na amostra, o calor que flui para o cadinho de referência será o mesmo. No entanto, se ocorrer algum evento térmico na amostra, será gerado um sinal diferencial, já que a transição não ocorre na referência, alterando assim a linha de base detectada.

Figura 16 - Diagrama esquemático da célula de medição DSC de fluxo de calor



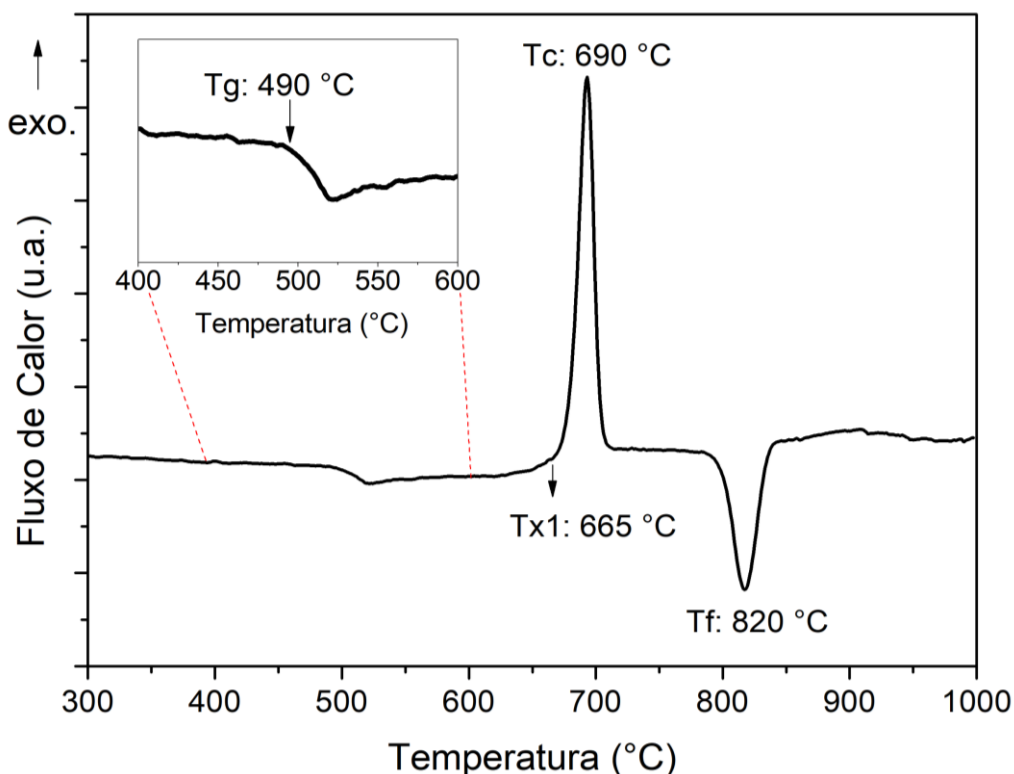
Fonte: Adaptado de Zheng et al. (2019, p.7851).

Com base nos dados fornecidos pelo equipamento, é possível gerar uma curva que reflete os eventos térmicos ocorridos. Cada evento térmico causa uma mudança

na linha de base, nessa pesquisa adotou-se como convenção de sinal o seguinte: reações endotérmicas aparecem como vales na curva, enquanto reações exotérmicas são representadas por picos, nas temperaturas correspondentes a esses eventos. Para materiais vítreos, os eventos termodinâmicos típicos que podem ser observados na curva de DSC incluem: a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x), a temperatura de cristalização (T_c) e a temperatura de fusão (T_f) (Pereira, 2016). Esses eventos estão ilustrados na Figura 17.

A transição vítrea (T_g) é o primeiro fenômeno observado em uma curva típica de DSC para vidros. Como mencionado anteriormente, essa temperatura é característica desse tipo de material e indica a região acima da qual os materiais amorfos (não cristalinos) se tornam fluidos, e abaixo da qual permanecem rígidos e imóveis, "congelados" em um estado desordenado não cristalino, o vidro. Por representar a transição entre os estados sólido e vítreo, a T_g aparece como um declínio na linha de base da curva, uma vez que é necessária uma quantidade mínima de energia para que o material passe de um estado para o outro. Esse declínio reflete a mudança na capacidade calorífica do material, que difere entre os estados líquido e sólido (Silva, 2024).

Figura 17 - Exemplo de curva DSC característicos de materiais vítreos



Fonte: Próprio autor (2024).

Após a transição vítrea, observa-se na Figura 17 o aparecimento de um evento exotérmico, que é representado por um pico na linha de base. O ponto mais alto desse pico corresponde à temperatura máxima de cristalização (T_c) do material. Em alguns casos, podem ser observadas múltiplas temperaturas de cristalização, uma vez que é possível a cristalização de várias fases. A temperatura de início de cristalização (T_x) marca o início do processo de cristalização. A diferença entre essa temperatura e a temperatura de transição vítrea ($T_x - T_g$) fornece uma indicação da estabilidade térmica do material em relação à cristalização.

Por fim, o último evento observado na curva de DSC é a temperatura de fusão (T_f). Como um fenômeno endotérmico, a T_f é representada por um vale na curva (para curvas DSC que adotam a convenção de exotérmico para cima no eixo y (ordenadas)), e corresponde à fusão das fases cristalinas presentes no material. As temperaturas de processamento do vidro são baseadas nos resultados obtidos pela DSC. A temperatura de fusão (T_f) é usada como referência para a fusão do vidro, enquanto a temperatura de recozimento é geralmente considerada cerca de 20 °C a 40 °C abaixo da T_g , dependendo da composição do vidro. Para promover a cristalização do vidro, é necessário realizar o tratamento térmico na temperatura correspondente à fase cristalina desejada.

3.2 CARACTERIZAÇÕES ESTRUTURAIS

As técnicas de caracterização estrutural utilizadas para esta pesquisa foram Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia Raman.

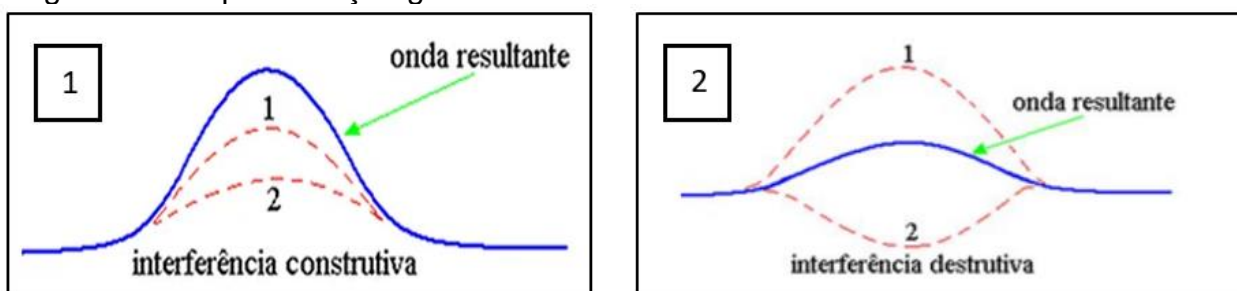
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A descoberta dos Raios-X por Wilhelm Conrad Roentgen em 1895 trouxe mudanças em várias áreas científicas, possibilitando avanços importantes em aplicações médicas e tecnológicas. Em especial, os estudos sobre a Difração de Raios-X (DRX) em cristais, iniciados por Laue, Friedrich e Knipping em 1912, inauguraram novas oportunidades para a análise de materiais cristalinos. Desde então, essas técnicas evoluíram e se tornaram ferramentas essenciais nos campos da ciência dos materiais e da engenharia. Os Raios-X são compostos por ondas

eletromagnéticas de alta energia, que variam de 100 eV a 100 keV, com comprimentos de onda entre 10^{-3} nm e 10 nm, o que corresponde aproximadamente à distância entre os planos atômicos de uma rede cristalina (Epp, 2016).

Quando os Raios-X incidem sobre a matéria, ocorre o espalhamento elástico, conhecido também como espalhamento Rayleigh. A interação entre os fótons e os elétrons ao redor dos núcleos atômicos, devido à disposição periódica da estrutura cristalina, surgem fenômenos de interferência construtiva e destrutiva, gerando padrões de difração característicos. Esses padrões podem ser utilizados para investigar e analisar a estrutura cristalina dos materiais (Epp, 2016). Se os feixes difratados por cada camada estiverem fora de fase, ocorre interferência destrutiva, resultando na ausência de picos no difratograma gerado. Em contrapartida, quando os feixes difratados estão em fase, a intensidade da onda se intensifica devido à interferência construtiva, manifestando-se por meio de um pico, como apresentado na Figura 18 (Chauhan, A.; Chauhan, P., 2014).

Figura 18 - Representação gráfica da interferência de ondas

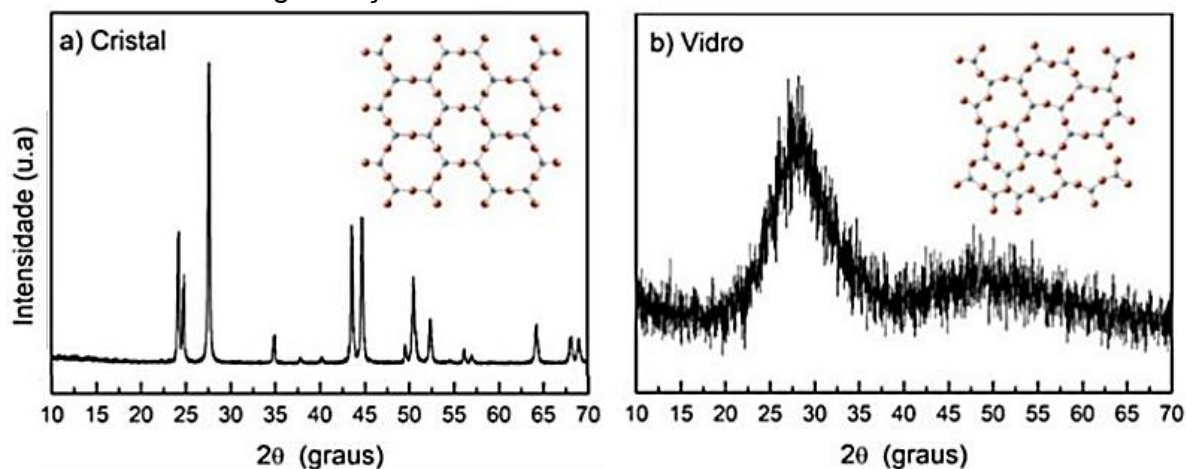


Fonte: Adaptado de Silva (2024).

Legenda: 1) Interferência construtiva;
2) Interferência destrutiva.

Assim, o difratograma obtido serve como um retrato da cristalinidade do material, uma vez que apenas estruturas organizadas e com periodicidade atômica são capazes de gerar interferência construtiva (Figura 19a). Em contrapartida, em materiais não cristalinos, como os vidros, o espectro não apresenta picos devido à sua estrutura desorganizada apresentando apenas o halo característico de materiais não cristalinos (Figura 19b).

Figura 19 - Exemplo de um padrão de DRX e as suas representações de organização atômica



Fonte: Mendoza (2021, p.49).

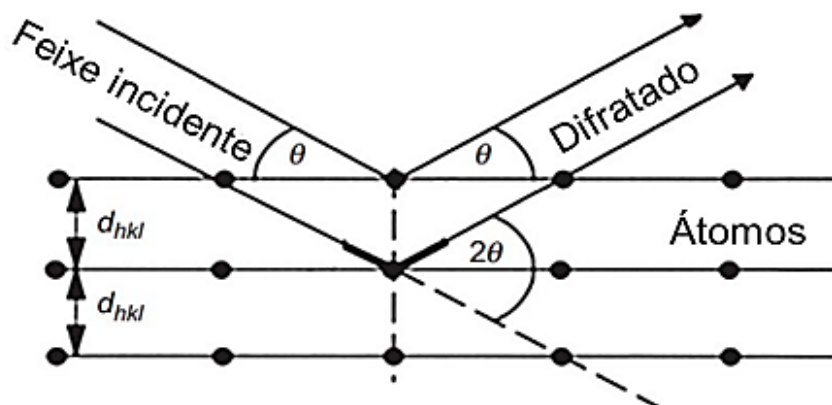
Legenda: a) Cristal;
b) Vidro.

Para que ocorra interferência construtiva, é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita. Essa lei estabelece uma relação entre o comprimento de onda da radiação eletromagnética, o ângulo de difração e o espaçamento da rede em uma amostra cristalina (Epp, 2016). A Figura 20 apresenta os detalhes sobre a condição geométrica necessária para determinar a lei de Bragg, conforme descrito na Equação 1.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad . \quad (1)$$

Onde: n representa a ordem da difração, λ corresponde ao comprimento de onda do feixe incidente em nanômetros (nm), d_{hkl} é o espaçamento da rede em nanômetros, e θ é o ângulo do feixe difratado em graus.

Figura 20 - Condição geométrica dada por Bragg para difração nos planos da rede cristalina



Fonte: Adaptado de Epp (2016 p.85).

Os difratômetros de Raios-X são essencialmente constituídos por três componentes principais: um tubo que gera Raios-X, um suporte para a amostra e um detector de Raios-X (James, 2005). Os Raios-X gerados pelo tubo passam por um processo de filtragem para produzir radiação monocromática, são colimados e, em seguida, direcionados para a amostra, que, no caso de vidros, geralmente se apresenta na forma de pó. Ao atingir as camadas atômicas, se ocorrer interferência construtiva, os raios difratados são captados pelo detector. A varredura é realizada em uma gama de ângulos 2θ , assegurando que todas as direções de difração possíveis da rede sejam exploradas (Bunaciu; Udristoiu; Aboul-Enein, 2015).

Essa técnica de caracterização é não destrutiva e, a partir dos dados obtidos pelo equipamento, é gerado um padrão de difração, como ilustrado na Figura 19. Ao comparar esses dados com uma base de dados existente, é possível identificar os compostos presentes na amostra e seu grau de cristalinidade. Além disso, também pode-se calcular o tamanho médio do cristalito e identificar as fases cristalinas, quando elas estão presentes.

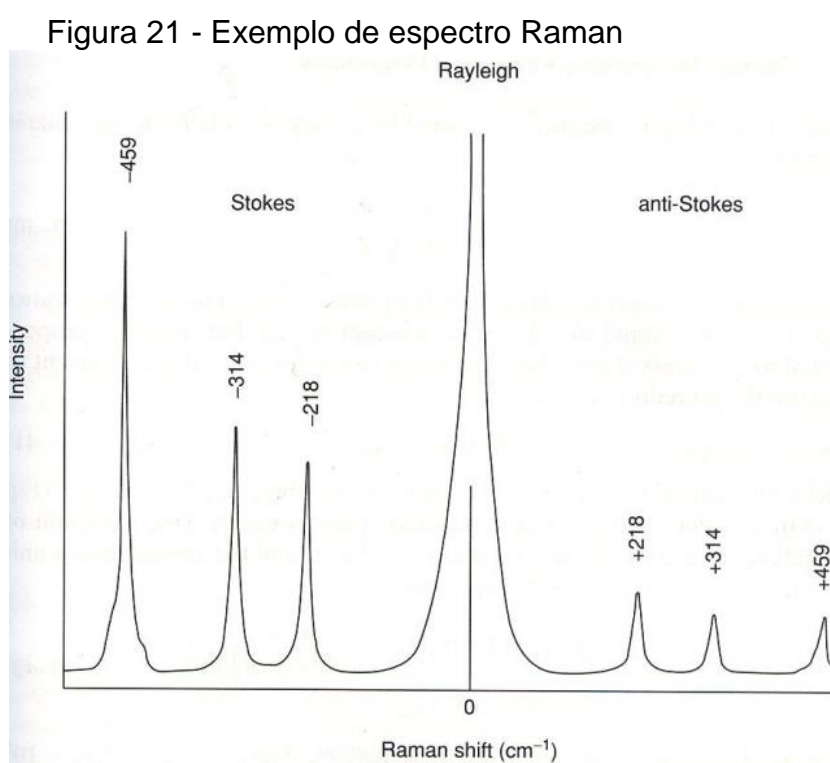
3.2.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico de radiação monocromática. Nesse processo, há uma troca de energia entre o fóton e a molécula, resultando em um fóton espalhado com energia superior ou inferior à do fóton original. Essa variação de energia é compensada por alterações nos níveis rotacionais e vibracionais da molécula, o que permite obter informações sobre seus níveis energéticos. A diferença de energia entre a radiação incidente e a radiação espalhada permite identificar como os átomos estão conectados, fornecendo assim dados sobre a geometria molecular. Além disso, essa análise revela como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente ao redor. Desde o início, muitos estudos teóricos e experimentais em espectroscopia Raman concentraram-se nos princípios do espalhamento inelástico e em sua utilidade para a análise da estrutura molecular (Javier, 2014).

O espalhamento resultante da interação da radiação com o material em estudo pode ocorrer de três maneiras distintas:

- Espalhamento elástico ou Rayleigh: neste caso, a energia das radiações incidente e espalhada é idêntica.
- Espalhamento inelástico Stokes: parte da energia da luz é absorvida pela molécula, o que faz com que a energia da radiação espalhada seja menor do que a da radiação incidente.
- Espalhamento inelástico anti-Stokes: a molécula perde energia, resultando em uma radiação espalhada com maior energia do que a incidente.

Conforme pode ser observado na Figura 21:



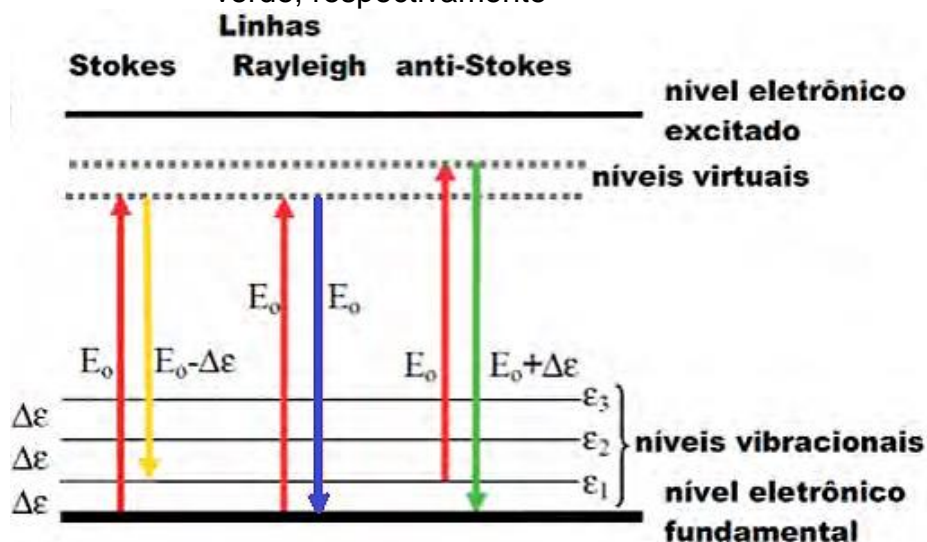
Fonte: Adaptado de Affatigato (2017, p.11).

Como pode ser observado, os picos de Stokes estão associados a frequências mais baixas e energias menores dos fótons. O lado Anti-Stokes é simétrico, porém corresponde a frequências e energias mais elevadas. As linhas de Stokes são mais intensas porque, segundo a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, a quantidade de moléculas no estado vibracional fundamental ($\nu = 0$) é significativamente maior do que no primeiro estado excitado ($\nu = 1$) (Affatigato, 2017).

Raman descobriu que a luz visível pode excitar o sistema a níveis de energia virtuais, representados por linhas pontilhadas (Figura 22), que rapidamente retornam ao seu estado original. Quando esse decaimento ocorre para o nível fundamental, o

espalhamento resultante é classificado como elástico; a linha correspondente é chamada de Rayleigh e não oferece informações relevantes sobre as características do sistema. Por outro lado, se o sistema decai para um nível vibracional mais elevado (denotado como ϵ_1 , indicado pela seta amarela), a energia do fóton espalhado é reduzida, pois parte da energia do fóton incidente foi absorvida pelo sistema. Esse processo resulta em um aumento da temperatura da amostra. No espectro Raman, a energia do fóton que foi espalhado origina uma linha conhecida como Stokes. Em situações em que a amostra já se encontra em um nível vibracional mais elevado devido à excitação térmica, o laser pode elevá-la a um novo nível virtual. Nesse caso, o decaimento pode ocorrer de volta para o estado fundamental, levando à geração de uma linha (indicado pela seta verde) que apresenta uma diferença de energia ($\Delta\epsilon$) maior do que a energia do fóton incidente. Essa linha é chamada de anti-Stokes. Embora a intensidade da linha anti-Stokes seja geralmente muito inferior à da linha Stokes, ambas fornecem informações valiosas sobre as características vibracionais do sistema em análise (Hinrichs, 2014).

Figura 22 - Esquema de níveis de energia de uma amostra. As transições que dão origem às linhas Stokes, Rayleigh e anti-Stokes estão indicadas com setas descendentes amarela, azul e verde, respectivamente



Fonte: Adaptado de Hinrichs (2014, p.148).

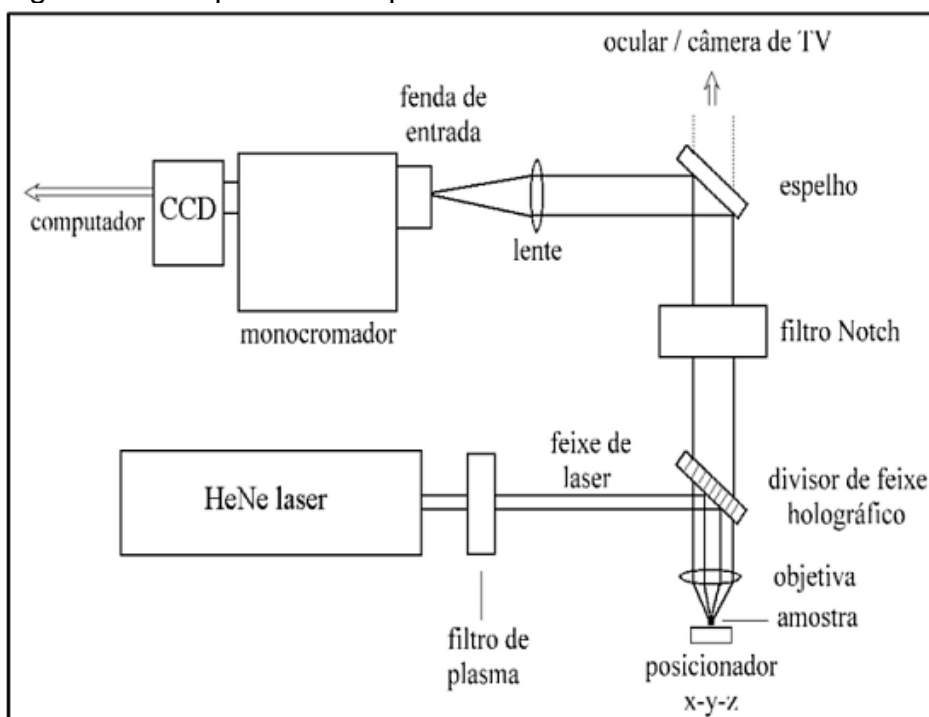
Os espalhamentos inelásticos, especialmente, são mais relevantes para fornecer informações estruturais sobre a amostra, pois a diferença de energia entre as radiações incidente e espalhada está diretamente relacionada às vibrações

moleculares. O comportamento do material é representado em um espectro que exhibe a energia da radiação espalhada em função de sua intensidade.

Como cada grupo molecular possui vibrações características e exclusivas, a análise dessas vibrações possibilita a obtenção de dados como a composição química, as propriedades das ligações entre os átomos, a geometria molecular predominante na amostra, além de permitir a distinção entre diferentes polímeros (Barbosa, 2017).

O sistema do espectrômetro Raman é demonstrado conforme o esquema da Figura 23. Uma fonte de radiação monocromática, geralmente um laser na faixa do visível, é direcionada para a amostra através de uma lente de microscópio. Os fótons que são espalhados e apresentam comprimentos de onda diferentes do laser são filtrados e separados por filtros holográficos. Esses fótons, cujos comprimentos de onda foram alterados, são então dispersos por uma grade de difração e detectados por uma câmera CCD (dispositivo de carga acoplada) (Hinrichs, 2014).

Figura 23 - Esquema do espectrômetro Raman



Fonte: Perottoni (2004, P.47).

Dessa forma, é gerado um espectro que, a partir das posições, larguras e formas dos picos, permite obter informações sobre as características estruturais da amostra. Nos espectros Raman de materiais vítreos, as bandas são mais alargadas

em comparação às bandas de materiais cristalinos, devido à falta de simetria, o que resulta em níveis vibracionais menos definidos do que nos cristais. Portanto, para vidros, realiza-se a comparação das bandas com uma referência de composição similar em estado cristalino (Pereira, 2016).

3.3 CARACTERIZAÇÕES ÓPTICAS

Quando um feixe de onda eletromagnética interage com a superfície de um sólido, diversos fenômenos podem ocorrer simultaneamente, conforme ilustrado na Figura 24. Na absorção, há a excitação de um elétron do estado fundamental para um nível superior de energia. Esse processo ocorre quando a energia do fóton incidente corresponde exatamente à diferença de energia entre os níveis eletrônicos, permitindo sua absorção. Na reflexão, parte da luz incidente retorna ao meio de origem, sendo o ângulo de reflexão equivalente ao ângulo de incidência, em conformidade com as leis ópticas. O espalhamento, que pode ser elástico ou inelástico, é provocado pelo desvio na trajetória da luz ao interagir com o material, resultando em uma atenuação da intensidade do feixe incidente. Na transmissão, o feixe de luz atravessa a amostra, propagando-se para o outro lado do material sem ser completamente absorvido ou refletido. Na luminescência, o fenômeno ocorre pela emissão de um fóton quando um elétron, previamente excitado a um nível energético mais elevado, realiza a transição de retorno ao estado fundamental. Esse processo é intrinsecamente associado à liberação de energia na forma de radiação luminosa (Batista, 2018).

Figura 24 - Incidência de um feixe de luz em um sólido



Fonte: Batista (2018, p.56).

A caracterização óptica de vidros desempenha um papel crucial na compreensão de suas propriedades fundamentais. Duas técnicas amplamente utilizadas nesse contexto são a espectroscopia no UV-Vis-NIR (Ultravioleta-Visível-Infravermelho Próximo) e a espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR), especialmente quando se objetiva determinar a janela de transparência do vidro.

As técnicas de espectroscopia no UV-Vis e espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR) foram empregadas para obter a janela de transparência dos vidros selecionados.

3.3.1 Espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

A espectroscopia de absorção UV-Vis funciona utilizando radiação eletromagnética em comprimentos de onda que abrangem as regiões do ultravioleta e visível. Para gerar essa radiação, uma lâmpada de deutério é empregada para a região do ultravioleta, enquanto para a região do visível é utilizada uma lâmpada de tungstênio ou halogênio. Grades de difração desempenham o papel de monocromadores, selecionando os comprimentos de onda apropriados para a análise (Atvars; Martelli, 2002).

A amostra absorve a radiação incidente para promover um elétron de seu estado fundamental, que corresponde ao menor nível de energia, para um estado excitado, que está em um nível de energia mais alto. Essa transição eletrônica só ocorre se a energia do fóton incidente for igual à diferença de energia, conhecida como "gap de energia", entre o estado fundamental e o excitado. Como cada material possui um *gap* de energia específico, a absorção da radiação acontecerá em diferentes faixas de comprimentos de onda, variando entre as regiões do ultravioleta e do visível, dependendo das características do composto. A quantidade de radiação que é absorvida pela amostra pode ser determinada medindo-se a radiação que atravessa o material sem sofrer qualquer tipo de interação óptica, conhecida como radiação transmitida, comparando-a com a radiação incidente originalmente. Assim, a diferença entre a radiação inicial e a final indica a quantidade de radiação absorvida pelo material (Akash; Rehman, 2020).

A espectroscopia baseia-se na lei de Lambert-Beer, que fornece a fundamentação matemática para a medição da absorção de radiação por amostras em estado sólido, líquido ou gasoso. Essa lei se aplica às regiões do espectro eletromagnético que abrangem o ultravioleta, o visível e o infravermelho, permitindo quantificar a radiação absorvida por uma amostra em função da sua concentração e da espessura do meio atravessado pela luz. As Equações (2, 3 e 4) estabelecem a correlação entre a transmitância e a absorbância de uma amostra. Com base nessas equações, é possível gerar um espectro UV-Visível, onde o eixo x representa o comprimento de onda ou a frequência da radiação, e o eixo y indica a intensidade da absorção ou transmissão. Esse tipo de gráfico permite visualizar como a amostra absorve radiação em diferentes comprimentos de onda, proporcionando informações valiosas sobre suas propriedades ópticas e eletrônicas (Rocha *et al.*, 2018).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

$$A = -\log T \quad (3)$$

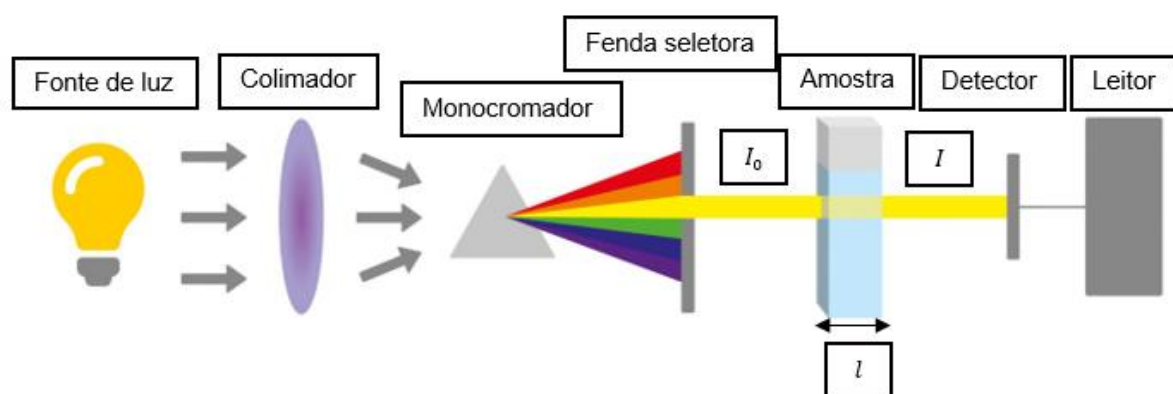
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (4)$$

Nessas equações, I_0 representa a intensidade do feixe de luz incidente sobre a amostra, enquanto I é a intensidade do feixe que atravessa a amostra após a interação. O termo ε refere-se ao coeficiente de absorvidade molar, medido em unidades de $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que indica a capacidade de uma substância de absorver luz em um determinado comprimento de onda. O parâmetro l corresponde ao caminho óptico, ou seja, a distância que a luz percorre dentro da amostra, conforme ilustrado na Figura 25. Já C se refere à concentração molar da espécie em análise. Esses fatores são fundamentais para determinar a absorbância da amostra, conforme descrito pela lei de Lambert-Beer.

O equipamento utilizado para espectroscopia é composto por quatro componentes principais: a fonte de luz, o monocromador, a fenda seletora e o detector. A função da fonte de luz é gerar radiação que será utilizada na análise. O monocromador, juntamente com a fenda seletora, tem o papel crucial de filtrar e isolar os comprimentos de onda, permitindo que apenas um comprimento de onda específico passe de cada vez. Esse feixe de luz, após ser selecionado, é direcionado

para atravessar a amostra. No lado oposto à fonte de luz, encontra-se o detector, que mede a quantidade de luz transmitida pela amostra, ou seja, aquela que não foi absorvida. Com base na quantidade de luz transmitida e registrada pelo detector, é possível determinar as propriedades da amostra, como sua capacidade de absorção em diferentes comprimentos de onda. A Figura 25 apresenta um diagrama simplificado que ilustra o funcionamento dessas partes no processo de medição (Rocha *et al.*, 2018).

Figura 25 - Esquema simplificado do funcionamento do espectrofotômetro de UV-Vis-NIR



Fonte: Adaptado de Kasvi (2014).

No caso dos vidros, essa técnica possibilita a obtenção de informações ópticas essenciais, como o valor do *band-gap* (ou intervalo de energia) do material, que é crucial para entender suas propriedades eletrônicas. Além disso, permite a análise das bandas de absorção associadas às transições eletrônicas de íons absorvedores presentes no vidro. A técnica também possibilita o cálculo da força do oscilador, um parâmetro que pode ser determinado utilizando a teoria de Judd-Ofelt, que descreve as intensidades de transições eletrônicas em materiais com íons lantanídeos, contribuindo para a compreensão detalhada das interações ópticas no material (Barbosa, 2017).

Os gráficos resultantes apresentam a absorvância (ou transmitância) em função do comprimento de onda. Em seguida, os valores de absorvância são convertidos em coeficiente de absorção (em cm^{-1}) para que possam ser normalizados de acordo com a espessura da amostra. Essa normalização é necessária para garantir que as comparações entre diferentes amostras ou medições sejam consistentes,

independentemente das variações na espessura, permitindo uma análise mais precisa das propriedades ópticas do material.

3.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) é uma modificação da técnica de espectroscopia no Infravermelho (IRS) que faz uso de dois feixes de radiação eletromagnética para gerar um interferograma. Nessa técnica, ao variar o percurso óptico entre os dois feixes, é produzido um sinal que pode ser processado. Utilizando cálculos matemáticos, com base na Transformada de Fourier, é possível converter a distância do caminho óptico em valores de frequência de radiação e vice-versa. A Transformada de Fourier é representada pela Equação 5:

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu} \delta) d\bar{\nu} \quad (5)$$

Onde $I(\delta)$ é a intensidade do feixe, $\bar{\nu}$ é o número de onda e $B(\bar{\nu})$ é a densidade espectral da potência.

Esta equação corresponde a uma das metades de um par cosseno na Transformada de Fourier, sendo que a outra metade é representada pela Equação 6:

$$B(\bar{\nu}) = \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\bar{\nu} \delta) d\delta \quad (6)$$

O uso da Transformada de Fourier possibilita a otimização das funções de um sistema de espectroscopia no Infravermelho (IRS), proporcionando à espectrometria de infravermelho por Transformada de Fourier maior sensibilidade e rapidez na realização das análises (Gonçalves, 2012).

A irradiação na amostra acontece essencialmente pelo aquecimento de um material sólido que atua como fonte, emitindo radiação infravermelha. Essa radiação interage com um conjunto de espelhos e interferômetros, que geram interferências

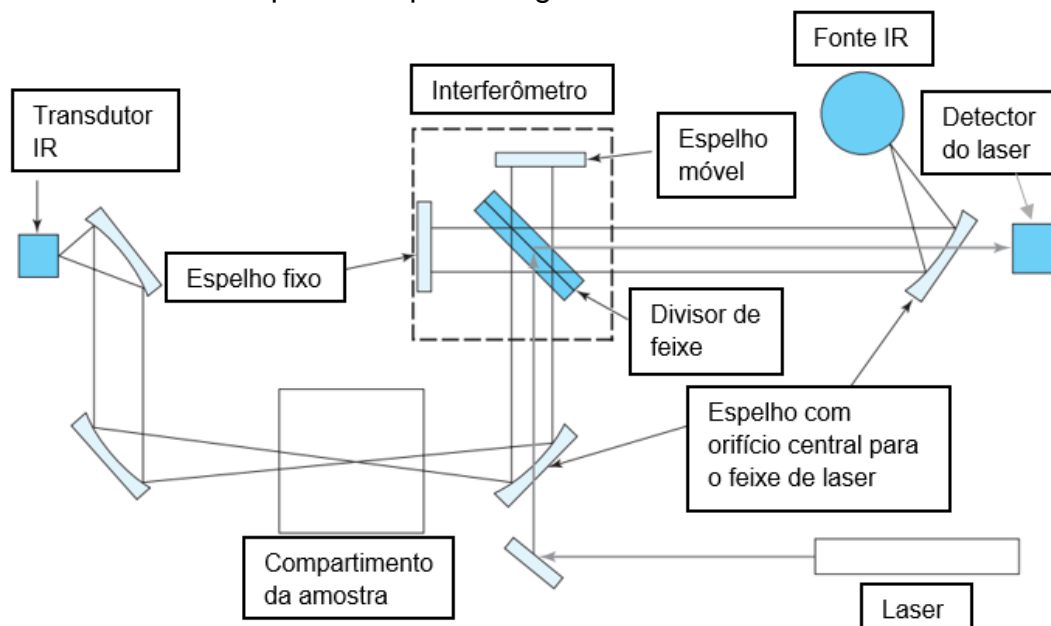
construtivas e destrutivas, direcionando o feixe de luz para a amostra. Durante esse processo, a amostra absorve certos comprimentos de onda da radiação incidente, enquanto a luz que não é absorvida é transmitida. A radiação transmitida é então captada por um detector, resultando na formação de um interferograma. Um software especializado realiza um processamento matemático desse interferograma, utilizando a transformada de Fourier para convertê-lo em uma curva característica de absorção. (Barbosa, 2017).

A Figura 26 ilustra um espectrômetro de FTIR de feixe único, que opera em um interferômetro. Na primeira parte do sistema, a radiação infravermelha (IV) da fonte passa pelo divisor de feixe, atinge um espelho fixo, retorna ao divisor e depois atravessa a amostra até chegar ao transdutor de IV. No segundo braço, a radiação também vai ao divisor, é refletida para um espelho móvel e, em seguida, retorna ao divisor antes de ir para a amostra e para o transdutor.

Quando os dois feixes de luz se encontram novamente no divisor, podem interferir entre si se a diferença de fase for adequada. O resultado dessa interferência é um gráfico do sinal em função do deslocamento do espelho, chamado de interferograma, que contém informações sobre todas as frequências presentes. O espectro, que representa a intensidade em relação ao número de onda, é obtido através da Transformada de Fourier (FT) do interferograma, podendo ser calculado por computador.

Para calcular o espectro de referência, um compartimento de amostra vazio é utilizado. Depois, a amostra é colocada no compartimento, e seu espectro é obtido. A absorbância da amostra é, então, calculada para cada número de onda, com base na razão entre a intensidade da amostra e a intensidade de referência.

Figura 26 - Esquema do funcionamento e tratamento de dados do equipamento de espectroscopia na região do infravermelho



Fonte: Adaptado de Skoog; Holler; Crouch (2009, p.4631).

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica de medição direta e não destrutiva, que permite a análise de amostras em diversos estados físicos (gasoso, líquido e sólido).

A radiação infravermelha tem a capacidade de induzir transições vibracionais nas ligações químicas da amostra. A energia absorvida durante essas vibrações é registrada pelo equipamento e pode ser correlacionada aos grupos moleculares presentes na amostra, uma vez que cada grupo possui características únicas de frequência vibracional. Dessa forma, essa técnica pode ser utilizada em estudos nas áreas de materiais, alimentos, farmacêutica, geologia, entre outras diversas disciplinas.

Em relação aos vidros, essa técnica é valiosa, pois possibilita a determinação da janela de transparência na região do infravermelho, conhecida como fronteira multifônica. Essa absorção ocorre devido às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos. Além disso, os espectros obtidos por meio da técnica FTIR permitem monitorar as variações nas vibrações das ligações na matriz vítrea, causadas pela adição de modificadores e intermediários na rede. Assim, essa técnica não apenas permite identificar o limite da janela de transparência do material, mas também possibilita uma análise estrutural, comparando os modos vibracionais das ligações presentes na amostra (Barbosa, 2017).

Na análise espectroscópica, diferentes técnicas utilizam diferentes unidades de medida para representar seus resultados. A espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) apresenta seus resultados em termos de comprimento de onda, comumente expresso em nanômetros (nm). Por outro lado, a espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) apresenta os resultados em número de onda, expresso em cm^{-1} . Para unificar a análise de ambas as técnicas em uma mesma unidade de medida, torna-se necessária a conversão dos valores de número de onda ($\bar{\nu}$) para comprimento de onda (λ).

Dessa forma, a conversão dos resultados de FTIR para comprimento de onda em nanômetros possibilita uma análise mais integrada e uniforme, permitindo uma comparação direta com os resultados obtidos pela técnica de UV-Vis. Essa uniformidade é fundamental para interpretar de maneira consistente os fenômenos observados nas diferentes regiões espectrais.

O número de onda é definido como o inverso do comprimento de onda. Portanto, a conversão pode ser realizada utilizando a Equação 7:

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \cdot 10^7 \quad (7)$$

Onde:

$\bar{\nu}$ - Representa o número de onda, expresso em cm^{-1} .

λ - Representa o comprimento de onda (nm).

3.3.3 Espectroscopia de fotoluminescência

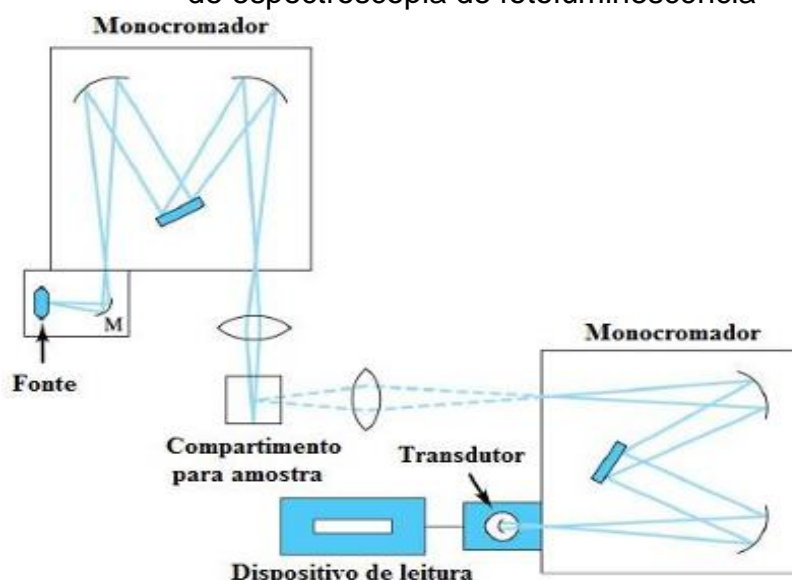
A principal diferença entre a fotoluminescência e outras técnicas baseadas na absorção de luz reside no fato de que, na fotoluminescência, após a excitação eletrônica — promovida pela absorção de energia — o elétron retorna ao estado fundamental emitindo radiação em um comprimento de onda característico. Esse fenômeno é denominado decaimento radiativo. Em contraste, nas demais técnicas ópticas, a energia absorvida é predominantemente dissipada sob a forma de calor, por meio de colisões do elétron excitado com átomos ou moléculas adjacentes, caracterizando um processo de decaimento não radiativo. Assim, a emissão de luz

resultante da absorção de radiação caracteriza o fenômeno da fotoluminescência, sendo os materiais que exibem essa propriedade denominados fotoluminescentes (Akash; Rehman, 2020).

Dois fatores principais podem determinar se o processo de decaimento será radiativo ou não radiativo: a energia dos fônons da rede e o intervalo de energia (gap) entre o estado excitado e o estado fundamental. Quando a energia dos fônons é inferior à energia de separação entre os níveis eletrônicos, aumenta-se a probabilidade de ocorrência de decaimento radiativo. Dessa forma, estruturas com baixas energias vibracionais favorecem a emissão de fótons durante o retorno do elétron ao seu estado fundamental (Silva, 2024).

Nessa técnica, a radiação emitida pelo elétron é detectada e, a partir desse sinal, é possível obter dois tipos de espectros: o espectro de emissão e o espectro de excitação. Para compreender adequadamente a distinção entre esses dois espectros, é necessário considerar os componentes fundamentais do equipamento empregado, o espectrofluorímetro. Esse instrumento é constituído, essencialmente, por uma fonte de luz policromática, um sistema de detecção e dois monocromadores — um responsável pela seleção da radiação de excitação e outro pela seleção da radiação de emissão. Dessa forma, é possível controlar tanto a radiação incidente utilizada para excitar os elétrons quanto a radiação emitida, que será analisada. Um diagrama simplificado do espectrofluorímetro está representado na Figura 27.

Figura 27 - Diagrama simplificado do funcionamento do equipamento de espectroscopia de fotoluminescência



Fonte: Skoog *et al.* (2015, p.375) apud Barbosa, (2017, p.48).

Na espectroscopia de emissão, um comprimento de onda específico é selecionado pelo monocromador de excitação, enquanto o monocromador de emissão realiza a varredura, registrando os diferentes comprimentos de onda emitidos durante o decaimento radiativo. Já na espectroscopia de excitação, o objetivo é identificar a transição eletrônica mais eficiente para um estado emissivo específico; nesse caso, o monocromador de emissão é mantido fixo em um comprimento de onda correspondente à emissão desejada, enquanto o monocromador de excitação varre diferentes comprimentos de onda incidentes, a fim de determinar aquele que mais eficientemente promove a excitação eletrônica (Brand; Johnson, 2011).

Outra análise possível por meio do espectrofluorímetro é a determinação do tempo de vida radiativo (τ). Esse parâmetro representa o intervalo de tempo necessário para que um elétron, no estado excitado, retorne ao estado fundamental, podendo estar associado tanto a processos radiativos quanto não radiativos (Cassanjes, 2003). A medida do tempo de vida é realizada mediante a excitação da amostra com um laser pulsado, sendo o decaimento da intensidade de emissão monitorado ao longo do tempo — geralmente na escala de milissegundos — até que o sistema seja novamente excitado (Fragoso, 2003).

Este decaimento é exponencial, correspondendo ao tempo para o decaimento de $1/e$ ou 36,8% da população inicial, podendo ser descrito pela Equação 8, sendo que I representa a intensidade no tempo t , I_0 a intensidade no tempo t_0 e τ_{exp} é o tempo de vida experimental (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023).

$$I = I_0 e^{\frac{-1}{\tau_{\text{exp}}} t_0} \quad (8)$$

É possível realizar a linearização da Equação 8, e o coeficiente linear da Equação 9 será $-1/\tau$.

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} t_0 \quad (9)$$

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho consiste em sintetizar e caracterizar vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos com altos teores de fluoreto lantânio para possíveis aplicações em fotônica.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar amostras vítreas no sistema $(100-y-x) P_2O_5 - yM_2O - xLaF_3$ pelo método de fusão/resfriamento. Sendo $M=Na$ ou K . Onde o “x” representa a maior concentração possível de fluoreto de Lantânio (LaF_3) sem prejuízo na formação vítrea;
- b) Analisar o domínio vítreo do sistema variando o teor de LaF_3 (“x”) na composição inicial;
- c) Caracterizar as propriedades térmicas das amostras produzidas por análise DSC (Calorimetria Exploratória Diferencial), a fim de determinar as temperaturas características e estabilidade térmica;
- d) Determinar o caráter não cristalino dos vidros por difração de raios X (DRX);
- e) Realizar análise estrutural por medidas de espectroscopia Raman;
- f) Preparar vitrocerâmicas por meio de tratamentos térmicos realizados nos vidros selecionados;
- g) Realizar medida de DSC e DRX das vitrocerâmicas a fim de se determinar qual(uais) fase(s) cristalina(s) foram obtidas e estabelecer o grau de cristalinidade dos materiais vitrocerâmicas;
- h) Dopar os vidros com íons terras-raras (Eu^{3+});
- i) Realizar medidas de espectroscopia UV-Vis e FTIR para identificar a janela de transparência dos materiais estudados;
- j) Estudar as propriedades luminescentes das amostras dopadas por espectroscopia de fluorescência.

5 JUSTIFICATIVA

Materiais vítreos são promissores em diversas aplicações, especialmente quando se trata da área de fotônica. Dentre diversas composições possíveis, vidros fosfatos são uma importante classe de vidros, considerados materiais de baixo custo e de fácil obtenção. Vidros fosfatos se enquadram naqueles considerados como vidros óxidos. Ao adicionar fluoretos em vidros óxidos, são obtidos os vidros conhecidos como oxifluoretos.

A adição de fluoretos em vidros óxidos leva a modificações em diferentes propriedades, entre elas a diminuição de grupos OH devido a presença de água no material, sendo que esta pode limitar por exemplo, as aplicações relacionadas a região infravermelho do espectro eletromagnético. Sendo assim, a primeira justificativa do estudo dos vidros fosfatos com adição de fluoreto é em relação a higroscopicidade destes materiais, uma vez que uma das limitações da aplicação dos vidros fosfatos é a sua baixa durabilidade química (Dias Filho, 2003).

Além disso, para aplicações na área de fotônica, uma das principais características dos fluoretos seria a diminuição da energia de fônons da rede vítrea. Sendo assim, justificando o estudo destes vidros fluorofosfatos, uma vez que a alta energia de fônons dos fosfatos diminui certos processos radiativos, por exemplo, quando dopados com íons de elementos terras-raras. Além disso, vidros fosfatos à base de pentóxido de fósforo (P_2O_5) contendo altos teores de fluoreto de lantânio (LaF_3), pelo que é de conhecimento, não foram reportados na literatura.

Em se tratando dos processos de cristalização para o preparo de vitrocerâmicas, a inserção de fluoretos dentro dos vidros óxidos pode aumentar a taxa de cristalização da matriz. A estrutura dos oxifluoretos muda consideravelmente em relação aos vidros óxidos puros, pois são vidros nos quais é possível precipitar cristais de fluoreto, úteis como hospedeiros de íons terras-raras. Estes cristais fornecem um ambiente único aos íons terras-raras, pois devido à baixa energia de fônons da matriz e a semelhança de raio entre o terras-raras e o lantânio constituinte da fase cristalina, é possível otimizar processos radiativos também nas vitrocerâmicas.

Portanto, a combinação dos fosfatos (óxidos) de baixo custo e fácil preparação combinado com fluoreto de lantânio que possuem, entre outras, baixa energia de fônons para preparo de vidros oxifluoretos é interessante quando se considera materiais para aplicações em fotônica, em comparação com seus precursores,

especialmente em se tratando de processos luminescentes. Complementarmente, o preparo de vitrocerâmicas a partir destes vidros também é promissora, uma vez que o íon inserido nestes cristais fluoreto apresentam propriedades de luminescência mais eficientes.

O avanço desta pesquisa tem o potencial de viabilizar a criação de novas composições utilizando uma matriz de baixo custo, com propriedades luminescentes promissoras e interessantes com aplicações relevantes na área da fotônica.

Destaca-se o interesse na produção de vitrocerâmicas transparentes incorporando nanocristalitos de LaF_3 , evidenciando sua relevância no desenvolvimento de materiais luminescentes de alta eficiência. Essa abordagem inovadora promete abrir caminho para avanços significativos na fabricação de componentes ópticos e dispositivos fotônicos, contribuindo assim para a evolução contínua desta importante área de pesquisa.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes utilizados para o preparo do fluoreto de lantânio e das amostras vítreas estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Reagentes utilizados na pesquisa

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza	Massa Molar (g/mol)
Fosfato de Sódio Monobásico	NaH ₂ PO ₄	Nuclear	98,0%	119,98
Hexametáfosfato de Sódio	NaPO ₃	Vetec Química Fina	99,9%	101,96
Fosfato de Potássio Monobásico	KH ₂ PO ₄	Sigma-Aldrich	99,9%	136,0855
Óxido de Nióbio	Nb ₂ O ₅	Sigma-Aldrich	99,9%	265,81
Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃	Synth	99,9%	138,2055
Óxido de Lantânio	La ₂ O ₃	ACS Científica	99,9%	325,81
Fluoreto de Sódio	NaF	Vetec Química Fina	99,0%	41,9881
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth	65,0%	63,01
Fosfato de Amônio Monobásico	NH ₄ H ₂ PO ₄	Sigma-Aldrich	98,5%	115,0257
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	F. Maia	99,5%	105,9888
Óxido de Európio	Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9%	351,926

Fonte: Próprio autor (2024).

6.1 SÍNTESE DO FLUORETO DE LANTÂNIO

Um dos reagentes de partida no preparo dos vidros estudados é o fluoreto de lantânio (LaF₃), e devido ao seu alto custo, optou-se por sintetizá-lo em laboratório seguindo metodologia já pré-estabelecida pelo próprio grupo de pesquisa da UNIFAL-MG, e descrito em Mendoza (2021) e Silva (2024). Para a síntese do fluoreto de lantânio (Figura 28) foram utilizados como reagentes precursores 15g de óxido de lantânio (La₂O₃) e 11,59g de fluoreto de sódio (NaF), ambos com uma pureza de 99% (etapa 1). Para solubilizar o óxido de lantânio utilizou-se o ácido nítrico (HNO₃ – na concentração de 5 mol/L, sendo usado aproximadamente 200 ml). A solubilização foi conduzida em uma capela de exaustão utilizando um agitador magnético a uma temperatura aproximada de 80°C, até ficar transparente (etapa 2). Para o fluoreto de sódio a solubilização foi realizada utilizando água destilada (H₂O, sendo usado

aproximadamente 250 ml), com o auxílio de um agitador magnético (etapa 3). Após a solubilização adicionou-se a solução de NaF na solução de nitrato de lantânio sem agitar, no qual ocorreu a precipitação do fluoreto de lantânio (etapa 4). Para separar o precipitado da fase líquida, realizou-se filtração simples utilizando papel filtro de 8 μm (etapa 5). Após esse processo, removeu-se o fluoreto de lantânio retido no filtro (etapa 6), em seguida colocou-se na estufa por 24h à 100°C (etapa 7). O material foi então triturado em um almofariz de ágata (etapa 8) e permaneceu durante 1 hora no forno mufla a 500°C para garantir a evaporação da umidade residual (etapa 9), conforme a Figura 28. O fluoreto de lantânio obtido foi armazenado, rotulado e utilizado em todas as composições vítreas subsequentes.

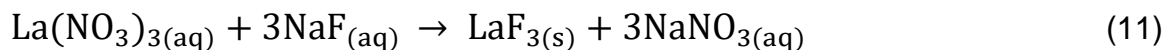
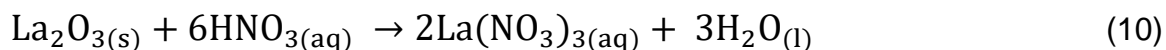
Figura 28 - Etapas da síntese do fluoreto de lantânio



Fonte: Próprio autor (2024).

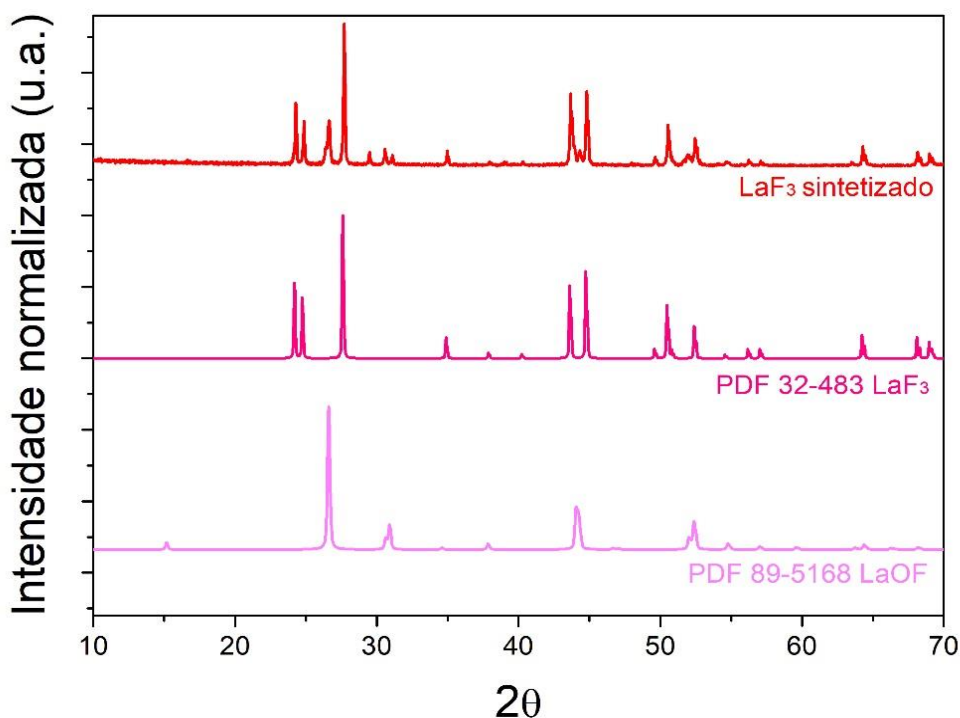
Legenda: 1) separação e pesagem dos reagentes;
2) dissolução do La_2O_3 no ácido nítrico a 80 °C;
3) dissolução de NaF em água destilada;
4) adição da solução de NaF com La_2O_3 ;
5) filtração;
6) LaF_3 retido no filtro;
7) secagem na estufa;
8) trituração no almofariz;
9) secagem final no forno mufla a 500 °C.

As Equações 10 e 11 descrevem as reações que ocorrem durante a síntese do fluoreto de lantânio.



Para comprovar a obtenção do fluoreto de lantânio foi realizada análise de Difração de Raios-X (DRX) e comparado com uma referência da literatura. A medida foi realizada no Laboratório de Cristalografia na Universidade Federal de Alfenas – *Campus Santa Clara Alfenas*, utilizando equipamento Rigaku Ultima IV nas condições de comprimento de onda $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ nm}$), varredura contínua, passo de $0,02^\circ$ em 2θ , variando de 10 a 70° . Durante os experimentos foi empregado tubo selado, usando ótica instrumental de feixe paralelo, foi usado uma tensão de 40 kV e corrente de 30 mA . Optou-se por apresentar o resultado desta medida neste tópico, uma vez que este reagente foi utilizado nas demais etapas descritas. O resultado pode ser observado na Figura 29, que inclui a ficha cristalográfica do composto (PDF: 32 – 483).

Figura 29 - Difratoograma de Raio-X do LaF_3 sintetizado no laboratório



Fonte: Próprio autor (2024).

Conforme pode ser observado pelo DRX da Figura 29, foi obtido o fluoreto de lantânio necessário para síntese dos vidros seguindo a metodologia descrita. No entanto, também foi observado alguns pequenos picos, devido a alguma impureza/fase secundária obtida em menor proporção no material, sendo esta identificada como LaOF. Pelo difratograma, essa fase secundária se encontra numa quantidade inferior a fase principal LaF₃, e, portanto, não influenciando significativamente nas sínteses subsequentes.

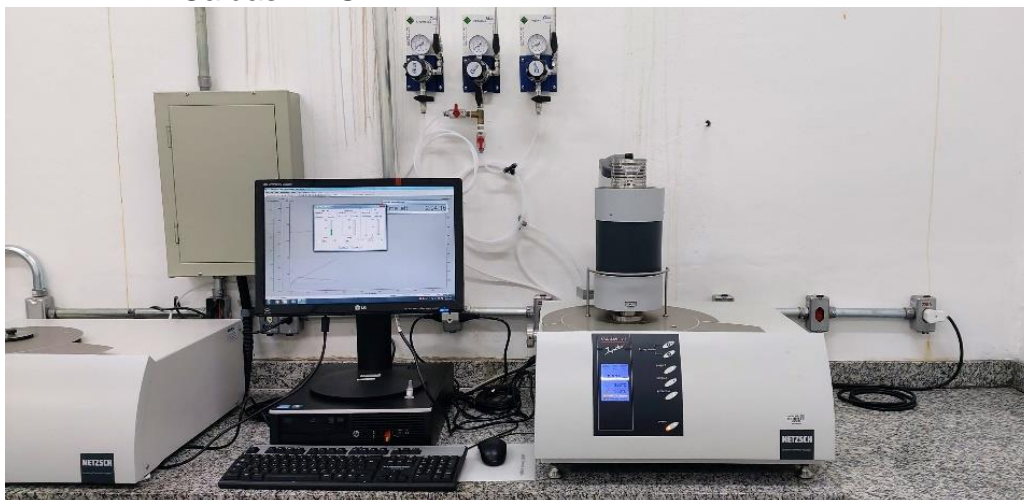
6.2 CARACTERIZAÇÕES

Este capítulo descreve detalhadamente a metodologia experimental e os parâmetros utilizados na caracterização das amostras de vidros e vitrocerâmicas estudadas nesta pesquisa.

6.2.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para obtenção das curvas DSC deste trabalho foi utilizado o equipamento STA 449 Jupiter F3 (Netzsch), com as seguintes condições experimentais: aquecimento de 100 a 1000°C e razão de aquecimento de 10°C/min e fluxo de N₂ de purga de 100mL/min e de proteção 20mL/min, em cadinho de Pt/Rh tampado, situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL – *Campus* Poços de Caldas (Figura 30). As medidas foram realizadas com as amostras tanto em monólito (*bulk*) quanto em pó, com a massa variando de 15mg a 43mg. Por meio das curvas DSC obtidas foi possível determinar as temperaturas de transição vítrea, temperatura de início de cristalização e temperatura de pico de cristalização, que são importantes parâmetros para o tratamento térmico das amostras. Além disso, foi possível determinar a estabilidade térmica dos vidros frente a cristalização (T_x-T_g).

Figura 30 - Equipamento de análise TG-DSC da UNIFAL *campus* Poços de Caldas - MG



Fonte: Próprio autor (2024).

6.2.2 Difração De Raios-X (DRX)

Neste trabalho, as análises por DRX foram realizadas com as amostras em pó no equipamento Rigaku Ultima IV com comprimento de onda Cu-K α ($\lambda = 1,5418$ nm), varredura contínua, passo de $0,02^\circ$ em 2θ , variando de 10° a 70° , em um detector SiD/tex ultra com uma velocidade de $10^\circ/\text{min}$, e durante os experimentos foi empregado tubo selado, usando ótica instrumental de feixe paralelo, tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA. A análise foi realizada no Laboratório C-Labmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG-PR) (Figura 31).

Figura 31 - Equipamento de análise de Difração de Raios-X (Rigaku Ultima IV)



Fonte: Cedida por Roni Alisson Silva – C-Labmu (2025, UEPG-PR).

6.2.3 Espectroscopia Raman

Os ensaios de espectroscopia Raman foram realizados utilizando o equipamento modelo Horiba Xplora Plus, no laboratório C-Labmu da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG-PR), utilizando um laser de 638 nm, na faixa de 50 a 4000 cm^{-1} . A Figura 32 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 32 - Equipamento de espectroscopia Raman modelo Horiba Xplora Plus de laser de 638 nm



Fonte: Cedida por Roni Alisson Silva – C-Labmu (2025, UEPG-PR).

6.2.4 Espectroscopia ultravioleta e visível (UV-Vis)

A medida no UV-Vis foi realizada utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Varian Cary 50, situado no Laboratório C-Labmu (UEPG-PR), na faixa de 200 nm a 800 nm, em absorvância, com resolução de 0,5 nm e velocidade de varredura de 150 nm/s (Figura 33).

Figura 33 - Equipamento de espectroscopia UV-Vis modelo Varian Cary 50



Fonte: Cedida por Roni Alisson Silva – C-Labmu (2025, UEPG-PR).

6.2.5 Espectroscopia infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nas análises FTIR, foi utilizado o espectrômetro Cary 630 FTIR, da marca Agilent situado no Laboratório de Materiais da UNIFAL Campus Poços de Caldas – MG, com número de onda variando de 650 a 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} (Figura 34).

Figura 34 - Equipamento de espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier modelo Cary 630 FTIR Agilent

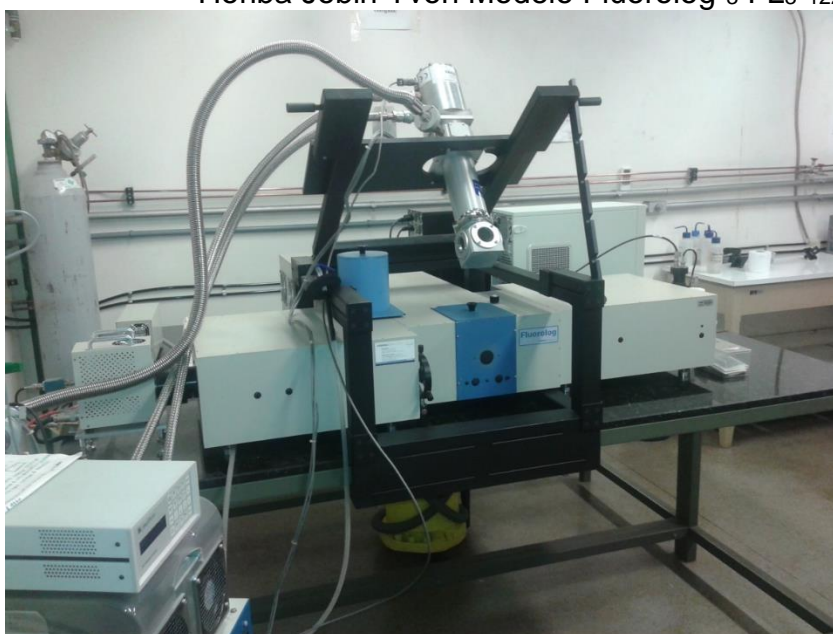


Fonte: Próprio autor (2024).

6.2.6 Espectroscopia de fotoluminescência

Com o objetivo de identificar e caracterizar as propriedades luminescentes, bem como avaliar a influência da dopagem do íon európio nas amostras, os vidros polidos dopados com európio foram realizados os espectros de excitação, emissão e tempo de vida no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, *campus* de Araraquara - SP. As análises foram conduzidas utilizando um espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon modelo Fluorog-3 FL3-122 (Figura 35). Os espectros foram obtidos mediante excitação com uma lâmpada de xenônio contínua de 450 W e modo front-face. Para os espectros de excitação foi fixada a emissão em 614 nm (com filtro de 590 nm), tempo de integração de 0,4 s; passo de 0,5 nm; fenda para excitação de 1 nm e de emissão de 3 nm. Para os espectros de emissão foi fixada a excitação em 393 nm, tempo de integração de 0,2 s; passo de 0,5 nm; fenda de excitação de 3 nm e de emissão de 1 nm. As medidas de tempo de vida foram realizadas utilizando uma lâmpada pulsada de Xe de 20W, comprimento de onda de excitação de 393 nm e de emissão de 614 nm, fenda de excitação de 5 nm e de emissão de 2 nm.

Figura 35 - Equipamento de espectrofluorimetria / fotoluminescência Horiba Jobin Yvon Modelo Fluorolog-3 FL3-122



Fonte: Próprio autor (2025).

Nota: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP – Instituto de Química, *campus* de Araraquara - SP.

6.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ESTUDO DO DOMÍNIO VÍTREO

Tendo em vista que as composições estudadas, conforme pesquisa bibliográfica, inéditas na literatura, inicialmente foi realizado um estudo para obter o domínio vítreo dos sistemas visando obter vidros com alto teor do fluoreto, sendo os sistemas: $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$, $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5-LaF_3$ e $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ (sendo este o principal). Para o preparo dos materiais foi utilizado o método clássico de fusão-resfriamento no qual os reagentes de partida foram pesados em balança analítica (para o preparo de 3 gramas de vidro), homogeneizados e misturados em almofariz de ágata e colocados em cadinho de platina (para algumas composições foi utilizado cadinho de platina contendo 5% de ouro - Pt+Au). Posteriormente o material foi levado para um pré-tratamento no forno dentro da capela com exaustor a $600^\circ C$ durante 1 hora para que ocorresse a decomposição de alguns dos reagentes, como carbonatos e fosfato de amônio; e em seguida o material foi levado para fusão por 30 minutos em temperaturas de acordo com a composição, que variaram entre $1200^\circ C$ a $1500^\circ C$. Após a fusão, o material foi retirado do forno e vertido em placa de aço em temperatura ambiente a fim de verificar a vitrificação ou não do material, ou resfriados diretamente no cadinho.

Algumas amostras foram selecionadas para preparação de peças, neste caso foi utilizada a mesma metodologia descrita (com massa de 10 gramas), no entanto, a etapa de resfriamento foi realizada vertendo-se o material em molde de aço pré-aquecido conforme a respectiva T_g , ou retirado o cadinho do forno a temperatura ambiente para ocorrer o choque térmico. Na sequência estes vidros foram levados para recozimento em temperaturas $30^\circ C$ abaixo da T_g durante 10 horas a fim de eliminar tensões residuais devido ao choque térmico, melhorando as propriedades mecânicas e prevenindo futuras quebras, especialmente durante a etapa de polimento. Após o resfriamento essas amostras foram polidas numa politriz metalográfica Teclago modelo PL02E utilizando lixas com granulometria de 400, 800, 1200 e 2400, e pasta de diamante.

As etapas de preparo estão apresentadas nas Figura 36-38.

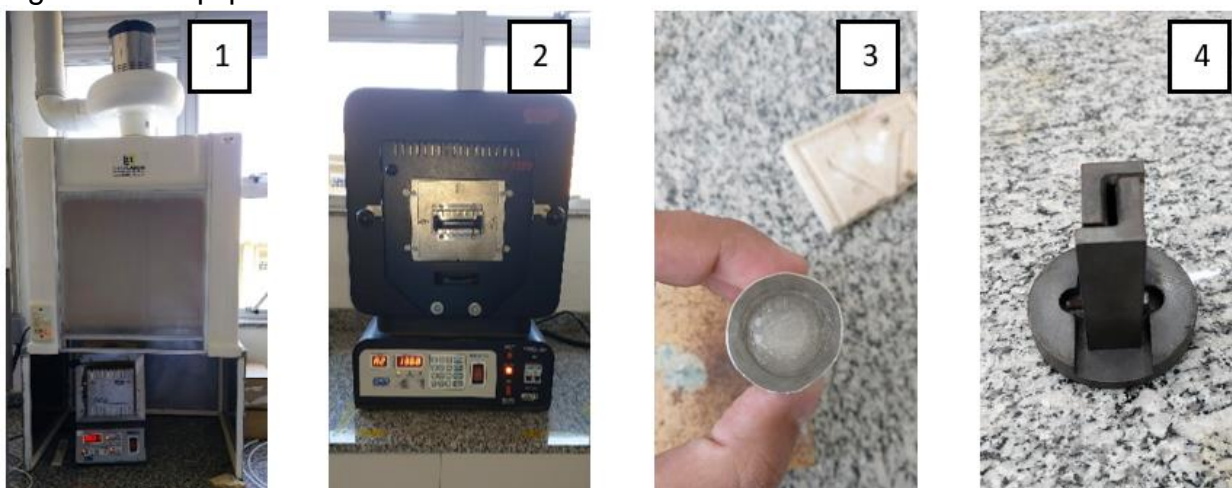
Figura 36 - Métodos de preparação das amostras vítreas



Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: 1) balança analítica de alta precisão;
2) almofariz de ágata para homogeneização;
3) cadinho de platina.

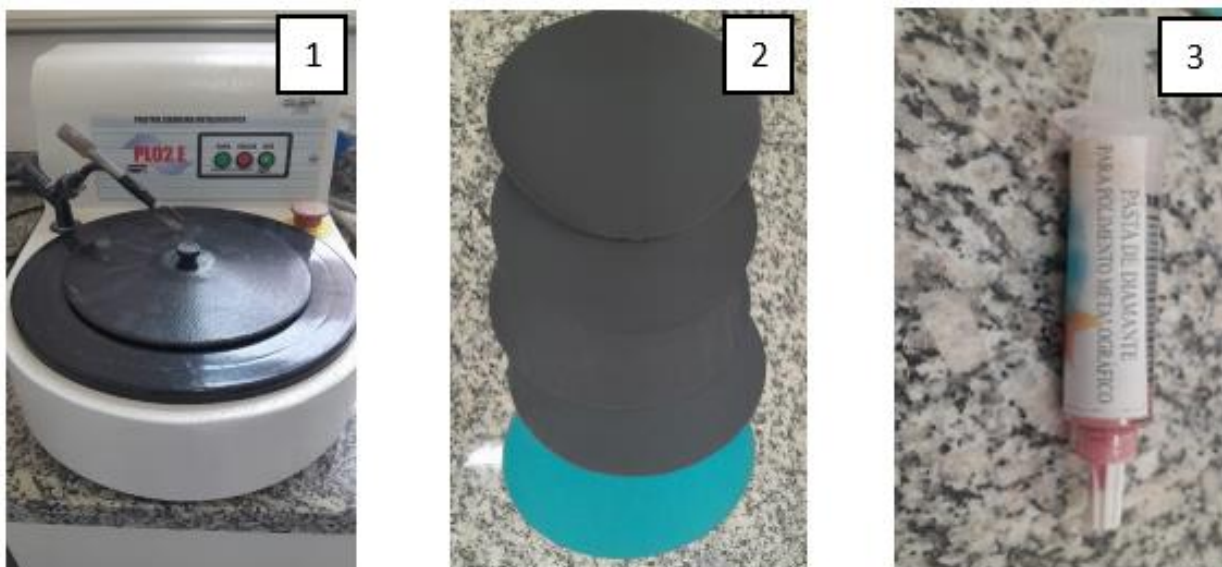
Figura 37 - Equipamentos laboratoriais



Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: 1) forno mufla de baixa temperatura na capela (0 a 1200°C);
2) forno mufla de alta temperatura (0 a 1600°C);
3) resfriamento dentro do cadinho;
4) molde de aço para vidros.

Figura 38 - Equipamentos laboratoriais para polimento



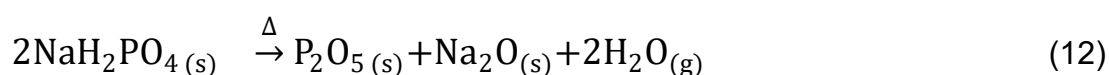
Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: 1) Politriz metalográfica;
 2) discos de lixas de diversas granulometrias;
 3) pasta de diamante para polimento metalográfico.

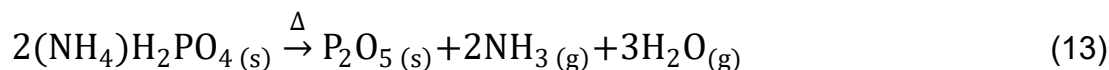
As condições específicas de preparo de cada sistema estão descritas nos próximos tópicos.

6.3.1 Sistemas vítreos $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$ e $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5-LaF_3$

Para o preparo dos vidros no sistema molar $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$, além do fluoreto de lantânio sintetizado, foi utilizado tanto o hexametáfosfato de sódio $(NaPO_3)_n$ quanto o fosfato de sódio monobásico (NaH_2PO_4) , e uma combinação do fosfato de amônio monobásico $(NH_4H_2PO_4)$ com o carbonato de sódio (Na_2CO_3) . No caso do $NaPO_3$, corresponde $P_2O_5 + Na_2O$ (2 mols $NaPO_3$), e desta forma, ao utilizar o reagente $NaPO_3$ é considerado proporções equimolares entre o pentóxido de fósforo e do óxido de sódio. Para o uso do NaH_2PO_4 como precursor, ocorre a decomposição conforme (Equação 12), no qual a proporção entre o fosfato e o óxido de sódio também é equimolar:



Para a combinação do fosfato de amônio monobásico ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) com o carbonato de sódio (Na_2CO_3), o P_2O_5 e o Na_2O são obtidos pelas decomposições (Equação 13 e 14), e desta forma podendo variar a proporção molar entre eles:



A Tabela 6 apresenta as composições molares nominais preparadas (%mol), reagente de partida do fosfato, condições de síntese das amostras deste sistema e aspecto visual, sendo importante indicar que nestas composições ocorreram problemas de estabilidade química dos materiais, assim como possível contaminação das amostras com ouro, levando a mudança na coloração das amostras; sendo estas informações descritas nos resultados.

Tabela 6 - Composições molares no sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-LaF}_3$

Composição molar nominal da amostra	Reagentes de partida do fosfato	Cadinho	Temperatura de fusão (°C)	Aspecto visual
40 P_2O_5 -40 Na_2O -20 LaF_3	NaH_2PO_4	Pt+Au	1200	Parcialmente opaco
40 P_2O_5 -40 Na_2O -20 LaF_3	NaPO_3	Pt+Au	1200	Fusão incompleta
42,5 P_2O_5 -42,5 Na_2O -15 LaF_3	NaPO_3	Pt+Au	1200	Vítreo com pontos brancos
45 P_2O_5 -45 Na_2O -10 LaF_3	NaH_2PO_4	Pt+Au	1200	Vítrea e transparente
45 P_2O_5 -45 Na_2O -10 LaF_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Pt+Au	1200	Vítreo com pontos brancos
30 P_2O_5 -50 Na_2O -20 LaF_3	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	Pt+Au	1200	Opaca

Fonte: Próprio autor (2024).

Com o objetivo de obter uma composição vítrea mais estável, foi incluído na composição o óxido de nióbio (Nb_2O_5), sendo preparada a composição molar nominal (%mol) 75 NaPO_3 -10 Nb_2O_5 -15 LaF_3 , utilizando os mesmos métodos padronizados estabelecidos nesta pesquisa para fusão e resfriamento, e o cadinho Pt+Au. O

resultado obtido foi uma amostra completamente opaca, sugerindo que ocorreu cristalização durante o processo de formação do vidro.

Deste modo, algumas alterações foram realizadas a fim de tentar obter vidros fluorofosfatos estáveis contendo fluoreto de lantânio, passando a ser estudado o domínio vítreo de um novo sistema contendo neste caso o potássio como alcalino.

6.3.2 Sistema vítreo P₂O₅-K₂O-LaF₃

Após as tentativas iniciais de síntese de composições vítreas no sistema com sódio como modificador de rede, devido a obtenção de vidros altamente higroscópicos e instáveis, foi decidido utilizar como modificador de rede estrutural o potássio. Além disso, também foi utilizado cadinho de platina puro, visando eliminar a possível contaminação devido à presença de ouro. Assim, seguindo o mesmo método de preparo que o sistema com sódio, para o preparo dos vidros no sistema molar P₂O₅-K₂O-LaF₃, além do fluoreto de lantânio sintetizado, foi utilizado o fosfato de potássio monobásico (KH₂PO₄), que se decompõe em fosfato monopotássico e água (Equação 15).



Além disso, também foi utilizada a combinação do fosfato de amônio monobásico (NH₄H₂PO₄), que se decompõe em fosfato, amônio e água (Eq. 13), com o carbonato de potássio (K₂CO₃), que se decompõe em óxido de potássio e gás carbônico (Equação 16).



A Tabela 7 sintetiza as composições molares nominais preparadas, reagente de partida do fosfato, condições de síntese das amostras deste sistema e aspecto visual. Desta forma, como pode ser observado, as alterações de composição e síntese dos vidros contribuiu para que fossem obtidos vidros com altos teores de fluoreto de lantânio, sendo possível obter vidros com até 35% mol de LaF₃; e até o momento

(mais de 10 meses) todas as amostras preparadas permaneceram estáveis quimicamente.

Sendo assim, considerando os vidros que foram obtidos neste sistema, as composições dispostas na Tabela 8, e as nomenclaturas utilizadas ao longo do texto, foram selecionadas para obtenção de peças e demais caracterizações. Estas foram preparadas seguindo duas séries principais: uma com o percentual fixo de P_2O_5 de 60 %mol e outra fixando o percentual de óxido de potássio em 10 %mol, além de uma contendo duas amostras com 20 %mol de K_2O .

Tabela 7 - Composições molares no sistema vítreo P_2O_5 - K_2O - LaF_3

Composição molar nominal da amostra	Reagentes de partida do fosfato	Cadinho	Temperatura de fusão (°C)	Aspecto visual
42,5 P_2O_5 -42,5 K_2O -15 LaF_3	KH_2PO_4	Pt+Au	1200	Vítrea com fusão incompleta
60 P_2O_5 -20 K_2O -20 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
55 P_2O_5 -20 K_2O -25 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
50 P_2O_5 -20 K_2O -30 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Fusão incompleta
40 P_2O_5 -30 K_2O -30 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Opaca
40 P_2O_5 -40 K_2O -20 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Opaca
70 P_2O_5 -10 K_2O -20 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
65 P_2O_5 -10 K_2O -25 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
60 P_2O_5 -10 K_2O -30 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
55 P_2O_5 -10 K_2O -35 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Opaca
50 P_2O_5 -10 K_2O -40 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Opaca
60 P_2O_5 -15 K_2O -25 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
60 P_2O_5 -5 K_2O -35 LaF_3	$NH_4H_2PO_4+K_2CO_3$	Pt	1500	Vítrea
60 P_2O_5 -40 LaF_3	$NH_4H_2PO_4$	Pt	1500	Fusão incompleta

Fonte: Próprio autor (2024).

Tabela 8 - Composições selecionadas para caracterizações

Composição	Nomenclatura
55P ₂ O ₅ -20K ₂ O-25LaF ₃	55P20K25La
60P ₂ O ₅ -20K ₂ O-20LaF ₃	60P20K20La
60P ₂ O ₅ -15K ₂ O-25LaF ₃	60P15K25La
60P ₂ O ₅ -10K ₂ O-30LaF ₃	60P10K30La
60P ₂ O ₅ -5K ₂ O-35LaF ₃	60P5K35La
65P ₂ O ₅ -10K ₂ O-25LaF ₃	65P10K25La
70P ₂ O ₅ -10K ₂ O-20LaF ₃	70P10K20La

Fonte: Próprio autor (2024).

6.3.3 Sistema vítreo P₂O₅-K₂O-LaF₃ dopado com óxido de európio (Eu₂O₃)

Conforme os estudos apresentados, a incorporação de íons terras-raras confere propriedades luminescentes aos materiais quando excitados por uma fonte de energia. Dentre as amostras de vidros fluorofosfatos obtidas, aquelas com maior concentração de fluoreto de lantânio foram consideradas mais promissoras e, portanto, selecionadas para a síntese de novos vidros dopados com íons terras-raras, sendo escolhida a série com o percentual de P₂O₅ fixo em 60%mol. Nessas formulações, foi incorporado óxido de európio (Eu₂O₃) na concentração de 0,25% molar por adição.

A preparação das amostras seguiu o método de fusão e resfriamento descrito no item 6.2. Durante o processo de decomposição térmica das amostras, observou-se que a liberação de fosfato de amônio e carbonatos promovia um ataque químico ao cadinho de platina, resultando na degradação progressiva do material. Esse fenômeno se manifestava na forma de perfurações na superfície do cadinho, comprometendo sua integridade estrutural e tornando-o inutilizável para reutilizações subsequentes. Com o intuito de minimizar a perda precoce dos cadinhos de platina e preservar sua durabilidade, optou-se por conduzir a decomposição de maneira mais lenta e controlada. Essa estratégia visou reduzir a intensidade da liberação dos gases de decomposição, permitindo que o fosfato de amônio fosse disperso predominantemente na atmosfera e não permanecesse retido na superfície interna do cadinho, o que agravaria sua corrosão. Para esse fim, todas as amostras contendo európio foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 3 °C por minuto, partindo

de 200 °C até atingir 400 °C, sendo esta temperatura mantida por 1 hora. Em seguida, a rampa foi retomada na mesma taxa de aquecimento até atingir 600 °C, permanecendo nesse patamar por mais 1 hora. Esse procedimento permitiu a completa decomposição do fosfato de amônio e dos carbonatos residuais, com menor impacto sobre o cadinho de platina.

A concentração de pentóxido de fósforo foi fixada em 59,85 %mol, enquanto a concentração de óxido de potássio (K₂O) e fluoreto de lantânio (LaF₃) foi variada com o objetivo de avaliar sua influência nas propriedades das amostras vítreas. A Tabela 9 apresenta as composições molares nominais preparadas, a nomenclatura adotada, as condições de síntese e o aspecto visual das amostras obtidas.

Tabela 9 - Composições molares no sistema vítreo P₂O₅-K₂O-LaF₃-Eu₂O₃

Composição molar nominal da amostra	Nomenclatura	Cadinho	Temperatura de fusão (°C)	Aspecto visual
59,85P ₂ O ₅ -4,99K ₂ O-34,91LaF ₃ -0,25Eu ₂ O ₃	60P5K35LaEu	Pt	1500	Vítrea
59,85P ₂ O ₅ -9,98K ₂ O-29,93LaF ₃ -0,25Eu ₂ O ₃	60P10K30LaEu	Pt	1500	Vítrea
59,85P ₂ O ₅ -14,96K ₂ O-24,94LaF ₃ -0,25Eu ₂ O ₃	60P15K25LaEu	Pt	1500	Vítrea
59,85P ₂ O ₅ -19,95K ₂ O-19,95LaF ₃ -0,25Eu ₂ O ₃	60P20K20LaEu	Pt	1500	Vítrea

Fonte: Próprio autor (2025).

6.3.4 Vitrocerâmicas no sistema P₂O₅-K₂O-LaF₃

Para a obtenção das amostras de vitrocerâmicas, foram realizados tratamentos térmicos (TT) com base nas amostras vítreas do sistema P₂O₅-K₂O-LaF₃, contendo a concentração molar de 60 %mol de pentóxido de fósforo (P₂O₅), variando a concentração entre óxido de potássio (K₂O) e fluoreto de lantânio (LaF₃), com base nas temperaturas de início de cristalização (T_x), determinadas por meio das curvas DSC das amostras, cujos resultados encontram-se nos próximos tópicos.

Inicialmente, foi aplicado um tratamento térmico na temperatura de início de cristalização (T_x) durante 15 minutos, com o objetivo de promover e precipitar a

nucleação das fases cristalinas. Além disso, foram conduzidos tratamentos térmicos adicionais com duração de 2 horas em uma temperatura que está entre a temperatura de início de cristalização (T_x) e a temperatura de transição vítrea (T_g), definida como a resultante da Equação 17:

$$(T_x - T_g) + T_g \quad (17)$$

Essa abordagem visa favorecer simultaneamente os processos de nucleação e crescimento cristalino controlado. As temperaturas específicas utilizadas em cada tratamento estão apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Composições molares de vitrocerâmicas no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 e suas respectivas temperatura e tempo de tratamento térmico

Composição molar nominal da amostra	Nomenclatura	Temperatura de TT por 15 minutos ($^{\circ}C$)	Temperatura de TT por 2 horas ($^{\circ}C$)
$60P_2O_5$ - $5K_2O$ - $35LaF_3$	VC60P5K35La	655	600
$60P_2O_5$ - $10K_2O$ - $30LaF_3$	VC60P10K30La	590	535
$60P_2O_5$ - $15K_2O$ - $25LaF_3$	VC60P15K25La	610	540
$60P_2O_5$ - $20K_2O$ - $20LaF_3$	VC60P20K20La	435	355

Fonte: Próprio autor (2025).

6.3.5 Vitrocerâmicas no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopados com óxido de európio (Eu_2O_3).

Para a obtenção das amostras de vitrocerâmicas dopadas com 0,25 %mol de európio, foram realizados tratamentos com base na análise das temperaturas características obtidas a partir das curvas de DSC do sistema vítreo composto por P_2O_5 - K_2O - LaF_3 (dopado). As amostras vítreas foram submetidas a tratamento térmico na temperatura correspondente ao início da cristalização (T_x), com tempo de patamar fixado em 15 minutos.

Entretanto, para a composição específica $59,85\text{P}_2\text{O}_5-19,95\text{K}_2\text{O}-19,95\text{LaF}_3-0,25\text{Eu}_2\text{O}_3$, o tratamento térmico na T_x não resultou na formação de fases cristalinas detectáveis. Diante disso, optou-se por realizar o tratamento térmico a uma temperatura superior, correspondente à temperatura de cristalização (T_c), com o objetivo de promover a nucleação e o crescimento de fases cristalinas nesta amostra.

As temperaturas específicas utilizadas em cada tratamento e a nomenclatura estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Composições molares de vitrocerâmicas no sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ dopados com 0,25 %mol de Eu_2O_3 e suas respectivas temperatura e tempo de tratamento térmico

Composição molar nominal da amostra	Nomenclatura	Temperatura de TT por 15 minutos (°C)
$59,85\text{P}_2\text{O}_5-4,99\text{K}_2\text{O}-34,91\text{LaF}_3-0,25\text{Eu}_2\text{O}_3$	VC60P5K35LaEu	650
$59,85\text{P}_2\text{O}_5-9,98\text{K}_2\text{O}-29,93\text{LaF}_3-0,25\text{Eu}_2\text{O}_3$	VC60P10K30LaEu	635
$59,85\text{P}_2\text{O}_5-14,96\text{K}_2\text{O}-24,94\text{LaF}_3-0,25\text{Eu}_2\text{O}_3$	VC60P15K25LaEu	570
$59,85\text{P}_2\text{O}_5-19,95\text{K}_2\text{O}-19,95\text{LaF}_3-0,25\text{Eu}_2\text{O}_3$	VC60P20K20LaEu	610

Fonte: Próprio autor (2025).

7 RESULTADOS

7.1 SISTEMA VÍTREO $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$ E $P_2O_5-Na_2O-Nb_2O_5-LaF_3$

As primeiras amostras estudadas consistiram no sistema vítreo fosfato com sódio visando a incorporação da maior quantidade de fluoreto de lantânio. Desta forma, conforme descrito na metodologia, foi realizado o estudo do domínio vítreo através do preparo de seis amostras, sendo sua aparência mostrada na Figura 39.

Figura 39 - Amostras preparadas no sistema $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$

(continua)












40P₂O₅-40Na₂O-20LaF₃	40P₂O₅-40Na₂O-20LaF₃	42,5P₂O₅-42,5Na₂O-15LaF₃
Após a síntese (NaH ₂ PO ₄) 	Após a síntese (NaPO ₃) 	Após a síntese (NaPO ₃) 
Após 5 meses		
	-	

Figura 40 - Amostras preparadas no sistema $P_2O_5-Na_2O-LaF_3$

(conclusão)

$45P_2O_5-45Na_2O-10LaF_3$	$45P_2O_5-45Na_2O-10LaF_3$	$30P_2O_5-50Na_2O-20LaF_3$
Após a síntese (NaH_2PO_4) 	Após a síntese ($NH_4H_2PO_4$ e Na_2CO_3) 	Após a síntese ($NH_4H_2PO_4$ e Na_2CO_3) 
Após 5 meses		
		

Fonte: Próprio autor (2024).

A primeira amostra contendo 20 %mol de LaF_3 possui aparência opaca, um indicativo de uma fusão incompleta ou de um processo de cristalização indesejado. Devido a higroscopicidade a amostra não permaneceu estável. Com o tempo, a amostra tornou-se “maleável” e apresentou uma mudança de coloração para um tom roxo, conforme disposto na Figura 39, após 5 meses. Essas alterações podem ser atribuídas a uma possível contaminação do cadinho utilizado, que continha 5% de ouro em sua composição. A mesma composição contendo 20 %mol de LaF_3 foi preparada, sendo alterado o reagente precursor. Após a fusão, a amostra foi resfriada por meio de um choque térmico dentro do próprio cadinho e o produto final apresentou uma aparência esbranquiçada, indicando uma fusão incompleta.

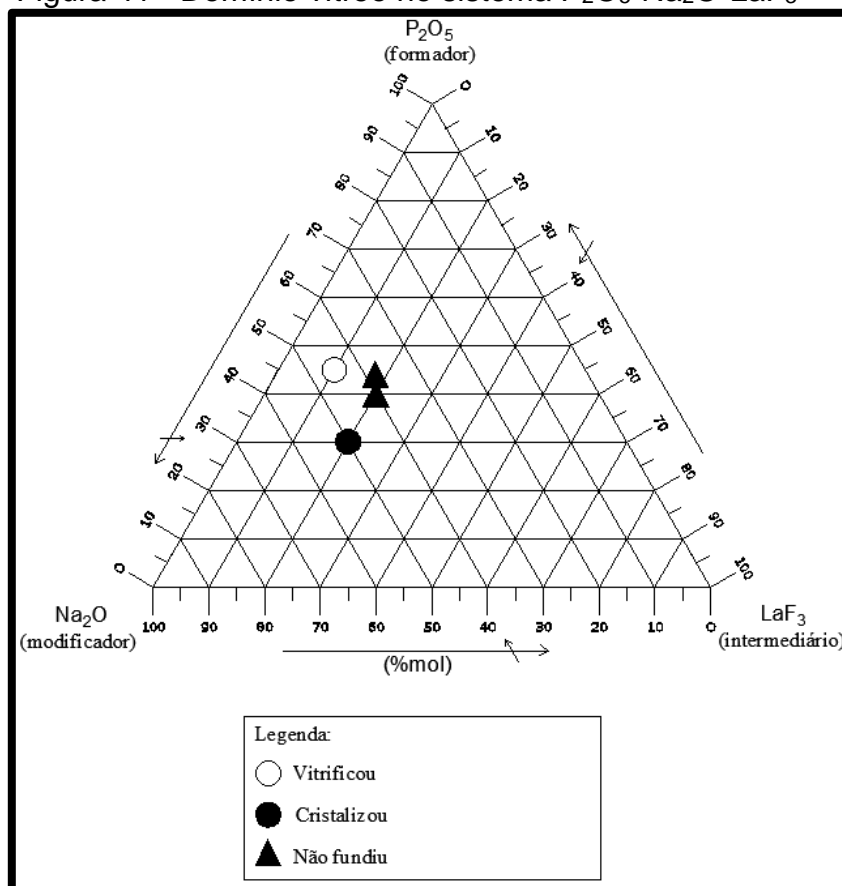
A concentração de LaF_3 foi reduzida para 15 %mol, sendo que após o material fundido ser vertido em chapa de aço foi observado a obtenção de um material vítreo com pontos brancos dispersos, que podem indicar que parte dos reagentes de partida, especialmente o fluoreto, não tenham sido completamente fundidos. Assim como as

amostras anteriores, esta amostra também não apresentou estabilidade, mudando a coloração.

A concentração de LaF_3 foi novamente reduzida, para 10 %mol utilizando como precursor o NaH_2PO_4 , sendo observado visualmente uma amostra vítrea transparente, conforme observado pela Figura 39. Embora a amostra tenha vitrificado, ela não manteve estabilidade ao longo do tempo, apresentando alterações em suas características físicas como as amostras anteriores. A mesma composição contendo 10 %mol de LaF_3 foi feita utilizando como precursores a combinação entre o $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e o Na_2CO_3 , sendo que após a fusão, a amostra foi submetida a um choque térmico dentro do próprio cadinho. O resultado obtido foi uma amostra visivelmente transparente, mas com a presença de pontos brancos, indicando que, embora o processo de vitrificação tenha ocorrido, uma parte dos reagentes não fundiu completamente. Assim como as amostras anteriores, a coloração da amostra foi alterada com o passar do tempo.

Optou-se então por diminuir a quantidade de fosfato na amostra, a fim de diminuir a higroscopicidade do material para que fosse possível incorporar uma quantidade maior do fluoreto de lantânio; assim como o aumento do sódio para diminuir a temperatura de fusão e desta forma que os reagentes pudessem ser fundidos completamente. A nova composição consiste em $30\text{P}_2\text{O}_5$ - $50\text{Na}_2\text{O}$ - 20LaF_3 , mas, no entanto, a amostra obtida ficou completamente opaca e também ficando roxa ao longo do tempo.

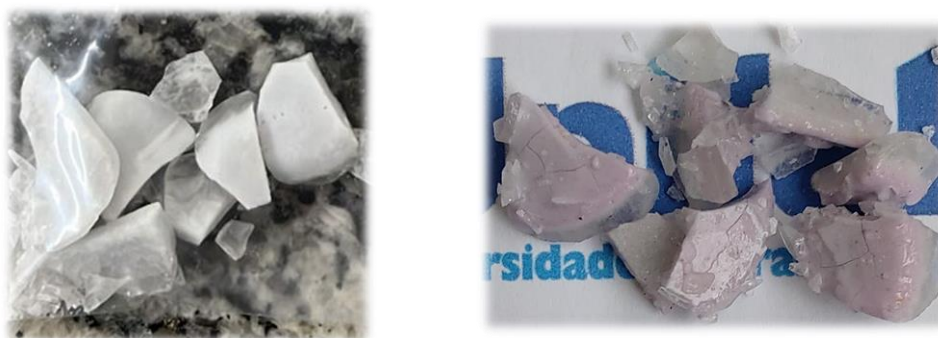
Sendo assim, por estas amostras foi estabelecido o domínio vítreo do sistema (Figura 41), no qual a vitrificação completa ocorreu apenas na amostra $45\text{P}_2\text{O}_5$ - $45\text{Na}_2\text{O}$ - 10LaF_3 .

Figura 41 - Domínio vítreo no sistema P_2O_5 - Na_2O - LaF_3 

Fonte: Próprio autor (2024).

No caso da amostra no qual foi incluído o óxido de nióbio, após o processo de fusão, a amostra foi vertida sobre uma chapa de aço. O resultado obtido foi uma amostra completamente opaca, sugerindo que ocorreu cristalização do material, conforme pode ser observado pela Figura 42. Assim como as demais amostras, a estabilidade não foi mantida.

Figura 42 - Amostra vítrea $75NaPO_3$ - $10Nb_2O_5$ - $15LaF_3$ após a síntese (à esquerda) e após 5 meses (à direita)



Fonte: Próprio autor (2024).

7.2 SISTEMA VÍTREO P_2O_5 - K_2O - LaF_3

Conforme disposto na metodologia, devido aos problemas que ocorreram ao utilizar o fosfato com sódio, optou-se por utilizar o potássio como alcalino. Além disso, o cadinho de platina puro passou a ser utilizado, assim como as fusões foram realizadas em temperatura mais alta (1500 °C). Os vidros obtidos estão apresentados nas Figura 43 e Figura 45.

A primeira composição molar testada utilizando potássio foi $42,5P_2O_5$ - $42,5K_2O$ - $15LaF_3$, sendo a única no qual foi utilizado o KH_2PO_4 como precursor, cadinho Pt+Au e temperatura de 1200°C, ou seja, as mesmas condições utilizadas nas amostras contendo sódio. O resultado observado foi uma amostra parcialmente cristalizada, sendo que novamente após certo tempo apresentou coloração roxa.

Três amostras foram preparadas fixando a quantidade de K_2O em 20 %mol, com o fluoreto de lantânio variando entre 20 e 30 %mol. Como pode ser observado, amostras vítreas contendo 20 e 25 %mol de LaF_3 foram obtidas com sucesso para este teor de óxido de potássio, sendo estas amostras selecionadas para caracterizações subsequentes. Não foi possível obter a amostra contendo 30 %mol de LaF_3 , uma vez que conforme pode ser observada pela Figura 43, não houve fusão, ainda que utilizando temperatura de 1500 graus Celsius.

Figura 43 - Amostras preparadas no sistema molar P_2O_5 - K_2O - LaF_3

(continua)

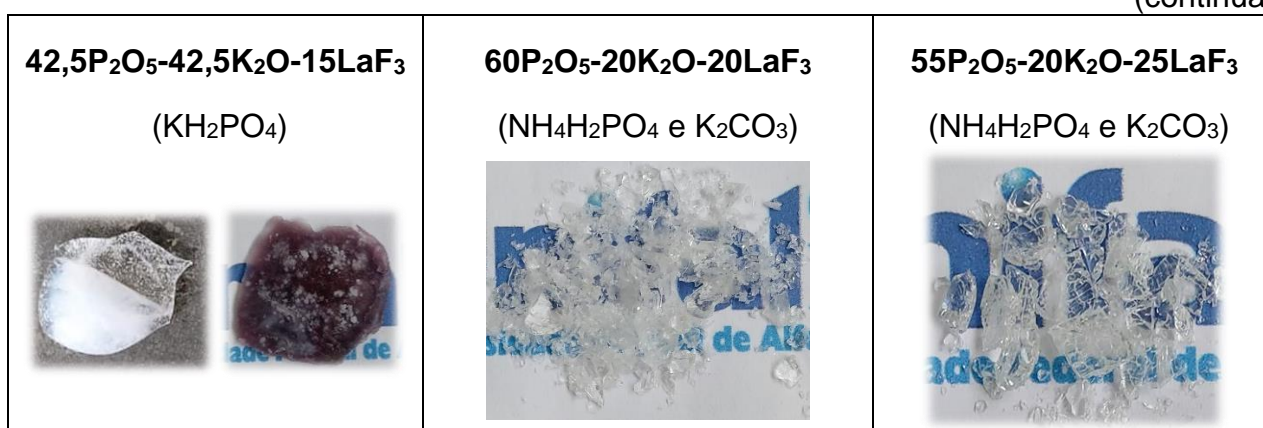













Figura 44 - Amostras preparadas no sistema molar P_2O_5 - K_2O - LaF_3

(conclusão)

<p>50P₂O₅-20K₂O-30LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>40P₂O₅-30K₂O-30LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>40P₂O₅-40K₂O-20LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 
<p>60P₂O₅-15K₂O-25LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>60P₂O₅-5K₂O-35LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>60P₂O₅-40LaF₃ (NH₄H₂PO₄)</p> 

Fonte: Próprio autor (2024).

Figura 45 - Amostras preparadas no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 contendo 10%mol de K_2O

<p>70P₂O₅-10K₂O-20LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>65P₂O₅-10K₂O-25LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>60P₂O₅-10K₂O-30LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 
<p>55P₂O₅-10K₂O-35LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	<p>50P₂O₅-10K₂O-40LaF₃ (NH₄H₂PO₄ e K₂CO₃)</p> 	

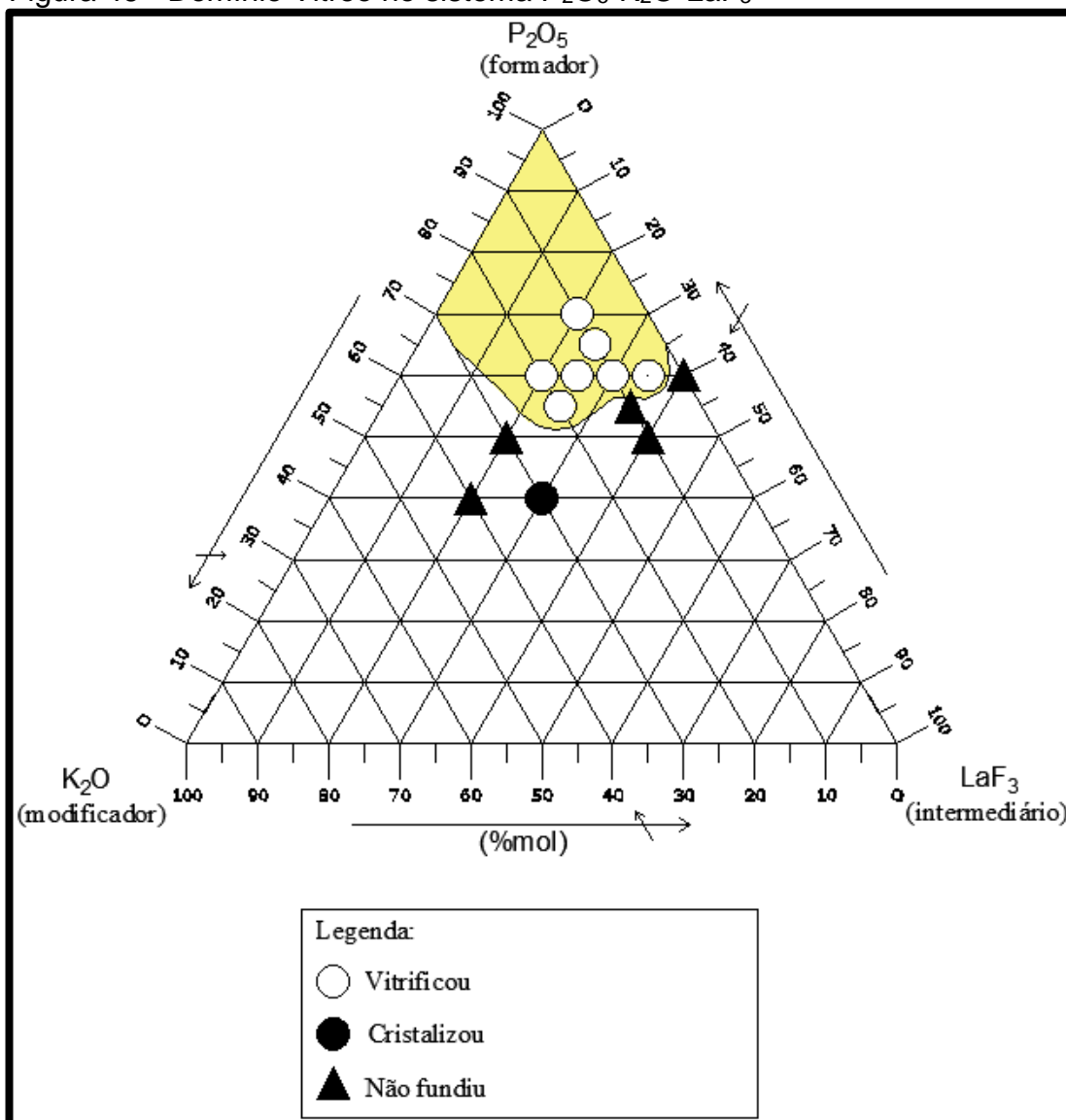
Fonte: Próprio autor (2024).

Duas amostras com quantidades superiores de óxido de potássio foram preparadas (30 e 40 %mol de K_2O), reduzindo assim também o percentual do fosfato P_2O_5 . No entanto, conforme pode ser observado pela Figura 43, ambas amostras ficaram opacas, indicando que não ocorreu a vitrificação.

Cinco amostras foram preparadas fixando-se o percentual de P_2O_5 em 60 %mol, isto é: $(40-x)K_2O-60P_2O_5-xLaF_3$ ($x = 20, 25, 30, 35$ e 40). Conforme pode ser observado pelas figuras, apenas a amostra contendo 40 %mol de LaF_3 permaneceu opaca, sendo todas as demais obtidas com sucesso visualmente amostras vítreas transparentes. Sendo assim, para este sistema foi possível preparar vidros fluorofosfatos com uma alta concentração de LaF_3 .

Cinco amostras foram preparadas fixando-se o percentual de K_2O em 10 %mol, isto é: $(90-x)P_2O_5-10K_2O-xLaF_3$ ($x = 20, 25, 30, 35$ e 40). Como pode ser observado pela Figura 45. Neste caso o limite de incorporação de fluoreto de lantânio foi 30 %mol, novamente sendo possível incorporar relativamente uma alta quantidade de fluoreto na amostra. Desta forma, é possível verificar que percentuais abaixo de 60 %mol de P_2O_5 dificultam a vitrificação das amostras neste sistema, assim como quanto maior o percentual do óxido de potássio, menor o limite de incorporação de LaF_3 na composição.

A partir destes preparos foi possível então estabelecer o domínio vítreo do sistema, Figura 46.

Figura 46 - Domínio Vitreo no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 

Fonte: Próprio autor (2024).

Sendo assim, as amostras que vitrificaram foram selecionadas para demais caracterizações e preparo de amostras em peças, apresentadas na Figura 47. No preparo das amostras, ocorreu muita dificuldade principalmente para remoção do molde e do cadinho, sendo que algumas amostras precisaram ser refeitas diversas vezes para poder ser obtida uma peça.

Figura 47 – Amostras vítreas preparadas em peças do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 

Fonte: Próprio autor (2025).

7.2.1 Análise térmica do sistema vítreo P_2O_5 - K_2O - LaF_3

As amostras no sistema molar P_2O_5 - K_2O - LaF_3 que vitrificaram foram então analisadas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), tanto em monólito (*bulk*), quanto na forma de pó. Com base nas curvas obtidas por DSC, foram identificadas as temperaturas características de cada composição analisada, assim como determinado o parâmetro de estabilidade térmica frente ao processo de cristalização, representado pela diferença ($T_x - T_g$). Esse parâmetro refere-se à diferença entre a temperatura inicial da primeira cristalização (T_x) e a temperatura correspondente à

transição vítrea (T_g). As curvas de DSC das amostras contendo 60 %mol de P_2O_5 , variando a concentração de LaF_3 , estão apresentadas na Figura 48 e suas temperaturas características dispostas na Tabela 12.

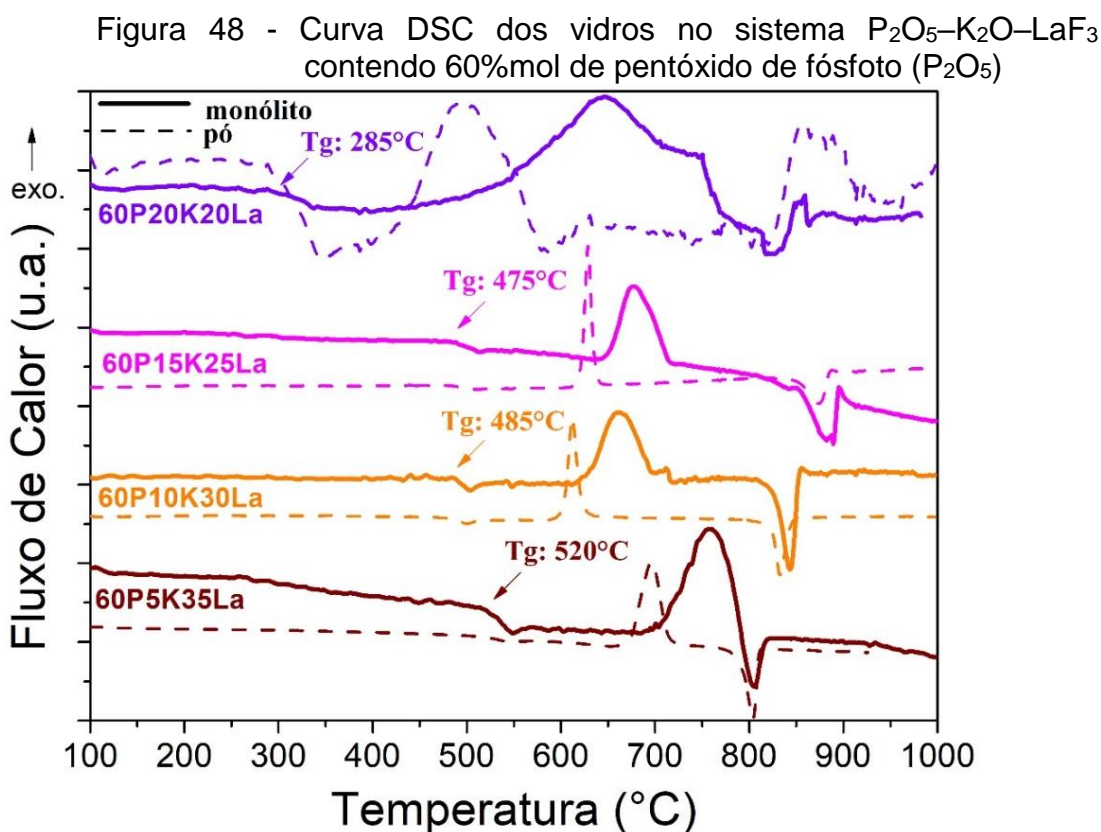


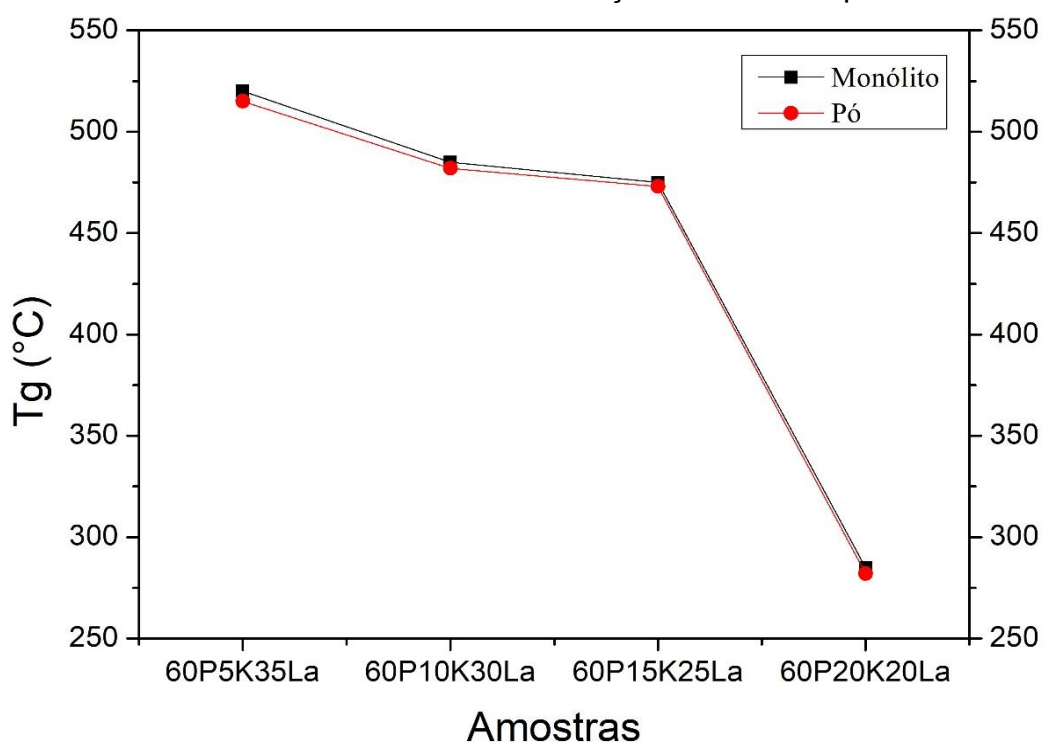
Tabela 12 - Temperaturas características dos vidros no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 contendo 60%mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)

Amostra	T_g	T_x	$^{\circ}C$		
			T_c	T_f	T_x-T_g
60P₂O₅-5K₂O-35LaF₃ (monólito)	520	690	755	805	170
60P₂O₅-5K₂O-35LaF₃ (pó)	515	655	695	805	140
60P₂O₅-10K₂O-30LaF₃ (monólito)	485	615	660	845	130
60P₂O₅-10K₂O-30LaF₃ (pó)	482	590	610	830	108
60P₂O₅-15K₂O-25LaF₃ (monólito)	475	640	675	880	165
60P₂O₅-15K₂O-25LaF₃ (pó)	473	610	630	870	137
60P₂O₅-20K₂O-20LaF₃ (monólito)	285	510	645	820	225
60P₂O₅-20K₂O-20LaF₃ (pó)	282	435	490	800	153

Fonte: Próprio autor (2025).

Os resultados obtidos por meio da análise térmica evidenciam que o aumento da concentração molar de fluoreto de lantânio, acompanhado pela redução proporcional do óxido de potássio, resultou em um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g), conforme melhor evidenciado pelo gráfico da Figura 49. Este aumento é bem significativo ao se aumentar o percentual do fluoreto de 20 para 25 %mol ($\sim 190^\circ\text{C}$); ou no caso, diminuir o K_2O em 5 %mol. Este resultado é um indicativo do aumento da conectividade da rede vítrea, indicando um comportamento contrário do LaF_3 em relação ao óxido de potássio (que normalmente tende a diminuir o valor da T_g), neste caso atuando como intermediário de rede vítrea. Esse comportamento sugere que os íons altamente polarizáveis La^{3+} promovem ligações cruzadas entre as cadeias metafosfatos. Nos vidros germanatos estudados por Mendonza (2021) [(90-x) GeO_2 -10 K_2O -x LaF_3], o LaF_3 atua de duas formas, em baixas concentrações ($x \leq 20$ %mol), como um intermediário estrutural, promovendo ligações cruzadas na rede vítrea, o que aumenta a conectividade estrutural e, conseqüentemente, eleva T_g . Em concentrações mais altas, porém, o LaF_3 ($x > 20$ %mol) assume o papel de modificador de rede, favorecendo a formação de ligações terminais Ge-F, o que reduz a conectividade e diminui T_g .

Figura 49 - Relação da Temperatura de Transição Vítrea com base nas amostras com concentração 60 %mol de pentóxido de fósforo



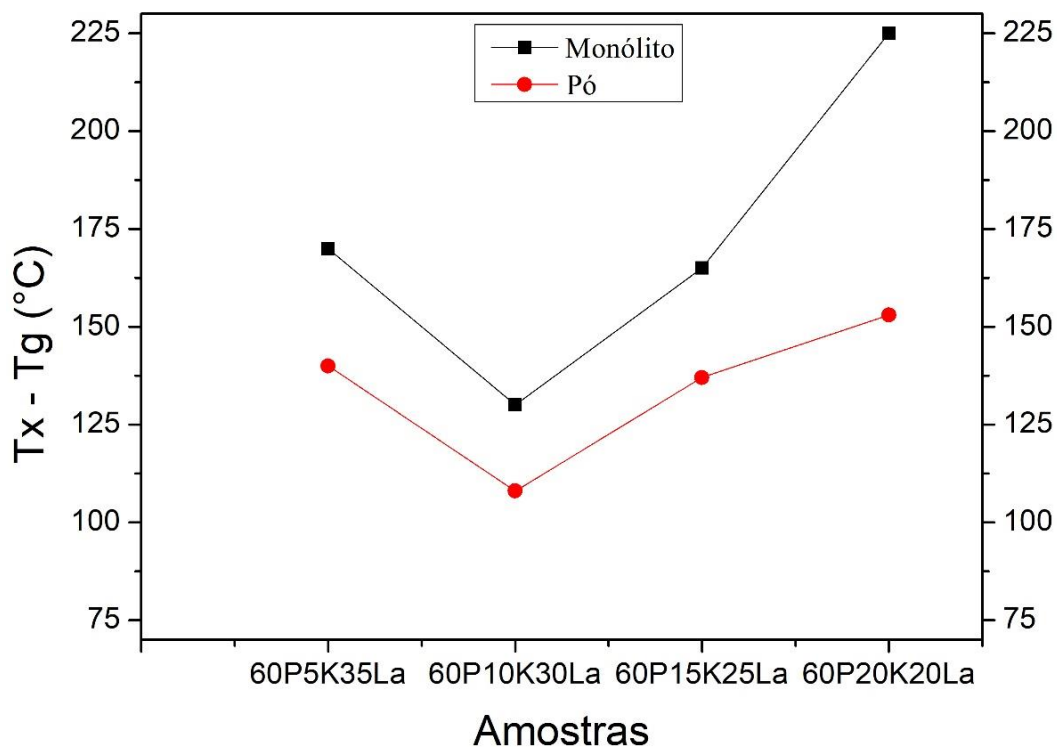
Fonte: Próprio autor (2025).

Todas as amostras apresentaram eventos exotérmicos que podem ser relacionados a fases cristalinas, sendo que quanto maior a quantidade de fluoreto na amostra, mais definido o pico observado, sendo a amostra 60P20K20La apresentando o pico mais alargado. A presença de picos mais alargados pode ser atribuída à precipitação de múltiplas fases cristalinas dentro da mesma faixa de temperatura. Essa característica pode representar um obstáculo para a realização de tratamentos térmicos destinados à obtenção de uma única fase cristalina, dificultando o controle do processo de cristalização.

Outro parâmetro importante é a estabilidade térmica frente a cristalização (T_x - T_g), sendo esse comportamento apresentado na Figura 50. De maneira geral, as amostras analisadas apresentaram alta estabilidade térmica frente à cristalização. No entanto, não foi possível estabelecer um padrão em relação a mudança nas composições das amostras. É possível que algumas delas durante o resfriamento no preparo, ou mesmo durante o processo de recozimento tenham passado por nucleação e/ou cristalização indesejada, formando cristais muito pequenos que não influenciariam visualmente as amostras e influenciando no deslocamento dos picos de cristalização. Para verificar esta possibilidade, as amostras serão analisadas por Difração de Raios-X (DRX), no qual os resultados obtidos serão discutidos no item **7.2.2.**

Para o preparo de vitrocerâmicas transparentes, em geral, é desejável que os mecanismos de nucleação e cristalização sejam predominantemente volumétricos, e não superficiais (apesar de outros critérios como tamanho dos cristais e diferença entre os índices de refração das fases cristalina e vítrea também serem importantes). Uma abordagem para identificar o mecanismo de cristalização predominante em um sistema vítreo é a comparação das curvas de análise térmica DSC de amostras com a mesma composição, porém em diferentes formas físicas, como monólito (*bulk*) e pó. Quando as curvas apresentam comportamento similar, isso indica que os mecanismos de nucleação ocorrem preferencialmente no volume do material. Por outro lado, discrepâncias entre as curvas sugerem que a nucleação é majoritariamente induzida pela superfície da amostra. Essa distinção é crucial para o controle do processo de cristalização e para a obtenção de vitrocerâmicas com propriedades ópticas desejáveis (Cassani, 2022).

Figura 50 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)

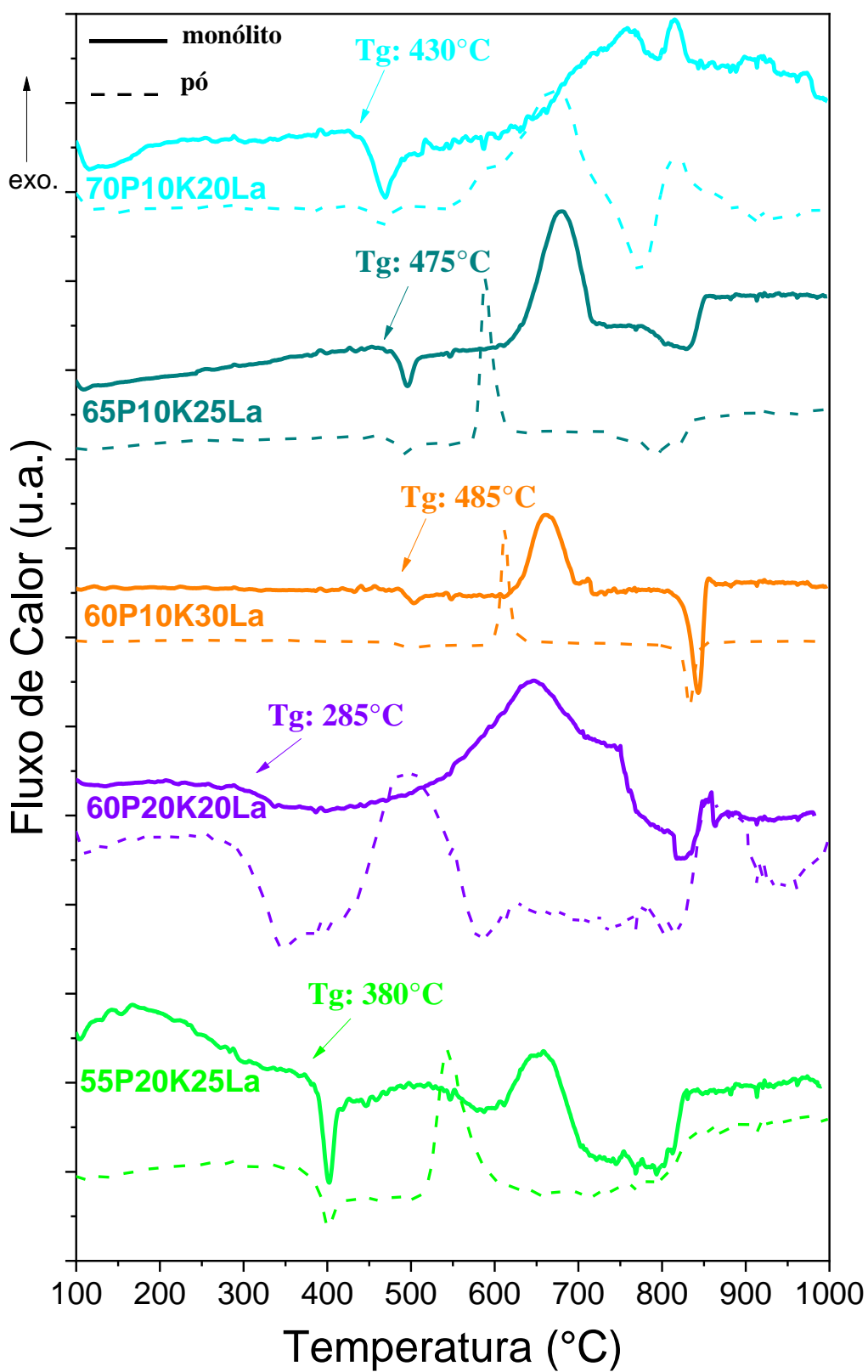


Fonte: Próprio autor (2025).

Observou-se nas amostras apresentadas na Figura 48 uma diferença significativa entre as curvas obtidas para os materiais na forma de monólito (*bulk*) e em pó. É verificado em todas as amostras um deslocamento do pico de cristalização para menores temperaturas. Esta alteração na posição do pico indica que o mecanismo preferencial de cristalização destas amostras é pela superfície, sendo assim, ao se alterar a área superficial, ocorre alteração em relação ao comportamento de cristalização da amostra.

A fim de verificar a influência do potássio nos resultados, as amostras contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O) e diferentes concentrações de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e fluoreto de lantânio (LaF_3), foram comparadas e interpretadas, com as curvas DSC dispostas na Figura 51 e as temperaturas características na Tabela 13.

Figura 51 - Curva DSC dos vidros no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O) variando-se a concentração pentóxido de fósforo (P_2O_5)



Fonte: Próprio autor (2025).

Tabela 13 - Temperaturas características dos vidros no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O) e variando a concentração de pentóxido de fósforo (P_2O_5)

Amostra	T_g	T_x	T_c	T_f	T_x-T_g
	°C				
70 P_2O_5 -10 K_2O -20 LaF_3 (monólito)	430	650	755	800	220
70 P_2O_5 -10 K_2O -20 LaF_3 (pó)	424	585	665	770	161
65 P_2O_5 -10 K_2O -25 LaF_3 (monólito)	475	615	680	830	140
65 P_2O_5 -10 K_2O -25 LaF_3 (pó)	472	570	590	790	98
60 P_2O_5 -10 K_2O -30 LaF_3 (monólito)	485	615	660	845	130
60 P_2O_5 -10 K_2O -30 LaF_3 (pó)	482	590	610	830	108
60 P_2O_5 -20 K_2O -20 LaF_3 (monólito)	285	510	645	820	225
60 P_2O_5 -20 K_2O -20 LaF_3 (pó)	282	370	490	800	88
55 P_2O_5 -20 K_2O -25 LaF_3 (monólito)	380	600	660	770	220
55 P_2O_5 -20 K_2O -25 LaF_3 (pó)	374	510	540	720	136

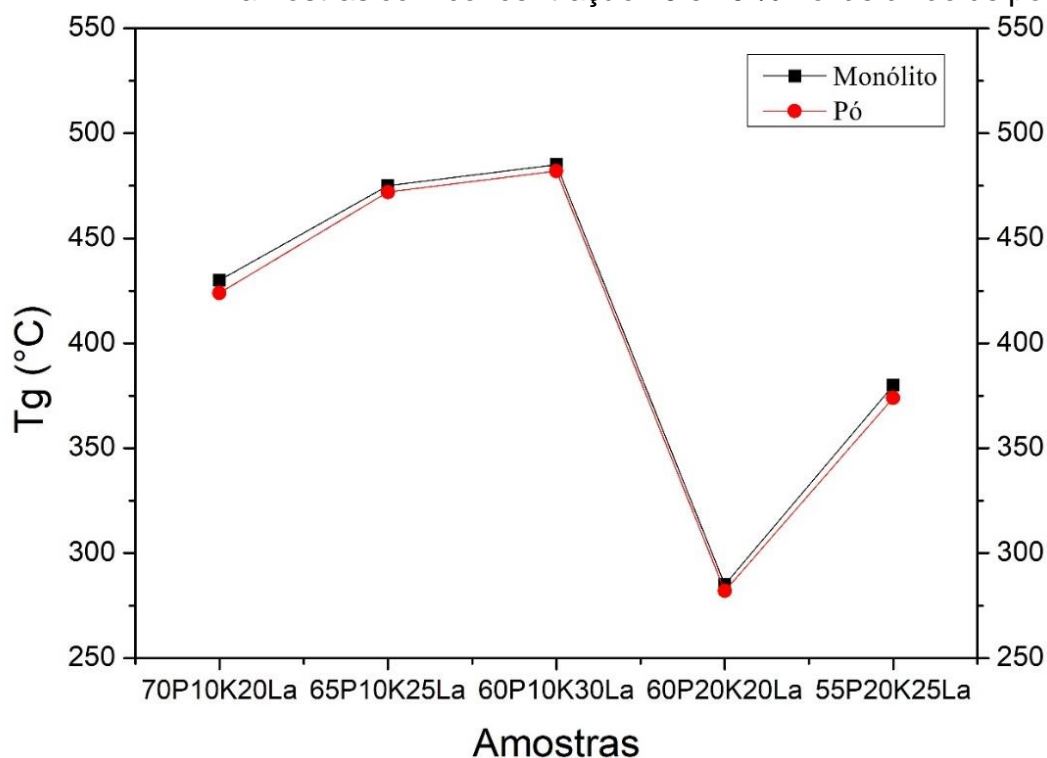
Fonte: Próprio autor (2025).

De acordo com as medidas de DSC, independentemente da quantidade de K_2O , o aumento de LaF_3 aumenta o valor da T_g (Figura 52), indicando novamente o aumento na conectividade da rede vítrea com a inserção do fluoreto de lantânio nestas amostras, mantendo a concentração de alcalino. Para a mesma quantidade de LaF_3 , conforme esperado, o valor da T_g é menor para maior quantidade de potássio.

Da mesma forma que as amostras anteriores, as amostras contendo menor percentual de fluoreto de lantânio (20 %mol) apresentaram picos de cristalização mais alargados e menos definidos. Por outro lado, a composição 55P20K25La também exibiu um evento exotérmico mais alargado do que a correspondente com menos potássio 65P10K25La, mesmo com um aumento de 5 %mol de LaF_3 . Esse resultado sugere que a interação entre o modificador da rede (K_2O) e a redução na concentração de fluoreto de lantânio influencia significativamente a precipitação de múltiplas fases cristalinas.

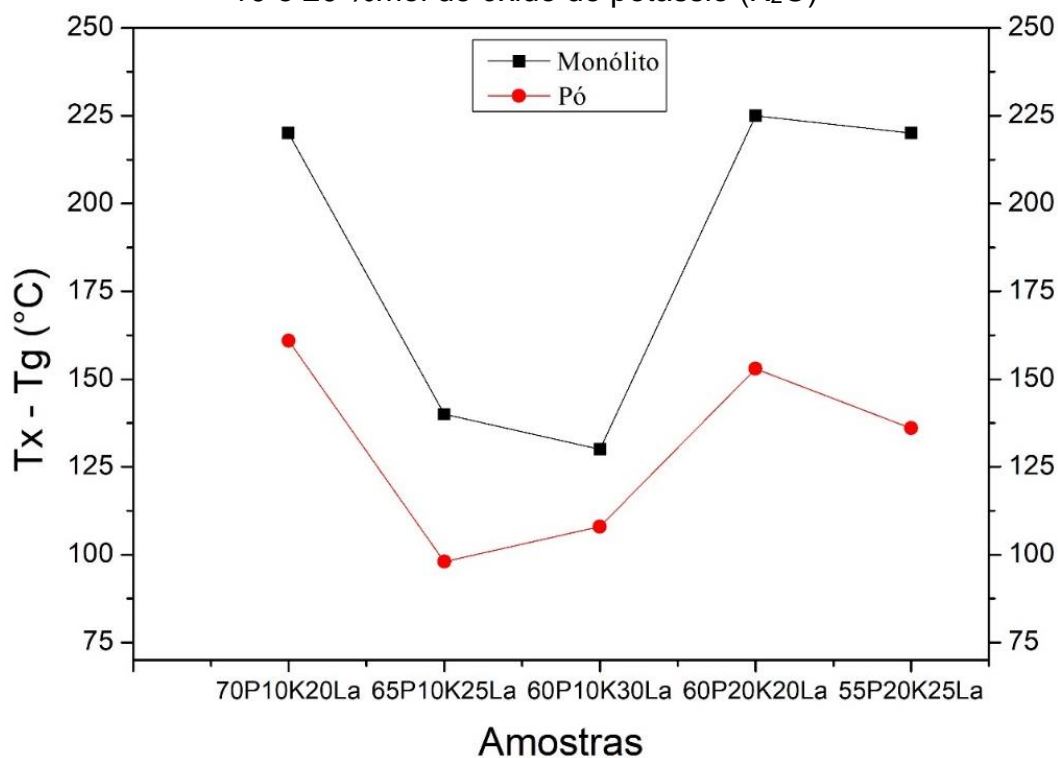
Em relação a estabilidade térmica frente a cristalização (T_x-T_g), todas as amostras apresentaram valores elevados, indicando a alta estabilidade destas composições. Além disso, nesse caso, independentemente da quantidade de K_2O , a estabilidade térmica frente a cristalização diminui com o incremento de fluoreto de lantânio (Figura 53).

Figura 52 - Relação da Temperatura de Transição Vítrea com base nas amostras com concentração 10 e 20 %mol de óxido de potássio



Fonte: Próprio autor (2025).

Figura 53 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O)



Fonte: Próprio autor (2025).

As amostras foram submetidas a análises tanto na forma de monólito (*bulk*) quanto na forma de pó, com o intuito de investigar e compreender as alterações estruturais relacionadas à precipitação de fases cristalinas em diferentes morfologias. Assim como nas amostras anteriores, na Figura 51 é observado o deslocamento dos picos de cristalização em todas as amostras para menores temperaturas, indicando novamente o mecanismo preferencial de cristalização pela superfície.

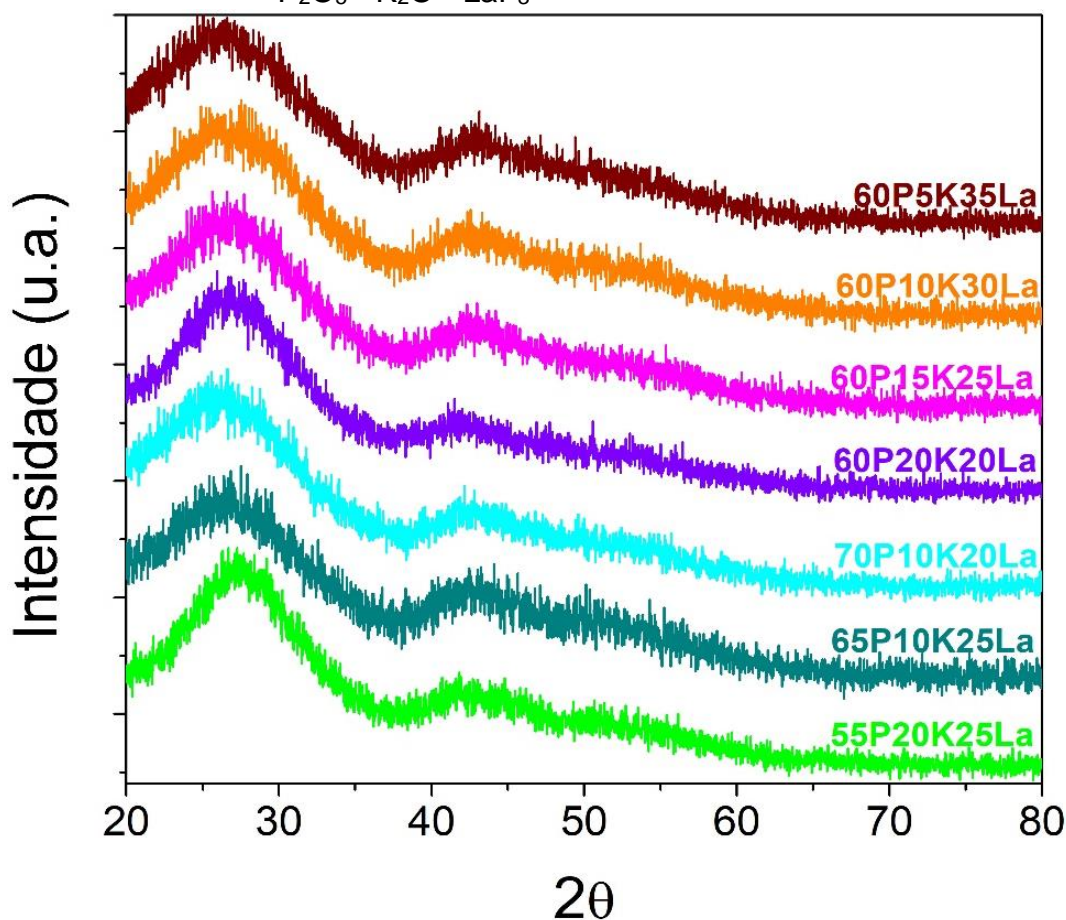
7.2.2 Análise estrutural do sistema vítreo P_2O_5 - K_2O - LaF_3

A estrutura dos vidros fluorofosfatos influencia diretamente as suas propriedades térmicas, ópticas, elétricas e mecânicas. A adição de fluoreto de lantânio na composição do vidro, por exemplo, pode atuar como modificador ou intermediário de rede, afetando a conectividade dos átomos de oxigênio e, conseqüentemente, a formação de ligações mais fracas ou mais fortes entre os componentes do vidro.

Além disso, a análise estrutural permite entender o comportamento da rede vítrea frente a diferentes tratamentos térmicos e dopagens. O comportamento do fluoreto, como íon terminal ou em ponte, pode alterar a rede vítrea, promovendo ou restringindo a nucleação e o crescimento de cristais, o que é relevante para a preparação de vitrocerâmicas com propriedades controladas. A identificação da distribuição dos átomos de oxigênio e a interação entre diferentes espécies atômicas dentro da rede são fatores fundamentais para a compreensão do comportamento do material sob condições de operação e sua aplicabilidade em diferentes áreas, como fotônica, dispositivos ópticos e sensores.

A fim de verificar o caráter não cristalino das amostras selecionadas, foi realizado a análise de Difração de Raios-X (DRX) das amostras em pó. Conforme observado na Figura 54, os padrões de difração não exibem picos bem definidos, mas sim o halo difuso característico de materiais amorfos. Essa observação confirma o caráter vítreo das composições analisadas, indicando a ausência de organização cristalina em larga escala nessas amostras.

Figura 54 - Resultado da análise de Difração de Raios-X (DRX) do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$



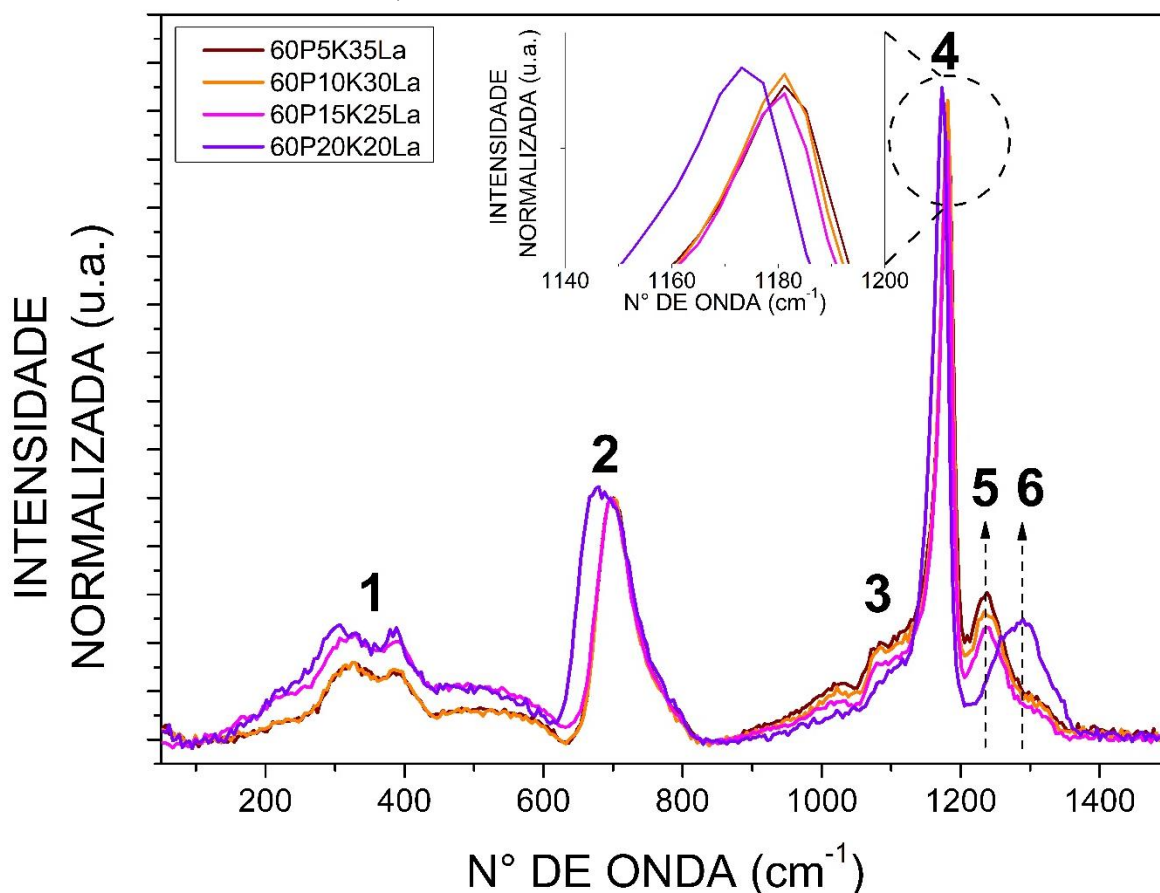
Fonte: Próprio autor (2025).

As estruturas cristalinas são caracterizadas pela presença de picos de difração bem definidos, os quais correspondem aos planos cristalográficos compostos por átomos dispostos de maneira ordenada e periódica. Essa periodicidade é descrita matematicamente pela Lei de Bragg, que relaciona os ângulos de incidência e reflexão dos Raios-X com as distâncias entre os planos atômicos no cristal. Esses picos de difração são, portanto, uma assinatura inconfundível da estrutura ordenada dos materiais cristalinos (Cassanjes, 2003). Por outro lado, os vidros se distinguem pela ausência de reflexões definidas nos padrões de difração de Raios-X, devido à falta de periodicidade em sua estrutura. Ao contrário dos materiais cristalinos, os vidros são amorfos, apresentando uma organização estrutural que se restringe a uma ordem de curto alcance, típica de arranjos locais ao redor de cada átomo. Essa característica resulta em um padrão de difração dominado por um halo amplo e difuso, conhecido como halo amorfo, que é um indicativo claro da desordem estrutural presente nos materiais vítreos. A ausência de picos de difração em vidros reflete a natureza

aleatória de suas redes atômicas, que, apesar de não possuírem uma ordem de longo alcance, exibem uma organização local suficiente para manter suas propriedades únicas, como transparência óptica e resistência mecânica.

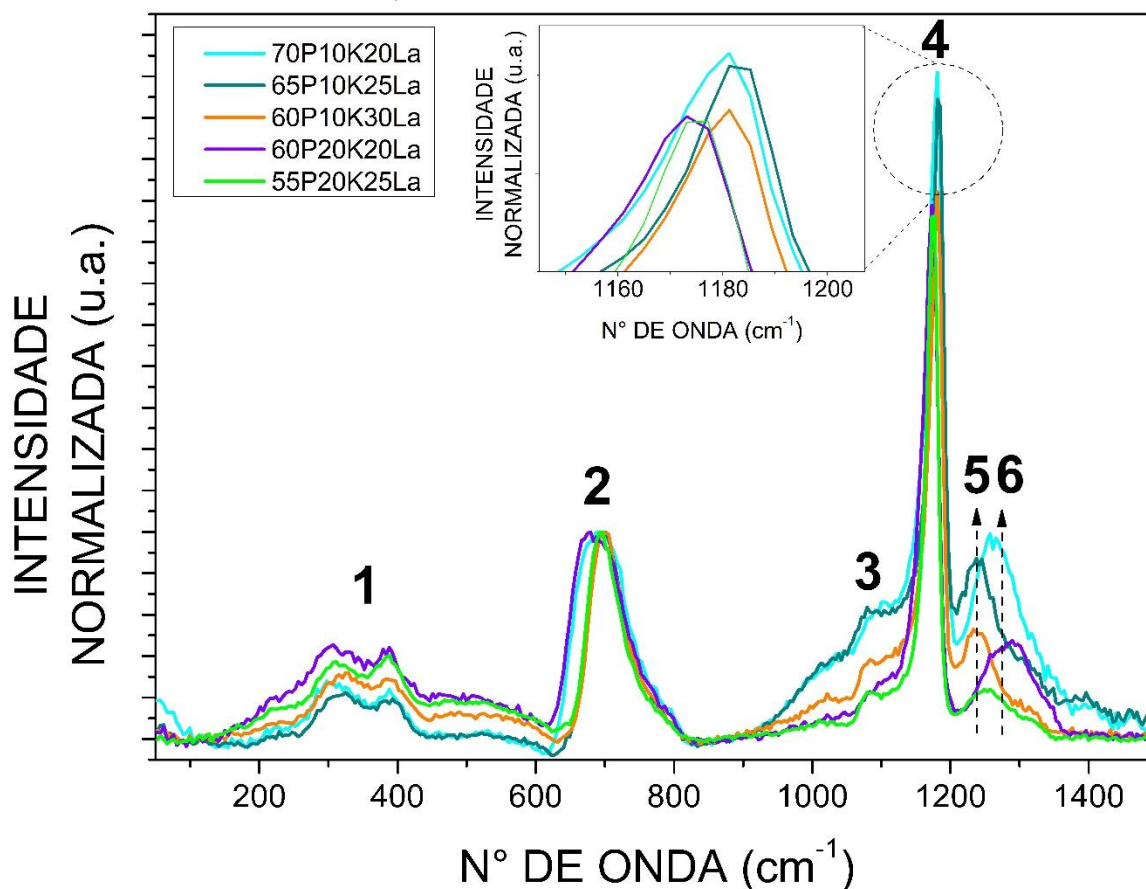
Foram realizados ensaios de espectroscopia Raman em todas as amostras. Os espectros obtidos foram organizados em dois conjuntos: o primeiro com a concentração de pentóxido de fósforo (P_2O_5) mantida fixa em 60 %mol, variando-se as concentrações de óxido de potássio (K_2O) e fluoreto de lantânio (LaF_3); e o segundo com concentrações fixas de K_2O em 10 e 20 %mol, enquanto as proporções dos demais componentes foram ajustadas. Os espectros Raman normalizados correspondentes estão apresentados nas Figura 55 e Figura 56. A partir da análise desses espectros, foi possível investigar a evolução estrutural das amostras em função da concentração de LaF_3 .

Figura 55 - Espectroscopia Raman normalizado do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 , contendo 60 %mol de P_2O_5 e variando K_2O e LaF_3



Fonte: Próprio autor (2025).

Figura 56 - Espectroscopia Raman normalizado do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$, contendo 10 e 20 %mol de K_2O e variando P_2O_5 e LaF_3



Fonte: Próprio autor (2025).

As atribuições das bandas de 1 a 6 destacadas nos espectros estão apresentadas na Tabela 14. Primeiramente, é importante destacar que tanto a banda 2 (700 cm^{-1}), quanto a banda 4 (1170 cm^{-1}), são bandas características presentes em metafosfatos (Q^2), como no caso do KPO_3 , sendo a primeira atribuída às vibrações características das ligações P–O–P que ligam os tetraedros PO_4 , ou seja, com oxigênios ponteantes; e a segunda é característica das ligações P–O em grupos terminais de metafosfatos, ou seja, indicativas da presença de grupos terminais Q^2 não interligados a outras unidades fosfato, conforme dispostas em Sousa (2018), Mandal *et al.* (2021) e Yue *et al.* (2018). Assim, indicando que nestas composições, a adição do fluoreto de lantânio não modificou significativamente a estrutura vítrea metafosfato.

No intervalo entre 300 e 400 cm^{-1} (banda 1), conforme Yue *et al.* (2018) e Möncke; Eckert, (2019), estão localizadas bandas de deformação das ligações O–P–O de grupos metafosfatos (Q^2).

A região 3, apresenta bandas entre 1060 a 1120 cm^{-1} , de acordo com Möncke; Eckert, (2019), são modo vibracional de estiramento simétrico de ligações P-O em metafosfatos (Q^2).

A banda 5 localizada próxima a 1220 cm^{-1} corresponde a modos vibracionais característicos de ligações O-P-O em metafosfatos (Q^2). Com a adição de F (flúor) se divide em um modo vibracional de ligações P-O em pirofosfato (Q^1), em 1130 a 1170 cm^{-1} é característico de um modo de vibração de ligações O-P-O de metafosfato (Q^2), conforme descrito em Zhang *et al.* (2005).

A banda 6, no qual possui um intervalo entre 1250 a 1350 cm^{-1} é identificado como modo vibracional simétrica de ligações P-O em ultrafosfatos Q^3 , conforme disposto em Mandal *et al.* 2018.

Tabela 14 - Atribuições das bandas observadas no Raman com seus respectivos números de onda

Banda	Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
1	300-400	Ligações de deformação O-P-O em Q^2
2	700	Ligações de estiramento P-O-P em Q^2
3	1060-1100	Modo vibracional de estiramento simétrico P-O em Q^2
4	1170	Modo vibracional de estiramento simétrico P-O de grupos terminais em Q^2
5	1220	Modo vibracional O-P-O em Q^2 , que se divide com adição de F em ligações P-O em Q^1
6	1250-1300	Modo vibracional simétrica P-O em Q^3

Fonte: Próprio autor (2025).

Os espectros das amostras foram normalizados em relação a banda 2, deste modo é observado primeiramente que a banda 6, referente ao modo vibracional simétrica de ligações P-O em ultrafosfatos (Q^3) está presente apenas nas amostras contendo menos fluoreto de lantânio (60P20K20La e 70P10K20La) em comparação com a banda 2. Logo, é um indicativo que apenas as amostras contendo 20% de fluoreto de lantânio apresentam unidades Q^3 , o que estaria de acordo com o aumento da largura da banda 2, em comparação com as demais amostras, indicando uma maior presença de ligações P-O, podendo ser dos metafosfatos (Q^2) e do ultrafosfatos (Q^3). De modo geral, é possível observar que o aumento da concentração de Fluoreto

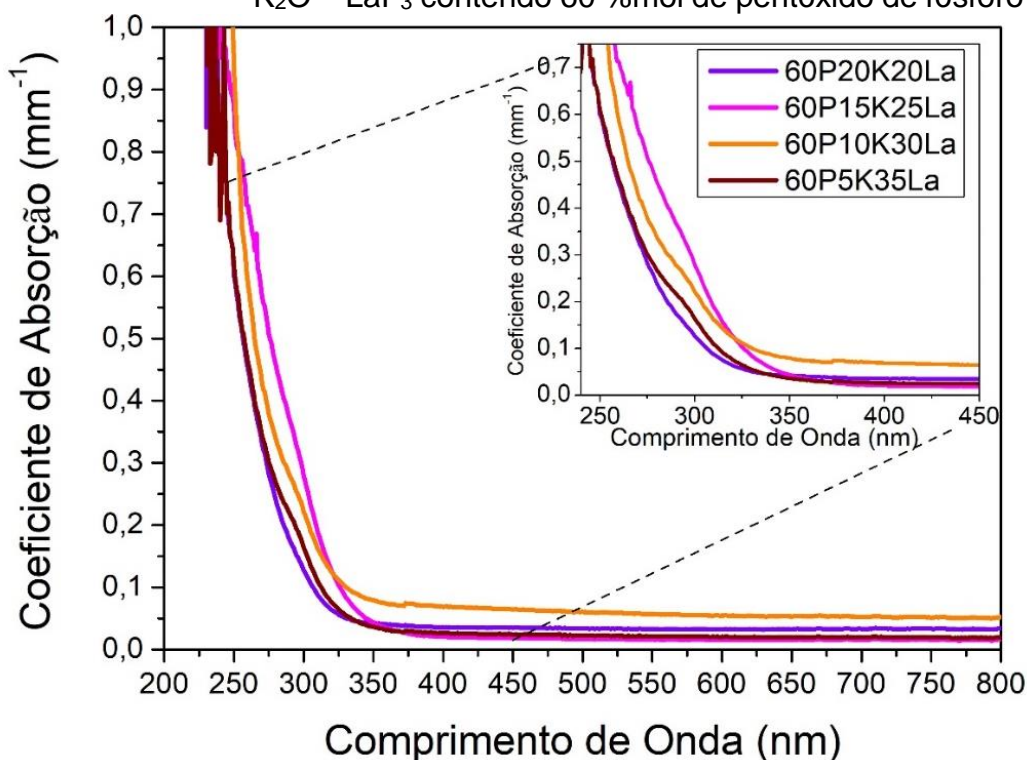
de Lantânio (LaF_3), não modifica significativamente a rede metafosfato, sendo que as bandas 2 e 4 continuam dominantes. Por outro lado, esses dados sugerem que as unidades ultrafosfato Q^3 , presentes até 20%, são modificadas pela incorporação de LaF_3 para formar unidades de tipo PO_3F^- que devem apresentar sinais Raman nas mesmas regiões entre 1000 e 1300cm^{-1} . Essa diferença estrutural significativa entre a amostra contendo 20% LaF_3 e as demais amostras está de acordo com a grande diferença de valor de T_g observada nas análises térmicas.

É possível observar que o aumento da concentração de potássio (modificador de rede), aumenta a concentração de ligações terminais, no qual está de acordo com a diminuição da T_g com o incremento de potássio, devido à formação de ligações P-O terminais.

7.2.3 Análise óptica do sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$

As amostras de vidros obtidas na composição $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ demonstraram alta transparência visual, o que destaca seu potencial para aplicações em sistemas ópticos avançados. Para verificar essa característica, foram realizadas análises de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), que confirmaram a transparência das amostras. A Figura 57, apresenta os espectros de absorção (normalizados pela espessura) das amostras contendo 60 %mol de P_2O_5 . Essa análise não apenas evidencia a ampla faixa de transparência, mas também aponta para a ausência de absorções significativas, o que pode ser correlacionado com a baixa presença de defeitos estruturais ou impurezas na matriz vítrea.

Figura 57 - Espectros de absorção na região UV-Vis do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$ contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)

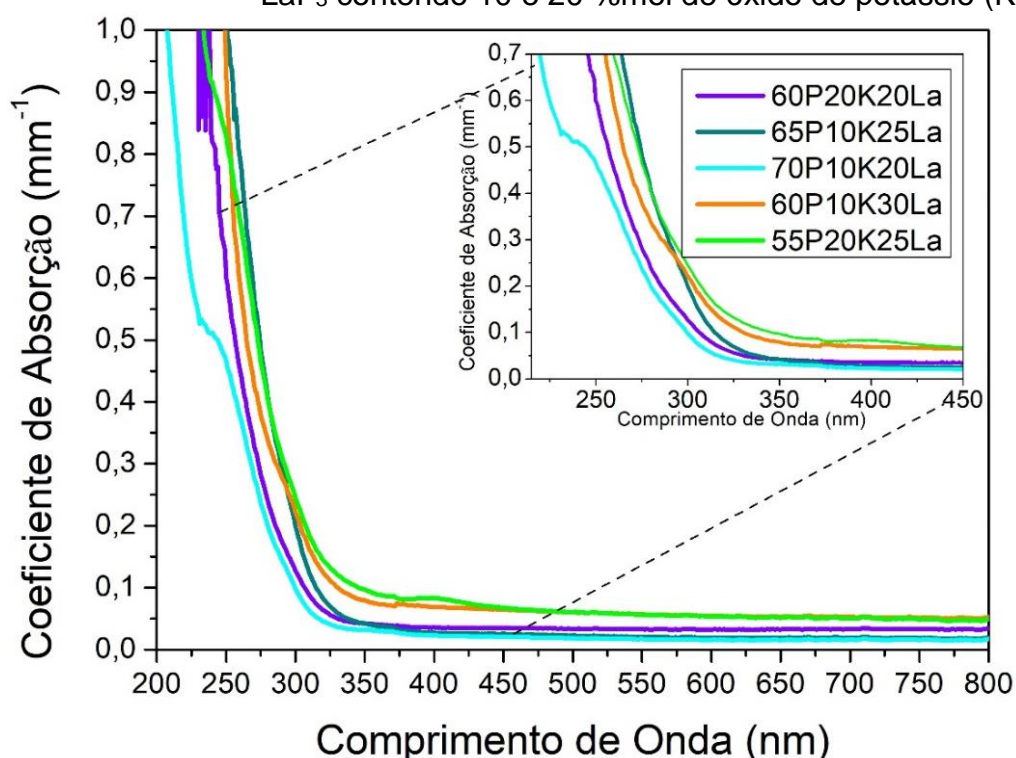


Fonte: Próprio autor (2025).

Observou-se que, até o comprimento de onda de 350 nm, todas as amostras apresentaram baixa absorção, demonstrando elevada transparência nessa região do ultravioleta. No entanto, o corte de absorção nas amostras não segue um padrão, e poderia estar relacionada a fatores como, por exemplo, a diferença de homogeneização, polimento, região de incidência do feixe, etc.

A Figura 58, apresenta os espectros normalizados pela espessura das amostras contendo 10 ou 20 %mol de K_2O . Na comparação entre os resultados obtidos para as amostras contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O), observa-se novamente a alta transparência das amostras nesta região do espectro eletromagnético, conforme já observado visualmente. No entanto novamente as variações nos dados não seguem um padrão definido. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de interferências nas medidas, como a região de incidência do feixe durante as análises, o polimento, variações na homogeneidade da composição e defeitos introduzidos durante a etapa de moldagem do vidro. Tais fatores podem influenciar significativamente os resultados obtidos e, portanto, devem ser considerados ao interpretar os dados experimentais.

Figura 58 - Espectros de absorção na região UV-Vis do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$ contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O)



Fonte: Próprio autor (2025).

Vale ressaltar que a obtenção desse tipo de vidro é um processo altamente desafiador, dada sua complexidade intrínseca. Foram necessárias várias tentativas de preparo até que fosse possível obter peças de qualidade suficiente para realizar o polimento e, conseqüentemente, as análises espectroscópicas. Esses desafios refletem a natureza delicada da síntese de vidros fluorofosfatos contendo LaF_3 , bem como a importância de um controle rigoroso nas etapas de preparação e caracterização para garantir a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados. De qualquer forma, os resultados revelaram uma alta transmissão de luz ao longo de uma ampla faixa do espectro, evidenciando a adequação das composições para aplicações tecnológicas que requerem materiais com baixa absorção.

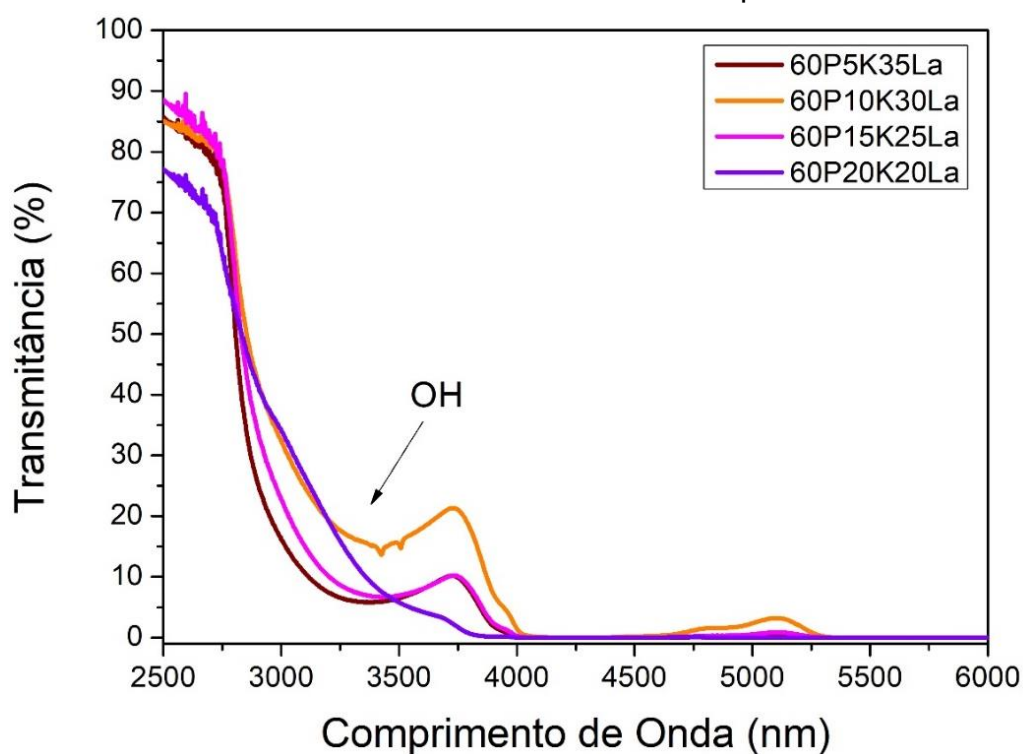
A região da janela de transparência das amostras é complementada pela região infravermelho do espectro eletromagnético, sendo assim realizada essa medida através de medidas de espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), que permitiu identificar o outro limite de transparência dos materiais vítreos, conhecido como fronteira multifônion. Esse limite está associado à absorção

vibracional das ligações químicas no material, indicando a região espectral onde a transparência do vidro é restringida por processos intrínsecos de absorção.

Na Figura 59, são apresentados os espectros de porcentagem de transmitância (%T) na região do infravermelho para os vidros do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 , destacando os resultados obtidos para a composição contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Já a Figura 60, apresenta uma comparação dos espectros de porcentagem de transmitância (%T) obtidos para amostras contendo 10 e 20%mol de óxido de potássio (K_2O).

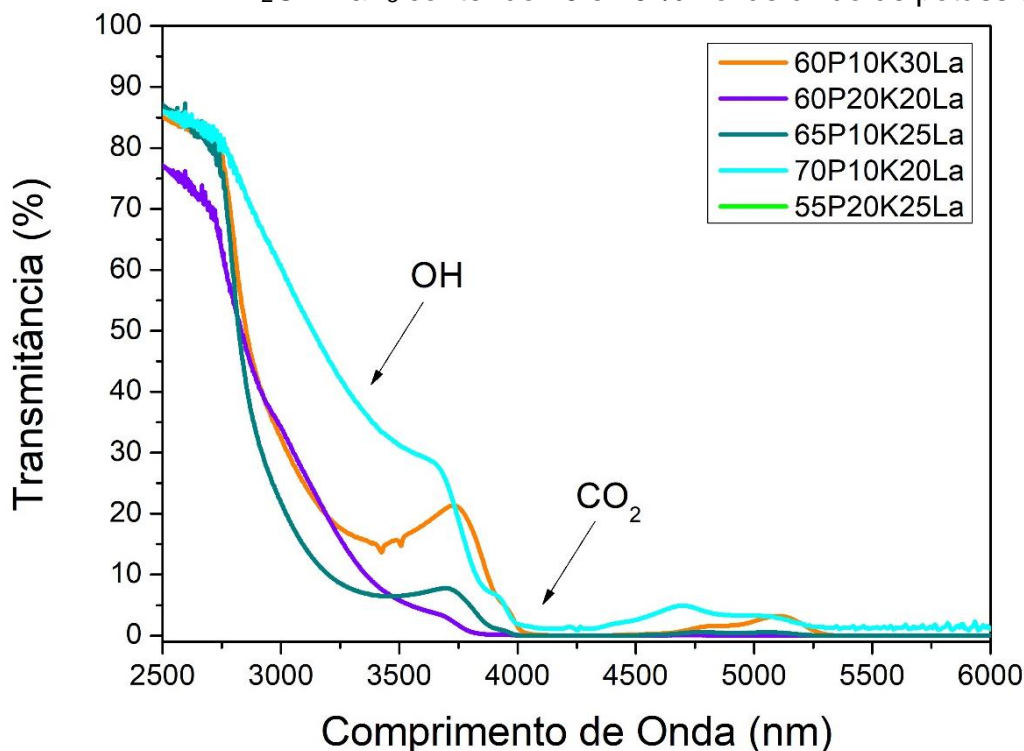
Primeiramente ressalta-se o alto percentual de transmissão da maior parte das amostras, estando entre 85 e 90%. A transparência dos vidros fluorofosfatos na região do infravermelho (IV) é observada, predominantemente, até aproximadamente 2700 nm. Após este comprimento de onda estão presentes bandas de absorção associadas à presença de moléculas de água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) no material. Finalmente, a transmissão é completamente interrompida, com um corte de transparência observado em torno de 4000 nm.

Figura 59 - Espectros de transmissão (%T) na região do IV do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)



Fonte: Próprio autor (2025).

Figura 60 - Espectros de transmissão (%T) na região do IV do sistema P_2O_5 – K_2O – LaF_3 contendo 10 e 20 %mol de óxido de potássio (K_2O)



Fonte: Próprio autor (2025).

A absorção relacionada à presença de água no material é evidenciada pela banda de 3200 nm, atribuída aos modos normais de vibração dos grupos hidroxila (OH), bem como ao estiramento (simétrico e assimétrico) das moléculas de água. Essa atribuição está em conformidade com as observações de Remonte (2008), que destaca essa banda como uma característica típica da presença de H_2O em materiais vítreos.

Adicionalmente, a absorção relativa ao dióxido de carbono é observada na banda de 4000 nm, atribuída ao estiramento das ligações O-C-O presente nas moléculas de CO_2 . Esse comportamento foi descrito por Cassanjes (2003), que relaciona essa banda às vibrações características do gás carbônico.

A presença de água nos vidros analisados pode ser explicada, em grande parte, pelos compostos de partida utilizados na síntese, que podem conter traços de H_2O adsorvidos em suas superfícies. Além disso, a absorção de umidade do ar durante o processo de preparação pode contribuir para a incorporação de moléculas de água no material. Contudo, ressalta-se que essa presença não é intrínseca à composição química do vidro, mas sim uma consequência das condições de síntese e do manuseio dos materiais precursores. Além disso, conforme já apontado, os vidros

fosfatos são higroscópicos, sendo necessária adição de compostos para aumentar a estabilidade química do material. Isto foi evidenciado pelas amostras preparadas utilizando o fosfato com sódio, no qual após alguns meses as amostras se liquefizeram. Essas observações são fundamentais para compreender as limitações de transparência na região do infravermelho e para o aprimoramento das condições de síntese e purificação, visando a obtenção de vidros com propriedades ópticas otimizadas.

De maneira geral, o limite da janela de transparência de todas as amostras analisadas situa-se entre 350 e 2700 nm. Além disso é importante destacar as dificuldades no preparo de peças destas amostras, no qual reforçam a complexidade intrínseca da preparação de vidros neste sistema, destacando a necessidade de estratégias aprimoradas no processamento e na preparação de amostras para garantir maior homogeneidade e minimizar defeitos estruturais que possam impactar o desempenho óptico.

7.3 SISTEMA VÍTREO $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ DOPADO COM ÓXIDO DE EURÓPIO (Eu_2O_3)

Conforme previsto com base na composição e nas condições de síntese adotadas, todas as amostras pertencentes ao sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, dopadas com 0,25 %mol de óxido de európio (Eu_2O_3), foram obtidas com sucesso. A ausência de cristalinidade foi inicialmente verificada pela aparência macroscópica, uma vez que as amostras apresentaram elevada transparência óptica a olho nu, característica típica de materiais vítreos bem formados.

Essa transparência indica não apenas uma boa homogeneidade estrutural, mas também a inexistência de fases cristalinas detectáveis visualmente, as quais poderiam comprometer as propriedades ópticas e espectroscópicas do sistema. A dopagem com európio não prejudicou a formação do vidro, demonstrando boa solubilidade do íon Eu^{3+} na matriz fluorofosfato, o que é relevante para aplicações fotônicas.

Na Figura 61, são apresentados os resultados visuais das amostras após a etapa de polimento. Este procedimento foi fundamental para garantir uma superfície plana, lisa e livre de imperfeições superficiais que pudessem interferir nas medições ópticas subsequentes, como espectroscopia de fotoluminescência. O preparo adequado da superfície é uma etapa crítica na caracterização de materiais vítreos,

uma vez que a qualidade óptica das amostras influencia diretamente a confiabilidade dos resultados obtidos nos ensaios experimentais.

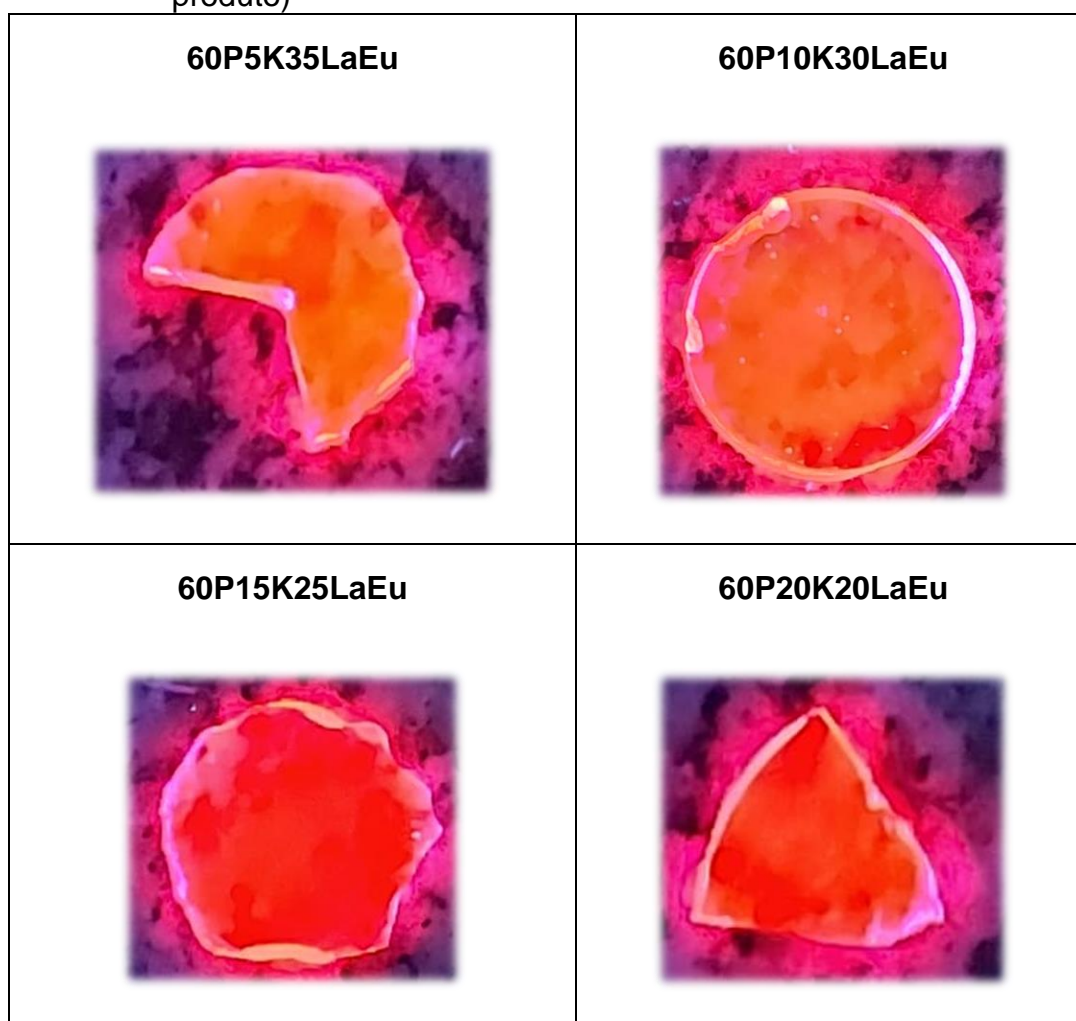
Figura 61 - Amostras vítreas preparadas em peças do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 - Eu_2O_3



Fonte: Próprio autor (2025).

Com o objetivo de verificar, de forma preliminar, a eficiência da resposta luminescente das amostras vítreas dopadas com európio, estas foram submetidas à excitação por radiação eletromagnética na região do ultravioleta (UV), utilizando-se uma fonte de luz comercial. Ressalta-se que o fabricante do dispositivo não especifica o comprimento de onda exato da emissão UV. A emissão luminescente resultante da excitação pode ser observada visualmente, com uma coloração vermelha, conforme a Figura 62.

Figura 62 – Amostras vítreas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$ excitadas com luz ultravioleta comercial (sem comprimento de onda especificado no produto)

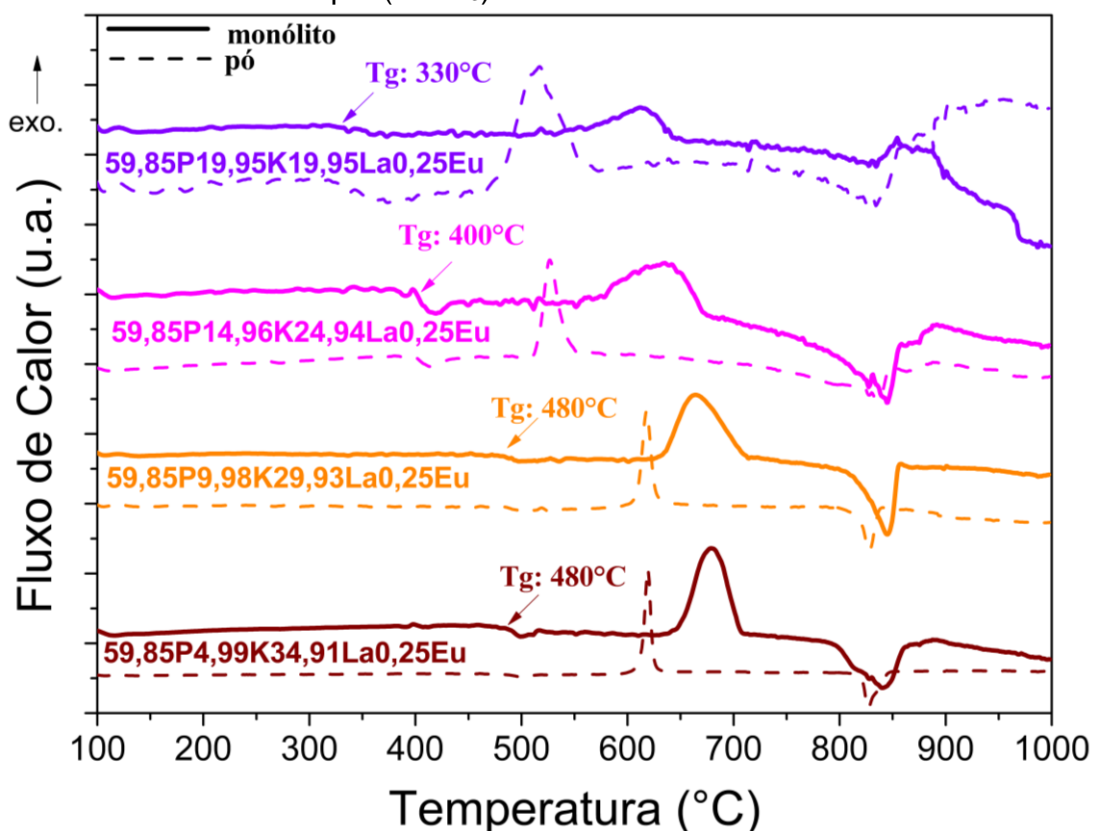


Fonte: Próprio autor (2025).

7.3.1 Análise térmica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$

Realizou-se a análise térmica das amostras vítreas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopadas com Eu_2O_3 por meio da técnica de DSC. As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 63, nas quais é possível identificar as temperaturas características de cada composição analisada, no qual é mostrado pela Tabela 15.

Figura 63 - Curva DSC dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopado com európio (Eu_2O_3)



Fonte: Próprio autor (2025).

Tabela 15 - Temperaturas características dos vidros no sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopado com európio (Eu_2O_3)

Amostra	T_g	T_x	T_c	T_f	T_x-T_g
	°C				
59,85P₂O₅-4,99K₂O-34,91LaF₃-0,25Eu₂O₃ (bulk)	480	650	680	840	170
59,85P₂O₅-4,99K₂O-34,91LaF₃-0,25Eu₂O₃ (pó)	480	605	620	830	125
59,85P₂O₅-9,98K₂O-29,93LaF₃-0,25Eu₂O₃ (bulk)	480	635	665	845	155
59,85P₂O₅-9,98K₂O-29,93LaF₃-0,25Eu₂O₃ (pó)	485	610	620	828	125
59,85P₂O₅-14,96K₂O-24,94LaF₃-0,25Eu₂O₃ (bulk)	400	570	635	845	170
59,85P₂O₅-14,96K₂O-24,94LaF₃-0,25Eu₂O₃ (pó)	400	515	525	835	115
59,85P₂O₅-19,95K₂O-19,95LaF₃-0,25Eu₂O₃ (bulk)	330	550	610	830	220
59,85P₂O₅-19,95K₂O-19,95LaF₃-0,25Eu₂O₃ (pó)	325	480	515	825	155

Fonte: Próprio autor (2025).

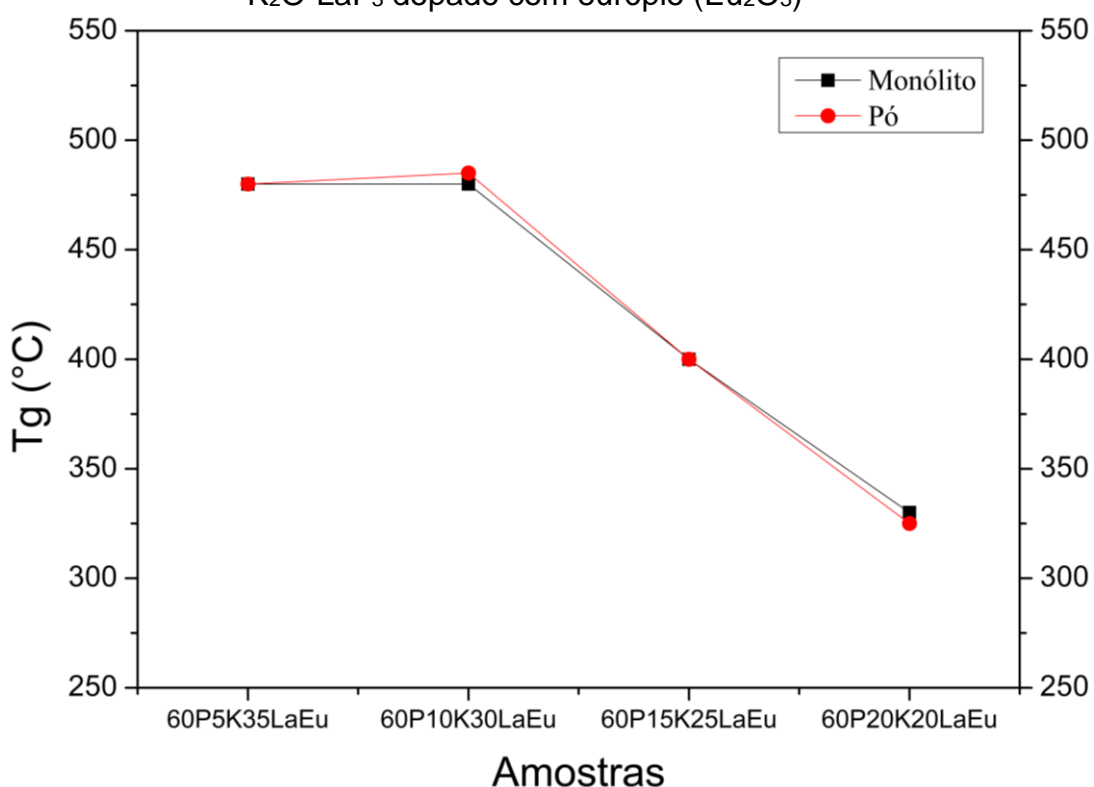
Os resultados obtidos estão em concordância com dados previamente reportados para o sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ não dopado, confirmando que o

aumento da concentração de fluoreto de lantânio (LaF_3), acompanhado da correspondente redução da quantidade de óxido de potássio (K_2O), promove um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g), conforme evidenciado na Figura 64.

Observa-se que, na faixa de 30 a 35 %mol de LaF_3 , a T_g tende à estabilização. No entanto, a amostra em pó com 30 %mol de LaF_3 apresentou um aumento pontual de aproximadamente 5°C , o que se encontra dentro da margem de variação experimental aceitável, considerando a baixa definição das curvas térmicas e as possíveis imprecisões associadas ao método de determinação da T_g .

Esse comportamento sugere um aumento na conectividade da rede vítrea, como esperado, uma vez que a dopagem com 0,25 %mol de Eu_2O_3 , não é suficiente para provocar alterações significativas na estrutura da matriz.

Figura 64 - Relação da Temperatura de Transição Vítrea do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com európio (Eu_2O_3)



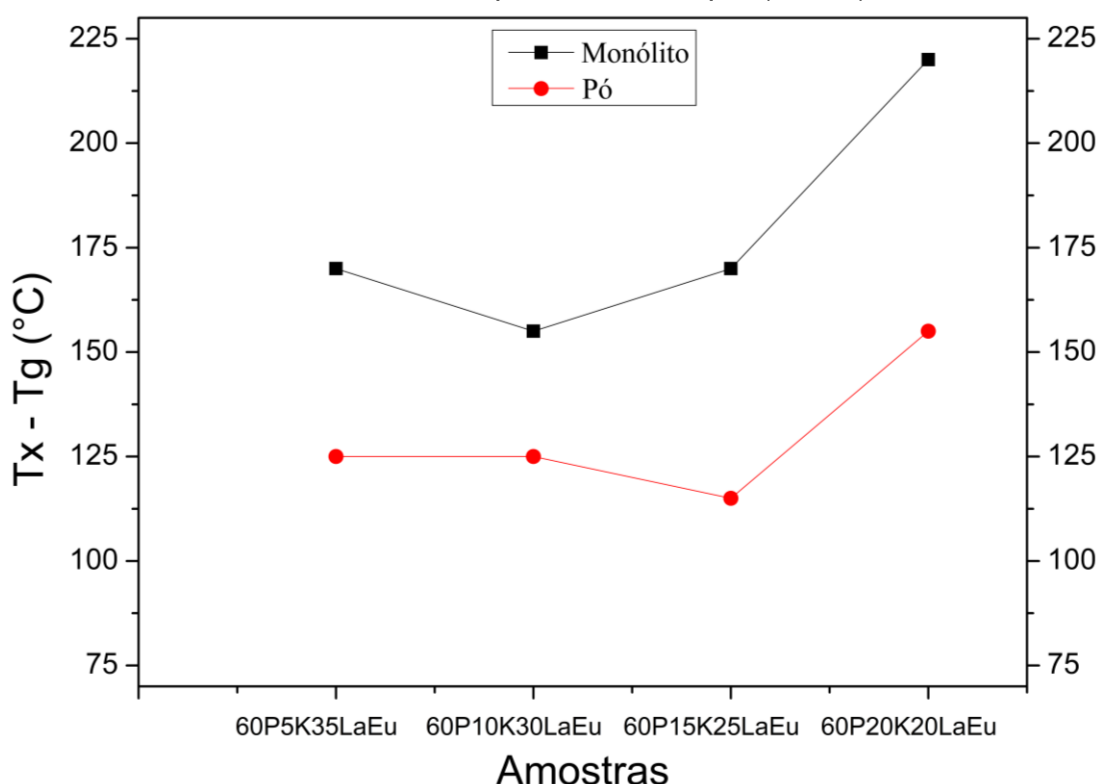
Fonte: Próprio autor (2025).

Todas as amostras analisadas apresentaram eventos exotérmicos associados a fases cristalinas. Em comparação com os resultados obtidos anteriormente para o sistema não dopado, observou-se um estreitamento significativo na largura dos picos exotérmicos, especialmente na composição contendo 20 %mol de LaF_3 . Essa

característica indica uma possível melhoria nas condições para a aplicação de tratamentos térmicos direcionados à formação controlada de uma única fase cristalina, em relação às amostras equivalentes sem a dopagem com Eu_2O_3 .

Outro parâmetro avaliado foi a estabilidade térmica frente à cristalização, expressa pela diferença entre as temperaturas de cristalização e transição vítrea ($T_x - T_g$), conforme ilustrado na Figura 65. As amostras apresentaram elevada estabilidade térmica, com valores de ($T_x - T_g$) compatíveis aos observados no sistema não dopado, indicando que a adição de 0,25 %mol de Eu_2O_3 não comprometeu a resistência à cristalização da matriz vítrea. No entanto, os resultados não evidenciaram uma tendência clara em função da variação na concentração de LaF_3 , comportamento semelhante ao observado nas composições sem dopagem.

Figura 65 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização do sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$ dopado com európio (Eu_2O_3)

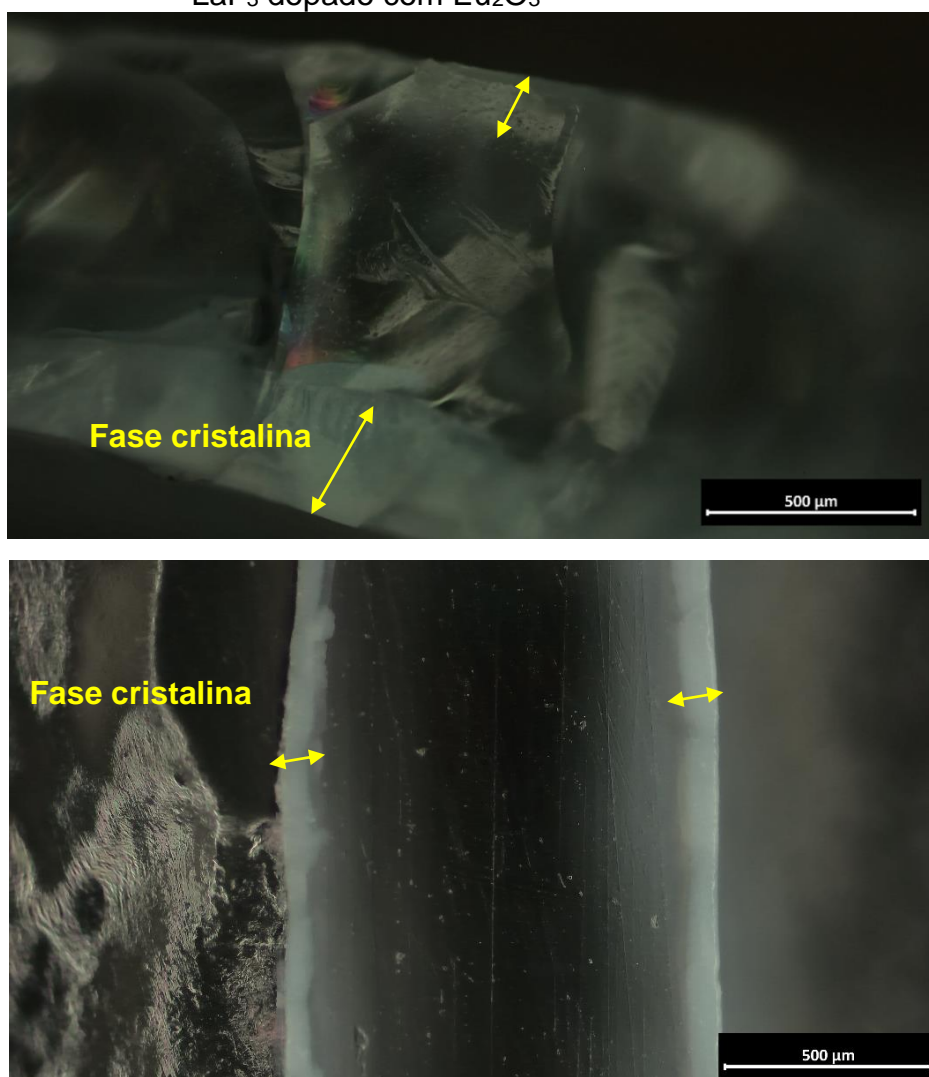


Fonte: Próprio autor (2025).

A discrepância observada entre os picos de cristalização das amostras em pó e na forma de monólito (bulk) indica que o processo de nucleação ocorre predominantemente na superfície da amostra, e não volumétrica. Essa tendência é evidenciada na Figura 64, obtida por microscopia óptica com a objetiva de 50x, na

qual se observa uma coloração opaca na superfície da amostra, enquanto o núcleo permanece translúcido. Esse resultado confirma a ocorrência de nucleação superficial dos cristais. Tal comportamento é indesejável para a obtenção de vitrocerâmicas com fases cristalinas homogêneas e controladas, uma vez que o ideal é que a nucleação ocorra de maneira volumétrica, promovendo uma distribuição uniforme das fases cristalinas no material.

Figura 66 – Microscopia óptica de uma amostra vítrea do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com Eu_2O_3

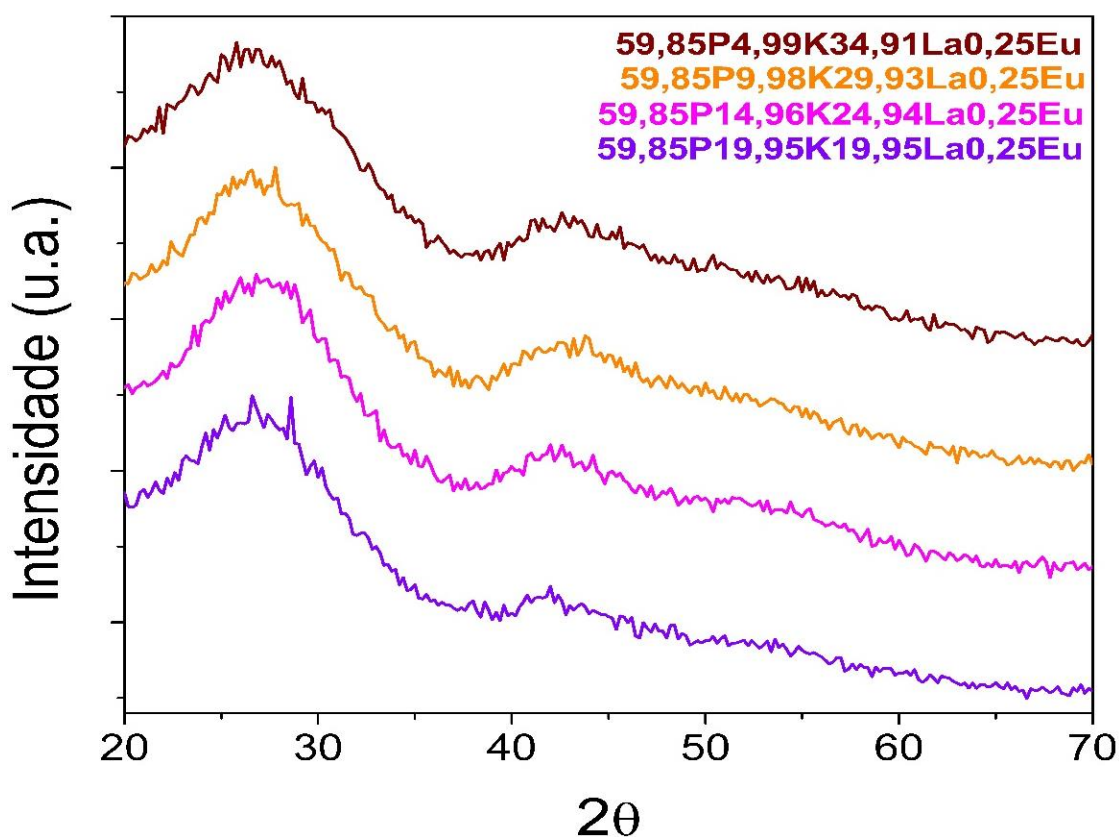


Fonte: Próprio autor (2025).

7.3.2 Análise estrutural do sistema vítreo P_2O_5 - K_2O - LaF_3 - Eu_2O_3

Com o objetivo de verificar a formação de fases cristalinas bem definidas após a dopagem com európio, foi realizada a análise por Difração de Raios-X (DRX) das amostras em pó, utilizando os mesmos parâmetros experimentais previamente descritos. Os difratogramas obtidos encontram-se apresentados na Figura 67.

Figura 67 - Resultado da análise de Difração de Raios-X (DRX) do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopado com európio (Eu_2O_3)



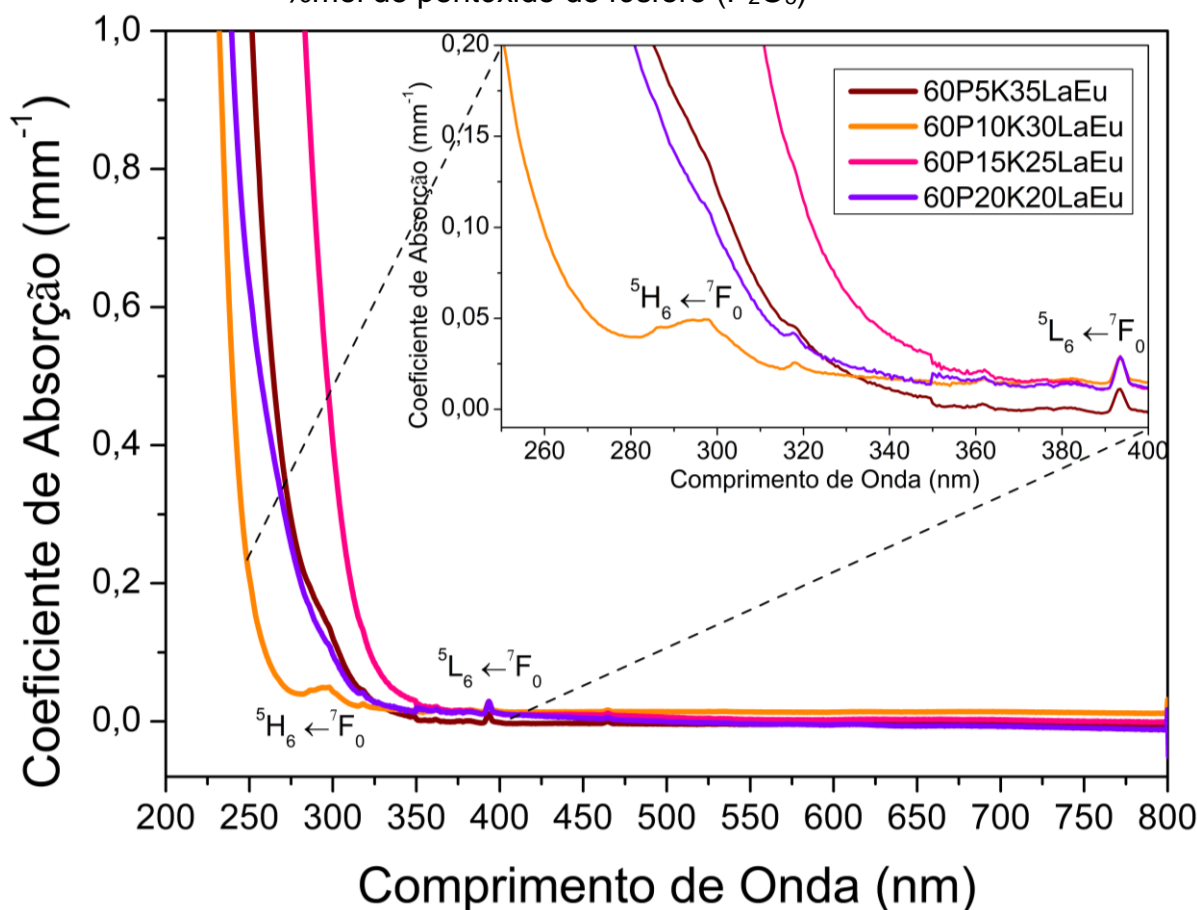
Fonte: Próprio autor (2025).

Conforme apresentado na Figura 67, os difratogramas obtidos não revelam picos de difração bem definidos, mas sim halos difusos característicos de materiais amorfos. Essa resposta confirma a natureza vítrea das amostras analisadas e indica a ausência de ordem cristalina de longo alcance nas composições dopadas com európio. Os resultados são consistentes com aqueles previamente obtidos para o sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 não dopado, sugerindo que a adição de 0,25 %mol de európio (Eu_2O_3) não induziu significativamente a formação de fases cristalinas.

7.3.3 Análise óptica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$

As amostras vítreas obtidas na composição $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, dopadas com íons európio, apresentaram elevada transparência visual, evidenciando seu potencial para aplicações em sistemas ópticos de alta performance. Para avaliar essa propriedade, foram realizadas análises espectrofotométricas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), as quais confirmaram a excelente transparência óptica do material. A Figura 68 exibe os espectros de absorção, normalizados em relação à espessura, para as amostras com 60 %mol de P_2O_5 .

Figura 68 - Espectros de absorção na região UV-Vis do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$ dopados com 0,25 %mol de európio (Eu_2O_3) contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)



Fonte: Próprio autor (2025).

Essa análise demonstra não apenas uma ampla faixa de transparência espectral, mas também a ausência de bandas de absorção relevantes, o que sugere uma baixa concentração de defeitos estruturais e impurezas na matriz vítrea.

Verificou-se que, até o comprimento de onda de aproximadamente 325 nm, todas as amostras apresentaram baixos coeficientes de absorção, indicando elevada transparência na região do ultravioleta. Adicionalmente, o limite de corte óptico foi identificado em torno de 240 nm, sendo que a amostra com composição 60P10K30LaEu apresentou o melhor desempenho de transparência na região do UV, destacando-se como potencial candidata para aplicações em dispositivos fotônicos que requerem materiais com baixa absorção na faixa ultravioleta.

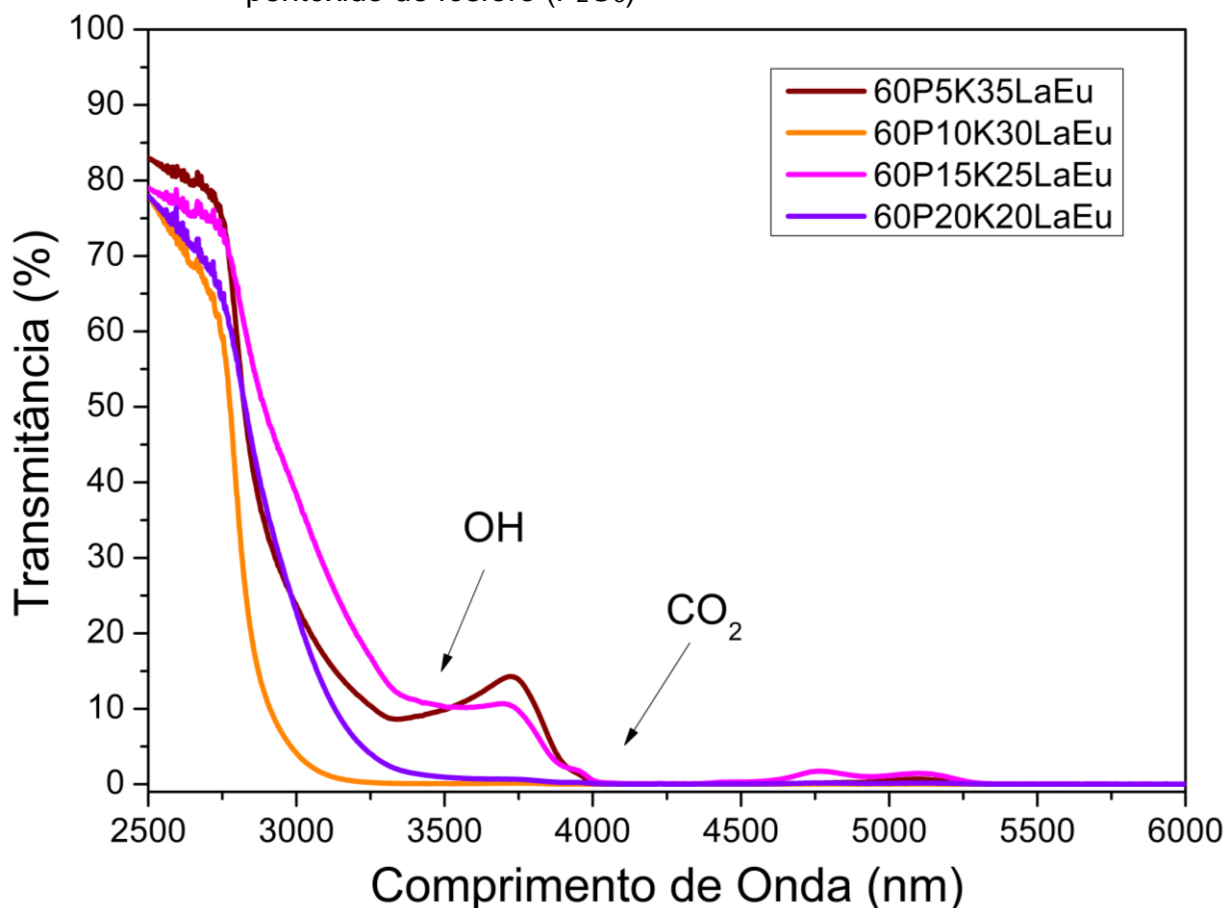
A Figura 69 apresenta os espectros de transmitância (%T) na região do infravermelho para os vidros do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, com destaque para a composição contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5). Observa-se, inicialmente, um elevado percentual de transmissão, com valores em torno de 80% para a maior parte das amostras. A transparência dos vidros fluorofosfatos na região do infravermelho (IV) é mantida predominantemente até cerca de 2700 nm.

A partir desse comprimento de onda, surgem bandas de absorção associadas à presença de moléculas de água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) adsorvidos no material, o que limita a passagem da radiação infravermelha. Por fim, a transmissão óptica é completamente interrompida, com o corte da transparência localizado em torno de 4000 nm, definindo assim a fronteira da janela de transparência na faixa do infravermelho para esses materiais.

A absorção atribuída à presença de água nas amostras é evidenciada por uma banda em torno de 3250 nm, relacionada aos modos vibracionais dos grupos hidroxila (OH), bem como aos estiramentos, simétrico e assimétrico, das moléculas de H_2O . Essa atribuição está em concordância com as observações de Remonte (2008), que destaca essa banda como indicativa da presença de água em materiais vítreos. Adicionalmente, observa-se uma banda de absorção próxima de 4000 nm, associada ao dióxido de carbono, atribuída aos modos de estiramento das ligações O–C–O nas moléculas de CO_2 . Esse comportamento é consistente com os resultados reportados por Cassanjes (2003), que relaciona essa banda às vibrações características do gás carbônico.

A presença de água nos vidros analisados pode ser explicada, em grande parte, pela utilização de compostos precursores que, frequentemente, contêm traços de H_2O adsorvidos em suas superfícies. Além disso, a absorção de umidade atmosférica durante as etapas de preparação pode contribuir para a incorporação adicional de moléculas de água na matriz vítrea.

Figura 69 - Espectros de transmissão (%T) na região do IV do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$ dopados com európio (Eu_2O_3) contendo 60 %mol de pentóxido de fósforo (P_2O_5)



Fonte: Próprio autor (2025).

De modo geral, o limite da janela de transparência de todas as amostras analisadas situa-se entre aproximadamente 325 nm (região do ultravioleta) e 2700 nm (região do infravermelho), sendo essa faixa diretamente influenciada pelos mecanismos de absorção vibracional.

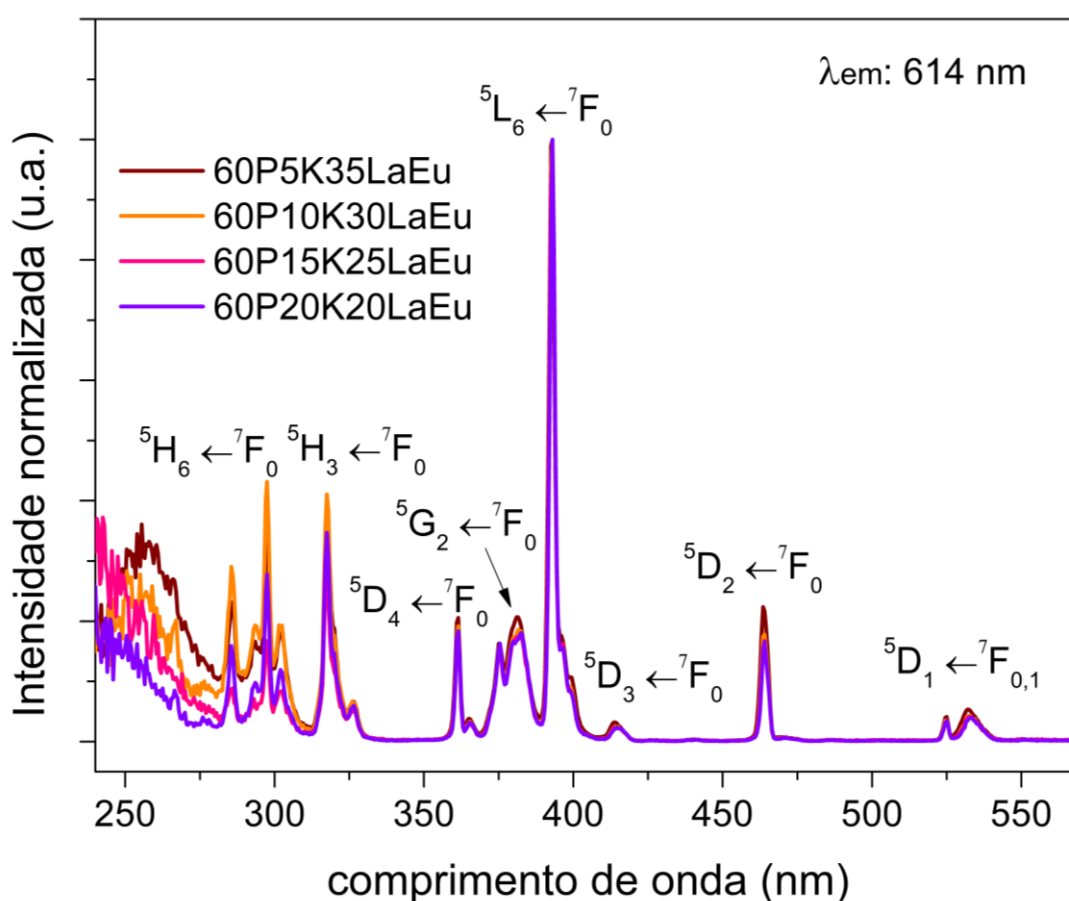
7.3.4 Fotoluminescência do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$

Para aprofundar a investigação das propriedades ópticas das amostras vítreas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopadas com európio, foram realizadas análises de fotoluminescência e medidas de tempo de vida em amostras previamente polidas. Os

resultados obtidos, bem como a discussão correspondente, são apresentados a seguir.

Os espectros de excitação (λ_{em} : 614 nm) normalizados em 393 nm dos vidros contendo 60 %mol de P_2O_5 dopados com európio estão dispostos na Figura 70. É possível verificar que todas as amostras apresentaram os picos característicos do Eu^{3+} , referentes as transições dos estados ${}^7F_{0,1}$ para os estados excitados 5D_1 em torno de 532nm, 5D_2 em 464nm, 5D_3 em 415nm, 5L_6 em 393nm, 5G_2 em 382nm e 5D_4 em 361nm (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023).

Figura 70 - Espectros de excitação dos vidros contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{em} de 614 nm normalizados em 393 nm



Fonte: Próprio autor (2025).

Além dessas transições, em todas as amostras também são observadas transições significativas abaixo de 350 nm, ou seja, para níveis mais energéticos. Em geral em níveis mais energéticos, que se encontram na região ultravioleta, ocorre a presença de bandas devido a transferência de elétrons: um elétron é transferido de um ou mais átomos vizinhos para o íon Eu^{3+} , e o Eu^{3+} é reduzido a Eu^{2+} . Essas bandas

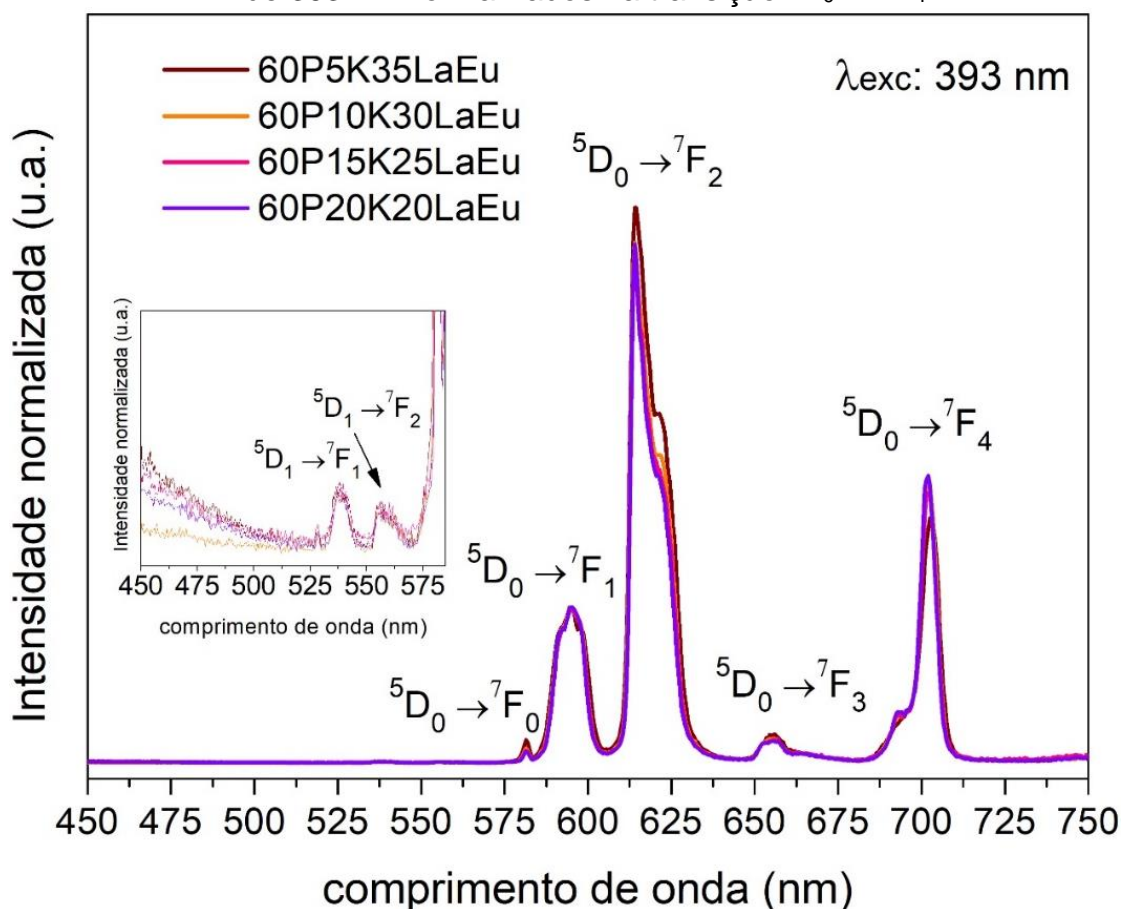
são chamadas de bandas de transferência de carga (TC), e em geral são muito intensas em comparação com as transições f-f, uma vez que são permitidas pelas regras de seleção de Laporte (Binnemans, 2015). De acordo com estudos realizados por Dorenbos (2005), nos materiais em estado sólido, fluoretos, em geral possuem maiores valores de energia de TC, o que pode ter permitido, entre outros, que nessas amostras fossem observados picos relativos a outras transições mais energéticas f-f do Eu^{3+} . Ainda, conforme observado pelas medidas de absorção no UV-Vis (Figura 68), o corte de transparência dos vidros está entre 240 e 300 nm, e, portanto, fazendo com que a matriz não absorva energias destes comprimentos de onda menores.

Pelos espectros da Figura 70 observa-se que não ocorre uma variação tão significativa nos espectros de excitação dos vidros conforme se aumenta o percentual de fluoreto de lantânio nas amostras em substituição ao óxido de potássio. Um pequeno aumento de intensidade relativa por exemplo, é observado na transição em 464 nm comparada a transição 393 nm quando o percentual de fluoreto aumenta.

Os espectros de emissão ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$) normalizados na transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ dos vidros estão dispostos na Figura 71. Conforme observado, os espectros apresentam os picos característicos da emissão do Eu^{3+} , correspondentes as transições do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ para os estados ${}^7\text{F}_J$ ($J=0,1,2,3$ e 4) (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023).

Na Figura 71 é mostrado no *inset* o intervalo entre 450 e 575 nm, no qual é possível observar bandas das transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (539 nm) e ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (555 nm) (Andresen *et al.*, 2008; Hooda, 2019), porém com intensidades muito baixas. Em geral, bandas abaixo destes valores são observadas em materiais que apresentam baixa energia de fônons. Desta forma, apesar dos materiais estudados popularem níveis de maior energia, conforme observado pelos espectros de excitação, estes decaem prioritariamente dos níveis ${}^5\text{D}_0$, que são os mais comumente observados.

Figura 71 - Espectros de emissão dos vidros contendo 60 %mol P₂O₅ com λ_{exc} de 393 nm normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$



Fonte: Próprio autor (2025).

Considerando que o íon Eu^{3+} também pode atuar como sonda estrutural, foram calculadas as razões de assimetria para as amostras analisadas. Essa razão é definida como a relação entre as áreas das transições $[^5D_0 \rightarrow ^7F_2] / [^5D_0 \rightarrow ^7F_1]$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de natureza Dipolo Magnética, cuja intensidade é praticamente independente das variações no ambiente cristalino local ao qual o íon está submetido. Por outro lado, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é de natureza Dipolo Elétrica e apresenta caráter hipersensível, sendo fortemente influenciada pela simetria do campo cristalino em torno do Eu^{3+} . Dessa forma, a razão de intensidade entre essas duas transições — também denominada razão de assimetria — permite inferir o grau de simetria do sítio ocupado pelo íon luminescente. Valores elevados, próximos a 10, indicam que o Eu^{3+} está inserido em sítios de baixa simetria, enquanto valores próximos de 1 sugerem a presença de sítios com alta simetria (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023). Os valores de razão de assimetria obtidos a partir dos espectros de emissão estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores de razões de assimetria entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ das amostras de vidros contendo 60 %mol P_2O_5

Vidros	${}^7F_2/{}^7F_1$	${}^7F_4/{}^7F_1$
60P20K20LaEu	3,15	1,31
60P15K25LaEu	3,23	1,30
60P10K30LaEu	3,27	1,25
60P5K35LaEu	3,57	1,15

Fonte: Próprio autor (2025).

Os valores observados para as amostras vítreas situaram-se entre 3,15 e 3,57, o que indica que esses materiais apresentam um ambiente de simetria intermediária em torno dos íons Eu^{3+} . Ao comparar as razões de assimetria entre as diferentes composições, verifica-se que o aumento da concentração de fluoreto de lantânio, em substituição ao óxido de potássio, resulta em um leve incremento dessa razão, sugerindo uma pequena redução na simetria local ao redor do Eu^{3+} . No entanto, essa variação é bastante discreta. Isso está de acordo com os espectros Raman obtidos para os vidros, os quais não evidenciaram mudanças estruturais significativas na matriz vítrea, o que pode justificar a baixa variação na razão de assimetria e, conseqüentemente, na emissão do európio para as composições estudadas.

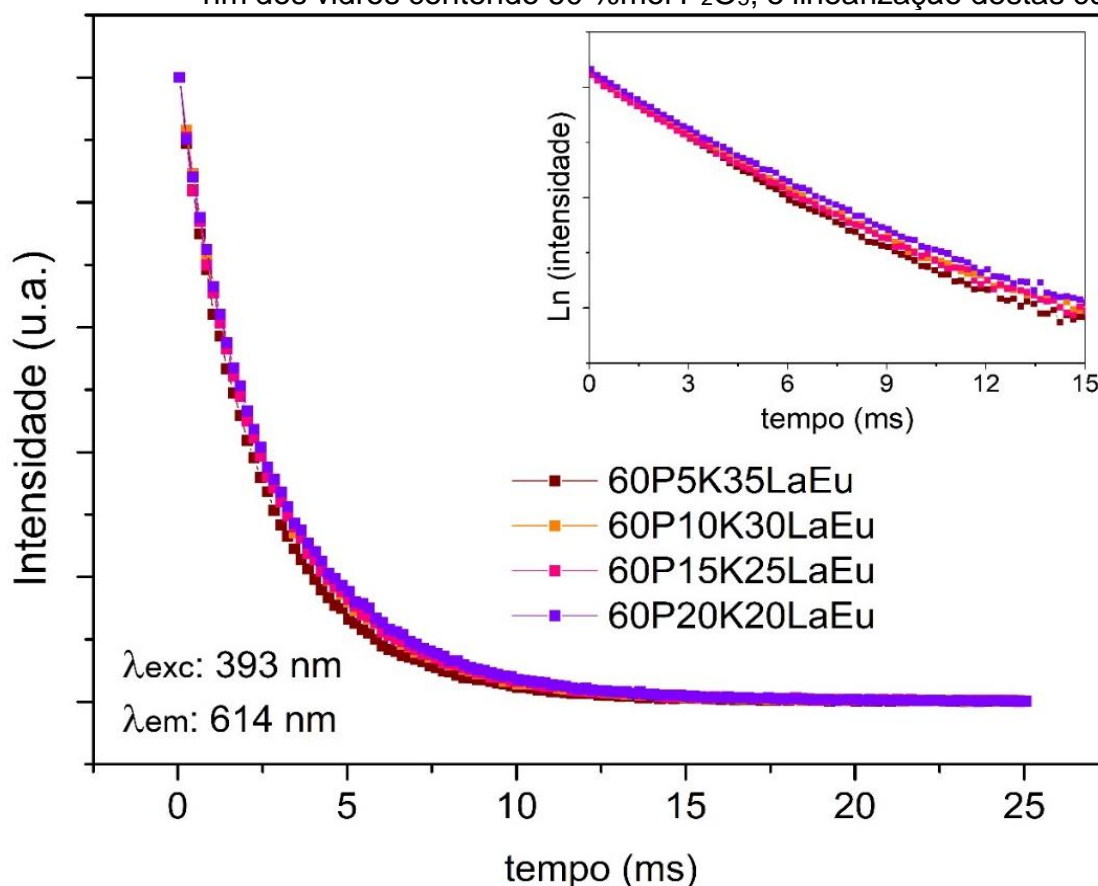
Quando comparado ao vidro germanato com óxido de potássio e 30 %mol de LaF_3 analisado por Silva (2024) — que apresentou uma razão de assimetria de 3,15 — observa-se que os valores são bastante próximos, indicando que o ambiente ao redor do íon Eu^{3+} nos diferentes sistemas apresenta grau de simetria semelhante.

Além disso, a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ não deve ser analisada em termos absolutos, mas comparada à intensidade da transição Dipolo Magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Por isso, a razão entre as áreas dessas bandas foi calculada e está apresentada na Tabela 15. Os valores obtidos indicam que não há uma variação significativa com o aumento do teor de fluoreto de lantânio, observando-se apenas uma leve redução.

A Figura 72 apresenta as curvas exponenciais normalizadas de tempo de vida com excitação em 393 e emissão de 614 nm para as amostras vítreas.

É possível realizar a linearização da Equação 8, e o coeficiente linear da Equação 9 (dispostas no item **3.3.3**) será $-1/\tau$. A linearização dos dados obtidos para as amostras estudadas se encontra no *inset* das Figura 72, e os valores de tempo de vida obtidos na Tabela 17.

Figura 72 - Curvas normalizadas de tempo de vida com λ_{exc} 393 nm e λ_{em} 614 nm dos vidros contendo 60 %mol P_2O_5 ; e linearização destas curvas



Fonte: Próprio autor (2025).

Tabela 17 - Tempos de vida experimental e radiativo, A_{RAD} e eficiência quântica das amostras de vidro contendo 60 %mol P_2O_5

Amostras	τ_{exp} (ms)	A_{RAD} (ms^{-1})	τ_{RAD} (ms)	η (%)
60P20K20LaEu	2,83	0,298	3,36	78,86
60P15K25LaEu	2,72	0,304	3,29	80,96
60P10K30LaEu	2,69	0,302	3,31	80,08
60P5K35LaEu	2,45	0,313	3,20	80,11

Fonte: Próprio autor (2025).

A taxa de emissão radiativa (A_{RAD}) pode ser calculada pela Equação 18, sendo que A_{0-J} corresponde a probabilidade de cada uma das transições do Eu^{3+} e o τ_{RAD} corresponde ao tempo de vida radiativo (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023).

$$A_{\text{RAD}} = \sum A_{0-J} = \frac{1}{\tau_{\text{RAD}}} \quad (18)$$

Os valores de A_{0-J} podem ser encontrados pela Equação 19, 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 σ_λ 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 Dipolo Magnético e praticamente não sofre influência do meio no qual o íon está inserido.

$$A_{0-J} = \frac{S_{0-\lambda} \sigma_1}{S_{0-1} \sigma_\lambda} A_{0-1} \quad (19)$$

O valor da probabilidade A_{0-1} pode ser calculado a partir do índice de refração (n) do material e é normalmente calculada para materiais cujos índices de refração são relativamente baixos, em torno de 1,5. Como ainda não foram obtidos os valores de índice de refração dos vidros estudados, o valor dessa probabilidade foi assumido como o valor considerado padrão na literatura de 50 s^{-1} , e deste modo, os valores que estão calculados tratam-se de uma estimativa considerando este valor (Binnemans, 2015; Freiria, 2017).

A partir do valor (A_{RAD}) é obtido o valor de eficiência quântica, conforme Equação 20.

$$\% \eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{RAD}}} \times 100 \quad (20)$$

Os dados calculados para os vidros estão na Tabela 17. Conforme pode ser observado pelas Figura 72, e os dados na Tabela 17, os tempos de vida experimentais dos vidros diminuem com o aumento do fluoreto de lantânio. Nos materiais oxifluoretos estudados por Zhang *et al.* (2014), foi relacionado que a diminuição nos valores de

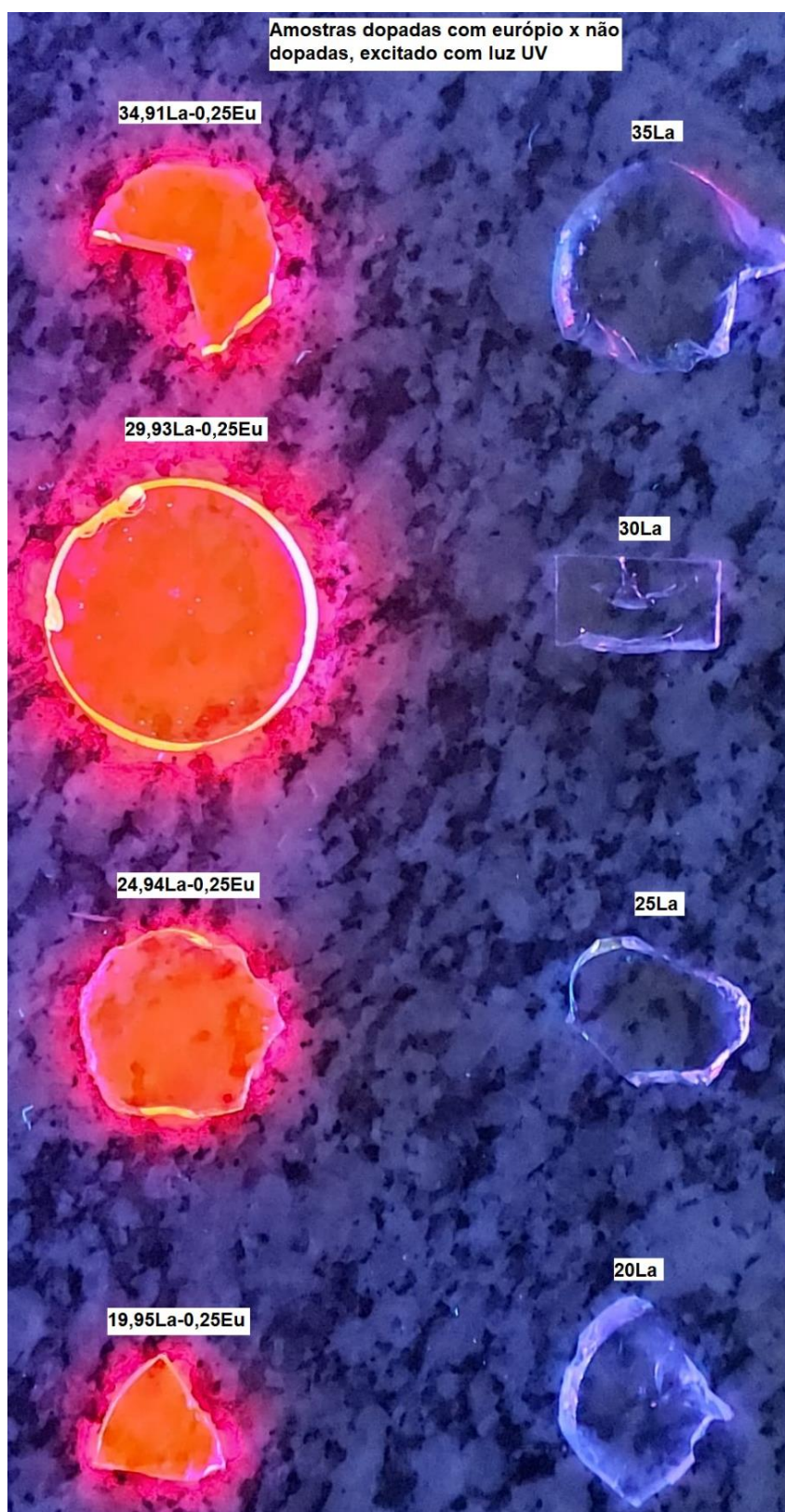
tempo de vida experimental estaria relacionada ao aumento na razão de assimetria. No caso dos materiais estudados, ocorre este comportamento, no caso dos vidros que apresentam maior razão de assimetria, possuem tempos de vida inferiores que das vitrocerâmicas. Neste mesmo trabalho, foi observado uma redução do valor do tempo de vida com aumento de LaF_3 , que é semelhante ao observado para os materiais estudados.

Em relação aos dados de eficiência quântica, as amostras em geral apresentaram alto valor de eficiência quântica, sem muita variação em relação ao percentual de fluoreto de lantânio. Altos valores de eficiência quântica podem ser relacionados, entre outros, ao material apresentar baixa energia de fônons para evitar processos não radiativos. Em geral, fluoretos apresentam baixa energia de fônons (Binnemans, 2015), sendo esse um dos motivos do estudo destas matrizes vítreas. No entanto, conforme observado pelas medidas de IV, provavelmente devido a presença do fosfato, estes materiais apresentam uma banda larga relativa à presença de água, que neste caso podem atrapalhar processos de luminescência. Como pôde ser observado pelos dados experimentais de tempo de vida, todas as amostras apresentaram um tempo de vida relativamente alto, além disso, o material apresenta alta transparência, conforme observado pelas medidas de absorção do UV-Vis, e também sendo observadas transições em níveis de alta energia, observado pelos espectros de excitação. Assim, estes diversos fatores poderiam explicar os altos valores de eficiência obtidos, mesmo com a presença de água na matriz.

Por fim, realizou-se uma análise comparativa visual entre as amostras vítreas dopadas com európio e as não dopadas, conforme ilustrado na Figura 73. As imagens foram obtidas por meio de fotografia utilizando um aparelho celular Samsung Galaxy A80, equipado com câmera de 48 MP. A excitação das amostras foi promovida por radiação ultravioleta proveniente de uma fonte comercial.

A comparação considerou diferentes concentrações de fluoreto de lantânio (LaF_3), cuja adição ao sistema vítreo, além de outras funções estruturais, contribui para a redução da energia de fônon — isto é, da energia vibracional da rede. Essa redução tem como finalidade favorecer a eficiência da luminescência, uma vez que atenua os processos de relaxamento não radiativo, promovendo, assim, uma maior probabilidade de emissão fotoluminescente por parte dos íons dopantes incorporados à matriz.

Figura 73 – Comparação de amostras de vidros dopadas e não dopadas, sendo excitadas com luz ultravioleta comercial, e suas concentrações molar



Fonte: Próprio autor (2025).

7.4 VITROCERÂMICAS NO SISTEMA P_2O_5 - K_2O - LaF_3

Após a realização dos tratamentos térmicos, baseados nas curvas DSC, resultante do sistema vítreo P_2O_5 - K_2O - LaF_3 , as amostras vítreas foram submetidas a duas condições distintas de aquecimento. A primeira corresponde à temperatura de início da cristalização (T_x), na qual foi aplicado um tratamento térmico de curta duração, com tempo de patamar de 15 minutos, visando promover a precipitação inicial de fases cristalinas. A segunda condição corresponde à temperatura média entre a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de cristalização (T_x), conforme descrito em materiais e métodos no item **6.2.4**, adotando-se, nesse caso, um tempo de tratamento mais prolongado, de 2 horas, com o objetivo de favorecer tanto a nucleação quanto o crescimento cristalino.

Os efeitos desses tratamentos térmicos nas amostras podem ser visualizados na Figura 74, que apresenta os resultados visuais obtidos, permitindo a análise da influência do tempo e da temperatura na formação de fases cristalinas a partir da matriz vítrea.

Figura 74 – Amostras de vitrocerâmicas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento

(continua)

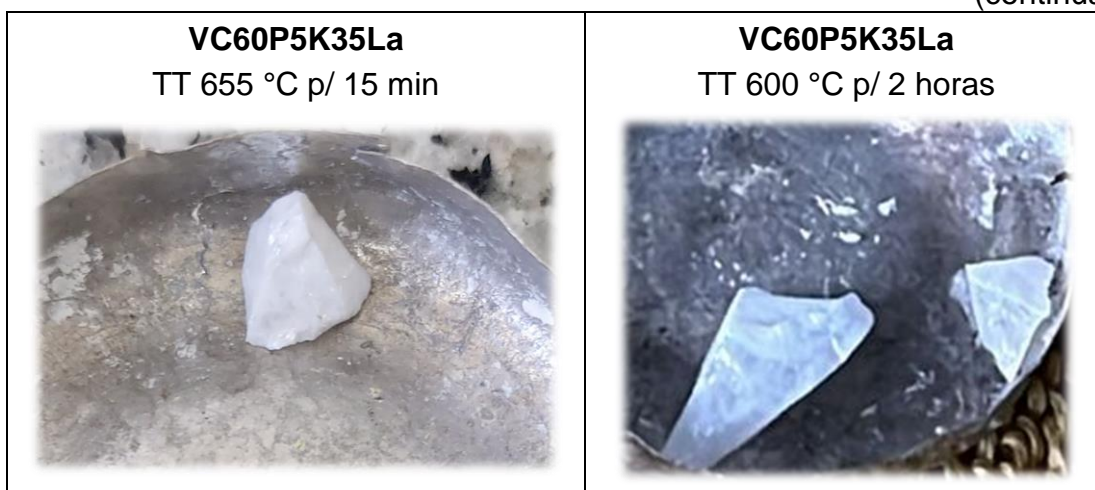








Figura 75 – Amostras de vitrocerâmicas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento

(conclusão)

<p>VC60P10K30La TT 590 °C p/ 15 min</p> 	<p>VC60P10K30La TT 535 °C p/ 2 horas</p> 
<p>VC60P15K25La TT 610 °C p/ 15 min</p> 	<p>VC60P15K25La TT 540 °C p/ 2 horas</p> 
<p>VC60P₂O₅-20K₂O-20LaF₃ TT 435 °C p/ 15 min</p> 	<p>VC60P₂O₅-20K₂O-20LaF₃ TT 355 °C p/ 2 horas</p> 

Fonte: Próprio autor (2025).

Observou-se que as amostras contendo 25 %mol de fluoreto de lantânio (LaF_3) apresentaram aspecto translúcido após o tratamento térmico realizado a 15 minutos na temperatura de início de cristalização (T_x), e se tornaram parcialmente transparentes após o tratamento mais prolongado, de 2 horas. Mesmo apresentando

essa característica, ocorreu a nucleação de fases cristalinas, no qual foi confirmado posteriormente utilizando a técnica de Difração de Raios-X, que será demonstrado e discutido a seguir no item **7.4.2**.

Por outro lado, a amostra com 20 %mol de LaF_3 não apresentou alterações visuais significativas após nenhum dos tratamentos térmicos, mantendo sua transparência original. Tal resultado indica baixa ou nula ocorrência de nucleação de cristais, o que pode estar relacionado à menor concentração do fluoreto de lantânio (LaF_3), desfavorecendo a formação de centros de nucleação. Essa característica também foi comprovada pelos difratogramas de Raios-X, que resultou em halos difusos, característicos de materiais amorfos.

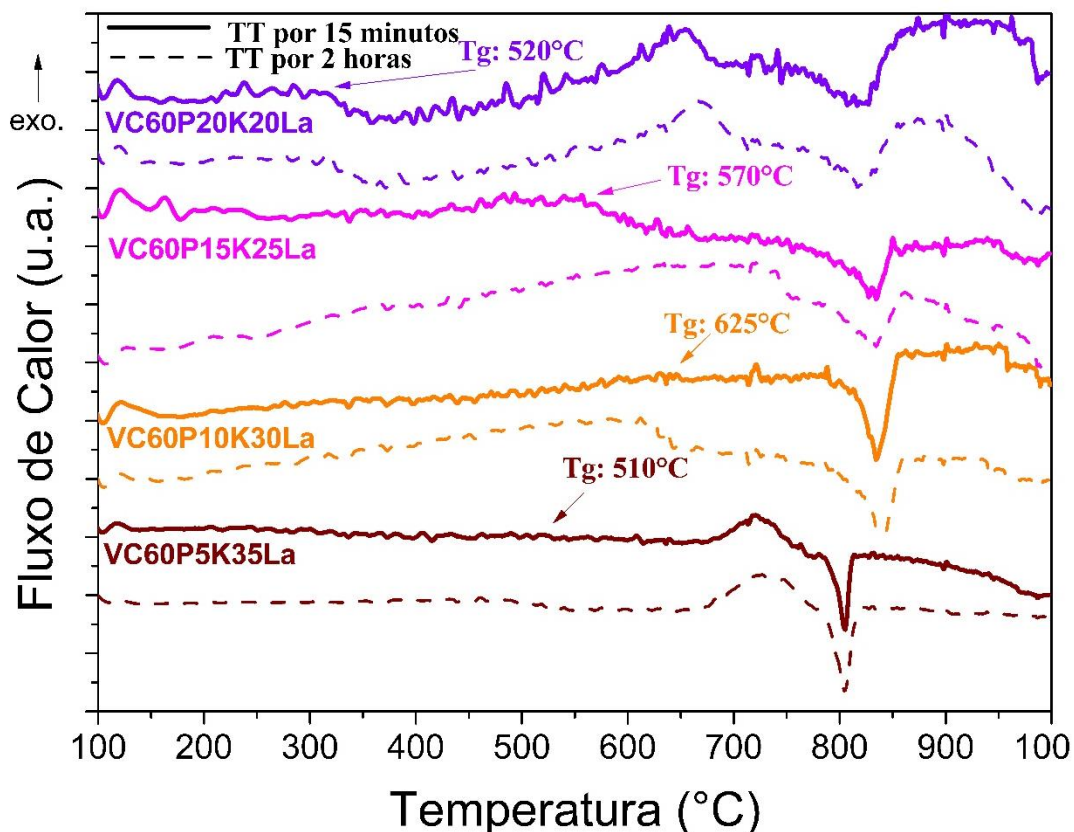
Em contraste, as amostras com concentrações mais elevadas de LaF_3 (30 e 35 %mol) apresentaram aspecto visivelmente leitoso e translúcido após ambos os tratamentos térmicos, o que evidencia a ocorrência de nucleação e crescimento de fases cristalinas em quantidade suficiente para provocar espalhamento da luz incidente, reduzindo assim a transparência do material. Esse comportamento é indicativo de uma maior tendência à cristalização com o aumento da concentração de LaF_3 , possivelmente devido ao aumento da densidade de núcleos heterogêneos disponíveis na matriz vítrea (Deubener *et al.*, 2018).

A confirmação da presença e natureza das fases cristalinas formadas será discutida com base nos resultados obtidos por difração de Raios-X (DRX), apresentados nas seções seguintes.

7.4.1 Análise térmica das amostras de vitrocerâmicas do sistema $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$

Com o objetivo de identificar as temperaturas características das amostras obtidas após os tratamentos térmicos para a formação das vitrocerâmicas, foram realizados ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As análises contemplaram amostras submetidas a tratamentos térmicos de 15 minutos e 2 horas, conforme descrito anteriormente. As curvas DSC obtidas estão representados na Figura 76, enquanto os valores das temperaturas características, como a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de início de cristalização (T_x), temperatura de fusão (T_f) e o parâmetro de estabilidade térmica (T_x-T_g), estão apresentados na Tabela 18.

Figura 76 - Curva DSC das amostras de vitrocerâmicas no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3



Fonte: Próprio autor (2025).

Tabela 18 - Temperaturas características das amostras de vitrocerâmicas no sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3

Amostra	T_g	T_x	T_c	T_f	$T_x - T_g$
	°C				
VC60P₂O₅-5K₂O-35LaF₃ (15 min)	510	680	720	805	170
VC60P₂O₅-5K₂O-35LaF₃ (2 horas)	510	675	725	805	165
VC60P₂O₅-10K₂O-30LaF₃ (15 min)	625	710	720	835	85
VC60P₂O₅-10K₂O-30LaF₃ (2 horas)	625	710	720	840	85
VC60P₂O₅-15K₂O-25LaF₃ (15 min)	570	620	670	835	50
VC60P₂O₅-15K₂O-25LaF₃ (2 horas)	570	620	640	835	50
VC60P₂O₅-20K₂O-20LaF₃ (15 min)	320	510	655	820	190
VC60P₂O₅-20K₂O-20LaF₃ (2 horas)	320	540	665	820	220

Fonte: Próprio autor (2025).

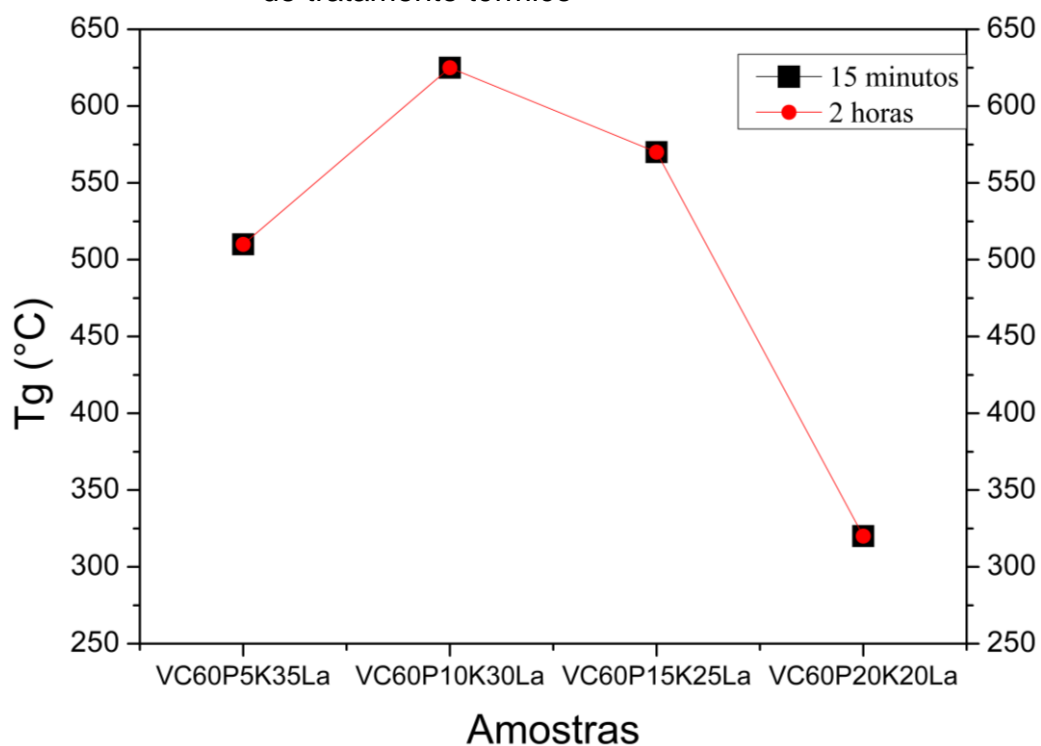
A primeira observação relevante refere-se à temperatura de transição vítrea (T_g), cujos resultados experimentais indicam um aumento em relação aos vidros precursores, que não foram submetidas ao tratamento térmico (TT) voltado à indução de nucleação e crescimento cristalino. As curvas de DSC da amostra contendo 20 %mol de LaF_3 apresentaram comportamento semelhante ao da amostra sem tratamento térmico, sugerindo baixa ou nenhuma ocorrência de cristalização sob as condições aplicadas.

Para as amostras contendo 25 e 30 %mol de LaF_3 , observou-se um aumento significativo na T_g , o que indica uma maior conectividade estrutural da rede vítrea. Por outro lado, a amostra com 35 %mol de LaF_3 apresentou uma redução de aproximadamente 10 °C na T_g , em comparação com a amostra sem tratamento térmico, sugerindo uma reorganização estrutural diferenciada ou possível segregação de fases durante o processo de cristalização.

Foi possível verificar que não houve variações significativas nas temperaturas características (T_g , T_x e T_c) ao se comparar as amostras submetidas ao tratamento térmico por 15 minutos com aquelas tratadas por 2 horas. Esse comportamento indica que o tempo de permanência nas condições térmicas avaliadas exerceu influência limitada sobre a estabilidade térmica (Figura 78) e o processo de cristalização do sistema, sugerindo que a nucleação e o crescimento das fases cristalinas ocorrem predominantemente nos primeiros minutos do tratamento térmico.

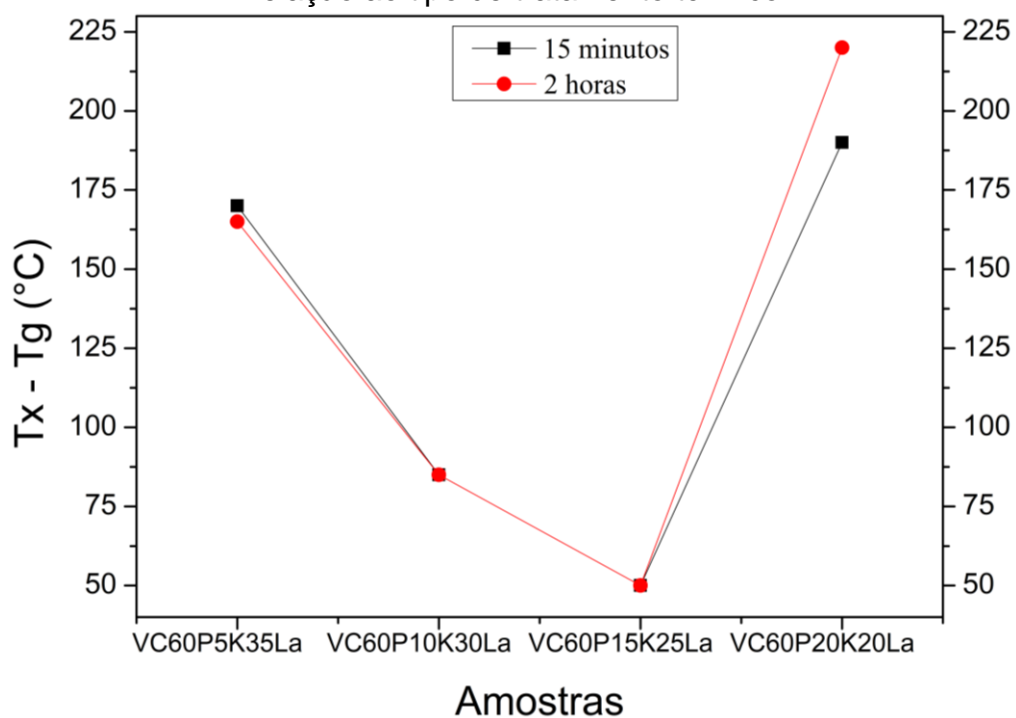
Adicionalmente, observou-se que as temperaturas de transição vítrea (T_g) das amostras, independentemente da forma de tratamento térmico — seja por 15 minutos ou por 2 horas —, apresentaram valores semelhantes, conforme ilustrado na Figura 77, indicando que nessas condições de TT das amostras não influenciou significativamente a T_g .

Figura 77 - Relação da Temperatura de Transição Vítreas das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, em relação ao tipo de tratamento térmico



Fonte: Próprio autor (2025).

Figura 78 - Parâmetro de estabilidade térmica frente a cristalização das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$, em relação ao tipo de tratamento térmico



Fonte: Próprio autor (2025).

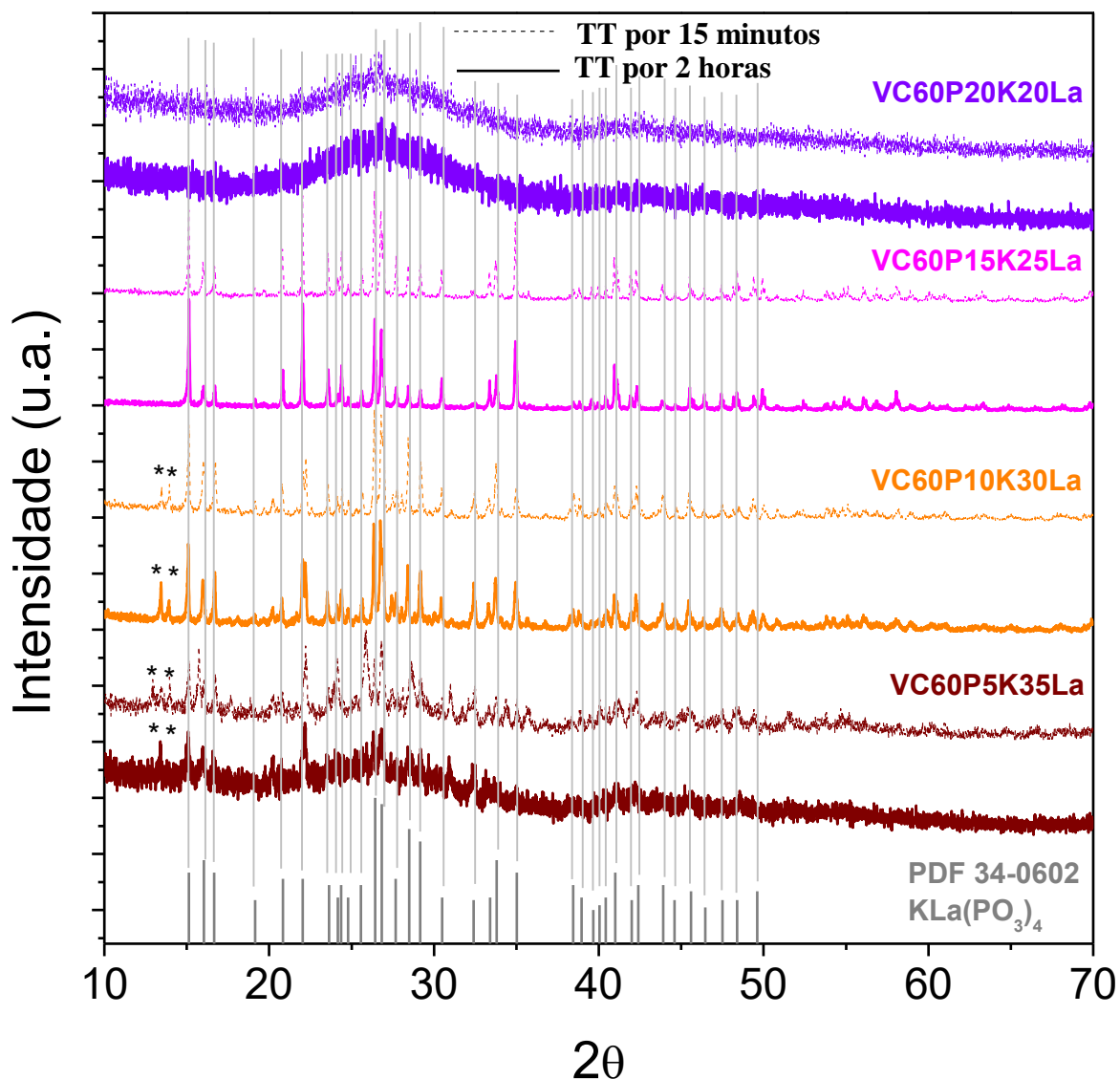
7.4.2 Análise estrutural das amostras de vitrocerâmicas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3

A Figura 79 apresenta os difratogramas de Raios-X das amostras de vitrocerâmicas submetidas a diferentes tempos de tratamento térmico. Observa-se que a amostra contendo 20%mol de fluoreto de lantânio (LaF_3) exibe um halo difuso típico de materiais amorfos. Esse resultado confirma que os tratamentos térmicos realizados — tanto o de curta duração (15 minutos) na temperatura de início de cristalização (T_x), quanto o prolongado (2 horas) na temperatura intermediária entre T_g e T_x — não foram suficientes para promover a nucleação e crescimento de fases cristalinas detectáveis por Difração de Raios-X.

Essa observação está em concordância com a aparência visual previamente reportada para essa composição, a qual manteve sua transparência mesmo após os tratamentos térmicos, sugerindo baixa propensão à cristalização nessa condição composicional e de tratamento, conforme os difratogramas apresentados na Figura 79.

Dois picos de difração identificados nos difratogramas de Raios-X não apresentaram correspondência com os padrões disponíveis nos bancos de dados cristalográficos consultados, como o PDF-2 release 2004, (Powder Diffraction File) do ICDD. Dessa forma, não foi possível realizar a atribuição precisa dessa possível fase cristalina. Por não corresponder a nenhuma estrutura conhecida até o momento, essa fase foi indicada de forma provisória no difratograma com um asterisco (“*”), sugerindo tratar-se de impurezas ou uma fase não identificada inédita, cuja caracterização estrutural demanda estudos complementares (Figura 79).

Figura 79 - Resultado da análise de Difração de Raios-X (DRX) das amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$



Fonte: Próprio autor (2025).

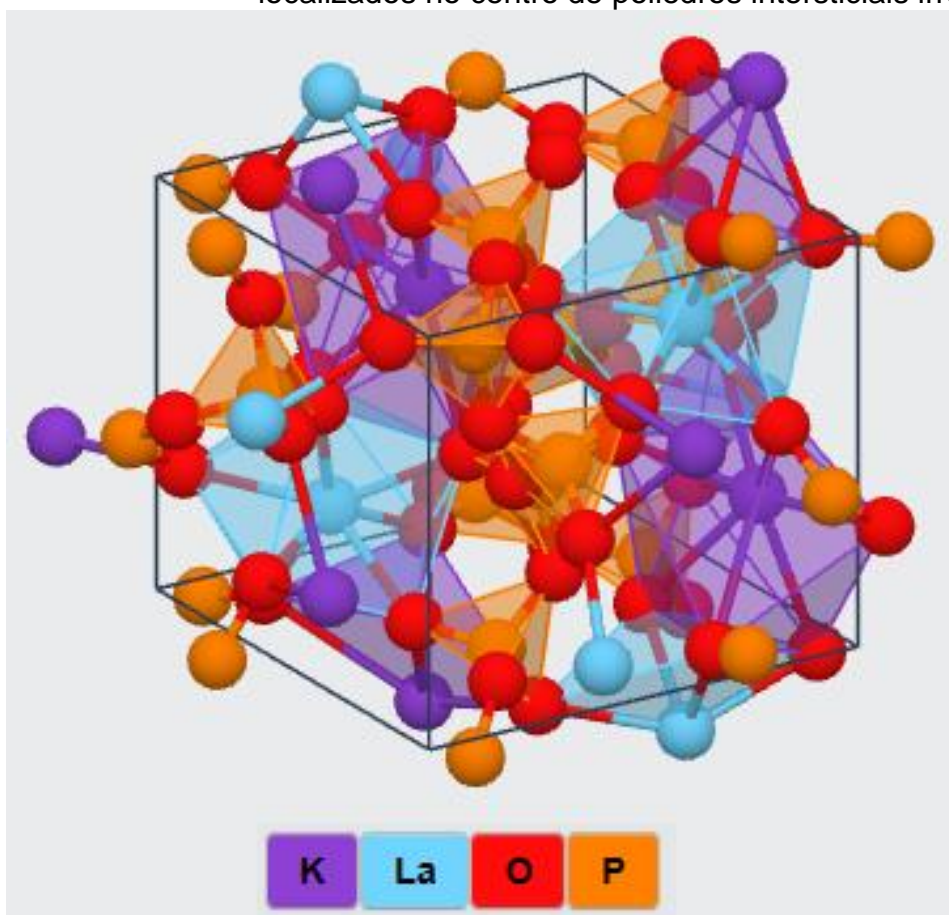
Nas amostras contendo 25, 30 e 35 %mol de fluoreto de lantânio (LaF_3), observa-se a presença de picos de difração sobrepostos ao halo amorfo característico de materiais vítreos. Esses picos indicam a ocorrência de cristalização parcial, sendo atribuídos predominantemente à formação da fase cristalina de metafosfato de lantânio e potássio, $KLa(PO_3)_4$. A correspondência entre os picos mais intensos e os dados da ficha PDF 34-0602 confirma a identificação dessa fase, cuja estrutura foi reportada por Lin *et al.* (1983) e Jungowska; Znamierowska (1991).

O composto $KLa(PO_3)_4$ tem um sistema cristalino monoclinico, grupo espacial P2, com parâmetros de rede: $a = 8,106 \text{ \AA}$, $b = 8,551 \text{ \AA}$, $c = 7,326 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 92,18^\circ$

e $\gamma = 90^\circ$. A unidade estrutural fundamental consiste em fitas helicoidais $(\text{PO}_3)_n$ formadas por tetraedros de PO_4 conectados por vértices. Os poliedros LaO_3 apresentam geometria dodecaédrica e são estruturalmente isolados, sem compartilhamento de átomos de oxigênio entre si. Os átomos de potássio (K^+) encontram-se localizados no centro de poliedros intersticiais de geometria irregular (Figura 80). A menor distância observada entre dois átomos de lantânio é de 7,063 Å (Lin *et al.*, 1983).

Verificou-se que o tratamento térmico realizado na temperatura de início de cristalização (T_x), por um período de 15 minutos, promoveu a formação das mesmas fases cristalinas obtidas pelo tratamento de 2 horas em uma temperatura intermediária entre T_g e T_x . Esses resultados indicam que a fase $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ se forma com facilidade nas composições estudadas, sob as condições térmicas avaliadas.

Figura 80 – Estrutura cristalina monoclínica de $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$, com representação da célula unitária, tetraedros de PO_4 , dodecaedro LaO_3 e os átomos de potássio (K) estão localizados no centro de poliedros intersticiais irregulares



Fonte: Adaptado de Persson, Kristin (2016).

7.5 VITROCERÂMICAS NO SISTEMA P_2O_5 - K_2O - LaF_3 DOPADOS COM ÓXIDO DE EURÓPIO (Eu_2O_3)

A produção de vitrocerâmicas à base de fluorofosfatos dopadas com íons európio (Eu^{3+}) tem como principal objetivo a obtenção de materiais com maior eficiência luminescente. Considerando que a dopagem foi realizada com uma baixa concentração de 0,25 %mol de Eu_2O_3 , optou-se por realizar exclusivamente a caracterização óptica das amostras por meio da espectroscopia de fotoluminescência, e comparar os resultados obtidos com as amostras vítreas dopadas.

As demais técnicas de caracterização estrutural e térmica não foram empregadas neste estágio da pesquisa, uma vez que a adição em baixa concentração do dopante não promove alterações significativas na estrutura da matriz vítrea, resultando em comportamento estrutural análogo ao já descrito anteriormente para o sistema não dopado.

Os resultados obtidos a partir dos tratamentos térmicos aplicados podem ser visualizados na Figura 81, onde se observa a resposta estrutural das amostras em função das diferentes condições térmicas adotadas.

Figura 81 - Amostras de vitrocerâmicas do sistema P_2O_5 - K_2O - LaF_3 dopados com európio após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento

(continua)

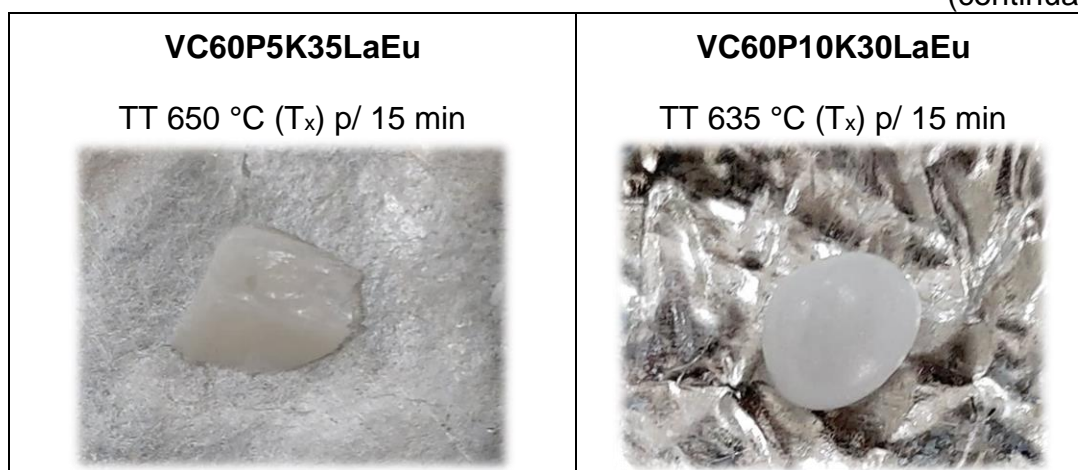
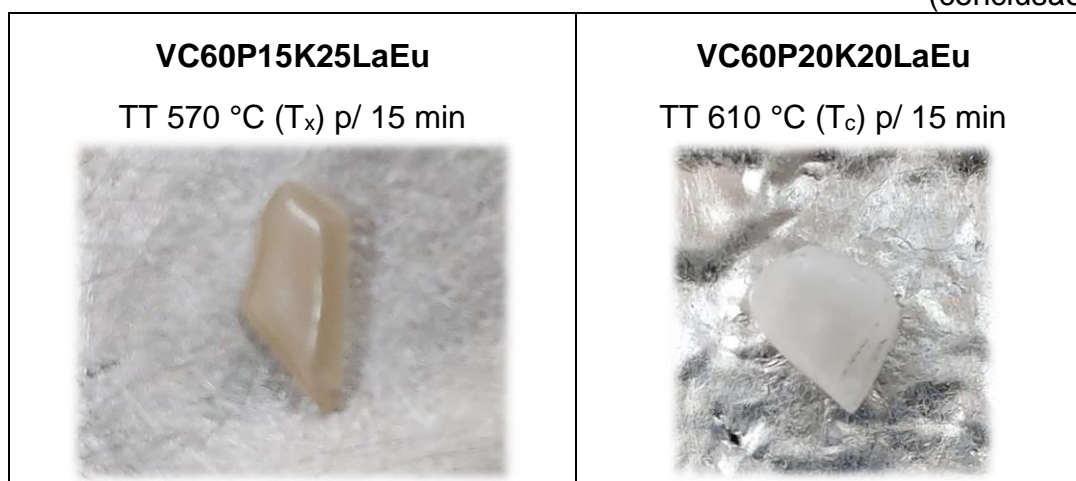


Figura 82 - Amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ dopados com európio após serem realizado o tratamento térmico (TT), com suas respectivas temperatura e tempo de tratamento

(conclusão)



Fonte: Próprio autor (2025).

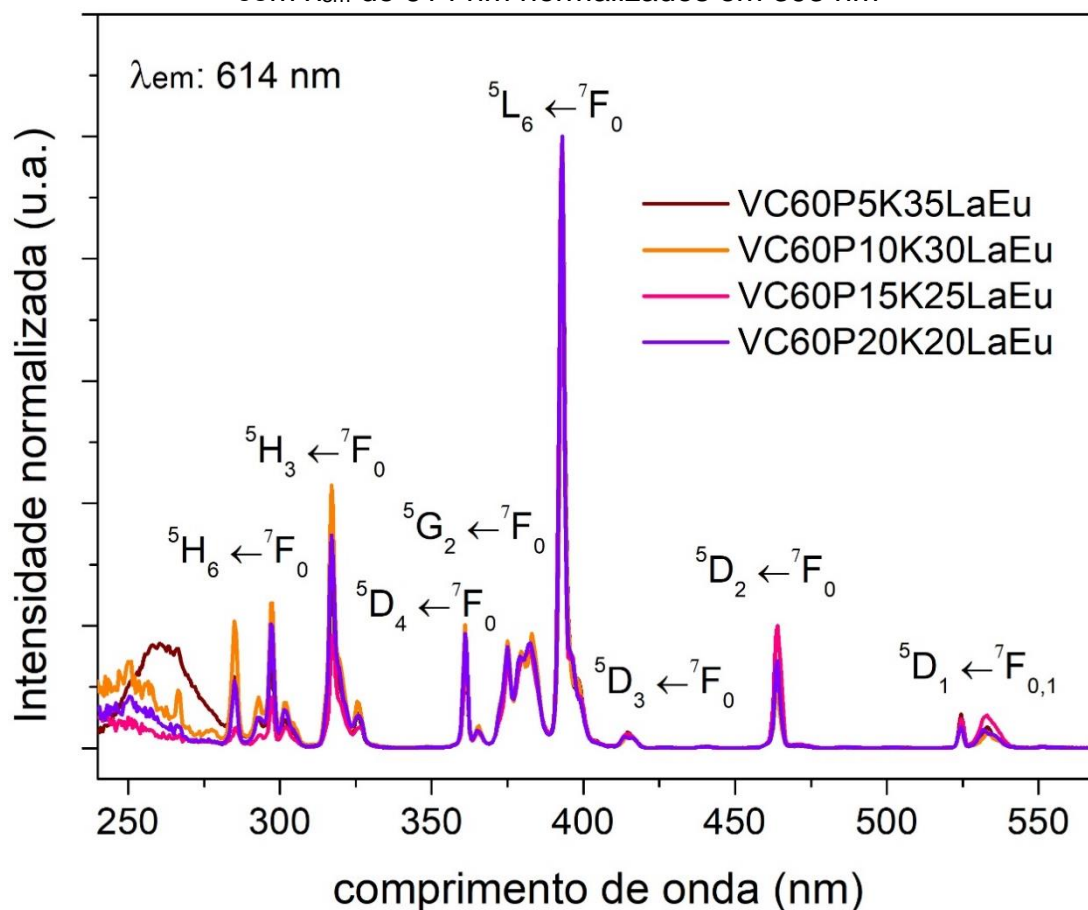
Conforme evidenciado na Figura 81, três amostras submetidas ao tratamento térmico apresentaram aspecto leitoso e translúcido, característica visual típica da ocorrência de cristalização parcial. Esse comportamento indica a precipitação de fases cristalinas na matriz vítrea, corroborando os dados obtidos por Difração de Raios-X (das amostras não dopadas Figura 79), e confirmando a eficácia do tratamento térmico aplicado na indução da transição vítrea-cerâmica. Com exceção da amostra VC60P15K25LaEu, que apresentou uma mudança na coloração e alteração significativa nos resultados de luminescência, decidindo desconsiderar esse resultado previamente.

7.5.1 Análise óptica da vitrocerâmica do sistema vítreo $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$

Os espectros de excitação (λ_{em} : 614 nm) normalizados em 393 nm das vitrocerâmicas contendo 60 %mol de P_2O_5 dopados com európio estão dispostos na Figura 83. A Figura 84 apresenta os mesmos espectros de excitação dos vidros (disposta no item 7.3) e das vitrocerâmicas dopadas juntos para comparação. Observa-se que todas as amostras exibiram picos típicos do íon Eu^{3+} , correspondentes às transições do estado fundamental $^7F_{0,1}$ para os estados excitados 5D_1 (aproximadamente 532 nm), 5D_2 (464 nm), 5D_3 (415 nm), 5L_6 (393 nm), 5G_2 (382 nm) e 5D_4 (361 nm), em concordância com os valores reportados na literatura e obtido

para as amostras de vidros (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023).

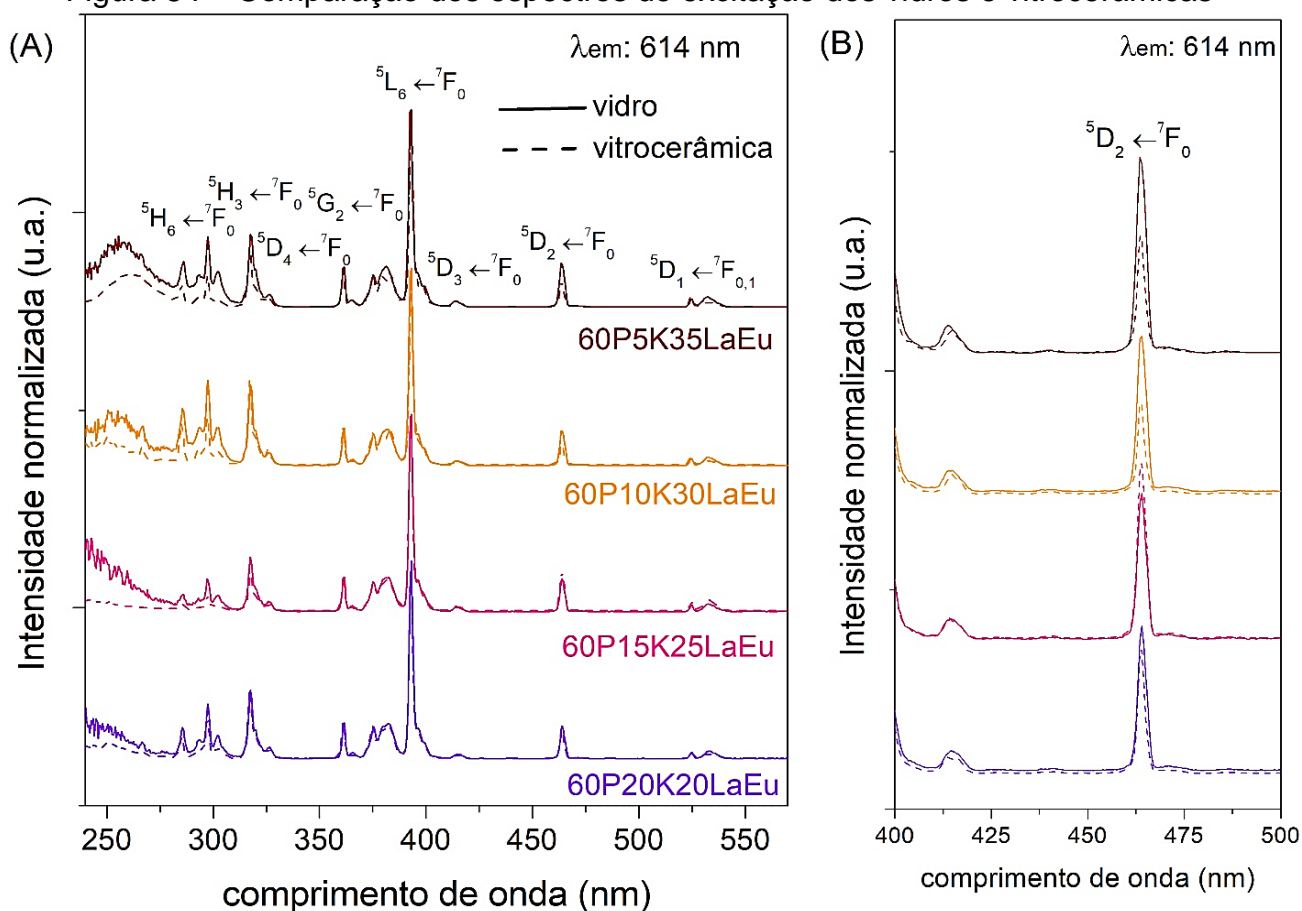
Figura 83 - Espectros de excitação das vitrocerâmicas contendo 60%mol P_2O_5 com λ_{em} de 614 nm normalizados em 393 nm



Fonte: Próprio autor (2025).

Pelos espectros da Figura 83 observa-se que não ocorre uma variação significativa nos espectros de excitação das vitrocerâmicas conforme se aumenta o percentual de fluoreto de lantânio nas amostras em substituição ao óxido de potássio, permanecendo em conformidade com as amostras não dopada. A mudança mais significativa ocorre na vitrocerâmica VC60P15K25LaEu, porém como já observado e será novamente abordado nas demais medidas, esta amostra não se mostrou adequada, e, portanto, os dados obtidos para essas amostras não estão sendo considerados para estas discussões. Essa amostra será novamente reproduzida e novas medidas realizadas.

Figura 84 – Comparação dos espectros de excitação dos vidros e vitrocerâmicas



Fonte: Próprio autor (2025).

Fonte: (A) Espectros de excitação dos vidros (linha contínua) e das vitrocerâmicas (linha tracejada) contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{em} de 614 nm normalizados em 393 nm;

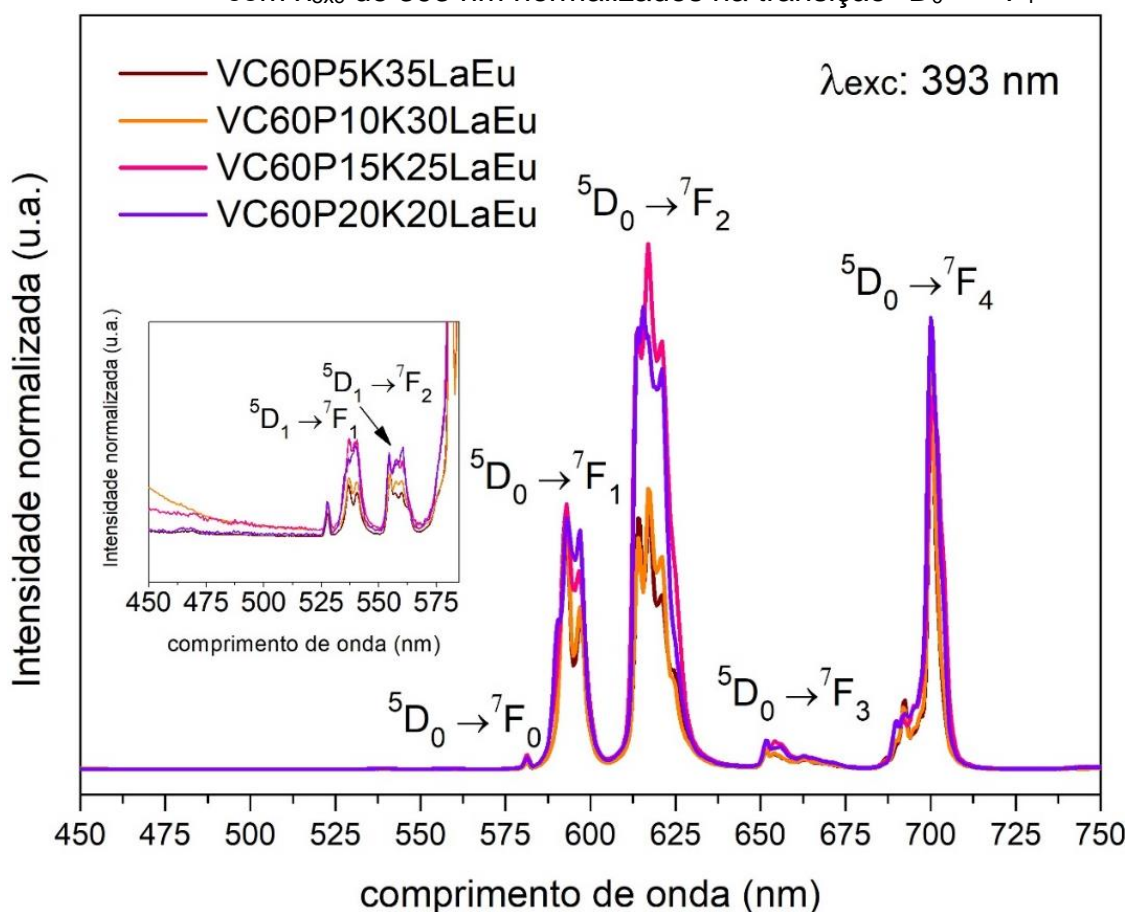
(B) região entre 400 e 500 nm.

Comparando os espectros dos vidros com as respectivas vitrocerâmicas (Figura 84), também não são observadas grandes variações. A Figura 84(B) apresenta a região na transição em 464 nm, no qual é observado que em relação a transição 393 nm as vitrocerâmicas apresentam intensidade menor do que dos vidros, especialmente aquelas contendo maior quantidade de fluoreto de lantânio. Além disso, a região da banda de transferência de carga também é menor para as vitrocerâmicas.

Os espectros de emissão ($\lambda_{exc} = 393$ nm) normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das vitrocerâmicas estão dispostos na Figura 85. A Figura 86 apresenta os mesmos espectros dos vidros e vitrocerâmicas juntos para comparação. Conforme observado, os espectros exibem bandas características de emissão do íon Eu^{3+} , referentes às transições do estado excitado 5D_0 para os estados 7F_j ($J=0,1,2,3$ e 4), em concordância

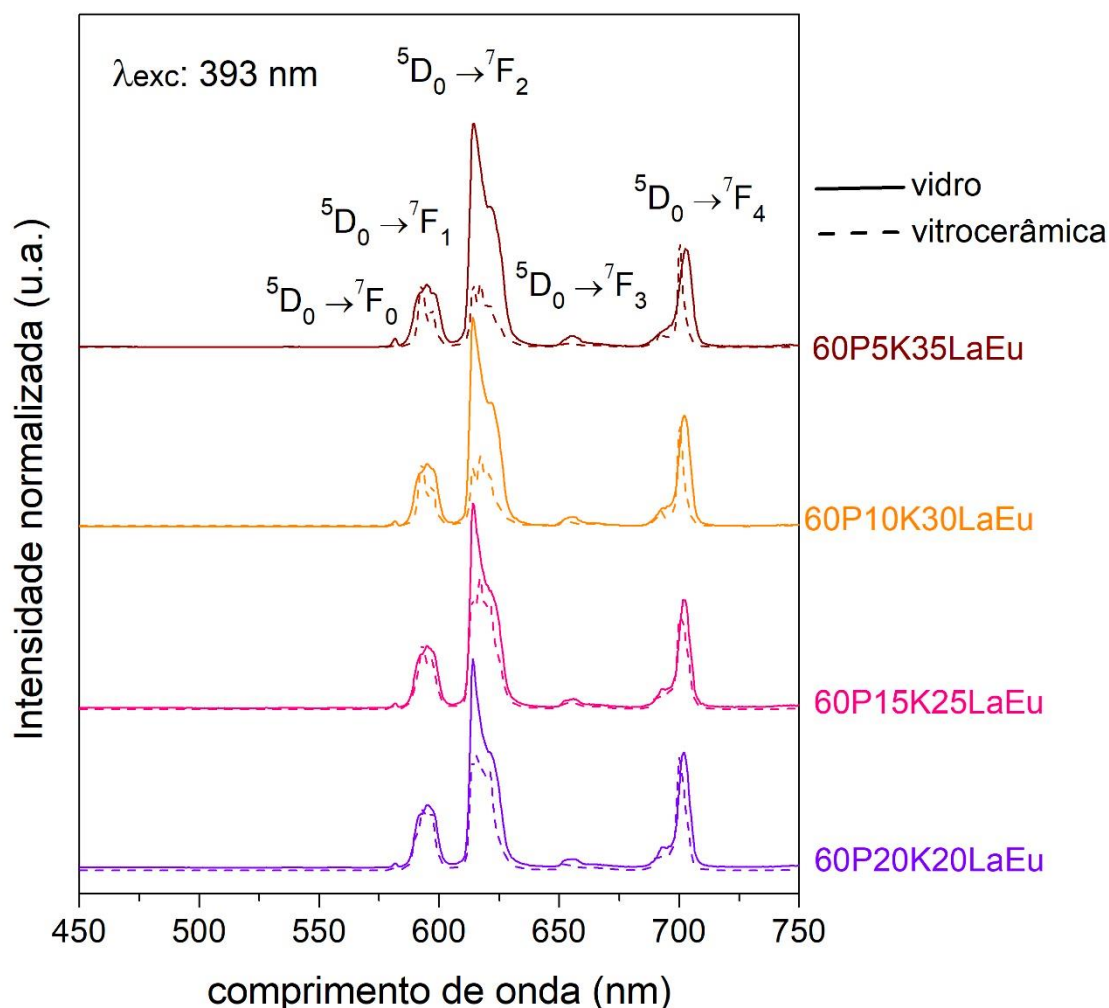
com a literatura (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023). Na Figura 85 é mostrado no *inset* o intervalo entre 450 e 575 nm, no qual é possível observar bandas das transições $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ (539 nm) e $^5D_1 \rightarrow ^7F_2$ (555 nm) (Andresen *et al.*, 2008; Hooda, 2019), entretanto, as intensidades observadas foram muito baixas. De modo geral, bandas em comprimentos de onda inferiores a esses valores são típicas de materiais que apresentam baixa energia de fônons. Assim, embora os materiais estudados popularem níveis de energia mais elevados, como evidenciado pelos espectros de excitação, a emissão ocorre predominantemente a partir do nível 5D_0 , que é o mais comumente reportado para o Eu^{3+} (Batista, 2023).

Figura 85 - Espectros de emissão das vitrocerâmicas contendo 60 %mol P_2O_5 com λ_{exc} de 393 nm normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$



Fonte: Próprio autor (2025).

Figura 86 - Espectros de emissão dos vidros (linha contínua) e das vitrocerâmicas (linha tracejada) contendo 60 %mol P₂O₅ com λ_{exc} de 393 nm normalizados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$



Fonte: Próprio autor (2025).

Comparando os espectros de emissão dos vidros com as vitrocerâmicas (Figura 86), é observado primeiramente que em termos de largura de banda, não ocorre muita variação entre vidros e vitrocerâmicas, contudo, para as vitrocerâmicas são observados para a mesma transição uma “maior quantidade de picos”, que estão relacionados ao desdobramento Stark das transições devido ao meio cristalino que os íons Eu^{3+} estão inseridos. Ou seja, estão relacionadas a degenerescência $(2J + 1)$ dos níveis de energia, que é ainda mais elevada pelo efeito do campo cristalino (Binnemans, 2015).

Também são observadas variações nas intensidades relativas das transições. Uma vez que o íon Eu^{3+} também é utilizado como sonda estrutural, foram calculadas as razões de assimetria para as amostras estudadas, isto é, a razão entre as áreas

das transições $[^5D_0 \rightarrow ^7F_2] / [^5D_0 \rightarrow ^7F_1]$, uma vez que, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é de natureza Dipolo Magnética e sua intensidade é muito pouco afetada pelo ambiente do campo ao qual está submetido o íon; e que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, de natureza Dipolo Elétrica, 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 Eu^{3+} . Valores próximos de 10 indicam que os íons ocupam sítios de baixa simetria, enquanto, valores próximos de 1, sítios de alta simetria (Binnemans, 2015; Serna-Gallén; Beltrán-Mir; Cordoncillo, 2023). Os valores das razões obtidos pelos espectros de emissão estão na Tabela 19.

Tabela 19 - Valores de razões de assimetria entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras de vitrocerâmicas contendo 60 %mol P_2O_5

Vitrocerâmicas	$^7F_2/^7F_1$	$^7F_4/^7F_1$
VC60P20K20LaEu	2,34	1,19
VC60P15K25LaEu	3,33	1,25
VC60P10K30LaEu	1,76	1,19
VC60P5K35LaEu	1,72	1,12

Fonte: Próprio autor (2025).

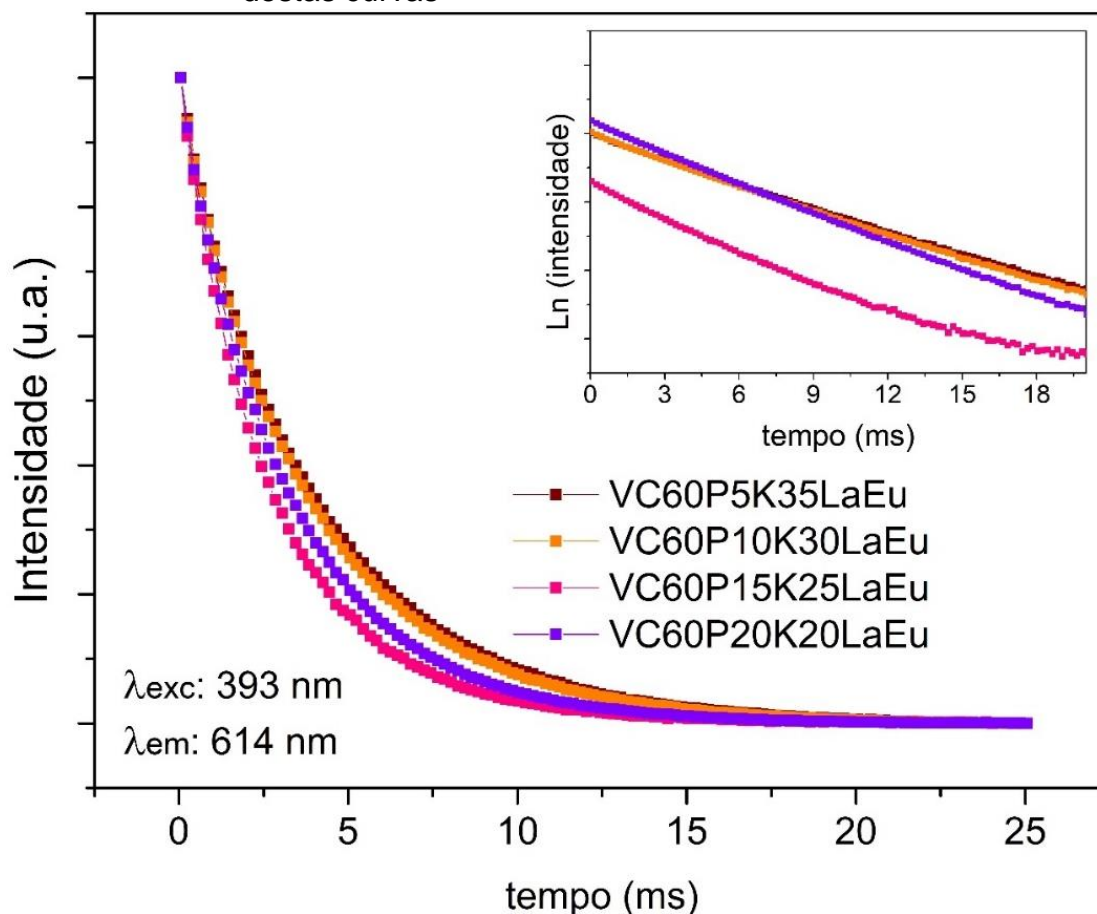
Os valores observados para as amostras encontram-se entre 1,72 e 2,34, indicando que estes materiais apresentam uma alta simetria, no qual as vitrocerâmicas apresentam sítios mais simétricos do que os vidros (Tabela 16), o que provavelmente se deve a estrutura ordenada dos cristais. Em relação as vitrocerâmicas, conforme já disposto anteriormente, a amostra VC60P15K25LaEu não se mostrou adequada, e, portanto, os dados obtidos com ela não serão considerados na discussão, sendo pretendido repetir o tratamento térmico e as medidas dessa amostra. A diminuição da razão das vitrocerâmicas com aumento do fluoreto provavelmente se deve ao aumento na simetria da fase cristalina obtida nas vitrocerâmicas. Este foi um comportamento inverso ao observado por Silva (2024), nas vitrocerâmicas obtidas de germanatos contendo fluoreto de lantânio, no qual a vitrocerâmica apresentou essa razão de 3,33; isto é, significativamente acima da obtida para as vitrocerâmicas de fluorofosfatos estudados. Isto pode estar relacionado

a diversos fatores, como a fase cristalina obtida possuir grupos de simetrias diferentes, com maior ou menor grau de simetria; além do grau de cristalização dos materiais.

Apenas observando os espectros de emissão, aparentemente, a intensidade relativa da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ parece ter variações nas amostras. De acordo com Binnemans (2015) deve-se ter cuidado com a interpretação da intensidade desta banda, pois esta transição ocorre em uma região espectroscópica que pode ocorrer baixa sensibilidade na detecção. Ainda, que a intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ não deve ser considerada em termos de valores absolutos, mas sim comparada à intensidade da transição dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Sendo assim, a razão entre as áreas destas bandas foi calculada e estão dispostas na Tabela 19. Pelos valores calculados, tanto nos vidros quanto nas vitrocerâmicas não ocorre mudança significativa nestes dados conforme se aumenta o teor de fluoreto de lantânio, apenas apresentando uma ligeira diminuição; que também é menor quando comparada as vitrocerâmicas com os respectivos vidros.

A Figura 87 apresenta as curvas exponenciais normalizadas de tempo de vida com excitação em 393 e emissão de 614 nm para as amostras de vitrocerâmicas. A Eq. 8 pode ser linearizada, sendo que o coeficiente linear da Eq. 9 (apresentada no item 3.3.3) corresponde a $-1/\tau$. A linearização dos dados experimentais obtidos para as amostras estudadas encontra-se no detalhe (*inset*) da Figura 87, enquanto os respectivos valores de tempo de vida (τ) estão apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Observa-se que os tempos de vida experimental das vitrocerâmicas tendem a aumentar com o acréscimo da concentração de fluoreto de lantânio, (excluindo o comportamento específico da amostra VC60P15K25La, que não seguiu essa tendência). Ainda, as vitrocerâmicas possuem tempo de vida superior aos respectivos vidros precursores. O tempo de vida obtido pelo vidro germanato com fluoreto de lantânio estudado por Silva (2024) foi de 2,15 e da vitrocerâmica de 2,23. Ou seja, os vidros fluorofosfatos com LaF_3 estudados apresentam tempo de vida experimental superior do que na matriz germanato. Zhang *et al.*, (2014) relataram que a diminuição do tempo de vida está relacionada ao aumento da razão de assimetria. Nos materiais deste estudo, observa-se o mesmo padrão: os vidros, com maior razão de assimetria, apresentam tempos de vida mais baixos que as vitrocerâmicas. Além disso, também foi verificada a redução do tempo de vida com o aumento da concentração de LaF_3 , em concordância com o comportamento descrito por Zhang *et al.* (2014).

Figura 87 - Curvas normalizadas de tempo de vida com λ_{exc} 393 nm e λ_{em} 614 nm das vitrocerâmicas contendo 60 %mol P_2O_5 ; e linearização destas curvas



Fonte: Próprio autor (2025).

Tabela 20 - Tempos de vida experimental e radiativo, A_{RAD} e eficiência quântica das amostras contendo 60 %mol P_2O_5

Amostras	τ_{exp} (ms)	A_{rad} (ms^{-1})	τ_{rad} (ms)	η (%)
VC60P20K20LaEu	3,20	0,250	4,00	76,25
VC60P15K25LaEu	2,75	0,282	3,55	77,41
VC60P10K30LaEu	3,75	0,222	4,50	81,55
VC60P5K35LaEu	3,91	0,213	4,71	81,82

Fonte: Próprio autor (2025).

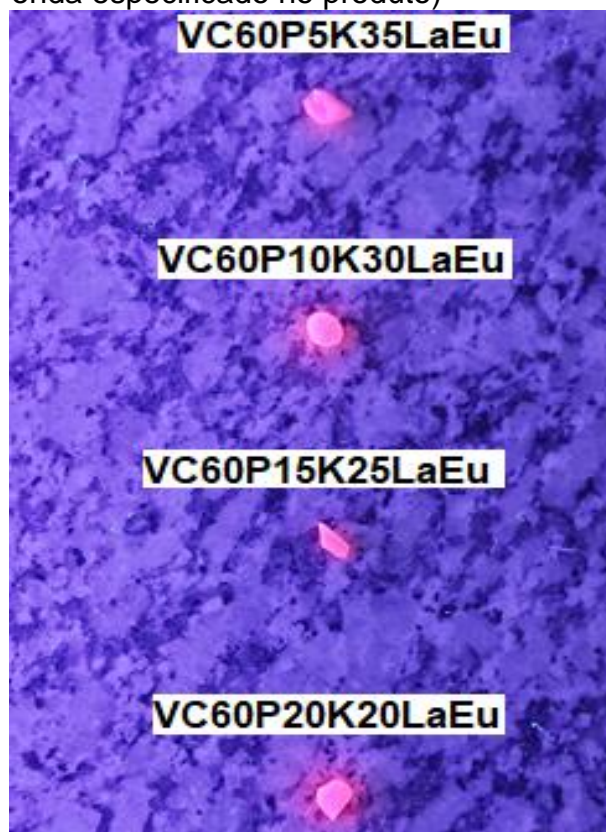
Em relação aos dados de eficiência quântica, as amostras, de modo geral, apresentaram valores elevados, sem variações significativas em função da concentração de fluoreto de lantânio ou do grau de cristalização. Assim, os dados experimentais indicaram tempos de vida relativamente altos para todas as amostras,

e transições em níveis de energia elevados, como mostrado pelos espectros de excitação e apresentando relativamente altos valores de eficiência.

Por fim, apresenta-se uma fotografia representativa das amostras de vitrocerâmicas dopadas com íons európio, sob excitação por uma fonte de radiação ultravioleta comercial, cujo comprimento de onda não foi especificado pelo fabricante. O registro fotográfico, ilustrado na Figura 88, tem como objetivo complementar a análise experimental, evidenciando visualmente a eficiência da luminescência das amostras, bem como a tonalidade característica da emissão resultante da presença do dopante.

Essa abordagem qualitativa permite verificar a homogeneidade da emissão luminescente entre as diferentes composições, além de demonstrar, de forma clara, o efeito da dopagem e da cristalização na intensidade e na coloração da luz emitida. Assim, a imagem apresentada reforça os resultados obtidos por meio das análises espectroscópicas, contribuindo para uma compreensão mais abrangente do desempenho óptico das vitrocerâmicas desenvolvidas nesta pesquisa.

Figura 88 - Amostras de vitrocerâmicas do sistema $P_2O_5-K_2O-LaF_3-Eu_2O_3$ excitadas com luz ultravioleta comercial (sem comprimento de onda especificado no produto)



Fonte: Próprio autor (2025).

8 CONCLUSÃO

A presente pesquisa sobre a preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas fluorofosfatos com altos teores de fluoreto de lantânio demonstrou, o potencial desses materiais para aplicações em fotônica. No qual, foi possível a obtenção de vidros e vitrocerâmicas com alta % mol de LaF_3 . A identificação das temperaturas características dos materiais, alta transparência na região do ultravioleta e infravermelho nos comprimentos próximos de 350 a 2700 nm.

. No entanto, algumas dificuldades foram observadas, especialmente em relação a estabilidade química das amostras contendo sódio nas composições. Além da dificuldade no preparo de amostras vítreas em formas de peças, no qual foram necessários sua realização diversas vezes para conseguir uma peça em condições de caracterização.

Por meio do estudo das propriedades térmicas, foi identificado que o LaF_3 atua como intermediário de rede, uma vez que de maneira geral, sua inserção nas composições estudadas aumenta o valor da T_g , indicando um aumento na conectividade da rede. Além disso, foi observado a presença de picos de cristalização, que se tornam mais estreitos e definidos conforme é adicionado fluoreto de lantânio, assim como através das medidas estas fases cristalinas possuem mecanismo de cristalização preferencial pela superfície.

Os resultados de caracterização estrutural, obtidos pela análise de Difração de Raios-X (DRX) e espectroscopia Raman, validaram a presença de uma matriz amorfa nos vidros, e para as vitrocerâmicas, os difratogramas de Raios-X possibilitou a identificação de uma fase cristalina monoclinica de metafosfato de lantânio e potássio, $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$.

Os resultados obtidos por meio da análise espectroscópica de fotoluminescência indicaram que não houve variações significativas relacionadas à concentração de fluoreto de lantânio. Conforme esperado, as vitrocerâmicas apresentaram sítios mais simétricos para os íons Eu^{3+} , em decorrência da presença de fases cristalinas, fato evidenciado pelos valores da razão de assimetria. Além disso, observou-se um tempo de decaimento relativamente elevado. Por fim, foi possível preparar e caracterizar amostras de vidros e vitrocerâmicas de matriz fluorofosfato no sistema ternário $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3$, com alta concentração molar de

fluoreto de lantânio, resultando em vidros transparentes, estáveis, com propriedades ópticas promissoras e uma matriz de baixo custo.

9 TRABALHOS FUTUROS

Com base na pesquisa realizada e nos resultados obtidos, é interessante, para estudos futuros, a investigação do efeito da dopagem com outros elementos de terras-raras nas composições vítreas sintetizadas, tais como érbio (Er^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}). Sugere-se, ainda, a aplicação da espectroscopia de fotoluminescência tanto nas amostras vítreas quanto nas vitrocerâmicas obtidas, com o objetivo de avaliar o desempenho das propriedades ópticas em função do tipo de dopante. Tal abordagem poderá fornecer informações valiosas sobre a eficiência luminescente, os mecanismos de transferência de energia e o potencial de aplicação desses materiais em dispositivos fotônicos avançados.

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.
- ABOUHASWA, A.S.; TAHA, T.A. Synthesis, optical and magnetic properties of Nd₂O₃/borate strontium fluoride glasses, **Ceramics International**, v.50, p.11032-11039, 2024.
- ADAM, J. L. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications, **Journal of Fluorine Chemistry**, v.107, p.265-270, 2001.
- AFFATIGATO, M. Raman: it's not just for noodles anymore. **Advanced Vitreous State**, Lehigh University, 2017. Disponível em: <https://www.lehigh.edu/IMI/teched/GlassCSC/Lecture_3_Affatigato.pdf>. Acesso em 24 de setembro de 2024.
- AKASH, M. S. H.; REHMAN, K. Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy. In: **Essentials of Pharmaceutical Analysis**. Singapore: Springer Nature Singapore, p.29–56, 2020.
- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e propriedades dos vidros**. São Paulo: Cevet, 2000.
- ALEXEIKO, L. N. et al. Influence of the lead difluoride on ion mobility and thermal behavior of glasses in the TeO₂-PbO-P₂O₅-PbF₂ system according to NMR and DTA data. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.401, p.119-123, 2014.
- AI-HASNI, B. Effect of Ca/K Replacement on the Atomic Structure of P₂O₅-K₂O-CaO Glasses: A Molecular Dynamics Study. **Indian journal of physics**, v.98.5, p.1583–1592, 2024.
- ALMEIDA, F. J. M. **Obtenção de vidros fosfatos contendo ferro por meio de aquecimento em forno de micro-ondas**. 2006. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciência na Área da Tecnologia) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo-SP, 2006.
- AMARAL, D. F. **Uso da luminescência do Eu³⁺ no estudo da vizinhança local e da transferência de energia Yb³⁺ -Eu³⁺ em nanocristais óxidos**. 2010. 100f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 2010.
- ANDRESEN, Ä.; BAHAR, A. N.; CONRADI, D.; OPREA, I. I.; PANKRATH, R.; VOELKER, U.; BETZLER, K.; WÖHLECKE, M. Spectroscopy of Eu³⁺ ions in congruent strontium barium niobate crystals. **Physical Review B**, v.77, p.214102, 2008.

ARANHA, N. **Vidros niobofosfatos: preparação, caracterização e propriedades.** 1994. 113f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo-SP, 1994.

ATVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C. **Espectroscopia eletrônica de absorção.** *Chemkeys*, 2002. Disponível em: <<https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/chemkeys/article/view/9709/5096>>. Acesso em 24 de setembro de 2024.

BARBOSA, J. S. **Preparação e caracterização de vidros e vitrocerâmicas luminescentes no sistema ternário $\text{TeO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{PbF}_2$.** 2017. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2017.

BARBOSA, S. T. R.; MORAIS, C. R. S.; SILVA, M. H. A.; VELOSO, I. T. M. O efeito do tratamento térmico sobre a microdureza e cristalinidade de uma vitrocerâmica obtida da reciclagem de resíduos vítreos. *Revista Principia - Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*, V.51, p.55-64, 2020.

BATISTA, G. **Incorporação de nanopartículas cristalinas de niobato de lântânio em vidro telurito para obtenção de vitrocerâmica funcional.** 2018. 136f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2018.

BATISTA, G. **Niobium and Tantalum-based Phosphate Glasses and Glass-Ceramics for Photonic Applications.** 2024. 219f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas-MG, 2024.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium (III) spectra - A review. *Coordination Chemistry Reviews*, v.295, n.01, p.01-45, 2015.

BOSCO, G. B. F. **Luminescência do Eu^{3+} em $\alpha\text{-SiN}_x\text{:H}$.** 2013. 79f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2013.

BRAND, L.; JOHNSON, M. L. **An Introduction to Fluorescence Spectroscopy.** 2011.

BREKHOVSKIKH, M. N.; BATYGOV, S. KH.; MOISEEVA, L. V.; DEMINA, L. I.; ZHIDKOVA, I. A.; SOLODOVNIKOV, S. P.; FERODOV, V. A. Optical properties of europium-activated hafnium fluoride-based glasses. *Inorganic Materials*, v.52, n.10, p.1031–1034, 2016.

BROW R.K. Review: the structure of simple phosphate glasses. *Journal of NonCrystalline Solids*, v.263-264, p.1-28, 2000.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. G.; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v.45, p.289–299, 2015.

BURTAN, B.; REBEN, M.; CISOWSKI, J.; WASYLAK, J.; NOSIDLAK, N.; JAGLARZ, J.; JARZABEK, B. 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**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora S.A, 2012.

CARTER, C.B.; NORTON, M.G. **Ceramic Materials: science and engineering**. Nova York: Springer, 2013.

CASSAR, D. R. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros diopsídio e diborato de lítio**. 2014. 176f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2014.

CASSANI, R. **Estudo de cristalização em vidros de fosfatos alcalinos contendo óxido de nióbio**. 2022. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2022.

CASSANJES, F. C. **Vidros a base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos**. 2003. 187f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2003.

CASSEMIRO, D. L. **Caracterização e estudo do comportamento térmico de adutos flunixin-meglumina e diclofenaco-meglumina**. 2010. 136f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, UNESP, Araraquara-SP, 2010.

CHAUHAN, A.; CHAUHAN, P. Powder XRD Technique and its Applications in Science and Technology. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v.5, p.1-5, 2014.

CHILLCCE, E. F. **Fibras ópticas de vidros teluritos de tungstênio para ampliação de grande largura de banda**. 2005. 197f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2005.

CRUZ, M.E., CASTRO, Y.; DURÁN, A. Transparent oxyfluoride glass-ceramics obtained by different sol-gel routes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.102, p.523–533, 2022.

CUNHA, C. R. **Vidros e vitrocerâmicas luminescentes de germanatos de tântalo**. 2018. 139f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas-MG, 2018.

DEUBENER, J.; ALLIX, M.; DAVIS, M. J.; DURAN, A.; HOICHE, T.; HONMA, T.; KOMATSU, T.; KRUGER, S.; MITRA, I.; MULLER, R.; NAKANE, S.; PASCUAL, M. J.; SCHMELZER, J. W. P.; ZANOTTO, E. D.; ZHOU, S. Updated definition of glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.501, p.3–10, 2018.

DIAS FILHO, F. A. **Preparação e caracterização de coacervatos e vidros a base de fosfatos, dopados com európio**. 2003. 139f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara-SP, 2003.

DJOUAMA, T.; BOUTARFAIA, A.; POULAIN, M. Fluorophosphate glasses containing manganese. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.69, p.2756-2763, 2008.

DORENBOS, P. The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. **Journal of Luminescence**, v.111, p.89-104, 2005.

DUAN, T.; JI, Y.; WANG, W.; ZHANG, Q. Glass-forming region, structure, and properties of $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ and $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ based fluorophosphates glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.634, p.122977, 2024.

EL-MALLAWANY, R., KHAFAGY, A.H., EWAIDA, M.A., HAGER, I.Z., POULAIN, M.A., and Poulain, M.J., Some Physical Properties of New Oxyfluoride Glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.184, p.141–146, 1995.

EPP, J. **X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization**. Elsevier Ltd, p.81-124, 2016.

ER-RAFAL, A.; MOUDANE, M. E.; ALAOUI, Y.; LAOURAYED, M.; TAIBI, M.; WARAD, I.; GUENBOUR, A.; BELLAOUCHOU, A.; ZARROUK, A. Effect of molybdenum oxide on structural characteristics, thermal properties, and chemical dissolution of $(50-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{MoO}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$ phosphate glasses. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v.13, p.294, 2023.

FARAHINIA, L.; REZVANI, M.; KORDLAR, A. K. Optical properties and luminescence behavior of Tb^{3+} -Doped $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-BaF}_2$ oxyfluoride glasses and glass ceramics. **Ceramics International**, v.50, p.17624-17635, 2024.

FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. Nano vitrocerâmica de escória de aciaria. **Química Nova**, São Paulo, v.25, p.731-735, 2002.

FEDOROV, P. P.; LUGININA, A. A.; POPOV, A. I. Transparent oxyfluoride glass ceramics, **Journal of Fluorine Chemistry**, v.172, p.22-50, 2015.

FELDMANN, C.; JUSTEL, T.; RONDA, C. R.; SCHMIDT, P. J. Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application. **Advanced Functional Materials**, v.13, p.511-516, 2003.

FRAGOSO, W. D. **Espectroscopia e Transferência de Energia em Vidros $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$** . 2003. 102f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2003.

FREIRIA, G. S. **Obtenção de luminóforos RGB pelo processo de pirólise de aerossol**. 2017. 106f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de Franca, Franca-SP, 2017.

GONÇALVES, T. M. **Caracterização de filmes finos obtidos por deposição de vapor químico assistido a plasma (PECVD) e deposição e implantação iônica por imersão em plasma (PIID)**. 2012. 174f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho” de Sorocaba-SP, 2012.

GOUVÊA JUNIOR, J. T. **Propriedades térmicas e ópticas de vidros nanoestruturados dopados com nanopartículas de metais nobres**. 2016. 116f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2016.

HE, Z.; GAO, Y.; REN, J.; CHEN, J.; QIU, J. Effect of concentration of Er^{3+} on up-conversion luminescence in NaYF_4 containing oxy-fluoride glass-ceramics. **Journal American Ceramic Society**, v.107, p.1-8, 2024.

HINRICHS, R. **Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.

HOODA, A. Combustion synthesis, Judd–Ofelt parameters and optical properties of color tunable $\text{Ba}_3\text{Y}_4\text{O}_9$: Eu^{3+} nanophosphor for near-UV based WLEDs. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.30, p.8751-8762, 2019.

HUANG, P.Y.; KURASCH, S.; SRIVASTAVA, A.; SKAKALOVA, V.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V.; HOVDEN, R.; MAO, Q.; MEYER, J. C.; SMET, J. H.; MULLER, D. A.; KAISER, U. Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene. **Nano Letter**, v.12, p.1081-1086, 2012.

JAMES R. C. Introduction to X-ray Powder, **Introduction to X-ray Powder Diffraction**. Springer, p.1-9, 2005.

JAVIER, J. L. **An Introduction to Raman Spectroscopy**: Introduction and Basic Principles. Wiley Analytical Science. Disponível em: <<https://analyticalscience.wiley.com/content/article-o/introduction-raman-spectroscopy-introduction-and-basic-principles>>. Acesso em 21 de setembro de 2024.

JO, H.; HWANG, M.; LEE, Y.; CHUNG, J. Y. Development of novel oxyfluoride glasses and glass ceramics for photoluminescence material by a containerless processing. **Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology**, v.33, p.181-186, 2023.

JUNGOWSKA, W.; ZNAMIEROWSKA, T. The system $\text{LaPO}_4\text{-KPO}_3\text{-La}(\text{PO}_3)_3$. **Materials Chemistry and Physics**, v.27, p.109-116, 1991.

KASVI. **Espectrofotometria**: Análise da concentração de soluções, 2018. Disponível em: <<https://kasvi.com.br/espectrofotometria-analise-concentracao-solucoes/>>. Acesso em: 24 de setembro de 2024.

KOUDELKA, L.; KALENDA, P.; MOSNER, P.; MONTAGNE, L.; REVEL, B. Potassium niobato-phosphate glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.572, p.121091, 2021.

KUMAR, S. A.; PRATAP, S. B. Luminescent Materials in Lighting, Display, Solar Cell, Sensing, and Biomedical Applications. **Luminescence - OLED Technology and Applications**. [S. l.], Ed. IntechOpen, p.142, 2020.

LEVER, T.; HAINES, P.; ROUQUEROL, J.; CHARLESLEY, E. L.; ECKEREN, P. V.; BURLETT, D. J. ICTAC nomenclature of thermal analysis (IUPAC Recommendations 2014). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 4, p. 545–553, 2014.

LEWIS, M. H. **Glasses and Glass-Ceramics**. Chapman & Hall, Londres, Ed. 1, p.179, 1989.

LIN, Y.; HU, N.; ZHOU, Q.; LIU, S. Crystal structure of potassium lanthanum metaphosphate. **Acta Physica Sinica Sci**, v.32, p.675-680, 1983.

MANDAL, A.; GOGI, V. K.; MOHANTY, C.; CHBEIR, R.; BOOLCHAND P. Emerging role of local and extended range molecular structures on functionalities of topological phases of $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_{100-x}$ glasses using Raman scattering and modulated DSC. **Applied Glass Science**, v.1, p.89-110, 2021.

MARCONDES, L. M.; MAESTRI, S.; SOUZA, B. P.; CUNHA, C. R.; EVANGELISTA, R. O.; MANZANI, D.; CASSANJES F. C.; POIRIER, G. Y. Transparent glass and glass-ceramic in the binary system NaPO_3 - Ta_2O_5 . **Journal Of The American Ceramic Society**, v.103, p.1647-1655, 2019.

MAURO, J. C.; LOUCKS, R. J.; YUE, Y. Glasses and the glass transition. **American Scientist**, v.101, p.304-311, 2013.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two Centuries of Glass Research: Historical Trends, Current Status, and Grand Challenges for the Future. **International Journal of Applied Glass Science**, v.5, p.313–327, 2014.

MATOS, I. R. M. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vitrocerâmicos baseados em vidros teluretos dopados com íons de érbio**. 2012. 79f. Thesis (Master in Physics) - Universidade Federal de Alagoas, Maceió-AL, 2012.

MENDOZA, V. G. **Preparação e caracterização de vidros foto-termo-refrativos no sistema GeO_2 – LaF_3** . 2021. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2021.

MÖNCKE, D.; ECKERT, H. Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluoro-phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.X3, p.10026, 2019.

NEWTON, I. **Philosophiae naturalis principia mathematica**, Londini, 1686.

PABLOS-MARTÍN, A.; MATHER, G. C.; MUÑOZ, F.; BHATTACHARYYA, S.; HÖCHE, T.; JINSCHKE, J. R.; HEIL, T.; DURÁN, A.; PASCUAL, M. J. Design of oxy-fluoride glass-ceramics containing NaLaF_4 nano-crystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.356, p.3071-3079, 2010.

PADLYAK, B. V.; KINDRAT, I. I.; KULYK, Y. O.; HORDIEIEV, Y. S.; GOLEUS, V. I.; LISIECKI, R. Structural features and optical-luminescent properties of the Pb-containing germanate and silicate oxyfluoride glasses. **Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials**, v.293, p.116460, 2023.

PENG, X.; PU, Y.; DU, X.; Effect of K_2O addition on glass structure, complex impedance and energy storage density of NaNbO_3 based glass-ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v.785, p.350-355, 2019.

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-MG, 2016.

PEROTTONI, C. A.; JORNADA, J. A. H. Artigo de revisão física de altas pressões e a câmara de bigornas de diamante. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v.17, p.39-52, 2004.

PERSSON, K. Materials Data on $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$. Materials Project, 2016. Disponível em: <<https://legacy.materialsproject.org/materials/mp-540962/#>>. Acesso em: 26 de junho de 2025.

POIRIER, G.; POULAIN, M.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. New tungstate fluorophosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.351, p.293-298, 2005.

POLISHCHUK, S. A.; IGNAT'eva, L. N.; MARCHENKO, Y. V.; BOUZNIK, V. M. Oxyfluoride glasses (A review). **Glass Physics and Chemistry**, v.37, p.1–20, 2011.

PYSHKIN, S. Luminescent Materials in Lighting, Display, Solar Cell, Sensing, and Biomedical Applications. **Luminescence - OLED Technology and Applications**. [S. l.], Ed. IntechOpen, p.1-23, 2020.

RAJAGUKGUK, J.; SARUMAHA, C. S.; WANTANA, N.; KAEWKHAO, J. Investigation of Eu^{3+} Doped Oxy-Fluoride Phosphate Glass for Red Laser Gain Medium Application. **Integrated Ferroelectrics**, v.225, p.80–92, 2022.

RAWLINGS, R. D.; WU, J. P.; BOCCACCINI, A. R. Glass-ceramics: Their production from wastes-a review. **Journal of materials science**, v.41, p.733–761, 2006.

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

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-MS, 2012.

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

ROCHA, F. S.; GOMES, A. J.; LUNARDI, C. N.; KALIAGUINE, S.; PATIENCE, G. S. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy-UV-Vis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.96, p.2512–2517, 2018.

SARUMAHA, C. S.; RAJAGUKGUK, J.; CHANTHIMA, N.; KIDKHUNTHOD, P.; CHANLEK, N.; KANTUPTIM, P.; YANAGIDA, T.; KIM, H. J.; KAEWKHAO, J. Luminescence characteristics of Ce^{3+} doped multicomponente lithium

fluorophosphates glasses. **Radiation Physics and Chemistry**, v.207, p.110814, 2023.

SANTOS, J. V. **Estudo de Vidros Fosfatos Dopados com Terra Raras para Aplicação em Fibras Óticas e Guias de Ondas Planares**. 2006. 99p. Dissertação (Mestrado Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2006.

SERNA-GALLÉN, P; BELTRÁN-MIR, H.; CORDONCILLO, E. Practical guidance for easily interpreting the emission and physicochemical parameters of Eu³⁺ in solid-state hosts. **Ceramics International**, v. 49, p.41078-41089, 2023.

SHIMADZU. **Chapter 1: What is Thermal Analysis?** Disponível em: <https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/technical-support/analysis-basics/fundament_thermal/1/index.html>. Acesso em: 11 de setembro de 2024.

SILVA, A. F. T. **Desenvolvimento de vidros e vitrocerâmicas oxifluoretos com propriedades luminescentes**. 2024. 134f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2024.

SILVA, D. C. M. **Interferência de ondas**. Brasil Escola. 2024. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/fisica/interferencia-ondas.htm>>. Acesso em: 20 set. 2024.

SILVA, R. A. **Estudo das propriedades mecânicas e químicas de vidros fosfatos com adição de óxido de nióbio**. 2022. 113f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2022.

SILVA R. A.; BATISTA, G.; CASSANI, R.; TEÓFILO, A. F.; MARTINS, G. K.; CASSAR, D. R.; SERBENA, F. C.; CASSANJES, F.; POIRIER, G. Y. Thermal, chemical, and mechanical properties of niobium phosphate glasses and glass-ceramics. **Ceramics International**, v.50, p.18618-18627, 2024.

SILVA, R. R. C. **A luminescência do Eu³⁺ 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-SP, 2010.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos da Química Analítica**. 9 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOUSA, B. P. **Síntese e caracterização de vidros no sistema KPO₃-Ta₂O₅**. 2018. 83p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas-MG, 2018.

THOMAS, R. L. **Synthesis and characterization of tellurium oxide glasses for photonic applications**. 2013. 182p. Thesis (PhD in Photonic) - Cochin University of Science and Technology, Kerala, 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.

WANG, E.; TIAN, Y.; ZHANG, Y.; TANG, D.; LI, B.; ZHANG, J.; XU, S. Effect of $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, NaF, and SrF_2 on structure and properties of fluorophosphates glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.602, p.122089, 2023.

YUE, Y.; WANG, Y.; CAO, Y.; CHEN, S.; ZHOU, Q.; CHEN, W.; HU, L. Effect of Al_2O_3 - K_2O - P_2O_5 glasses. **Optical Materials Express**, v.8, p.308831, 2018.

ZACHARIASEN, W. H. The atomic arrangement in glass. **Journal American Chemical Society**, v.54, p.3785-4124, 1932.

ZANOTTO, E.D.; MAURO, J.C. The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.471, p.490-495, 2017.

ZHANG, C.; ZHAO, S.; DENG, D.; HUANG, L.; TIAN, Y.; XU, S. Influence of LaF_3 on the crystallization and luminescence of Eu^{3+} -doped oxyfluoride glass ceramics. **Ceramics International**, v.40, n.2, p.2737–2740, 2014.

ZHANG, L.; WEN, L.; ZHANG, J.; HU, L. Spectroscopic and structural properties of YbF_3 -doped fluorophosphates glasses. **Materials Chemistry and Physics**, v.91, p.166-171, 2005.

ZHENG, Q.; ZHANG, Y.; MONTAZERIAN, M.; GULBITEN, O.; MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D.; YUE, Y. Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. **Chemical Reviews**, v.119, p.7848-7939, 2019.

ŽMOJDA, J.; KOCHANOWICZ, M.; MILUSKI, P.; GOLONKO, P.; BARANOWSKA, A.; RAGIŃ, T.; DOROSZ, J.; KUWIK, M.; PISARSKI, W.; PISARSKA, J.; SZAL, R.; MACH, G.; STARZYK, B.; LESNIAK, M.; SITARZ, M.; DOROSZ, D. Luminescent Studies on Germanate Glasses Doped with Europium Ions for Photonic Applications. **Materials**, v.13, p.1-13, 2020.

APÊNDICES

APÊNDICE A - ELEMENTOS QUÍMICOS

H₂O	Água;
HNO₃	Ácido nítrico;
H₃PO₄	Ácido fosfórico;
Ba	Bário
B	Boro;
Ca	Cálcio;
K₂CO₃	Carbonato de potássio;
Na₂CO₃	Carbonato de sódio;
Ce	Cério;
CO₂	Dióxido de carbono;
GeO₂	Dióxido de germânio;
SiO₂	Dióxido de silício / sílica;
TiO₂	Dióxido de titânio;
Er	Érbio;
Sr	Estrôncio;
Eu	Európio;
AlF₃	Fluoreto de alumínio;
BaF₂	Fluoreto de bário;
SrF₂	Fluoreto de estrôncio;
CaF₂	Fluoreto de cálcio;
CeF₃	Fluoreto de cério;
LaF₃	Fluoreto de lantânio;
LiF	Fluoreto de lítio;
MgF₂	Fluoreto de magnésio;
KF	Fluoreto de potássio;
NaF	Fluoreto de sódio;
NH₄H₂PO₄	Fosfato de amônio monobásico;
KH₂PO₄	Fosfato de potássio monobásico;
NaH₂PO₄	Fosfato de sódio monobásico;
Zn(PO₃)₂	Fosfito de zinco;

F	Flúor;
Ge	Germânio;
NaPO₃	Hexametáfosfato de sódio;
OH	Hidroxila;
Yb	Íterbio;
Y	Ítrio;
La	Lantânio;
Li	Lítio;
Lu	Lutécio;
Mg	Magnésio;
Ba(PO₃)₂	Metafosfato de bário;
Mo	Molibdênio;
Nd	Neodímio;
Nb	Nióbio;
Au	Ouro;
Gd₂O₃	Óxido de gadolínio;
La₂O₃	Óxido de lantânio;
Nb₂O₅	Óxido de níbio;
K₂O	Óxido de potássio;
Na₂O	Óxido de sódio;
V₂O₅	Óxido de vanádio;
LaOF	Oxifluoreto de lantânio;
O₂	Oxigênio;
Pt	Platina;
P₂O₅	Pentóxido de fósforo;
K	Potássio;
Si	Silício;
Na	Sódio;
Ta	Tântalo;
Te	Telúrio;
GeF₄	Tetrafluoreto de germânio;
SiF₄	Tetrafluoreto de silício;
Ti	Titânio;
W	Tungstênio;

Zn

Zinco.