

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**PEDRO HENRIQUE HERCULANO FERREIRA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS FLUOROFOSFATOS COM  
PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

**Poços de Caldas/MG**

**2025**

**PEDRO HENRIQUE HERCULANO FERREIRA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS FLUOROFOSFATOS COM  
PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

Produto de Conclusão do PIEPEX-PCP  
apresentado como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Bacharel em Ciência e  
Tecnologia pela Universidade Federal de Alfenas.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

**Poços de Caldas/MG**

**2025**

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

Herculano Ferreira, Pedro Henrique.

Preparação e caracterização de vidros fluorofosfatos com propriedades luminescentes / Pedro Henrique Herculano Ferreira. - Poços de Caldas, MG, 2025.

57 f. : il. -

Orientador(a): Gaël Yves Poirier.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Vidros fluorofosfatos. 2. LaF<sub>3</sub>. 3. Oxifluoretação. 4. Domínio vítreo. 5. Fotoluminescência. I. Poirier, Gaël Yves, orient. II. Título.

**PEDRO HENRIQUE HERCULANO FERREIRA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS FLUOROFOSFATOS COM  
PROPRIEDADES LUMINESCENTES**

O presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação do Trabalho de conclusão de curso apresentado como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier

Aprovado em: 28 de novembro de 2025

Prof. Dr. Gaël Yves Poirier (Presidente)

Assinatura:

Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Profa. Dra. Giselle Patrícia Sancinetti (Avaliadora)

Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

Me. Raphael Rodrigues Faleiros (Avaliador)

Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a todos que caminharam comigo ao longo da graduação e tornaram possível a realização deste Trabalho de Conclusão de Curso. À Deus e minha família, pelo incentivo constante e pela confiança inabalável; aos meus amigos de faculdade, pela parceria diária; e à minha namorada.

Registro minha sincera gratidão ao Prof. Dr. Gaël Yves Poirier, meu orientador, pelo acompanhamento atento, pelas sugestões sempre construtivas e pela confiança depositada ao longo de todo o projeto. Estendo o agradecimento aos(as) professores(as) e técnicos(as) da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG), bem como aos colegas de laboratório e do grupo de pesquisa de vidros, Guto, Raphael, Gislene, Yago e todos os outros pela troca de ideias, ajuda experimental e espírito de equipe que enriqueceram este trabalho.

Por fim, agradeço à FAPEMIG pelo apoio financeiro, sem o qual parte das atividades aqui descritas não teria sido viabilizada, e às instituições parceiras que, direta ou indiretamente, ofereceram infraestrutura e condições para a execução desta pesquisa. Muito obrigado a todos!

## RESUMO

Este trabalho investiga como a adição de  $\text{LaF}_3$  e o tipo de modificador de rede ( $\text{K}^+$ ) influenciam a estabilidade térmica, a estrutura e as propriedades ópticas/luminescentes de vidros fosfatos. As amostras foram preparadas por fusão e resfriamento rápido. A escolha do  $\text{LaF}_3$  visa introduzir fluoreto ( $\text{F}^-$ ) na rede vítrea, reduzindo a energia vibracional do material e, assim, favorecendo a emissão de luz por íons dopantes, como o  $\text{Eu}^{3+}$ . Para compreender o efeito da composição e do processamento, foram empregadas técnicas complementares: DSC (para determinar e definir janelas térmicas), DRX e Raman (para verificar o e acompanhar variações estruturais), UV-Vis-NIR e FTIR (para avaliar a janela de transparência e grupos vibracionais), além de fotoluminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  (e tempo de vida). Os resultados permitem estabelecer vínculos claros entre composição, estrutura e desempenho, destacando composições com maior , boa transparência óptica e resposta luminescente promissora, tendo em vista que foi possível obter até 35% de fluoreto de lantânio na amostra, temperaturas características condizentes, comprovação de estado amorfo, definição da janela de transparência e boa resposta ao íon európio ao dopado com o mesmo. Esses vidros fluorofosfatos dopados apresentam, portanto, potencial como matrizes hospedeiras para dispositivos fotônicos baseados em íons terras-raras.

**Palavras-chave:** vidros fluorofosfatos;  $\text{LaF}_3$ ; oxifluoretação; domínio vítreo; fotoluminescência.

## ABSTRACT

This work investigates how the addition of  $\text{LaF}_3$  and the type of network modifier ( $\text{K}^+$ ) influence the thermal stability, structure, and optical/luminescent properties of phosphate glasses. The samples were prepared by the melt-quenching technique. The incorporation of  $\text{LaF}_3$  aims to introduce fluoride ions ( $\text{F}^-$ ) into the glass network, reducing the vibrational energy of the host matrix and thus favoring light emission from dopant ions such as  $\text{Eu}^{3+}$ . To understand the effects of composition and processing, complementary characterization techniques were employed: differential scanning calorimetry (DSC) to determine characteristic temperatures and define thermal stability windows; X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy to confirm the amorphous state and monitor structural variations; UV–Vis–NIR and FTIR spectroscopy to evaluate the optical transparency window and vibrational groups; and  $\text{Eu}^{3+}$  photoluminescence measurements, including lifetime analysis. The results establish clear correlations between composition, structure, and performance, highlighting compositions with enhanced thermal stability, good optical transparency, and promising luminescent response. Notably, glass samples containing up to 35 mol%  $\text{LaF}_3$  were successfully obtained, exhibiting suitable characteristic temperatures, confirmed amorphous structure, a well-defined transparency window, and efficient  $\text{Eu}^{3+}$  emission when doped. These fluorophosphate glasses therefore show strong potential as host matrices for photonic devices based on rare-earth ions.

**Keywords:** fluorophosphate glasses;  $\text{LaF}_3$ ; oxyfluorination; glass-forming domain; photoluminescence.

# Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
1.1 OBJETIVOS.....	10
<b>1.1.1 Objetivo geral</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>10</b>
<b>1.1.3 Justificativa</b> .....	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>12</b>
2.1 VIDROS .....	12
2.2 LUMINESCÊNCIA .....	15
<b>2.2.1 Visão geral sobre luminescência em vidros</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.2 A adição do LaF<sub>3</sub></b> .....	<b>16</b>
<b>2.2.3 Energia de fônon e perdas não radiativas</b> .....	<b>17</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>18</b>
3.1 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES .....	18
<b>3.1.1 Preparação do fluoreto de lantânio</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1.2 Planejamento das composições vítreas</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1.3 Preparação das amostras de vidros</b> .....	<b>20</b>
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS .....	21
<b>3.2.1 Caracterização térmica</b> .....	<b>21</b>
<b>3.2.2 Caracterização estrutural</b> .....	<b>22</b>
<b>3.2.3 Caracterização óptica</b> .....	<b>23</b>
<b>4 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>25</b>
4.1 DOMÍNIO VÍTREO.....	25
4.2 ANÁLISE TÉRMICA.....	27
4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL .....	29
4.4 ANÁLISE ÓPTICA.....	34

4.5 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS VIDROS DOPADOS COM $\text{Eu}^{3+}$	39
.....	.....
<b>4.5.1 Amostras dopadas e observação visual da luminescência</b>	<b>39</b>
<b>4.5.2 Espectros de excitação e emissão do <math>\text{Eu}^{3+}</math> nos vidros fluorofosfatos</b>	<b>41</b>
.....	.....
<b>4.5.3 Tempo de vida da emissão do <math>\text{Eu}^{3+}</math></b>	<b>45</b>
<b>5 CONCLUSÃO</b>	<b>50</b>
<b>6 EXTENSÃO ACADÊMICA</b>	<b>52</b>
<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>54</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais vítreos são fundamentais em fotônica, telecomunicações e instrumentação óptica pela facilidade de processamento, estabilidade química e possibilidade de dopagem iônica. Entre as matrizes, os vidros se destacam por operarem em temperaturas mais baixas, possuírem janela composicional ampla e boa solubilidade de terras-raras, características desejáveis para aplicações luminescentes. Por outro lado, a rede puramente apresenta energia de fônon relativamente alta, isto é, a escala de energia das vibrações da rede, o que facilita não radiativa eletrônica dos dopantes (conversão em calor), reduzindo a eficiência de emissão. Além disso, há maior suscetibilidade a centros vibracionais de alta energia (como  $-\text{OH}$ ), que também intensificam perdas.

Uma rota promissora para mitigar essas limitações é a , isto é, a introdução de fluoreto ( $\text{F}^-$ ) na rede para formar vidros fluorofosfatos e, sob tratamento térmico controlado, vitrocerâmicas. A substituição parcial de ligações  $\text{P}-\text{O}$  por  $\text{P}-\text{F}$  tende a reduzir a energia vibracional efetiva e a polaridade média do ambiente local, o que dificulta a dissipação não radiativa da energia eletrônica dos dopantes (terras-raras). Em contrapartida, o acréscimo de  $\text{F}^-$  pode estreitar o domínio vítreo e aumentar a tendência à cristalização, o que exige controle cuidadoso de fusão, e recozimento (todas as sínteses de amostras foram padronizadas para as mesmas temperaturas de decomposição e fusão, sendo  $600^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  respectivamente). Por isso, um primeiro passo crucial neste trabalho é mapear o domínio vítreo, identificando quais composições vitrificam e quais cristalizam, levando em consideração as temperaturas utilizadas nessa proposta a serem normalizadas, tendo em vista que a mesma amostra que no presente trabalho não vitrificou, poderia ter um resultado diferente em uma maior temperatura de fusão, por exemplo, porém por limitações experimentais não era possível de ser utilizada.

Neste contexto, este trabalho investiga vidros fluorofosfatos contendo  $\text{LaF}_3$ , com  $\text{K}^+$  como modificador, visando correlacionar composição, estrutura e propriedades. Tais resultados também fornecem base para estudos posteriores em

vitrocerâmicas fotônicas, embora este trabalho se concentre exclusivamente na fase vítrea.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar vidros fluorofosfatos com elevados teores de  $\text{LaF}_3$ , priorizando a obtenção de amostras transparentes e termicamente estáveis e a correlação entre composição, estrutura e propriedades ópticas/luminescentes, visando potenciais aplicações em fotônica.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- a) Preparar amostras vítreas no sistema  $(100-y-x) \text{P}_2\text{O}_5 - y\text{M}_2\text{O} - x\text{LaF}_3$  por fusão/resfriamento ( $\text{M} = \text{Na}$  ou  $\text{K}$ ), buscando o maior  $x$  que ainda permita formação vítrea;
- b) Mapear o domínio vítreo variando  $x$  ( $\text{LaF}_3$ ) e registrando as composições que vitrificam ou cristalizam;
- c) Caracterizar as propriedades térmicas dos vidros por DSC ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_c$  e  $T_x - T_g$ ), avaliando a estabilidade térmica e a tendência à cristalização;
- d) Investigar a estrutura local da rede por DRX e Raman, identificando as unidades fosfatadas predominantes e os efeitos da incorporação de  $\text{LaF}_3$ ;
- e) Avaliar a transparência óptica dos vidros na faixa de 200 a 2500 nm por UV-Vis-NIR, relacionando a janela de transmissão à composição;
- f) Analisar as bandas vibracionais por FTIR, com ênfase em grupos fosfatos, conteúdo de  $\text{OH}^-$  e possíveis contribuições de ligações P-F;

g) Estudar a fotoluminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  em vidros dopados (espectros de excitação/emissão e tempo de vida), relacionando o comportamento luminescente com a estrutura e as propriedades vibracionais da matriz.

### 1.1.3 Justificativa

A demanda por soluções fotônicas em telecomunicações e equipamentos médicos tem impulsionado o interesse por materiais vítreos de alto desempenho. A oxifluoretação de matrizes fosfatadas, com adição de  $\text{LaF}_3$ , favorece a formação de ligações P–F, reduz a energia vibracional da rede e diminui centros de alta energia (como –OH), o que reduz perdas por calor e melhora a emissão de luz de íons dopantes (ex.:  $\text{Eu}^{3+}$ ). Por outro lado, esse processo pode estreitar a faixa de composições que se vitrificam e aumentar a chance de cristalização, exigindo cuidado na fusão, no resfriamento e no recozimento. Além disso, é válido ressaltar a escolha do lantânio especificamente nessa composição, por conta da sua similaridade com as demais terras-raras para a dopagem posteriormente, esperando-se que o mesmo não reaja diretamente com a composição trabalhada e que seja substituído na estrutura pelo európio no presente estudo. Com esses critérios, é possível ajustar a síntese e obter vidros estáveis, com qualidade óptica adequada e potencial para aplicações e divulgação científica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

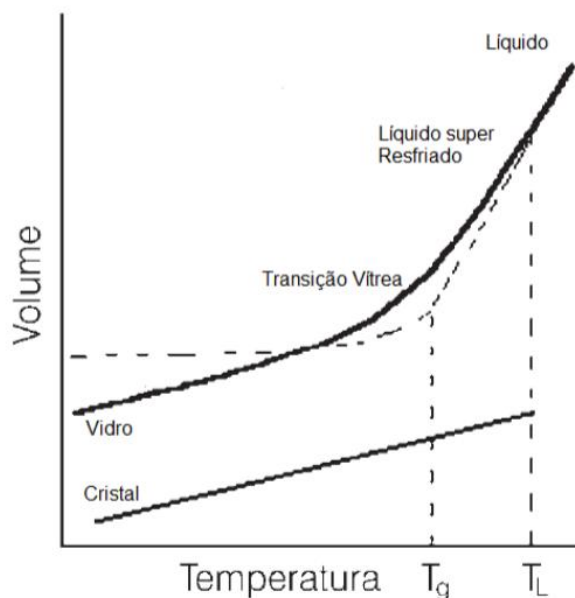
### 2.1 VIDROS

Ao longo da história materiais vítreos obtiveram algumas definições, baseando-se no conceito de viscosidade de sólidos, atualmente a definição é:

Vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro (SHELBY, 1997).

Graficamente a transição vítrea citada acima é apresentada com a sigla  $T_g$ , e neste ponto a viscosidade do líquido é da ordem de  $10^{13}$  poise, sendo equivalente à viscosidade de um sólido e, abaixo da temperatura de transição vítrea o material é um sólido que apresenta desordem similar à observada no estado líquido. O fenômeno pode ser observado pelo gráfico abaixo na Figura 1.

**Figura 1** – Diagrama do processo de formação vítrea e de cristalização

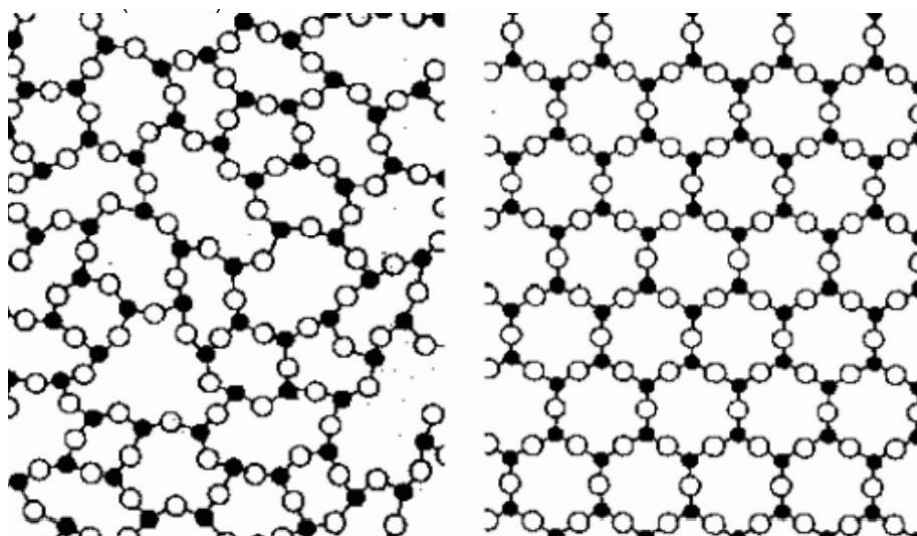


Fonte: Zanotto, E. D. (1998)

Historicamente, a composição dos vidros segue um determinado padrão, onde há a presença de um reagente conhecido como formador do vidro e um segundo

conhecido como modificador, podendo ser adicionados outros componentes, além de que quando analisados em relação à estrutura comparando com cristais (à direita), é nítido o perfil desordenado se tratando dos vidros (à esquerda) como mostra a Figura 2 abaixo segundo Zachariasen (1932):

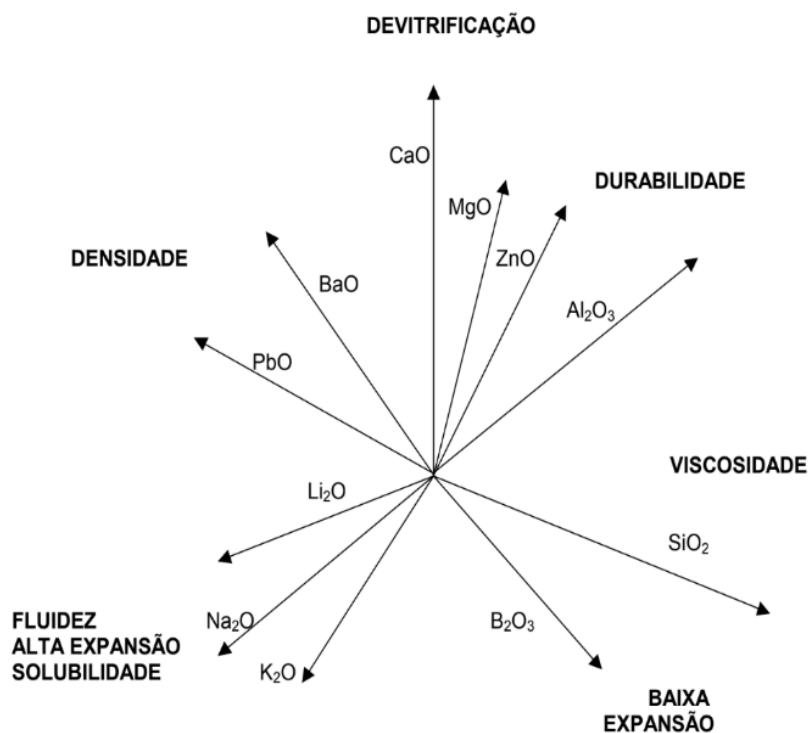
**Figura 2** – Estrutura desordenada de um vidro (à esquerda) e ordenada de um cristal (à direita)



Fonte: Zachariasen (1932)

Teoricamente é possível utilizar qualquer tipo de substância como formador vítreo, sendo orgânico ou inorgânico, porém existem alguns elementos que possuem maior “facilidade” para formar um vidro, sendo eles os semimetais e os ametais, como silício, fósforo, germânio, entre outros. Isso ocorre devido ao fato que esses elementos demandam um maior período de tempo para que cristalizem logo após uma fusão, e com um rápido resfriamento, o mesmo faz com que formem estruturas vítreas. Por outro lado, os modificadores são adicionados aos formadores para implicar em alguma característica no final do processo, como por exemplo: mudança na densidade, ponto de fusão ou durabilidade (THOMAS, 2013). A Figura 3 abaixo representa as possíveis finalidades da adição de cada tipo de modificador vítreo.

**Figura 3** – Propriedades apresentadas por diferentes tipos de compostos modificadores



Fonte: Akerman, M. (2000)

Os vidros fosfatos são constituídos por uma rede de tetraedros PO<sub>4</sub>, na qual os tetraedros se conectam por oxigênios em ponte, formando cadeias aniônicas que compõem a estrutura vítrea. Em cada PO<sub>4</sub>, até três oxigênios podem ser compartilhados com tetraedros vizinhos; o quarto oxigênio permanece terminal, isto é, não compartilhado. Essa arquitetura de ligações explica muitas das propriedades e da versatilidade desses materiais. Para descrever o grau de conectividade, utiliza-se a notação Q<sup>n</sup>, em que n indica o número de oxigênios em ponte por tetraedro, indo de 0 a 3. Assim, os oxigênios que não participam de pontes são considerados terminais. Exemplos:

Q<sup>0</sup>: Nenhum oxigênio em ponte; todos os oxigênios são terminais.

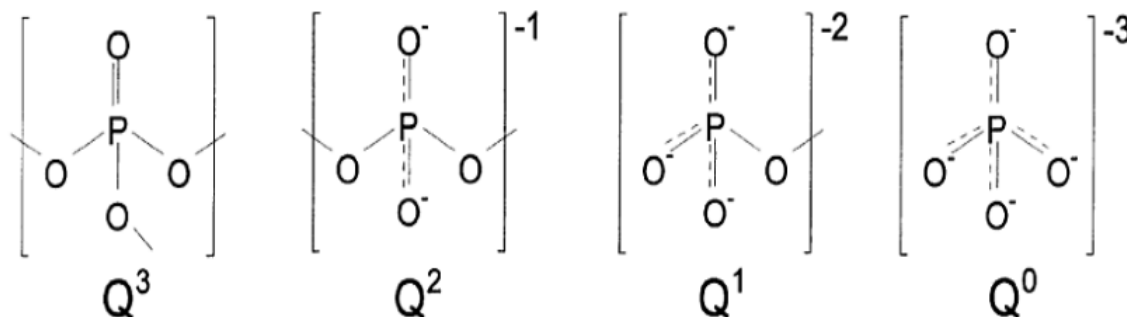
Q<sup>1</sup>: Um oxigênio em ponte; três oxigênios terminais.

Q<sup>2</sup>: Dois oxigênios em ponte; dois oxigênios terminais.

Q<sup>3</sup>: Três oxigênios em ponte; um oxigênio terminal.

Conforme o aumento do valor de n, conseqüentemente o número de oxigênios aumenta, intensificando o caráter covalente da matriz vítrea.

**Figura 4** – Sítios tetraédricos em vidros fosfatos



Fonte: Brow (2000)

## 2.2 LUMINESCÊNCIA

### 2.2.1 Visão geral sobre luminescência em vidros

A luminescência em vidros refere-se à emissão de luz por um material vítreo após a absorção de energia proveniente de uma fonte externa, como radiação ultravioleta ou visível. Esse fenômeno é geralmente promovido pela incorporação de íons opticamente ativos na matriz vítrea, sendo os íons terras-raras, como Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Nd<sup>3+</sup>, os mais empregados. As transições eletrônicas responsáveis pela emissão luminosa estão associadas à camada 4f parcialmente preenchida desses íons, resultando em bandas de emissão características e pouco sensíveis ao ambiente químico do hospedeiro vítreo (HENDERSON; IMBUSCH, 1989; BLASSE; GRABMAIER, 1994).

A matriz vítrea desempenha um papel fundamental no comportamento luminescente, pois sua estrutura e energia vibracional influenciam diretamente os

processos radiativos e não radiativos. Vidros com menor energia de fônons, como os vidros fluorofosfatos, favorecem a redução de perdas por relaxação multifônon, contribuindo para o aumento da intensidade de emissão e do tempo de vida do estado excitado. Além disso, a elevada transparência óptica, a flexibilidade composicional e a capacidade de incorporar homoganeamente íons terras-raras tornam os vidros luminescentes matrizes hospedeiras atrativas para aplicações fotônicas, como lasers, amplificadores ópticos e dispositivos emissores de luz (REISFELD; JØRGENSEN, 1977; BINNEMANS, 2015).

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

Materiais vítreos fluoretos, especialmente aqueles dopados com íons de terras raras, têm despertado um interesse significativo na comunidade científica devido às suas aplicações em tecnologias de luminescência e lasers. Estes materiais são estudados por suas propriedades ópticas excepcionais, que incluem baixa energia de fônons e alta transparência em amplas faixas do espectro (RAJAGUKGUK *et al.*, 2022).

### **2.2.2 A adição do LaF<sub>3</sub>**

Em matrizes fosfatadas, a adição de LaF<sub>3</sub> introduz fluoreto (F<sup>-</sup>) na rede, favorecendo a formação parcial de ligações P–F (que possui menor energia de fônon em comparação com as P–O), a redução da energia vibracional efetiva e a mitigação de grupos –OH são fatores que tendem a diminuir perdas não radiativas e favorecer a emissão de íons terras-raras, como o Eu<sup>3+</sup> (ADAM, 2001; POLISHCHUK *et al.*, 2011; RAJAGUKGUK *et al.*, 2022). Em sistemas deste tipo, T<sub>g</sub>, T<sub>x</sub> e T<sub>c</sub> (via DSC) podem ser adotados como guias de processamento para projetar nucleação (próxima a T<sub>x</sub>) e crescimento (entre T<sub>x</sub> e T<sub>c</sub>) de vitrocerâmicas transparentes (EL-MALLAWANY *et al.*, 1995; DEUBENER *et al.*, 2018).

### 2.2.3 Energia de fônon e perdas não radiativas

A energia de fônon expressa a escala dos modos vibracionais da rede vítrea. Em hospedeiros com fônons mais energéticos (como muitos vidros fosfatos) e com maior conteúdo de grupos –OH, os níveis excitados dos íons terras-raras encontram caminhos eficientes para dissipar energia por processos não radiativos, em vez de emitir fótons. Entre esses processos, destacam-se as relaxações multifônon, nas quais a energia armazenada no nível excitado é transferida para a rede por meio da excitação simultânea de vários fônons, canalizando a energia do dopante para calor em vez de luz. Quanto maior a energia vibracional efetiva do hospedeiro e quanto mais forte a interação com modos O–H e P–O, mais provável é esse tipo de relaxação, o que reduz a intensidade e o tempo de vida da luminescência (ADAM, 2001; HUANG, 2012; MÖNCKE; ECKERT, 2019; POLISHCHUK *et al.*, 2011).

Uma estratégia recorrente para mitigar essas perdas é diminuir a energia vibracional efetiva da matriz e reduzir o número de centros de alta energia, em especial os grupos –OH. No contexto deste trabalho, a incorporação de  $F^-$  via  $LaF_3$  em fosfatos visa justamente a oxifluoretação da rede: parte das ligações terminais P–O<sup>-</sup> pode ser substituída por P–F, o que tende a reduzir a energia de fônon média e, ao mesmo tempo, deslocar ou suprimir vibrações associadas a O–H, criando um ambiente mais favorável à emissão de íons  $Eu^{3+}$  (ADAM, 2001; POLISHCHUK *et al.*, 2011; MÖNCKE; ECKERT, 2019). No presente estudo, esse efeito será acompanhado por UV–Vis–NIR/FTIR (janela de transparência e bandas vibracionais) e por fotoluminescência do  $Eu^{3+}$  (espectros e tempo de vida), em linha com abordagens recentes adotadas em vidros fluorofosfatos dopados (RAJAGUKGUK *et al.*, 2022).

### 3 METODOLOGIA

As amostras vítreas foram preparadas utilizando os reagentes apresentados na tabela abaixo:

**Tabela 1** – Reagentes utilizados para a preparação das amostras

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza	Massa Molar (g/mol)
Fosfato de Sódio Monobásico	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Nuclear	98,0%	119,98
Hexametáfosfato de Sódio	NaPO <sub>3</sub>	Vetec Química	99,9%	101,96
Óxido de Lantânio	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ACS Científica	99,9%	325,81
Fluoreto de Sódio	NaF	Vetec Química Fina	99,0%	41,9881
Ácido Nítrico	HNO <sub>3</sub>	Synth	65,0%	63,01
Fosfato de Amônio Monobásico	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	98,5%	115,0257
Carbonato de Sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	F. Maia	99,5%	105,9888
Carbonato de Potássio	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ACS Científica	99,5%	138,21
Óxido de Európio	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,9%	351,926

Fonte: Autor (2024)

#### 3.1 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

##### 3.1.1 PREPARAÇÃO DO FLUORETO DE LANTÂNIO

Optou-se pela síntese em bancada do LaF<sub>3</sub> visando redução de custo e controle de pureza. O La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi solubilizado em HNO<sub>3</sub> até completa clarificação; o

NaF foi dissolvido em água deionizada. Sob agitação, adicionou-se a solução de NaF à de lantânio, promovendo a precipitação do  $\text{LaF}_3$ . O sólido foi filtrado e raspado dos filtros, e por fim seco a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h, triturado em ágata e submetido a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h para remoção de umidade residual e estabilização.

**Figura 5** – Processo da síntese do  $\text{LaF}_3$



Fonte: Autor (2025)

### 3.1.2 PLANEJAMENTO DAS COMPOSIÇÕES VÍTREAS

Para cada composição trabalhada, as frações molares foram definidas a partir de um diagrama ternário, priorizando o domínio vítreo e buscando maximizar a porcentagem do fluoreto de lantânio. As massas de partida foram calculadas por estequiometria com base nas massas molares dos precursores ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{LaF}_3$ ).

Procedimento padrão de batelada:

- (i) pesagem em balança analítica ( $\pm 0,1\text{ mg}$ );
- (ii) homogeneização em almofariz de ágata por aproximadamente 30 min;

(iii) armazenamento temporário em dessecador para minimizar umidade em composições mais higroscópicas.

Após a realização de alguns ensaios com a composição proposta inicialmente  $(100-x) \text{NaPO}_3 + x\text{LaF}_3$  sem sucesso por conta da limitação no controle das concentrações do  $\text{NaPO}_3$  (50%  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 50%  $\text{Na}_2\text{O}$ , sendo um formador e modificador no mesmo composto), uma nova composição foi proposta, que acabou sendo o principal foco no decorrer do desenvolvimento da pesquisa, sendo ela  $(100-x-y) \text{P}_2\text{O}_5 + x\text{K}_2\text{O} + y\text{LaF}_3$ , já que com a mesma seria possível um melhor controle sobre cada componente presente na composição.

### 3.1.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE VIDROS

O preparo dos vidros foi realizado pelo método clássico de fusão/resfriamento em cadinho de platina. Como fontes fosfatadas (formador de vidro), empregaram-se  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ou  $\text{NaPO}_3$ , que, após a decomposição dos voláteis, resultam no óxido de sódio ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) usado na composição, além dos carbonatos de sódio ou potássio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) como modificadores, tendo como principal objetivo a diminuição do ponto de fusão, e por fim o fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) que é desejado na maior quantidade possível, já que a adição de  $\text{LaF}_3$  insere  $\text{F}^-$  na rede fosfatada (parcialmente trocando P–O por P–F), o que reduz a energia de fônon e a polaridade das ligações; com isso, a janela óptica aumenta e fica menos dissipativa, favorecendo a luminescência dos íons dopantes (maior eficiência e menor perdas não radiativas). Os reagentes em pó, de alta pureza, foram pesados em balança analítica, homogeneizados em almofariz de ágata e então transferidos ao cadinho.

O aquecimento ocorreu em duas etapas: inicialmente, a mistura permaneceu a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 60 min para a decomposição dos precursores; em seguida, procedeu-se à fusão a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. O material fundido foi resfriado por rotas usuais de têmpera, no próprio cadinho, vertido em molde de aço ou em placa de aço e sendo resfriado em temperatura ambiente, por se tratarem de procedimentos padrão para estabelecer o domínio vítreo do sistema. Após o resfriamento, as amostras passaram

por recozimento (10h) em uma temperatura entre 20 a 40 °C abaixo da Tg previamente identificada em DSC, visando a eliminação de tensões residuais, e, quando necessário, foram polidas para as etapas subsequentes de caracterização.

Esse procedimento, adotado ao longo do trabalho, permitiu avaliar a formação de vidros estáveis e a viabilidade de incorporação do  $\text{LaF}_3$  na matriz fosfatada.

**Figura 6** – Processo de síntese das amostras vítreas



Fonte: Autor (2025)

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS

As caracterizações são divididas em três tipos: térmica, estrutural e óptica, sendo que cada uma dessas utiliza um equipamento diferente para a realização de medidas.

### 3.2.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A caracterização térmica é essencial para compreender o comportamento dos vidros frente às variações de temperatura, permitindo identificar as transições estruturais e os processos de cristalização. Neste trabalho, essa análise foi realizada por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), técnica que mede a diferença de fluxo de calor entre a amostra e uma referência durante o aquecimento (CALLISTER, 2012).

Por meio dessa técnica, foi possível determinar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), característica do estado amorfo, bem como as temperaturas de início ( $T_x$ ) e pico de cristalização ( $T_c$ ), e a ( $T_x - T_g$ ), que é a diferença entre a  $T_x$  e a  $T_g$ . Quanto maior for a mesma, mais estável será o vidro contra a cristalização durante o processamento, e pode ser denominada como a zona segura para realizar recozimentos e tratamentos térmicos no geral. Todos esses são parâmetros que indicam a estabilidade térmica e a tendência à devitrificação do material (FERREIRA; ZANOTTO, 2002; DEUBENER *et al.*, 2018).

As análises foram realizadas em um equipamento STA 449 Jupiter F3 (Netzsch), operando na faixa de 200 a 1200 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, atmosfera de nitrogênio (100 mL·min<sup>-1</sup> de purga e 20 mL·min<sup>-1</sup> de proteção) e cadinho de platina.

A partir das curvas obtidas, foi possível avaliar a influência da adição de fluoreto de lantânio na estabilidade vítrea, avaliando se o aumento do teor de LaF<sub>3</sub> favorece a cristalização ou amplia a região amorfa. Esses resultados serão fundamentais para selecionar as amostras mais estáveis a serem submetidas aos tratamentos térmicos controlados para obtenção das vitrocerâmicas.

### 3.2.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

As propriedades estruturais dos vidros foram avaliadas por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman, técnicas complementares que fornecem informações sobre a organização atômica e as ligações químicas na rede vítrea (CARTER; NORTON, 2013).

A DRX foi empregada para confirmar o caráter amorfo dos vidros e identificar as fases cristalinas formadas após os tratamentos térmicos. As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418$  nm), varredura contínua de  $10^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) e passo de  $0,02^\circ$ . Nos vidros, observou-se um halo amorfo difuso, típico de materiais desordenados (ZACHARIASEN, 1932; MAURO *et al.*, 2014).

A Espectroscopia Raman foi utilizada para investigar as unidades estruturais fosfatadas e as modificações provocadas pela incorporação de fluoreto. As medidas foram realizadas em um equipamento LabRam Jobin-Yvon-Horiba, com laser He-Ne (632,8 nm) e faixa espectral de 50 a  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Espera-se identificar bandas características dos grupos  $\text{PO}_4^{3-}$ , além de variações na intensidade e no deslocamento das bandas em função do teor de fluoreto, refletindo mudanças na conectividade da rede (HUANG, 2012; MAURO *et al.*, 2014).

A correlação entre os resultados de DRX e Raman permitiu compreender como a adição de  $\text{LaF}_3$  afeta a estrutura do vidro e sua tendência à cristalização, contribuindo para o entendimento da relação entre estrutura, estabilidade térmica e propriedades ópticas dos materiais desenvolvidos.

### 3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA

As propriedades ópticas foram estudadas com o objetivo de avaliar a transparência, a estrutura local e o comportamento luminescente das amostras produzidas. Foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia UV-Vis-NIR, FTIR e Fotoluminescência, que fornecem informações complementares sobre a interação da luz com o material (ADAM, 2001).

Espectroscopia UV-Vis-NIR foi aplicada para determinar a janela de transparência óptica dos vidros, além de detectar eventuais transições eletrônicas dos íons dopantes. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro Cary 7000 (Agilent), cobrindo a faixa de 200 a 2500 nm, com resolução de 0,5 nm.

A FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) foi utilizada para identificar as vibrações características das ligações químicas e investigar o efeito da

incorporação de fluoreto sobre os grupos fosfatos. As medições foram feitas em um espectrômetro Cary 630 FTIR (Agilent), operando entre 650 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Espera-se observar bandas associadas a ligações P–O–P, P=O e P–F, cujas intensidades podem indicar modificações estruturais induzidas pelo  $\text{LaF}_3$  (CARTER; NORTON, 2013).

As amostras dopadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  terão seus espectros de excitação e emissão obtidos por fotoluminescência, utilizando um fluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, com lâmpada de xenônio de 450 W. Essa técnica permitirá correlacionar a estrutura local do vidro e o ambiente químico do dopante com a intensidade e a eficiência das emissões luminescentes, conforme descrito em estudos de vidros oxifluoretos dopados com terras-raras (RAJAGUKGUK *et al.*, 2022; HE *et al.*, 2024).

Essas análises possibilitarão compreender a relação entre estrutura e luminescência nos materiais produzidos, contribuindo para o desenvolvimento de matrizes vítreas com potencial aplicação em dispositivos fotônicos (FELDMANN *et al.*, 2003).

## 4 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

### 4.1 DOMÍNIO VÍTREO

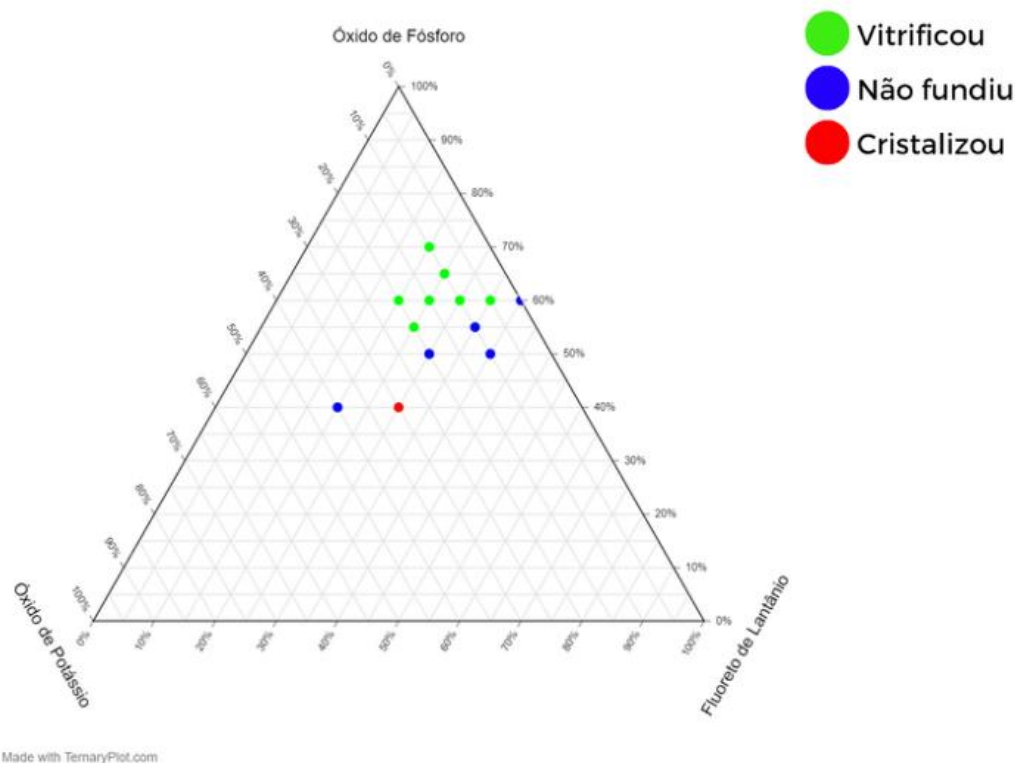
Neste trabalho, denominou-se todo o domínio vítreo do sistema proposto, visando sempre a maior porcentagem molar de fluoreto de lantânio, além da obtenção de amostras vítreas e vitrocerâmicas estáveis e transparentes para futuras aplicações no ramo da luminescência. Os resultados do domínio vítreo estão apresentados na Tabela 2 e representados graficamente no diagrama ternário da Figura 7. A tabela está organizada de forma a apresentar os primeiros resultados como os com maior porcentagem em mol de fluoreto de lantânio (principal foco do estudo), ordenando pelas amostras vitrificadas, não fundidas e cristalizadas.

**Tabela 2** – Composições testadas

<b>Óxido de fósforo (mol%)</b>	<b>Óxido de potássio (mol%)</b>	<b>Fluoreto de lantânio (mol%)</b>
<b>60</b>	<b>5</b>	<b>35</b>
<b>60</b>	<b>10</b>	<b>30</b>
<b>65</b>	<b>10</b>	<b>25</b>
<b>60</b>	<b>15</b>	<b>25</b>
<b>55</b>	<b>20</b>	<b>25</b>
<b>70</b>	<b>10</b>	<b>20</b>
<b>60</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
<b>60</b>	<b>0</b>	<b>40</b>
<b>55</b>	<b>10</b>	<b>35</b>
<b>50</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>50</b>	<b>10</b>	<b>40</b>
<b>40</b>	<b>40</b>	<b>20</b>
<b>40</b>	<b>30</b>	<b>30</b>

Fonte: Autor (2025)

**Figura 7 – Domínio vítreo**



Fonte: Autor (2025)

Analisando o domínio vítreo do sistema  $P_2O_5-K_2O-LaF_3$  (Tabela 2 e diagrama ternário da Figura 7), foram obtidas sete composições vítreas, com teor de  $LaF_3$  variando entre 20 e 35 %mol, este último valor relativamente elevado para sistemas fosfatos e, portanto, particularmente interessante para as caracterizações térmica, estrutural e óptica discutidas nas seções seguintes. Para efeito de comparação mais direta, serão enfatizadas principalmente as amostras contendo 60 %mol de  $P_2O_5$  (formador vítreo), de modo a evidenciar o efeito da variação de  $LaF_3$ , com  $K_2O$  complementar, sobre a estabilidade e as propriedades do material. Em contrapartida, composições situadas fora da região vítreo identificada no diagrama resultaram em amostras parcial ou totalmente cristalizadas, ou ainda em fusão incompleta, indicando que excessos de  $K_2O$  ou de  $LaF_3$ , bem como a redução excessiva de  $P_2O_5$ , favorecem o fechamento do domínio vítreo. A Figura 8 apresenta uma fotografia das amostras

que vitrificaram, ilustrando visualmente a região de composições pertencentes ao domínio vítreo e justificando a seleção dessas composições para as etapas subsequentes de caracterização.

**Figura 8** – Imagens das amostras vitrificadas obtidas

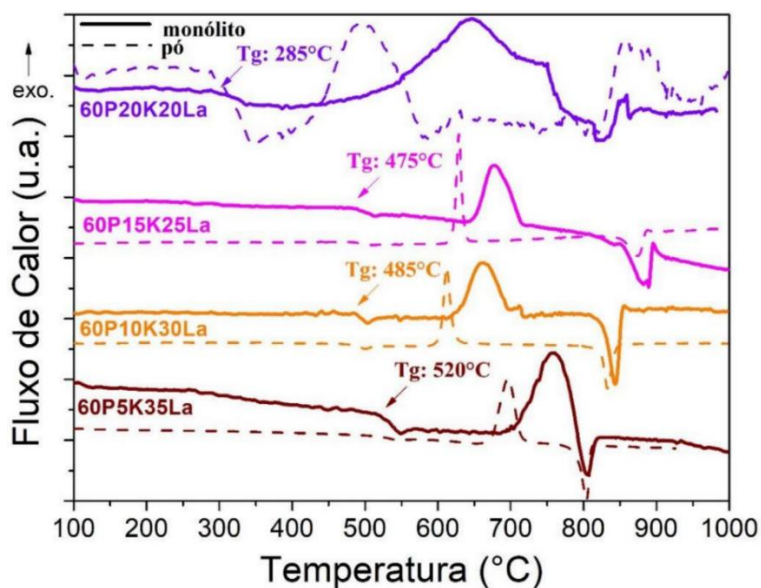


Fonte: Autor (2025)

## 4.2 ANÁLISE TÉRMICA

Como citado no tópico anterior, para as análises utilizadas as amostras com porcentagem de formador vítreo fixadas em 60%. A Figura 9 apresenta as curvas de DSC das amostras estudadas, enquanto a Tabela 3 reúne os valores obtidos para os estados monolítico e em pó de cada amostra que contém os valores das temperaturas  $T_g$  (transição vítrea),  $T_x$  (início de cristalização),  $T_c$  (pico de cristalização),  $T_f$  (fusão) e  $T_x - T_g$  ().

**Figura 9** – Gráfico de DSC das amostras



Fonte: Autor (2025)

**Tabela 3** – Análises DSC de monólitos e pós de cada amostra

Amostra	T <sub>g</sub>	T <sub>x</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>f</sub>	T <sub>x</sub> -T <sub>g</sub>
	°C				
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5K <sub>2</sub> O-35LaF <sub>3</sub> (monólito)	520	690	755	805	170
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5K <sub>2</sub> O-35LaF <sub>3</sub> (pó)	515	655	695	805	140
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10K <sub>2</sub> O-30LaF <sub>3</sub> (monólito)	485	615	660	845	130
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -10K <sub>2</sub> O-30LaF <sub>3</sub> (pó)	482	590	610	830	108
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -15K <sub>2</sub> O-25LaF <sub>3</sub> (monólito)	475	640	675	880	165
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -15K <sub>2</sub> O-25LaF <sub>3</sub> (pó)	473	610	630	870	137
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20K <sub>2</sub> O-20LaF <sub>3</sub> (monólito)	285	510	645	820	225
60P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -20K <sub>2</sub> O-20LaF <sub>3</sub> (pó)	282	435	490	800	153

Fonte: Autor (2025)

Os ensaios de DSC indicam que o aumento do teor de LaF<sub>3</sub>, acompanhado da redução de K<sub>2</sub>O, leva a um incremento da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>). Esse efeito é particularmente evidente na passagem de 20 para 25 %mol de LaF<sub>3</sub>, na qual se observa um aumento de aproximadamente 190 °C em T<sub>g</sub>. Em diversas composições também se verifica o deslocamento de T<sub>x</sub> (início da cristalização) para temperaturas mais elevadas e o aumento da diferença (T<sub>x</sub>-T<sub>g</sub>), o que indica uma janela térmica mais ampla para o processamento sem ocorrência de cristalização indesejada. Do ponto de vista estrutural, esses resultados sugerem que os íons La<sup>3+</sup>

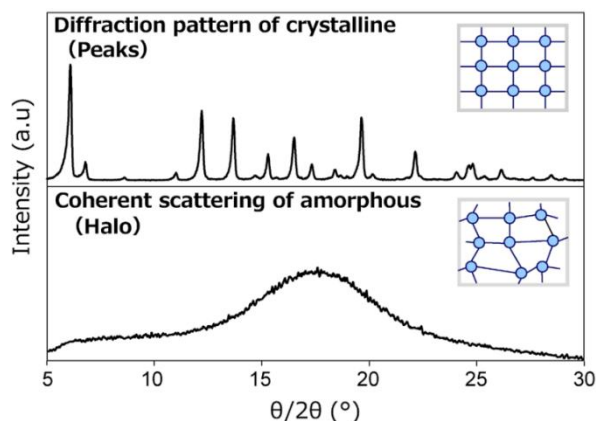
contribuem para elevar a conectividade da rede fosfatada (BROW, 2000; ELBATAL; AZOOZ; ELKADER, 2005), enquanto o  $K_2O$  atua como modificador clássico, reduzindo  $T_g$ . Em concentrações moderadas de  $LaF_3$ , a rede torna-se mais rígida nas proximidades de  $T_g$ , aumentando a estabilidade frente ao aquecimento. Em contrapartida, teores excessivamente altos de fluoreto favorecem a formação de ligações terminais P–F, diminuindo a conectividade da rede e podendo reduzir tanto  $T_g$  quanto a janela ( $T_x-T_g$ ). Assim, o melhor compromisso entre estabilidade térmica e processabilidade é obtido em uma faixa intermediária de  $LaF_3$ . Com base nesses resultados, observa-se que, em sistemas deste tipo, tratamentos térmicos de nucleação próximos a  $T_x$  e de crescimento entre  $T_x$  e  $T_c$  podem ser projetados utilizando a janela ( $T_x-T_g$ ) como parâmetro guia para evitar devitrificação excessiva.

#### 4.3 ANÁLISE ESTRUTURAL

A estrutura dos vidros fluorofosfatos determina seu desempenho térmico, óptico, elétrico e mecânico. A adição de  $LaF_3$  pode atuar como modificador ou intermediário de rede, alterando a conectividade entre unidades fosfatadas: conforme o ambiente químico, o  $F^-$  pode ocupar posições terminais ou em ponte (BROW, 2000; SHELBY, 2005), influenciando a estabilidade contra cristalização e a resposta a tratamentos térmicos, aspectos importantes para aplicações fotônicas e para estudos de derivados vitrocerâmicos.

Analisando modelos de gráficos DRX de materiais cristalinos e amorfos (incluem os vítreos), percebe-se uma diferença clara com os chamados picos de Bragg para os cristalinos e os halos difusos nos amorfos (o desejável a se obter), como demonstra a figura 10 abaixo.

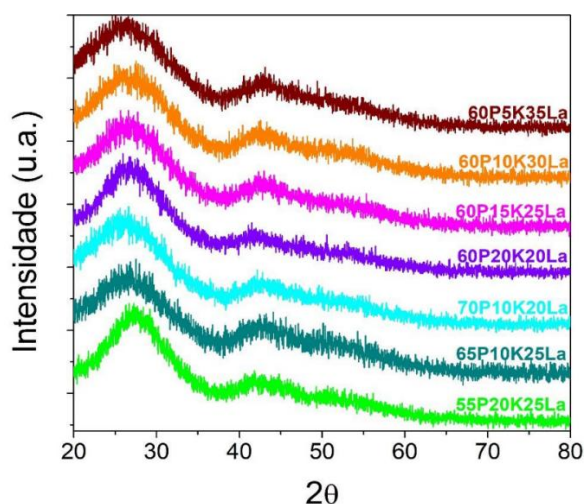
**Figura 10** – Comparações das análises DRX entre materiais cristalinos e amorfos



Fonte: Kihara (2025)

Para verificar o caráter não cristalino das composições, realizou-se difração de raios X (DRX) em pó. Como mostrado na Figura 11, todos os padrões exibem um halo difuso amplo ( $\approx 20\text{--}40^\circ$  em  $2\theta$ ) e não apresentam picos de Bragg bem definidos, comportamento típico de materiais amorfos. Esses resultados confirmam o estado vítreo das amostras após o resfriamento, indicando ausência de ordem de longo alcance e fornecendo a base para os tratamentos de nucleação e crescimento discutidos nas seções seguintes.

**Figura 11** – Análises DRX das amostras



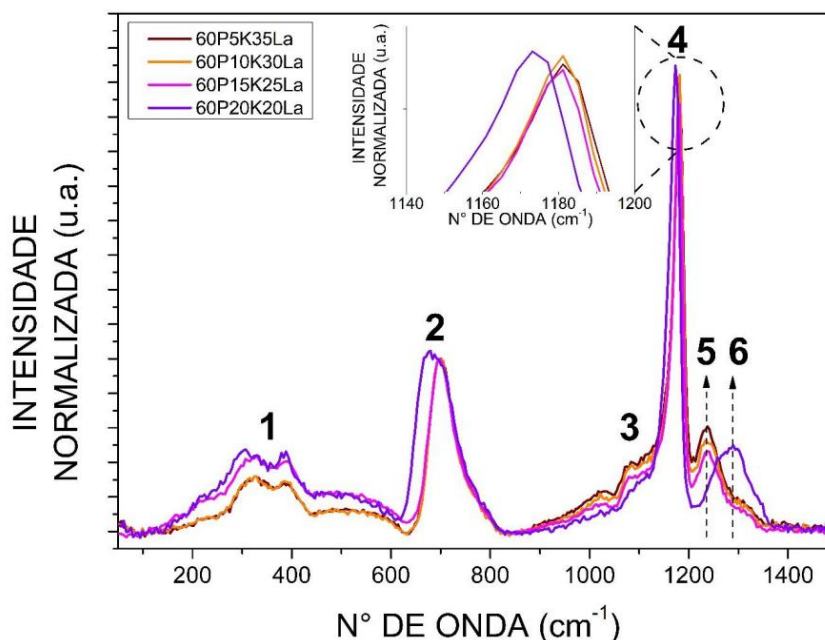
Fonte: Autor (2025)

Embora a DRX comprove o caráter amorfo das amostras (halo difuso, ausência de picos de Bragg), ela fornece informação limitada sobre a conectividade da rede

fosfatada. Por isso, recorre-se à espectroscopia Raman, técnica sensível às vibrações internas dos grupos  $\text{PO}_4$  e às ligações entre fósforo e oxigênio, permitindo acompanhar despolimerização da rede e efeitos da oxifluoretação (substituição parcial das ligações P–O pelas P–F).

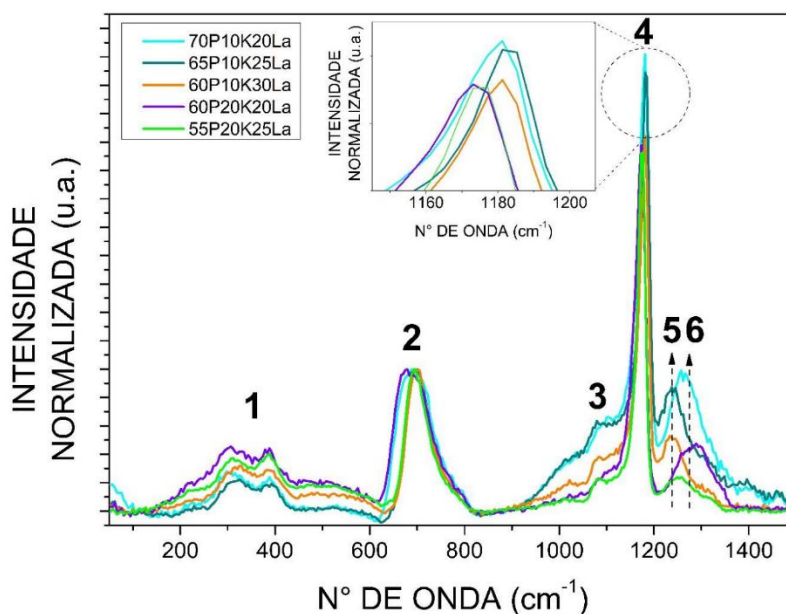
Foram obtidos espectros Raman de todas as composições em modo pó, e os dados foram organizados em dois conjuntos:  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixo em 60 mol%, variando-se  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{LaF}_3$ ; e séries com  $\text{K}_2\text{O}$  fixo em 10 e 20 mol%, ajustando-se as demais proporções. Os espectros foram normalizados pela banda 2 para comparação direta de intensidades relativas. Analisando as espectroscopias Raman a seguir, podemos destacar as bandas enumeradas de 1 a 6 como típicas de matrizes fosfato, como as ligações P–O–P e P=O que são associadas a  $\text{Q}^2$  (metafosfatos), por exemplo, e avalia-se como o aumento de  $\text{LaF}_3$  (com redução proporcional de  $\text{K}_2\text{O}$ ) impacta a distribuição de unidades estruturais e, indiretamente, a estabilidade térmica discutida na seção de DSC.

**Figura 12** – Espectroscopia Raman normalizado do sistema  $\text{P}_2\text{O}_5$  -  $\text{K}_2\text{O}$  -  $\text{LaF}_3$  (60%mol fixos de  $\text{P}_2\text{O}_5$ )



Fonte: Autor (2025)

**Figura 13** - Espectroscopia Raman normalizado do sistema  $P_2O_5 - K_2O - LaF_3$  (contendo 10 e 20%mol de  $K_2O$ )



Fonte: Autor (2025)

As atribuições das bandas numeradas (1–6) estão resumidas na Tabela 4. Em todas as composições, observa-se um perfil típico de vidros metafosfatos ( $Q^2$ ), com destaque para as bandas 2 ( $\sim 700\text{ cm}^{-1}$ ) e 4 ( $\sim 1160\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ ): a primeira corresponde a deformações P–O–P (oxigênio em ponte que conecta os tetraedros  $PO_4$ ), enquanto a segunda é atribuída ao estiramento P–O em grupos terminais de  $Q^2$ . A presença e a intensidade dessas duas regiões indicam que a adição de  $LaF_3$  não provocou mudanças estruturais significativas, a ponto de alterar a espinha de cadeias  $Q^2$  ao longo da série.

**Tabela 4** – Atribuições das bandas observadas no Raman com os respectivos números de onda

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

Fonte: Adaptado de Brow (2000)

A banda 1 (300–400 cm<sup>-1</sup>) aparece como um conjunto de deformações O–P–O/O–PO características de grupos Q<sup>2</sup>. Já a região 3 (1060–1120 cm<sup>-1</sup>) reúne o estiramento simétrico P–O do esqueleto metafosfatado. Em torno de 5 (~1220 cm<sup>-1</sup>) nota-se um ombro associado a O–P–O (Q<sup>2</sup>) que, com o incremento de F<sup>-</sup>, pode se desdobrar e dar contribuição na faixa 1130–1170 cm<sup>-1</sup>, típica de Q<sup>1</sup> (terminais/piro), sugerindo ajustes locais de conectividade sem, contudo, descaracterizar o regime Q<sup>2</sup> predominante. Por fim, a banda 6 (1250–1350 cm<sup>-1</sup>) representa um componente de alta frequência ligado a ligações P–O mais fortes (literatura associa a contribuições de terminais de maior energia e/ou Q<sup>3</sup>, dependendo da matriz e do grau de oxifluoretação).

Comparando as curvas, o pico 4 permanece como o marcador dominante e exhibe apenas pequenos deslocamentos de assimetria (vide detalhe no inset ao lado do pico), coerentes com efeitos sutis de F<sup>-</sup> no entorno dos terminais. Em conjunto, os dados sustentam que LaF<sub>3</sub> atua ajustando finamente a vizinhança química (terminais/ponte), enquanto a arquitetura metafosfata (Q<sup>2</sup>) segue majoritária.

Como os espectros foram normalizados pela banda 2, observa-se, em primeiro lugar, que a banda 6 (1250–1350 cm<sup>-1</sup>) — atribuída a estiramentos P–O de alta frequência associados a unidades ultrafosfato (Q<sup>3</sup>) — aparece apenas nas amostras

com menor teor de  $\text{LaF}_3$  (60P20K20La e 70P10K20La). Isso indica que unidades  $Q^3$  estão presentes até ~20 mol% de  $\text{LaF}_3$ . Essa leitura é compatível com o alargamento observado na banda 2 (~700  $\text{cm}^{-1}$ ) nessas composições, sugerindo maior fração de ligações P–O (contribuições de  $Q^2$  e  $Q^3$ ).

De modo geral, o aumento do  $\text{LaF}_3$  não altera de forma marcante o arcabouço metafosfatado ( $Q^2$ ): as bandas 2 e 4 (~1160–1180  $\text{cm}^{-1}$ ) permanecem dominantes em toda a série. Por outro lado, os dados sugerem que, acima de 20 mol% de  $\text{LaF}_3$ , parte das unidades  $Q^3$  é consumida pela oxifluoretação, dando origem a terminais do tipo  $\text{PO}_3\text{F}^-$ , cujos sinais Raman recaem na mesma faixa de 1000–1300  $\text{cm}^{-1}$  — o que explica a redução/transformação da banda 6 nas composições mais ricas em flúor.

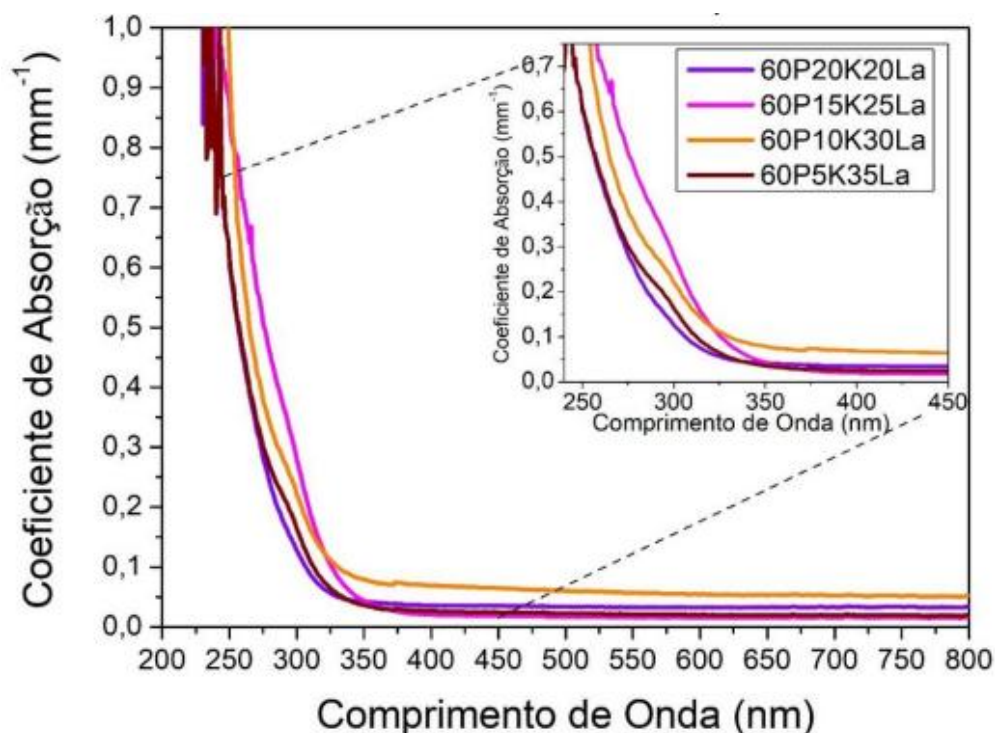
Por fim, o incremento de  $\text{K}_2\text{O}$  (modificador de rede) eleva a fração de terminais, favorecendo unidades de menor conectividade (por exemplo,  $Q^1$ ) e, conseqüentemente, reduzindo  $T_g$ , uma tendência que se mantém consistente com as análises térmicas.

#### 4.4 ANÁLISE ÓPTICA

As amostras vítreas do sistema  $\text{P}_2\text{O}_5$ – $\text{K}_2\text{O}$ – $\text{LaF}_3$  apresentam alta transparência visual, o que já indica potencial para aplicações em dispositivos ópticos. Essa observação qualitativa foi confirmada por medidas de absorção na região UV–Vis, cujos resultados são mostrados nas Figuras 15 e 16.

Na Figura 14 são apresentados os espectros de absorção (coeficiente de absorção normalizado pela espessura) das amostras contendo 60 mol% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Todas as composições exibem uma borda de absorção intensa no ultravioleta, com valores elevados de absorção abaixo de ~260–280 nm, seguida por uma queda acentuada e coeficientes muito baixos a partir de aproximadamente 320–350 nm. Assim, os vidros mostram-se praticamente transparentes em toda a região visível, sem bandas de absorção bem definidas que possam ser associadas a impurezas ou centros de cor. Pequenas diferenças entre as curvas, observadas com mais clareza no detalhe ampliado, não seguem um padrão composicional evidente e podem estar relacionadas a fatores experimentais, como variações de homogeneidade, região de incidência do feixe ou qualidade do polimento das amostras.

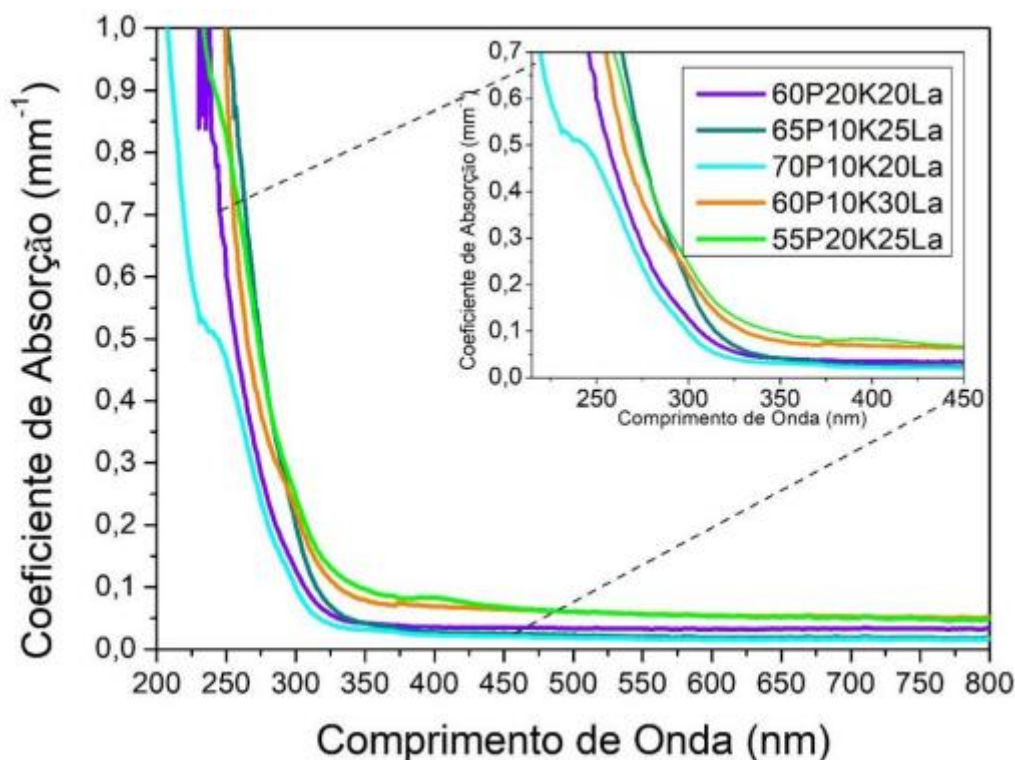
Figura 14 - Espectros UV-Vis das amostras com 60 mol% de  $P_2O_5$



Fonte: Autor (2025)

A Figura 15 apresenta os espectros de absorção normalizados para as amostras com 10 e 20 mol% de  $K_2O$ , nas quais  $P_2O_5$  e  $LaF_3$  são ajustados de forma complementar. Novamente observa-se uma janela ampla de baixa absorção a partir de  $\sim 350$  nm, indicando elevada transparência na região do visível, em concordância com a inspeção visual das amostras. Embora se percebam pequenas variações na cauda de absorção entre 250 e 400 nm, essas diferenças não revelam uma tendência clara associada ao teor de  $K_2O$  ou  $LaF_3$ , e podem ser influenciadas por aspectos como espessura efetiva, polimento, pequenas heterogeneidades ou defeitos introduzidos durante a moldagem.

**Figura 15** - Espectros UV–Vis das amostras com 10 e 20 mol% de  $K_2O$



Fonte: Autor (2025)

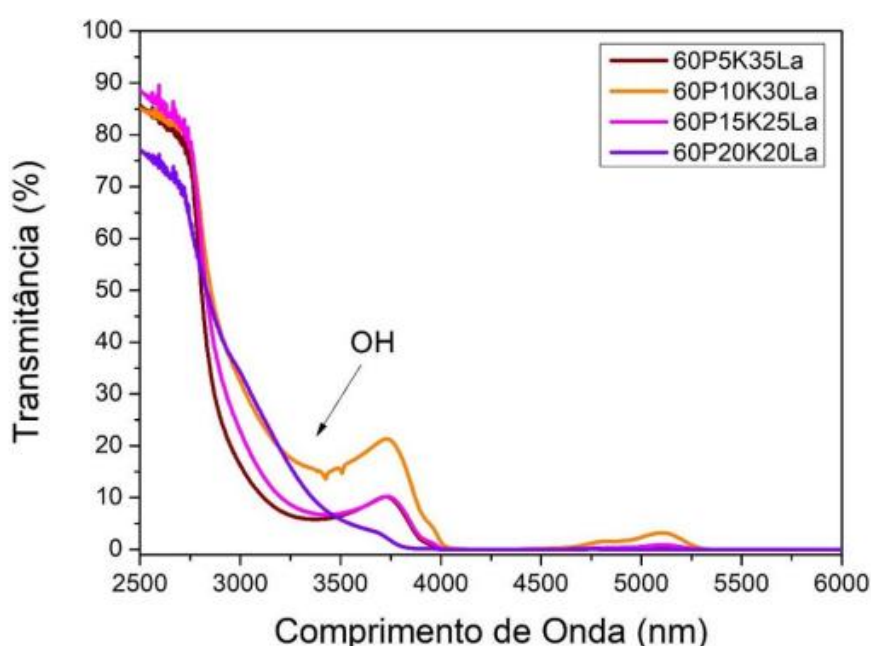
Cabe destacar que a preparação desses vidros fluorofosfatos contendo  $LaF_3$  é desafiadora, exigindo diversas tentativas até a obtenção de peças com qualidade suficiente para polimento e caracterização óptica. Ainda assim, os resultados de UV–Vis demonstram que as composições estudadas apresentam baixa absorção ao longo de grande parte do espectro e, portanto, são adequadas para aplicações tecnológicas que demandam materiais transparentes.

A caracterização na região UV–Vis define a janela de transparência no ultravioleta e visível. Para complementar essa análise e identificar o limite de transparência no infravermelho, associado à chamada fronteira multifônon, foram realizadas medidas de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), discutidas nos parágrafos seguintes.

A Figura 16 apresenta os espectros de transmitância (%T) na região do infravermelho para as amostras do sistema  $P_2O_5$ – $K_2O$ – $LaF_3$  contendo 60 mol% de  $P_2O_5$ . Todas as composições exibem transmitância elevada ( $\approx 85$ – $90\%$ ) a partir de

~2500 nm, confirmando a boa transparência no infravermelho próximo. À medida que o comprimento de onda aumenta, observa-se uma queda acentuada da transmitância em torno de 3,2  $\mu\text{m}$ , associada a uma banda larga de absorção atribuída aos modos vibracionais de grupos hidroxila (OH) e de moléculas de água incorporadas ao vidro. Essa banda na região de 3,0–3,5  $\mu\text{m}$  é descrita como característica da presença de  $\text{H}_2\text{O}$  em matrizes vítreas, em concordância com Remonte (2008) e com discussões gerais sobre vibrações O–H em vidros óxidos (HUANG, 2012).

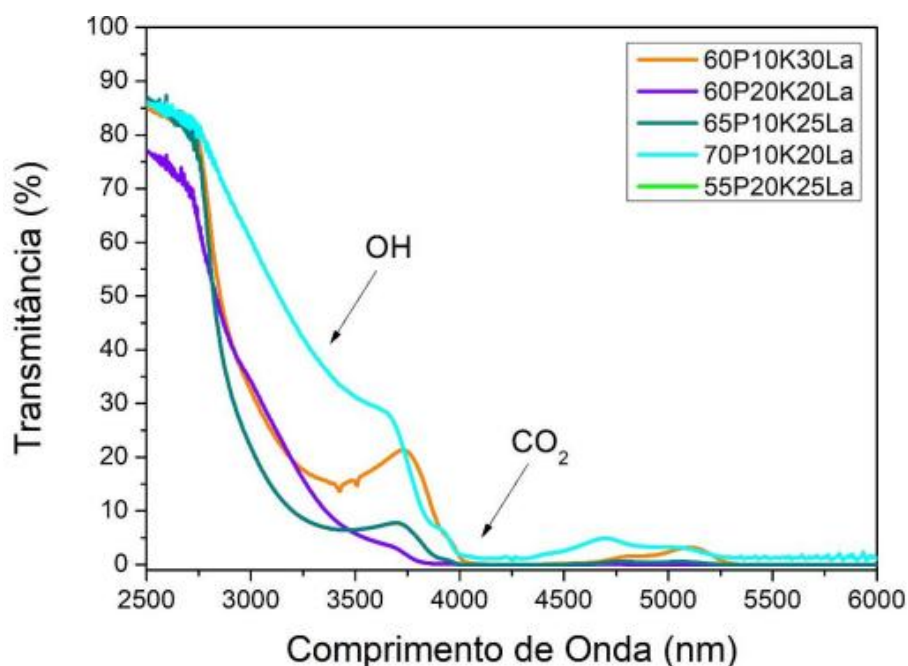
**Figura 16** - Espectros de transmitância no infravermelho das amostras vítreas com 60 mol% de  $\text{P}_2\text{O}_5$



Fonte: Autor (2025)

Na Figura 17 são comparados os espectros de transmitância de amostras com 10 e 20 mol% de  $\text{K}_2\text{O}$ . Novamente se verifica alta transmitância até aproximadamente 2,7  $\mu\text{m}$ , seguida da banda de OH em ~3,2  $\mu\text{m}$ . Além disso, em algumas composições surge um ombro em torno de 4,2–4,3  $\mu\text{m}$ , atribuído à absorção de  $\text{CO}_2$  (modo assimétrico O–C–O). Comportamento semelhante é relatado por Cassanjes (2003), que associa essa banda às vibrações características do gás carbônico presente na trajetória óptica ou adsorvido superficialmente, e não a um constituinte estrutural da rede vítrea.

**Figura 17** – Espectros de transmitância no infravermelho das amostras vítreas com 10 e 20 mol% de  $K_2O$



Fonte: Autor (2025)

Para comprimentos de onda superiores a  $\sim 4,0 \mu\text{m}$ , a transmitância se aproxima de zero em todas as amostras, indicando o limite da janela de transparência no IV, controlado por processos de absorção multifônon da própria rede fosfatada. Como discutido por Huang (2012) e por Möncke e Eckert (2019), a combinação de modos vibracionais P–O–P, P–O e P=O leva, nessa faixa espectral, a uma absorção intrínseca intensa, mesmo na ausência de defeitos ou impurezas, definindo a chamada fronteira multifônon dos materiais vítreos.

As variações de intensidade da banda de OH entre as diferentes composições sugerem que certos vidros retêm mais água/hidroxilas do que outros, o que pode estar ligado tanto à composição (teor de modificador, grau de oxifluoretação) quanto às condições de síntese e polimento (secagem de reagentes, atmosfera e tempo de exposição ao ar). De acordo com Möncke e Eckert (2019) e Rajagukguk *et al.* (2022), grupos  $\text{OH}^-$  atuam como centros eficientes de perda não radiativa em materiais dopados com terras-raras, competindo com a emissão óptica. Assim, os resultados de FTIR reforçam que a redução do conteúdo de  $\text{OH}^-$ , por meio de um controle mais

rigoroso das etapas de fusão, refino e polimento, é essencial para otimizar as propriedades luminescentes dos vidros fluorofosfatos estudados.

Por fim, combinando os resultados de UV-Vis e FTIR, conclui-se que as amostras investigadas apresentam uma janela de transparência útil que se estende do visível até cerca de 2,7  $\mu\text{m}$ , sendo as limitações no infravermelho impostas principalmente pela absorção de OH/H<sub>2</sub>O e pela borda multifônon da rede. Esses aspectos estruturais e espectrais serão considerados na discussão das propriedades luminescentes nas seções seguintes.

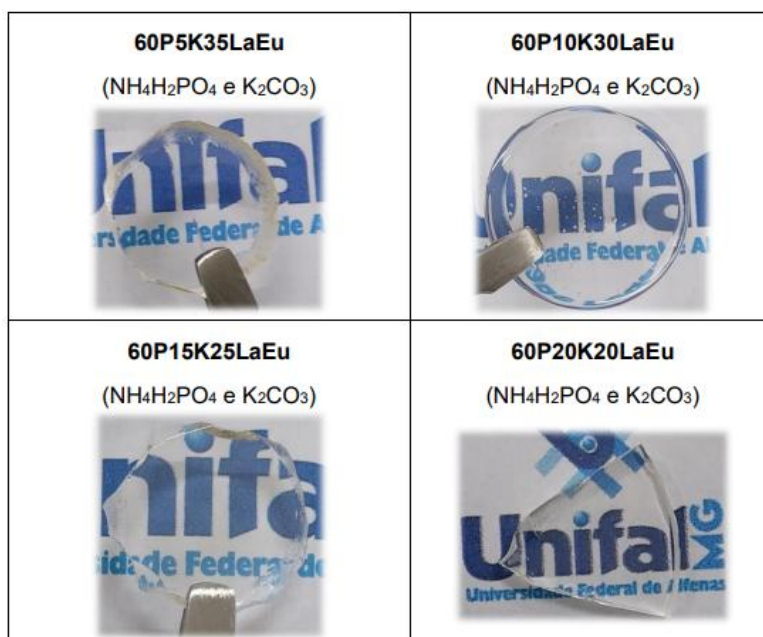
#### 4.5 PROPRIEDADES LUMINESCENTES DOS VIDROS DOPADOS COM Eu<sup>3+</sup>

##### 4.5.1 Amostras dopadas e observação visual da luminescência

Conforme esperado a partir da composição e das condições de síntese adotadas, todas as amostras do sistema vítreo P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O-LaF<sub>3</sub> dopadas com 0,25 %mol de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidas com sucesso. A inspeção macroscópica (a olho nu) indicou elevada transparência óptica em todas as peças, sem indícios visíveis de cristalização, o que é compatível com a formação de vidros homogêneos e bem vitrificados. Esse resultado mostra que a dopagem com Eu<sup>3+</sup> não prejudicou a vitrificação do sistema, sugerindo boa solubilidade do íon na matriz fluorofosfata, aspecto importante para aplicações fotônicas.

A Figura 19 apresenta as amostras após o processo de polimento. Essa etapa foi essencial para garantir superfícies planas e livres de defeitos superficiais, minimizando espalhamento de luz e reflexos indesejados durante as medições ópticas, em especial nos experimentos de fotoluminescência. A qualidade do acabamento superficial influencia diretamente a confiabilidade dos resultados espectroscópicos, uma vez que perdas por reflexão ou espalhamento podem mascarar diferenças sutis entre as composições.

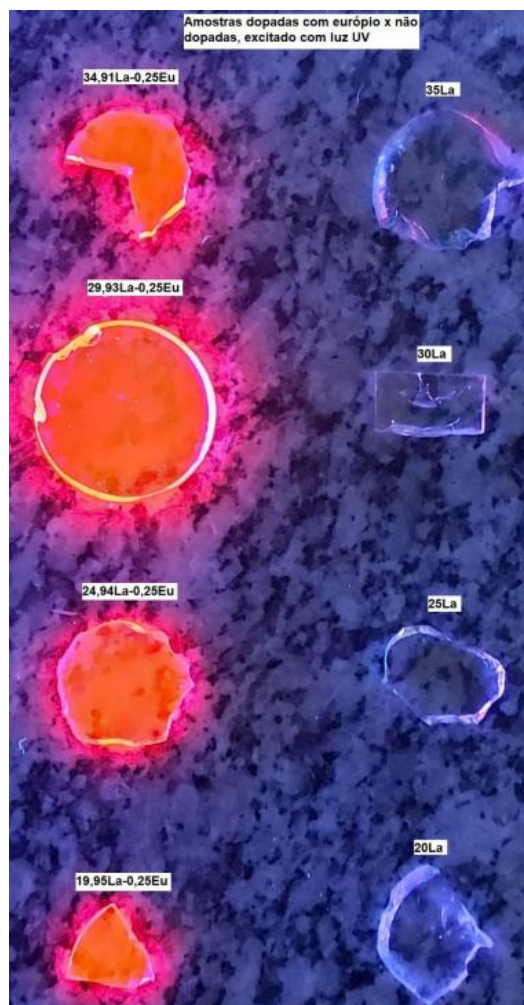
**Figura 18** - Amostras vítreas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  do sistema  $\text{P}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O-LaF}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$  após polimento



Fonte: Autor (2025)

A Figura 19 apresenta uma comparação visual entre amostras vítreas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (0,25 %mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e amostras não dopadas, todas excitadas por uma fonte comercial de luz ultravioleta. As amostras dopadas exibem emissão visível intensa na região do vermelho, enquanto as não dopadas permanecem praticamente incolores sob as mesmas condições de excitação. Essa diferença ilustra, de maneira qualitativa, a eficácia da dopagem com  $\text{Eu}^{3+}$  e reforça a adequação das matrizes fluorofosfatas contendo  $\text{LaF}_3$  como hospedeiras para aplicações fotônicas.

**Figura 19** - Comparação entre vidros dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (0,25 %mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) e não dopados sob excitação por luz ultravioleta comercial



Fonte: Autor (2025)

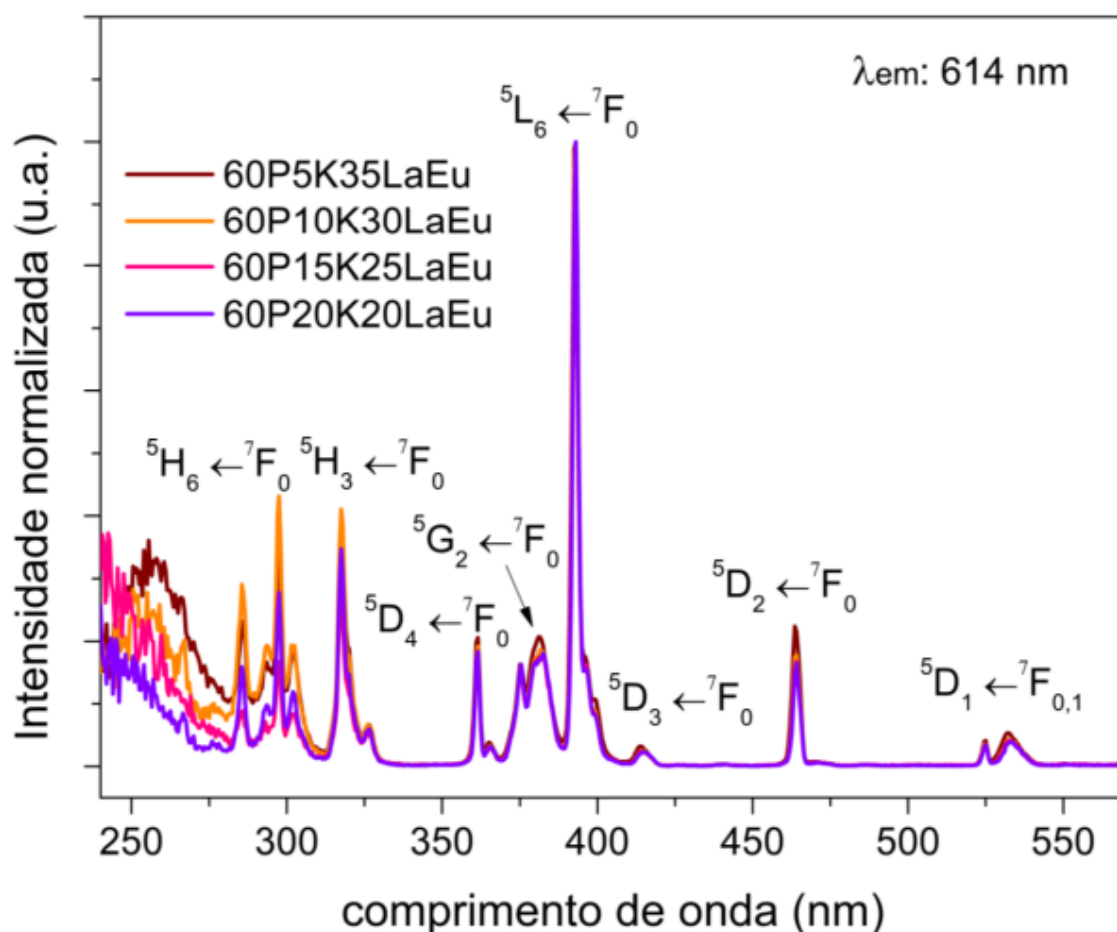
#### 4.5.2 Espectros de excitação e emissão do $\text{Eu}^{3+}$ nos vidros fluorofosfatos

Para aprofundar a investigação das propriedades ópticas dos vidros dopados, foram obtidos espectros de excitação (monitorando a emissão em 614 nm) e de emissão (sob excitação em 393 nm) das amostras contendo 60 %mol de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , além do cálculo das razões de assimetria entre as principais transições do íon.

A Figura 20 apresenta os espectros de excitação normalizados em 393 nm para as composições 60P5K35LaEu, 60P10K30LaEu, 60P15K25LaEu e 60P20K20LaEu. Em todas as amostras são observadas as transições características do  $\text{Eu}^{3+}$  a partir

do nível fundamental  ${}^7F_0$  (e, em menor extensão,  ${}^7F_1$ ) para níveis excitados  ${}^5D_1$  (~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 a literatura para sistemas contendo  $\text{Eu}^{3+}$  (BINNEMANS, 2015; SERNA-GALLÉN; BELTRÁN-MIR; CORDONCILLO, 2023). A forma geral dos espectros é bastante semelhante entre as composições, indicando que o ambiente químico médio do  $\text{Eu}^{3+}$  não se altera de maneira drástica com a variação relativa entre  $\text{K}_2\text{O}$  e  $\text{LaF}_3$ .

**Figura 20** – Espectros de excitação dos vidros dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  do sistema  $60\text{P}_2\text{O}_5-(40-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{LaF}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$  monitorados em 614 nm



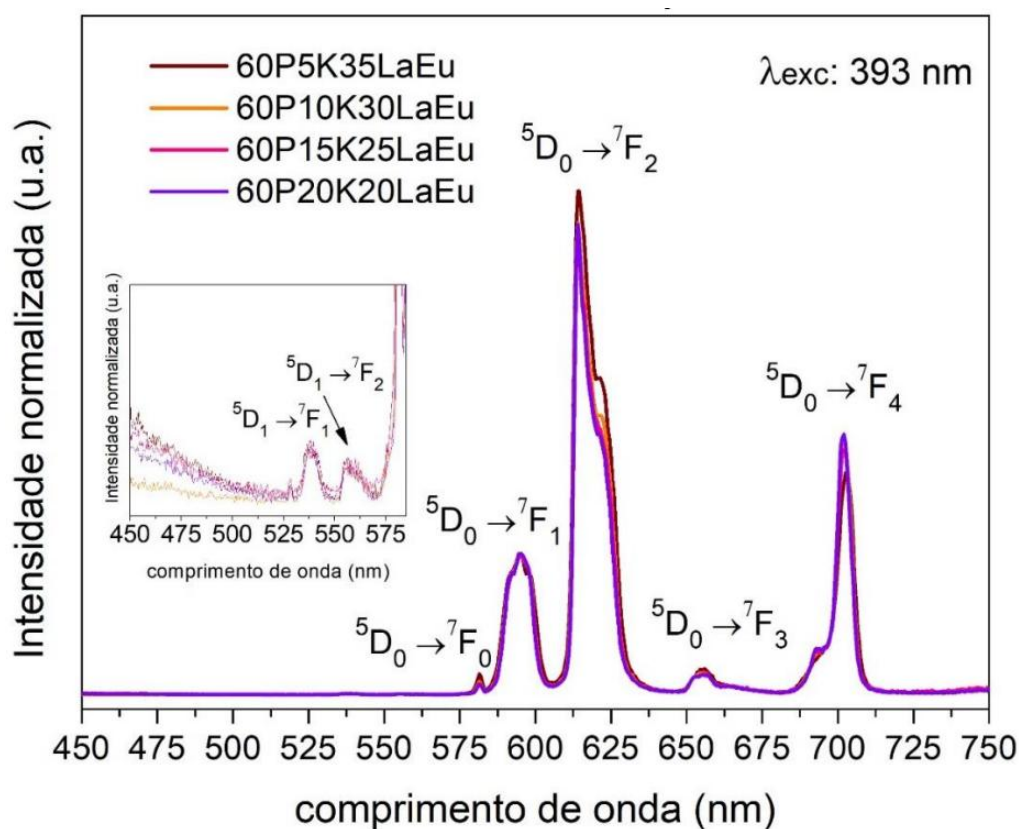
Fonte: Autor (2025)

Além dessas transições 4f–4f, nota-se a presença de bandas mais intensas na região abaixo de ~350 nm, atribuídas a bandas de transferência de carga (TC) entre ligantes oxigênio e o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Nesses processos, um elétron é transferido de um ligante (por exemplo,  $\text{O}^{2-}$ ) para o  $\text{Eu}^{3+}$ , gerando temporariamente um estado de caráter

$\text{Eu}^{2+}$ ; tais bandas costumam ser largas e intensas por serem permitidas pelas regras de seleção de Laporte (BINNEMANS, 2015). Em materiais contendo fluoretos, a energia das bandas de TC tende a ser mais alta (DORENBOS, 2005), o que é compatível com a observação de transições f–f mais energéticas e com o limite de transparência na região UV já indicado pelos espectros de absorção (seção 4.4).

Os espectros de emissão, mostrados na Figura 21, foram obtidos sob excitação em 393 nm e normalizados em relação à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ . Em todas as composições aparecem as bandas típicas do  $\text{Eu}^{3+}$  originadas do nível  ${}^5\text{D}_0$  para os níveis  ${}^7\text{F}_j$  ( $j = 0-4$ ). As bandas em torno de 590 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ ) e 610–620 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ) são as mais intensas, seguidas por contribuições em ~650 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ) e ~700–715 nm ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ ). O inset da Figura 22 destaca a região entre 450 e 575 nm, onde se observam, com baixa intensidade, as emissões  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~539 nm) e  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~555 nm) (ANDRESEN *et al.*, 2008; HOODA, 2019). A baixa intensidade dessas bandas sugere que, apesar de níveis excitados mais energéticos serem populados (como visto nos espectros de excitação), a relaxação não radiativa conduz predominantemente ao nível  ${}^5\text{D}_0$ , a partir do qual ocorre a maior parte da emissão observada.

**Figura 21** – Espectros de emissão dos vidros dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  do sistema  $60\text{P}_2\text{O}_5-(40-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{LaF}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$  sob excitação em 393 nm



Fonte: Autor (2025)

Considerando que o  $\text{Eu}^{3+}$  também pode atuar como sonda estrutural, foi calculada, para cada composição, a razão de assimetria  $R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ . Os valores estão apresentados na Tabela 5. A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  é de natureza dipolo magnética e pouco sensível ao ambiente local, enquanto  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é uma transição de dipolo elétrico “hipersensível”, fortemente influenciada pela simetria e pela força do campo ligante ao redor do  $\text{Eu}^{3+}$  (BINNEMANS, 2015; SERNA-GALLÉN; BELTRÁN-MIR; CORDONCILLO, 2023). Assim, valores elevados de  $R$  indicam sítios de menor simetria, ao passo que valores próximos de 1 indicariam ambientes mais simétricos.

**Tabela 5** - Razões de assimetria entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  /  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  para os vidros contendo 60 mol% de  $P_2O_5$  dopados com  $Eu^{3+}$

VIDROS	${}^7F_2/{}^7F_1$
60P20K20LaEu	3,15
60P15K25LaEu	3,23
60P10K30LaEu	3,27
60P5K35LaEu	3,57

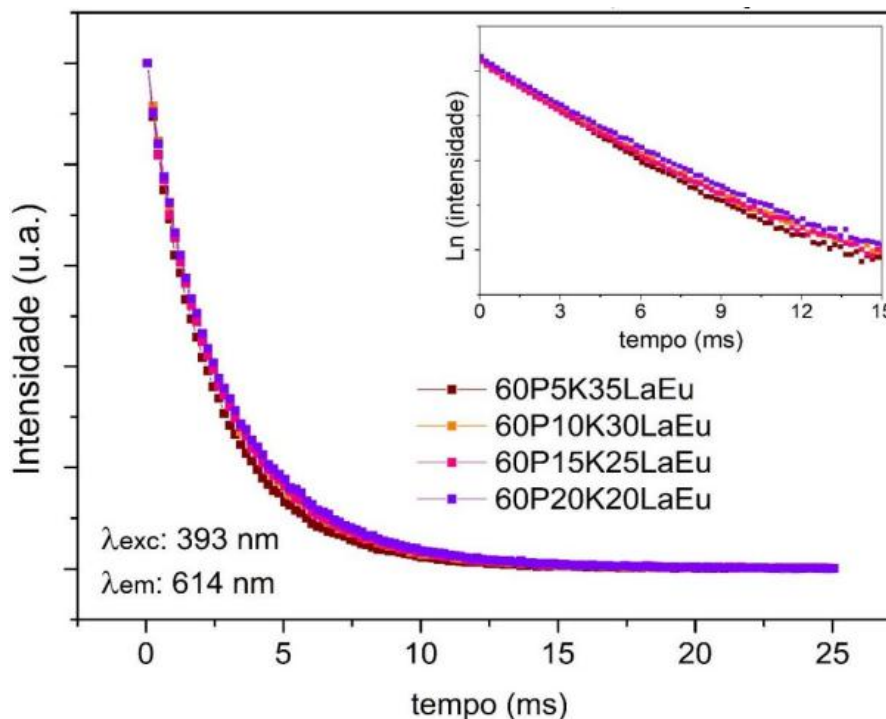
Fonte: Autor (2025)

Nos vidros estudados,  $R({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  assume valores entre aproximadamente 3,1 e 3,6. Esses resultados confirmam que o  $Eu^{3+}$  ocupa, em todas as composições, sítios pouco simétricos na rede fluorofosfata, coerentemente com a predominância da banda  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  sobre  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  nos espectros normalizados. Observa-se um leve aumento da razão de assimetria  ${}^7F_2/{}^7F_1$  à medida que se reduz o teor de  $LaF_3$  (e se aumenta  $K_2O$ ), sugerindo pequenas mudanças no campo cristalino local, embora sem alterar de forma drástica o perfil espectral.

#### 4.5.3 Tempo de vida da emissão do $Eu^{3+}$

Para complementar a análise dos espectros estacionários, foram obtidas as curvas de decaimento temporal da emissão do  $Eu^{3+}$ , monitorando-se a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  em 614 nm sob excitação em 393 nm. A Figura 22 apresenta os decaimentos normalizados para as composições 60P5K35LaEu, 60P10K30LaEu, 60P15K25LaEu e 60P20K20LaEu, bem como a linearização das curvas (inset), utilizada para a determinação dos tempos de vida ( $\tau$ ) por ajuste exponencial conforme descrito na seção 3.3.3.

**Figura 22** – Curvas normalizadas de tempo de vida da emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 393$  nm,  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm) para os vidros do sistema  $60\text{P}_2\text{O}_5-(40-x)\text{K}_2\text{O}-x\text{LaF}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$  e respectivas linearizações



Fonte: Autor (2025)

Observa-se que todas as curvas exibem comportamento aproximadamente monoexponencial, com perfis muito semelhantes entre si. Isso indica que, nas diferentes composições, os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam ambientes locais bastante parecidos e que não há contribuição significativa de caminhos adicionais de decaimento (como forte transferência de energia entre íons ou presença de múltiplos sítios estruturalmente muito distintos). Os tempos de vida extraídos dos ajustes encontram-se agrupados em uma faixa estreita, na ordem de alguns milissegundos, como resumido na Tabela 6, com variações relativamente pequenas entre as amostras.

Para descrever quantitativamente o processo de decaimento do  $\text{Eu}^{3+}$ , foram estimadas a taxa de emissão radiativa ( $A_{\text{RAD}}$ ), o tempo de vida radiativo ( $\tau_{\text{RAD}}$ ) e a eficiência quântica aproximada ( $\eta$ ). A taxa radiativa total é dada pela soma das probabilidades de transição a partir do nível emissor  $^5\text{D}_0$  para todos os níveis  $^7\text{F}_J$ , podendo ser escrita como:

$$A_{RAD} = \sum A_{0 \rightarrow J} = 1/\tau_{RAD} \quad (1)$$

em que  $A_{0 \rightarrow J}$  é a probabilidade de cada transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  e  $\tau_{RAD}$  é o tempo de vida radiativo (BINNEMANS, 2015; SERNA-GALLÉN; BELTRÁN-MIR; CORDONCILLO, 2023).

As probabilidades individuais  $A_{0 \rightarrow J}$  podem ser obtidas a partir das áreas sob as bandas de emissão e das energias de baricentro de cada transição, tomando a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  como referência de dipolo magnético:

$$A_{0 \rightarrow J} = \frac{S_{0 \rightarrow J} \sigma_1}{S_{0 \rightarrow 1} \sigma_J} A_{0 \rightarrow 1} \quad (2)$$

em que  $S_{0 \rightarrow J}$  é a área da banda  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ,  $\sigma_J$  é a energia do baricentro correspondente e  $A_{0 \rightarrow 1}$  é a probabilidade radiativa da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Na ausência de medidas do índice de refração dos vidros, adotou-se  $A_{0 \rightarrow 1} = 50s^{-1}$ , valor usual para hospedeiros com  $n \approx 1,5$  (BINNEMANS, 2015; FREIRIA, 2017).

Com  $\tau_{RAD}$  estimado por meio da Equação (1), a eficiência quântica aproximada da emissão é calculada relacionando o tempo de vida experimental  $\tau_{exp}$  e o radiativo:

$$\eta(\%) = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{rad}} \times 100 \quad (3)$$

Os valores de  $\tau_{exp}$ ,  $A_{RAD}$ ,  $\tau_{RAD}$  e  $\eta$  obtidos para os vidros fluorofosfatos dopados com  $Eu^{3+}$  estão resumidos na Tabela 6.

**Tabela 6** – Tempos de vida ( $\tau$ ) da emissão  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  para os vidros contendo 60 mol% de  $\text{P}_2\text{O}_5$

AMOSTRAS	$\tau_{\text{exp}}$ (ms)	$A_{\text{RAD}}$ ( $\text{ms}^{-1}$ )	$\tau_{\text{RAD}}$ (ms)	$\eta$ (%)
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: Autor (2025)

A combinação de tempos de vida semelhantes e razões de assimetria próximas (seção 4.5.2) reforça a ideia de que as modificações de composição, principalmente a variação do teor de  $\text{LaF}_3$  em substituição ao  $\text{K}_2\text{O}$ , produzem apenas ajustes sutis no campo cristalino ao redor do  $\text{Eu}^{3+}$ , sem alterar de forma drástica o mecanismo de decaimento radiativo. Do ponto de vista dos processos não radiativos, os valores de  $\tau$  obtidos são compatíveis com matrizes fosfatadas e fluorofosfatadas com energia de fônon intermediária e conteúdo moderado de grupos  $\text{OH}^-$  (ADAM, 2001; POLISHCHUK *et al.*, 2011; MÖNCKE; ECKERT, 2019), em acordo com os resultados de FTIR discutidos na seção 4.4.

Assim, os dados de tempo de vida confirmam que os vidros fluorofosfatos estudados constituem hospedeiros adequados para o  $\text{Eu}^{3+}$ , combinando boa intensidade de emissão com tempos de decaimento compatíveis com aplicações fotônicas baseadas em processos de excitação e emissão na região do visível.

Observando a Tabela 6 em conjunto com a Figura 23, nota-se que os tempos de vida experimentais  $\tau_{\text{exp}}$  situam-se na faixa de alguns milissegundos e tendem a diminuir ligeiramente com o aumento do teor de  $\text{LaF}_3$ . Comportamento semelhante foi reportado em outros sistemas oxifluoretos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , em que o incremento de fluoreto e a consequente modificação do ambiente local estão associados à redução de  $\tau_{\text{exp}}$  e ao aumento da razão de assimetria  ${}^7F_2/{}^7F_1$  (ZHANG *et al.*, 2014). Nos vidros estudados, essa tendência também é observada, ainda que de forma

moderada, o que está de acordo com as variações relativamente pequenas de simetria inferidas pela razão de assimetria e pelos espectros Raman.

Em relação à eficiência quântica, as amostras apresentam valores elevados de  $\eta$ , com pouca variação em função da composição. Eficiências altas são compatíveis com hospedeiros que possuem energia de fônon relativamente baixa, reduzindo a probabilidade de processos de relaxação não radiativa. Fluoretos, em geral, apresentam fônons menos energéticos (BINNEMANS, 2015), o que justifica o interesse em matrizes fluorofosfatas. Por outro lado, as medidas de FTIR (seção 4.4) evidenciaram uma banda ampla associada à presença de água (grupos  $\text{OH}^-$ ), que tende a introduzir canais adicionais de decaimento não radiativo. O fato de os vidros estudados apresentarem, simultaneamente, tempos de vida na ordem de milissegundos, alta transparência na região UV-Vis e bandas de excitação em níveis de energia elevados sugere que o efeito benéfico da baixa energia de fônon e da boa solubilização do  $\text{Eu}^{3+}$  supera, em grande parte, as perdas associadas aos grupos  $\text{OH}^-$ , resultando nos altos valores de  $\eta$  obtidos.

## 5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo preparar e caracterizar vidros fluorofosfatos do sistema  $P_2O_5-K_2O-LaF_3$ . A rota de fusão e têmpera empregada permitiu obter sete composições vítreas transparentes, incluindo amostras com teores relativamente elevados de  $LaF_3$ , o que evidencia um domínio vítreo amplo e tecnicamente interessante para aplicações fotônicas. A análise visual e os resultados de DRX confirmaram o caráter amorfo das amostras selecionadas, validando as condições de síntese e de recozimento adotadas.

As análises térmicas (DSC) mostraram que as composições estudadas apresentam temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) e intervalos de estabilidade térmica adequados para o processamento dos vidros, com janelas entre  $T_g$  e  $T_x$  compatíveis com eventuais tratamentos térmicos controlados. Observou-se que a variação do teor de  $LaF_3$  em substituição ao  $K_2O$  provoca mudanças moderadas nesses parâmetros, indicando que o fluoreto atua como modificador estrutural sem comprometer a estabilidade global da rede. Esses resultados fornecem um mapa inicial de composições processáveis, importante tanto para aplicações em vidros quanto para possíveis estudos futuros em vitrocerâmicas.

Do ponto de vista estrutural, os espectros Raman confirmaram que as amostras se encontram majoritariamente no regime metafosfato, dominado por unidades  $Q^2$ , com presença limitada de espécies  $Q^3$  em composições com menor teor de  $LaF_3$ . A introdução de fluoreto não promoveu mudanças drásticas na conectividade da rede fosfatada, mas indicou a formação de ambientes oxifluoretos, em concordância com a literatura. Os resultados de FTIR e UV-Vis mostraram janelas de transparência amplas, tanto na região do visível quanto no infravermelho próximo, com absorção significativa apenas associada a grupos  $OH^-$  e à fronteira multifônon. Em conjunto, esses dados apontam para matrizes com boa qualidade óptica e energia de fônon intermediária, adequadas à incorporação de terras-raras.

A dopagem com  $Eu^{3+}$  resultou em vidros altamente transparentes e com intensa emissão vermelha sob excitação na região do UV, confirmada visualmente e por espectros de excitação e emissão. Todas as composições apresentaram as transições características  $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ , com predominância da banda hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e razões

de assimetria em torno de 3–4, indicando sítios de simetria intermediária para o  $\text{Eu}^{3+}$ . Os tempos de vida de emissão situaram-se na faixa de alguns milissegundos, com variações discretas com o teor de  $\text{LaF}_3$ , e as eficiências quânticas estimadas foram elevadas, sugerindo que as matrizes fluorofosfatas estudadas constituem hospedeiros promissores para aplicações luminescentes.

Por fim, os resultados obtidos demonstram que é possível combinar, em um mesmo sistema vítreo, alta transparência, estabilidade térmica adequada e boa resposta fotoluminescente do  $\text{Eu}^{3+}$ , mesmo na presença de certa quantidade de grupos  $\text{OH}^-$ . Como perspectivas de continuidade, destacam-se a determinação experimental do índice de refração, estudos sistemáticos de concentração ótima de  $\text{Eu}^{3+}$ , investigação de outros dopantes de terras-raras e a exploração de tratamentos térmicos para obtenção de vitrocerâmicas transparentes derivadas dessas composições. Esses desdobramentos podem ampliar o potencial de aplicação dos vidros fluorofosfatos contendo  $\text{LaF}_3$  em dispositivos fotônicos e fontes de luz sintonizáveis.

## 6 EXTENSÃO ACADÊMICA

Com a finalidade de difundir os resultados obtidos para além do meio acadêmico, uma proposta cogitada seria a realização de oficinas para alunos de ensino fundamental e médio, para abrangerem o conhecimento sobre o tema proposto, com ideias teóricas e práticas que possam cativar os alunos a aprenderem mais sobre uma temática incomum no dia a dia dos mesmos.

Além disso, para complementar a ação de extensão poderiam ser realizadas exposições e apresentações tanto no próprio campus universitário quanto em ações externas em espaços públicos ou outras instituições de ensino. Segue abaixo registros fotográficos de ações já realizadas pelo grupo de pesquisa para a inspiração de ações futuras.

**Figura 23** – Grupo de pesquisa de vidros no festival Mais ciência, por favor



Fonte: Autor (2025)

**Figura 24** – Apresentação do laboratório de fornos no festival Mais ciência, por favor



Fonte: Autor (2025)

**Figuras 25 e 26** – Participação do grupo de pesquisa no evento Química faz bem



Fonte: Autor (2024)

## REFERÊNCIAS

- ADAM, J. L. **Fluoride glass research in France: fundamentals and applications.** *Journal of Fluorine Chemistry*, Amsterdam, v. 107, p. 265–272, 2001.
- AKERMAN, M. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro.** São Carlos: CETEV, nov. 2000.
- ALVES, L. O. *et al.* **Vidros. Cadernos Temáticos – Química Nova na Escola,** São Paulo, ed. esp., maio 2001.
- ANDRESEN, T. L. *et al.* **Luminescence of Eu<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses: evidence of <sup>5</sup>D<sub>1</sub>→<sup>7</sup>F<sub>j</sub> emissions.** *Journal of Luminescence*, [S.l.], v. 128, p. [s.p.], 2008.
- BATISTA, G. **Niobium and tantalum-based phosphate glasses and glass-ceramics for photonic applications.** 2024. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2024.
- BINNEMANS, K. **Interpretation of europium(III) spectra.** *Coordination Chemistry Reviews*, Amsterdam, v. 295, p. 1–45, 2015.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials.** Berlin: Springer, 1994.
- BROW, R. K. **Review: the structure of simple phosphate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 263–264, p. 1–28, 2000.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials: science and engineering.** 2. ed. New York: Springer, 2013.
- CASSANJES, F. C. **Vidros à base de óxido de telúrio para dispositivos fotônicos.** 2003. 187 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.
- DEUBENER, J. *et al.* **Updated definition of glass-ceramics.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 501, p. 3–10, dez. 2018.

DORENBOS, P. **4f-level locations of the trivalent lanthanides in inorganic compounds.** *Journal of Luminescence*, Amsterdam, v. 104, p. 239–260, 2003.

ELBATAL, F. H.; AZOOZ, M. A.; ELKADER, A. A. **Thermal and structural studies of rare-earth phosphate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 351, p. 1120–1127, 2005.

EL-MALLAWANY, R. *et al.* **Some physical properties of new oxyfluoride glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 184, p. 141–146, 1995.

FELDMANN, C. *et al.* **Luminescent nanomaterials: recent trends and future aspects.** *Advanced Functional Materials*, Weinheim, v. 13, n. 7, p. 511–516, 2003.

FERREIRA, E. B.; ZANOTTO, E. D. **Nano vitrocerâmica de escória de aciaria.** *Química Nova*, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 731–735, 2002.

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

HE, X. *et al.* **Enhanced luminescence of Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> co-doped oxyfluoride glass-ceramics by controlled heat treatment.** *Ceramics International*, Amsterdam, v. 50, p. 8311–8318, 2024.

HENDERSON, B.; IMBUSCH, G. F. **Optical spectroscopy of inorganic solids.** Oxford: Oxford University Press, 1989.

HOODA, A. *et al.* **Structural and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup>-doped phosphate glasses.** *Optical Materials*, Amsterdam, v. 94, p. [s.p.], 2019.

HUANG, W. **Understanding glass structure from vibrational spectroscopy.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 358, p. 2997–3006, 2012.

MANDAL, A. *et al.* **Raman spectroscopy study of the structure of lithium and sodium ultraphosphate glasses.** *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, v. 223, p. 21–31, 1998.

MANDAL, A. *et al.* **Emerging role of local and extended range molecular structure in tuning dissolution of sodium phosphate glasses.** *International Journal of Applied Glass Science*, [S.l.], v. 12, p. [s.p.], 2021.

MAURO, J. C.; GUYER, J. E.; KRAUSE, D. L. **Modeling the glass transition temperature of oxide glasses**. *Journal of the American Ceramic Society*, Hoboken, v. 97, n. 8, p. 241–250, 2014.

MENDOZA, V. G. **Preparação e caracterização de vidros foto-termo-refrativos no sistema  $\text{GeO}_2\text{--LaF}_3$** . 2021. 110 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2021.

MÖNCKE, D.; ECKERT, H. **Review on the structural analysis of fluoride-phosphate and fluorophosphate glasses**. *Journal of Non-Crystalline Solids: X*, Amsterdam, v. 3, p. 100026, 2019.

POLISHCHUK, S. A. *et al.* **Oxyfluoride glasses: a review**. *Glass Physics and Chemistry*, Moscow, v. 37, p. 1–20, 2011.

RAJAGUKGUK, J. *et al.* **Investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  doped oxy-fluoride phosphate glass for red laser gain medium application**. *Integrated Ferroelectrics*, London, v. 225, n. 1, p. 80–92, 2022.

RAJAGUKGUK, R.; SUPARDI, N.; SURONO, H. **Optical and luminescent properties of rare-earth-doped phosphate and fluorophosphate glasses**. *Optical Materials*, Amsterdam, v. 126, p. 112004, 2022.

REISFELD, R.; JØRGENSEN, C. K. **Luminescence and energy transfer in rare earth ions**. Berlin: Springer, 1977.

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

SERNA-GALLÉN, P.; BELTRÁN-MIR, H.; CORDONCILLO, E. **Practical guidance for easily interpreting the emission and physicochemical parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  in solid-state hosts**. *Ceramics International*, v. 49, p. 41078–41089, 2023.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1997.

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

SOUSA, B. P. **Síntese e caracterização de vidros no sistema  $KPO_3-Ta_2O_5$** . 2018. 83 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2018.

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

TSUCHIDA, J. E. *et al.* **Structure of ternary aluminum metaphosphate glasses**. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 115, n. 40, p. 19804–19813, 2011.

YUE, Y. *et al.* **Structural stability of NaPON glass upon heating in air and nitrogen**. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 482, p. 137–146, 2018.

ZACHARIASEN, W. H. **The atomic arrangement in glass**. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 54, n. 10, p. 3841–3851, 1932.

ZANOTTO, E. D. **Comunicação pessoal na Escola de Vidros**. Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

ZHANG, L. *et al.* **A Raman study of iron–phosphate crystalline compounds and glasses**. **Journal of the American Ceramic Society**, Hoboken, v. 94, n. 4, p. 1206–1215, 2011.

ZHANG, X. *et al.* **Luminescence and lifetime of  $Eu^{3+}$  in oxyfluoride glass-ceramics containing  $LaF_3$  nanocrystals**. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 386, p. 36–41, 2014.

ZIEMATH, E. C. **Caracterização de vidros e vitrocerâmicas com composição  $2Na_2O \cdot CaO \cdot 3SiO_2$** . 1990. Tese (Doutorado em Física Aplicada) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.