

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - MG

LIA MARA SILVA MARCONDES

**VIDROS E VITROCERÂMICAS CONTENDO ÓXIDO DE NIÓBIO PARA
DISPOSITIVOS LUMINESCENTES**

Alfenas/MG

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - MG

LIA MARA SILVA MARCONDES

**VIDROS E VITROCERÂMICAS CONTENDO ÓXIDO DE NIÓBIO PARA
DISPOSITIVOS LUMINESCENTES**

Tese apresentada como parte das exigências para a
obtenção do título de Doutor em Química – Área de
concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Gaël Yves Poirier
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Gonçalves Vivas

Alfenas/MG

2019

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

M333v Marcondes, Lia Mara Silva.
Vidros e vitrocerâmicas contendo óxido de nióbio para dispositivos luminescentes ./ Lia
Mara Silva Marcondes . - Alfenas / MG, 2019.

163 f.-

Orientador: Gaël Yves Poirier .

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas – 2019.

Bibliografia

1. Vitrocerâmicas. 2. Terras-raras. 3. Dispositivos ópticos . I. Poirier, Gaël Yves .
- II. Título.

CDD - 546

Lia Mara Silva Marcondes

“Vidros e vitrocerâmicas contendo óxido de nióbio para dispositivos luminescentes”.


A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 3/7/19

Prof. Dr. Gael Yves Poirier
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: 

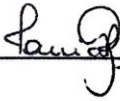
Prof. Dr. Sidney Jose Lima Ribeiro
Instituição: Universidade Estadual Paulista

Assinatura: 

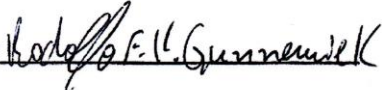
Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut-USP-
Ribeirão Preto-SP

Assinatura: 

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek
Instituição: Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus pela vida e amparo em todos os momentos. Gratidão!

Aos meus pais, Olézio Vieira Marcondes e Rose Meire Almeida e Silva Marcondes, pelo amor e apoio incondicional. Muito, muito obrigada!

Ao meu marido Giovani Messias Silva pela torcida, incentivo e paciência. Eu não poderia ter escolhido uma pessoa melhor para me acompanhar nessa linda jornada.

À Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG) pelos recursos oferecidos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Aos professores e aos técnicos da Universidade Federal de Alfenas. Em especial, ao Prof. Dr. Gaël Yves Poirier pela orientação, atenção e paciência. Obrigada por compartilhar seus conhecimentos e pela confiança. Agradeço também a Profa. Dra. Fábiana Castro Cassanjes por compartilhar seus conhecimentos e pela confiança. Muito obrigada!

Aos amigos do grupo de pesquisa em vidros, Camila, Cristiano, Juliana, Carolina, José Tadeu, Bianca, Gislene, Natã, Sérgio, Luis Felipe, Lais e Renato. Vocês foram mais que companheiro de grupo, vocês foram grandes amigos e essenciais nessa jornada!

Às minhas amigas Lucíola e Luisa pelo carinho e torcida, que foram de suma importância para a continuidade deste trabalho. Além do meu colega Jeferson, pela amizade e longas horas de conversas sobre pesquisa e perspectivas de vida.

À Prof. Dra. Rogéria Rocha Gonçalves, Prof. Dra. Andréa Simone Stucchi e ao Prof. Dr. Danilo Manzani e Prof. Dr. Sidney Ribeiro pelas contribuições e/ou por permitir o acesso aos equipamentos para caracterização destes materiais.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que me auxiliaram esta trajetória. Muito obrigada!!

RESUMO

Vidros e vitrocerâmicas nanocristalinas germanatos contendo óxido de nióbio foram preparados com boa qualidade óptica e ampla janela de transparência. A adição de até 20% molar de Nb_2O_5 foi possível no sistema vítreo $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ não-dopado e a formação de clusters NbO_x na rede germanato foi identificada nas amostras com maiores teores de Nb_2O_5 . Amostras vítreas do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopadas e codopadas com íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ variando a concentração de Nb_2O_5 também foram sintetizadas. De modo geral, observou-se que a adição de Nb_2O_5 na matriz hospedeira pode alterar as propriedades fotoluminescentes do material, como o aumento da eficiência quântica de fotoluminescência e alargamento da banda na região de $1,5 \mu\text{m}$ nas amostras contendo íons Er^{3+} . Por este motivo, vitrocerâmicas com 15% molar de Nb_2O_5 do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopadas e codopadas com íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram sintetizadas e a fase $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ foi identificada após a realização de tratamento térmico. As propriedades fotoluminescentes foram modificadas nas vitrocerâmicas obtidas até a cristalização completa dos nanocristais (20 horas de tratamento térmico) em relação ao vidro precursor. Este comportamento foi observado devido à inserção dos íons terras-raras nos nanocristalitos que altera a magnitude do campo cristalino ao redor dos íons e permite uma interação adequada entre eles. Finalmente, amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopadas com até 2,0% molar de Er_2O_3 foram preparadas. As amostras com alto teor de érbio apresentaram maior efetividade no processo de conversão ascendente de energia e a variação do teor de érbio permitiu um ajuste na coloração verde e vermelho. Desta forma, pode-se dizer que vidros e vitrocerâmicas nióbio germanatos dopadas com íons terras-raras são candidatos para aplicação em fotônica, como por exemplo, amplificadores ópticos e lasers na região do visível e infravermelho.

Palavras chave: Vitrocerâmicas. Terras-raras. Dispositivos ópticos.

ABSTRACT

Niobium germanate glasses and nanocrystalline glass-ceramics were obtained with good optical quality and wide transparency window. Undoped $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ glasses are formed with the addition of up to 20 mol% of Nb_2O_5 . In glasses with high niobium content the formation of NbO_x clusters in the germanate network was identified. Eu^{3+} -doped, Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ glasses varying the concentration of Nb_2O_5 were also manufactured. In general, addition of Nb_2O_5 in the host may alter the photoluminescent properties of the material such as the increase in the photoluminescence quantum efficiency and the broadband around $1.5\ \mu\text{m}$ in the Er^{3+} -doped samples. For this reason, Eu^{3+} -doped, Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ glasses-ceramics with 15 mol% Nb_2O_5 were synthesized. $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ phase was identified in the glass-ceramic samples obtained by heat treatment. The photoluminescent properties were modified in glass ceramics with complete crystallization (20 hours of heat treatment) in relation to the precursor glass. This behavior occurs due to the insertion of the rare-earth ions in the nanocrystal that alters the strength of the crystalline field around the ions and allows an adequate interaction between them. Finally, $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ glass and glass-ceramic samples doped with up to 2,0 mol% of Er_2O_3 were prepared. High erbium contents exhibited strong enhancement of upconversion emission and the erbium content allowed a visible tunable phosphor emitting either red-to-green light. Thus, rare-earth-doped niobium germanate glass and glass-ceramic are candidates for photonics application, such as optical amplifiers, visible and NIR lasers.

Keyword: Glass-ceramics. Rare-earth. Optical devices.

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

θ	ângulo de difracção
Ω_λ	parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt
β_R	razão de ramificação
$\Delta\beta$	largura à meia altura
ν	frequência da transição
τ_R	tempo de vida radiativo
τ_{exp}	tempo de vida experimental
τ_1	tempo de vida curto
τ_2	tempo de vida longo
$\tau_{1/e}$	tempo de vida médio
σ_a	seção de choque de absorção
σ_e	seção de choque de emissão estimulada
δT_c	altura do pico de cristalização
η	eficiência quântica de fotoluminescência
A_T	probabilidade de emissão radiativa
C	velocidade da luz no vácuo
DSC	calorimetria diferencial de varredura
e	carga do elétron
E_a	energia de ativação
EXAFS	espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X estendidos (<i>extend X-ray absorption fine structure</i>)
ESA	absorção de estado excitado (<i>excited-state absorption</i>)
ETU	conveso ascendente por transferência de energia (<i>energy transfer upconversion</i>)
EY	codopagem com érbio e itérbio
f_{exp}	fora do oscilador experimental
f_{cal}	fora do oscilador calculado
FTIR	espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier
FWHM	largura à meia altura da banda (<i>full width at half maximum</i>)

$G(\lambda)$	coeficiente de ganho óptico
h	constante de Planck
I	comprimento do caminho óptico da amostra
IV	infravermelho
K	constante de Boltzman
L	comprimeno de onda da radiação
m	massa do elétron
MET	microscopia eletrônica de transmissão
n	índice de refração
N	número de íons Er^{3+} por cm^3
NBO	oxigênio não-ligante (<i>non-bridging oxygen</i>)
P	inversão de população
pg	página
R	constante dos gases ideais
SAED	difração de elétrons de área selecionada (<i>selected area electron diffraction</i>)
rms	raiz do valor quadrático médio
t	diâmetro médio do cristalito
T	temperatura
T_c	temperatura de cristalização máxima
TE	transversal elétrica
T_f	temperatura de fusão do cristal
T_g	transição vítrea
TM	transversal magnética
TR	terras-raras
TT	tratamento térmico
T_x	temperatura de início de cristalização
$T_x - T_g$	parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização
VC	vitrocerâmica
Z_U	função de partição do nível de energia superior
Z_I	função de partição do nível de energia inferior
E_{ZL}	energia para excitar os íons Er^{3+} do estado fundamental $^4\text{I}_{13/2}$ para o estado excitado $^4\text{I}_{15/2}$

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação da cadeia um vidro alcalino nióbio germanato dopado com íons terras-raras.....	26
Figura 2 -	Imagens de microscopia eletrônica de varredura com nucleação (a) homogênea em vidros $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-F}$ e (b) heterogênea em vidros $\text{GeO}_2\text{-BaO-MnO}$	28
Figura 3 -	Diagrama dos níveis de energia para os íons lantanídeos na matriz LaF_3 ...	30
Figura 4 -	Diagrama parcial de energia dos íons (a) Eu^{3+} e (b) Yb^{3+} e Er^{3+} , e alguns processos de energia.....	33
Figura 5 -	Atenuação de fibra óptica de SiO_2 divididas em bandas de telecomunicações e região de bandas de emissão de alguns lantanídeos em diferentes matrizes.....	33
Figura 6 -	Espectro de coeficiente de ganho para os vidros (a) germanosilicato, (b) silicato e (c) germanato.....	38
Figura 7 -	Diagramas de energia simplificado dos íons $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ com os possíveis mecanismo de transferência de energia entre os íons.....	39
Figura 8 -	(a) Diagrama parcial dos níveis de energia e possíveis mecanismos de transferência de energia entre os íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e (b) o diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra com os íons Ho^{3+}	40
Figura 9 -	(a) Difrátogramas de raios X e (b) espectros de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm da amostra $50\text{GeO}_2\text{-10PbF}_3\text{-39,5PbO-0,5ErF}_3$ sem tratamento e com tratamento térmico.....	41
Figura 10 -	(a) Espectro de emissão com excitação em 514,5 nm para as amostras com 2% de íons Er^{3+} e (b) Largura de banda à meia altura (FWHM, <i>full width at half maximum</i>) e tempos de vida para as amostras com diferentes concentrações de germânio e érbio.....	44
Figura 11 -	Amostras do sistema binário $90\text{GeO}_2\text{-10Nb}_2\text{O}_5$	54
Figura 12 -	Amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5\text{-10K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25% molar.....	54

Figura 13 -	Curvas DSC para as amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar.....	55
Figura 14 -	Difratogramas de raios X para as amostras (a) $90\text{Ge}10\text{Nb}$, (b) $65\text{GeO}_2-25\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ e (c) parâmetros de rede e imagens tridimensionais da estrutura $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ (ICSD 067738).....	57
Figura 15 -	Difratogramas de raios X para as amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar.....	58
Figura 16 -	Difratogramas de raios X para as amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar, tratadas termicamente na temperatura de cristalização e suas atribuições.....	59
Figura 17 -	Espectro FTIR (a) das amostras $90\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $65\text{GeO}_2-25\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ e precursores GeO_2 e Nb_2O_5 (b) do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20\%$ molar.....	61
Figura 18 -	Espectro vibracional de espalhamento Raman (a) dos precursores GeO_2 e Nb_2O_5 e das amostras não-vítreas $90\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $65\text{GeO}_2-25\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ e (b) do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20\%$ molar.....	62
Figura 19 -	Janela de transmissão e <i>band gap</i> do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20\%$ molar.....	66
Figura 20 -	Amostras dos sistemas a) $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$; b) $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ e c) $(89,4-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$, com $x = 0, 10$ e 20%.....	68
Figura 21 -	Curvas DSC para as amostras do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 sem dopagem, dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	69
Figura 22 -	Difratogramas de raios X para as amostras do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	71
Figura 23 -	Janela de transparência para amostras do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons (a) Eu^{3+} , (b) Er^{3+} e (c) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	73

Figura 24 - Espectros de absorção com atribuições das bandas para amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons (a) Eu^{3+} , (b) Er^{3+} e (c) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	74
Figura 25 - Espectro seção de choque de absorção e emissão para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com (a) 0%, (b) 10% e (c) 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	78
Figura 26 - Espectro de coeficiente de ganho com várias taxas de inversão de população para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com (a) 0%, (b) 10% e (c) 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	79
Figura 27 - Espectros de excitação para emissão fixa em 612 nm para as amostras vítreas $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5\text{-10K}_2\text{O-0,1Eu}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 10$ e 20%	80
Figura 28 - Espectro de emissão com excitação em 393 nm e 464 nm para as amostras vítreas $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5\text{-10K}_2\text{O-0,1Eu}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 10$ e 20%	81
Figura 29 - Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^5\text{D}_0$ com excitação em 393 nm e emissão fixada em 612 nm para as amostras $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5\text{-10K}_2\text{O-0,1Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10$ e 20%)	82
Figura 30 - Espectro de excitação fixando a emissão em 1550 nm para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	84
Figura 31 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em (a) 380, (b) 520 e (c) 980 nm para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	85
Figura 32 - Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1550 nm para as amostras $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-xNb}_2\text{O}_5\text{-10K}_2\text{O-0,1Er}_2\text{O}_3$, ($x = 0, 10$ e 20%)	86
Figura 33 - Espectro de excitação fixando a emissão em 1550 nm para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+}	88
Figura 34 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em (a) 380, (b) 520 e (c) 980 nm para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+}	89

- Figura 35 - Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 980 nm e emissão fixada em 1550 nm para as amostras $(89,4-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$90
- Figura 36 - Espectro de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} variando a potência de excitação em 980 nm de 1000 mW e 1600 mW.....91
- Figura 37 - (a) Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} variando a potência de excitação em 980 nm de 1000 mW e 1600 mW; e (b) diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , considerando a transferência de energia.....92
- Figura 38 - (a) Gráficos $\text{Log I} \times \text{Log P}$ das amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} na região do verde (b) Mecanismos de conversão ascendente ESA e ETU (Adaptado ZHOU, 2015, p. 399).....93
- Figura 39 - Dados isotérmicos para amostra 15Nb: (a) curvas de DSC obtidas pelo tratamento térmico de uma hora em 644 e 654°C, (b) gráfico da fração cristalina das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas por uma hora e (c) gráfico $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$95
- Figura 40 - Curvas DSC para as amostras em pó 15Nb com granulometria 45, 53, 63, 75 e 90 μm e variação dos parâmetros δT_c e $T_c^2/(\Delta T_c)$ em função do tamanho da partícula.....97
- Figura 41 - (a) curvas de DSC obtidas após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e (b) valores de T_c e δT_c , para cada tratamento.....98
- Figura 42 - (a) curvas de DSC obtidas após os tratamentos térmicos em 614°C por diferentes tempos e (b) valores de T_c e δT_c , para cada tratamento.....99
- Figura 43 - (a) curvas de DSC obtidas após os tratamentos térmicos em 614°C por 4 horas, seguido do tratamento em 624 °C por diferentes tempos e (b) valores de T_c e altura da T_c , $(\delta T)_c$, para cada tratamento.....100

Figura 44 - Amostras do sistema ternário $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas em 624°C	101
Figura 45 - Difratoogramas de raios X das amostras $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas em 624°C	101
Figura 46 - Espectro de espalhamento Raman da amostra $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas em 624°C	103
Figura 47 - Espectros eletrônicos do sistema ternário $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 10, 20 e 100 horas em 624°C	104
Figura 48 - Amostras do sistema vítreo $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$; $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ e $74,4\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$	105
Figura 49 - Curvas DSC para as amostras do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem dopagem, e dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	106
Figura 50 - Difratoogramas de raios X para as amostras do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sem tratamento térmico e após tratamento térmico.....	107
Figura 51 - (a) Imagem TEM com inserção o padrão SAED e (b) Imagem TEM de alta resolução para a amostra $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico por 20 horas no segundo patamar.....	108
Figura 52 - Espectros de absorção dos vidros e vitrocerâmicas do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ com íons (a) Eu^{3+} , (b) Er^{3+} e (c) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	109
Figura 53 - Espectro de coeficiente de ganho com várias taxas de inversão de população para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com íons Er^{3+} (a) sem tratamento térmico e (b) com 100 horas de tratamento.....	113
Figura 54 - Espectros de excitação para emissão fixa em 612 nm para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	115

Figura 55 - Espectro de emissão com excitação em 395 nm e 464 nm para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Eu ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	115
Figura 56 - Curvas de decaimento exponencial de fotoluminescência do estado excitado ⁵ D ₀ com excitação em 395 nm e emissão fixada em 612 nm para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Eu ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	117
Figura 57 - Espectro de excitação para emissão fixa em 1530 nm (normalizada em 520 nm) para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	119
Figura 58 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 520 nm (normalizada em 980 nm) para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	119
Figura 59 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 980 nm (normalizada em 1530 nm) para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	120
Figura 60 - Representação bidimensional da estrutura K ₂ Nb ₁₄ O ₃₆ (ICSD 067738).....	121
Figura 61 - Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado ⁴ I _{13/2} com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	121
Figura 62 - Espectro de excitação para emissão fixa em 1530 nm (normalizada em 520 nm) para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	124
Figura 63 - Espectro de emissão na região do infravermelho sob excitação em 520 nm normalizada em 1022 nm para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	125
Figura 64 - Diagrama parcial de energia dos íons Er ³⁺ e Yb ³⁺ com alguns possíveis processos de energia.....	125
Figura 65 - Espectro de emissão na região do infravermelho sob excitação em 520 nm normalizada em 1530 nm para as amostras 74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	126

- Figura 66 - Curvas de decaimento de fotoluminescência (a) do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 980 nm e emissão fixada em 1530 nm e (b) do estado excitado $^2F_{5/2}$ e emissão fixada em 1025 nm para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....127
- Figura 67 - (a) Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm (500 mW) normalizadas em 547 nm e (b) diagrama de cromaticidade 1931 CIE das amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....129
- Figura 68 - (a) Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm variando a potência de excitação de 100 mW e 1500 mW e as respectivas curvas $\text{Log } I \times \text{Log } P$ (b) Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras vítrea e vitrocerâmicas com 20 e 100 horas de tratamento térmico do sistema $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$131
- Figura 69 - Amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....132
- Figura 70: - Curvas DSC para as amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.....133
- Figura 71 - Curvas DSC para as amostras vítreas em pó do sistema $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.....135
- Figura 72 - Curvas DSC para as amostras vítreas em pó com diferentes granulometrias para as amostras vítreas em pó do sistema $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.....136
- Figura 73 - Difractogramas de raios X para as amostras do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sem tratamento térmico e após tratamento térmico.....137
- Figura 74 - (a) Imagem TEM e (b) Imagem TEM de alta resolução para a amostra $74,2\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,8\text{Er}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico por 20 horas no segundo patamar.....138

Figura 75 - Janela de transmissão para amostras (a) vítreas e (b) vitrocerâmicas de composição: $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....	139
Figura 76 - Espectro de excitação para emissão fixa em 1530 nm (normalizado em 980 nm) das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....	143
Figura 77 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 520 nm (normalizado em 980 nm) das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....	144
Figura 78 - Diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+} com alguns possíveis processos de energia.....	145
Figura 79 - Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 980 nm (normalizado em 1530 nm) das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....	146
Figura 80 - Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm para as amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....	147
Figura 81 - Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm (500 mW) para as amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 1,0$ e $2,0\%$ molar).....	148
Figura 82 - (a) Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm (500 mW) e (b) diagrama de cromaticidade 1931 CIE das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).....	149

LÍSTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Lista de reagentes utilizados.....	47
Tabela 2 -	Nomenclatura, composição molar nominal e condições de obtenção das amostras vítreas.....	49
Tabela 3 -	Nomenclatura, temperaturas e tempos utilizados na fabricação das vitrocerâmicas.....	50
Tabela 4 -	Temperaturas características e parâmetro de estabilidade das amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar.....	56
Tabela 5 -	Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras dos reagentes precursores GeO_2 e Nb_2O_5 e da amostra $90\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$	62
Tabela 6 -	Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25% molar.....	62
Tabela 7 -	Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras dos reagentes precursores GeO_2 e Nb_2O_5 e da amostra $90\text{GeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$	64
Tabela 8 -	Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20$ e 25% molar.....	64
Tabela 9 -	Temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	70
Tabela 10 -	Valores de força do oscilador experimental e calculada ($\times 10^{-6}$) para a amostra do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	75
Tabela 11 -	Valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt para a amostra do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	75

Tabela 12 -	Valores de probabilidade de transição radiativa (A_R , s^{-1}), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R , ms) para a amostra do sistema $GeO_2-Nb_2O_5-K_2O$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}76
Tabela 13 -	Razão de intensidade das transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , excitadas em 393nm e 464nm.....82
Tabela 14 -	Tempos de vida experimentais do estado excitado 5D_0 com excitação em 393 nm e emissão fixada em 612 nm, parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica para as amostras $(89,9-x)GeO_2-xNb_2O_5-10K_2O-0,1Eu_2O_3$ com $x = 0, 10$ e 20%.....82
Tabela 15 -	Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1550 nm, e eficiência quântica para as amostras $(89,9-x)Ge.....O_2-xNb_2O_5-10K_2O-0,1Er_2O_3$ com $x = 0, 10$ e 20%.....86
Tabela 16 -	Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 980 nm para emissão fixada em 1550 nm e eficiência quântica para as amostras $(89,4-x)GeO_2-xNb_2O_5-10K_2O-0,1Er_2O_3-0,5Yb_2O_3$ com $x = 0, 10$ e 20%.....90
Tabela 17 -	Dados obtidos a partir da análise dos gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln t$ pelo método isotérmico.....96
Tabela 18 -	Temperaturas características e parâmetro de estabilidade das amostras do sistema $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ sem dopagem, dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+}106
Tabela 19 -	Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras do sistema $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ dopadas com íons Er^{3+} sem tratamento térmico e com até 10 horas de tratamento.....110
Tabela 20 -	Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras do sistema $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ dopadas com íons Er^{3+} com tratamento térmico entre 15 e 100 horas.....110
Tabela 21 -	Valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt para a amostra do sistema $GeO_2-Nb_2O_5-K_2O$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}111

Tabela 22 -	Valores de probabilidade de transição radiativa (A_T , s^{-1}), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R , ms) para as amostras do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ dopadas com íons Er^{3+} sem tratamento térmico e com até 10 horas de tratamento.....	112
Tabela 23 -	Valores de probabilidade de transição radiativa (A_T , s^{-1}), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R , ms) para as amostras do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ dopadas com íons Er^{3+} com tratamento térmico entre 15 e 100 horas.....	112
Tabela 24 -	Razão de intensidade das transições eletrônicas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ das amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico, excitadas em 395nm e 464nm.....	116
Tabela 25 -	Tempos de vida experimentais do estado excitado ${}^5\text{D}_0$ com excitação em 395 nm e emissão fixada em 612 nm, índice de refração, parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	117
Tabela 26 -	Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm e eficiência quântica para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	122
Tabela 27 -	Valores de FWHM, índice de refração, tempos de vida experimentais do estado excitado ${}^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} e do estado excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.....	128
Tabela 28 -	Temperaturas características e parâmetro de estabilidade para as amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $(75\text{-}x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.....	134
Tabela 29 -	Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vítreas do sistema $(75\text{-}x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ com até $0,8\%$ de Er_2O_3	141
Tabela 30 -	Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vítreas do sistema $(75\text{-}x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}x\text{Er}_2\text{O}_3$ com concentração de Er_2O_3 acima de $1,0\%$	141

Tabela 31 -	Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vitrocerâmicas do sistema $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ com até 0,8% de Er_2O_3	141
Tabela 32 -	Valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt para a amostra do sistema $\text{GeO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+}	142
Tabela 33 -	Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm e eficiência quântica para as amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e 2,0% molar).....	147

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
2	REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1	VIDROS E VITROCERÂMICIAS	24
2.2	CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS	27
2.3	OS ELEMENTOS TERRAS-RARAS	29
2.3.1	O íon Eu^{3+}	31
2.3.2	Os íons Er^{3+} e Yb^{3+}	32
2.3.3	Teoria de Judd-Ofelt	34
2.4	VIDRO GERMANATOS CONTENDO NIÓBIO	37
3	OBJETIVO	46
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	47
4.1	REAGENTES UTILIZADOS	47
4.2	PREPARAÇÃO DOS VIDROS E VITROCERÂMICAS	48
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	50
4.3.1	Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)	50
4.3.2	Difratometria de raios X (DRX)	51
4.3.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	51
4.3.4	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	51
4.3.5	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV	52
4.3.6	Espectroscopia de fotoluminescência	52
4.3.7	Índice de Refração (M-Line e elipsometria)	52
4.3.8	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	VIDROS DO SISTEMA VÍTREO $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$	54
5.1.1	Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)	55
5.1.2	Difratometria de raios X (DRX)	56
5.1.3	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	60
5.1.4	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	62
5.1.5	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV	65

5.1.6	Índice de Refração (M-Line)	67
5.2	VIDROS DO SISTEMA VÍTREO (90-x)GeO ₂ -xNb ₂ O ₅ -10K ₂ O DOPADOS COM TERRAS-RARAS	68
5.2.1	Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)	69
5.2.2	Difratometria de raios X (DRX)	71
5.2.3	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV	72
5.2.4	Espectroscopia de fotoluminescência	80
5.2.4.1	<i>Amostras dopadas com Eu³⁺ (89,9-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃</i>	80
5.2.4.2	<i>Amostras dopadas com Er³⁺ (89,9-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃</i>	83
5.2.4.3	<i>Amostras codopadas com Er³⁺/Yb³⁺ (89,4-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃-0,5Yb₂O₃</i>	87
5.3	VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA 75GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O..	94
5.3.1	Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)	94
5.3.1.1	<i>Estudo cinético isotérmico</i>	94
5.3.1.2	<i>Tamanho de partícula</i>	96
5.3.1.3	<i>Otimização dos parâmetros de cristalização</i>	97
5.3.2	Difratometria de raios X (DRX)	101
5.3.3	Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman	102
5.3.4	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV	103
5.4	VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA 75GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O DOPADOS COM TERRAS-RARAS	105
5.4.1	Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)	105
5.4.2	Difratometria de raios X (DRX)	106
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	107
5.4.4	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR	109
5.4.5	Espectroscopia de fotoluminescência	114
5.4.5.1	<i>Amostras dopadas com Eu³⁺ 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃</i>	114
5.4.5.2	<i>Amostras dopadas com Er³⁺ 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃</i>	118
5.4.5.3	<i>Amostras codopadas com Er³⁺/Yb³⁺ 74,4GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃-0,5Yb₂O₃</i>	123

5.5	VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA VÍTREO 75GeO_2 - $15\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ DOPADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÉRBIO.....	132
5.5.1	Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)	133
5.5.2	Difratometria de raios X (DRX)	136
5.5.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	137
5.5.4	Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV	139
5.5.5	Espectroscopia de fotoluminescência	143
6	CONCLUSÕES	150
	REFERÊNCIAS	153

1 INTRODUÇÃO

O vidro é um material milenar que possui várias funções e vantagens. Hoje em dia, suas aplicações são essenciais e impulsionam novas pesquisas visando a melhoria de suas propriedades. As aplicações vão muito além de utensílios domésticos. Este material pode ser utilizado em células solares, dispositivos luminescentes, sensores ou amplificadores ópticos. Além disso, os vidros são materiais que podem ser 100% reciclados.

As pesquisas sobre os materiais vítreos têm ganhado destaque nas últimas décadas, uma vez que para determinadas aplicações, o estudo das propriedades do vidro pode resultar em uma maior eficiência do material. A preparação de vidros e vitrocerâmicas permite a variação da composição e a introdução de determinados íons opticamente ativos. O propósito deste trabalho foi a obtenção de vidros e vitrocerâmicas $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dopados com íons terras-raras visando a melhoria das propriedades luminescentes do material.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O avanço nas pesquisas sobre vidros o tem colocado como um material promissor sob o ponto de vista tecnológico, visto que o número de aplicações destinadas a este material tem aumentado bastante. Esta revisão bibliográfica apresenta os conceitos fundamentais sobre os vidros, vitrocerâmicas e dopagem com íons terras-raras.

2.1 VIDROS E VITROCERÂMICAS

O vidro é mencionado desde os primeiros registros históricos e pode ser considerado um dos materiais mais antigos produzidos pelo homem. Por este motivo, a data exata da sua descoberta é incerta. Acredita-se que foi descoberto pelos fenícios a 7000 a.C. A partir daí, novas aplicações vêm sendo encontradas, sendo possível dizer que o vidro segue seu caminho através da civilização.¹ Entretanto, este caminho teve um grande avanço nos últimos decênios quando a sua estrutura e suas propriedades foram

finalmente compreendidas. Desde então, uma infinidade de composições vem sendo descritas visando melhoria nas suas propriedades, tais como, óptica, resistência mecânica e térmica, dentre outras.

Além disso, ao longo dos anos, a definição de vidro enfrentou muitas controvérsias entre os pesquisadores. Atualmente, estes materiais são definidos como um material em estado condensado não-cristalino que exhibe o fenômeno de transição vítrea.² Ou seja, não são definidos restringindo a técnica de preparação e os materiais de origem, que podem ser orgânicos, inorgânicos ou metálicos.³

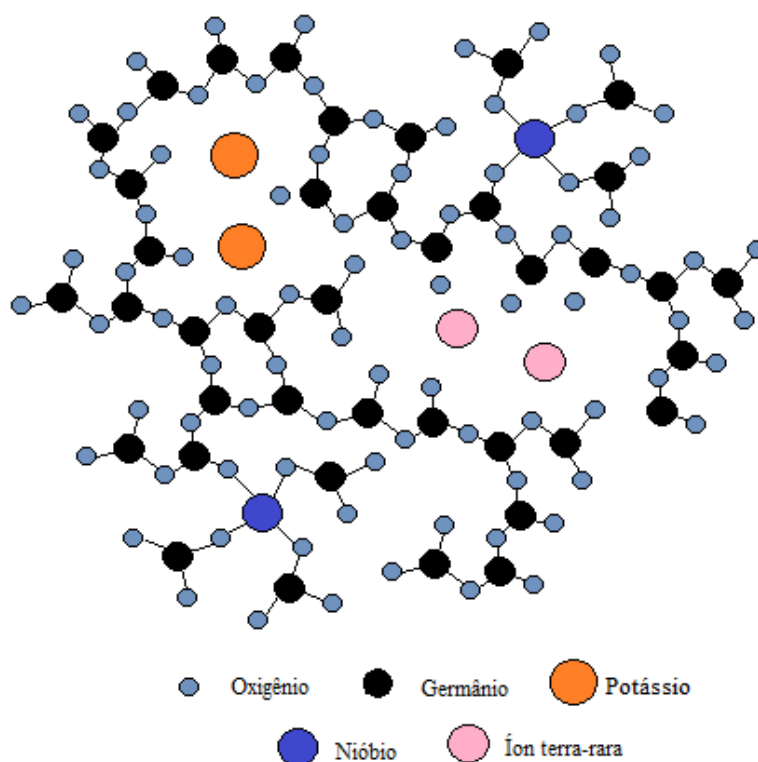
O fenômeno de transição vítrea (T_g) encontra-se, portanto, presente em todos os vidros. Este fenômeno corresponde a uma faixa de temperatura que são observadas algumas mudanças em certas propriedades, como por exemplo, coeficiente de expansão térmica, capacidade calorífica e coeficiente de compressibilidade.³ De modo geral, representa a passagem de um líquido super-resfriado para um estado vítreo.

Uma vasta gama de substâncias possui a capacidade de formar vidros,⁴ sendo possível a formação de vidros por diferentes estruturas e métodos de fabricação. Na ciência dos vidros, os compostos óxidos são classificados dependendo da sua função na estrutura do vidro. Os óxidos formadores são responsáveis pela formação da rede vítrea tridimensional, composta por ligações covalente entre oxigênios e, geralmente, ametais. Os óxidos chamados de modificadores são responsáveis pela ruptura da rede covalente do formador, e permitem a diminuição do ponto de fusão e viscosidade do líquido. Os óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos são os óxidos mais utilizados como modificadores. Os óxidos intermediários não têm a capacidade de formar a rede vítrea como os formadores, entretanto, podem ser inseridos na rede covalente tridimensional do formador.^{5,6} Por fim, outros aditivos podem ser adicionados à composição do vidro, como por exemplo, óxidos contendo íons opticamente ativos visando o estudo das propriedades ópticas do material.⁷

Neste trabalho foram preparados vidros germanatos (GeO_2 que atua como formador) contendo nióbio (Nb_2O_5 que atua como intermediário), potássio (K_2O que atua como modificador) e íons terras-raras (agentes absorvedores e emissores de luz). A Figura 1 mostra um pequeno resumo representativo bidimensional da estrutura do vidro e o comportamento de cada um dos óxidos na estrutura do vidro. De modo geral, a estrutura do vidro germanato é constituída por unidades tetraédricas GeO_4 , onde os quatro oxigênios podem conectar unidades adjacentes e formar a rede do vidro tridimensional.

A inserção do modificador provoca a quebra destas ligações e menor número de oxigênios que se conectam com unidades adjacentes. Os oxigênios que não formam ligações adjacentes são chamados de oxigênios não-ligantes (ou, do inglês, *non-bridging oxygen*, NBO). Por fim, a adição de óxido de nióbio (intermediário) permite a inserção de nióbio na estrutura principal do vidro.⁶ De modo geral, cada componente pode ser responsável por alterações nas propriedades térmicas, ópticas e estruturais do material.

Figura 1: Representação bidimensional da cadeia um vidro alcalino nióbio germanato dopado com íons terras-raras.



Fonte: Do autor.

Os vidros podem ser obtidos por diferentes métodos de fabricação, dentre eles pode-se citar: o processo sol-gel,⁸ processos baseados na deposição química de vapor,⁹ além do método tradicional que envolve fusão/resfriamento (“*melt-quenching*”).¹⁰ Este último método, envolve a fusão de materiais de partida, seguida do resfriamento rápido do fundido. Mas, apesar de ser o método mais antigo, ainda é o mais utilizado na fabricação dos vidros.

Diferentemente dos materiais vítreos, as vitrocerâmicas são materiais que possuem pelo menos uma fase cristalina dispersa na matriz vítrea e podem ser fabricadas

a partir da cristalização controlada de vidros.¹¹ A presença de cristais no vidro pode alterar determinadas propriedades quando comparada com a matriz vítrea sem cristais, como por exemplo, a resistência ao impacto, a resistência elétrica e/ou a qualidade óptica do material.¹² Desta forma, a fabricação de vitrocerâmicas pode ser interessante visando a melhoria das propriedades e pode ser feita por tratamento térmico adequado de um vidro precursor.

2.2 CRISTALIZAÇÃO EM VIDROS

A cristalização em vidros ocorre devido ao estado termodinamicamente metaestável do vidro. À temperatura ambiente, este estado permanece por períodos de tempo extremamente longos, uma vez que a alta viscosidade inibe o rearranjo estrutural para a nucleação e crescimento dos cristais.¹³ Contudo, no limite do tempo infinito, o vidro tende a desvitrificação, uma vez que a estrutura do vidro é semelhante à dos seus líquidos super-resfriados e relaxam espontaneamente.²

Uma desvitrificação mais rápida do vidro pode ocorrer quando o vidro é aquecido acima da T_g , sua viscosidade diminui e os átomos podem ser movimentar.¹³ Neste processo, se a energia e tempo para a quebra das ligações e difusão dos átomos forem suficientes, uma fase cristalina com equilíbrio termodinâmico é formada no líquido super-resfriado.¹⁴

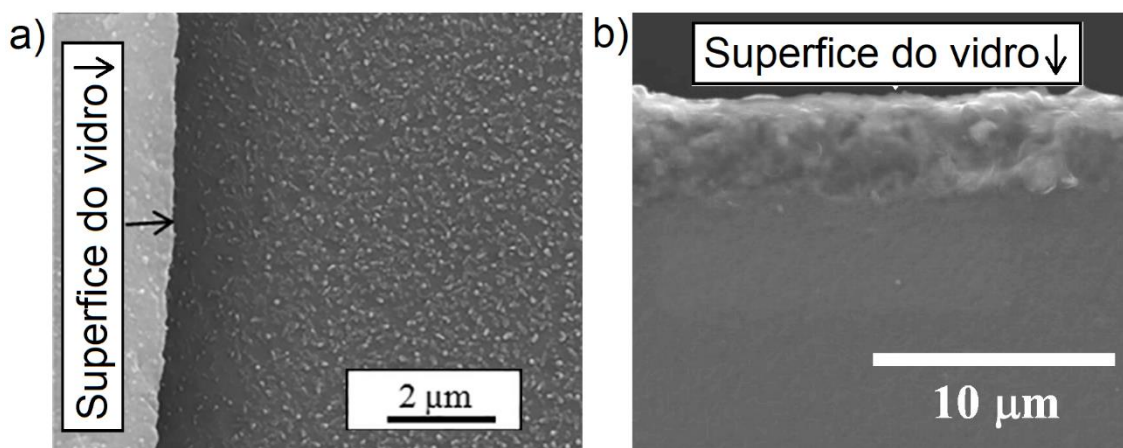
Desta forma, pode-se dizer que a formação de vidro e a cristalização são processos competitivos. Por isso, a preparação de materiais microestruturados sem a cristalização descontrolada do vidro requer o controle sobre a nucleação e crescimento dos cristais. A realização de tratamento térmico controlado (temperatura e tempo) pode permitir a produção de materiais microestruturados sem deformar involuntariamente a peça de vidro.¹¹ O tratamento térmico adequado permite, portanto, o rearranjo atômico (relaxação estrutural) em escala nanométrica¹⁴ e formação de vitrocerâmicas transparentes amplamente utilizados em aplicações ópticas atuais.

A obtenção de uma vitrocerâmica nanocristalina pode permitir a transmissão de luz se o processo de dispersão for minimizado. Para isso, o material deve possuir fases cristalinas dispersas suficientemente pequenas, menores do que o comprimento de onda da luz. Ou então, o material deve possuir isotropia óptica, ou seja, a diferença do índice de refração em todas as fases cristalinas e amorfa deve ser minimizada e a birrefringência

dentro da fase cristalina deve ser pequena.¹² Baseado na teoria de Rayleigh-Gans, a atenuação que ocorre devido ao espalhamento pode ser insignificativa se o tamanho das partículas for menor que 15 nm e a diferença do índice de refração da fase amorfa e cristalina for de 0,1. Entretanto, partículas com tamanhos inferiores à 30 nm e com diferenças no índice de refração de até 0,3 são aceitáveis se as partículas estiverem espalhadas. A distância entre as partículas não pode ser menor do que o raio da partícula, mas pelo menos seis vezes o tamanho do raio da partícula.¹⁵ Por este motivo, a determinação dos parâmetros ideais de tratamento térmico é tão importante.

Estudos térmicos podem ser utilizados para a otimização dos parâmetros de tratamento térmico.¹⁶ Assim como, para o estudo do mecanismo preferencial de cristalização, pelo método cinético isotérmico¹⁷ e diferentes tamanhos de partículas.¹⁸ Em vidros, o mecanismo de cristalização pode ocorrer por nucleação homogênea (volumétrica) ou heterogênea (superficial). A nucleação homogênea é um processo em que a nucleação ocorre em todo o volume do vidro. Diferentemente da nucleação heterogênea, em que a nucleação ocorre em locais referenciais no vidro, como interfaces pré-existentes ou defeitos superficiais.¹³ A Figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras com nucleação homogênea e heterogênea.^{19,20}

Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura com nucleação (a) homogênea em vidros $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-F}$ e (b) heterogênea em vidros $\text{GeO}_2\text{-BaO-MnO}$.



Fonte: (a) CASASOLA, PÉREZ, ROMERO (2016, p. 487) e (b) WADA et al. (2015, p. 130).

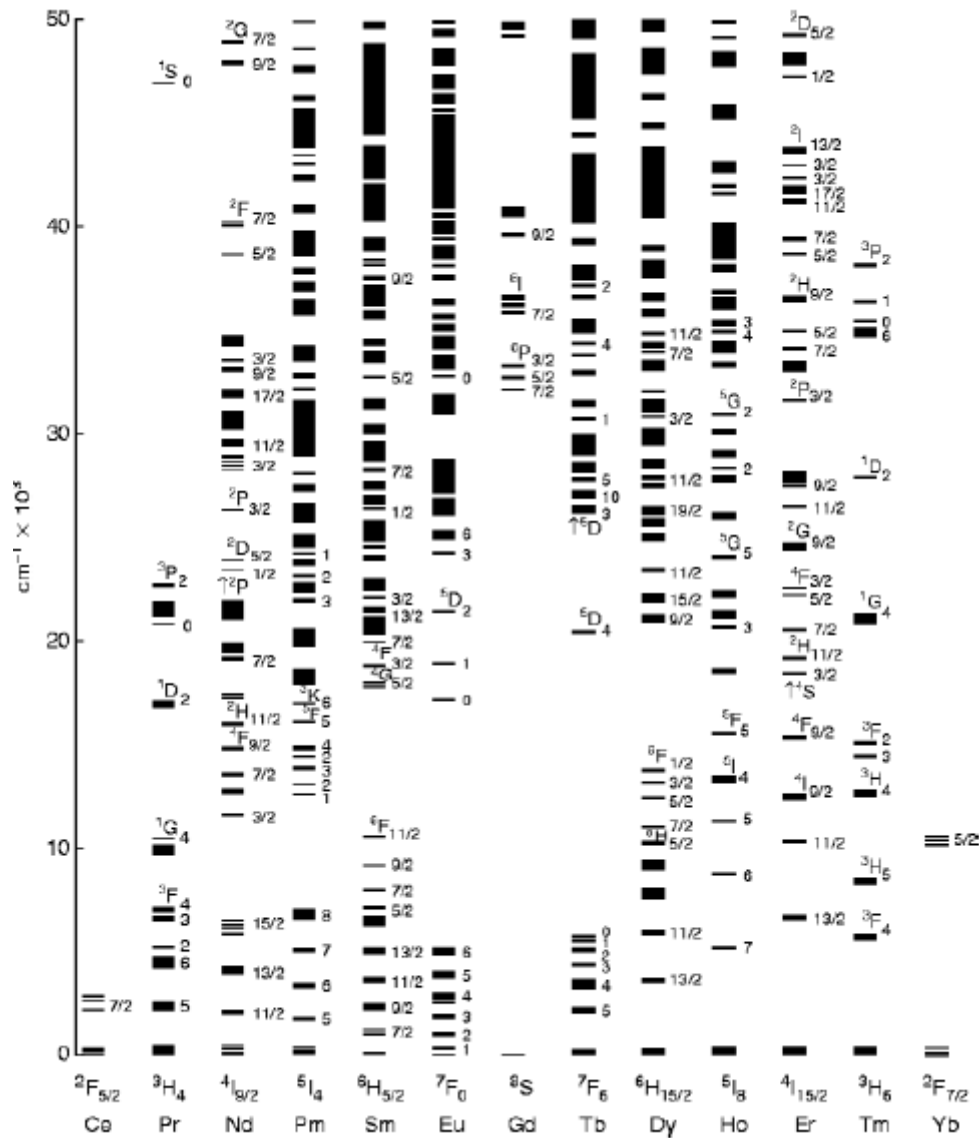
2.3 OS ELEMENTOS TERRAS-RARAS

Atualmente, uma série de aplicações são propostas para os vidros luminescentes, tais como: lasers na região do visível²¹, células solares mais eficientes²², telas²³ e marcadores biológicos²⁴. Nestes exemplos, os vidros foram dopados com determinados terras-raras (TR). Os terras-raras são elementos químicos que incluem os metais lantanídeos [do lantânio ($Z = 57$) ao lutécio ($Z = 71$)], além do escândio ($Z = 21$) e do ítrio ($Z = 39$). Os vidros dopados com estes elementos possuem uma vasta variedade de aplicações ópticas, uma vez são bons hospedeiros de íons lantanídeos triplamente ionizados que possuem propriedades ópticas dependentes das transições eletrônicas da configuração 4f. Além disso, estes íons possuem linhas de absorção e emissão estreitas (entre 10 e 100 cm^{-1}) e alta eficiência quântica de fotoluminescência.²⁵

Os lantanídeos (Ln) possuem configuração eletrônica com preenchimento progressivo da camada 4fⁿ (onde n varia de 0 a 14 elétrons) resultando na configuração [Xe] 6s² 4fⁿ 5d⁰⁻¹. Ou seja, neles podem ocorrer transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Entretanto, os íons Ln³⁺ possuem a distribuição eletrônica em ordem crescente de número quântico [Kr] 4d¹⁰ 4fⁿ 5s² 5p⁶. Os elétrons dos orbitais 4f são blindados pelos orbitais mais externos (5s 5p) e são pouco susceptíveis à influência do campo dos ligantes, o que resulta em transições com bandas estreitas,²⁵ diferentemente do que ocorre para as transições d-d, por exemplo.

Os níveis de energia referentes às transições eletrônicas são denominados como termos espectroscópicos ^{2S+1}L , sendo L o momento orbital total, S momento spin total e J momento angular total.²⁶ O operador hamiltoniano de campo central H_0 (interação elétron/núcleo) e várias outras interações, como a interação intereletrônica e o acoplamento spin-órbita, descrevem os níveis de energia de um íon TR. De modo geral, a interação elétron-elétron quebra a degenerescência dos microestados em termos $2S+1$ e o acoplamento spin-órbita desdobra os níveis ^{2S+1}L em J subníveis.²⁷ A Figura 3 mostra o diagrama com os níveis de energia dos termos $^{2S+1}L_J$ para os diferentes íons Ln³⁺.²⁸

Figura 3: Diagrama dos níveis de energia para os íons lantanídeos na matriz LaF₃.



Fonte: (a) CARNALL (1977, p.27)

As transições intraconfiguracionais f-f ($\Delta l = 0$) são proibidas pela regra de seleção de Laporte, que proíbe transições eletrônicas entre estados de mesma paridade de suas funções de onda. Entretanto, esta regra pode ser relaxada quando os íons TR são colocados na presença de um campo ligante. Há uma distorção na simetria esférica do íon livre e uma mistura de configuração eletrônica de paridades opostas ($4f^{n-1} 5d$ e $4f^n$). Além disso, a influência do campo ligante pode ainda quebrar a degenerescência do nível $2S+1L_J$ em $2J+1$ níveis Stark. No caso dos vidros, não existe um conjunto bem definido de parâmetros do campo ligante, uma vez que pode haver uma variedade de ambientes diferentes para os íons terras-raras ocuparem.²⁷

Atualmente, a base teórica para o estudo das transições intraconfiguracionais 4f está bem estabelecida.²⁵⁻²⁷ Este tipo de transição fornece aos materiais dopados interessantes aplicações ópticas. Sendo que, algumas aplicações devem-se, essencialmente, às intensas e quase monocromáticas emissões por parte destes elementos quando se encontram em redes hospedeiras apropriadas.

2.3.1 O íon Eu^{3+}

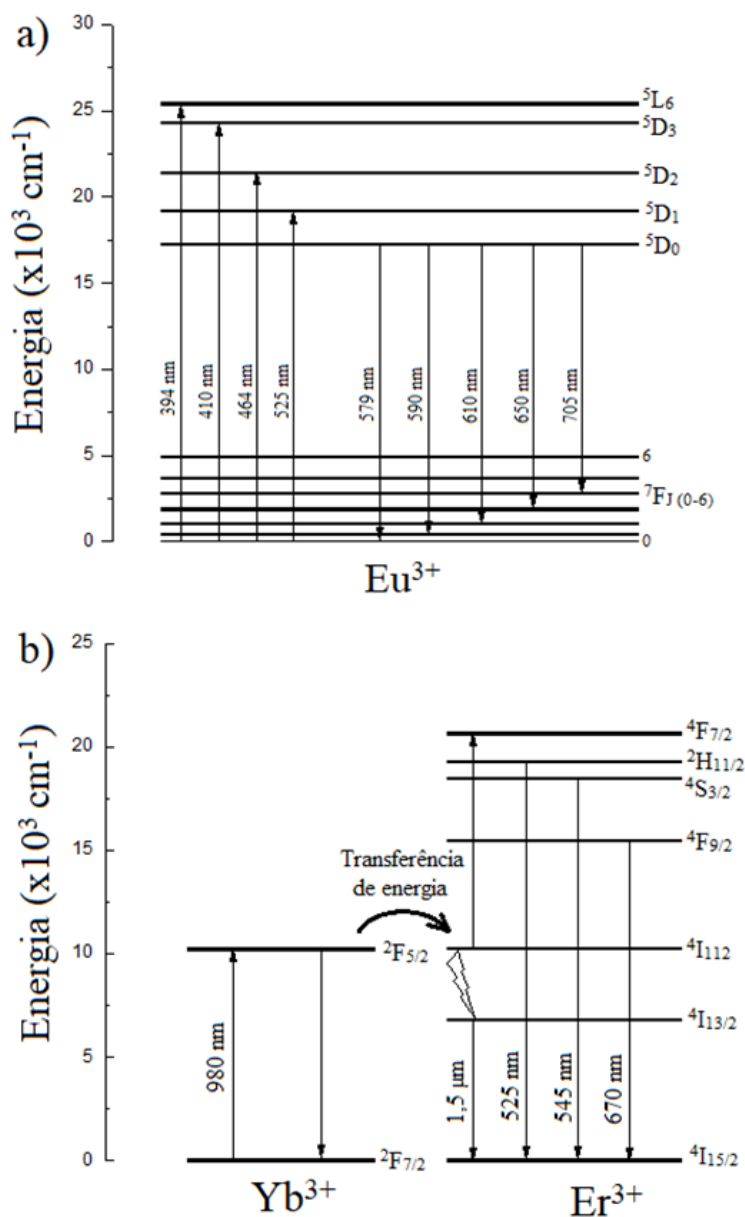
O európio (Eu) é um elemento terra-rara que possui a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^6$ para o íon trivalente. Algumas transições eletrônicas entre os níveis de energia para este íon são mostradas na Figura 4(a). Os íons Eu^{3+} são usualmente utilizados como sonda estrutural devido às peculiaridades dos seus níveis de energia.²⁶

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é proibida pela regra de seleção $J = 0 \rightarrow J' = 0$ para transições de dipolo elétrico e magnético. Entretanto, pode ser observada em algumas estruturas devido à mistura de funções de onda na presença de um campo ligante. Por exemplo, a função de onda do estado ${}^7\text{F}_0$ pode conter a contribuição dos estados $J = 2, 4$ e 6. A transição é observada em certas simetrias (C_n , C_{nv} e C_s) e indica que os íons Eu^{3+} ocupam sítios sem centro de inversão.²⁶

A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é permitida por dipolo magnético ($|\Delta J| \leq 1$) e independe do ambiente ao redor dos íons Eu^{3+} . A intensidade desta banda é geralmente utilizada para comparar as intensidades de outras bandas do espectro, principalmente em relação a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é permitida por dipolo elétrico forçado ($|\Delta L| \leq 6$, $|\Delta J| \leq 6$) e denominada “hipersensível” ($|\Delta L| \leq 2$, $|\Delta J| \leq 2$), pois a intensidade é bastante influenciada pela simetria ao redor dos íons Eu^{3+} e pela natureza dos ligantes, em relação a outras transições por dipolo elétrico.²⁵ Neste sentido, as intensidades relativas das transições no espectro de luminescência podem ser usadas para estudar o ambiente local dos íons Eu^{3+} .²⁶ Além disso, a contribuição do acoplamento dinâmico também pode ser capaz de explicar estas variações de intensidade considerando a polarização produzida pela radiação incidente nos elétrons dos ligantes.²⁷

Portanto, a luminescência de materiais dopados com íons Eu^{3+} é dependente da estrutura em que estes íons estão localizados e permite o estudo estrutural do ambiente local ao redor destes íons nas matrizes vítreas e nas vitrocerâmicas.

Figura 4: Diagrama parcial de energia dos íons (a) Eu^{3+} e (b) Yb^{3+} e Er^{3+} , e alguns processos de energia.



Fonte: Do autor.

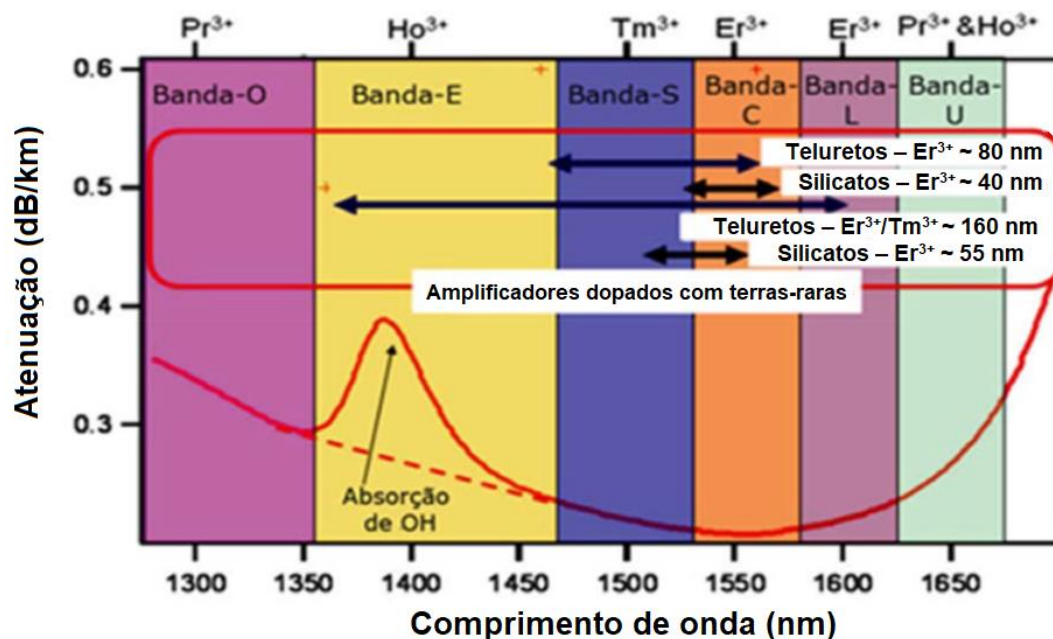
2.3.2 Os íons Er^{3+} e Yb^{3+}

Os elementos érbio (Er) e itérbio (Yb) são terras-raras que possuem a configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{11}$ e $[\text{Xe}] 4f^{13}$, respectivamente, para seus íons trivalentes.²⁵ As principais transições eletrônicas entre os níveis de energia de cada íon são mostradas na Figura 4(b).

Os íons Er^{3+} são amplamente usados para aplicação em telecomunicação devido à transição eletrônica $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ em torno de 1,5 μm , que corresponde a chamada terceira

janela de telecomunicação, dividida entre as bandas S (*short band*, 1460-1530 nm), a banda C (*centre band*, 1530-1565 nm) e L (*long band*, 1565-1625 nm),²⁸ como representado pela Figura 5. Nesta região, a atenuação do sinal de transmissão é mínima em fibras de sílica comerciais.³⁰

Figura 5: Atenuação de fibra óptica de SiO₂ divididas em bandas de telecomunicações e região de bandas de emissão de alguns lantanídeos em diferentes matrizes.



Fonte: (a) NALIN, et al. (2016, p. 341), Adaptado de PARAKASH, BABU, REDDY (2011, p. 280).

Os amplificadores ópticos dopados com íons érbio podem amplificar o sinal atenuado devido ao processo de emissão estimulada.³¹ Neste processo, o nível $^4I_{11/2}$ é populado devido à absorção de fótons proveniente de um bombeio, como de um laser em 980 nm, e um decaimento não-radiativo ocorre para o nível $^4I_{13/2}$. Os fótons do sinal atenuado que vêm da fibra óptica possuem a mesma energia do nível $^4I_{13/2}$ e estimula a emissão em torno de 1,5 μm para o nível $^4I_{15/2}$. A emissão dos fótons ocorre no mesmo comprimento de onda, fase e polarização, e então o sinal é amplificado.³⁰

Os vidros codopados com Er^{3+} e Yb^{3+} também são interessantes em óptica, uma vez que a seção de choque dos íons Yb^{3+} ($^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$) é cerca de 10 vezes maior do que a seção de choque da transição dos íons Er^{3+} ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) em 980 nm.³² Estas transições quase ressonantes permitem que ocorra uma transferência de energia entre o nível $^2F_{5/2}$ do íon sensibilizador Yb^{3+} para o nível $^4I_{11/2}$ dos íons ativador Er^{3+} , com subsequente

processo não-radiativo para o nível ${}^4I_{13/2}$ do íon Er^{3+} , como mostrado na Figura 4(b). Este processo pode aumentar a intensidade de emissão dos íons Er^{3+} na região do infravermelho próximo e na região do visível (pelo processo de conversão ascendente)³³ e ainda permite a obtenção de amplificadores mais eficientes.³⁴

2.3.3 Teoria de Judd-Ofelt

A teoria de Judd-Ofelt foi elaborada em 1962 por Judd e Ofelt, em trabalhos distintos.^{35,36} Esta teoria permite explicar as transições eletrônicas dos íons terras-raras a partir do mecanismo de dipolo elétrico forçado, conseqüente da mistura dos estados 4f e 5d.³⁷ Uma vez que as transições eletrônicas não são permitidas entre estados de mesma paridade.

Pela teoria de Judd-Ofelt, a força de oscilador para as transições por meio da interação de dipolo elétrico e magnético pode ser calculada por:

$$f_{cal}(J, J') = \frac{8\pi^2 m}{3h} \frac{(n^2 + 2)^2}{9n} \frac{\nu}{(2J + 1)} \left\{ \sum_{\lambda=2,4,6} (\Omega_\lambda |\langle f^N \Psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \Psi'_{J'} \rangle|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^N \Psi'_{J'} || L + 2S || f^N \Psi_J \rangle|^2 \right\}$$

onde m é a massa do elétron, n é o índice de refração, $\frac{(n^2+2)^2}{9n}$ é a correção do campo de Lorentz para o índice de refração do meio, h é a constante de Planck, ν é a frequência da transição, Ω_λ são chamados de parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt, $||U^{(\lambda)}||$ são operadores tensoriais unitários e os elementos de matriz reduzidos $|\langle f^N \Psi_J || U^{(\lambda)} || f^N \Psi'_{J'} \rangle|^2$ foram calculados e tabelados por Carnall,²⁸ uma vez que esses valores são invariáveis para o hospedeiro. O primeiro termo no colchete representa a intensidade da linha espectral para o mecanismo de dipolo elétrico e o segundo termo para o mecanismo de dipolo magnético.³⁸

Os únicos parâmetros não conhecidos na equação da força do oscilador calculado são os Ω_λ , e esses são obtidos igualando-se a força de oscilador calculada e experimental (obtida com dados de absorção). A força de oscilador experimental pode ser encontrada

pela expressão: $f_{exp} = \frac{m c}{\pi e^2 N} \int a(v) dv$, em que c é a velocidade da luz no vácuo, e é a carga do elétron, N é o número de íons Er^{3+} por cm^3 e $\int d(v) dv$ é a área sob a banda de absorção.³⁸

Um sistema de equações em que cada banda de absorção espectral é representada por uma equação pode ser resolvido por meio do método dos mínimos quadrados, obtendo os valores de Ω_λ . Com estes parâmetros, a probabilidade de emissão espontânea por unidade de tempo pode ser calculada:³⁸

$$A = \frac{64\pi^4}{3h} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \frac{v^3}{2J+1} e^2 \left(\sum_{\lambda=2,4,6} (\Omega_\lambda |\langle f^N \Psi' J || U^{(\lambda)} || f^N \Psi J \rangle|^2 + n^3 \left(\frac{\hbar}{2mc} \right)^2 |\langle f^N \Psi' J || L + 2S || f^N \Psi J \rangle|^2) \right)$$

O tempo de vida radiativo está relacionado ao tempo de decaimento do elétron do estado excitado para o estado fundamental e o valor teórico pode ser obtido a partir do valor da probabilidade de transição radiativa: $\tau_R = \frac{1}{\sum_{J, J'} A(J, J')}$. Este tempo de vida leva em consideração apenas processos radiativos e pode ser comparado com o tempo de vida obtido experimentalmente, que considera todos os processos possíveis. Assim, com os dados de tempo de vida teórico e experimental pode-se calcular a eficiência quântica de fotoluminescência: $\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_R}$. Por fim, a razão de ramificação (β) reflete a probabilidade de um nível emissor decair para outro nível com energia mais baixa e a soma das razões de ramificação para um nível deve ser igual a 1, $\beta_J(J, J') = \frac{A(J, J')}{\sum_{J'} A(J, J')}$.³⁷

Neste sentido, os parâmetros de intensidade Judd-Ofelt são calculados a partir de dados dos espectros de absorção e bastante utilizados para interpretação de dados espectroscópicos em vidros.³⁹⁻⁴² Entretanto, no caso dos íons Eu^{3+} , o espectro de emissão pode ser utilizado para o cálculo dos parâmetros radiativos devido às peculiaridades nos níveis de energia deste íon. Ademais, em muitos casos as bandas de absorção não são suficientes para obter resultados precisos.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ do íon Eu^{3+} é permitida apenas por dipolo magnético e independe do ambiente químico ao redor dos íons. Assim, a probabilidade das outras transições pode ser derivada da intensidade da banda da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, utilizada como referência. A probabilidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 (A_{01})$ pode ser calculada como

$A_{01} = 0,31 \times 10^{-11} \nu^{-3} n^3$, onde ν é a energia média da transição em cm^{-1} e n o índice de refração do meio. Portanto, a partir desta probabilidade pode-se encontrar a probabilidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (A_{02}) e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (A_{04}), e assim a probabilidade total de emissão do nível ${}^5\text{D}_0$.⁴³

A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (I_{0J}) é diretamente proporcional à área das suas respectivas bandas (S_{0J}): $I_{0J} = hc\bar{\nu} A_{0J} N({}^5\text{D}_0) \equiv S_{0J}$, em que $N({}^5\text{D}_0)$ é a população do nível emissor de ${}^5\text{D}_0$. Desta forma, com as intensidades é possível escrever a probabilidade total das transições:⁴³

$$A_T = \sum_{J=0}^6 A_{0J} = \frac{A_{01} hc\nu_{01}}{S_{01}} \times \sum_{J=0}^6 \frac{S_{0J}}{hc\nu_{0J}}$$

Por fim, os parâmetros de intensidade são calculados por:²⁴

$$\Omega_\lambda = \frac{3h}{64\pi^4 e^3 \bar{\nu}^{-3}} \frac{9}{n(n^2 + 2)^2} \frac{1}{|\langle {}^5\text{D}_0 || U^{(\lambda)} || {}^7\text{D}_J \rangle|^2} A_{0J}$$

Os valores para os elementos de matriz reduzida são 0,0032 e 0,0023 para $\lambda = 2$ e 4, respectivamente.²⁸ O parâmetro Ω_6 , neste caso, normalmente não é calculado, uma vez que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ possui uma intensidade muito pequena, o que dificulta a sua identificação.⁴³

Neste sentido, utilizando a teoria de Judd-Ofelt pode-se obter os seguintes dados para interpretação de resultados: os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ), a probabilidade de transição (A) e o tempo de vida radiativo (τ_R). Além disso, como os dados obtidos pela teoria de Judd-Ofelt são de caráter teórico e não levam em consideração efeitos dissipativos como perda de energia por efeitos térmicos ou vibração da rede na forma de fônons, pode-se, então, fazer a comparação com medidas experimentais para encontrar a eficiência quântica ($\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_R \times 100\%$) do material.

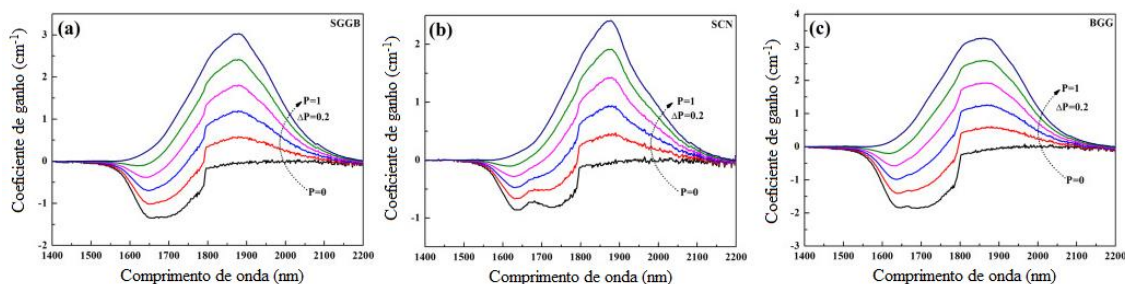
2.4 VIDROS GERMANATOS PARA APLICAÇÃO EM FOTÔNICA

Os vidros germanatos são materiais promissores para aplicação óptica devido à alta solubilidade de íons terras-raras, ampla janela de transparência, baixa energia de fônons (800 cm^{-1}) quando comparado com os vidros silicatos (1150 cm^{-1})⁴⁴ e alta estabilidade térmica.⁴⁵ Para aplicação em fotônica, os sistemas vítreos com baixa energia de fônons são interessantes pois podem minimizar processos não-radiativos em materiais dopados com íons terras-raras. As transições f-f destes íons dependem do campo ligante ao redor do íon e, conseqüentemente, da estrutura e composição da matriz hospedeira.²⁵ Por isso, a escolha do hospedeiro e suas características estruturais são tão importantes.

No trabalho de Wang et al.,⁴⁶ vidros germanosilicatos, silicatos e germanatos foram obtidos e suas propriedades ópticas comparadas. Os vidros foram dopados com íons túlio (Tm^{3+}) com composição molar $35\text{SiO}_2\text{-}35\text{GeO}_2\text{-}20\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}5\text{BaO-}5\text{Li}_2\text{O-}1\text{Tm}_2\text{O}_3$, $55\text{SiO}_2\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CaO-}20\text{Na}_2\text{O-}1\text{Tm}_2\text{O}_3$ e $75\text{GeO}_2\text{-}5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}20\text{BaO-}1\text{Tm}_2\text{O}_3$. Os vidros foram preparados pelo método convencional de fusão/resfriamento em cadinho de platina à 1480°C por 40 minutos. Pela análise dos espectros Raman foi observado uma baixa energia de fônons para o vidro germanato (825 cm^{-1}) em relação o vidro silicato (1085 cm^{-1}) e germanosilicato (1097 cm^{-1}).

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt foram calculados. Verificou-se que a probabilidade de transição radiativa no vidro germanosilicato ($308,09\text{ s}^{-1}$) foi quase o dobro do vidro silicato ($157,5\text{ s}^{-1}$), o que o torna melhor candidato para aplicações como laser. Os espectros de emissão na região do infravermelho foram obtidos pela excitação em 808 nm (transição $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{H}_4$). Uma banda em torno de $1,8\text{ }\mu\text{m}$ foi observada referente à transição $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ dos íons Tm^{3+} e a intensidade máxima observada para os vidros germanato e germanosilicatos foi quase o dobro do vidro silicato. Por fim, os dados de coeficiente de ganho para avaliar a possibilidade de aplicação como amplificadores ópticos foram calculados. A Figura 6 mostra os espectros de coeficiente de ganho em função do comprimento de onda obtidos pelos autores. Observa-se que o coeficiente de ganho máximo do vidro germanosilicato ($\sim 3\text{ cm}^{-1}$) e germanato ($\sim 3\text{ cm}^{-1}$) foram superiores ao vidro silicato ($2,4\text{ cm}^{-1}$), o que sugerem a utilização promissora destas composições como amplificadores ópticos para emissão no infravermelho, em torno de $2\text{ }\mu\text{m}$. Neste sentido, as composições contendo germânio na matriz hospedeira podem ser candidatas em dispositivos amplificadores e lasers.

Figura 6: Espectro de coeficiente de ganho para os vidros (a) germanosilicato, (b) silicato e (c) germanato.



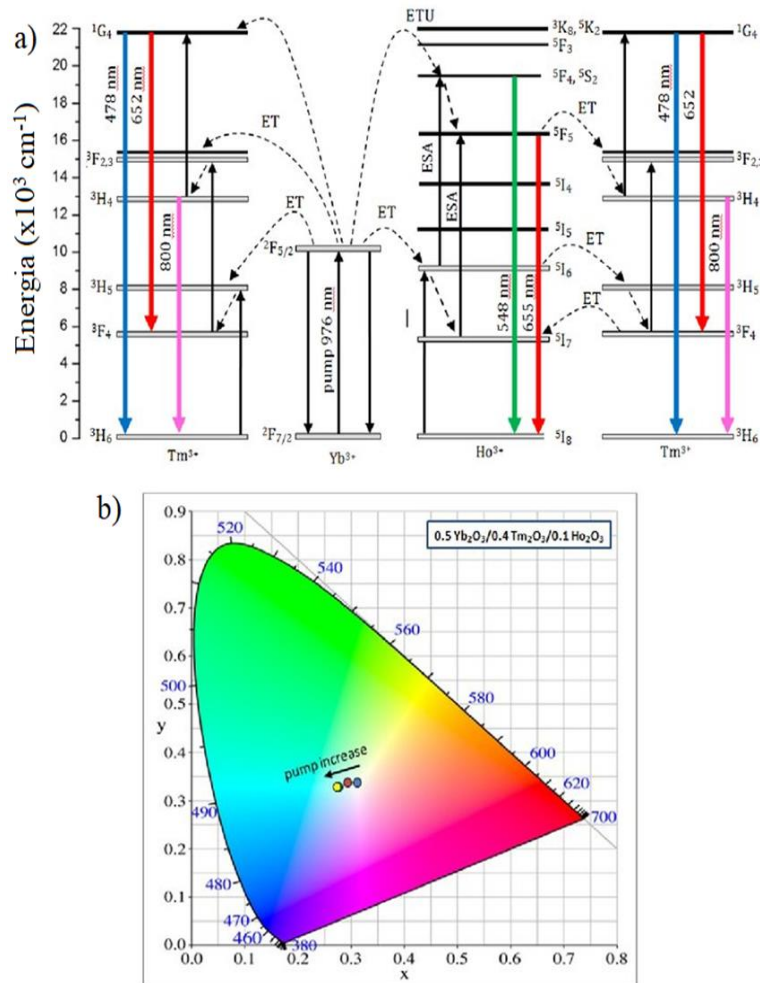
Fonte: WANG et al. (2017, p. 208).

O processo de conversão ascendente entre íons terras-raras foi estudado no trabalho de Ragin et al.⁴⁷ Neste processo, ocorre a absorção de fótons com determinada energia e emissão com energia superior a energia dos fótons absorvidos, ou seja, energia de luz infravermelha pode ser convertida em visível ou ultravioleta. Como exemplificado para os íons Er^{3+} e Yb^{3+} na Figura 4(b). No trabalho, vidros germanatos do sistema $\text{GeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ foram dopados com íons Er^{3+} e codopados com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}/\text{Nd}^{3+}$. As amostras foram sintetizadas pelo método de fusão/resfriamento em cadinho de platina e fusão à 1050°C por 30 minutos. Os espectros de emissão na região do visível após a excitação por um laser em 980 nm foram obtidos devido ao processo de conversão ascendente de energia.

De modo geral, a codopagem intensificou a emissão em relação a amostra dopada, o que sugere um processo de conversão de energia mais eficiente devido ao fenômeno de transferência de energia entre os íons lantanídeos. A Figura 7 mostra os diagramas de energia e os possíveis mecanismos de transferência de energia entre os íons terras-raras. Estes resultados, portanto, mostram a possível aplicação destes materiais como guias de ondas que operam no visível e que a escolha adequada dos íons terras-raras pode potencializar a eficiência do material.

transferência de energia do íon sensibilizador Yb^{3+} . O aumento da potência do laser é indicado pela seta no diagrama de cromaticidade na Figura 8(b). Neste sentido, os diagramas mostram a capacidade de ajuste da coloração (*tuning*) deslocada para o azul e verde para as amostras tridopadas com Yb^{3+} , Tm^{3+} e Ho^{3+} , respectivamente, com a variação da potência do laser.

Figura 8: (a) Diagrama parcial dos níveis de energia e possíveis mecanismos de transferência de energia entre os íons $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ e (b) o diagrama de cromaticidade 1931 CIE da amostra com os íons Ho^{3+} .



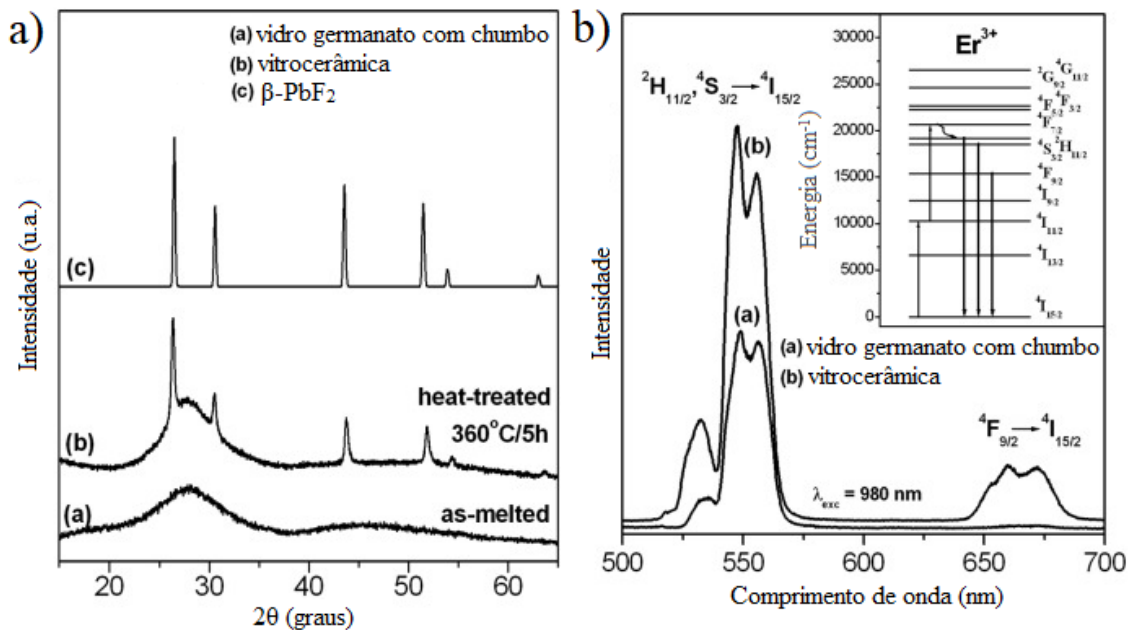
Fonte: KOCHANOWICS et al. (2017, p. 1032504-5 e 6).

O processo de conversão ascendente em vidros germanatos após a formação de vitrocerâmicas transparentes foi estudado por Pisarska et al.⁴⁹ Dois sistemas vítreos dopados com íons Er^{3+} foram estudados, um a partir de fluoreto de chumbo, $50\text{GeO}_2\text{-}10\text{PbF}_2\text{-}39,5\text{PbO}\text{-}0,5\text{ErF}_3$, e outro a utilizando fluoreto de bário, $60\text{GeO}_2\text{-}10\text{BaF}_2\text{-}20\text{BaO}\text{-}9,5\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Er}_2\text{O}_3$. Medidas DSC foram feitas e as amostras vítreas foram

tratadas termicamente em temperaturas um pouco acima da Tg visando a obtenção de vitrocerâmicas com boa qualidade óptica. As amostras foram tratadas em 675°C e 360°C por 5 horas para as amostras com chumbo e bário, respectivamente.

A cristalização de nanocristais β -PbF₂ foi identificada nas amostras com chumbo, como mostrado na Figura 9(a). Os dados de conversão ascendente sob excitação em 980 nm foram obtidos e mostrados na Figura 9(b). O processo de conversão ascendente na vitrocerâmica foi intensificado em relação ao vidro precursor. Isto pode ter ocorrido devido a incorporação parcial dos íons opticamente ativo na fase cristalina, que reduz a distância entre os íons e facilita o processo de transferência de energia. Entretanto, no vidro com bário o aumento da intensidade de emissão não foi tão intensificado na vitrocerâmicas em relação ao vidro precursor. Esta amostra apresentou uma cristalização complexa em que quatro fases cristalinas foram identificadas: BaF₂, BaO, Ba₃Ga₂Ge₄O₁₄ e GeO₂. A formação de mais de uma fase cristalina no material pode ter resultado em dados de luminescência não tão promissores. Neste sentido, vitrocerâmica com boa qualidade óptica podem apresentar propriedades luminescentes mais interessantes em relação ao vidro promissor, entretanto, um estudo preliminar sobre a cristalização do material é importante.

Figura 9: (a) Difratomogramas de raios X e (b) espectros de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm da amostra 50GeO₂-10PbF₂-39,5PbO-0,5ErF₃ sem tratamento e com tratamento térmico.



Fonte: PISARSKA et al. (2018, p. 2 e 3).

Como reportado na literatura, a escolha da matriz hospedeira adequada é muito importante para a produção de um dispositivo luminescente. Neste sentido, a adição de componentes adequados na matriz germanato é essencial. Relatos mostram que a inserção de óxidos de metal de transição pode melhorar as propriedades luminescentes devido à diminuição da energia de fônons e alto índice de refração.⁵⁰ Ainda, os vidros contendo metais de transição podem ser precursores para fabricação de vitrocerâmicas nanocristalinas com boa qualidade óptica.⁵¹ Recentemente foram reportadas mudanças estruturais devido à adição de V_2O_5 ,⁵² TiO_2 ,⁵³ WO_3 ⁵⁴ na matriz de vidros germanatos.

O sistema ternário GeO_2 - K_2O - Ta_2O_5 foi estudado em nosso grupo de pesquisa pela discente Gabriela Pietro e reportado por Pietro et al.⁵⁵ Amostras não-dopadas, dopadas com íons Eu^{3+} e codopadas com íons Er^{3+}/Yb^{3+} foram preparadas pelo método de fusão/resfriamento em cadinho de platina e temperaturas de fusão entre 1300-1600°C por 30-60 minutos, dependendo da composição molar da amostra. Vidro com máximo de 20% de Ta_2O_5 foram obtidos e apresentaram homogeneidade e boa qualidade óptica.

Os dados de DSC, FTIR e Raman mostram alterações na estrutura da matriz com o aumento de tântalo e confirmam seu comportamento como intermediário de rede vítrea. O aumento da T_g de 532 para 758°C foi observado e ocorre devido ao aumento do número de coordenação dentro da rede germanato, resultando em uma maior conectividade. Por fim, as amostras com maiores concentrações de tântalo foram tratadas termicamente e apresentam precipitação preferencial de Ta_2O_5 ortorrômbico com tamanho nanométrico. Desta forma, a obtenção de vitrocerâmicas a partir deste sistema ternário mostra-se promissora para obtenção de vitrocerâmicas com boa qualidade óptica e para possíveis aplicações em óptica.

As vitrocerâmicas nanocristalinas do sistema ternário GeO_2 - K_2O - Ta_2O_5 foram estudadas em nosso grupo de pesquisa pelo discente Cristiano Cunha e reportado em Cunha et al.⁵⁶ A variação do metal alcalino (Li, Na, K, Rb ou Cs) também foi reportada. As amostras vítreas foram preparadas por fusão/resfriamento. A tendência de cristalização do vidro durante a preparação por fusão/resfriamento depende do modificador. Por exemplo, vidros com lítio possuem uma baixa estabilidade térmica frente a cristalização e grande dificuldade na obtenção de vidros, com separação de fases durante o processo de fabricação. As composições contendo sódio e potássio foram consideradas interessantes pois permitem diminuir o ponto de fusão da preparação dos vidros e formam vidros quimicamente estáveis em relação a separação de fases pelo método de

fusão/resfriamento. Estas amostras foram consideradas promissoras também para obtenção de vitrocerâmicas nanocristalinas transparentes.

Vitrocerâmicas transparente contendo cristais $K_2Ta_8O_{21}$ foram preparadas a partir de tratamento térmico no vidro precursor contendo potássio. O tratamento térmico foi realizado em dois patamares: por 10 horas em $770^\circ C$ para nucleação e em diferentes tempos em $830^\circ C$ para o crescimento dos nanocristais. Uma boa qualidade óptica foi observada para os vidros e vitrocerâmicas, ampla janela de transmissão e apresentaram grande potencial como futuros hospedeiros de íons terras-raras. Uma diminuição de grupos OH foi observada nas amostras com o aumento do teor de tântalo e formação da vitrocerâmica. Em relação as amostras contendo sódio foram consideradas importantes para estudo posterior de amostras dopadas com íons terras-raras para aplicações ópticas e troca iônica.

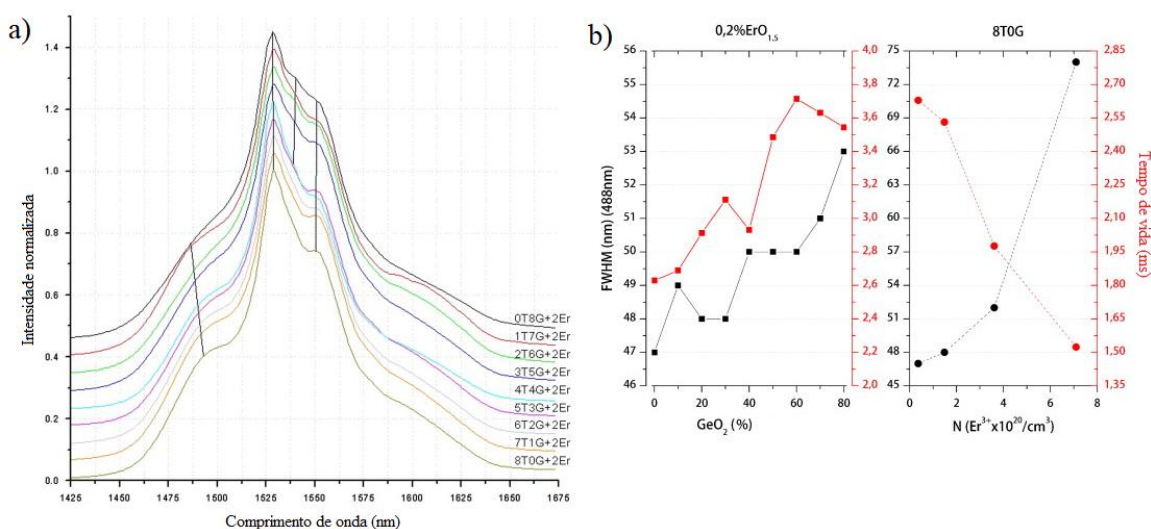
Os vidros nióbio germanatos são formados pelo sistema $GeO_2-Nb_2O_5-M_2O$ onde M é normalmente um metal alcalino usado para diminuir o ponto de fusão e a viscosidade, e aumentar a solubilidade de nióbio na massa fundida. O vidro do sistema binário $GeO_2-Nb_2O_5$ não foi reportado na literatura uma vez que não forma um vidro homogêneo em condições laboratoriais. Uma vitrocerâmica é formada espontaneamente, como reportado no diagrama de fase $GeO_2-Nb_2O_5$.⁵⁷

Na literatura foi possível encontrar alguns trabalhos que relatam as propriedades de vidros deste sistema ternário: $50GeO_2-25Nb_2O_5-25K_2O$ ⁵⁸⁻⁶⁰ e $23GeO_2-57Nb_2O_5-20K_2O$ ⁶¹. Monteiro et al.⁶² prepararam vidros do sistema $(80-x)TeO_2-xGeO_2-10Nb_2O_5-10K_2O$, em que $x = 0, 10, 20, 40, 60, 70$ e 80% , pelo método de fusão/resfriamento. O objetivo deste trabalho foi estudar as propriedades ópticas e estruturais devido à substituição progressiva de TeO_2 por GeO_2 . De modo geral, esta substituição levou ao aumento das temperaturas características, do *gap* de energia (*band gap*) e diminuição da densidade e índice de refração. Neste trabalho, portanto, foi preparado uma amostra do sistema ternário com 10% de óxido de nióbio: $80GeO_2-10Nb_2O_5-10K_2O$. Esta amostra foi produzida por fusão a $1300^\circ C$ por 10-15 minutos e possui densidade de $3,85\text{ g/cm}^3$, índice de refração de 1,789, *band gap* de 3,5 eV, Tg de $554^\circ C$ e alta estabilidade térmica frente à cristalização de $247^\circ C$.

Continuando seu trabalho, Monteiro et al.⁶³ preparou amostras do sistema $(80-x)TeO_2-xGeO_2-10Nb_2O_5-10K_2O$ (com x variando de 0 a 80%) dopados com 0,1 até 5% de $ErO_{1.5}$ visando o estudo das propriedades ópticas do material. Todas as composições

formaram vidros transparentes e apresentaram diferente solubilidade dos íons Er^{3+} . As amostras com maiores concentrações de telúrio foram preparadas com até 4 e 5% de érbio, enquanto as amostras com baixos teores de telúrio com 2% de érbio. Os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt foram calculados utilizando os dados do espectro de absorção. Os espectros de fotoluminescência na região do infravermelho próximo foram obtidos para as amostras com 2% de íons Er^{3+} e mostrados na Figura 10(a).

Figura 10: (a) Espectro de emissão com excitação em 514,5 nm para as amostras com 2% de íons Er^{3+} e (b) Largura de banda à meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) e tempos de vida para as amostras com diferentes concentrações de germânio e érbio.



Fonte: MONTEIRO et al. (2013, p. 292 e 293).

De modo geral, um alargamento da banda espectral foi observado com o aumento do teor de germânio e incorporação de íons érbio (Figura 10.b) devido ao desdobramento em componentes dos níveis de energia dos íons Er^{3+} . Os valores de tempo de vida radiativo e experimental foram comparados para calcular a eficiência quântica de fotoluminescência. Os valores de eficiência variaram de 94% e 69% para as amostras dopadas com 0,2 e 2% de íons Er^{3+} , respectivamente. Este decaimento ocorre devido ao fenômeno de migração de energia e processos de conversão de energia concorrentes a emissão em 1,5 μm , que podem diminuir o tempo de vida. Neste sentido, além da escolha da matriz adequada, a concentração adequada de íons opticamente ativos é importante.

Por fim, Monteiro et al.⁶⁴ complementou seu trabalho obtendo vitrocerâmicas do sistema $(80-x)\text{GeO}_2-x\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ ($x = 0-80\%$) dopados com 0,2 a 4% molar de $\text{ErO}_{1,5}$. As medidas DSC mostram um aumento das temperaturas características e

estabilidade térmica frente a cristalização do vidro com o aumento do teor de óxido de érbio. As vitrocerâmicas foram preparadas por tratamento térmico na temperatura de cristalização de cada amostra por 10 horas. Os dados DRX revelaram diferentes fases cristalinas para as amostras. Por exemplo, a amostra 80GeO₂-10Nb₂O₅-10K₂O com 0,2% de íons Er³⁺ cristalizou a fase GeO₂ e para a amostra com 2% uma fase desconhecida foi observada. Já a amostra 80TeO₂-10Nb₂O₅-10K₂O cristalizou as fases cristalinas K[Nb_{1/3}·Te_{2/3}]₂O_{4,8}, α-TeO₂ e outras fases não identificadas, confirmando os múltiplos picos de cristalização observado no DSC.

Os dados de fotoluminescência mostraram o desdobramento da banda de emissão em torno de 1,5 μm para as vitrocerâmicas em relação aos vidros iniciais para algumas composições. A banda de emissão das vitrocerâmicas exibe uma divisão de subníveis Stark da transição ⁴I_{13/2} → ⁴I_{15/2} que não eram distinguíveis nos espectros de vidro e sugere um ambiente mais ordenado ao redor dos íons Er³⁺. Já o alargamento pode ser resultado de diferentes ambientes ao redor dos íons que podem ser amorfos e cristalinos nos materiais vitrocerâmicos.

Por fim, medidas de estrutura fina pela absorção de raios X estendidos (EXAFS, *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) foram feitas para investigar a esfera de coordenação dos íons Er³⁺ antes e após o tratamento térmico. As composições vítreas possuem apenas uma esfera de coordenação composta por oxigênio em torno dos íons Er³⁺ e número de coordenação de 6,7 a 8,1, com distância da ligação Er-O de 2,28 a 2,31 Å. Nas vitrocerâmicas duas esferas de coordenação foram distinguidas. Uma esfera de coordenação composta por oxigênio em todas as composições tratadas. E uma segunda esfera vizinha com telúrio para amostras mais concentradas em telúrio e por germânio nas amostras com maior teor de germânio. Estes resultados, portanto, confirmam a alteração do ambiente químico ao redor dos íons Er³⁺ após a realização de tratamento térmico.

Como observado, o sistema ternário 80GeO₂-10Nb₂O₅-10K₂O já foi relatado na literatura. Entretanto, a síntese e a caracterização de vidros variando a concentração de nióbio e o processo de cristalização devido a esta variação ainda não foi descrito. O grande desafio, entretanto, é encontrar o vidro com composição molar adequada para tornar-se candidato vitrocerâmico para aplicações luminescentes.

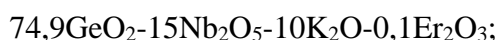
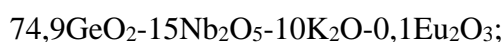
3 OBJETIVO

Os vidros germanatos possuem menor energia de fônons e maior índice de refração quando comparados aos vidros silicatos, o que pode favorecer o aumento da eficiência quântica luminescente de íons terras-raras inseridos na matriz. Além disso, a incorporação/aproximação destes íons em nanocristais dispersos no hospedeiro pode também aumentar a eficiência quântica em relação aos sistemas vítreos sem nanocristais. Para isso, a escolha de uma composição apropriada para o vidro e para os nanocristais é importante. Neste trabalho, a inserção de nióbio na matriz germanato foi escolhida visando a precipitação de óxido de nióbio nanocristalino, uma vez que este óxido possui alto índice de refração, baixa energia de fônons e uma grande variedade de sítios de simetria na cela unitária. Os íons Eu^{3+} foram incorporados na rede vítrea para atuarem como sonda estrutural e os íons Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ objetivando aplicação em fotônica.

Sendo assim, o objetivo geral deste trabalho foi sintetizar e caracterizar vidros e vitrocerâmicas do sistema ternário $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopados com íons terras-raras visando sua potencial aplicação em fotônica.

Para isso, as seguintes etapas foram realizadas:

- a) Síntese de amostras vítreas do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ ($x = 0, 5, 10, 15$ e 20%);
- b) Caracterização das propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras do sistema $(90-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$, correlacionando com o aumento da concentração de Nb_2O_5 ;
- c) Síntese de amostras vítreas dopadas com íons Eu^{3+} e Er^{3+} e codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dos sistemas:
 $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10$ e 20%)
 $(89,9-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10$ e 20%)
 $(89,4-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10$ e 20%);
- d) Caracterização das propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras vítreas dopadas e codopadas, correlacionando com o aumento da concentração de Nb_2O_5 ;
- e) Estudo de cristalização detalhado da composição $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$;
- f) Síntese de amostras vítreas dopadas com íons Eu^{3+} e Er^{3+} e codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dos sistemas com 15% molar de Nb_2O_5 ;



- g) Síntese de vitrocerâmicas dopadas com íons Eu^{3+} e Er^{3+} e codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ do sistema $75\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$, utilizando os parâmetros adequados de tratamento térmico do estudo de cristalização (e);
- h) Caracterização das propriedades térmicas, estruturais e ópticas das vitrocerâmicas dopadas e codopadas, correlacionando com o crescimento dos nanocristais.
- i) Síntese de amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas com íons Er^{3+} do sistema $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0\%$);
- j) Caracterização das propriedades térmicas, estruturais e ópticas das amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas com íons Er^{3+} , correlacionando com o aumento da concentração de Er_2O_3 ;

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Esta seção relata os reagentes utilizados nas sínteses, a metodologia de sínteses das amostras, assim como as técnicas de caracterização.

4.1 REAGENTES UTILIZADOS

A Tabela 1 apresenta a fórmula química e a procedência dos reagentes e solventes utilizados na elaboração deste trabalho.

Tabela 1 - Lista de reagentes e solventes utilizados.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza
Óxido de germânio	GeO_2	Acros Organics	99,99%
Óxido de nióbio	Nb_2O_5	CBMM	-
Carbonato de potássio	K_2CO_3	Vetec	99%
Óxido de európio	Eu_2O_3	Aldrich	99,9%
Óxido de érbio	Er_2O_3	Aldrich	99,9%
Óxido de itérbio	Yb_2O_3	Aldrich	99,9%

Fonte: Do autor.

4.2 PREPARAÇÃO DOS VIDROS E VITROCERÂMICAS

Os vidros germanatos (formador) contendo Nb_2O_5 (intermediário) e K_2O (modificador) foram obtidos pelo método de fusão e resfriamento, conhecido na literatura como “*melt-quenching*”. O modificador K_2O , reage violentamente com a água, por isso foi utilizado o K_2CO_3 como reagente precursor de K_2O . Este carbonato possui ponto de fusão em torno de $890\text{ }^\circ\text{C}$ e decompõe-se antes do ponto de ebulição seguindo a seguinte reação: $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{K}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$.⁶⁵

Os reagentes foram pesados seguindo a proporção estequiométrica estabelecida para cada composição e homogeneizados em almofariz de ágata. Os materiais de partida foram, então, transferidos para um cadinho de platina e aquecidos em um forno de alta temperatura, forno EDG F1800. Após a fusão, o líquido foi vertido em um molde de aço. Por fim, a amostra foi mantida aquecida a 500°C por 4 horas para que ocorra a relaxação das tensões internas resultantes do resfriamento do vidro. As amostras foram lixadas com lixas com granulações 400, 800, 1200 e 2400.

A Tabela 2 mostra a nomenclatura, composição molar nominal e as condições de obtenção dos vidros. As amostras foram nomeadas baseado na concentração molar nominal de Nb_2O_5 na composição. O sistema binário foi denominado como 90Ge10Nb. Para as amostras dopadas, ao final do nome foi inserido Eu, Er e EY, para as amostras dopadas com íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, respectivamente. Por fim, nas amostras com diferentes concentrações de érbio foi incluído a porcentagem de Er_2O_3 utilizado na dopagem.

Tabela 2: Nomenclatura, composição molar nominal e condições de obtenção das amostras vítreas.

Amostra	Composição molar nominal	Temperatura e tempo aproximado de fusão
90Ge10Nb	90GeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	1600 °C por 1 hora
0Nb	90GeO ₂ -10K ₂ O	1500 °C por 10 min
5Nb	85GeO ₂ -5Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O	1500 °C por 10 min
10Nb	80GeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O	1500 °C por 10 min
15Nb	75GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O	1500 °C por 10 min
20Nb	70GeO ₂ -20Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O	1500 °C por 10 min
25Nb	65GeO ₂ -25Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O	1600 °C por 1 hora
0NbEu	89,9GeO ₂ -10K ₂ O-0,1Eu ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
10NbEu	79,9GeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Eu ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
20NbEu	69,9GeO ₂ -20Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Eu ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
0NbEr	89,9GeO ₂ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
10NbEr	79,9GeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
20NbEr	69,9GeO ₂ -20Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
0NbEY	89,4GeO ₂ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃	1500 °C por 2 horas
10NbEY	79,4GeO ₂ -10Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃	1500 °C por 2 horas
20NbEY	69,4GeO ₂ -20Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃	1500 °C por 2 horas
15NbEu	74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Eu ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
15NbEr	74,9GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 hora
15NbEY	74,4GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,1Er ₂ O ₃ -0,5Yb ₂ O ₃	1500 °C por 2 horas
15NbEr 0,3%	74,7GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,3Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 horas
15NbEr 0,5%	74,5GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,5Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 horas
15NbEr 0,8%	74,2GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-0,8Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 horas
15NbEr 1,0%	74,0GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-1,0Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 horas
15NbEr 1,5%	73,5GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-1,5Er ₂ O ₃	1500 °C por 1 horas
15NbEr 2,0%	73,0GeO ₂ -15Nb ₂ O ₅ -10K ₂ O-2,0Er ₂ O ₃	1500 °C por 2 horas

Fonte: Do autor.

A composição contendo 15% molar de Nb₂O₅ foi escolhida para a obtenção das vitrocerâmicas. As vitrocerâmicas foram preparadas por meio de tratamento térmico controlado (tempo e temperatura) visando a obtenção de vitrocerâmicas com cristais nanométricos e boa qualidade óptica. A Tabela 3 resume as temperaturas e tempos utilizados na preparação das vitrocerâmicas. As amostras vítreas foram submetidas ao patamar 1 (nucleação) e posterior patamar 2 (crescimento). As amostras foram nomeadas com a inserção de TT (tratamento térmico), seguido do tempo utilizado no patamar 2.

Vidros contendo 15% molar de Nb₂O₅ e diferentes teores de Er₂O₃ também foram tratados termicamente para a obtenção de vitrocerâmicas. A Tabela 3 mostra as temperaturas e tempos utilizados na preparação das vitrocerâmicas. As amostras foram nomeadas incluindo VC (vitrocerâmicas) ao final da nomenclatura.

Tabela 3: Nomenclatura, temperaturas e tempos utilizados na fabricação das vitrocerâmicas.

Amostra	Patamar 1	Patamar 2
15NbEu nucl.	614°C por 4 horas	-
15NbEuTT5	614°C por 4 horas	624°C por 5 horas
15NbEuTT10	614°C por 4 horas	624°C por 10 horas
15NbEuTT15	614°C por 4 horas	624°C por 15 horas
15NbEuTT20	614°C por 4 horas	624°C por 20 horas
15NbEuTT40	614°C por 4 horas	624°C por 40 horas
15NbEuTT100	614°C por 4 horas	624°C por 100 horas
<hr/>		
15NbEr nucl.	614°C por 4 horas	-
15NbErTT5	614°C por 4 horas	624°C por 5 horas
15NbErTT10	614°C por 4 horas	624°C por 10 horas
15NbErTT15	614°C por 4 horas	624°C por 15 horas
15NbErTT20	614°C por 4 horas	624°C por 20 horas
15NbErTT40	614°C por 4 horas	624°C por 40 horas
15NbErTT100	614°C por 4 horas	624°C por 100 horas
<hr/>		
15NbEY nucl.	624°C por 4 horas	-
15NbEYTT5	624°C por 4 horas	634°C por 5 horas
15NbEYTT10	624°C por 4 horas	634°C por 10 horas
15NbEYTT15	624°C por 4 horas	634°C por 15 horas
15NbEYTT20	624°C por 4 horas	634°C por 20 horas
15NbEYTT40	624°C por 4 horas	634°C por 40 horas
15NbEYTT100	624°C por 4 horas	634°C por 100 horas
<hr/>		
15NbEr 0,3% VC	614°C por 4 horas	624°C por 20 horas
15NbEr 0,5% VC	622°C por 4 horas	632°C por 20 horas
15NbEr 0,8% VC	630°C por 4 horas	640°C por 20 horas
15NbEr 1,0% VC	632°C por 4 horas	642°C por 20 horas
15NbEr 1,5% VC	644°C por 4 horas	654°C por 20 horas
15NbEr 2,0% VC	656°C por 4 horas	666°C por 20 horas

Fonte: Do autor.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização das amostras foi feita visando o estudo das propriedades térmicas, estruturais e ópticas do material. Este tópico descreve as condições de realização de cada caracterização.

4.3.1 Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas DSC foram obtidas no equipamento DSC/TG simultâneo da marca NETZSCH, modelo STA 449F3 Júpiter. As amostras foram medidas na forma de monolito ou pó em cadinhos de platina e atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 e 100 mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, entre 200 e 1200 °C. As

medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL – Campus Poços de Caldas.

4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV com radiação de CuK α (alfa) de 1,5418 Å. Utilizou-se varredura contínua, fenda de 10 mm e passo de 0,02° em 2 θ . As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia da UNIFAL – Campus Alfenas. O software Search-Match foi utilizado para a identificação das fases cristalinas pela comparação com os difratogramas armazenados no banco de dados.

4.3.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros foram obtidos no espectrômetro Thermo Scientific IS50 FT-IR, com contato direto da amostra sob o feixe de infravermelho (Espectroscopia de Refletância Atenuada - ATR). Os espectros foram registrados no modo de transmitância, na região entre 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 128 scans. As medidas foram realizadas no Laboratório de Analítica da UNIFAL – Campus Alfenas.

4.3.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

Os espectros Raman foram obtidos no espectrômetro Micro-Raman Jobin Yvon Horiba LabRam. Utilizou-se uma faixa de 100 a 1200 cm⁻¹, lente objetiva de 50x e laser He-Ne de 632,8 nm. Os espectros para as amostras dopadas com íon Er³⁺ e codopadas com íon Er³⁺/Yb³⁺ não foram obtidos devido à emissão dos íons Er³⁺ sob excitação de 632,8 nm. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

4.3.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV

As medidas de absorção na região do ultravioleta, visível e infravermelho próximo foram obtidas no espectrômetro Agilent Technologies Cary 7000. Utilizou-se passo de 150 nm por minuto e medidas na região de 200 a 2500 nm. As medidas na região do infravermelho médio foram obtidas no equipamento Agilent Cary 630 FTIR Spectrometer. Utilizou-se resolução de 4 cm^{-1} , 64 scans e medidas na região entre 2500 a 15000 nm, com acessório para transmissão. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais do Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFAL – Campus Poços de Caldas.

4.3.6 Espectroscopia de fotoluminescência

Os dados de fotoluminescência foram realizados em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon 3-222 (FL3-222) para as amostras do tópico 5.2.4. Os espectros de excitação e emissão foram obtidos pela excitação utilizando uma lâmpada de Xe contínua 450W. Para obtenção de medida dos tempos de vida foi utilizada uma lâmpada pulsada de Xe de 20W. As medidas de conversão ascendente foram feitas com fonte de excitação de um laser de diodo operando em 980 nm. A potência máxima do laser utilizado foi de 1600mW. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Os dados de fotoluminescência foram realizados em um espectrofluorímetro Jobin Yvon modelo 3 com lâmpada de Xe para as amostras do tópico 5.4.5. As medidas de conversão ascendente foram feitas com fonte de excitação de um laser de diodo operando em 980 nm. A potência máxima do laser utilizado foi de 1500mW. As medidas foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Materiais Funcionais da USP de São Carlos.

4.3.7 Índice de Refração (M-Line)

O índice de refração das amostras foi obtido pela técnica de acoplamento por prisma M-line (ângulo de Brewster). A medida do tópico 5.1.6 foi feita em um equipamento Metricon, modelo 2010, com polarização na componente transversal elétrica (TE), laser em 543 nm e prisma com índice de refração de 1,9648. As medidas

foram realizadas no Laboratório de Materiais Fotônicos do Instituto de Química da UNESP de Araraquara. As medidas dos tópicos 5.4 e 5.5 foram feitas também em um equipamento Metricon, modelo 2010, com polarizações na componente TE e transversal magnética (TM) laser em 1538 nm e prisma com índice de refração de 2,8654. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados do Instituto de Química da USP de Ribeirão Preto.

4.3.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens MET do tópico 5.4.3 foram feitas em um microscópio de transmissão JEOL JEM-2200FS, configurado para alta resolução e voltagem 200 KeV. As amostras foram preparadas gotejando uma dispersão de pó em uma grade de cobre com suporte de carbono. Essas medidas foram realizadas no Instituto de Química de Matéria Condensada na Universidade de Bordeaux, França. As imagens MET do tópico 5.5.3 foram feitas em um microscópio de transmissão FEI, model Tecnai G2 F20, configurado para alta resolução e voltagem 200 KeV. As medidas foram realizadas no Instituto de Química da USP de São Carlos.

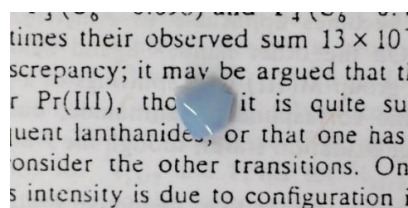
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este tópico apresenta os resultados e discussão que resultaram nos artigos “*High niobium oxide content in germanate glasses: Thermal, structural, and optical properties*” publicado no *Journal of American Ceramic Society* (DOI: 10.1111/jace.15215); “*Thermal and Spectroscopic properties studies of Er³⁺-doped and Er³⁺/Yb³⁺-codoped niobium germanate glasses for optical applications*” publicado no *Journal of Luminescence* (DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.09.046); “*Rare-earth doped niobium germanate glasses and glass-ceramics for optical applications*” publicado no *Journal of Luminescence* (DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.05.012); e “*Er³⁺-doped niobium alkali germanate glasses and glass-ceramics: NIR and visible luminescence properties*” publicado no *Journal Non-Crystalline Solids* (DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119492).

5.1 VIDROS DO SISTEMA VÍTREO (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O

O diagrama de fase Nb₂O₅-GeO₂ obtido por Levin⁵⁷ mostra que a composição 90GeO₂-10Nb₂O₅ funde acima de 1300°C. Uma amostra com esta composição foi preparada pelo processo de fusão/resfriamento até 1600°C, mas não foi possível atingir uma taxa de resfriamento suficientemente alta para a formação do vidro. A Figura 11 sugere um caráter cristalino para a amostra obtida.

Figura 11: Amostras do sistema binário 90GeO₂-10Nb₂O₅.

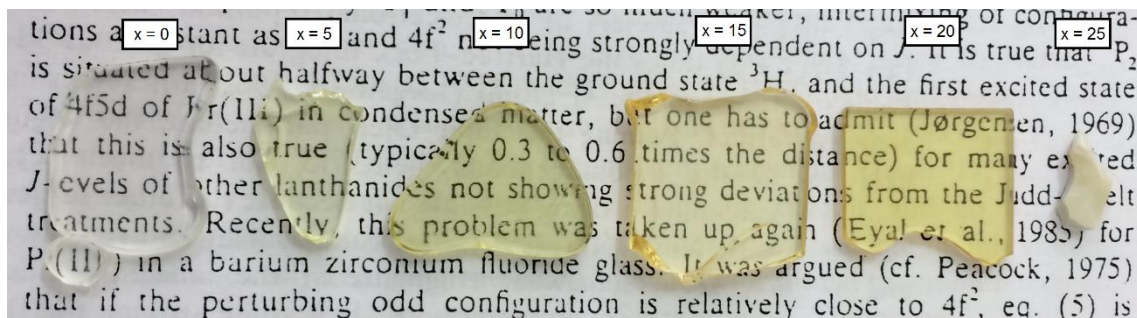


FONTE: Do autor.

Neste trabalho foi realizada a determinação do domínio vítreo do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com diferentes concentrações de Nb₂O₅, fixando a proporção de K₂O em 10% molar. A concentração de 10% molar de K₂O foi fixada baseado no estudo anterior do sistema (100-2x)GeO₂-xTa₂O₅-xK₂O, para o intermediário Ta₂O₅.⁵⁵ A composição com 10% molar de K₂O permite a obtenção de um vidro homogêneo e pouco higroscópico.

A obtenção de vidros na forma de monólito foi possível com a incorporação de até 20% molar de Nb₂O₅. As amostras obtidas podem ser observadas na Figura 12.

Figura 12: Amostras do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com x = 0, 5, 10, 15, 20 e 25% molar.



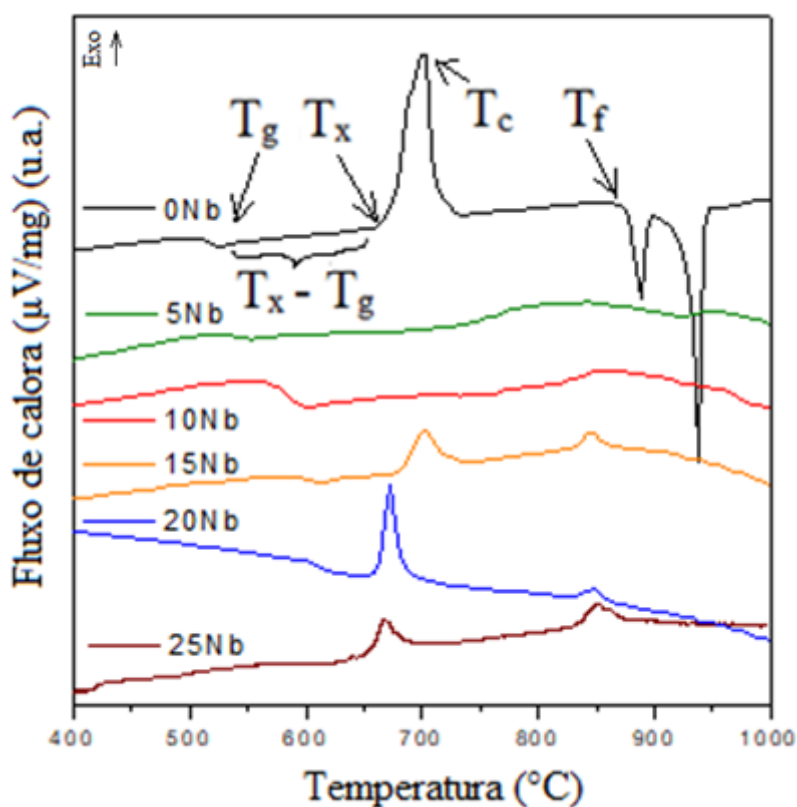
FONTE: Do autor.

As amostras foram denominadas como vítreas e não vítreas. As amostras não vítreas (90Ge10Nb e 25Nb) foram caracterizadas por DRX para identificar a fase cristalina e por DSC, FTIR e Raman. Já as amostras vítreas foram caracterizadas por DSC, FTIR, Raman e espectroscopia UV-Vis-IV.

5.1.1 Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 13 mostra as curvas DSC obtidas no monolito das amostras do domínio vítreo com aumento progressivo do teor de nióbio.

Figura 13: Curvas DSC para as amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar.



FONTE: Do autor.

A Tabela 4 mostra os valores das temperaturas características de cada composição: temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura do início de cristalização (T_x), temperatura de cristalização máxima (T_c) e temperatura de fusão do cristal (T_f), além do parâmetro de estabilidade térmica frente à cristalização (T_x-T_g).

Tabela 4: Temperaturas características e parâmetro de estabilidade das amostras do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com x = 0, 5, 10, 15 e 20% molar.

Amostra	T _g (°C)	T _x (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _x -T _g
0Nb	503	639	694	---	136
5Nb	522	714	841	---	192
10Nb	570	738	846	---	168
15Nb	584	669	701	845	85
20Nb	604	650	671	848	46

Fonte: Do Autor.

O aumento do valor da T_g com a inserção de Nb₂O₅ na matriz vítrea foi observado. Este aumento ocorre devido ao comportamento intermediário do nióbio. A inserção deste intermediário aumenta a conectividade da rede, uma vez que o nióbio pode assumir um elevado número de coordenação e formar cluster NbO₆/NbO₇ no interior da rede.⁵¹ Neste sentido, sugere-se que, unidades NbO_x são formadas entre as unidades GeO₄.

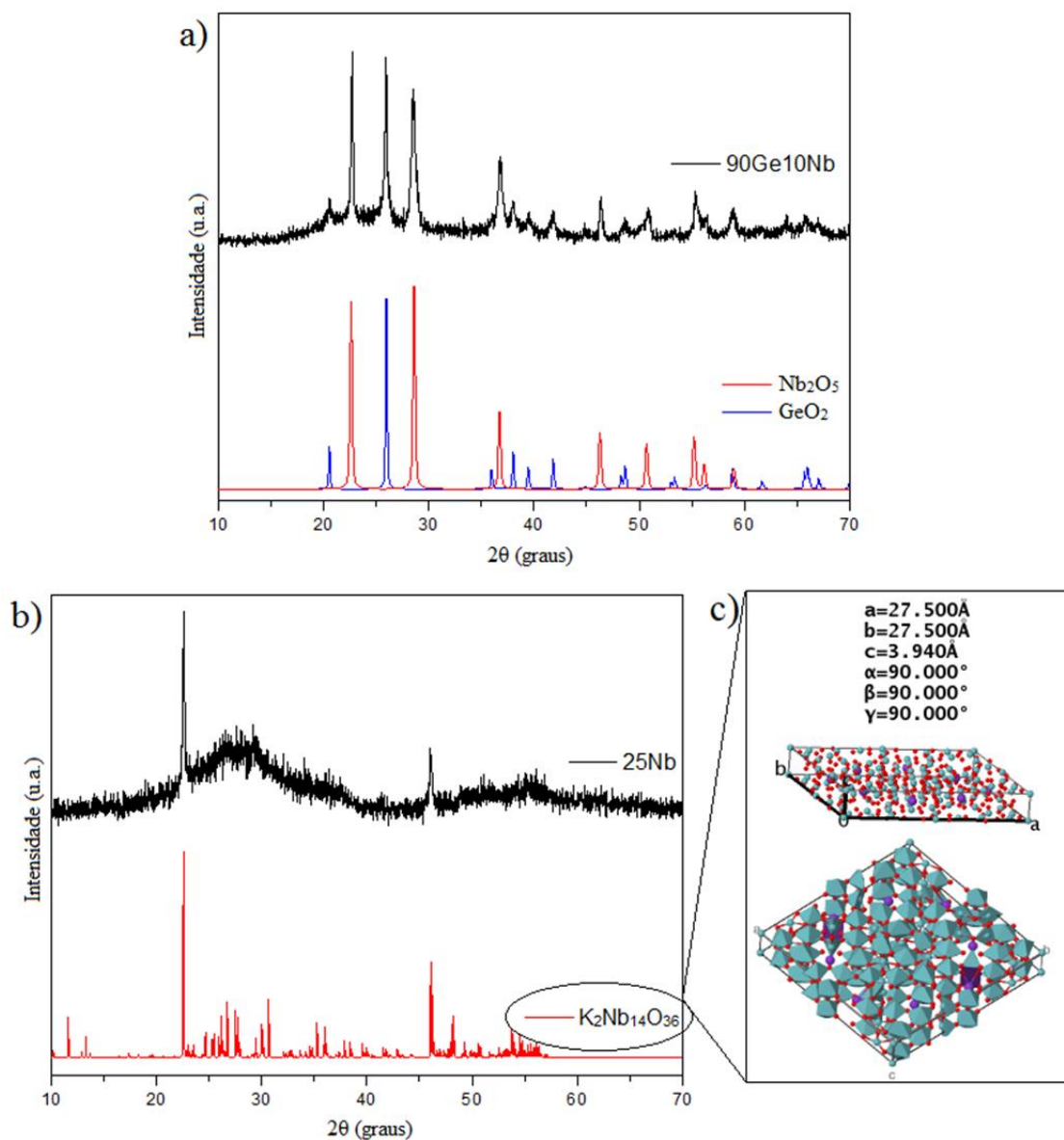
Em relação a estabilidade térmica frente à cristalização, observa-se um aumento e posterior redução do valor com a introdução de Nb₂O₅ na rede germanato. As amostras com 5 e 10% de Nb₂O₅ possuem elevada estabilidade térmica contra desvitrificação em relação a amostra com 0% de Nb₂O₅. Para estas composições, pode ocorrer uma maior dificuldade de reorganização em escala atômica devido ao aumento da viscosidade. A diminuição no valor da estabilidade térmica ocorre com a adição de quantidades superiores a 15% molar de Nb₂O₅. Após este valor, há um aumento na formação de clusters NbO_x que se comportam como núcleos favorecendo a cristalização.⁵¹ Dois eventos exotérmicos são observados em 701 °C e 845 °C, e 671 °C e 848 °C para as amostras com 15% e 20% molar de Nb₂O₅, respectivamente.

5.1.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 14 mostra os difratogramas das amostras não-vítreas do sistema binário 90Ge10Nb e para a amostra 25Nb. O difratograma da amostra 90Ge10Nb confirmou a presença de fase amorfa e cristalina na amostra. As fases cristalinas Nb₂O₅ hexagonal (JCPDS 28-1468) e GeO₂ hexagonal (JCPDS 4-497) foram identificadas. Já a amostra do sistema ternário formada com 25% molar de Nb₂O₅, a presença de cristais K₂Nb₁₄O₃₆

tetraédrico (JCPDS 79-2470) foi identificada. Em ambas as amostras, um halo correspondendo à matriz germanato na forma não-cristalina foi observado.

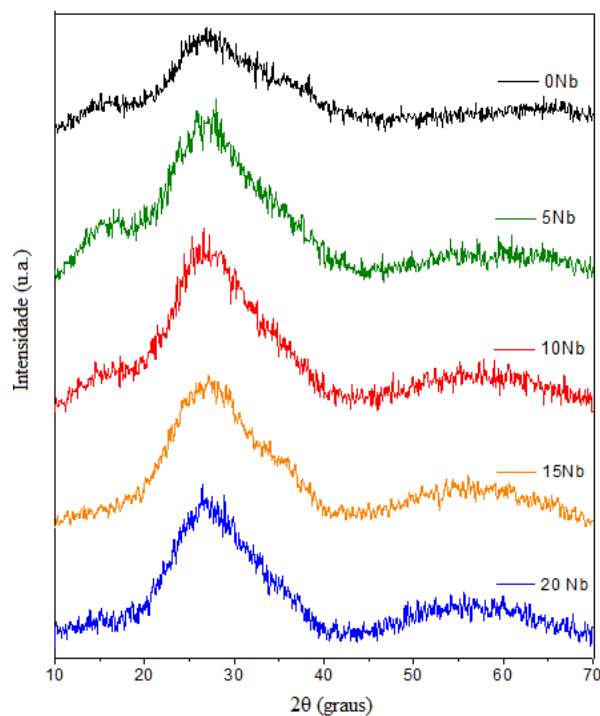
Figura 14: Difratogramas de raios X para as amostras (a) 90Ge10Nb, (b) 65GeO₂-25Nb₂O₅-10K₂O e (c) parâmetros de rede e imagens tridimensionais da estrutura K₂Nb₁₄O₃₆ (ICSD 067738).



FONTE: Do autor.

As amostras do sistema ternário GeO₂-Nb₂O₅-K₂O variando o teor de Nb₂O₅ em até 20% apresentam apenas um halo confirmando o caráter não-cristalino para estas amostras, como mostrado na Figura 15.

Figura 15: Difratogramas de raios X para as amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar.

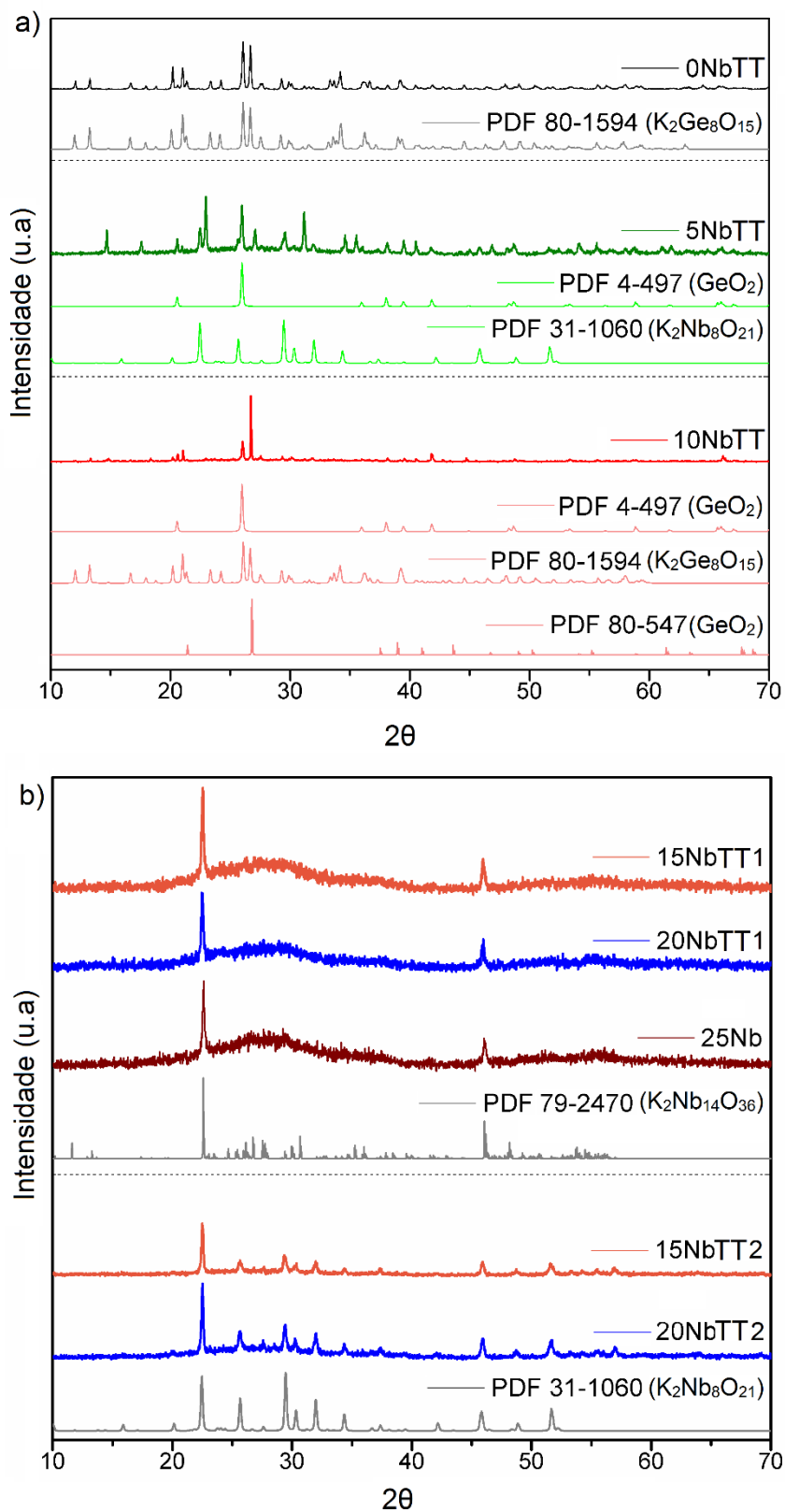


FONTE: Do autor.

Por fim, as amostras vítreas com diferentes teores de Nb_2O_5 foram tratadas termicamente nas temperaturas dos respectivos picos de cristalização até tornarem-se opacas. As amostras foram rotuladas como TT, TT1 e TT2 para as amostras com tratamento térmico no único pico de cristalização, tratamento térmico no primeiro pico de cristalização e tratamento térmico no segundo pico de cristalização, respectivamente.

A Figura 16 mostra os difratogramas obtidos para as amostras tratadas e as fases atribuídas. Para a amostra 0NbTT foi possível identificar a fase $\text{K}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ortorrômbica (JCPDS 73-1158). Entretanto, não foi possível a identificação da segunda fase cristalina, referente a um dos eventos endotérmicos mostrados na curva DSC. Na amostra 5NbTT foi identificado as fases GeO_2 hexagonal (JCPDS 4-497) e $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ortorrômbica (JCPDS 31-1060). Na amostra 10NbTT foi identificado as fases GeO_2 hexagonal (JCPDS 4-497), $\text{K}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ ortorrômbica (JCPDS 73-1158) e GeO_2 hexagonal (JCPDS 83-547). As amostras 15NbTT e 20NbTT tratadas no primeiro pico de cristalização (TT1) precipitam a fase $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ tetraédrica (JCPDS 79-2470) e no segundo evento exotérmico (TT2) a fase $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ ortorrômbica (JCPDS 31-1060).

Figura 16: Difratogramas de raios X para as amostras do sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15$ e 20% molar, tratadas termicamente na temperatura de cristalização e suas atribuições.



FONTE: Do autor.

Diante disto, pode-se concluir que as amostras tratadas termicamente com maior teor de nióbio exibem uma precipitação preferencial de fases contendo óxido de nióbio na composição. Este resultado é interessante, uma vez que estes cristais possuem baixa energia de fônons em relação a matriz germanato, além de peculiaridades em relação à estrutura cristalina, que possui átomos de nióbio em uma grade variedades de sítios na cela unitária,⁶⁶ como mostrado na Figura 14(c).

5.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

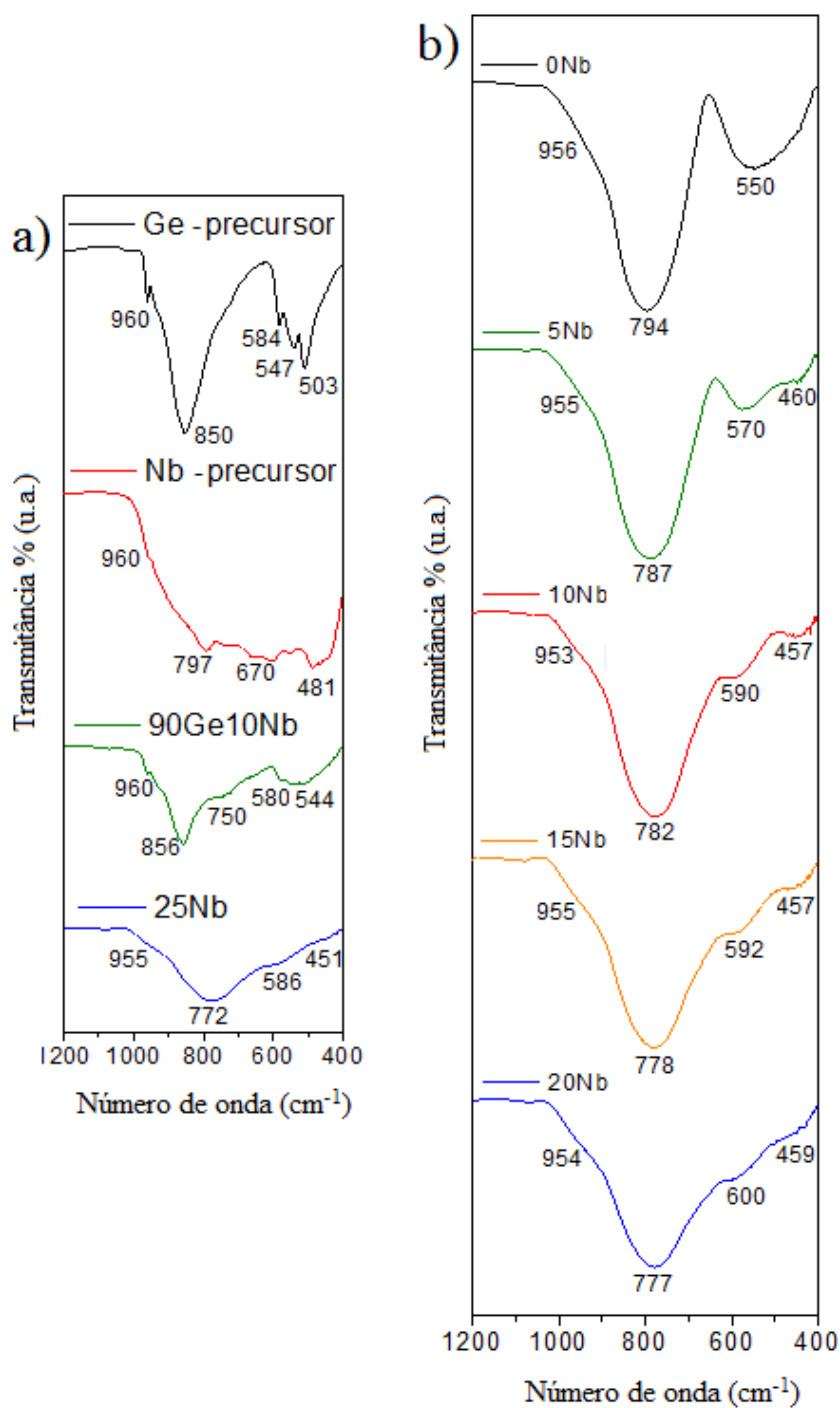
Os vidros germanatos possuem espectros vibracionais característicos na região de 400 a 1200 cm^{-1} . A Figura 17 mostra os espectros obtidos e as atribuições para as bandas observadas nos espectros são apresentadas na Tabela 5 e 6.

As bandas observadas para a amostra 90GeO₂-10Nb₂O₅ apresentam modos vibracionais referentes as ligações Ge-O e Nb-O. Em relação aos espectros do sistema ternário, não foi observado mudanças drásticas nas posições e formato das bandas com o aumento do teor de Nb₂O₅. Os espectros apresentam bandas características de vibrações de ligações dos constituintes da matriz. Os espectros de vidros germanatos puros (sem modificador) apresentam uma banda centrada em torno de 870 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétrico da ligação Ge-O-Ge conectando os tetraedros GeO₄ (Q⁴).⁶⁷ Nos espectros apresentados, um deslocamento desta banda para região em torno de 780 cm^{-1} é observado devido à inserção do modificador K₂O. Algumas ligações covalentes do formador da rede vítrea são rompidas com a adição do modificador e ocorre a formação de ligações terminais Ge-O⁻ (Q³).⁶⁸

Um pequeno deslocamento e o alargamento da banda nesta região de 780 cm^{-1} foi observado com o aumento de Nb₂O₅. Estas mudanças sugerem que o aumento da formação de clusters NbO₆ na rede vítrea pode alterar o ambiente químico ao redor das unidades tetraédricas GeO₄. Além disso, como o nióbio atua como um intermediário na rede, pode ser inserido dentro da rede covalente, formando ligações Ge-O-Nb. Neste sentido, o deslocamento observado para a banda em relação ao vidro germanato puro indica uma menor energia de fônons para os materiais contendo o modificador K₂O e intermediário Nb₂O₅. A banda em torno de 550-600 cm^{-1} aparece em amostras com e sem Nb₂O₅ na composição e pode ser atribuída à deformação da ligação Ge-O-Ge e ao estiramento da ligação Nb-O-Nb. A banda em torno de 550 cm^{-1} está relacionada ao

estiramento Nb_3O , e em 950 cm^{-1} ao estiramento assimétrico da ligação Ge-O-Ge e ao estiramento da ligação Nb-O em octaedros NbO_6 .

Figura 17: Espectro FTIR (a) das amostras $90\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $65\text{GeO}_2\text{-}25\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ e precursores GeO_2 e Nb_2O_5 (b) do sistema ternário $(90\text{-}x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ com $x = 0, 5, 10, 15, 20\%$ molar.



FONTE: Do autor.

Tabela 5: Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras dos reagentes precursores GeO₂ e Nb₂O₅ e da amostra 90GeO₂-10Nb₂O₅.

Amostras				Número de Onda/ cm ⁻¹
GeO ₂	Nb ₂ O ₅	90GeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	25Nb	Atribuições
	481		451	ν Nb ₃ O (fase H) ⁶⁹
503				ν Ge-O-Ge ⁷⁰
547		544		ν Ge-O-Ge ⁷⁰
		580	586	ν Ge-O-Ge ⁷⁰
584				ν Ge-O-Ge ⁷⁰
	670			ν Nb-O-Nb (fase H) ⁶⁹
	797	750	772	ν Nb-O-Nb (fase H) ⁶⁹
850		856		ν assim. Ge-O-Ge ⁷⁰
960	960	960	955	ν assim. Ge-O-Ge ⁷⁰ /ν Nb-O ⁻ (fase H) ⁶⁹

FONTE: Do autor.

Tabela 6: Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com x = 0, 5, 10, 15, 20 e 25% molar.

Amostras						Número de Onda/ cm ⁻¹
0Nb	5Nb	10Nb	15Nb	20Nb	25Nb	Atribuições [10-14]
	460	457	457	459	451	ν Nb-O-Nb ⁶⁹
550	570	590	592	600	586	δ Ge-O-Ge ⁶⁷ / ν Nb-O-Nb ⁷¹
794	787	782	778	777	772	ν assim. Ge-O ⁻ ^{70,63}
956	955	953	955	955	955	ν assim. Ge-O-Ge ⁷⁰ / ν Nb-O (NbO ₆) ⁴⁷

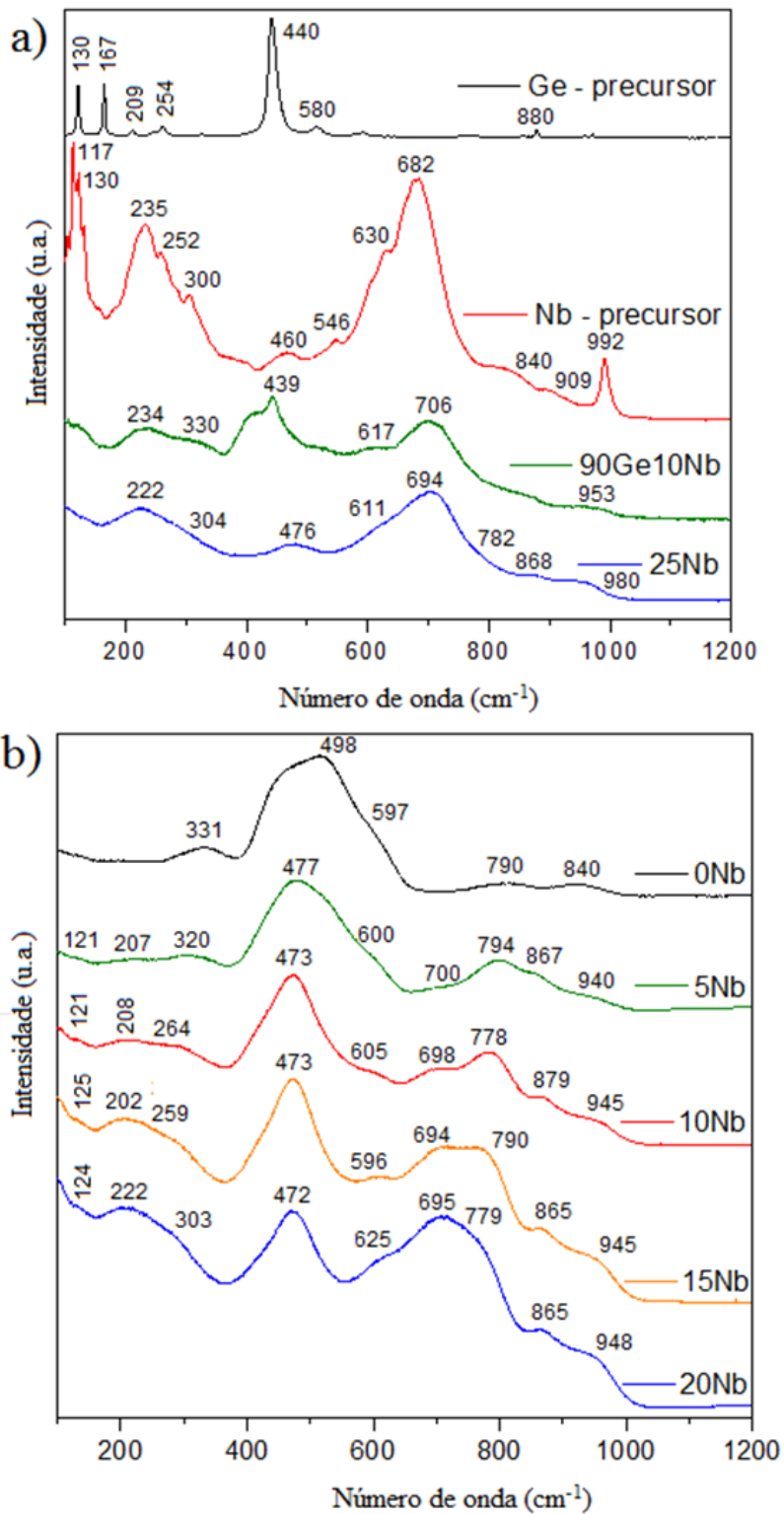
FONTE: Do autor.

De modo geral, os dados obtidos pela técnica FTIR sugerem algumas mudanças estruturais na rede germanato devido a introdução do intermediário Nb₂O₅ e modificador K₂O. Um alargamento nas bandas foi observado com o aumento do teor de Nb₂O₅ devido a maior diversidade do ambiente químico (formação de uma estrutura mais complexa).

5.1.4 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

A Figura 18 mostra os espectros Raman e a Tabela 7 e 8 apresentam as atribuições para as bandas dos espectros.

Figura 18: Espectro vibracional de espalhamento Raman (a) dos precursores GeO₂ e Nb₂O₅ e das amostras não-vítreas 90GeO₂-10Nb₂O₅ e 65GeO₂-25Nb₂O₅-10K₂O e (b) do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com x = 0, 5, 10, 15, 20% molar.



FONTE: Do autor.

Tabela 7: Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras dos reagentes precursores GeO₂ e Nb₂O₅ e da amostra 90GeO₂-10Nb₂O₅.

Amostras				Número de Onda/ cm ⁻¹
GeO ₂	Nb ₂ O ₅	90GeO ₂ - 10Nb ₂ O ₅	25Nb	Atribuições
130	117			modos ópticos e acústicos do Nb ₂ O ₅ (fase H) ⁶⁹ modos E (TO +LO) ⁶⁷
167	130			modos ópticos e acústicos do Nb ₂ O ₅ (fase T) ⁶⁹ modos E (TO +LO) ⁶⁷
209				modos E (TO) ⁶⁷
	235	234		δ Nb-O-Nb (fase T) ⁶⁹
254	252		222	modo ν ₆ (T _{2u}) de unidades NbO ₆ distorcidas (fase H) ⁶⁹ modos A ₁ ⁶⁷
	300			δ Nb-O-Nb (fase T) ⁶⁹
440		330		δ Nb-O-Nb (fase TT) ⁷²
		439	476	modos A ₁ ⁶⁷
	460			modo ν ₆ (T _{2g}) de estruturas em bloco (fase H) ⁶⁹
580	546			modo ν ₆ (T _{2g}) de estruturas em bloco (fase H) ⁶⁹ modos E (TO) ⁶⁷
	630	598		modos ópticos TO de unidades NbO ₆ (fase H) ⁶⁹
	682		694	ν simétrico Nb-O (ν ₁) (fase T)/ modos ópticos TO de NbO ₆ (fase H) ⁶⁹
		706		ν simétrico NbO ₆ (fase TT) ⁷²
880	840		868	ν NbO ₄ ⁶⁹ modos A ₁ ⁶⁷
	909			ν simétrico NbO ₆ de CS (fase H) ⁶⁹
		953		ν simétrico Nb-O (fase TT) ⁷²
	992		980	ν simétrico NbO ₆ de ES (fase H) ⁶⁹

FONTE: Do autor.

Tabela 8: Atribuições das bandas observadas no espectro vibracional das amostras do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com x = 0, 5, 10, 15, 20 e 25% molar.

Número de Onda/ cm ⁻¹						Atribuições
0Nb	5Nb	10Nb	15Nb	20Nb	25Nb	
	121	121	125	124		δ Nb-O-Nb ⁶⁰
	207	208	202	222	222	δ Nb-O-Nb ⁶⁰
	320	264	259	303	304	δ Ge-O-Ge (GeO ₄) ⁶⁷ / δ Nb-O-Nb ⁶⁰
331						δ Ge-O-Ge (GeO ₄) ⁶⁷
498	477	473	473	472	476	ν Ge-O-Ge tetraédrico ⁶⁴
597						δ Ge-O-Ge (GeO ₄) ⁶⁷
	600	605	596	625	611	δ Ge-O-Ge (GeO ₄) ⁶⁷ /ν NbO ₆ ⁷³
	700	698	694	695	694	ν Nb-O ⁶³
790						ν Ge-O ⁻ (Q ²) ⁶⁷
	794	778	790	779	782	ν Ge-O ⁻ (Q ²) ⁶⁷ / ν Nb-O ⁶³
840	867	879	865	865	868	ν Ge-O ⁻ (Q ³) ⁶⁷
	940	945	945	948	980	ν Nb-O-Nb octaedro ^{73,71}

FONTE: Do autor.

A amostra do sistema binário $90\text{GeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ possui modos vibracionais referentes às ligações Ge-O e Nb-O. Nos espectros das amostras do sistema ternário foram observadas bandas em baixas frequências entre $100\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, atribuídas tanto às ligações do germânio quanto do nióbio na rede vítrea. Isto porque, bandas em torno de $100\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ aparecem nos vidros contendo nióbio referentes à deformação da ligação Nb-O-Nb. Além, da banda em torno de 330 cm^{-1} no vidro germanato alcalino (ONb) atribuída à deformação da ligação Ge-O-Ge das unidades tetraédricas GeO_4 .

Em vidros germanatos, a banda em 446 cm^{-1} é atribuída ao estiramento simétrico da ligação Ge-O-Ge em anéis com seis tetraedros GeO_4 , onde o ângulo Ge-O-Ge com $130,1^\circ$ é estimado. Um deslocamento para frequência mais elevadas pode ocorrer para anéis com menos membros. Isto significa que a banda em torno de 470 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação Ge-O-Ge em ponte ligando anéis com um número menor que seis membros.⁶⁴

Com a adição de Nb_2O_5 , uma nova banda ampla na região de 700 cm^{-1} é observada. Esta banda está relacionada à vibração da ligação Nb-O de NbO_6 distorcidos, ou ainda, à vibração de ligações Nb-O-Ge, reforçando o papel intermediário do nióbio na rede.⁶³ Em torno de 600 cm^{-1} observou-se um pequeno ombro atribuído a presença de octaedros NbO_6 e unidade GeO_4 . As bandas observadas em torno de 780 e 850 cm^{-1} estão relacionadas à presença de tetraedros GeO_4 contendo oxigênios não-ligantes. A banda observada acima de 900 cm^{-1} , não observada na composição ONb, pode ser atribuída a vibração de octaedros NbO_6 com oxigênios não-ligantes e/ou com muita distorção.

Neste sentido, os dados FTIR e Raman sugerem que a estrutura vítrea é alterada com a adição do intermediário Nb_2O_5 e modificador K_2O . Grupos octaedros NbO_6 são inseridos na rede junto a unidades tetraédricas GeO_4 da matriz. Em relação aos íons K^+ , eles devem estar localizados preferencialmente perto de ligações terminais Ge-O⁻/NbO⁻.

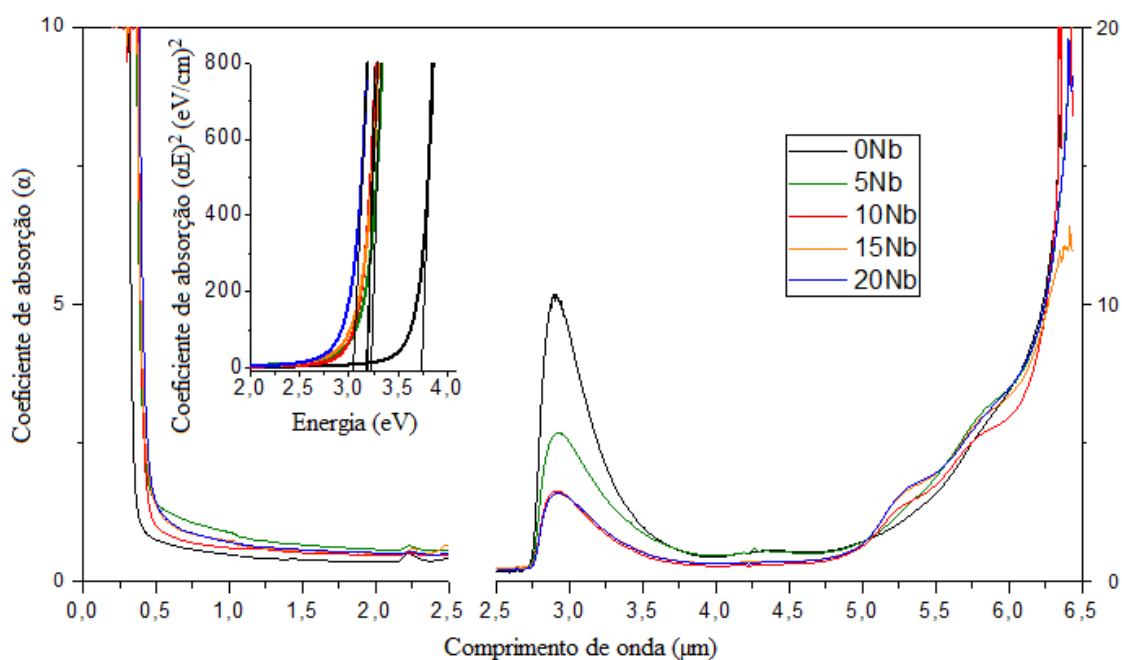
5.1.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção foram obtidos entre $0,2$ e $15\text{ }\mu\text{m}$ para delimitar o intervalo da janela de transparência das amostras. A janela de transmissão é delimitada pela fronteira *band gap* (na região de menores comprimentos de onda) e fronteira de multifônons (na região de maiores comprimentos de onda). A fronteira *band gap* corresponde à absorção de radiação devido à transição eletrônica da banda de valência

para banda de condução do material. Enquanto, a fronteira multifônon ocorre devido às vibrações das ligações químicas e seus harmônicos.

A Figura 19 mostra que as amostras do sistema ternário com até 20% de Nb₂O₅ apresentam transparência em torno de 0,4 a 6,2 μm.

Figura 19: Janela de transmissão e *band gap* do sistema ternário (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O com x = 0, 5, 10, 15, 20% molar.



Fonte: Do autor.

A delimitação da transparência na região do UV-Vis (fronteira *band gap*) foi obtida. A relação entre o coeficiente de absorção (α , em cm^{-1}) e a energia incidente $h\nu$ para a transição pode ser descrita como: $\alpha h\nu = A_2(h\nu - E^2)^2$, onde A_2 é uma constante e E^2 é o valor do *band gap*.^{74,75} O gráfico de $(\alpha E)^2$ versus energia (eV) foi plotado, como mostra a Figura 19. Os valores encontrados formam 3,70; 3,33; 3,11; 3,08 e 3,02 eV para as amostras 0Nb, 5Nb, 10Nb, 15Nb e 20Nb, respectivamente. A diminuição do *band gap* pode estar relacionado ao número de coordenação do nióbio e a polarizabilidade da matriz.⁷⁶

A delimitação da transparência na região do infravermelho ocorre em torno de 6,2 μm ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) referente ao modo vibracional do estiramento da ligação Ge-O ($\sim 800 \text{ cm}^{-1}$) observado nos espectros FTIR e Raman. Este valor é semelhante ao encontrado na literatura em vidros germanatos puros (6 μm).⁷⁷ O aumento observado em relação aos

vidros germanatos puros pode estar relacionado à formação de ligações Ge-O⁻ terminais. O aumento também era esperado devido ao aumento de teor de Nb₂O₅. Entretanto, não foi observado um deslocamento significativo na fronteira multifônon uma vez que os átomos de nióbio (92,9 u) são apenas um pouco mais pesados do que os átomos de germânio (72,6 u).

Nos espectros uma banda é observada em torno de 2,9 μm (~3500 cm⁻¹) atribuída a vibração da ligação Ge-O-H.⁷⁸ A identificação desta banda mostra que grupos hidroxilas não são totalmente eliminados durante a síntese mesmo em altas temperaturas. Entretanto, na Figura 19 é observado uma redução desta banda com a inserção de Nb₂O₅ na rede vítrea, reduzindo em pelo menos 50% a intensidade após a inserção de 20% molar de Nb₂O₅. De modo geral, com a inserção de nióbio a conectividade na matriz vítrea é aumentada, formando vidros com menor susceptibilidade ao ataque por umidade. Este resultado é promissor, uma vez que grupos OH podem ser responsáveis pela supressão de luminescência na região de 1,5 μm. Esta supressão ocorre, pois, a energia da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺ (~ 6500 cm⁻¹) corresponde à energia do segundo harmônico da vibração de estiramento da ligação O-H, permitindo a ocorrência de um relaxamento não-radiativo do nível $^4I_{13/2}$.⁷⁹

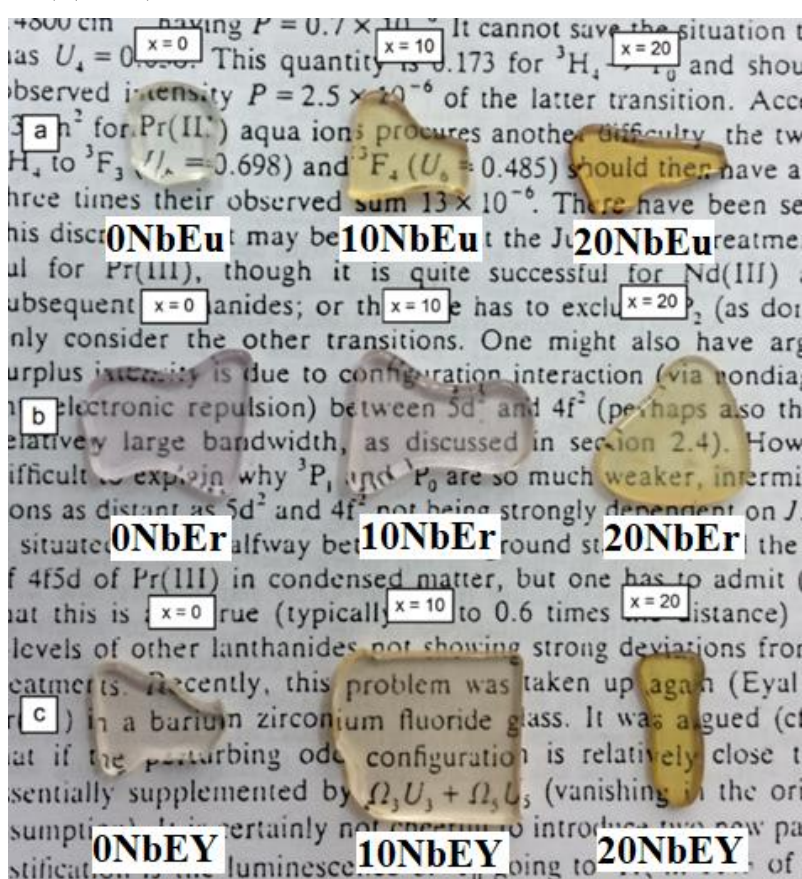
5.1.6 Índice de Refração (M-Line)

O índice de refração para as amostras do sistema ternário GeO₂-Nb₂O₅-K₂O foi obtido pela técnica de acoplamento por prisma M-Line em comprimento de onda de 543 nm com polarização nas componentes transversais elétricas (TE). Os valores encontrados foram 1,6647; 1,6976; 1,7773; 1,8064 e 1,8633 para as amostras 0Nb, 5Nb, 10Nb, 15Nb e 20Nb, respectivamente. O aumento do índice de refração observado com o aumento do teor de Nb₂O₅ na matriz germanato ocorre devido à elevada polarizabilidade dos átomos de nióbio. Além disso, a inserção de Nb₂O₅ pode aumentar a formação de oxigênios aniônicos e contribuir para o aumento do índice de refração.⁷⁶ Este resultado é interessante, uma vez que amostras com alto índice de refração pode aumentar a eficiência de luminescência de íons terras-raras incorporados no material.

5.2 VIDROS DO SISTEMA TERNÁRIO (90-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O DOPADOS COM TERRAS-RARAS

Novos vidros germanatos com diferentes concentrações de nióbio foram dopados com íons európio (Eu³⁺), íons érbio (Er³⁺) e codopados com íons érbio e itérbio (Er³⁺/Yb³⁺). A Figura 20 mostra o aspecto das amostras dopadas e codopadas.

Figura 20: Amostras dos sistemas a) (89,9-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃; b) (89,9-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃ e c) (89,4-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃-0,5Yb₂O₃, com x = 0, 10 e 20%.



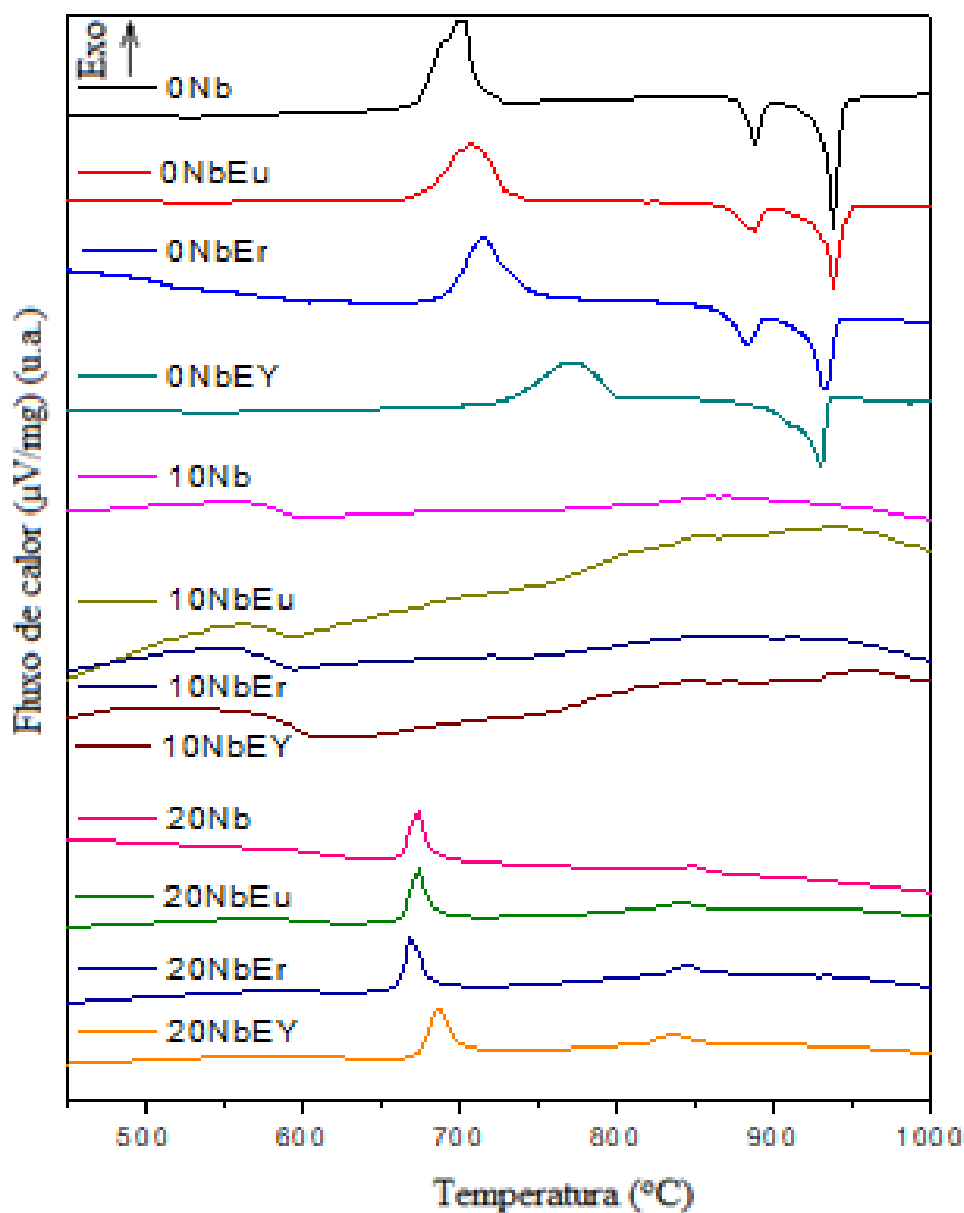
Fonte: Do autor.

As amostras foram nomeadas como xNbTR, com x correspondendo a concentração de Nb₂O₅ (0, 10 e 20% molar) e TR ao íon terra rara utilizado na dopagem (Eu, európio; Er, érbio e EY, codopagem com érbio e itérbio). As propriedades térmicas (DSC), estruturais (DRX) e ópticas (espectroscopia UV-Vis-IR e fotoluminescência) foram obtidas para todas as amostras e descritas a seguir.

5.2.1 Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 21 mostra as curvas DSC obtidas das amostras em monolito e a Tabela 9 os valores das temperaturas características para cada composição e compara com os valores das amostras não-dopadas, da seção anterior (pg 55).

Figura 21: Curvas DSC para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 sem dopagem, dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Do autor.

Tabela 9: Temperaturas características e parâmetros de estabilidade das amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ dopadas e codopadas com os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺.

Amostra	Tg (°C)	Tx (°C)	Tc₁ (°C)	Tc₂ (°C)	Tx-Tg
0Nb	503	649	694	---	136
0NbEu	506	658	706	---	152
0NbEr	503	661	714	---	158
0NbEY	514	711	770	---	197
10Nb	570	738	846	---	168
10NbEu	563	748	849	---	185
10NbEr	564	750	850	---	200
10NbEY	579	765	855	---	186
20Nb	604	650	671	848	46
20NbEu	604	650	672	841	46
20NbEr	600	652	669	844	52
20NbEY	615	664	685	837	49

Fonte: Do autor.

Relatos na literatura mostram que a adição de íons terras-raras em matrizes vítreas pode alterar as temperaturas características e a estabilidade térmica dos vidros frente a cristalização. Além disso, a variação da concentração de íons terras-raras, em alguns casos podem promover a formação de novas fases cristalinas e favorecer a cristalização de determinadas fases.⁶⁴

A Tabela 9 mostra que a inserção de 0,2% molar de íons Eu³⁺ e 0,2% molar de íons Er³⁺ na rede vítrea não afetou significativamente as temperaturas características dos vidros. Isto pode ter ocorrido devido à pequena quantidade de íons terras-raras utilizado na dopagem que não afetou o comportamento de cristalização.

Para as amostras codopadas com íons Er³⁺/Yb³⁺, pequenas variações nas temperaturas características foram observadas. O ligeiro aumento no valor da Tg sugere pequenas mudanças na estrutura da rede vítrea devido à ligação dos íons terras-raras com a matriz hospedeira. O exíguo aumento no valor da Tx e Tc sugere que a codopagem pode ter alterado o comportamento de cristalização, uma vez que os íons terras-raras podem ter estabilizado ligações de oxigênio ligante e não-ligante.⁸⁰

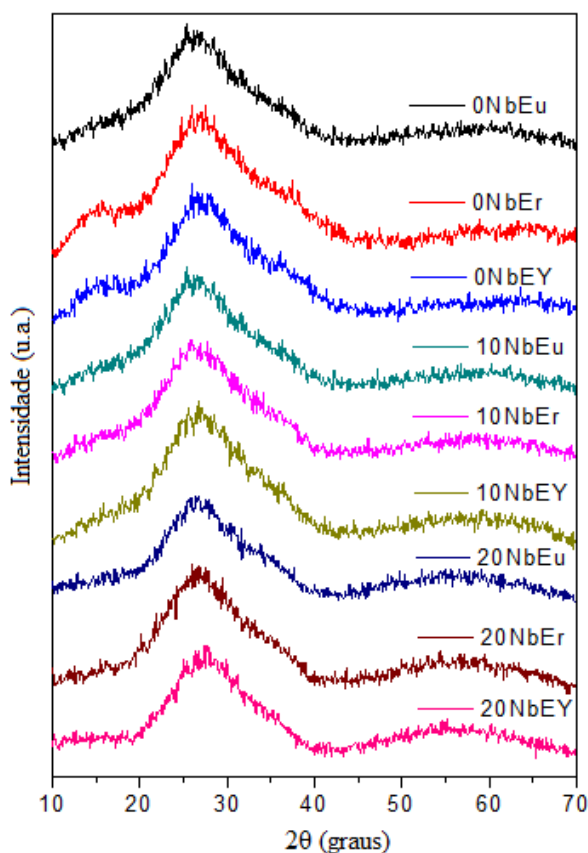
Além disso, as amostras com 0% molar de Nb₂O₅ possuem dois eventos endotérmicos em torno de 880 °C e 930 °C. Entretanto, para a amostra 0NbEY observa-se a alteração da primeira temperatura de fusão para 905°C. Este resultado também sugere que a codopagem pode ter alterado o comportamento de cristalização.

De modo geral, as variações observadas para as amostras dopadas são pequenas para propor mudanças estruturais na matriz vítrea, considerando o erro na determinação das temperaturas. Entretanto, para as amostras codopadas pode-se sugerir ligeiras mudanças estruturais.

5.2.2 Difratomia de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ (variando o teor de Nb_2O_5) dopadas e codopadas com íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram obtidos e apresentados na Figura 22. Os difratogramas apresentam apenas halos, confirmando o caráter não-cristalino das amostras. A ausência de picos nos difratogramas mostra que a inserção de íons terras-raras não induz a cristalização do vidro durante a sua preparação.

Figura 22: Difratomias de raios X para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Do autor.

5.2.3 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV

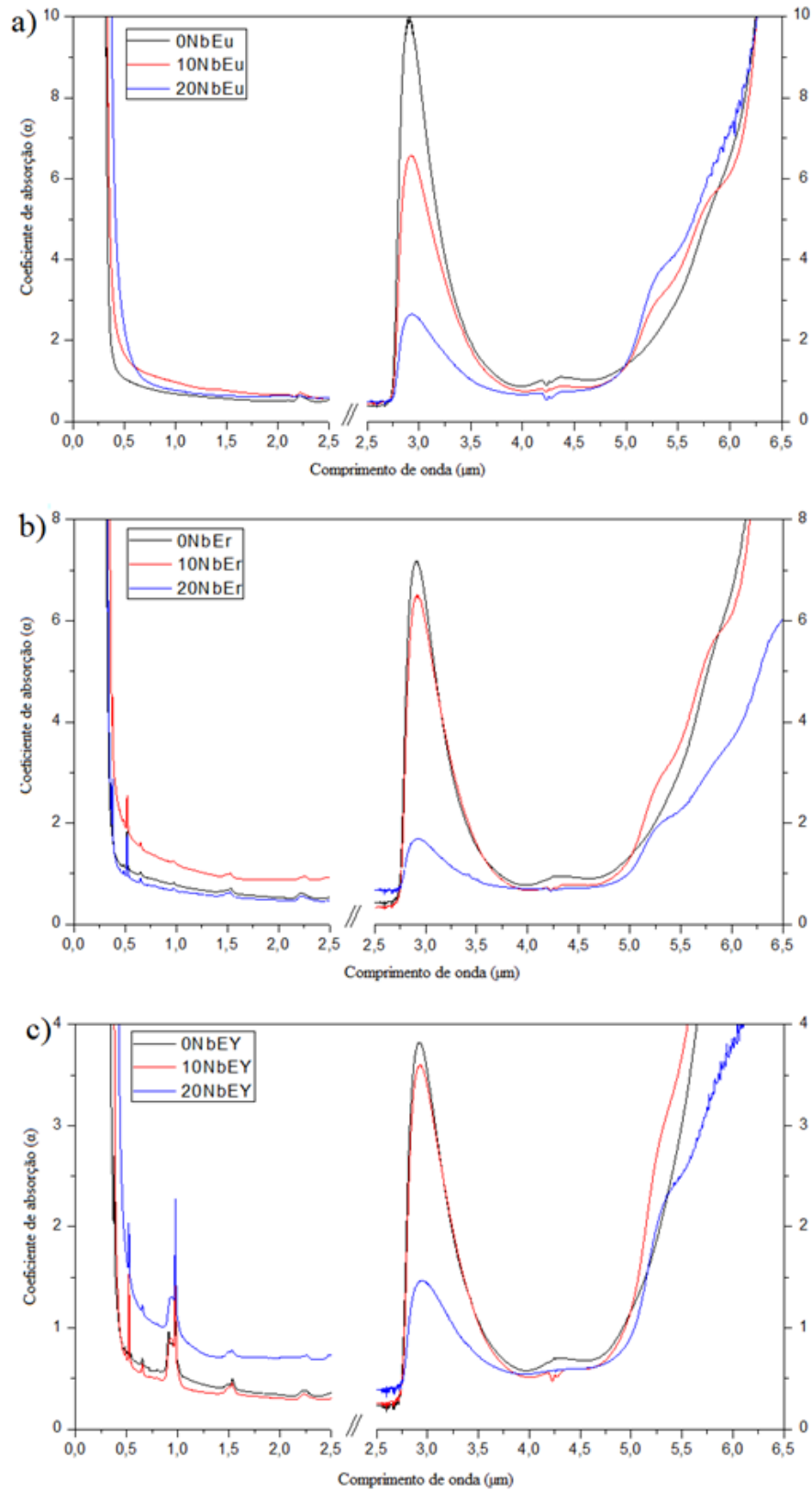
Os espectros na região do UV-Vis-IV das amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopado com íons Eu^{3+} e Er^{3+} , e codopado com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram obtidos. A Figura 23 mostra a janela de transmissão destes materiais delimitada pela fronteira *band gap* e multifônons, além de bandas de absorção referentes a transições eletrônicas intraconfiguracionais 4f dos íons terras-raras, ampliadas na Figura 24.

A amostra 0NbEu apresenta uma maior transparência na região do UV-Vis em relação as amostras 10NbEu e 20NbEu. No espectro da amostra 0NbEu foi observado bandas em 393, 464 e 531 nm, referentes às transições eletrônicas intraconfiguracionais dos íons Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, respectivamente.²⁶ Na amostra 10NbEu a banda em 393 nm não pôde ser observada devido ao deslocamento do limite de transparência para a região do visível. Já na amostra 20NbEu, a energia do *gap* não permitiu visualizar nenhuma das bandas de absorção dos íons Eu^{3+} .

As amostras dopadas com íons Er^{3+} apresentam bandas de absorção em 375, 407, 450, 487, 525, 544, 660, 980 e 1532 nm atribuídas às transições do nível fundamental ${}^4\text{I}_{15/2}$ para os níveis excitados ${}^4\text{G}_{11/2}$, ${}^2\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$ e ${}^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente.²⁸

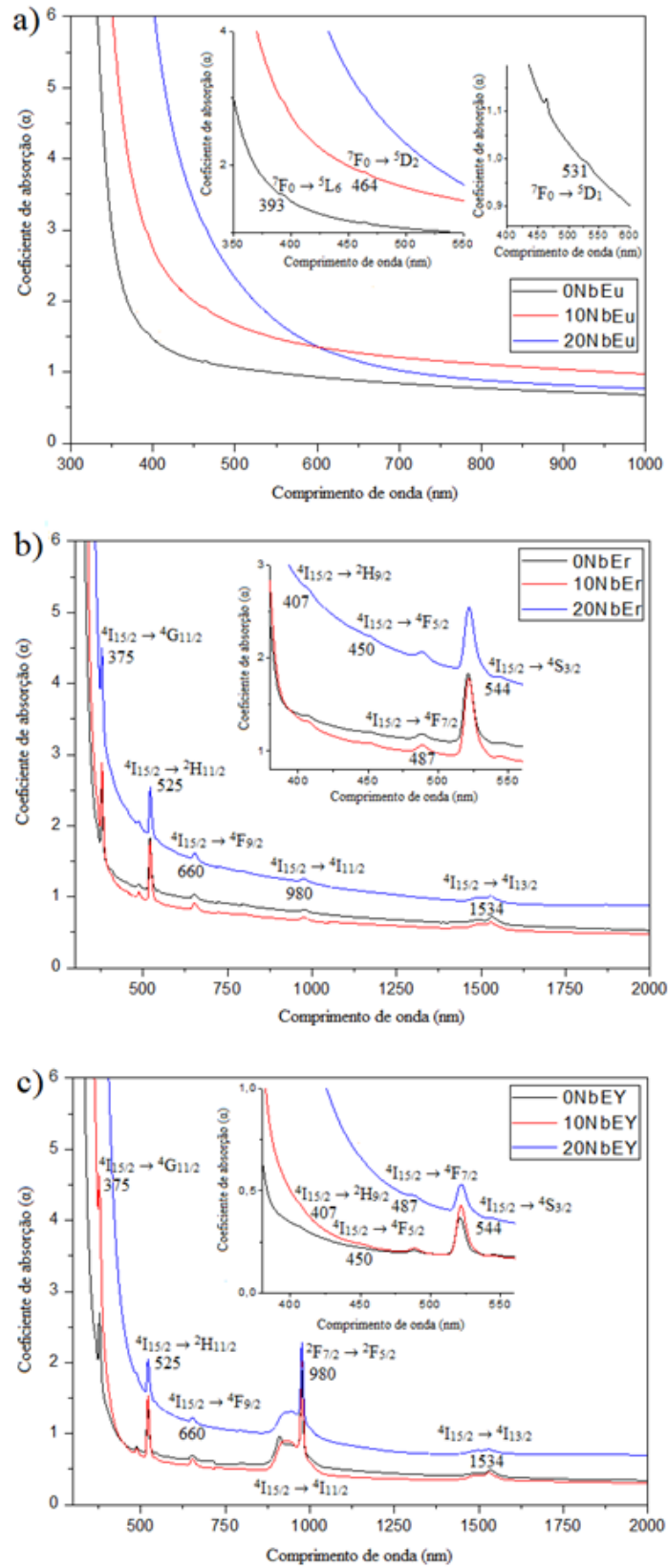
As amostras 0NbEY e 10NbEY possuem energia do *gap* bastante próximas e maiores do que a amostra 20NbEY. As bandas de absorção para as amostras 0NbEY, 10NbEY e 20NbEY foram as mesmas observadas para as amostras apenas dopadas com íons Er^{3+} . Entretanto, a banda em 980 nm está relacionada tanto à transição ${}^2\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} , como à transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ dos íons Er^{3+} ,¹⁹ e para a amostra 20NbEY, a banda em 375 nm (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$) e 407 nm (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$) não aparece devido ao *band gap* desta matriz.

Figura 23: Janela de transparência para amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons (a) Eu^{3+} , (b) Er^{3+} e (c) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Do autor.

Figura 24: Espectros de absorção com atribuições das bandas para amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas e codopadas com os íons (a) Eu^{3+} , (b) Er^{3+} e (c) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



Fonte: Do autor.

Os dados de absorção para as amostras dopadas com íons Er^{3+} foram interpretadas utilizando a teoria de Judd-Ofelt, como descrito na seção 2.3.3 (pg 34). Os valores de força de oscilador experimental (f_{exp}) e calculado (f_{cal}) são apresentados na Tabela 10. A validade desses valores é confirmada pelo método da raiz do valor quadrático médio (*root mean square*, rms). Os desvios de ajuste rms são $1,62 \times 10^{-7}$, $6,65 \times 10^{-7}$ e $4,8 \times 10^{-7}$ para as amostras 0NbEr, 10NbEr e 20NbEr, respectivamente. Os pequenos valores de desvio rms indicam uma boa concordância entre as forças do oscilador experimentais e calculadas.

Tabela 10: Valores de força do oscilador experimental e calculada ($\times 10^{-6}$) para a amostra do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+} .

Transição do Er^{3+}	λ (nm)	Hz (10^{14} s^{-1})	0NbEr		10NbEr		20NbEr	
			f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$								
$^4\text{I}_{11/2}$	980	3,06	0,95	0,87	1,38	1,08	0,77	0,78
$^4\text{I}_{9/2}$	799	3,75	0,29	0,35	0,55	0,51	0,51	0,56
$^4\text{F}_{9/2}$	660	4,54	2,31	2,26	3,26	3,23	3,09	3,09
$^4\text{S}_{3/2}$	544	5,51	0,39	0,48	0,43	0,67	0,40	0,45
$^4\text{H}_{11/2}$	525	5,71	20,45	20,69	23,99	22,97	18,06	17,28
$^4\text{F}_{7/2}$	487	6,15	1,93	2,03	2,72	2,85	2,35	2,26
$^4\text{F}_{5/2}$	450	6,66	0,54	0,58	0,51	0,80	0,35	0,55
$^4\text{H}_{9/2}$	407	7,36	0,71	0,72	0,72	1,01	0,68	0,75
$^4\text{G}_{11/2}$	375	7,99	37,30	37,04	39,98	41,11	30,05	30,91

Fonte: Do autor.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos do parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt. Estes parâmetros de intensidade, Ω_λ ($\lambda = 2, 4$ e 6), são sensíveis à mudança estrutural no hospedeiro e podem fornecer informações sobre a interação dos íons TR com a rede de vidros em função da composição.

Tabela 11: Valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt para a amostra do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+} .

Amostra	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	Ω_6 (10^{-20} cm^2)
0NbEr	13,62	1,68	1,14
10NbEr	13,47	2,22	1,45
20NbEr	9,03	2,29	0,92

Fonte: Do autor.

Os parâmetros de intensidade encontrados neste trabalho estão de acordo com os valores para os vidros GeO-K₂O-Nb₂O₅⁶³, GeO-SiO₂-K₂O-Nb₂O₅⁸¹ e GeO₂-K₂O.⁸² O significado dos parâmetros de intensidade na literatura é controverso. Entretanto, encontra-se que os valores de Ω_2 estão relacionados ao grau de covalência das ligações Er-O e o Ω_6 está relacionado com a rigidez do meio.^{37,83} A diminuição do valor de Ω_2 foi observada após a adição de Nb₂O₅. A ligação Nb-O é mais polarizável em relação à ligação Ge-O, devido à diferença na eletronegatividade, que pode afetar a esfera de coordenação dos íons Er³⁺, resultando em uma maior polarização entre os ligantes e os íons Er³⁺. Os valores de eletronegatividade para os elementos Nb, Ge e O são 1,6; 2,01 e 3,44, respectivamente. Já o parâmetro Ω_6 está inversamente relacionado com a rigidez do meio,⁸⁴ neste sentido, pode-se sugerir que a adição de Nb₂O₅ aumenta a rigidez da rede vítrea em relação aos vidros germanatos puros. Os valores do parâmetro Ω_4/Ω_6 foram de 1,48; 1,54 e 2,59 para os vidros 0NbEr, 10NbEr e 20 NbEr, respectivamente. Este elevado parâmetro para amostras com maior concentração de Nb₂O₅ sugere uma boa qualidade espectroscópica do material para aplicação como laser.⁸⁵

As propriedades radiativas, como probabilidade de transição radiativa (A_T), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R) são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Valores de probabilidade de transição radiativa (A_T , s⁻¹), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R , ms) para a amostra do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ dopadas com íons Er³⁺.

Transição	0NbEr			10NbEr			20NbEr		
	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R
⁴ I _{13/2} → ⁴ I _{15/2}	126,58	1,00	7,90	196,02	1,00	5,10	156,73	1,00	6,38
⁴ I _{11/2} → ⁴ I _{15/2}	227,72	0,90	3,96	324,54	0,90	2,76	248,46	0,89	3,57
	⁴ I _{13/2}	25,05	0,10	37,98	0,10		31,53	0,11	
⁴ I _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	179,62	0,77	4,27	295,84	0,77	2,62	354,96	0,84	2,38
	⁴ I _{13/2}	53,52	0,22	84,91	0,22		64,44	0,15	
	⁴ I _{11/2}	1,04	0,01	1,63	~ 0		1,53	~ 0	
⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2}	1550,95	0,88	0,57	2522,64	0,90	0,35	2643,50	0,91	0,34
	⁴ I _{13/2}	96,42	0,06	146,4	0,05		151,33	0,05	
	⁴ I _{11/2}	95,38	0,05	138,23	0,05		105,97	0,04	
	⁴ I _{9/2}	11,78	~ 0	14,65	~ 0		11,62	~ 0	
⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2}	1273,34	0,65	0,51	2021,48	0,65	0,32	1512,82	0,65	0,43
	⁴ I _{13/2}	549,96	0,28	873,09	0,28		653,40	0,28	
	⁴ I _{11/2}	43,44	0,02	69,16	0,02		54,35	0,02	
	⁴ I _{9/2}	80,18	0,04	128,84	0,04		115,84	0,05	
	⁴ F _{9/2}	1,00	~ 0	1,59	~ 0		1,20	~ 0	

Fonte: Do autor.

Os dados de eficiência quântica de fotoluminescência do material são discutidos posteriormente, uma vez que os valores de tempo de vida experimental necessários no cálculo ($\eta = \tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{R}} \times 100\%$).

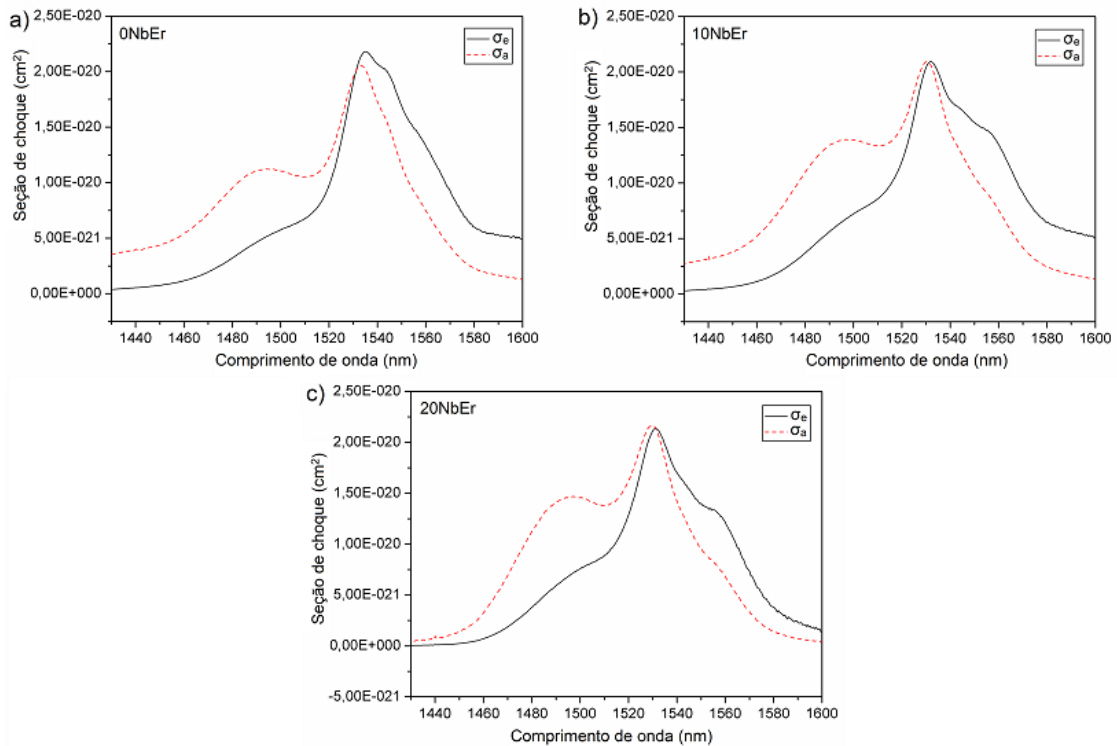
Para finalizar, os espectros de absorção das amostras dopadas com Er^{3+} também podem ser utilizados para propor a sua utilização como amplificadores ópticos. A amplificação ocorre devido ao processo de emissão estimulada que permite um ganho no sinal de transmissão. A seção de choque de emissão estimulada (σ_e) da transição ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} pode ser estimada pela teoria de McCumber,⁸⁶ utilizando a seção de choque de absorção pela relação:

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_a(\lambda) \frac{Z_I}{Z_U} \exp \frac{E_{ZL} - h\nu}{kT}$$

onde Z_U and Z_I são funções de partição do nível de energia superior e inferior, E_{ZL} é a energia para excitar os íons Er^{3+} do estado fundamental ${}^4\text{I}_{13/2}$ para o estado excitado ${}^4\text{I}_{15/2}$ na temperatura T (em Kelvin), $h\nu$ é a energia do fóton incidente e K é a constante de Boltzman ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K). Já a seção de choque de absorção (σ_a) foi calculada pela relação: $\sigma_a(\lambda) = \frac{2.303 \log(A)}{Nl}$, onde A é a absorbância, N é a concentração de íons Er^{3+} em $\text{íon}/\text{cm}^3$ e l é o comprimento do caminho óptico da amostra.

A Figura 25 mostra a seção de choque de absorção e emissão estimulada em função do comprimento de onda.

Figura 25: Espectro seção de choque de absorção e emissão para as amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com (a) 0%, (b) 10% e (c) 20% molar de Nb₂O₅ dopadas com íons Er³⁺.



Fonte: Do autor.

A seção de choque de absorção e emissão estimulada é usada para estimar o coeficiente de ganho $G(\lambda)$ ^{87,88} pela relação:

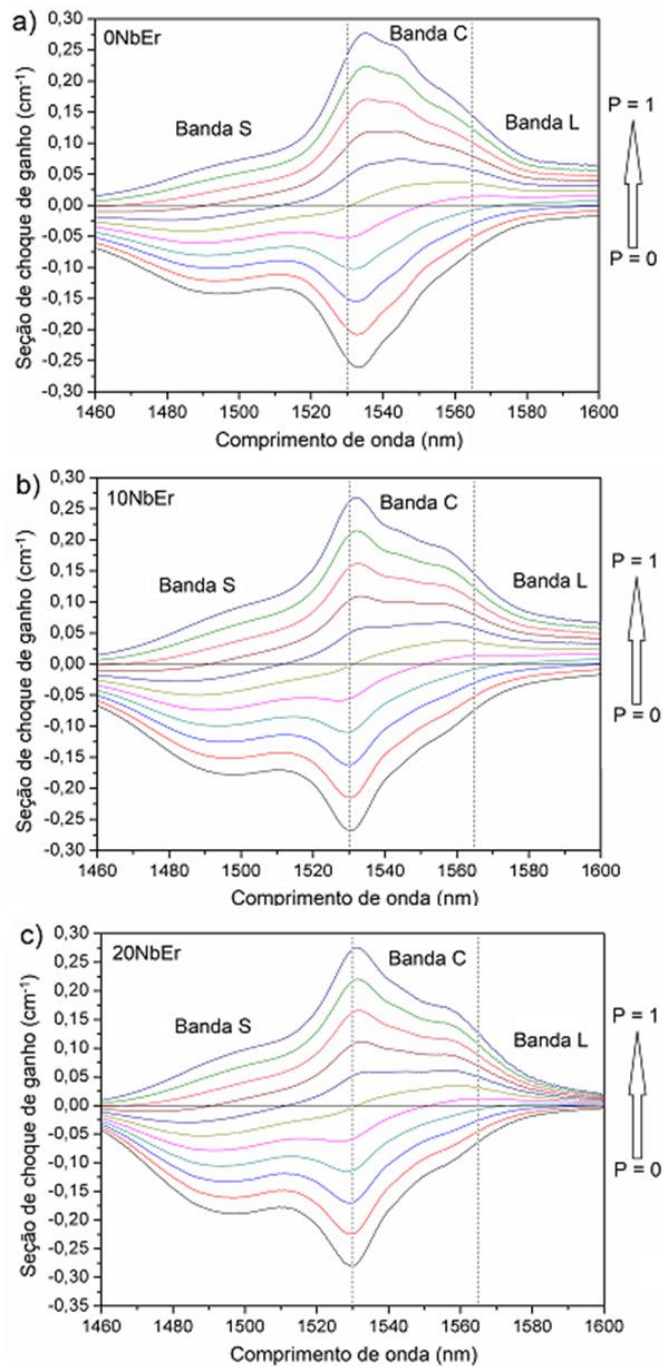
$$G(\lambda) = C[P\sigma_e(\lambda) - (1 - P)\sigma_a(\lambda)]$$

onde P é a inversão de população definida como o número de íons Er³⁺ no estado excitado em relação ao número total de íons Er³⁺ variando de 0 a 1 (0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0). Os gráficos de coeficiente de ganho da transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ são mostrados na Figura 26. Para valores de P = 1 tem-se os níveis de inversão total de população e à amplificação em todo o espectro. No outro extremo do gráfico P = 0 (curva mais baixa) tem-se a absorção total do sinal. Já em níveis intermediários de inversão de população, o sinal óptico pode ser absorvido no início do espectro e amplificado no final.

Uma banda alargada foi observada entre 1460 e 1650 nm, correspondente a região que cobre as bandas S, C e L de telecomunicação. Os valores de coeficiente de ganho para inversão total de população (P = 1,0) foram 0,27; 0,27 e 0,28 cm⁻¹, para as amostras

0NbEr, 10NbEr e 20NbEr, respectivamente. Ou seja, não foi observado mudanças significativamente no coeficiente de ganho das amostras com o aumento do teor de nióbio na matriz. Desta forma, todas as amostras poderiam ser utilizadas para amplificação e possuem uma região de ganho positivo para inversão de população acima de 40%.

Figura 26: Espectro de coeficiente de ganho com várias taxas de inversão de população para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com (a) 0%, (b) 10% e (c) 20% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Er^{3+} .



Fonte: Do autor.

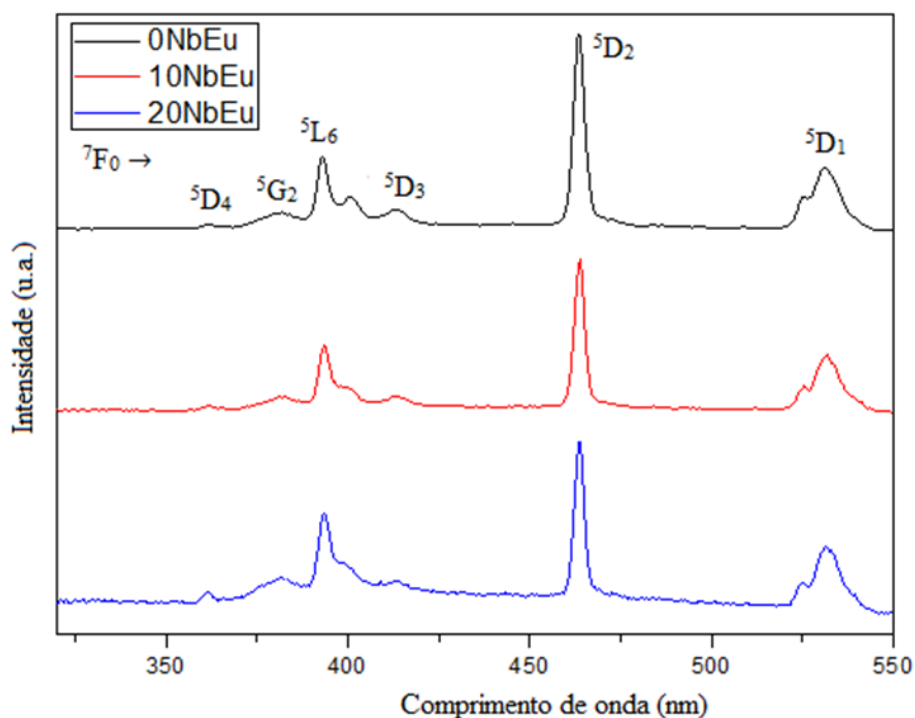
5.2.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Esta seção apresenta o estudo das propriedades luminescentes dos materiais dopados, que inclui, o estudo estrutural para as amostras dopadas com íons Eu^{3+} , os valores de eficiência quântica das amostras dopadas com íons Eu^{3+} e Er^{3+} e o estudo do processo de conversão ascendente para as amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

5.2.4.1 Amostras dopadas com Eu^{3+} $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$

Os espectros de excitação com emissão fixada em 612 nm (referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) são apresentados na Figura 27. As bandas observadas nos espectros de excitação aparecem em 360, 380, 393, 412, 464 e 531 nm referentes à transição do nível fundamental ${}^7\text{F}_0$ para os níveis ${}^5\text{D}_4$, ${}^5\text{G}_2$, ${}^5\text{L}_6$, ${}^5\text{D}_3$, ${}^5\text{D}_2$ e ${}^5\text{D}_1$, respectivamente.²⁶ Além disso, os espectros possuem um alargamento inhomogêneo devido a diversidade de locais onde os íons Eu^{3+} podem estar localizados.⁸⁹

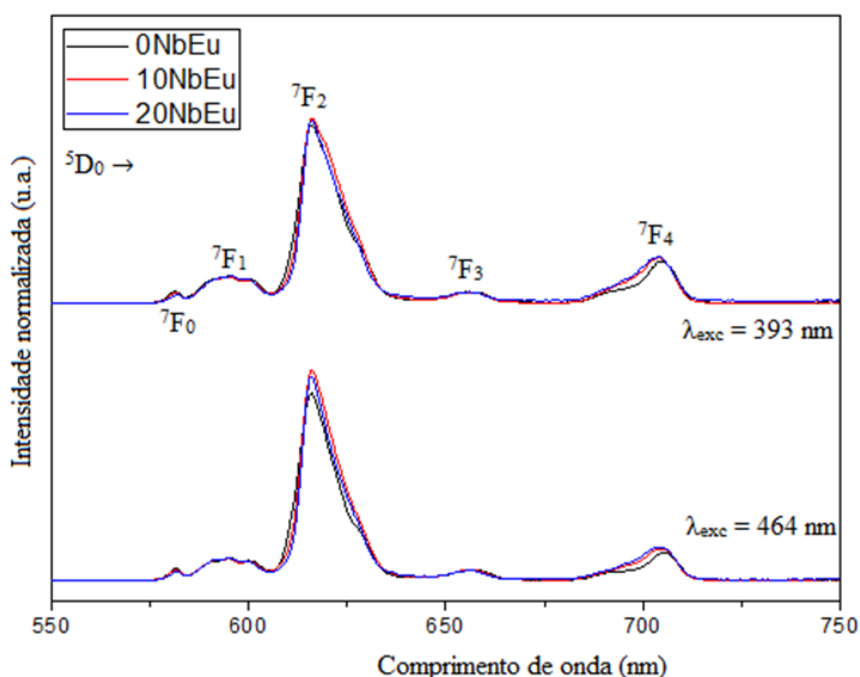
Figura 27: Espectros de excitação para emissão fixa em 612 nm para as amostras vítreas $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 10$ e 20% .



Fonte: Do autor.

Os espectros de emissão com excitação em 393 nm e 464 nm são apresentados na Figura 28. As bandas de emissão aparecem em 580, 595, 612, 655 e 703 nm atribuídas às transições do nível 5D_0 para os níveis 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 , respectivamente. Um alargamento inhomogêneo também foi observado, tal como, no espectro de excitação. Além disso, a presença da banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ indica que íons Eu^{3+} ocupam sítios não centrossimétricos.²⁶

Figura 28: Espectro de emissão com excitação em 393 nm e 464 nm para as amostras vítreas $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 10$ e 20% .



Fonte: Do autor.

Os espectros da Figura 28 estão normalizados em 595 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) para comparação da intensidade relativa entre a transição de natureza dipolo magnética ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) e a transição hipersensível ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). A razão entre as bandas ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) permite o estudo sobre a simetria nos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} . Valores próximos de 10 indicam que os íons ocupam sítios de baixa simetria, enquanto, valores próximos de 1, sítios de alta simetria.⁹⁰ A Tabela 13 mostra os valores encontrados para a razão de intensidade entre estas transições. De modo geral, a razão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ não alterou significativamente com a adição de Nb_2O_5 na matriz germanato.

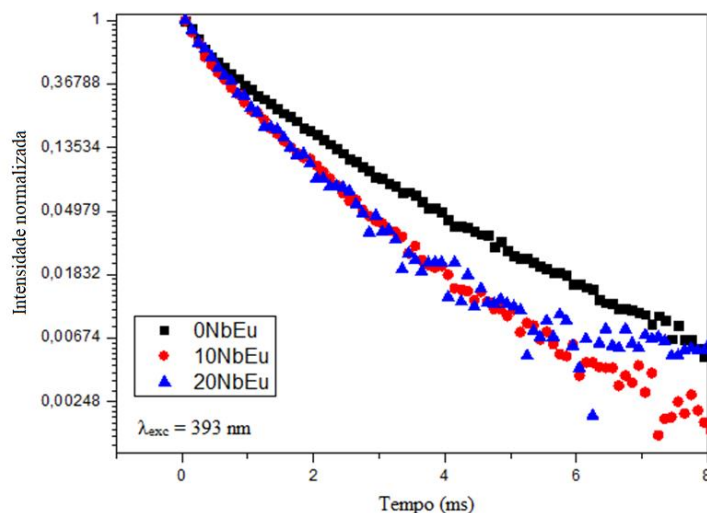
Tabela 13: Razão de intensidade das transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras dopadas com Eu^{3+} , excitadas em 393nm e 464nm.

Amostra	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda_{\text{exc}} = 464 \text{ nm}$)
0NbEu	5,2	6,6
10NbEu	5,6	7,3
20NbEu	5,1	6,7

Fonte: Do autor.

As curvas de decaimento de luminescência com emissão fixada em 612 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) são apresentadas na Figura 29.

Figura 29: Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado 5D_0 com excitação em 393 nm e emissão fixada em 612 nm para as amostras $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ ($x = 0, 10$ e 20%).



Fonte: Do autor.

A Tabela 14 apresenta os valores de tempos de vida $\tau_{1/e}$ e τ_1/τ_2 (ajuste exponencial de segunda ordem) e os parâmetros radiativos obtidos pela teoria de Judd-Ofelt.

Tabela 14: Tempos de vida experimentais do estado excitado 5D_0 com excitação em 393 nm e emissão fixada em 612 nm, parâmetros de Judd-Ofelt e eficiência quântica para as amostras $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 10$ e 20% .

Amostra	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	Correlação Exponencial	A_T (s^{-1})	τ_{rad} (ms)	η	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)
0NbEu	1,00	0,29/1,43	0,99964	522	1,92	52	9,26	3,71
10NbEu	0,75	0,25/1,08	0,99961	695	1,44	52	9,82	4,42
20NbEu	0,78	0,36/1,02	0,99897	762	1,31	59	8,73	4,72

Fonte: Do autor.

Valores diferentes de tempo de vida foram observados com a inserção de Nb₂O₅ na rede vítrea. Além disso, o ajuste exponencial de segunda ordem sugere a presença de íons Eu³⁺ em diferentes sítios de simetria. Estes resultados sugerem, portanto, que os íons Eu³⁺ podem estar distribuídos de maneira ligeiramente diferente no material, dependendo da concentração de Nb₂O₅. Uma tendência de diminuição no tempo de vida foi observada após a adição de nióbio devido ao aumento do índice de refração local próximo a ligações Nb-O. Pode-se sugerir, então, que os íons Eu³⁺ estão localizados mais próximos de ligações Nb-O, resultando na diminuição de processos não-radiativos via relaxação por multifonons e aumento do rendimento quântico de fotoluminescência.

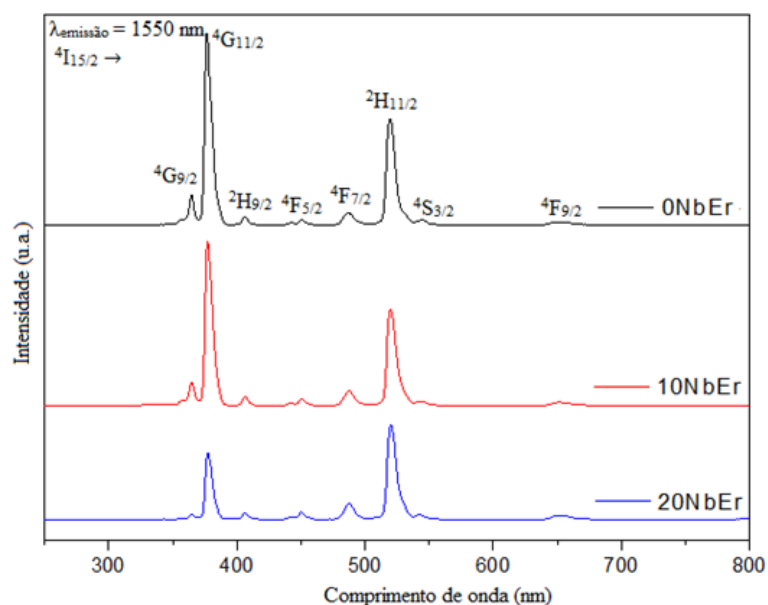
Os parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt (Ω_λ) foram obtidos com base nos valores de probabilidade das transições. Uma ligeira mudança nos valores dos parâmetros foi observada, sugerindo pequenas diferenças estruturais ao redor dos íons devido à adição de Nb₂O₅ na matriz. Uma tendência de diminuição no valor de Ω_2 foi observado com a adição de Nb₂O₅ devido à maior polarização do ligante na ligação Nb-O em relação à ligação Ge-O. Corroborando com a tendência observada nos parâmetros de intensidade para dos íons Er³⁺, da seção anterior (pg 75).

5.2.4.2 Amostras dopadas com Er³⁺ (89,9-x)GeO₂-xNb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃

Os espectros de excitação para as amostras dopadas com íons Er³⁺ são apresentados na Figura 30. As bandas em 366, 380, 406, 451, 487, 520, 544 e 653 nm são observadas devido às transições eletrônicas do nível fundamental ⁴I_{15/2} para os estados excitados ⁴G_{9/2}, ⁴G_{11/2}, ²H_{9/2}, ⁴F_{5/2}, ⁴F_{7/2}, ²H_{11/2}, ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} do íon Er³⁺, respectivamente.

Pela análise dos espectros, observa-se o alargamento inhomogêneo das bandas e uma mudança na intensidade relativa das bandas centradas em 380 nm (⁴I_{15/2} → ⁴G_{11/2}) e 520 nm (⁴I_{15/2} → ²H_{11/2}). Esta mudança pode ter ocorrido devido à diminuição dos valores de *band gap* com a inserção de nióbio na matriz hospedeira. As amostras 0NbEr, 10NbEr e 20NbEr possuem energia do gap de 3,69; 3,58 e 3,13 eV que corresponde a 336, 347 e 397 nm, respectivamente. Ou então, pelo fato de serem transições hipersensíveis ao ambiente químico e sua intensidade dependente do sítio de simetria onde o íon está inserido.

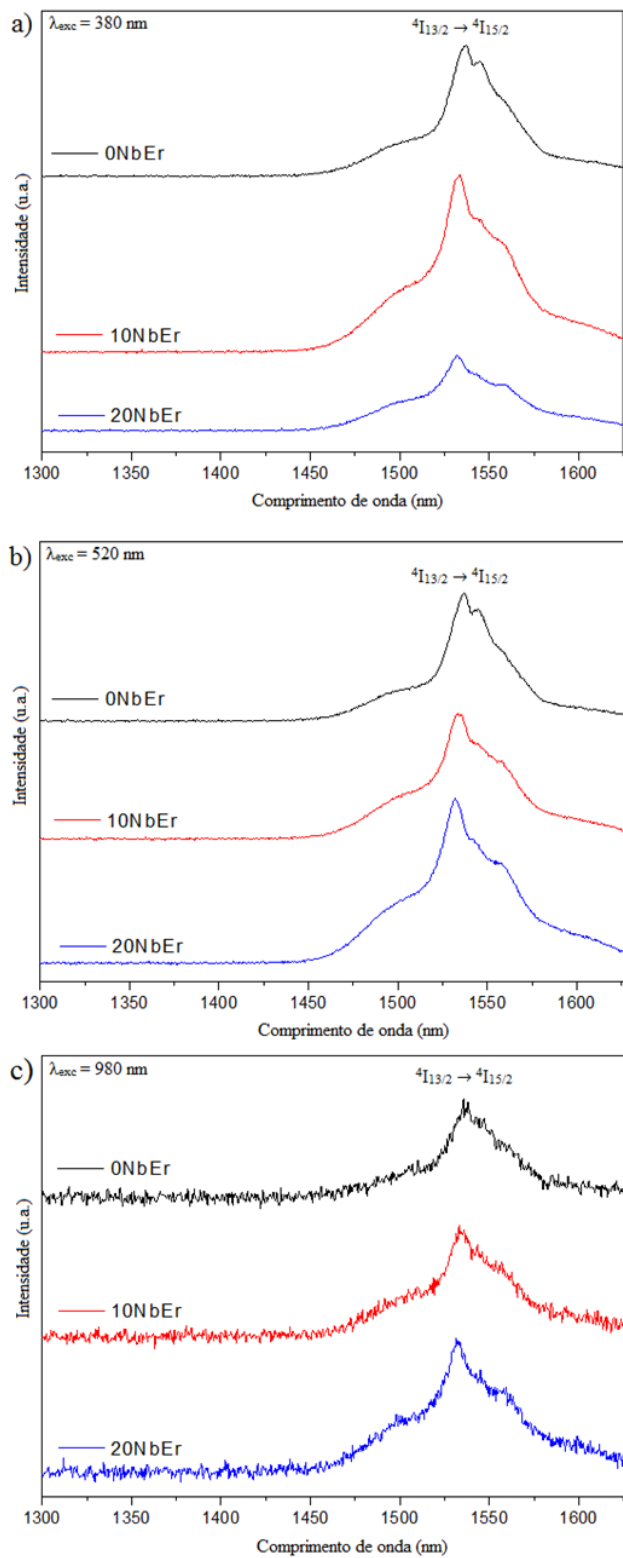
Figura 30: Espectro de excitação fixando a emissão em 1550 nm para as amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ dopadas com íons Er³⁺.



Fonte: Do autor.

Os espectros de emissão para as amostras dopadas com íons Er³⁺ são apresentados na Figura 31. Os espectros apresentam uma banda alargada em torno de 1535 nm atribuídas à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺. Observa-se um pico principal em torno de 1535 nm e ombros em torno de 1500, 1545 e 1560 nm aparecem com o aumento do teor de Nb₂O₅. A modificação no formato da banda ocorre devido ao desdobramento em componentes dos níveis de energia dos íons Er³⁺. Os componentes Stark originam-se da quebra de degenerescência dos níveis de energia dos íons Er³⁺ ($^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$) devido à magnitude do campo e simetria da esfera de coordenação. A Tabela 15 mostra os valores de altura à meia altura da banda (FWHM, *full width at half maximum*). O alargamento é interessante visto que a quantidade de canais de comunicação que podem ser amplificados depende da largura da banda de emissão nesta região do espectro.

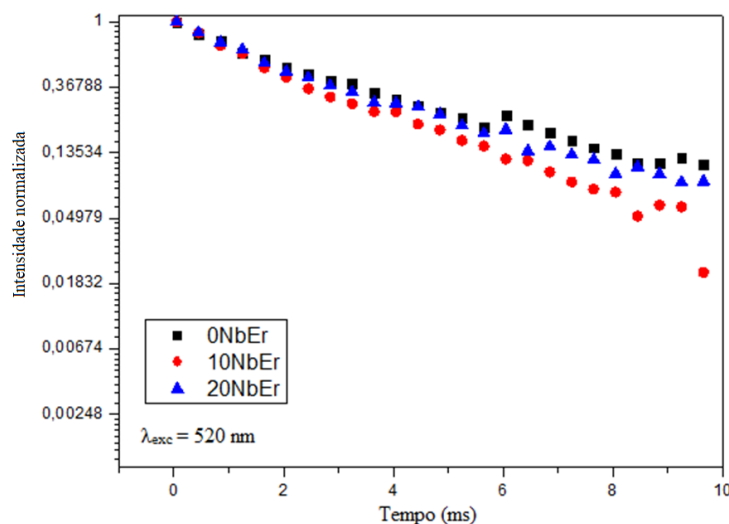
Figura 31: Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em (a) 380, (b) 520 e (c) 980 nm para as amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ dopadas com íons Er³⁺.



Fonte: Do autor.

As curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ são apresentados nas Figuras 32 e os tempos de vida $\tau_{1/e}$ e τ_1/τ_2 (ajuste de segunda ordem) são mostrados na Tabela 15.

Figura 32: Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1550 nm para as amostras $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Er}_2\text{O}_3$, ($x = 0, 10$ e 20%).



Fonte: Do autor.

Tabela 15: Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1550 nm, e eficiência quântica para as amostras $(89,9-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ com $x = 0, 10$ e 20% .

Amostra	FWHM (nm)	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	Correlação Exponencial	τ_R (ms)	η (%)
0NbEr	34	3,20	1,19/5,39	0,99702	7,90	40
10NbEr	40	2,59	1,24/4,14	0,99734	5,10	51
20NbEr	46	3,10	1,32/4,90	0,99678	6,38	49

Fonte: Do autor.

Os valores do tempo de vida experimental não variaram linearmente, mas nota-se a tendência à diminuição com o acréscimo de Nb_2O_5 . Esta variação não-linear também ocorreu para os tempos de vida radiativos, obtidos da teoria de Judd-Ofelt. Uma tendência de decréscimo foi observada com a adição de Nb_2O_5 devido ao aumento do índice de refração local próximo a ligações Nb-O. Além disso, a energia de fônons diminuiu com a adição de Nb_2O_5 no hospedeiro e explica a tendência do aumento da eficiência quântica do nível $^4I_{13/2}$ com a adição de nióbio, uma vez que processos não-radiativos podem ser

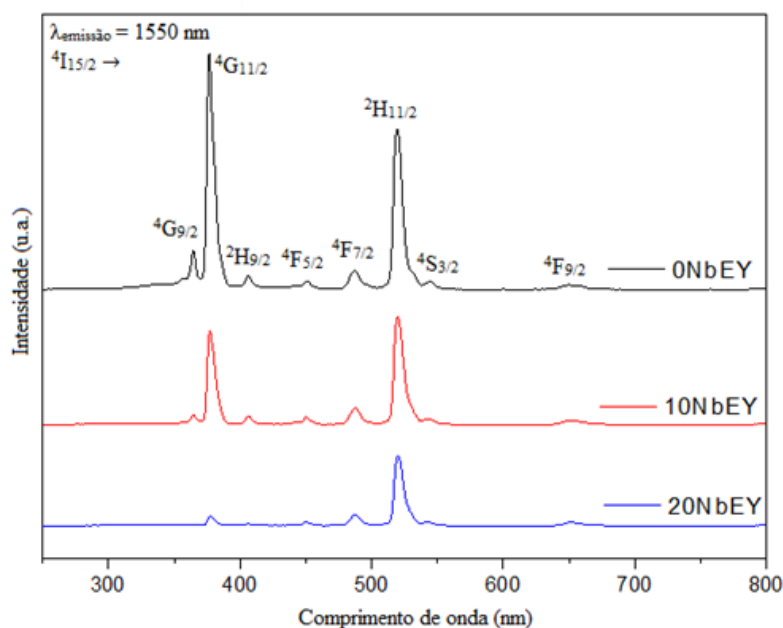
minimizados nestes vidros.⁹¹ Além disso, os vidros com maior teor de nióbio possuem menor concentração de grupos OH na matriz hospedeira em relação ao hospedeiro sem nióbio (Figura 23.b, pg 73). A diminuição destes grupos reduz o efeito de supressão da luminescência devido ao processo não-radiativo de excitação de dois quanta vibracionais da ligação O-H.⁷⁹

Desta forma, pode-se sugerir a utilização dos vidros nióbio germanatos dopados com Er^{3+} para aplicação em dispositivos ópticos como laser na região do infravermelho, devido ao aumento da eficiência quântica. Além da potencial utilização para amplificação óptica, uma vez que aumenta a faixa de emissão e cobertura nos comprimentos de onda de telecomunicação.

5.2.4.3 Amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ $(89,4-x)\text{GeO}_2-x\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-0,1\text{Er}_2\text{O}_3-0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$

A Figura 33 mostra os espectros de excitação para as amostras codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} com emissão fixada em 1550 nm. As bandas observadas no espectro de excitação são referentes as transições eletrônicas relatadas nas amostras somente dopadas com Er^{3+} . A mudança na intensidade relativas das bandas em 380 nm (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$) e 520 nm (${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{11/2}$) foi observada e ocorre devido à diminuição da janela de transparência na região do visível (Figura 23, pg 73) para as amostras com maior teor de nióbio e/ou a natureza hipersensível das transições ao ambiente químico ao redor dos íons.

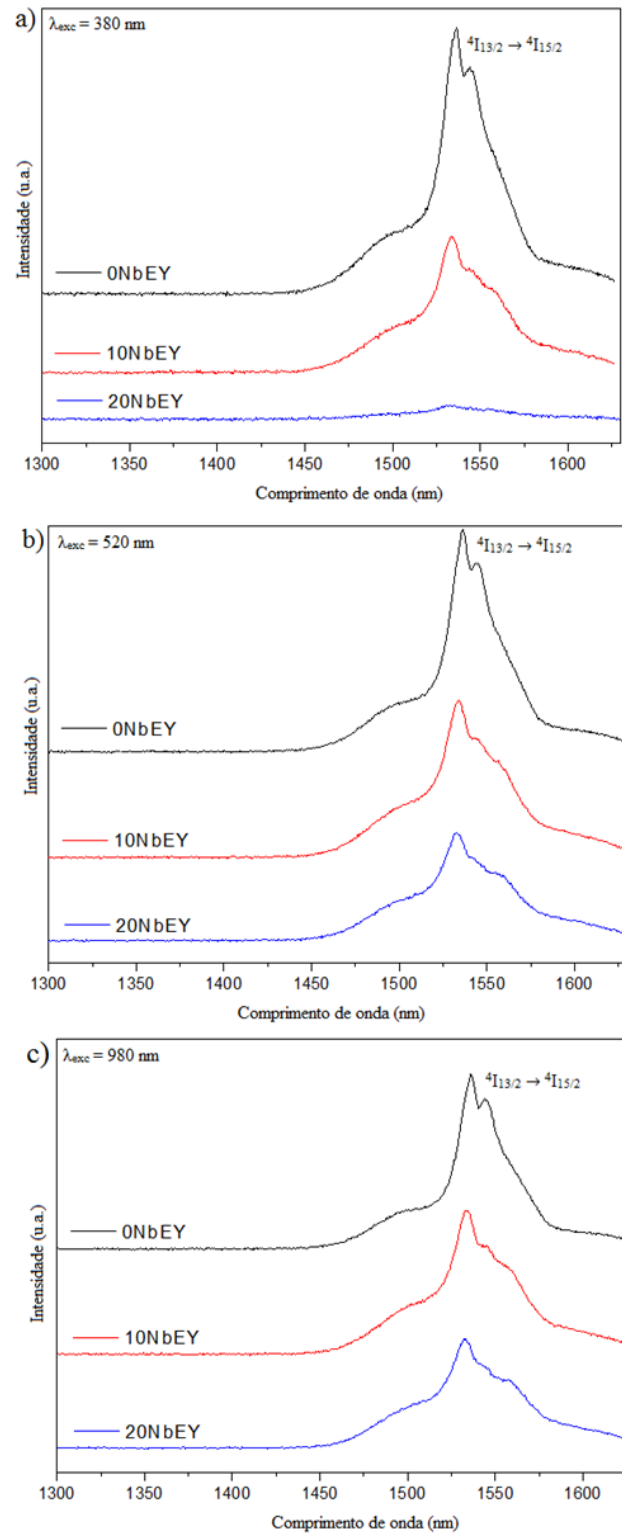
Figura 33: Espectro de excitação fixando a emissão em 1550 nm para as amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ codopadas com íons Er³⁺ e Yb³⁺.



Fonte: Do autor.

Nos espectros de emissão da Figura 34, uma banda de emissão alargada foi observada em torno de 1532 nm atribuídas à transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er³⁺. O aumento da intensidade de emissão para as amostras codopadas pela excitação em 980 nm ocorreu devido à sensibilização dos íons Er³⁺ pelos íons Yb³⁺. Por exemplo, a área da banda de emissão para a amostra 0NbEr foi $1,47 \times 10^7$ e para a amostra 20NbEY foi $2,26 \times 10^7$. Entretanto, o perfil das bandas de emissão após a adição de Nb₂O₅ foi bastante similar ao discutido nas amostras dopadas somente com íons Er³⁺. A Tabela 15 mostra os valores de FWHM.

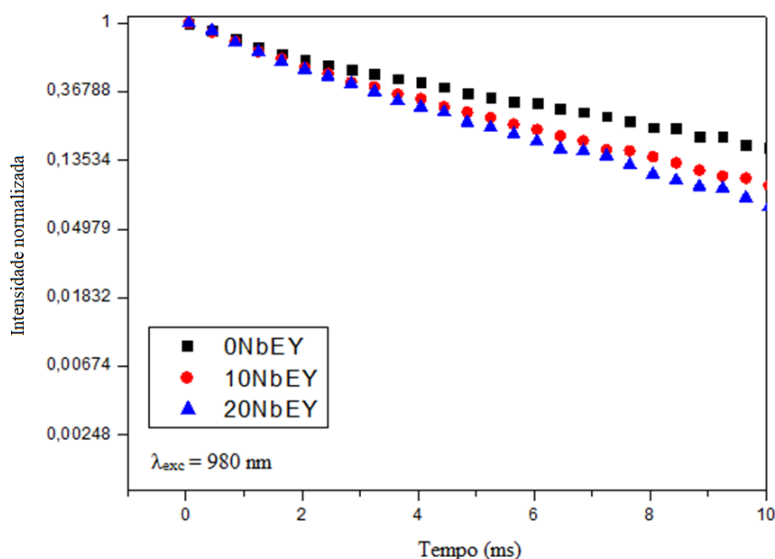
Figura 34: Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em (a) 380, (b) 520 e (c) 980 nm para as amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ codopadas com íons Er³⁺ e Yb³⁺.



Fonte: Do autor.

A Figura 35 mostra as curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} . Os tempos de vida $\tau_{1/e}$ e τ_1/τ_2 (ajuste de segunda ordem) e a correção exponencial do ajuste de primeira ordem são mostrados na Tabela 16. Observa-se uma diminuição nos tempos de vida com o aumento do teor de Nb_2O_5 devido à proximidade dos íons Er^{3+} em ambientes químicos com ligações Nb-O com a adição de Nb_2O_5 . Em relação às amostras somente dopadas, diferentes tempos de vida foram encontrados e pode-se sugerir que a codopagem influencia na distribuição dos íons na matriz do vidro.

Figura 35: Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 980 nm e emissão fixada em 1550 nm para as amostras $(89,4-x)GeO_2-xNb_2O_5-10K_2O-0,1Er_2O_3-0,5Yb_2O_3$.



Fonte: Do autor.

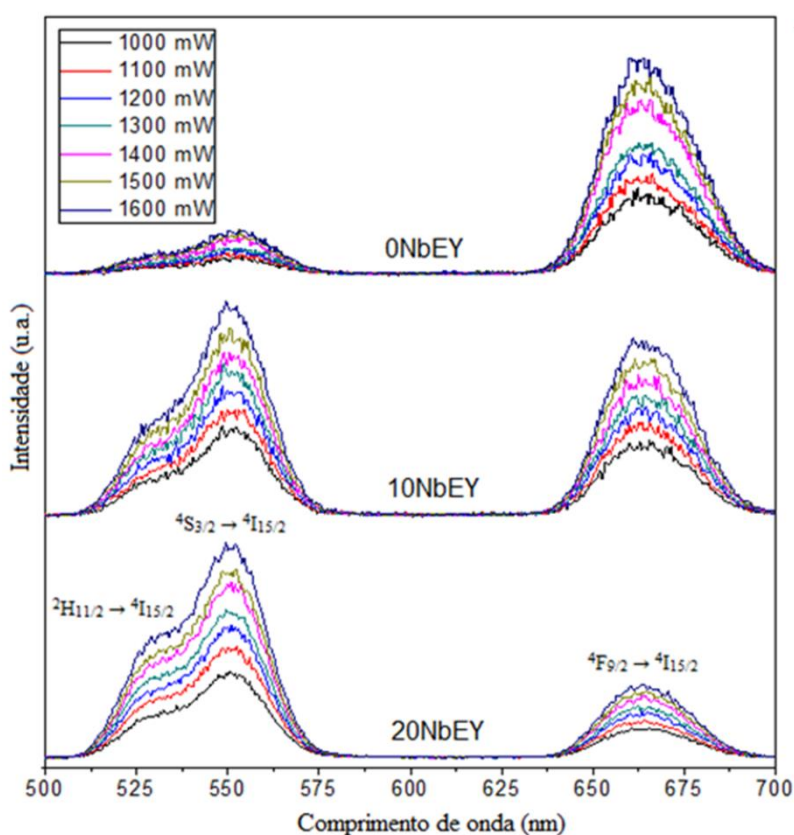
Tabela 16: Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 980 nm para emissão fixada em 1550 nm e eficiência quântica para as amostras $(89,4-x)GeO_2-xNb_2O_5-10K_2O-0,1Er_2O_3-0,5Yb_2O_3$ com $x = 0, 10$ e 20% .

Amostra	FWHM (nm)	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	Correlação Exponencial
0NbEY	31	5,08	1,37/7,45	0,99873
10NbEY	40	3,75	1,48/4,67	0,99769
20NbEY	48	3,37	1,32/4,12	0,99604

Fonte: Do autor.

O estudo do processo de conversão ascendente de energia das amostras codopadas também foi realizado, uma vez que este processo de conversão possui potencial aplicação em fotônica, por exemplo, lasers. A Figura 36 apresenta os espectros de emissão para as amostras codopadas após a excitação por laser em 980 nm. As medidas foram realizadas variando a potência do laser.

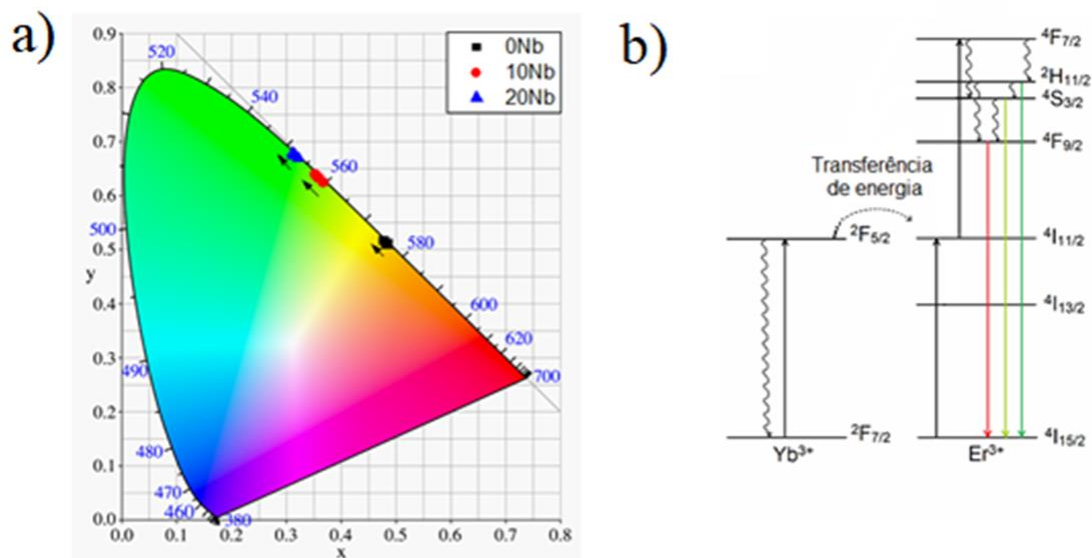
Figura 36: Espectro de emissão na região do visível sob excitação em 980 nm para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} variando a potência de excitação em 980 nm de 1000 mW e 1600 mW.



Fonte: Do autor.

Os espectros apresentam três bandas de emissão. Na região do verde em 528 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 550 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), e vermelho em 662 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$).⁹² As intensidades relativas entre a emissão no verde e vermelho variaram com a concentração de Nb_2O_5 . O diagrama de cromaticidade 1931 CIE foi montado com base nos espectros de emissão e o aumento da potência do laser é indicado pela seta na Figura 37. Um ajuste na coloração entre verde e vermelho (*tuning*) ocorre com a variação da potência do laser e variação da concentração de nióbio.

Figura 37: (a) Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 0, 10 e 20% molar de Nb_2O_5 codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} variando a potência de excitação em 980 nm de 1000 mW e 1600 mW; e (b) diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+} e Yb^{3+} , considerando a transferência de energia.

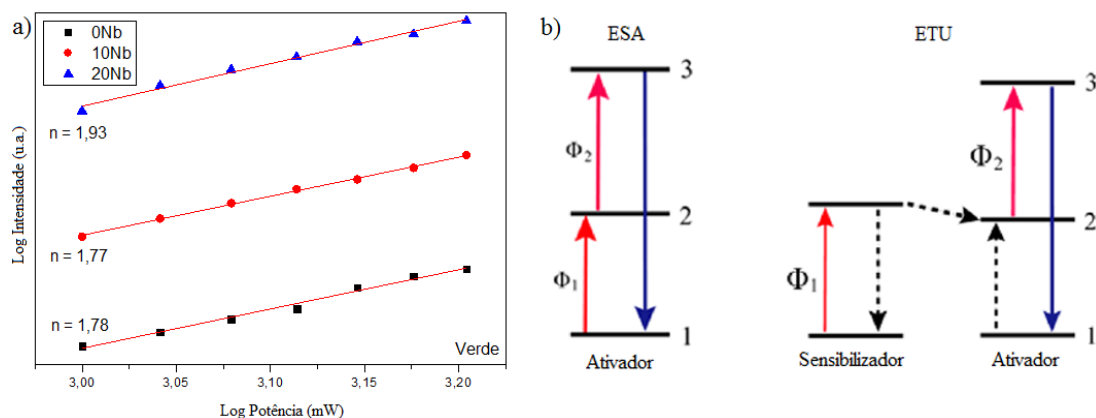


Fonte: Do autor.

As amostras com altos teores de Nb_2O_5 apresentam emissão preferencial no verde. Isto pode ter ocorrido devido à presença de íon Er^{3+} em regiões de menor energia de fônons. A diminuição da energia de fônons ao redor dos íons Er^{3+} pode minimizar processos não-radiativos, contribuindo para a emissão em maiores comprimentos de onda (Figura 37.b). Este resultado concorda com os dados de tempo de vida.

O número de fótons (n) envolvidos no processo de conversão de energia pode ser obtido pela lei da potência $I \propto P^n$, utilizando a linearização da curva plotada do logaritmo da intensidade ($\text{Log } I$) versus logaritmo da potência ($\text{Log } P$).⁹² Os gráficos são mostrados na Figura 38(a). O número de fótons encontrado foi de aproximadamente 2. Dois processos podem ser descritos para o número de fótons igual a dois: a absorção de estado excitado (ESA, *excited-state absorption*) e conversão ascendente por transferência de energia (ETU, *energy transfer upconversion*), ilustrados na Figura 38(b).

Figura 38: (a) Gráficos Log I x Log P das amostras do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ codopadas com íons Er³⁺ e Yb³⁺ na região do verde (b) Mecanismos de conversão ascendente ESA e ETU (Adaptado ZHOU, 2015, p. 399).



Fonte: Do autor.

O mecanismo ESA ocorre devido à absorção de dois fótons e conversão ascendente em apenas um íon ativador, neste caso, o ativador Er³⁺. O mecanismo ETU ocorre devido a uma transferência de energia de um íon sensibilizador para um íon ativador, neste caso, o sensibilizador Yb³⁺ e o ativador Er³⁺, e posterior processo de conversão ascendente.³³ Entretanto, como citado, a seção de choque dos íons Yb³⁺ é maior que a dos íons Er³⁺ sob excitação a 980 nm. Nesta forma, pode-se sugerir que o mecanismo predominante no processo é o mecanismo ETU. Medidas de conversão ascendente das amostras dopadas foram testadas e não apresentaram intensidade de emissão significativa.

Assim, os vidros germanatos com nióbio codopados com íons Er³⁺/Yb³⁺ são matrizes promissoras para o desenvolvimento de dispositivos ópticos, como laser na região do visível e infravermelho, além de amplificadores ópticos.

5.3 VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$

Os estudos anteriores mostraram propriedades luminescentes interessantes para o sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ contendo maiores concentrações de Nb_2O_5 . A amostra vítrea com maior quantidade de Nb_2O_5 preparada foi com 20% molar de Nb_2O_5 ($70\text{GeO}_2\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$). Entretanto, em relação a aplicabilidade, a formação de vidros com 15% molar de Nb_2O_5 foi considerada mais viável devido a sua maior facilidade de fabricação. Uma vez que, esta amostra apresenta maior estabilidade térmica frente à cristalização. Além disso, as amostras com 15% e 20% molar de Nb_2O_5 formam a mesma fase cristalina após tratamento térmico. Neste sentido, do ponto de vista prático/aplicável, as vitrocerâmicas foram preparadas a partir do vidro 15Nb ($75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$).

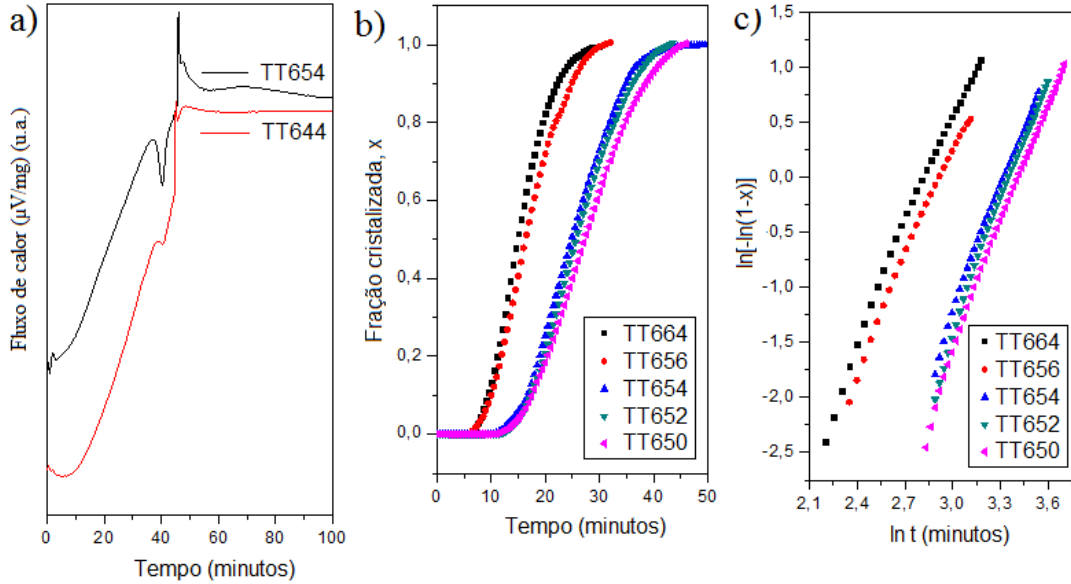
5.3.1 Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Dados de análise térmica podem ser utilizados para o estudo do mecanismo preferencial de cristalização da vitrocerâmica, utilizando-se o método isotérmico e tamanho de partícula. Medidas DSC também foram utilizadas para a otimização dos parâmetros de cristalização, como do tempo e temperatura de nucleação e de cristalização.

5.3.1.1 *Estudo cinético isotérmico*

O estudo cinético de cristalização pelo método isotérmico foi realizado a partir de dados DSC da amostra 15Nb com diferentes temperaturas de tratamento térmico em relação ao tempo (t). A Figura 39(a) mostra a presença de um evento de cristalização para a amostra 15Nb tratada termicamente por uma hora em 654°C . Este evento não foi observado para a amostra tratada em 644°C e acima de 664°C . Por isso, foram realizados tratamentos térmicos próximos de 654°C . A Figura 39(b) mostra a fração cristalina para as medidas isotérmicas realizadas por uma hora.

Figura 39: Dados isotérmicos para amostra 15Nb: (a) curvas de DSC obtidas pelo tratamento térmico de uma hora em 644 e 654°C, (b) gráfico da fração cristalina das amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas por uma hora e (c) gráfico $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$.



Fonte: Do autor.

O mecanismo de cristalização preferencial pode ser encontrado usando a lei de Avrami para reações no estado sólido, como a cristalização de vidro.⁹³ Esta lei descreve a dependência da fração cristalizada x com o tempo: $x = 1 - \exp[-(kt)^n]$, onde x é a fração de volume cristalizada após o tempo t , n uma quantidade sem dimensão chamada parâmetro de Avrami (relacionado com a dimensionalidade dos cristais formados) e k a constante de velocidade de reação, relacionada à equação do tipo Arrhenius: $k = v \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$, onde v é o fator de frequência, Ea é a energia de ativação do processo de cristalização, R é a constante dos gases e T é a temperatura isotérmica em Kelvin.

Se operarmos duas vezes a função logaritmo e reorganizar a primeira equação, encontramos: $\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t$. Assim, o valor de n pode ser encontrado a partir do gráfico de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln t$, mostrado na Figura 39(c), onde o valor de n é obtido pelo coeficiente angular da curva. A Tabela 17 mostra os valores encontrados utilizando os gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln t$.

Tabela 17: Dados obtidos a partir da análise dos gráficos de $\ln[-\ln(1-x)]$ vs $\ln t$ pelo método isotérmico.

Temperatura (°C)	n	ln K	R
650	3,778	-3,417	0,9953
652	3,922	-3,358	0,9932
654	3,735	-3,325	0,9947
656	3,346	-2,921	0,9938
664	3,443	-2,834	0,9919

Fonte: Do autor.

A dimensão do crescimento do cristal pode ser encontrada com os valores de n. Valores próximos de 4 significam que a cristalização ocorre de modo preferencial em volume e valores próximos de 1 significam que a cristalização ocorre preferencialmente na superfície da amostra. O valor do coeficiente Avrami a partir do método isotérmico foi de aproximadamente 3,65 para a amostra 15Nb. Este valor sugere que o processo de cristalização ocorre preferencialmente por cristalização volumétrica em três dimensões.⁹⁴ O valor de energia de ativação (E_a) de 314,48 kJ/mol foi encontrado a partir da forma logarítmica da Eq. (2): $\ln k = \ln - 1/T(E_a/R)$, utilizando o coeficiente angular do gráfico $\ln k$ vs. $1000/T$, conforme encontrado por Bansal et al.⁹⁵

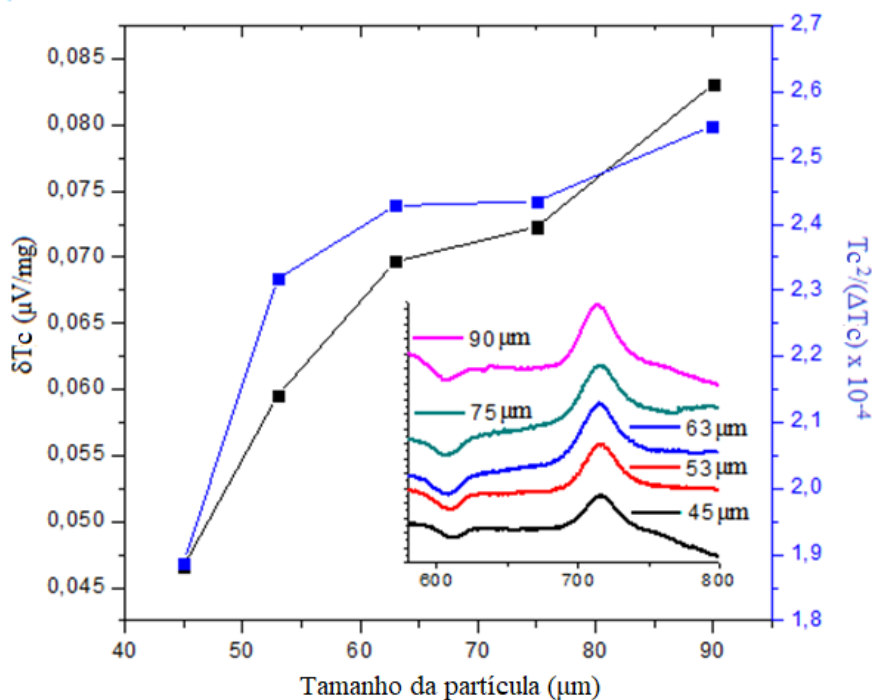
5.3.1.2 Tamanho de partícula

Por fim, para confirmar o mecanismo preferencial de cristalização também foram obtidos dados DSC usando diferentes tamanhos de partículas de vidro. A Figura 40 mostra as curvas DSC para diferentes tamanhos e os parâmetros: altura do pico de cristalização (δT_c) e $T_c^2/\Delta T_c$, onde ΔT_c é a largura à meia altura do pico de cristalização. O tamanho das partículas foi descrito como 45, 53, 63, 75 e 90 μm , mas correspondem às faixas de tamanho entre 20-45, 45-53, 53-63, 63-75 e 75-90 μm , respectivamente.

O aumento de δT_c e $T_c^2/\Delta T_c$ foi observado com o aumento do tamanho de partículas de vidro. Consequentemente, o número de superfície ativa não aumentou à medida que o tamanho de partícula diminuiu.¹⁸ Esse comportamento sugere que o mecanismo de cristalização ocorre de preferência em volume (em *bulk*), corroborando com o método isotérmico. Este tipo de cristalização também foi encontrado para vidros germanosilicatos contendo nióbio.⁹⁶ Este resultado é promissor, uma vez que permite a obtenção de vitrocerâmicas com cristais distribuídos de forma homogênea no material, o

que aliado ao controle do tamanho e concentração dos cristais pode contribuir para a obtenção de vitrocerâmicas de boa qualidade óptica.

Figura 40: Curvas DSC para as amostras em pó 15Nb com granulometria 45, 53, 63, 75 e 90 μm e variação dos parâmetros δT_c e $T_c^2/(\Delta T_c)$ em função do tamanho da partícula.



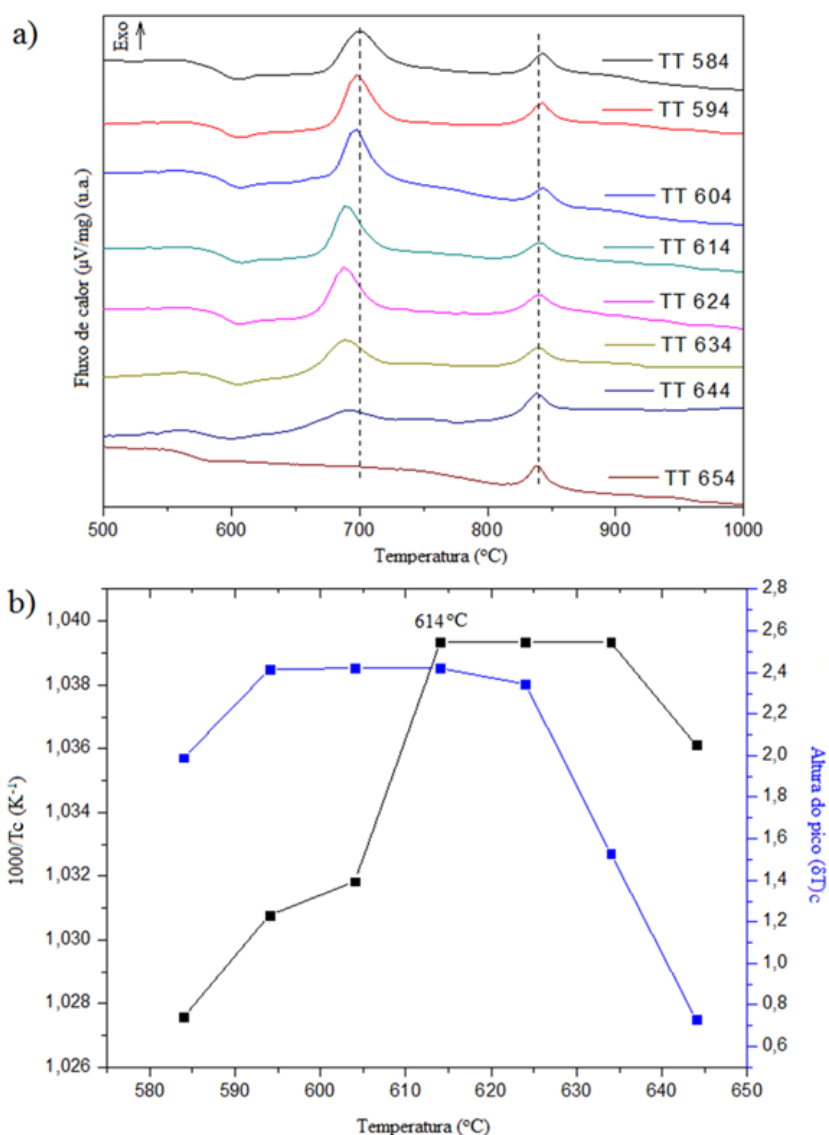
Fonte: Do autor.

5.3.1.3 Otimização dos parâmetros de cristalização

O método proposto por Ray e Day¹⁶ foi utilizado para otimizar os parâmetros de tratamento térmico no processo de fabricação das vitrocerâmicas. Este método compara os valores da T_c e δT_c para diferentes temperatura e tempo de tratamento térmico.

Primeiramente, a temperatura e tempo ideal para nucleação foram determinados. A nucleação induzida na amostra 15Nb foi realizada por tratamento térmico, objetivando a determinação da temperatura em que a taxa de nucleação (número de núcleos formados em unidade de volume por segundo) é máxima. Para isso, medidas de DSC foram realizadas com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, após o tratamento térmico na T_g (584°C) e acima da T_g (aumentando de 10 em 10°C) por 1 hora. A Figura 41(a) mostra os dados obtidos após os tratamentos.

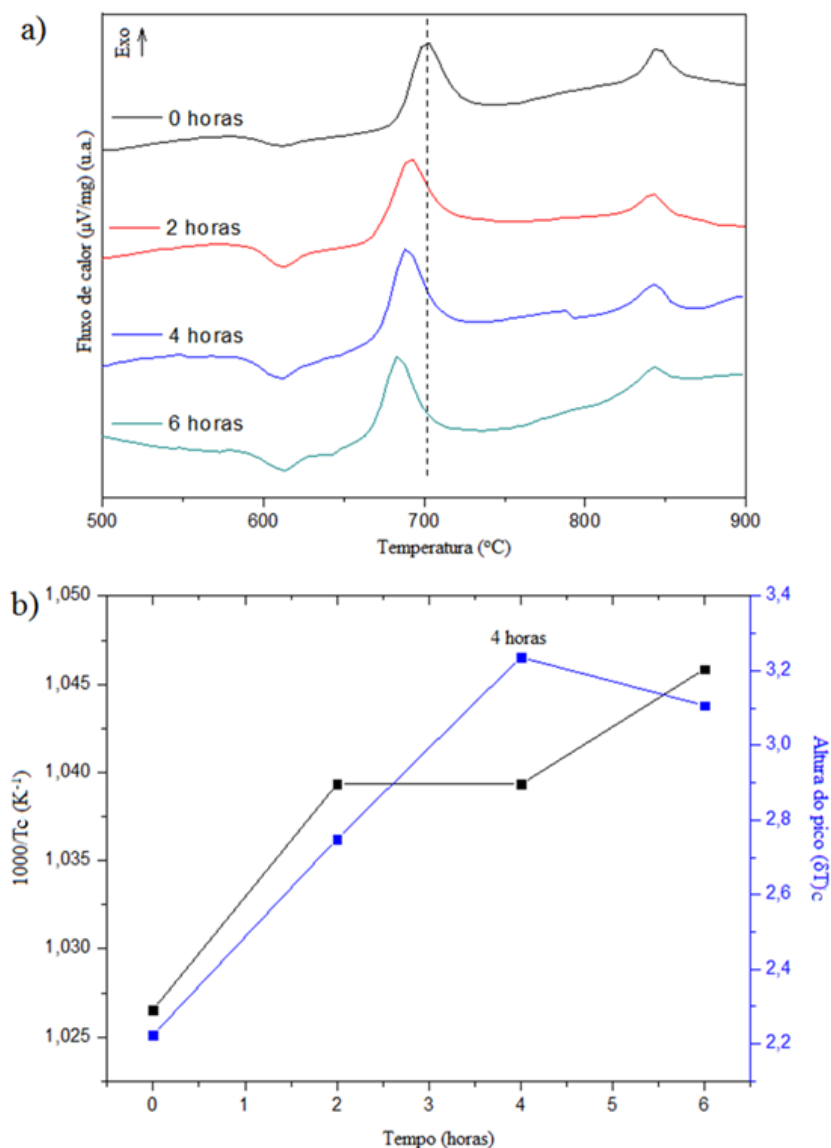
Figura 41: (a) curvas de DSC obtidas após os tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e (b) valores de T_c e δT_c , para cada tratamento.



Fonte: Do autor.

A Figura 41(b) mostra um aumento da δT_c e posterior decaimento. Isto ocorre, devido ao aumento da concentração de núcleos, que ocorre até a saturação destes núcleos e início da cristalização. A temperatura em que δT_c foi máxima ocorre em 614°C , sugerindo que a taxa máxima de nucleação esteja nessa região de temperatura. Neste sentido, a temperatura de 614°C foi selecionada como temperatura de nucleação para a determinação do próximo parâmetro, o tempo de nucleação (Figura 42).

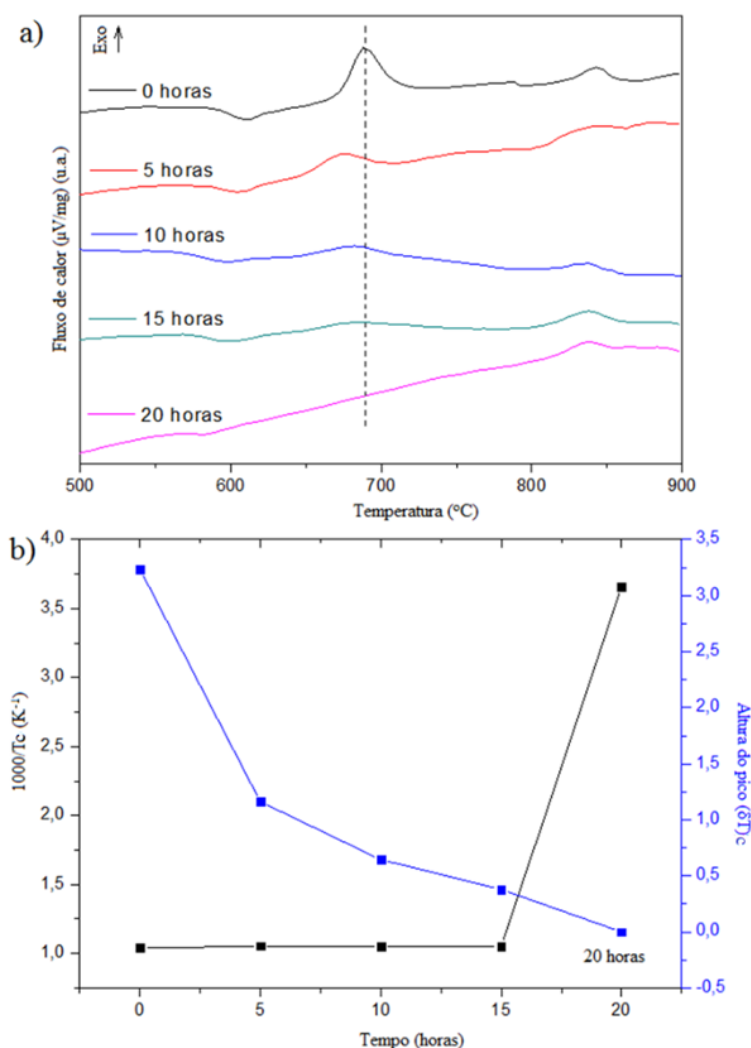
Figura 42: (a) curvas de DSC obtidas após os tratamentos térmicos em 614°C por diferentes tempos e (b) valores de T_c e δT_c , para cada tratamento.



Fonte: Do autor.

O tempo de nucleação eficaz para a máxima nucleação da amostra foi de 4 horas, encontrado a partir do maior valor de δT_c e menor valor de T_c . Por fim, o tempo necessário para cristalização completa da amostra foi testado com tratamento térmico em 624°C. A Figura 43 mostra os dados DSC obtidos após tratamento por 4 horas em 614°C e posterior tratamento em 624°C por diferentes tempos.

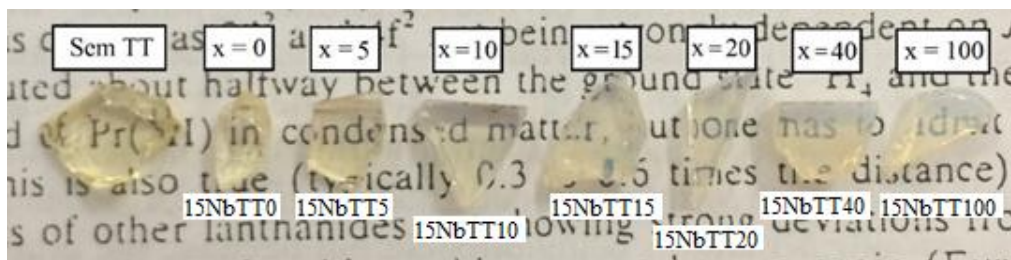
Figura 43: (a) curvas de DSC obtidas após os tratamentos térmicos em 614°C por 4 horas, seguido do tratamento em 624 °C por diferentes tempos e (b) valores de Tc e altura da Tc, (δT)c, para cada tratamento.



Fonte: Do autor.

A diminuição no valor da δT_c foi observada devido à cristalização gradual da amostra com o tempo de tratamento térmico. O pico de cristalização não foi observado após 20 horas de tratamento, indicando o completo processo de cristalização da amostra. Então, as condições ideais de preparação de vitrocerâmicas para esta amostra foi tratamento térmico por 4 horas em 614°C e posterior tratamento térmico em 624°C. A Figura 44 mostra o aspecto do vidro 15Nb sem tratamento térmico e das vitrocerâmicas obtidas com diferentes tempos de tratamento no segundo patamar, em 624°C. As amostras apresentaram boa qualidade óptica.

Figura 44: Amostras do sistema ternário $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas em 624°C .



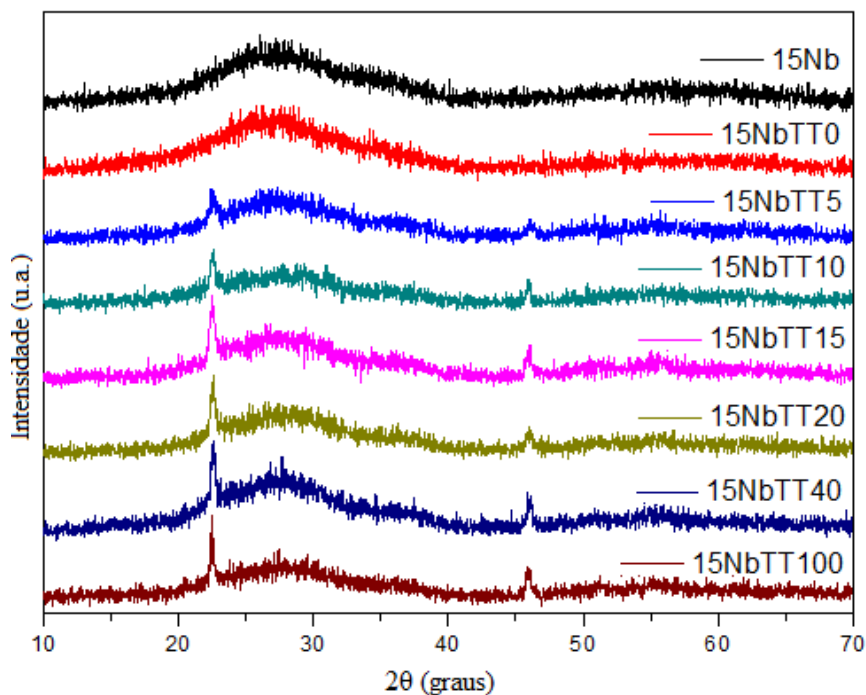
Fonte: Do autor.

As amostras vitrocerâmicas foram nomeadas como 15NbTT_x , em que x corresponde ao tempo de tratamento térmico do segundo patamar em 624°C .

5.3.2 Difratometria de raios X (DRX)

Os difratogramas para as amostras 15Nb com e sem tratamento térmico são apresentados na Figura 45.

Figura 45: Difratomogramas de raios X das amostras $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas em 624°C .



Fonte: Do autor.

Os difratogramas para amostra 15Nb sem tratamento e da amostra apenas nucleada (15NbTT0) possuem um halo confirmando o caráter não-cristalino. Entretanto, a partir de 5 horas de tratamento observa-se picos acima do halo, referentes a cristalização da fase $K_2Nb_{14}O_{36}$ tetraédrica (JCPDS 79-2470). A equação de Scherrer⁹⁷ foi utilizada para estimar o tamanho médio dos nanocristais, utilizando o pico o plano (001) em 23°:

$$t = \frac{0,9L}{\Delta\beta\cos\theta}$$

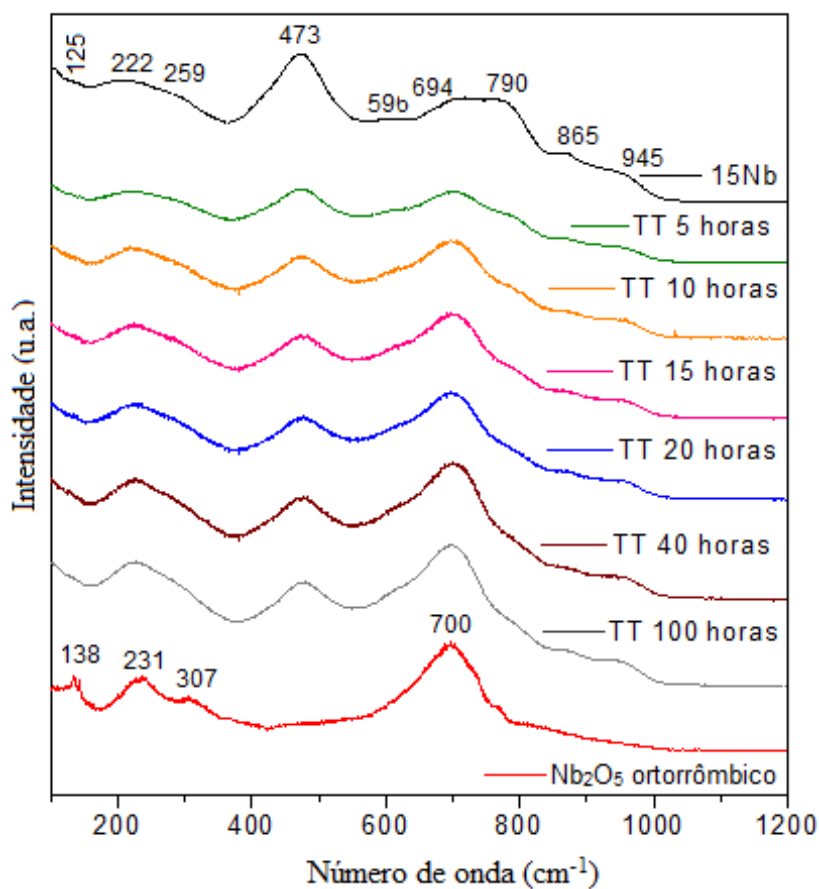
onde t é o diâmetro médio do cristalito, L é o comprimento de onda da radiação aplicada, $\Delta\beta$ é a largura à meia altura e θ é o ângulo de difração. O tamanho médio encontrado foi de 15; 16; 17; 20; 20; 26 nm para as amostras tratadas por 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas, respectivamente, mostrando a tendência de crescimento dos nanocristais.

5.3.3 Espectroscopia vibracional de espalhamento Raman

A Figura 46 mostra os espectros obtidos pela técnica Raman. O espectro da amostra 15Nb sem tratamento apresenta três conjuntos de bandas principais. A banda entre 100-350 cm^{-1} referentes a deformação da ligação Ge-O-Ge⁶⁷ e deformação da ligação Nb-O⁶⁴, em torno de 470 cm^{-1} atribuídas ao estiramento da ligação Ge-O-Ge em ponte,⁶⁰ e em torno de 700 cm^{-1} referentes a vibração de ligações Nb-O-Ge.⁶³

Uma mudança da intensidade relativa das bandas entre 100-350 cm^{-1} e em torno de 700 cm^{-1} em relação a banda em 473 cm^{-1} foi observada com o aumento do tempo de tratamento térmico. Os espectros tornam-se similares ao espectro Raman da fase cristalina utilizada como referência, Nb_2O_5 ortorrômbico, com o aumento do tempo de tratamento. Estes resultados, portanto, confirmam a presença de uma fase cristalina formada por ligações Nb-O.

Figura 46: Espectro de espalhamento Raman da amostra $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 5, 10, 15, 20, 40 e 100 horas em 624°C .

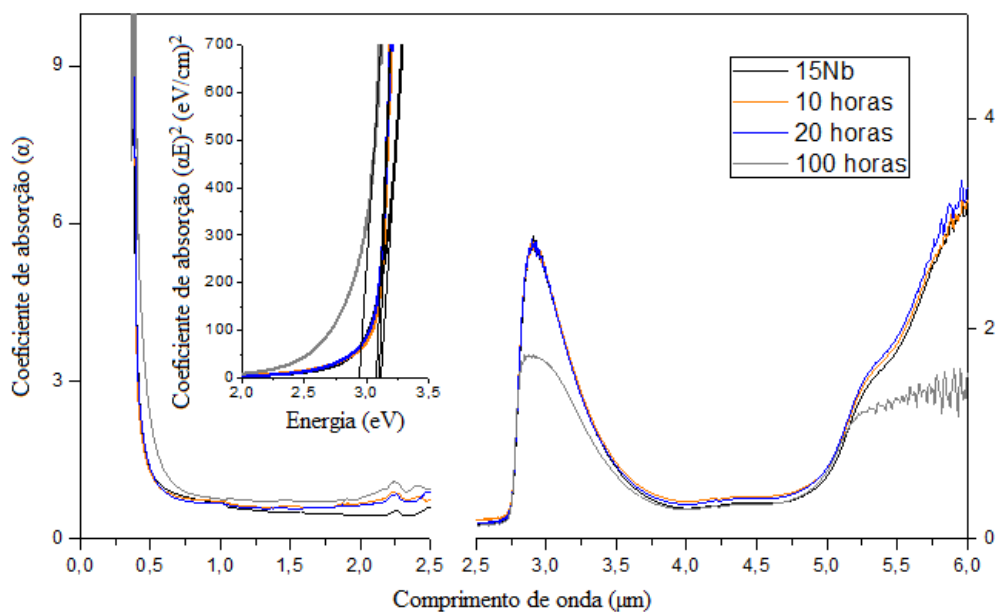


Fonte: Do autor.

5.3.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV

A delimitação do intervalo da janela de transparência das amostras 15Nb com e sem tratamento térmico são apresentados na Figura 47.

Figura 47: Espectros eletrônicos do sistema ternário 75GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O sem tratamento térmico e com tratamento térmico por 4 horas em 614°C e 0, 10, 20 e 100 horas em 624°C.



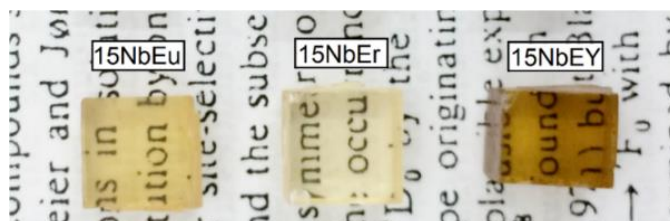
Fonte: Do autor.

A delimitação da transparência na região do UV-Vis-IV ocorre em torno de 0,4 a 5 μm . O aumento do tempo de tratamento leva a uma mudança no *gap* de energia para região de maiores comprimentos de onda. Este comportamento está relacionado provavelmente ao aumento gradual da concentração de oxigênios não-ligante⁹⁸ após a separação de fase na vitrocerâmica. Os espectros mostram a presença de uma banda em torno de 2,9 μm devido à presença de grupos OH na matriz vítrea. Uma redução gradativa desta banda é observada com o aumento do tempo de tratamento térmico. A remoção de grupos OH é interessante pois podem ser responsáveis por supressão de luminescência em determinados vidros dopados com íons terras-raras.

5.4 VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA VÍTREO 75GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O DOPADOS COM TERRAS-RARAS

Vidros do sistema ternário 75GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O dopados e codopados com íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ foram preparados para posterior obtenção de vitrocerâmicas. A Figura 48 mostra o aspecto das amostras vítreas. As vitrocerâmicas foram preparadas por tratamento térmico baseado nos parâmetros do estudo de cristalização anterior. As amostras tratadas foram caracterizadas por DRX, MET e espectroscopia de absorção e fotoluminescência.

Figura 48: Amostras do sistema vítreo 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃; 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃ e 74,4GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃-0,5Yb₂O₃.



Fonte: Do autor.

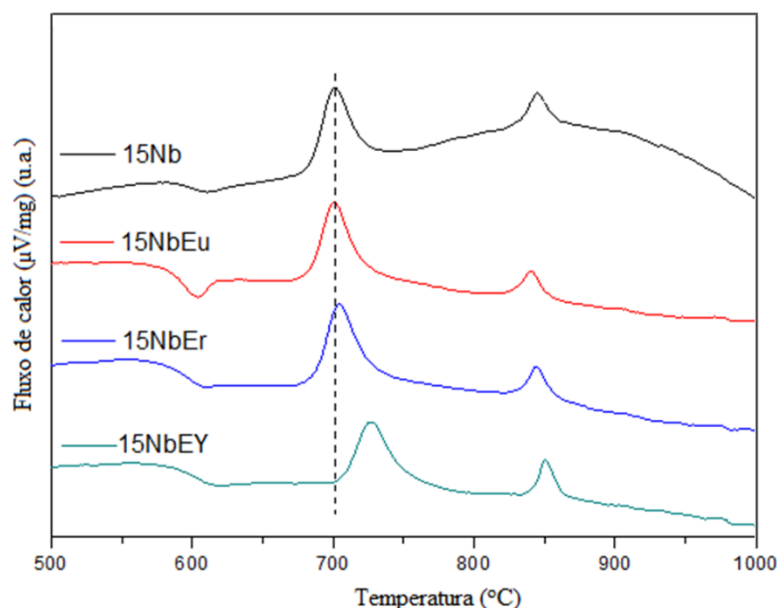
5.4.1 Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 49 mostra as curvas DSC obtidas para as amostras 15Nb sem dopagem, dopadas e codopadas com os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺. A Tabela 18 apresenta os valores das temperaturas características para cada composição.

As temperaturas características não mudaram significativamente após a dopagem com 0,2% molar de íons Eu³⁺ e 0,2% molar de íons Er³⁺. Neste sentido, as temperaturas de tratamento térmico foram mantidas conforme descrito na seção anterior, 4 horas em 614°C e posterior tratamento térmico em 624°C por diferentes tempos.

Para a amostra codopada com Er³⁺/Yb³⁺, pequenas variações nas temperaturas características foram observadas e ocorrem devido à maior concentração de íons terra-rara e à estabilização de ligações de oxigênios ligantes e não-ligante.⁸⁰ Neste sentido, optou-se por realizar o tratamento térmico para a amostra codopada por 4 horas em 624°C e posterior tratamento térmico em 634°C por diferentes tempos.

Figura 49: Curvas DSC para as amostras do sistema 75GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O sem dopagem, e dopadas e codopadas com os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺.



Fonte: Do autor.

Tabela 18: Temperaturas características e parâmetro de estabilidade das amostras do sistema 75GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O sem dopagem, dopadas e codopadas com os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺.

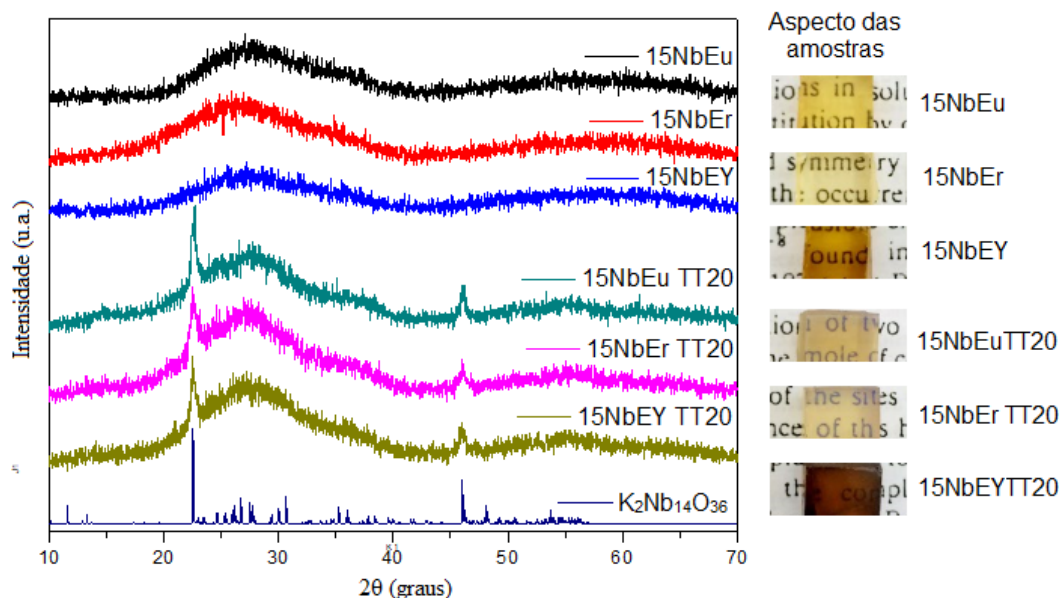
Amostra	T _g (°C)	T _x (°C)	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _x -T _g
15NbEu	585	670	701	840	85
15NbEr	589	671	704	844	82
15NbEY	596	695	726	850	99

Fonte: Do Autor.

5.4.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 50 mostra os difratogramas de raios X para as amostras 15Nb dopadas e codopadas com os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ sem tratamento térmico e após tratamento térmico por 20 horas no segundo patamar. A dopagem com íons terras-raras não induz a cristalização do vidro durante a fabricação e as vitrocerâmicas cristalizam a mesma fase cristalina da amostra não-tratada, a fase cristalina K₂Nb₁₄O₃₆ tetraédrica (JCPDS 79-2470). O tamanho médio dos nanocristais foram estimados utilizando a equação de Scherrer⁹⁷. As amostras 15NbEuTT20, 15NbErTT20 e 15NbEYTT20 possuem cristais em média com 19, 17 e 20 nm, respectivamente. A Figura 50 também mostra o aspecto e a alta qualidade óptica das amostras.

Figura 50: Difratoformas de raios X para as amostras do sistema 75GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O dopadas e codopadas com os íons Eu³⁺, Er³⁺ e Er³⁺/Yb³⁺ sem tratamento térmico e após tratamento térmico.

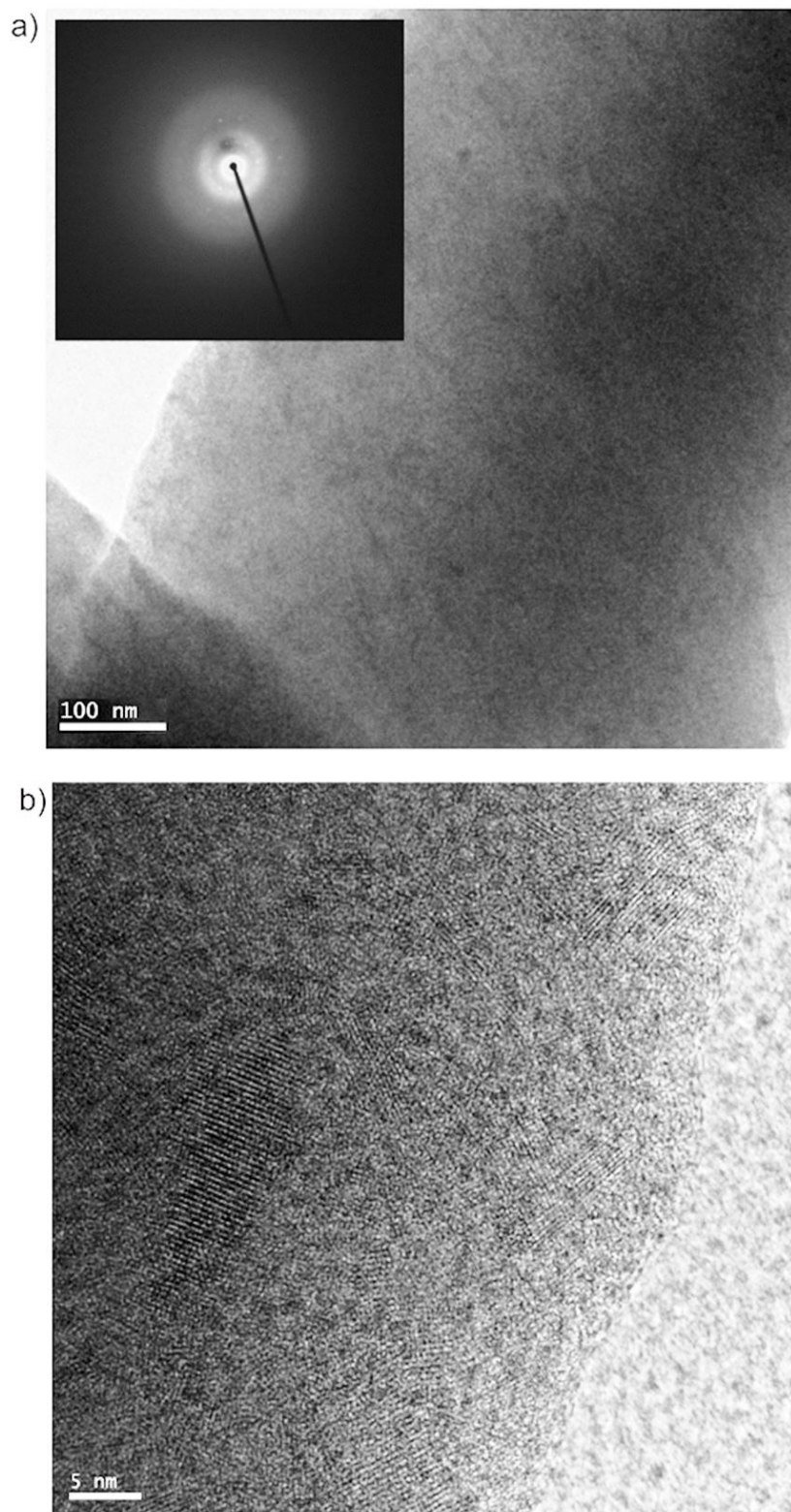


Fonte: Do autor.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 51 mostra as imagens TEM para a amostra 15Nb dopadas com os íons Er³⁺ após tratamento térmico por 20 horas no segundo patamar. A Figura 51(a) mostra que os nanocristais estão bem dispersos e a difração de elétrons de área selecionada (SAED, *selected area electron diffraction*) confirma a fase cristalina formada pela desvitrificação. A Figura 51(b) mostra que os cristalitos assumem forma de agulha, com tamanho médio de 19 nm x 6 nm. A pureza e qualidade óptica é fundamental para aplicação em dispositivos ópticos, uma vez que não é interessante que a luz transmitida interaja com impurezas ou cristais contidos no material.

Figura 51: (a) Imagem TEM com inserção o padrão SAED e (b) Imagem TEM de alta resolução para a amostra $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico por 20 horas no segundo patamar.

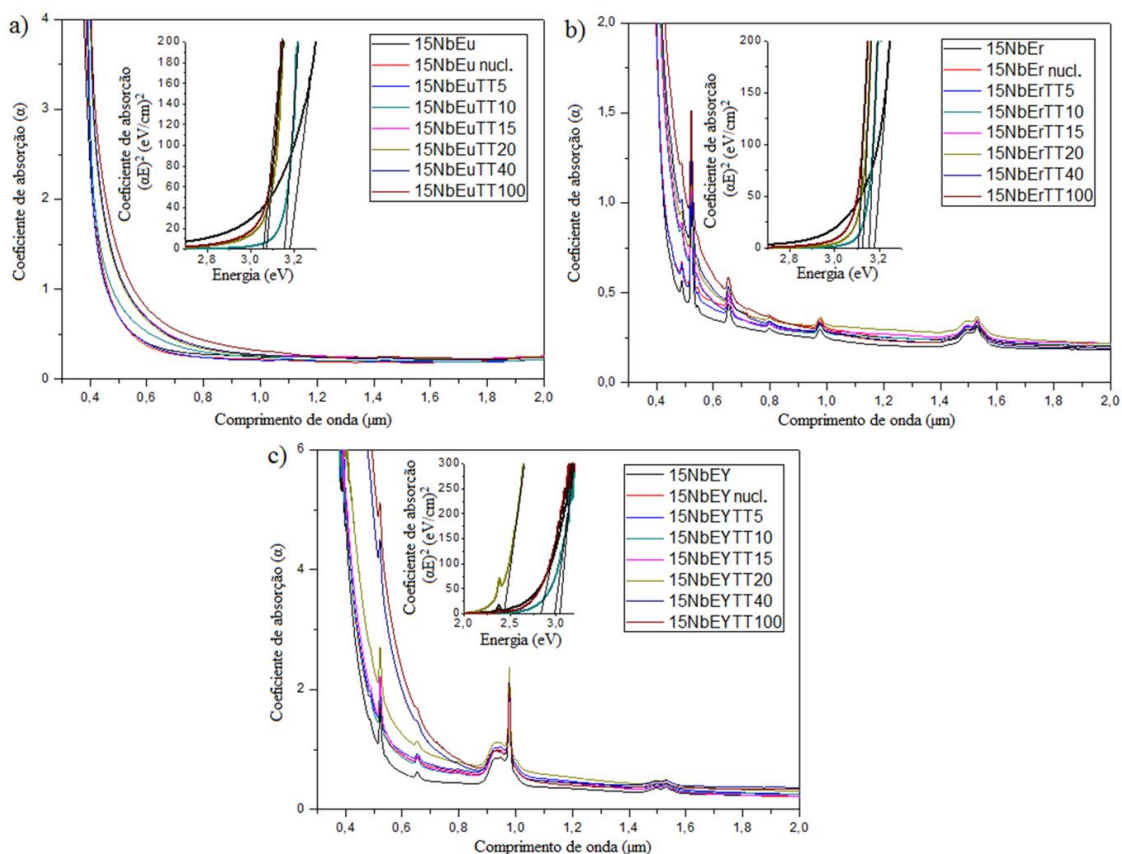


Fonte: Do autor.

5.4.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção das amostras em função do tempo de tratamento térmico das vitrocerâmicas são apresentados na Figura 52.

Figura 52: Espectros de absorção dos vidros e vitrocerâmicas do sistema $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ com íons (a) Eu^{3+} , (b) Er^{3+} e (c) $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

A diminuição do *gap* de energia ocorre com o tempo de tratamento térmico devido ao aumento gradual da concentração de ligações não-ligante⁹⁸ após a separação de fase na vitrocerâmica. Além disso, a formação e crescimento dos cristais aumentam o processo de espalhamento de luz. Por este motivo, algumas bandas não aparecem após a realização de determinado tempo de tratamento. Por exemplo, a absorção em 487 nm referente à transição $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$ não pode ser observada para as amostras codopadas com tempo de tratamento superior a 20 horas.

Os parâmetros radiativos foram calculados a partir da teoria de Judd-Ofelt para as amostras dopadas com íons Er^{3+} , utilizando os dados de absorção da Figura 52(b). As Tabelas 19 e 20 mostram os valores de força do oscilador experimental e calculada encontrados para as amostras com diferentes tempos de tratamento térmico. Os desvios de ajuste rms são $1,18 \times 10^{-7}$, $1,32 \times 10^{-7}$, $1,05 \times 10^{-7}$, $1,31 \times 10^{-7}$, $1,49 \times 10^{-7}$, $1,45 \times 10^{-7}$, $1,42 \times 10^{-7}$, $1,07 \times 10^{-7}$ para as amostras 15NbEr, 15NbErTT0, 15NbErTT5, 15NbErTT10, 15NbErTT15, 15NbErTT20, 15NbErTT40 e 15NbErTT100, respectivamente.

Tabela 19: Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras do sistema 75GeO_2 - $15\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ dopadas com íons Er^{3+} sem tratamento térmico e com até 10 horas de tratamento.

Transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Hz (10^{14} s^{-1})	15NbEr		15NbEr nucl.		15NbErTT5		15NbErTT10	
		f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
${}^4\text{I}_{11/2}$	3,06	0,87	0,76	0,86	0,74	0,80	0,73	0,82	0,71
${}^4\text{I}_{9/2}$	3,75	0,49	0,49	0,48	0,50	0,42	0,49	0,40	0,44
${}^4\text{F}_{9/2}$	4,54	2,86	2,83	2,9	2,86	2,81	2,77	2,59	2,55
${}^4\text{S}_{3/2}$	5,51	0,34	0,47	0,33	0,46	0,33	0,45	0,30	0,44
${}^4\text{H}_{11/2}$	5,71	16,47	16,48	15,88	15,89	15,96	15,97	15,26	15,27
${}^4\text{F}_{7/2}$	6,15	2,11	2,22	2,07	2,20	2,04	2,13	1,90	2,03

Fonte: Do autor.

Tabela 20: Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras do sistema 75GeO_2 - $15\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $10\text{K}_2\text{O}$ dopadas com íons Er^{3+} com tratamento térmico entre 15 e 100 horas.

Transição ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	Hz (10^{14} s^{-1})	15NbErTT15		15NbErTT20		15NbErTT40		15NbErTT100	
		f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{exp} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})	f_{cal} (10^{-6})
${}^4\text{I}_{11/2}$	3,06	0,86	0,72	0,81	0,70	0,71	0,61	0,72	0,64
${}^4\text{I}_{9/2}$	3,75	0,42	0,42	0,37	0,44	0,38	0,43	0,36	0,39
${}^4\text{F}_{9/2}$	4,54	2,52	2,49	2,61	2,56	2,46	2,42	2,32	2,29
${}^4\text{S}_{3/2}$	5,51	0,28	0,45	0,27	0,44	0,17	0,37	0,26	0,41
${}^4\text{H}_{11/2}$	5,71	15,44	15,45	14,86	14,87	13,82	13,83	13,26	13,27
${}^4\text{F}_{7/2}$	6,15	1,90	2,03	1,91	2,03	1,72	1,80	1,78	1,85

Fonte: Do autor.

Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são apresentados na Tabela 21. Os parâmetros para a amostra 15NbEr sem tratamento estão de acordo com o estudado na seção 5.2.3 (pg 77) e apresentam valores de intensidade intermediários entre 10NbEr ($\Omega_2 = 13,47 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4 = 2,22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6 = 1,45 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$) e 20NbEr ($\Omega_2 = 9,03 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_4 = 2,29 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$; $\Omega_6 = 0,92 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$). Uma tendência de variação dos

parâmetros de Judd-Ofelt foi observada com o aumento de tratamento térmico. Também observada na literatura em vitrocerâmicas alumino-silicatos,⁹⁹ oxifluoretos-silicatos¹⁰⁰ e alumino-germanatos^{101,102} e teluritos.¹⁰³

Tabela 21: Valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt para a amostra do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ dopadas com íons Er³⁺.

Amostra	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_6 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4/Ω_6
15NbEr	9,45	2,18	1,04	2,10
15NbEr nuc	9,09	2,23	1,02	2,18
15NbErTT5	9,19	2,16	0,98	2,20
15NbErTT10	8,88	1,94	0,97	2,01
15NbErTT15	9,03	1,88	0,99	1,87
15NbErTT20	8,60	1,95	0,97	2,02
15NbErTT40	7,93	1,93	0,81	2,38
15NbErTT100	7,66	1,73	0,89	1,93

Fonte: Do autor.

O parâmetro Ω_2 está relacionado ao grau de covalência das ligações Er-O³⁷ e à assimetria local em torno dos íons Er³⁺.¹⁰⁴ Uma tendência de diminuição deste valor é observada com o aumento do tempo de tratamento térmico, uma vez que as vitrocerâmicas possuem uma menor assimetria e grau de covalência das ligações de íons Er³⁺ com os ligantes, devido à aproximação dos íons às ligações Nb-O.

O fator de qualidade espectroscópica Ω_4/Ω_6 pode ser utilizado para propor a utilização de materiais dopados com íons Er³⁺ como laser. Valores entre 1,87-2,37 foram encontrados, sendo o valor mais elevado para a amostra com 40 horas de tratamento. Estes valores são quase o dobro quando comparados com outras vitrocerâmicas hospedeiras reportadas na literatura^{103,105,106} e sugerem uma boa qualidade espectroscopia do material para aplicação como laser.⁸⁵

As Tabelas 22 e 23 mostram os dados obtidos de probabilidade de transição radiativa (A_T), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R) para as amostras vítreas e vitrocerâmicas dopadas com Er³⁺. Os dados de eficiência quântica de fotoluminescência do material são discutidos posteriormente utilizando-se os valores de tempo de vida experimental.

Tabela 22: Valores de probabilidade de transição radiativa (A_T , s^{-1}), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R , ms) para as amostras do sistema $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ dopadas com íons Er^{3+} sem tratamento térmico e com até 10 horas de tratamento.

Transição	15NbEr			15NbEr nucl.			15NbErTT5			15NbErTT10		
	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	131,6	1,00	7,60	133,3	1,00	7,50	120,6	1,00	8,29	127,2	1,00	7,86
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	209,6	0,89	4,24	208,9	0,89	4,25	191,6	0,89	4,64	203,3	0,89	4,38
	$^4I_{13/2}$	25,0	0,11	26,3	0,11		23,9	0,11		25,0	0,11	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	260,3	0,82	3,15	272,7	0,83	3,03	246,8	0,83	3,35	242,1	0,81	3,37
	$^4I_{13/2}$	55,6	0,17	56,1	0,17		50,6	0,17		53,9	0,18	
	$^4I_{11/2}$	1,2	~ 0	1,2	~ 0		1,1	~ 0		1,2	~ 0	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	2462	0,90	0,35	2099	0,91	0,43	1897	0,91	0,48	1905	0,90	0,47
	$^4I_{13/2}$	127,8	0,05	118,7	0,05		108,2	0,05		108,7	0,05	
	$^4I_{11/2}$	133,2	0,05	89,5	0,04		81,9	0,04		86,9	0,04	
	$^4I_{9/2}$	9,5	~ 0	9,2	~ 0		8,7	~ 0		9,1	~ 0	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	2287	0,65	0,28	1324	0,65	0,49	1226	0,65	0,53	1274	0,65	0,51
	$^4I_{13/2}$	987,8	0,28	572,1	0,28		529,4	0,28		550,2	0,28	
	$^4I_{11/2}$	76,9	0,02	46,9	0,02		43,4	0,02		44,7	0,02	
	$^4I_{9/2}$	135,7	0,04	95,9	0,05		88,9	0,05		89,3	0,05	
	$^4F_{9/2}$	1,8	~ 0	1,1	~ 0		0,9	~ 0		1,0	~ 0	

Fonte: Do autor.

Tabela 23: Valores de probabilidade de transição radiativa (A_T , s^{-1}), razão de ramificação de fluorescência (β_R) e tempo de vida radiativo (τ_R , ms) para as amostras do sistema $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ dopadas com íons Er^{3+} com tratamento térmico entre 15 e 100 horas.

Transição	15NbErTT15			15NbErTT20			15NbErTT40			15NbErTT100		
	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R	A_T	β_R	τ_R
$^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	142,4	1,00	7,02	136,7	1,00	7,32	125,7	1,00	7,96	111,6	1,00	8,96
$^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	229,2	0,89	3,89	216,3	0,89	4,11	200,1	0,89	4,44	175,8	0,89	5,06
	$^4I_{13/2}$	27,9	0,11	26,8	0,11		25,2	0,11		21,8	0,11	
$^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	255,7	0,80	3,15	261,8	0,82	3,11	273,8	0,84	3,06	206,8	0,81	3,91
	$^4I_{13/2}$	60,8	0,19	58,0	0,18		52,0	0,16		47,7	0,19	
	$^4I_{11/2}$	1,3	~ 0	1,2	~ 0		1,2	~ 0		1,0	~ 0	
$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	2051	0,90	0,44	2058	0,90	0,44	2062	0,91	0,44	1645	0,90	0,55
	$^4I_{13/2}$	117,4	0,05	116,7	0,05		118,2	0,05		92,9	0,05	
	$^4I_{11/2}$	97,9	0,04	92,7	0,04		85,3	0,04		75,4	0,04	
	$^4I_{9/2}$	10,2	~ 0	9,5	~ 0		9,3	~ 0		7,6	~ 0	
$^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$	1440	0,65	0,45	1373	0,65	0,47	1223	0,65	0,53	1307	0,65	0,58
	$^4I_{13/2}$	622,0	0,28	592,8	0,28		528,1	0,28		488,3	0,28	
	$^4I_{11/2}$	50,1	0,02	48,1	0,02		43,7	0,02		39,5	0,02	
	$^4I_{9/2}$	98,3	0,04	96,3	0,05		91,7	0,05		78,1	0,04	
	$^4F_{9/2}$	1,1	~ 0	1,1	~ 0		1,0	~ 0		0,9	~ 0	

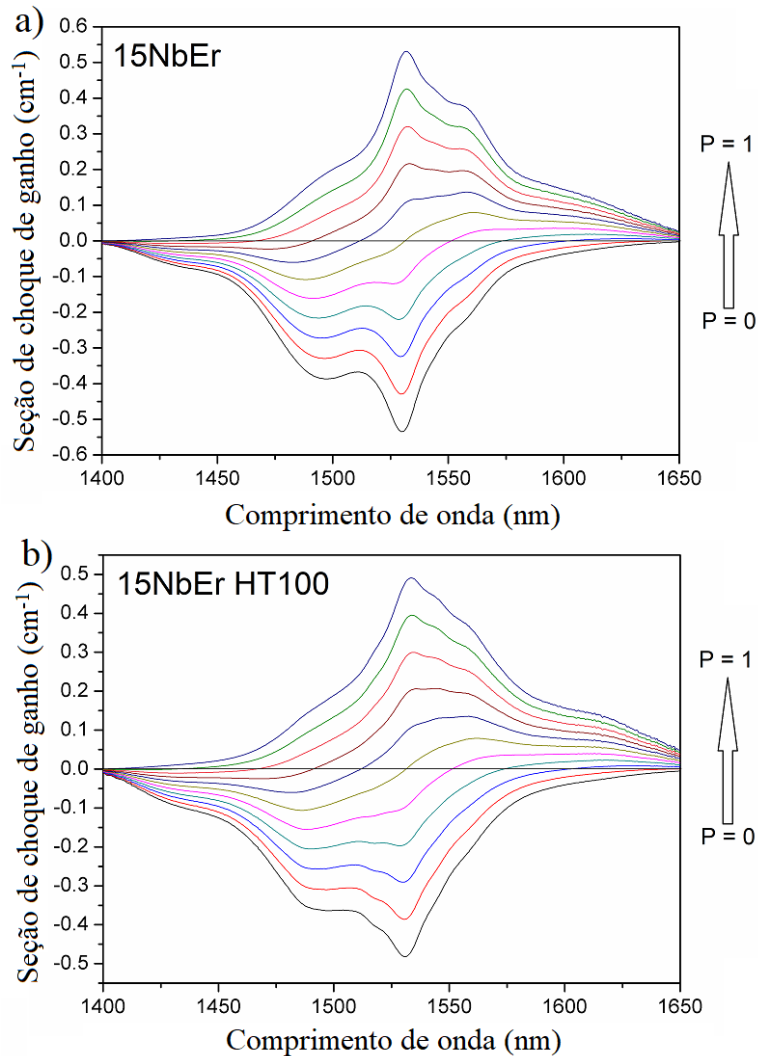
Fonte: Do autor.

Como citado anteriormente, vidros dopados com érbio podem ser utilizados na construção de dispositivos ópticos que amplificam sinais atenuados no sistema de telecomunicação. O ganho no sinal de transmissão ocorre devido ao processo de emissão

estimulada, e pode ser prejudicado por processos dissipativos no material, como absorção no estado excitado e emissão espontânea.¹⁰⁷ Os espectros de absorção podem ser utilizados para propor a utilização desses materiais como amplificadores ópticos. A seção de choque de emissão estimulada (σ_e), a seção de choque de absorção (σ_a) e o coeficiente de ganho foram calculados como descrito na seção 5.2.3 (pg 77).

A Figura 53 mostra valores positivos de coeficiente de ganho quando a inversão da população é de 30-40% (linha verde água e rosa claro).

Figura 53: Espectro de coeficiente de ganho com várias taxas de inversão de população para as amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com íons Er^{3+} (a) sem tratamento térmico e (b) com 100 horas de tratamento.



Fonte: Do autor.

Uma banda alargada foi observada entre 1450 e 1650 nm, correspondente a região que cobre as bandas de telecomunicação S, C e L. Os espectros para todas as amostras vitrocerâmicas foram obtidos, entretanto, foi observado um comportamento muito similar ao da amostra não tratada termicamente. Observa-se apenas um ligeiro alargamento da banda, principalmente para maiores taxas de inversão de população, o que permite abranger mais canais de telecomunicação. Desta forma, todas as amostras poderiam ser utilizadas para amplificação e possuem uma região de ganho positivo para inversão de população acima de 30-40%.

5.4.5 Espectroscopia de fotoluminescência

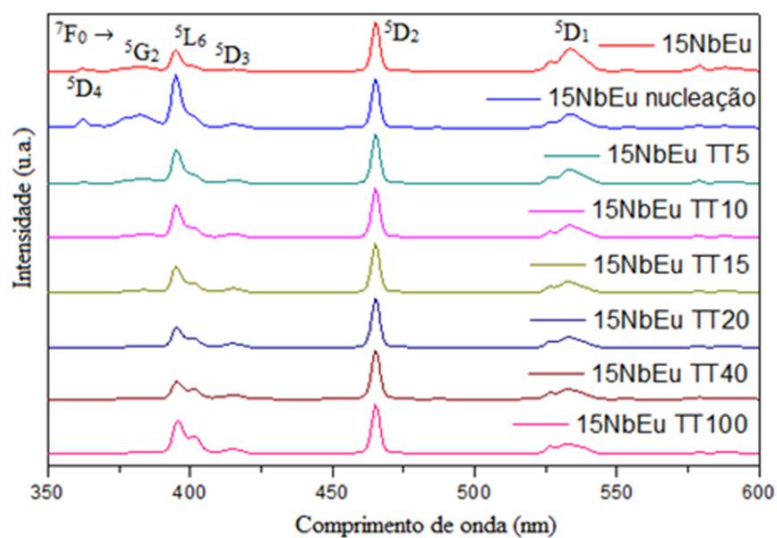
Materiais vitrocerâmicos são promissores uma vez que possuem baixa expansão térmica, alta resistência mecânica e alta estabilidade térmica em relação aos vidros precursores.¹² Além disso, as vitrocerâmicas nanocristalinas podem conter propriedades luminescentes diferentes dos vidros de origem e potencializar aplicações como, por exemplo, em células solares e lasers.¹⁵ Esta seção mostra o estudo das propriedades luminescentes devido às mudanças progressivas do ambiente químico do íon terra-rara com o tempo de tratamento térmico e possibilidades de aplicações.

5.4.5.1 Amostras dopadas com Eu^{3+} 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃

A Figura 54 mostra os espectros de excitação normalizados em 465 nm para emissão em 612 nm. A Figura 55 mostra os espectros de emissão normalizados em 595 nm com excitação em 395 e 465 nm.

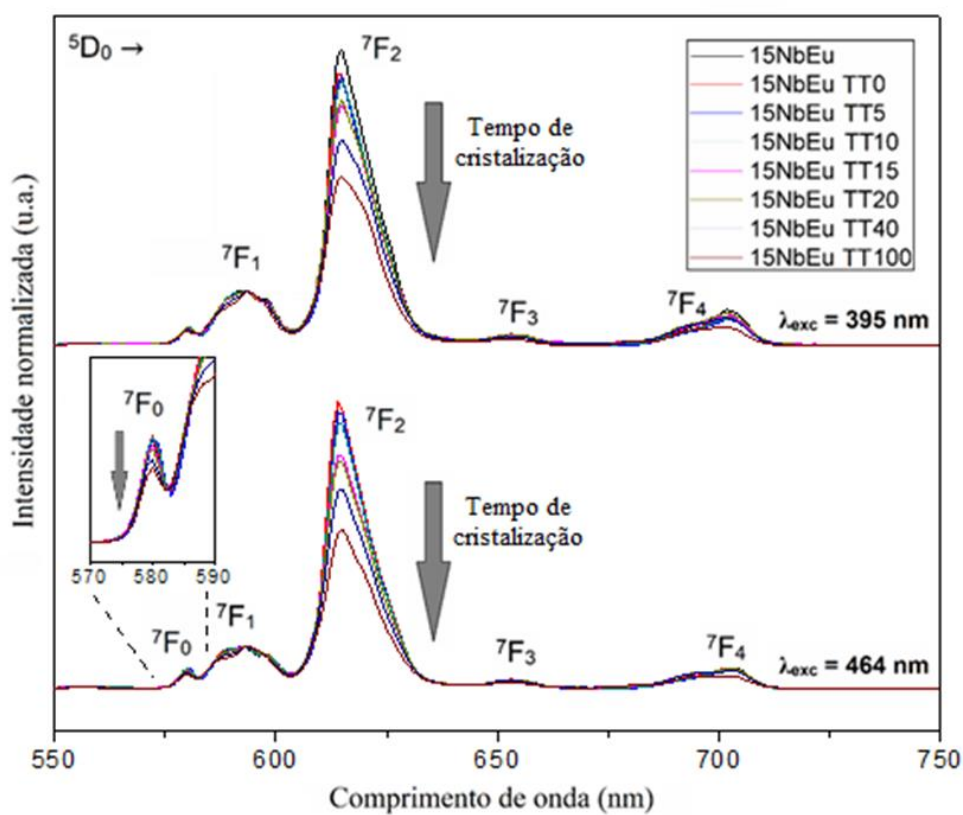
As bandas dos espectros de excitação aparecem em 360, 380, 395, 412, 464 e 531 nm e dos espectros de emissão em 580, 595, 612, 655 e 703 nm. Todas as bandas são atribuídas às transições intraconfiguracionas 4f dos íons Eu^{3+} e os termos espectroscópicos das respectivas transições mostrados na Figura 54.⁹ O alargamento inhomogêneo observado nos espectros ocorre devido à diversidade de locais onde os íons Eu^{3+} podem estar localizados na matriz hospedeira.⁶⁷

Figura 54: Espectros de excitação para emissão fixa em 612 nm para as amostras 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

Figura 55: Espectro de emissão com excitação em 395 nm e 464 nm para as amostras 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

Nos espectros de emissão, a presença da banda em 580 nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (proibida pelas regras de seleção) indica que íons Eu^{3+} ocupam sítios não centrossimétricos.²⁶ Uma diminuição da intensidade relativa desta banda ocorre com o aumento do tempo de tratamento térmico e sugere um ligeiro aumento da simetria ao redor dos íons Eu^{3+} . Um ombro foi observado na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devido ao desdobramento do nível 7F_2 em componentes Stark, sugerindo a ocupação preferencial dos íons em ambientes ricos de nióbio.

A Tabela 24 mostra a razão entre as bandas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. A razão destas bandas é utilizada para o estimar a simetria dos sítios ocupados pelos íons Eu^{3+} , uma vez que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ocorrem via dipolo magnético e elétrico (hipersensível), respectivamente.

Tabela 24: Razão de intensidade das transições eletrônicas $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das amostras 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Eu₂O₃ com diferentes tempos de tratamento térmico, excitadas em 395nm e 464nm.

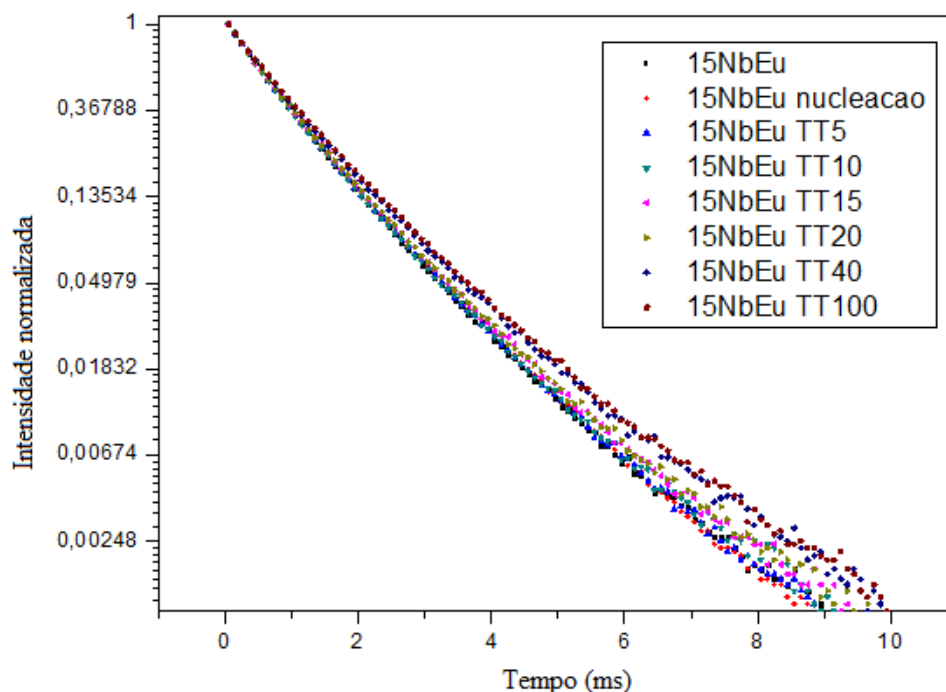
Amostra	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda_{exc} = 395 \text{ nm}$)	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2/^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($\lambda_{exc} = 464 \text{ nm}$)
15NbEu	4,7	5,6
15NbEu nucleação	4,4	5,5
15NbEuTT5	4,4	5,3
15NbEuTT10	4,3	5,3
15NbEuTT15	4,3	5,1
15NbEuTT20	4,2	5,0
15NbEuTT40	3,8	4,6
15NbEuTT100	3,3	3,8

Fonte: Do autor.

A razão entre as bandas diminuiu com o tempo de tratamento térmico, confirmando a ocupação preferencial de íons Eu^{3+} em sítios com maior simetria. Além disso, os íons Eu^{3+} ocupam sítios com simetria bastante próxima até a cristalização completa com 20 horas de tratamento térmico, e sítios de mais alta simetria com o crescimento dos nanocristais (40 e 100 horas). Estes resultados, sugerem, uma possível inserção de íons Eu^{3+} na estrutura complexa (multisítios) dos nanocristais K₂Nb₁₄O₃₆.

As curvas de decaimento de luminescência do estado excitado 5D_0 dos íons Eu^{3+} são apresentadas na Figura 56. A Tabela 25 apresenta os valores de tempos de vida $\tau_{1/e}$ e τ_1/τ_2 do ajuste exponencial de segunda ordem, e os parâmetros radiativos obtidos pela teoria de Judd-Ofelt.

Figura 56: Curvas de decaimento exponencial de fotoluminescência do estado excitado 5D_0 com excitação em 395 nm e emissão fixada em 612 nm para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

Tabela 25: Tempos de vida experimentais do estado excitado 5D_0 com excitação em 395 nm e emissão fixada em 612 nm, índice de refração, parâmetros de Judd-Ofeldt e eficiência quântica para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Eu}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.

Amostra	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	Correlação Exponencial	n	A_T (s^{-1})	τ_R (ms)	η (%)	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)
15NbEu	0,94	0,61/1,25	0,99998	1,7592	514	1,83	51	8,10	2,67
15NbEu nucl.	0,99	0,60/1,25	0,99999	1,7558	511	1,96	50	7,61	2,38
15NbEuTT5	1,00	0,60/1,25	0,99999	1,7571	496	2,01	49	7,42	2,11
15NbEuTT10	0,98	0,53/1,22	0,99997	1,7564	450	1,99	49	7,44	2,26
15NbEuTT15	1,01	0,58/1,27	0,99995	1,7571	497	2,01	50	7,15	2,69
15NbEuTT20	1,04	0,58/1,29	0,99995	1,7566	510	1,96	53	7,29	2,94
15NbEuTT40	1,06	0,62/1,37	0,99997	1,7564	470	2,13	50	6,60	2,71
15NbEuTT100	1,09	0,60/1,35	0,99997	1,7594	415	2,41	45	5,78	1,90

Fonte: Do autor.

Uma tendência de aumento no tempo de vida ocorre com o aumento do tempo de tratamento térmico devido à diminuição de processos não-radiativos.¹⁰⁸ A incorporação de íons Eu^{3+} no nanocristal após a cristalização pode resultar na diminuição

de processos não-radiativos via relaxação multifônica. Neste sentido, pode-se sugerir que a cristalização modifica a força do campo cristalino ao redor dos íons Er^{3+} e, no caso da complexa estrutura nanocristalina $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$, altera o número de subdivisões dos níveis J. Desta forma, a presença de íons Eu^{3+} sob a influência do campo cristalino da matriz hospedeira nanocristalina pode facilitar a transição dos elétrons em níveis de energia próximos, estabilizar os níveis metaestáveis contra decaimentos não-radiativos e elevar o tempo de vida.¹⁰⁹

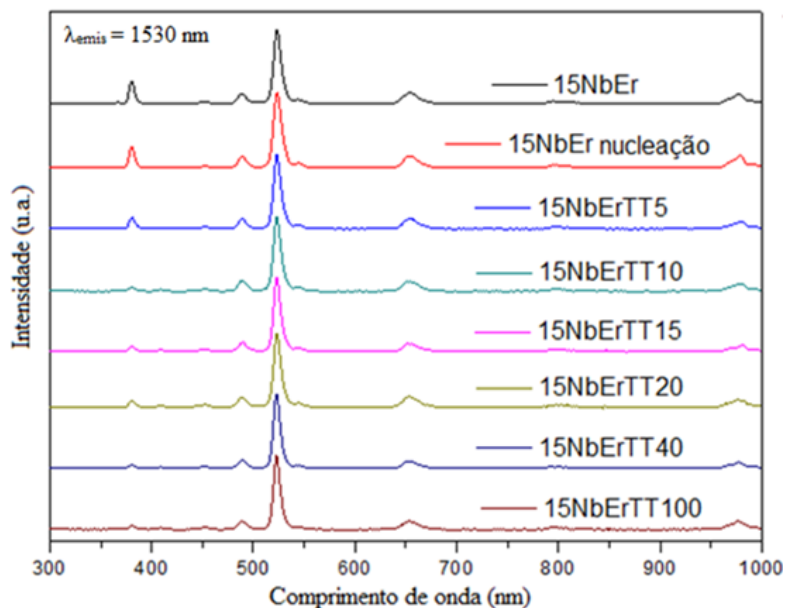
A amostra vitrocerâmica com 20 horas de tratamento térmico apresentou o maior valor de eficiência quântica de fotoluminescência. Um posterior decaimento da eficiência foi observado com o aumento do tamanho do cristal e pode ser resultado do aumento da concentração de íons nos nanocristal e processos dissipativos, como por exemplo, migração de energia entre os íons. Por fim, a diminuição nos valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt foi observada, sugerindo pequenas diferenças estruturais ao redor dos íons com a formação da vitrocerâmica e crescimento do nanocristais. Corroborando com a tendência observada nos parâmetros de intensidade para dos íons Er^{3+} , da seção anterior (Tabela 21, pg 111).

5.4.5.2 Amostras dopadas com Er^{3+} 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃

Os espectros de excitação para emissão em 1530 nm ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) são apresentados na Figura 57. As bandas em 380, 406, 451, 487, 520, 544, 653, 800 e 980 nm são observadas nos espectros de excitação devido às transições eletrônicas do nível fundamental $^4\text{I}_{15/2}$ para os estados excitados $^4\text{G}_{11/2}$, $^2\text{H}_{9/2}$, $^4\text{F}_{5/2}$, $^4\text{F}_{7/2}$, $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$ e $^4\text{I}_{11/2}$ do íon Er^{3+} , respectivamente.²⁸

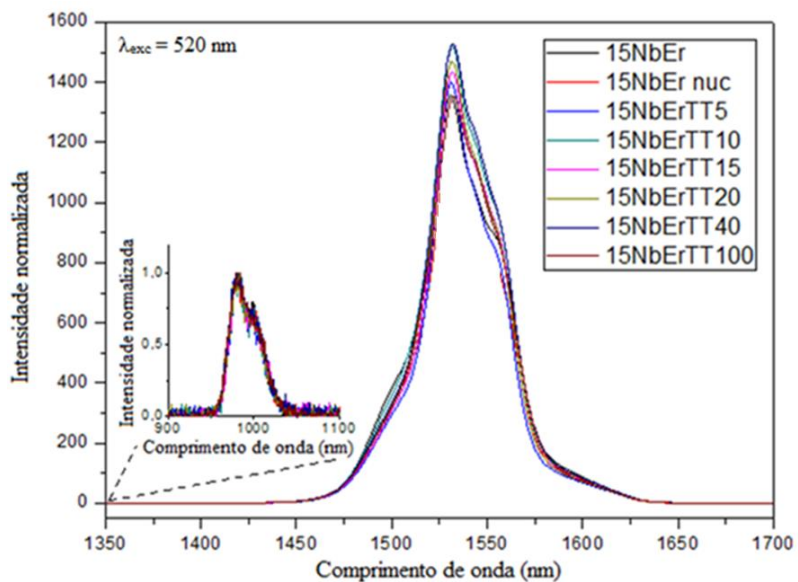
A Figura 58 mostra a variação da intensidade relativa da banda em torno de 1535 nm atribuída à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ dos íons Er^{3+} nos espectros normalizados em 980 nm por excitação em 520 nm.

Figura 57: Espectro de excitação para emissão fixa em 1530 nm (normalizada em 520 nm) para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

Figura 58: Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 520 nm (normalizada em 980 nm) para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.

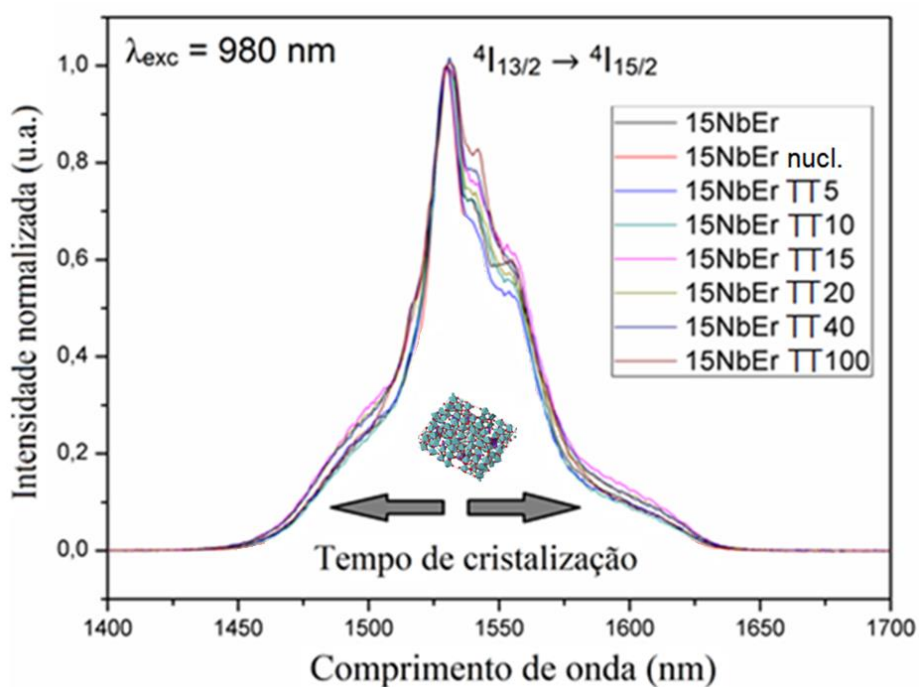


Fonte: Do autor.

Na Figura 58 foi observada uma ligeira intensificação e posterior diminuição da intensidade de emissão em 1535 nm com o aumento do tempo de tratamento térmico. Este resultado pode ter ocorrido, uma vez que a incorporação de íons lantanídios no cristal pode resultar em processos de conversão de energia mais eficientes. Por exemplo, esse processo pode ocorrer relaxação cruzada (RC) entre os níveis ($^4S_{3/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}$) e favorecer a emissão em torno de 1,5 μm , exemplificado na Figura 64 (pg 125). Entretanto, o crescimento do cristal pode levar a uma posterior diminuição da intensidade devido à supressão da luminescência causada pela alta concentração de dopante no cristal.

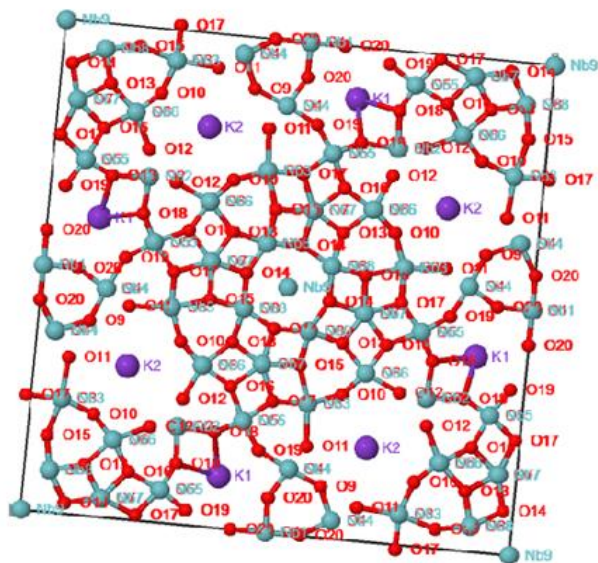
A Figura 59 mostra o alargamento da banda de emissão devido ao desdobramento em subníveis Stark após a incorporação de íons Er^{3+} nos nanocristais $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$. Esta fase cristalina possui tetraedros, bipirâmides trigonais, octaedros e bipirâmides pentagonais distorcidas em uma cela unitária com 9 sítios diferentes (Figura 60), o que permite que os íons lantanídeos ocupem diversos sítios na complexa estrutura cristalina. Os valores da largura à meia altura da banda (FWHM, *full width at half maximum*) são apresentados na Tabela 26.

Figura 59: Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 980 nm (normalizada em 1530 nm) para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

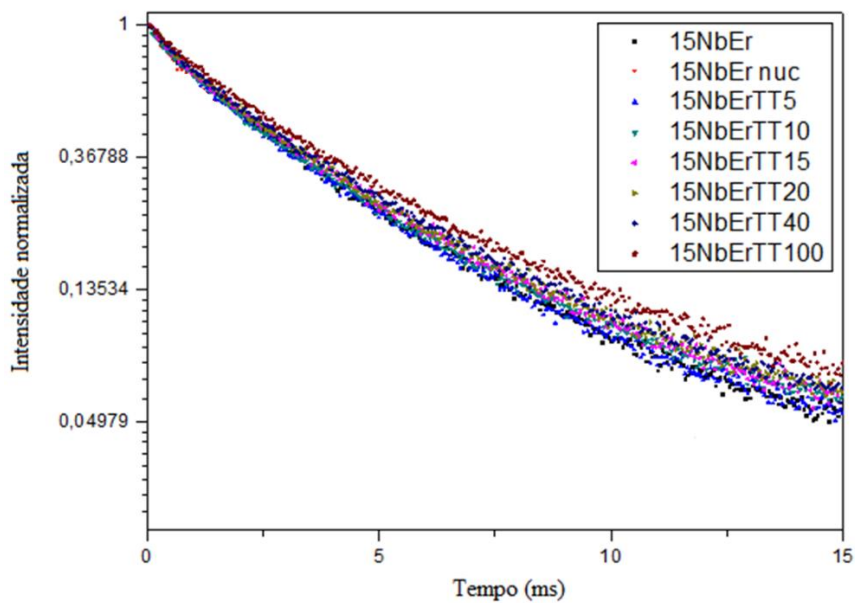
Figura 60: Representação bidimensional da estrutura $K_2Nb_{14}O_{36}$ (ICSD 067738).



Fonte: ICSD 067738.

As curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ das amostras são apresentadas na Figura 61.

Figura 61: Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm para as amostras $74,9GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O-0,1Er_2O_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

Os tempos de vida $\tau_{1/e}$ e τ_1/τ_2 e a correção exponencial do ajuste de segunda ordem são mostrados na Tabela 26. Uma variação não linear foi observada nos valores de tempo de vida experimental, assim como, nos tempos de vida radiativos obtidos da teoria de Judd-Ofelt. De modo geral, observa-se uma tendência de aumento do tempo de vida com a realização do tratamento térmico devido ao maior grau de cristalização devido a incorporação de íons Er^{3+} nos nanocristais. A formação da vitrocerâmicas reduz a taxa de processos não-radiativos nos íons Er^{3+} e pode ter ocorrido por diferentes contribuições/fatores. Primeiramente, ambientes ricos em nióbio possuem menor energia de fônons em relação à matriz germanato. Além disso, o aumento do tempo de vida do material vítreo para vitrocerâmico pode ser explicado pela diminuição de grupos OH com a incorporação dos íons no nanocristal.¹⁰⁵ A diminuição destes grupos reduz o efeito de supressão da luminescência devido ao processo não-radiativo de excitação de dois quanta vibracionais da ligação O-H.⁷⁹

Tabela 26: Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm e eficiência quântica para as amostras 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.

Amostra	FWHM (nm)	n	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	Correlação Exponencial	τ_{rad} (ms)	η (%)
15NbEr	40	1,7598	3,16	0,92/3,96	0,99689	7,11	44
15NbEr nucl.	30	1,7569	2,23	0,93/3,96	0,99637	7,25	44
15NbErTT5	37	1,7561	3,30	0,89/3,94	0,99646	7,50	44
15NbErTT10	39	1,7561	3,38	0,96/4,06	0,99685	7,74	44
15NbErTT15	44	1,7548	3,54	0,86/4,06	0,99671	7,63	46
15NbErTT20	42	1,7541	3,58	0,95/4,15	0,99684	7,77	48
15NbErTT40	44	1,7559	3,68	0,96/4,33	0,99665	8,94	41
15NbErTT100	45	1,7564	3,99	1,31/4,56	0,99769	8,98	44

Fonte: Do autor.

A cristalização modificou a simetria da esfera de coordenação dos íons, como mostrado com a variação nas intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2/^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dos íons Eu^{3+} na seção anterior. A alteração da simetria local dos íons pode levar ao desdobramento dos níveis de energia devido ao efeito do campo cristalino.²⁶

Além disso, a cristalização da amostra levou a um aumento da eficiência quântica de fotoluminescência devido à redução nos processos não-radiativo. A redução da eficiência para longos tempos de tratamento pode ter ocorrido devido à diminuição da distância entre os íons lantanídeos e possíveis processos dissipativos de energia que reduzem probabilidade de emissão em torno de 1,5 μm , como por exemplo, o processo de conversão ascendente de energia. É importante ressaltar que os cristais são muito pequenos e um ligeiro excesso de íons lantanídios incorporados nos nanocristais pode levar a uma aproximação dos íons. A eficiência quântica dos vidros e vitrocerâmicas nióbio germanatos foram comparáveis às outras matrizes hospedeiras reportadas na literatura, como vidros $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ ⁶⁴, $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ ¹¹⁰, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-PbO-Li}_2\text{O-SnO}_2$ ¹¹¹, $\text{GeO}_2\text{-BaF}_2\text{-BaO-Ga}_2\text{O}_3$ ¹¹², $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ ⁸¹ e vitrocerâmicas $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ ⁸¹, $\text{Pb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ ¹¹³, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ¹¹⁴.

Desta forma, os resultados apresentados, até então, mostram um ligeiro aumento da eficiência quântica de fotoluminescência na vitrocerâmica tratada até a cristalização completa (20 horas de tratamento). Além do alargamento da banda de emissão nas vitrocerâmicas em relação ao vidro precursor e sustentam a hipótese da incorporação dos íons lantanídeos nos nanocristais. Pode-se sugerir a utilização das vitrocerâmicas nióbio germanatos dopados com Er^{3+} para aplicação em dispositivos ópticos como laser na região do infravermelho, devido ao aumento da eficiência quântica. Além da utilização como amplificadores ópticos, uma vez que o aumento no tempo de vida é interessante no processo de emissão estimulada e o alargamento da banda em 1,5 μm pode elevar a quantidade de canais de comunicação amplificados.

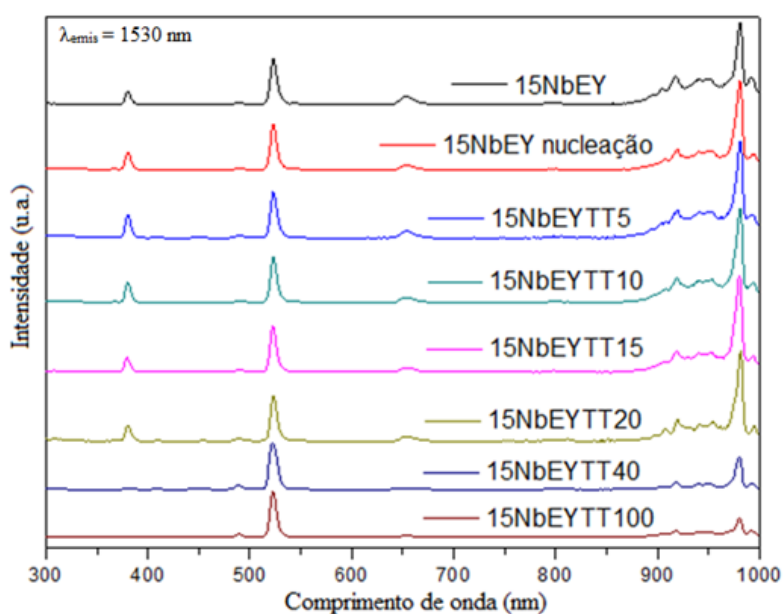
5.4.5.3 Amostras codopadas com $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ $74,4\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$

A Figura 62 mostra os espectros de excitação para as amostras codopadas com íons Er^{3+} e Yb^{3+} com emissão fixada em 1550 nm. As bandas observadas são referentes às transições eletrônicas já relatadas nas amostras vitrocerâmicas dopadas com íons Er^{3+} . Em comparação com a Figura 57, um aumento acentuado na intensidade da banda em 980 nm para as amostras codopadas ocorre devido à sensibilização dos íons Er^{3+} pelos íons Yb^{3+} . Um aumento de uma ordem de grandeza foi observado entre as áreas da banda

de excitação em 980 nm. A área da banda para a amostra 15NbEr foi $6,97 \times 10^5$ e para a amostra 15NbEY foi $7,32 \times 10^6$.

Uma mudança na intensidade relativa das bandas foi observada no espectro de excitação normalizado em 520 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$). A diminuição progressiva na intensidade das bandas em 380 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$) e 980 nm ($^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$) foi observada com o aumento do tempo de tratamento térmico. Este resultado sugere a mudança do ambiente químico ao redor dos íons e aumento de processos dissipativos de energia com o aumento do tamanho dos nanocristais.

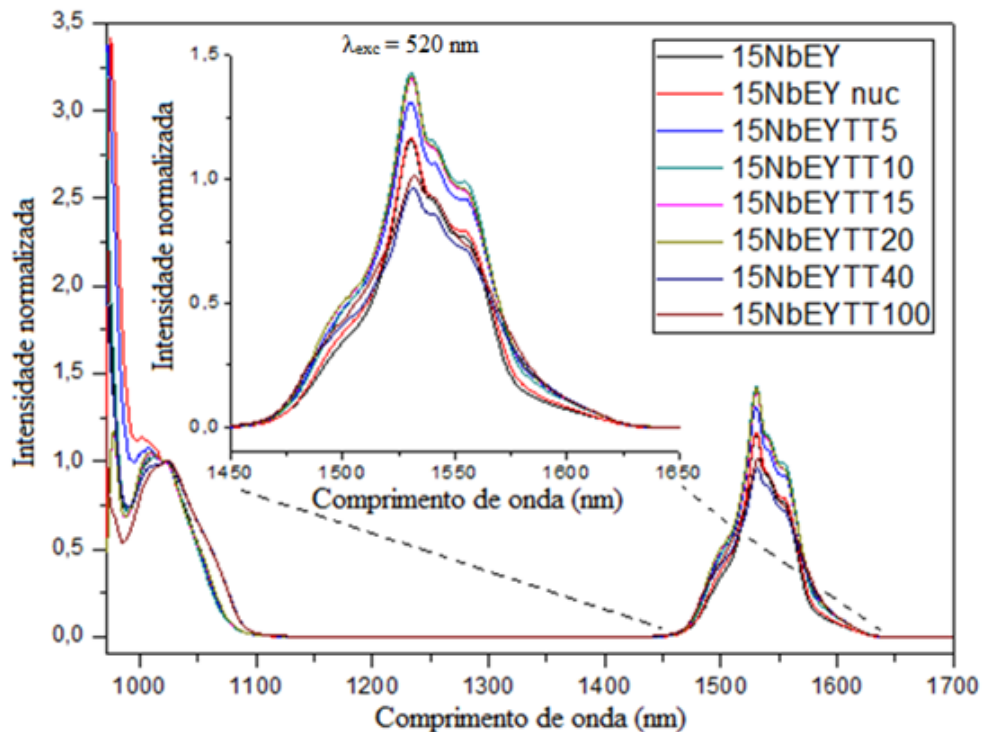
Figura 62: Espectro de excitação para emissão fixa em 1530 nm (normalizada em 520 nm) para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

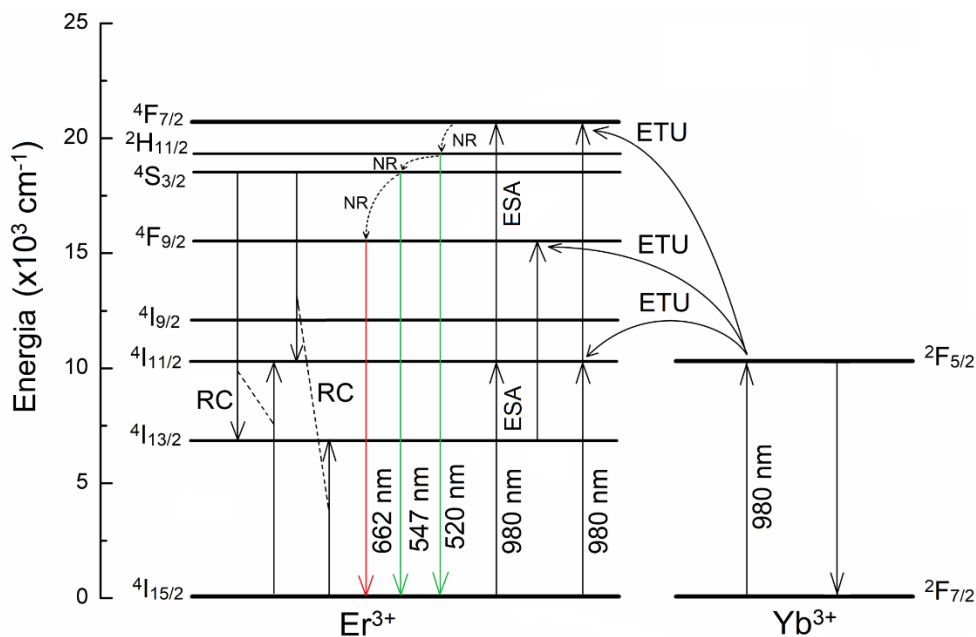
A Figura 63 mostra duas bandas alargadas em torno de 980 e 1532 nm referente às transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ dos íons Er^{3+} . Uma variação da intensidade relativa entre as bandas em 980 e 1532 nm foi observada após a realização de tratamento térmico nas amostras e corrobora com os resultados discutidos na seção anterior. Entretanto, para as amostras codopadas, os íons Yb^{3+} também podem participar do processo de relaxação cruzada (RC) entre os níveis $\text{Er} (^4S_{3/2}) + \text{Yb} (^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er} (^4I_{13/2}) + \text{Yb} (^2F_{5/2})$,¹¹⁵ exemplificado na Figura 64.

Figura 63: Espectro de emissão na região do infravermelho sob excitação em 520 nm normalizada em 1022 nm para as amostras 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃-0,5Yb₂O₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

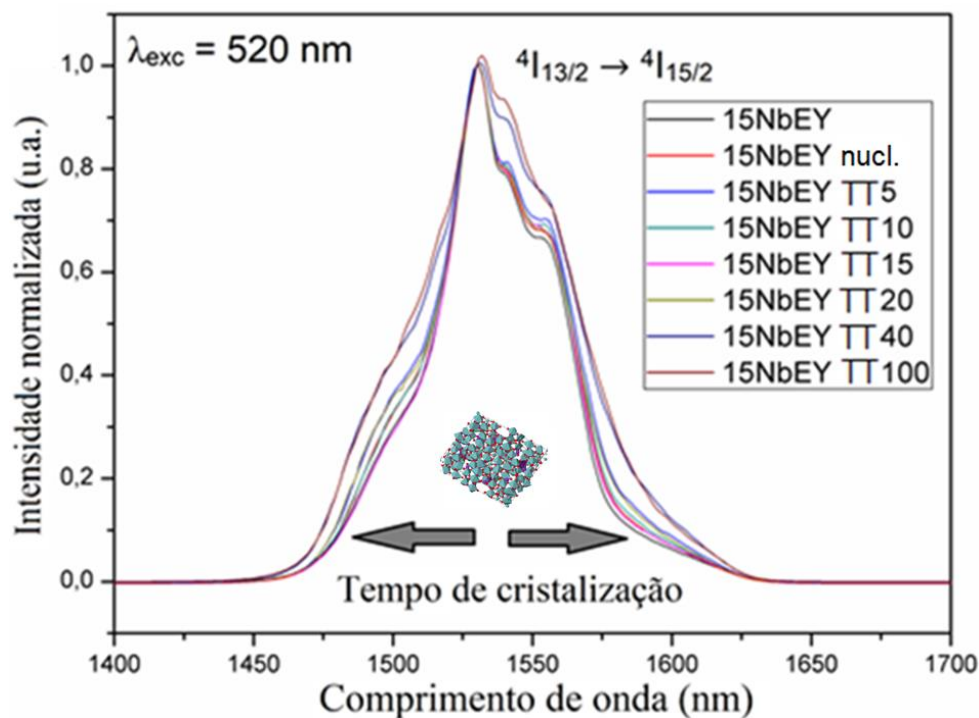
Figura 64: Diagrama parcial de energia dos íons Er³⁺ e Yb³⁺ com alguns possíveis processos de energia.



Fonte: Do autor.

A Figura 65 mostra o alargamento da banda com o crescimento do nanocristal devido à presença dos íons Er^{3+} em diversos locais na estrutura complexa dos nanocristais $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$.

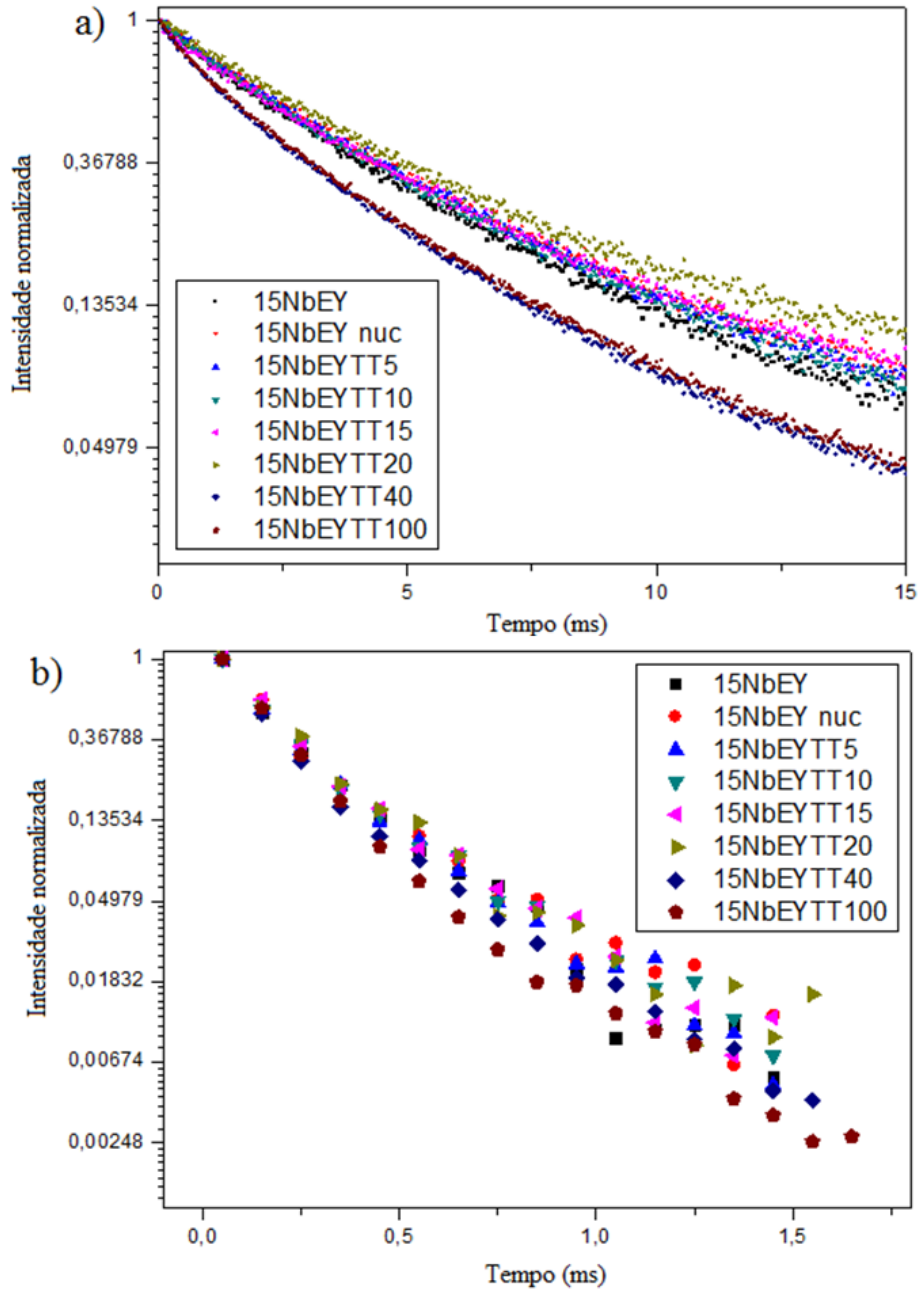
Figura 65: Espectro de emissão na região do infravermelho sob excitação em 520 nm normalizada em 1530 nm para as amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

As curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ dos íons Er^{3+} com excitação em 980 nm e do estado excitado $^2\text{F}_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} com excitação em 1025 nm são mostradas na Figura 66(a) e (b), respectivamente. Os tempos de vida $\tau_{1/e}$, τ_1 e τ_1/τ_2 e são mostrados na Tabela 27.

Figura 66: Curvas de decaimento de fotoluminescência (a) do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 980 nm e emissão fixada em 1530 nm e (b) do estado excitado $^2F_{5/2}$ e emissão fixada em 1025 nm para amostras $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

Tabela 27: Valores de FWHM, índice de refração, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4I_{13/2}$ dos íons Er^{3+} e do estado excitado $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} para as amostras $74,9GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O-0,1Er_2O_3-0,5Yb_2O_3$ com diferentes tempos de tratamento térmico.

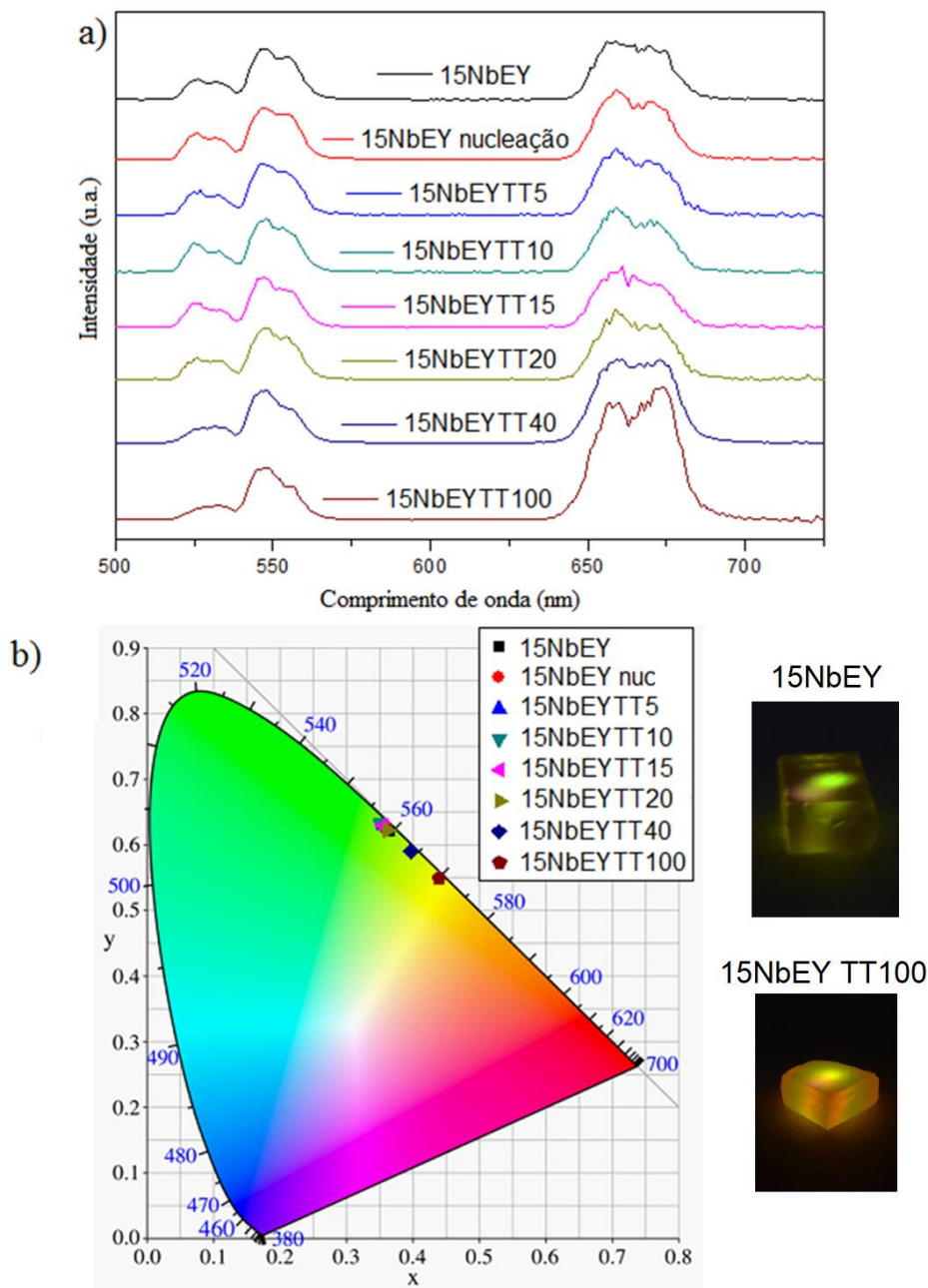
Amostra	FWHM (nm)	τ do nível $^4I_{13/2}$			τ do nível $^2F_{5/2}$		
		$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	Correlação Exponencial	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1 (ms)	Correlação Exponencial
15NbEY	48	4,17	1,12/4,59	0,99794	0,22	0,17	0,99335
15NbEY nucl.	50	4,55	1,31/4,76	0,99799	0,24	0,18	0,99348
15NbEYTT5	51	4,48	1,48/4,74	0,99844	0,23	0,18	0,99609
15NbEYTT10	50	4,38	1,18/4,66	0,99820	0,23	0,18	0,99502
15NbEYTT15	48	4,42	1,02/4,55	0,99822	0,24	0,19	0,99724
15NbEYTT20	50	4,92	1,08/4,42	0,99827	0,24	0,19	0,99358
15NbEYTT40	60	3,15	1,07/4,29	0,99549	0,21	0,15	0,99689
15NbEYTT100	63	3,24	1,10/4,44	0,99536	0,22	0,17	0,99971

Fonte: Do autor.

Uma tendência de aumento do tempo de vida é observada nas amostras com o crescimento do cristal nas vitrocerâmicas codopadas. Este comportamento está associado a inserção dos íons lantanídeos nos nanocristais e redução de processos não-radiativo, assim como discutido na seção anterior para as amostras dopadas somente com íons érbio. Uma posterior diminuição do tempo de vida é observada para as amostras codopadas tratadas termicamente por 40 e 100 horas e sugere que a aproximação entre íons Er^{3+} - Er^{3+} e Er^{3+} - Yb^{3+} pode aumentar a transferência de energia entre os íons. Neste sentido, processos concorrentes a emissão em 1,5 μm podem ocorrer e reduzir a população do nível $^4I_{13/2}$, como por exemplo, conversão ascendente de energia por absorção do estado excitado (ESA) ou por conversão ascendente por transferência de energia (ETU), mostrados na Figura 64. A diminuição do tempo de vida do estado excitado $^2F_{5/2}$ dos íons Yb^{3+} também corrobora com essa sugestão.

O estudo do processo de conversão ascendente de energia das amostras codopadas foi realizado. A Figura 67(a) apresenta os espectros de emissão para as amostras codopadas após a excitação por laser em 980 nm.

Figura 67: (a) Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm (500 mW) normalizadas em 547 nm e (b) diagrama de cromaticidade 1931 CIE das amostras 74,9GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-0,1Er₂O₃-0,5Yb₂O₃ com diferentes tempos de tratamento térmico.



Fonte: Do autor.

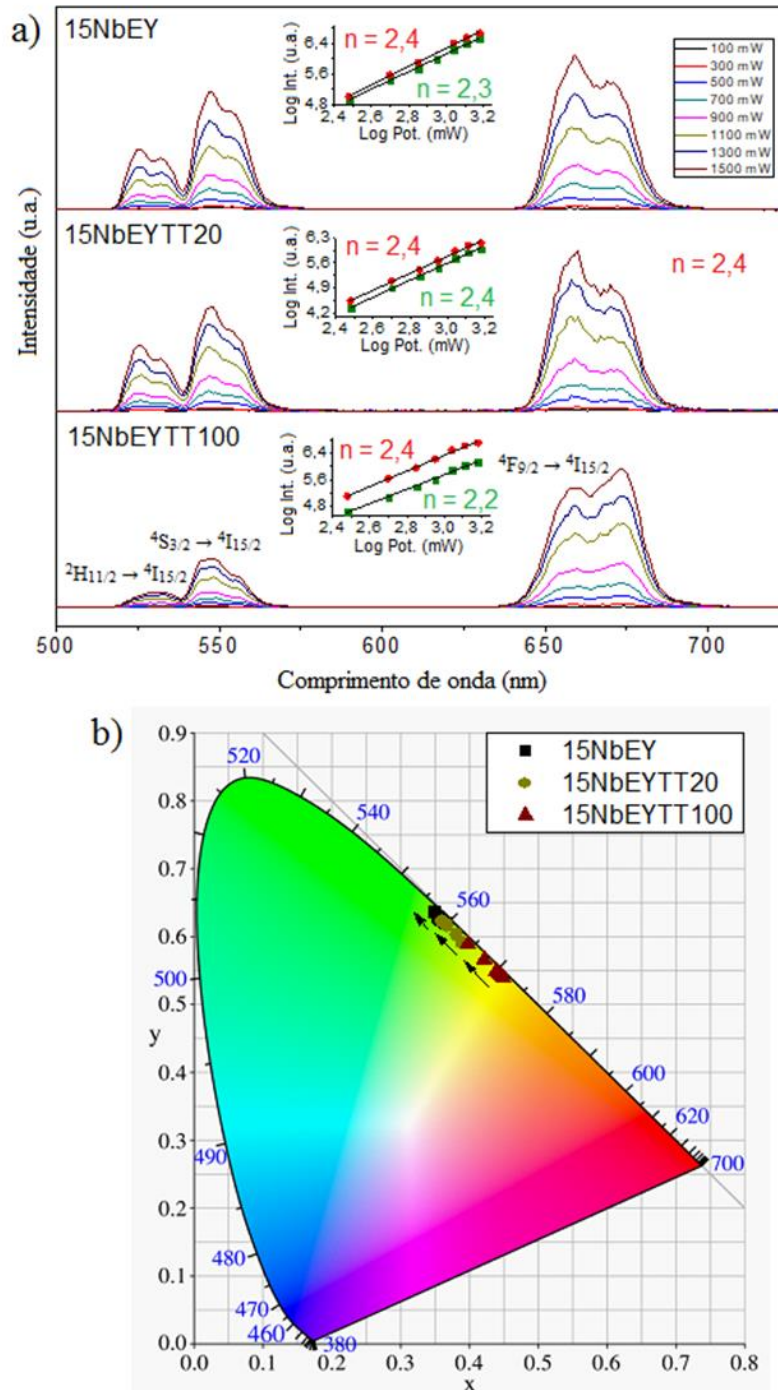
Os espectros mostram bandas de emissão no verde em 528 nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 547 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e vermelho em 662 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).⁷⁰ A variação de intensidade relativa entre as bandas no verde e vermelho não variou significativamente com o

aumento do tratamento térmico até 20 horas, quando ocorre a cristalização completa da amostra. Após este tempo, o aumento dos cristais leva a uma emissão preferencial no vermelho. O diagrama de cromaticidade 1931 CIE foi montado com base nos espectros de emissão e mostrado na Figura 67(b). Como menção anterior, a aproximação dos íons lantanídeos pode levar a ocorrência de processos de transferência de energia entre os íons Er^{3+} . No caso destas emissões, pode ter ocorrido processos de relaxação cruzada (RC) entre os níveis (${}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}, {}^4\text{I}_{11/2}$) e (${}^4\text{S}_{3/2}, {}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}, {}^4\text{I}_{13/2}$), como exemplificado na Figura 64, que pode diminuir a população do estado ${}^4\text{S}_{3/2}$.¹¹⁶

Por fim, a Figura 68 mostra os espectros de emissão para as amostras 15NbEY, 15NbEYTT20 e 15NbEYTT100 obtidos após a variação da potência do laser e os gráficos da representação logarítmica das intensidades (Log I) versus potência do laser (Log P). Estes espectros foram obtidos visando determinar o mecanismo preferencial de excitação dos níveis ${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$ e ${}^4\text{F}_{9/2}$. Uma vez que intensidade de emissão (I) pelo processo de conversão depende da potência do laser incidente (P) de acordo com a relação: $I \propto P^n$, onde n é o número de fótons envolvido no mecanismo de conversão.

Uma dependência quase quadrática com inclinações próximas de 2 para as emissões no verde e vermelho foi obtida. Neste sentido, o processo de conversão pode ocorrer por ESA ou ETU, ilustrados na Figura 64. Entretanto, pode-se sugerir que o mecanismo ETU ocorre preferencialmente devido à seção de choque dos íons Yb^{3+} ser maior que a dos íons Er^{3+} sob excitação a 980 nm. Além disso, a transferência de energia entre os íons torna-se mais eficaz com a diminuição da distância entre estes íons nos nanocristais. O aumento da potência do laser é indicado pela seta no diagrama de cromaticidade 1931 CIE na Figura 52(b). Portanto, um ajuste na coloração entre verde e vermelho (*tuning*) ocorre com a variação da potência do laser e crescimento do cristal.

Figura 68: (a) Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm variando a potência de excitação de 100 mW e 1500 mW e as respectivas curvas Log I x Log P (b) Diagrama de cromaticidade 1931 CIE para as amostras vítrea e vitrocerâmicas com 20 e 100 horas de tratamento térmico do sistema $74,9\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,1\text{Er}_2\text{O}_3\text{-}0,5\text{Yb}_2\text{O}_3$.



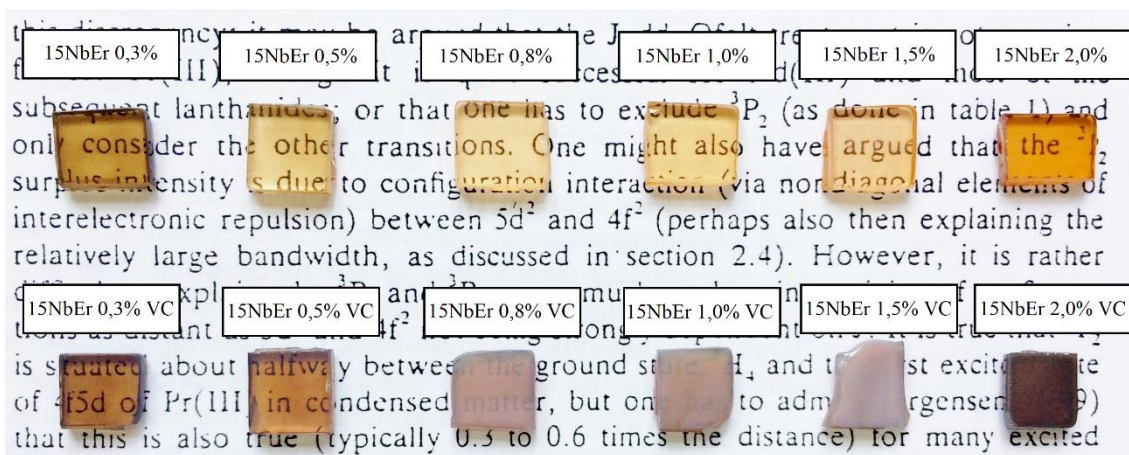
Fonte: Do autor.

Desta forma, estes resultados mostram que as propriedades luminescentes são modificadas nas matrizes vitrocerâmicas em relação a matriz vítrea precursora. Uma vez que a interação entre os íons Er^{3+} e Yb^{3+} é intensificada após a inserção na estrutura complexa dos nanocristais $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$. Pode-se sugerir que, além das aplicações já citadas na seção anterior para as amostras dopadas com íons Er^{3+} , as amostras vítreas e vitrocerâmicas nióbio germanato codopadas com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ podem ser promissoras para o desenvolvimento de lasers na região do visível pela excitação em 980 nm.

5.5 VIDROS E VITROCERÂMICAS DO SISTEMA VÍTREO $75\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ DOPADOS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ÉRBIO

Vidros do sistema ternário $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ variando a concentração de íons Er^{3+} foram preparados. As amostras vítreas foram tratadas termicamente utilizando como base os parâmetros de cristalização otimizados determinados no estudo de cristalização. As temperaturas e tempos de tratamento foram relatadas na Tabela 3 (pg 50). A Figura 69 mostra o aspecto das amostras vítreas e vitrocerâmicas.

Figura 69: Amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).



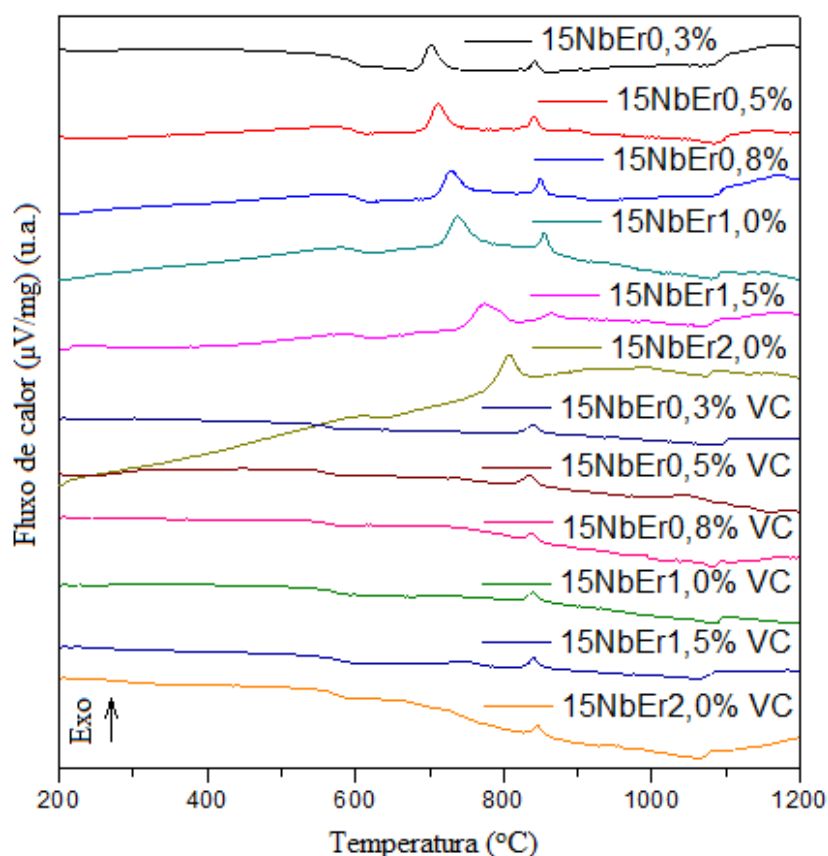
Fonte: Do autor.

As amostras com 15% molar de Nb_2O_5 foram nomeadas adicionando ao final da nomenclatura 15Nb, a porcentagem da dopagem de Er_2O_3 . Nas amostras tratadas termicamente foi incluído a sigla VC (vitrocerâmica). As amostras foram caracterizadas por DSC, DRX, TEM e espectroscopia de absorção e fotoluminescência.

5.5.1 Análise térmica: calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 70 mostra as curvas DSC dos monolitos das amostras vítreas e vitrocerâmicas com diferentes concentrações de íons Er^{3+} .

Figura 70: Curvas DSC para as amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.



Fonte: Do autor.

A Tabela 28 apresenta os valores das temperaturas características para cada composição. Um aumento progressivo e significativo nas temperaturas de início de

cristalização (T_x) e de cristalização (T_c) foi observado com o aumento do teor de érbio. Este aumento sugere uma mudança no comportamento de cristalização e uma maior estabilidade térmica contra desvitrificação devido à dificuldade de reorganização em escala atômica e aumento da viscosidade. Além disso, elevadas concentrações de terras-raras podem alterar o comportamento de cristalização devido à estabilização de ligações de oxigênios ligantes e não-ligantes.⁸⁰ Desta maneira, um aumento acentuado da estabilidade térmica frente a cristalização também é observado e para amostras com altos concentrações de érbio apresentam valores acima de 100°C, considerados interessantes para fabricação de fibras.¹¹⁷ Uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) foi observada para as amostras vitrocerâmicas em relação as amostras vítreas de mesma composição. Esta redução ocorre devido a separação de fase, diminuição da conectividade da matriz não-cristalina e a maior mobilidade atômica no vidro residual.

Tabela 28: Temperaturas características e parâmetro de estabilidade para as amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.

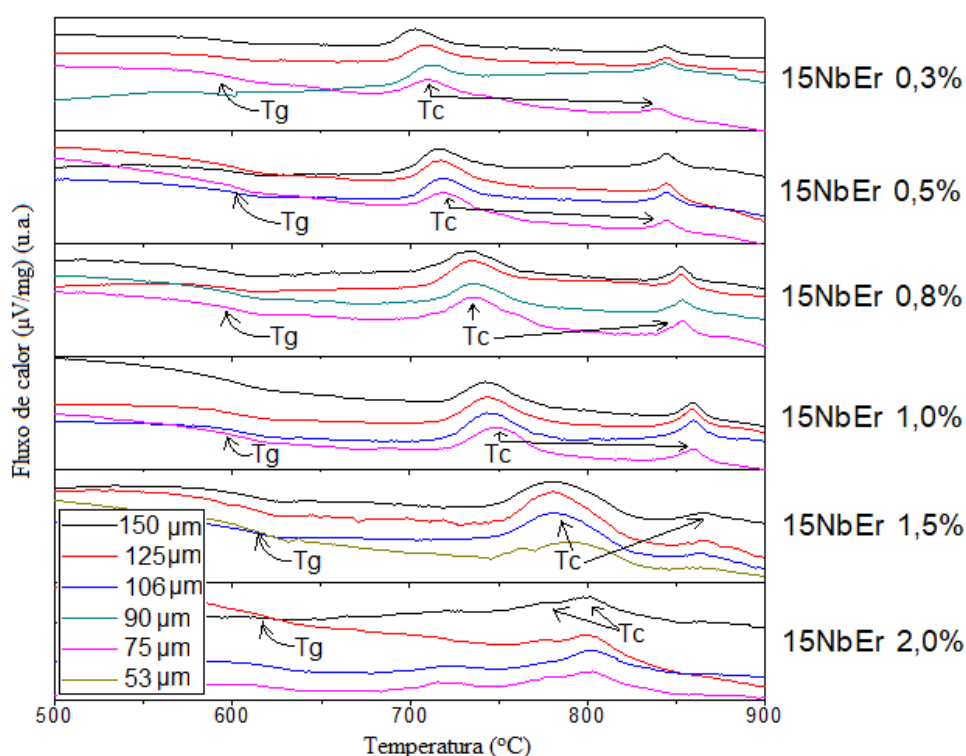
Amostra	T_g (°C)	T_x (°C)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_x-T_g
15NbEr 0,3%	585	670	702	842	85
15NbEr 0,5%	586	678	711	841	92
15NbEr 0,8%	587	695	730	849	108
15NbEr 1,0%	585	699	737	855	114
15NbEr 1,5%	591	723	774	863	132
15NbEr 2,0%	604	760	808	-	156
15NbEr 0,3% VC	560	-	-	840	-
15NbEr 0,5% VC	556	-	-	835	-
15NbEr 0,8% VC	560	-	-	837	-
15NbEr 1,0% VC	568	-	-	839	-
15NbEr 1,5% VC	565	-	-	840	-
15NbEr 2,0% VC	570	-	-	845	-

Fonte: Do autor.

As vitrocerâmicas foram preparadas por tratamento térmico baseado nos parâmetros de cristalização otimizados obtidos para as amostras não-dopadas (Seção 5.3.1.3, pg 97) para evitar o crescimento descontrolado dos nanocristais. Um aumento das temperaturas de tratamento térmico nos patamares 1 (nucleação) e 2 (crescimento dos cristais) foi proposto para as amostras com o aumento progressivo da concentração de íons terras-raras.

A Figura 71 mostra as curvas DSC obtidas variando o tamanho das partículas do vidro em pó. Estas medidas foram obtidas visando estudar o mecanismo preferencial de cristalização das amostras⁷⁶ e confirmar se ocorre por nucleação volumétrica, assim como observado para a amostra não-dopada. As granulometrias foram reportadas como 53, 75, 90, 106, 125 e 150 μm , mas correspondem aos intervalos de tamanhos entre 53-75, 75-90, 90-106, 106-125, 125-150 e 150-180 μm , respectivamente.

Figura 71: Curvas DSC para as amostras vítreas em pó do sistema $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.



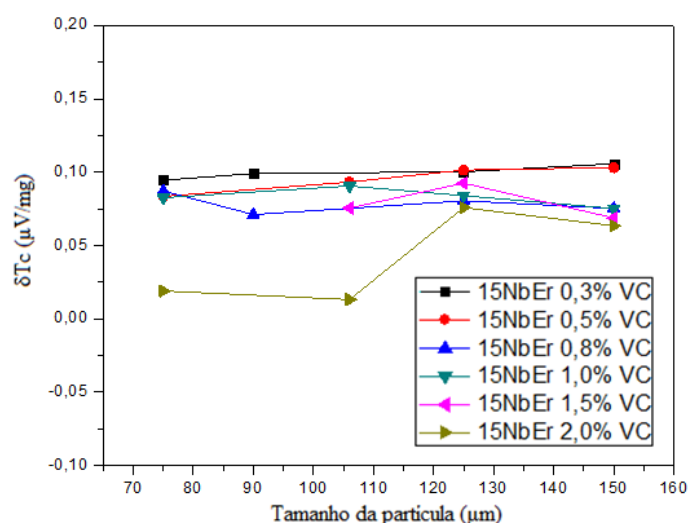
Fonte: Do autor.

A curva DSC para a amostra com $4,0\%$ de íons Er^{3+} em pó mostrou dois eventos exotérmicos, diferentemente do vidro em monolito com apenas um pico de cristalização (Figura 70). Na amostra em pó ocorre uma separação de dois eventos exotérmico, que pode ter ocorrido devido à cristalização com diferentes mecanismos de cristalização.¹¹⁸ Na amostra em monolito, estes eventos estão sobrepostos. Esta amostra tratada termicamente deve cristalizar a fase referente ao primeiro evento de cristalização, uma

vez que o segundo pico de cristalização é observado na Figura 70. Esta afirmação foi confirmada, posteriormente, por análise DRX.

A Figura 72 mostra a variação da altura do pico de cristalização (δT_c) do primeiro evento de cristalização em função do tamanho das partículas. Uma diminuição da δT_c não foi observada com o aumento do tamanho das partículas de vidro. Neste sentido, o número de superfícies ativas não aumentou à medida que o tamanho de partícula diminuiu.¹⁸ Este comportamento sugere que o mecanismo de cristalização ocorre preferencialmente em volume, o mesmo reportado para as amostras não-dopadas. A cristalização volumétrica da amostra é interessante visando à preparação de vitrocerâmicas para aplicações ópticas,^{119,120} uma vez que permite a distribuição homogênea dos cristais no material.

Figura 72: Curvas DSC para as amostras vítreas em pó com diferentes granulometrias para as amostras vítreas em pó do sistema $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$, com $x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar.



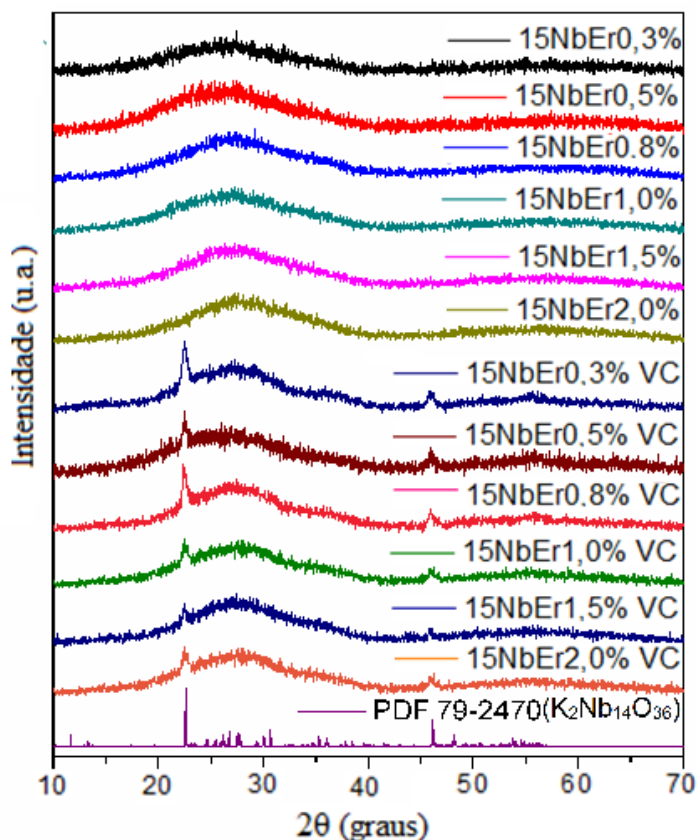
Fonte: Do autor.

5.5.2 Difractometria de raios X (DRX)

A Figura 73 mostra os difratogramas de raios X para das amostras vítreas e vitrocerâmicas com diferentes concentrações de Er_2O_3 . As amostras vítreas apresentam apenas um halo confirmando o caráter não-cristalino. Para as vitrocerâmicas, a fase

cristalina $K_2Nb_{14}O_{36}$ tetraédrica (JCPDS 79-2470) foi identificada, a mesma identificada para a amostra $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ não-dopada. Essa fase é promissora, pois possui baixa energia de fônons em relação à rede de vidro e multisítios de nióbio.

Figura 73: Difratogramas de raios X para as amostras do sistema $75GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O$ dopadas e codopadas com os íons Eu^{3+} , Er^{3+} e Er^{3+}/Yb^{3+} sem tratamento térmico e após tratamento térmico.

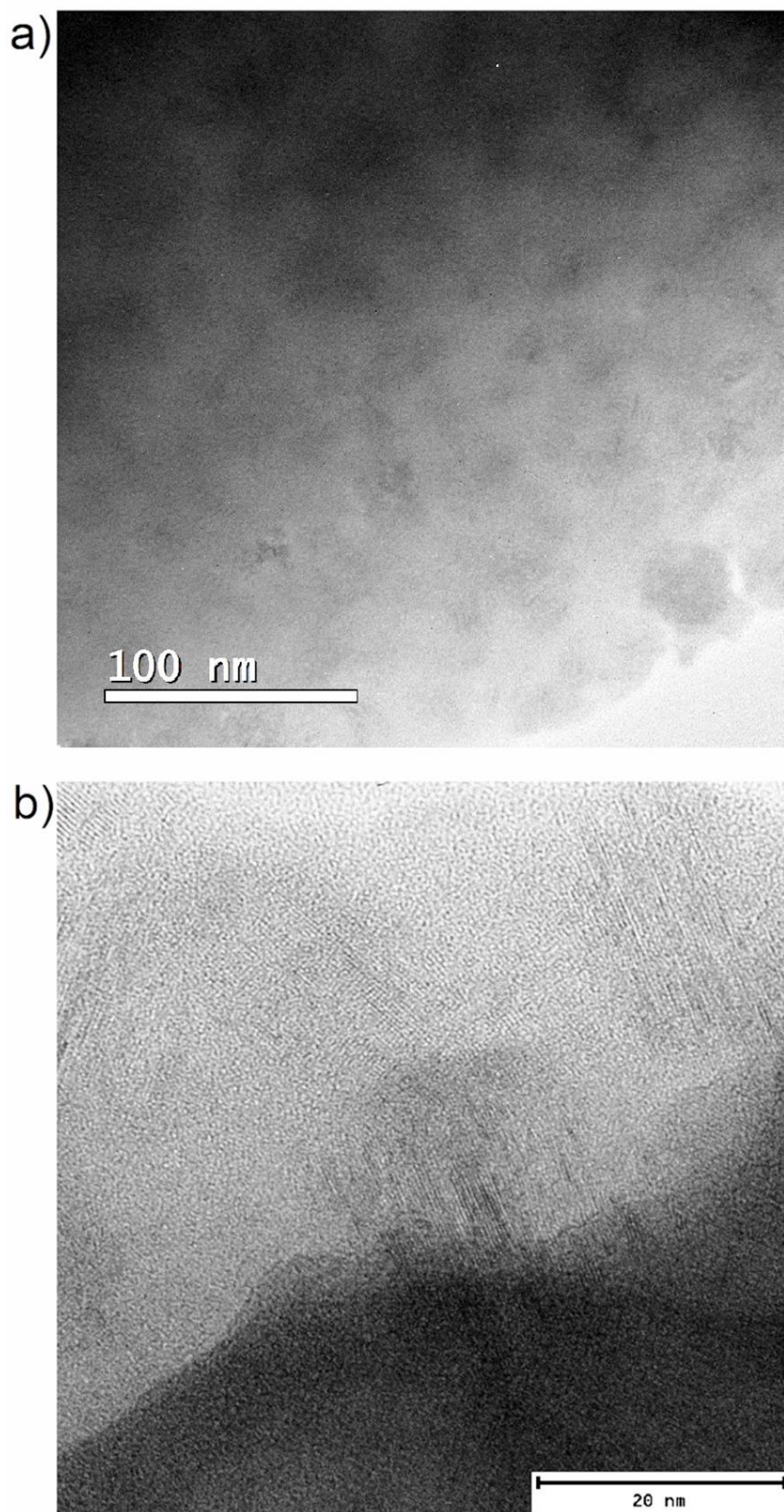


Fonte: Do autor.

5.5.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 74 mostra as imagens TEM para a amostra 15NbEr 0,8% VC. A Figura 74(a) mostra que os nanocristais estão homogeneamente dispersos e confirma os dados de DSC que sugerem uma cristalização volumétrica no material. A Figura 51(b) mostra a imagem em alta resolução e os planos cristalinos dos nanocristais. Os cristalitos assumiram uma forma de agulha com tamanho médio de 21 nm x 17 nm.

Figura 74: (a) Imagem TEM e (b) Imagem TEM de alta resolução para a amostra $74,2\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}\text{-}0,8\text{Er}_2\text{O}_3$ após tratamento térmico por 20 horas no segundo patamar.

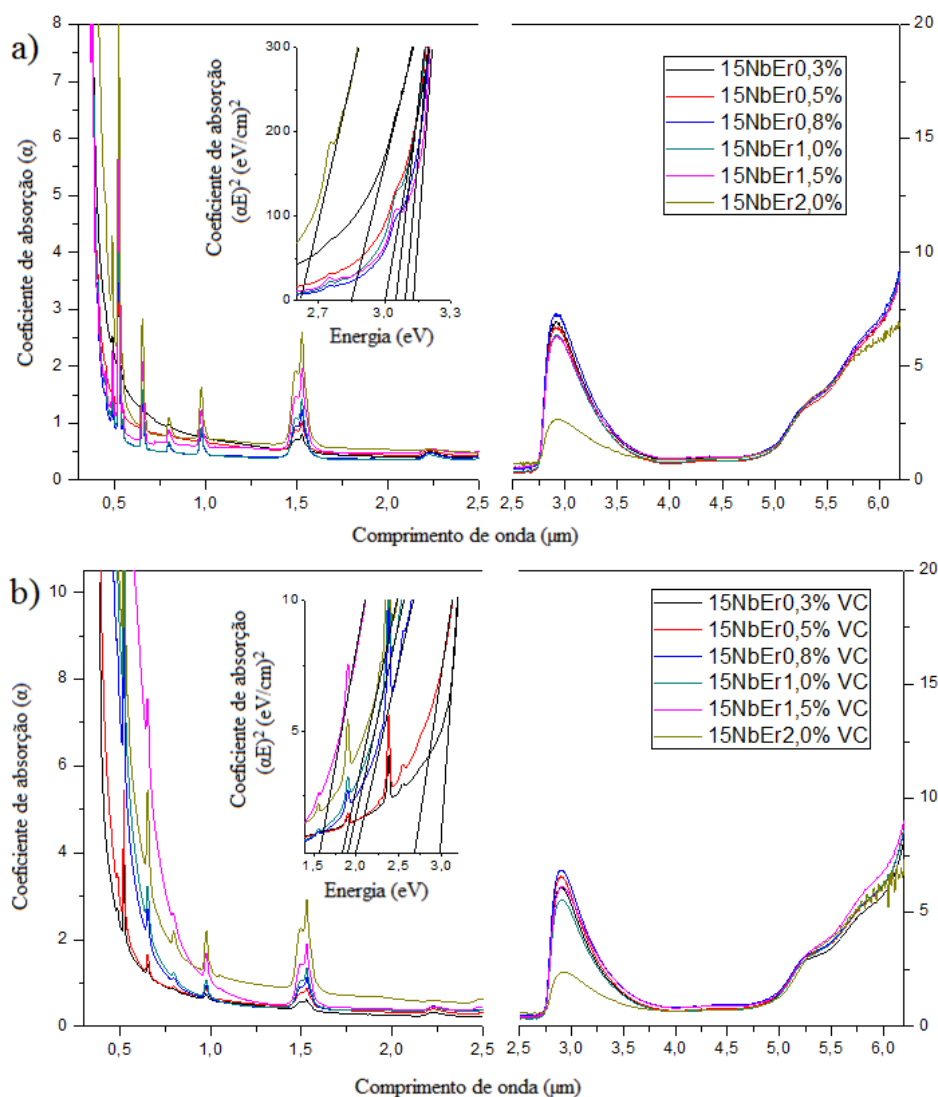


Fonte: Do autor.

5.5.4 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis-IV

Os espectros de absorção das amostras são mostrados na Figura 75. Nos espectros são observadas bandas em 450, 487, 525, 544, 660, 810, 980 e 1532 nm atribuídas às transições do nível fundamental $^4I_{15/2}$ para os níveis excitados $^4F_{5/2}$, $^4F_{7/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$, $^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, e $^4I_{13/2}$, respectivamente.²⁸ O aumento do teor de érbio leva ao aumento da intensidade das bandas, deslocamento do *bandgap* para maiores comprimentos de onda e diminuição de grupos OH.

Figura 75: Janela de transmissão para amostras (a) vítreas e (b) vitrocerâmicas de composição: $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).



Fonte: Do autor

Uma tendência de diminuição do *bandgap* foi observada com o aumento do teor de érbio e formação da vitrocerâmicas. Este mesmo comportamento foi reportado para vidros calcogenetos,¹²¹ vidros teluretos,¹²² vidros boroteluritos,¹²³ e vitrocerâmicas calcogenetos.¹²⁴ Esta diminuição ocorre devido às mudanças estruturais (aumento do número de orbitais moleculares) e/ou espalhamento de luz. Por fim, os espectros mostram a presença de uma banda em torno de 2,9 μm devido à presença de grupos OH na matriz vítrea. A remoção destes grupos é interessante pois podem ser responsáveis pela supressão da luminescência em determinados íons terras-raras.

As Tabelas 29 e 30 mostram os valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vítreas, calculados pela teoria de Judd-Ofelt. A Tabela 31 mostra os valores de força do oscilador para as amostras vitrocerâmicas com até 0,8% de Er_2O_5 . Os valores de desvio rms são $1,31 \times 10^{-7}$, $1,18 \times 10^{-7}$, $1,29 \times 10^{-7}$, $1,40 \times 10^{-7}$, $1,55 \times 10^{-7}$, $1,75 \times 10^{-7}$ para as amostras vítreas com 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0% de Er_2O_5 , respectivamente. Para as vitrocerâmicas, os valores de desvio rms são $1,36 \times 10^{-7}$, $1,49 \times 10^{-7}$, $1,65 \times 10^{-7}$ para as amostras com 0,3; 0,5; 0,8% de Er_2O_5 , respectivamente. Estes pequenos valores indicam uma boa concordância entre as forças do oscilador. Os parâmetros radiativos não foram obtidos para as amostras vitrocerâmicas com altos teores de érbio devido ao limite de absorção da matriz que reduz o número de equações e eleva os erros dos cálculos.

Tabela 29: Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vítreas do sistema (75-x)GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-xEr₂O₃ com até 0,8% de Er₂O₃.

Transição ⁴ I _{15/2} →	Hz (10 ¹⁴ s ⁻¹)	15NbEr 0,3%		15NbEr 0,5%		15NbEr 0,8%	
		f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ I _{11/2}	3,06	0,84	0,70	0,83	0,70	0,84	0,71
⁴ I _{9/2}	3,75	0,41	0,42	0,46	0,46	0,45	0,46
⁴ F _{9/2}	4,54	2,52	2,49	2,71	2,68	2,73	2,70
⁴ S _{3/2}	5,51	0,30	0,44	0,31	0,45	0,31	0,47
⁴ H _{11/2}	5,71	14,63	14,64	14,62	14,63	13,74	13,75
⁴ F _{7/2}	6,15	1,90	2,01	2,00	2,10	2,04	2,16
⁴ F _{5/2}	6,66	0,44	0,53	0,49	0,55	0,55	0,57

Fonte: Do autor.

Tabela 30: Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vítreas do sistema (75-x)GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-xEr₂O₃ com concentração de Er₂O₃ acima de 1,0%.

Transição ⁴ I _{15/2} →	Hz (10 ¹⁴ s ⁻¹)	15NbEr 1,0%		15NbEr 1,5%		15NbEr 2,0%	
		f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ I _{11/2}	3,06	0,82	0,69	0,80	0,67	0,80	0,61
⁴ I _{9/2}	3,75	0,45	0,44	0,42	0,41	0,42	0,40
⁴ F _{9/2}	4,54	2,68	2,64	2,54	2,50	2,47	2,42
⁴ S _{3/2}	5,51	0,29	0,47	0,30	0,47	0,28	0,44
⁴ H _{11/2}	5,71	13,10	13,11	11,74	11,75	10,01	10,02
⁴ F _{7/2}	6,15	2,00	2,14	1,94	2,10	1,77	1,99
⁴ F _{5/2}	6,66	0,63	0,57	0,70	0,57	0,54	0,54

Fonte: Do autor.

Tabela 31: Valores de força do oscilador experimental e calculada para as amostras vitrocerâmicas do sistema (75-x)GeO₂-15Nb₂O₅-10K₂O-xEr₂O₃ com até 0,8% de Er₂O₃.

Transição ⁴ I _{15/2} →	Hz (10 ¹⁴ s ⁻¹)	15NbEr 0,3%VC		15NbEr 0,5%VC		15NbEr 0,8%VC	
		f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)	f _{exp} (10 ⁻⁶)	f _{cal} (10 ⁻⁶)
⁴ I _{11/2}	3,06	0,72	0,60	0,75	0,62	0,69	0,63
⁴ I _{9/2}	3,75	0,34	0,38	0,37	0,39	0,31	0,32
⁴ F _{9/2}	4,54	2,25	2,20	2,32	2,28	2,06	2,05
⁴ S _{3/2}	5,51	0,26	0,38	0,26	0,39	0,22	0,44
⁴ H _{11/2}	5,71	12,65	12,66	12,77	12,78	10,92	10,92
⁴ F _{7/2}	6,15	1,62	1,76	1,66	1,81	-	-

Fonte: Do autor.

A Tabela 32 mostra os valores dos parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt (Ω_λ) e de probabilidade de transição radiativa (A_T). Uma tendência de variação dos Ω_λ foi observada com o aumento do teor de érbio. Esta tendência também foi observada para os vidros nióbio germanosilicato⁸¹ variando o teor de érbio. O parâmetro Ω_2 está relacionado ao grau de covalência das ligações Er-O³⁷ e à assimetria local em torno dos íons Er³⁺.¹⁰⁵ Uma tendência de diminuição deste parâmetro foi observada com o aumento da concentração de érbio e separação de fase após a formação das vitrocerâmicas. Isto ocorre devido a menor assimetria e grau de covalência das ligações Er-O, devido à proximidade dos íons às ligações Nb-O.

Tabela 32: Valores dos parâmetros fenomenológicos de Judd-Ofelt para a amostra do sistema GeO₂-Nb₂O₅-K₂O com 0, 10 e 20% molar de Nb₂O₅ dopadas com íons Er³⁺.

Amostra	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_6 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4/Ω_6	A_T (s ⁻¹)
15NbEr 0,3%	8,45	1,85	0,98	1,98	131
15NbEr 0,5%	8,32	2,05	1,00	2,05	134
15NbEr 0,8%	7,75	2,02	1,04	1,94	138
15NbEr 1,0%	7,34	1,97	1,03	1,90	137
15NbEr 1,5%	6,53	1,81	1,05	1,72	136
15NbEr 2,0%	5,45	1,78	0,98	1,82	126
15NbEr 0,3% VC	7,30	1,67	0,85	1,97	113
15NbEr 0,5% VC	7,34	1,72	0,87	1,98	116
15NbEr 0,8% VC	6,28	1,40	0,98	1,43	122

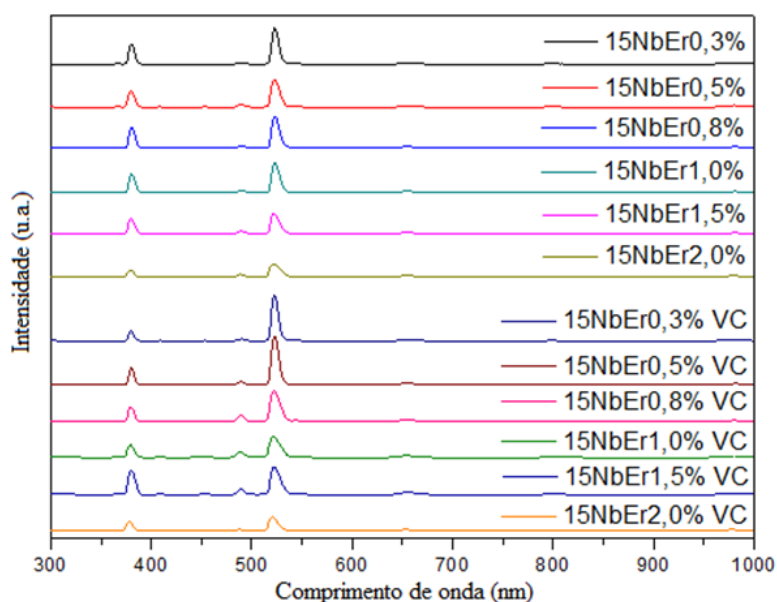
Fonte: Do autor.

O fator de qualidade espectroscópica Ω_4/Ω_6 pode ser utilizado para propor a utilização de materiais dopados com íons Er³⁺ como laser.⁸⁵ Valores elevados foram obtidos e são comparáveis a outros vidros germanatos dopados com érbio reportadas na literatura¹²⁵ e quase o dobro de outras matrizes, como por exemplo, os vidros borotelureto.¹²³

5.5.5 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação para emissão em 1530 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) para as amostras vítreas e vitrocerâmicas são apresentados na Figura 76. As bandas em 380, 406, 451, 487, 520, 544, 653, 800 e 980 nm são observadas devido às transições eletrônicas do nível fundamental ${}^4I_{15/2}$ para os estados excitados ${}^4G_{11/2}$, ${}^2H_{9/2}$, ${}^4F_{5/2}$, ${}^4F_{7/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{9/2}$ e ${}^4I_{11/2}$ do íon Er^{3+} , respectivamente.²⁸ Um alargamento inhomogêneo é observado devido à ocupação de íons Er^{3+} em diferentes sítios de simetria.

Figura 76: Espectro de excitação para emissão fixa em 1530 nm (normalizado em 980 nm) das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)GeO_2-15Nb_2O_5-10K_2O-xEr_2O_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).

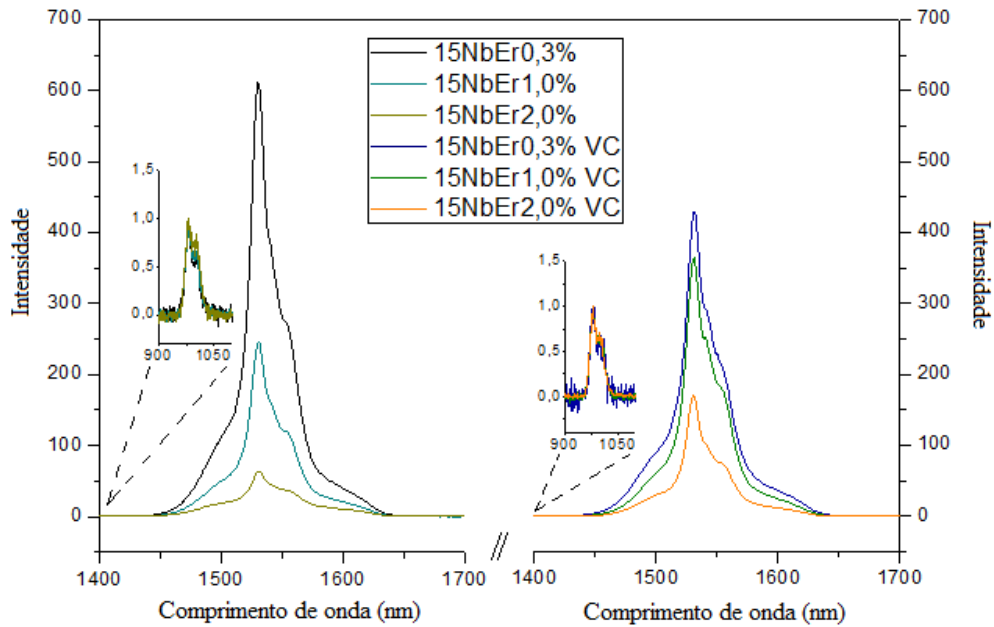


Fonte: Do autor

A Figura 77 mostra os espectros de emissão das amostras normalizados em 980 nm para excitação em 520 nm. Uma diminuição da intensidade relativa entre as bandas em 980 nm (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 1535 nm (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) foi observada com o aumento do teor de érbio nos vidros e vitrocerâmicas. Este resultado pode ter ocorrido devido a aproximação entre os íons $Er^{3+}-Er^{3+}$ e processos de transferência de energia entre os íons vizinhos que desfavorecem a emissão em 1,5 μm devido à redução da população do nível ${}^4I_{13/2}$. Como por exemplo, migração de energia (ME)¹²⁴ e conversão ascendente de energia.¹²⁶ Entretanto, uma intensificação da banda em 1,5 μm ocorre nas amostras

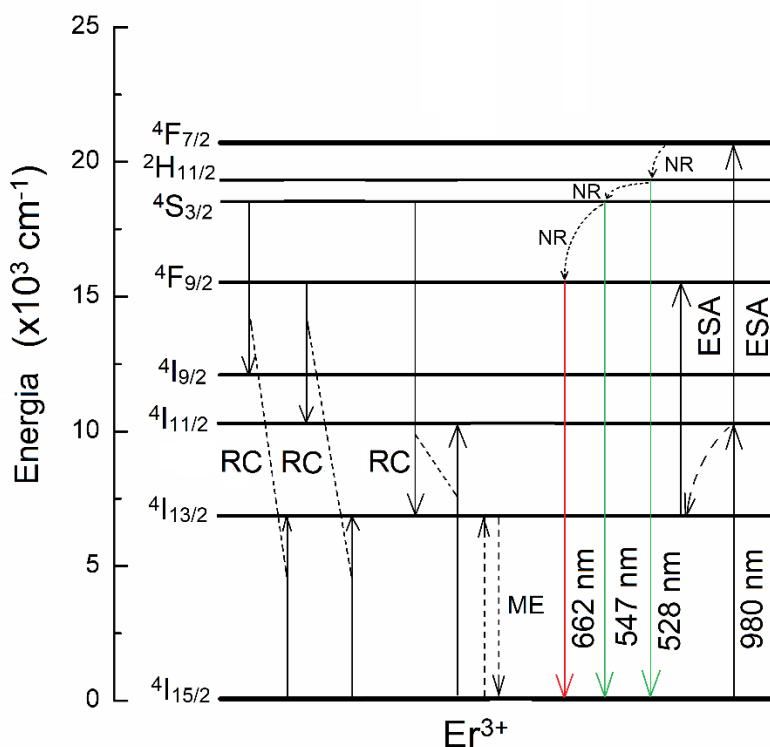
vitrocerâmicas com altos teores de érbio em relação ao vidro precursor. Isto pode ter ocorrido devido a possíveis processos de relaxação cruzada entre os níveis ($^4S_{3/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{9/2}, ^4I_{13/2}$) e ($^4F_{9/2}, ^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}, ^4I_{13/2}$), por exemplo, que favorecem a emissão em torno de 1,5 μm . Além disso, neste caso, uma diminuição da interação entre íons Er^{3+} e grupos OH também pode favorecer a emissão nesta região.¹²⁷ Alguns processos de transferência de energia são mostrados na Figura 78.

Figura 77: Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 520 nm (normalizado em 980 nm) das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e 2,0% molar).



Fonte: Do autor.

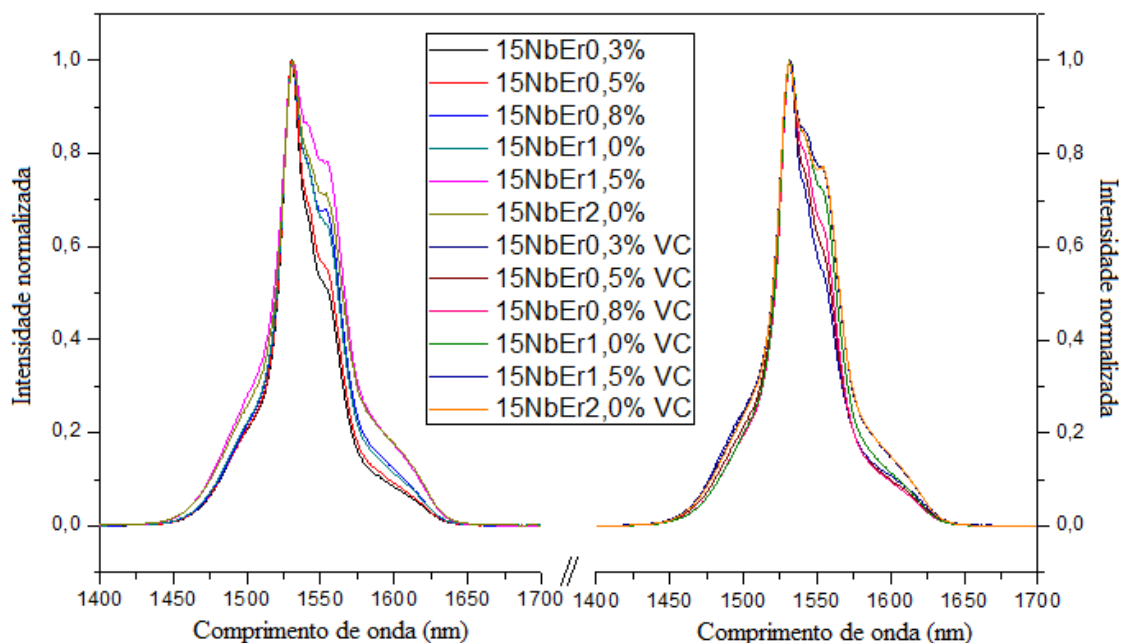
Figura 78: Diagrama parcial de energia dos íons Er^{3+} com alguns possíveis processos de energia.



Fonte: Do autor.

Os espectros de emissão das amostras normalizados em 980 nm são apresentados na Figura 79. Um alargamento da banda de emissão com o aumento da concentração de érbio e após a formação das vitrocerâmicas foi observado. Os valores FWHM são mostrados na Tabela 33. Este é um parâmetro crítico comumente utilizado para avaliar as matrizes candidatas à amplificadores ópticos. Este resultado deve-se ao desdobramento em componentes Stark que quebra a degenerescência dos níveis de energia dos íons Er^{3+} devido à magnitude do campo e simetria da esfera de coordenação. Portanto, estas amostras apresentam uma grande diversidade de locais onde os íons Er^{3+} podem estar localizados.

Figura 79: Espectro de emissão na região do infravermelho próximo sob excitação em 980 nm (normalizado em 1530 nm) das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2-15\text{Nb}_2\text{O}_5-10\text{K}_2\text{O}-x\text{Er}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).

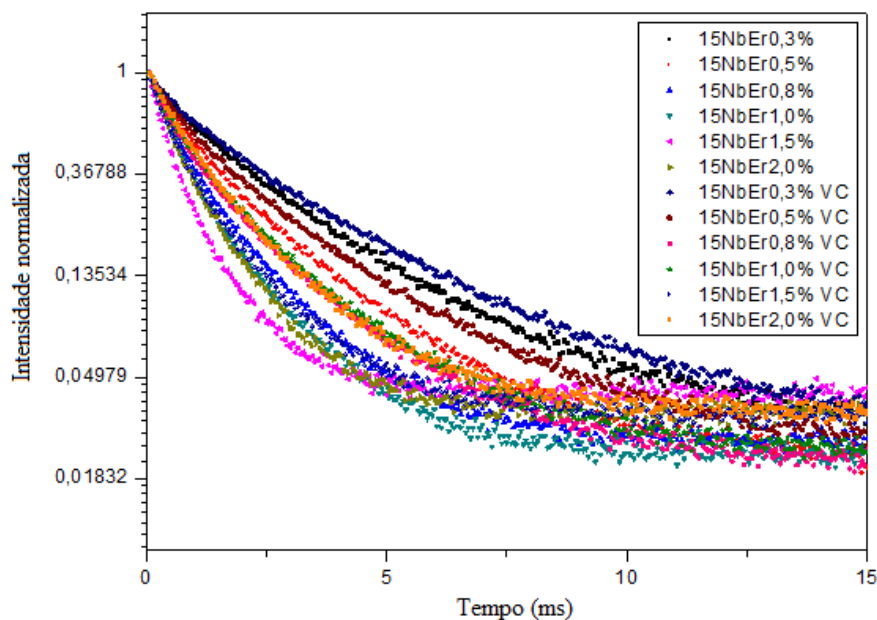


Fonte: Do autor.

As curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4\text{I}_{13/2}$ são apresentadas na Figura 80 e os tempos de vida médio $\tau_{1/e}$ e τ_1/τ_2 (do ajuste exponencial de segunda ordem) são mostrados na Tabela 33. A tendência do tempo de vida é semelhante ao observado em outros vidros dopados com vidros nióbio germanosilicatos,⁸¹ vidros calcogenetos,¹²⁵ vidros fostatos,¹²⁸ vidros teluretos.¹²²

O tempo de vida diminui com o teor de érbio na matriz. O aumento da concentração de terra-rara tende a aproximar os íons de érbio vizinhos e permitir processos de transferência de energia entre os íons vizinhos¹²⁸ e processos de conversão ascendente. Estes processos concorrentes à emissão em 1530 nm resultam na diminuição do tempo de vida e eficiência quântica dos íons de érbio.⁸¹ O ligeiro aumento da eficiência observado na vitrocerâmica em relação ao vidro precursor ocorre devido a uma possível introdução de íons Er^{3+} nos cristais, diminuição da energia de fônons, grupos OH e processos de relaxação cruzada.

Figura 80: Curvas de decaimento de fotoluminescência do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm para as amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).



Fonte: Do autor.

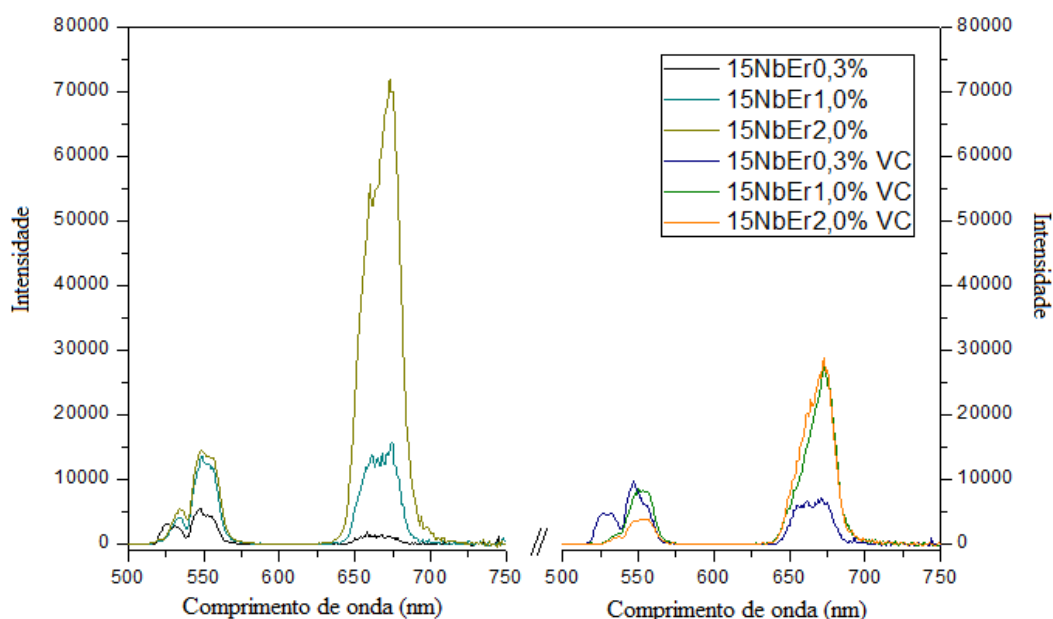
Tabela 33: Valores de FWHM, tempos de vida experimentais do estado excitado $^4I_{13/2}$ com excitação em 520 nm e emissão fixada em 1530 nm e eficiência quântica para as amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).

Amostra	FWHM (nm)	n	$\tau_{1/e}$ (ms)	τ_1/τ_2 (ms)	τ_{rad} (ms)	η (%)
15NbEr 0,3%	38	1,7617	2,32	0,63/2,86	7,65	30
15NbEr 0,5%	40	1,7626	1,68	0,62/2,35	7,45	23
15NbEr 0,8%	45	1,7626	1,06	0,45/1,61	7,25	15
15NbEr 1,0%	45	1,7655	0,94	0,45/1,50	7,31	13
15NbEr 1,5%	47	1,7655	0,72	0,31/1,00	7,37	10
15NbEr 2,0%	51	1,7757	0,80	0,40/1,23	7,92	10
15NbEr 0,3% VC	39	1,7570	2,82	0,72/3,29	8,88	32
15NbEr 0,5% VC	40	1,7572	2,05	0,72/2,80	8,63	24
15NbEr 0,8% VC	45	1,7586	1,26	0,53/2,12	8,16	15
15NbEr 1,0% VC	47	1,7617	1,30	0,55/2,10	-	-
15NbEr 1,5% VC	48	1,7620	0,96	0,40/1,45	-	-
15NbEr 2,0% VC	52	1,7697	1,33	0,52/1,74	-	-

Fonte: Do autor.

O processo de conversão ascendente de energia das amostras foi estudado. A Figura 81 mostra os espectros de emissão na região do visível após a excitação por laser em 980 nm.

Figura 81: Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm (500 mW) para as amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 1,0$ e $2,0\%$ molar).



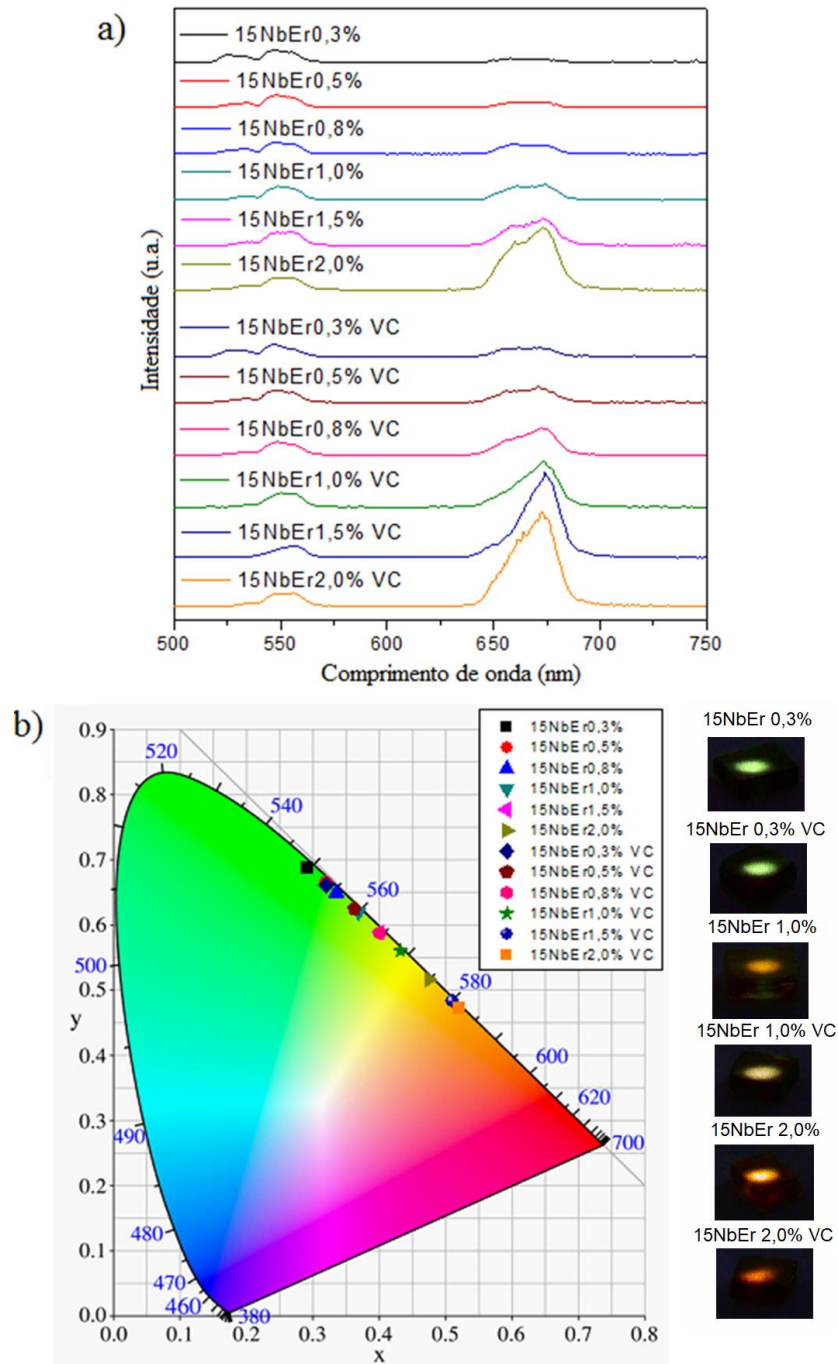
Fonte: Do autor.

Dois emissões no verde em 528 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e 547 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) e uma emissão no vermelho em 662 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) foram observadas. Uma intensificação da emissão é observada com o aumento da concentração de érbio. Também observado em vidros fostatos¹²⁸ e fluorozirconato.¹²⁹ Este resultado corrobora com os dados discutidos anteriormente, em que a aproximação de íons érbio pode resultar em processos de transferência de energia eficientes entre os íons,¹²⁸ e processos de conversão ascendente de energia mais eficientes. Esta intensificação é interessante e, aliada aos altos valores observados para o parâmetro Ω_4/Ω_6 , sugere que os materiais com altos teores de érbio são fortes candidatos para aplicações como laser na região do visível.

A Figura 82(a) mostra os espectros de conversão ascendente de energia normalizados em 547 nm. Uma variação da intensidade relativa entre as bandas no verde e vermelho foi observada com o aumento da concentração de érbio e formação da vitrocerâmica resultando em uma emissão preferencial no vermelho. O diagrama de

cromaticidade 1931 CIE foi montado com base nos espectros de emissão e mostrados na Figura 81(b).

Figura 82: (a) Espectro de emissão na região do visível sob excitação por laser em 980 nm (500 mW) e (b) diagrama de cromaticidade 1931 CIE das amostras vítreas e vitrocerâmicas $(75-x)\text{GeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O-xEr}_2\text{O}_3$ ($x = 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5$ e $2,0\%$ molar).



Fonte: Do autor.

Como menção anterior, a aproximação dos íons lantanídeos pode levar a ocorrência de processos de transferência de energia entre os íons Er^{3+} . No caso destas emissões, pode ter ocorrido processos de relaxação cruzada (RC) entre os níveis (${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$, ${}^4\text{I}_{11/2}$) e (${}^4\text{S}_{3/2}$, ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{13/2}$), como exemplificado na Figura 78, que pode diminuir a população do estado ${}^4\text{S}_{3/2}$.^{116,123} Estas amostras permitem, portanto, um interessante ajuste na coloração entre verde e vermelho (tuning). Ou seja, estas amostras são candidatas para futura fabricação de lasers com emissões na região do visível ajustáveis com a mudança da composição.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a síntese e caracterização de vidros e vitrocerâmicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopados e não-dopados com íons terras-raras foram realizadas. Vitrocerâmicas nanocristalinas com alta qualidade óptica foram preparadas e apresentaram propriedades ópticas aprimoradas em relação ao vidro precursor. Neste sentido, podem ser interessantes para a fabricação de dispositivos ópticos.

Para que isto fosse possível, a escolha do vidro precursor foi de extrema importância. O sistema ternário $(90-x)\text{GeO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{K}_2\text{O}$ com x variando de 0 a 20% molar foi sintetizado e caracterizado. Os vidros com maiores concentrações de Nb_2O_5 (15 e 20% molar) apresentam a formação de clusters NbO_6 juntamente com unidades GeO_4 da matriz. Por este motivo, estes vidros apresentaram menor energia de fônons, redução de grupos hidroxila e precipitação preferencial de uma fase cristalina contendo óxido de nióbio $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ de estrutura perovskita de tipo bronze de tungstênio. Estas características são consideradas promissoras para a fabricação de dispositivos ópticos dopados com íons terras-raras.

Vidros do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopados e codopados com íons Eu^{3+} , Er^{3+} , e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ com teor de nióbio variando em 0, 10 e 20% foram preparados e caracterizados. De modo geral, o ambiente químico ao redor dos íons não variou significativamente com o aumento da concentração de Nb_2O_5 . Entretanto, um ligeiro aumento na eficiência quântica de fotoluminescência foi observado. Este comportamento

foi atribuído a diminuição da energia de fônons e grupos hidroxila no material com maior incremento de nióbio, resultando na diminuição de processos não-radiativo nos íons terras-raras. Além disso, a adição de nióbio amplia a faixa de emissão em torno de 1,5 μm nas amostras dopadas com íons Er^{3+} , uma vez que os íons ocupam novos sítios na matriz hospedeira. Este alargamento é interessante para amplificadores ópticos, permitindo cobrir mais canais no sistema de telecomunicação. Por fim, as amostras codopadas mostraram emissão intensa no visível devido ao processo de conversão ascendente de energia. Neste sentido, as amostras nióbio germanatos com íons terras-raras mostraram-se promissoras para aplicações como amplificadores e lasers que operam no visível e infravermelho.

Posteriormente, vitrocerâmicas foram preparadas com amostras do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 15% de Nb_2O_5 . Esta composição apresentou maior facilidade de fabricação em relação a amostra com 20% de nióbio e a mesma fase cristalina $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$ após a realização de tratamento térmico. Um estudo de cristalização detalhado foi realizado. O mecanismo de cristalização ocorre preferencialmente em volume (*bulk*) e as condições ideais para a obtenção de vitrocerâmicas com nanocristais que não influenciem na transparência e boa qualidade óptica. As condições ideais de tratamento térmico são: 4 horas em 614°C (nucleação) e posterior tratamento térmico em 624°C para o crescimento dos cristais.

De posse destes dados, amostras vitrocerâmicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ com 15% molar de Nb_2O_5 dopadas com íons Eu^{3+} , Er^{3+} , e $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ foram preparadas variando o tempo de tratamento térmico do segundo patamar de tratamento. Contudo, as amostras codopada com íons $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ apresentam maiores valores das temperaturas características e os parâmetros para a formação das vitrocerâmicas codopadas foram 4 horas à 624°C e posterior variação do tempo em 634°C . As vitrocerâmicas dopadas e codopadas com íons terras-raras apresentaram boa qualidade óptica e nanocristais inferiores à 30 nm. De modo geral, as vitrocerâmicas apresentam propriedades luminescentes superiores às dos vidros precursores. Isto pode ter ocorrido devido à redução de processos não-radiativo e a apropriada interação entre os íons terras-raras quando inserido nos nanocristais $\text{K}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{36}$. O alargamento da banda em 1,5 μm para as amostras dopadas com íons Er^{3+} foi observado devido ao desdobramento em subníveis Stark após incorporação dos íons Er^{3+} na complexa estrutura da fase cristalina.

Finalmente, amostras vítreas e vitrocerâmicas do sistema $\text{GeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-K}_2\text{O}$ dopadas com íons Er^{3+} foram preparadas variando o teor de érbio. Amostras com até 2,0% de Er_2O_5 foram fabricadas. De modo geral, o aumento da concentração de érbio resulta na aproximação entre íons Er^{3+} vizinhos e processos de transferência de energia. Estes processos podem favorecer (relaxação cruzada) ou desfavorecer (processo de conversão ascendente de energia) a emissão em torno de $1,5\ \mu\text{m}$. As amostras com alto teor de érbio apresentam forte emissão no visível devido à aproximação dos íons érbio e eficiente processo de conversão ascendente de energia. Assim, estas amostras foram consideradas promissoras para dispositivos lasers no visível, com emissão ajustável entre verde e vermelho. Além de apresentarem, alta estabilidade térmica contra desvitrificação (interessante para fabricação de fibras), ampla janela de transparência e capacidade de produzir vitrocerâmicas nanocristalinas transparentes.

Neste sentido, as amostras vitrocerâmicas nanocristalinas nióbio germanato mostraram-se promissoras para aplicações em óptica em comparação ao vidro precursor e aos vidros germanatos não contendo nióbio na composição. As amostras fabricadas são inéditas e resultam na publicação de artigos científicos que sugeriram estes materiais como promissores para dispositivos fotônicos, como amplificadores e lasers de fibra dopada com érbio.

REFERÊNCIAS

- ¹ ALVES, L.O.; GIMENZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros - Cadernos Temáticos. **Química Nova na Escola**. Ed. especial, p. 9-20, 2001.
- ² 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.
- ³ ZARZYCKI, J. Glasses and Vitreous State. Cambridge University Press: Cambridge, 1991.
- ⁴ ZANOTTO, E.D.; COUTINHO, F.A.B. How many non-crystalline solids can be made from all the elements of the periodic table. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 347, p. 285-288, 2004.
- ⁵ BOUBATA, O.; ROULA, A.; MOUSSAOUI, I. Thermodynamic and relative approach to compute glass-forming ability of oxide. **Bulletin od Materials Science**, v. 36, p. 457-460, 2013.
- ⁶ ZWANZIGER, J.K. Structure and chemical modification in oxide glasses. **International Reviews in Physical Chemistry**, v. 17, p. 65-90, 1998.
- ⁷ KARMAKAR, B. Functional Glasses and Glass-ceramics: Processing, Properties and Applications. Butterworth-Heinemann: Cambridge, 2017.
- ⁸ CASTILLO, J.D.; YANES, A.C. Ultraviolet and visible up-conversion in sol-gel based $\text{SiO}_2\text{-BaY}_{0.78x}\text{Gd}_x\text{Yb}_{0.2}\text{Tm}_{0.02}\text{F}_5$ nano-glass-ceramics, **Optical Materials**, v. 84, p. 1-7, 2018.
- ⁹ XIA, C. et al. Influence of Yb^{2+} ions on the optical properties of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped silica glass synthesized by non-chemical vapor deposition method, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 421, p. 20-23, 2015.
- ¹⁰ HIRDESH; KHANNA, A. Structural, thermal and photoluminescent properties of $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TeO}_2$ glasses, **Journal of Luminescence**, v. 204, p. 319-326, 2018.
- ¹¹ DEUBENER, J.; et al. Updated definition of glass-ceramics, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 3-10, 2018.
- ¹² BEALL, G. H.; DUKE, D. A. Transparent Glass-Ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 4, n. 4, p. 340-352, 1969.
- ¹³ FOKIN, V.M.; et al. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses : A 40 years perspective, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 26-27, p. 2681-2714, 2006.

- ¹⁴ KOMATSU, T. Design and control of crystallization in oxide glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 428, p. 156-175, 2015.
- ¹⁵ BEALL, G. H.; PINCKNEY, L. R. Nanophase Glass-Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 1, p. 5-16, 1999.
- ¹⁶ RAY, C. S; DAY, D. E. Determining the Nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 2, p. 439-442, 1990.
- ¹⁷ BANSAL, N. P.; et al. Kinetics of crystallization of ZrF₄-Ba₂-La₃ glass by differential scanning calorimetry. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 4, p. 233-238, 1983.
- ¹⁸ RAY, C. S; DAY, D. E. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. **Thermochim Acta**, v. 280/281, p. 163-174, 1996.
- ¹⁹ RAY, C. S; DAY, D. E. CASASOLA. et al. Crystal Growth of F-Phlogopite from Glasses of the SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-F System, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 2, p. 484-491, 2015.
- ²⁰ WADA, N. Phase separation and crystallization processes in heat treatment of Mn⁴⁺-doped 90GeO₂-10BaO glass and fluorescence properties, **Surface & Coatings Technology**, v.271, p. 127-135, 2015.
- ²¹ TOMA, O.; GEORGESCU, S. Competition between green and infrared emission in Er:YLiF₄ upconversion lasers. **Optics Communications**, v. 284, n. 1, p. 388-397, 2011.
- ²² LAHOZ, F. et al. Upconversion mechanisms in rare-earth doped glasses to improve the efficiency of silicon solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 7, p. 1671-1677, 2011.
- ²³ CAO, B. et al. Color tuning by co-doping of Er doped TiO₂ phosphors within a fixed Er concentration. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 62, n. 3, p. 419-423, 2012.
- ²⁴ HAASE, M.; SCHÄFER, H. Upconverting Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 26, p. 5808-5829, 2011.
- ²⁵ BLASSE, G; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Springer: New York, 1994.
- ²⁶ BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

- ²⁷ MALTA, O. L.; CARLOS, L. D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889-895, 2003.
- ²⁸ CARNAL, W. T.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. M. **Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃**. Argonne National Laboratory: Argonne, IL, 1977.
- ²⁹ NALIN, M.; et al. Materiais vítreos e luz: Parte 2. **Química Nova**, v. 39, n. 3, p. 340-351, 2016.
- ³⁰ PRAKASH G.V., BABU, S. S.; REDDY, A. A. Optical Amplifiers from Rare-Earth Co-Doped Glass Waveguides, **Advances in Optical Amplifiers**, p 279-300, 2011.
- ³¹ KOBAYASHI, T., DJIANGO, M.; BLAU, W. J. Near-infrared electroluminescence and stimulated emission from semiconducting nonconjugated polymer thin films, **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 2, p 023103-1-5, 2010.
- ³² DAI, et a. The spectroscopic properties of Er³⁺ single doped and Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-Al₂O₃-La₂O₃ glasses, **Acta Photonica Sinica**, v. 32, n. 1, p. 112-116, 2003
- ³³ ZHOU, J. et al. Upconversion luminescent materials: Advances and applications, **Chemical Reviews**, v. 115, p. 395-465, 2015.
- ³⁴ LINGANNA, K.; AGAWANE, G. L. CHOI, J. H. Longer lifetime of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped fluorophosphate glasses for optical amplifier applications, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 471, p. 65-71, 2017.
- ³⁵ OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions, **Journal of Chemical Physics**, v. 37, p. 511-520, 1962.
- ³⁶ JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of rare-earth ions, **Physical Review**, v. 127, p. 750-761, 1962.
- ³⁷ REISFELD, R.; JORGENSEN, C. K. **Excited state phenomena in vitreous materials**. In: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, v. 9, cap. 58, p. 1-90, 1987.
- ³⁸ CAMARGO, A. S. S. **Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd³⁺ e Tm³⁺**. 173 f. (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- ³⁹ YUSOF, N. N.; GHOSHAL, S. K.; AZLAN, M. N. Optical properties of titania nanoparticles embedded Er³⁺-doped tellurite glass: Judd-Ofelt analysis, **Journal of Alloys Compounds**, v. 724, p. 1083-1092, 2017.

- ⁴⁰ AHMADI, F.; HUSSIN, R.; GROSHAL, S. K. Spectral characteristics of Er³⁺ doped magnesium zinc sulfophosphate glasses, **Journal of Alloys Compounds**, v. 711, p. 94-102, 2017.
- ⁴¹ GAAFAR, S. Y. MARZOUK, S.Y. JuddeOfelt analysis of spectroscopic properties of Er³⁺ doped TeO₂-BaO-ZnO glasses, **Journal of Alloys Compounds**, v. 723, p. 107--1078, 2017.
- ⁴² KAKY, K. M. et al. Structural and optical studies of Er³⁺-doped alkali/alkaline oxide containing zinc boro-aluminosilicate glasses for 1.5 μm optical amplifier applications, **Optical Materials**, v. 69, p. 401-419, 2017.
- ⁴³ CARLOS, L.D. et al. Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future, **Advanced Materials**, v. 21, n. 5, p. 509-534, 2009.
- ⁴⁴ DUMBAUGH, W.H. Infrared transmitting germanate glasses, **Emerging Optical Materials**, v. 297, p. 80-85, 1981.
- ⁴⁵ ASSUMPÇÃO, T.A.A.A. ; et al. Influence of the temperature on the nucleation of silver nanoparticles in Tm³⁺/Yb³⁺ codoped PbO–GeO₂ glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2465-2467, 2010.
- ⁴⁶ WANG, T. et al. Spectroscopic properties and energy transfer process in Tm³⁺-doped Silica-germanate glasses, **Journal of Luminescence**, v. 187, p. 205-210, 2017.
- ⁴⁷ RAGIN, T. et al. Upconversion luminescence in bismuth-germanate oxide glasses co-doped with lanthanide ions, **Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering**, v. 10325, p.1032505-1-8, 2017.
- ⁴⁸ KOCHANOWICZ, M. et al. Luminescent properties of germanium-based glasses and optical fiber co-doped with rare earth, **Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering**, v. 10325, p.102504-1-8, 2017.
- ⁴⁹ PISARSKA, J. et al. Crystallization of lead-based and lead-free oxyfluoride germanate glasses doped with erbium during heat treatment process, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 501, p. 121-125, 2018.
- ⁵⁰ NOWAK, N. et al. Influence of niobium and titanium introduction on optical and physical properties of silicate glasses, **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 1376-1380, 2013.
- ⁵¹ LIMA, C. L. J. et al. Thermal, Structural and Crystallization Study of Niobium Potassium Phosphate Glasses, **Materials Research**, v. 18, p. 13-16, 2015.
- ⁵² YILMAZ, D. et al. Thermal properties and microstructural characterization of vanadium germanate glasses, **Physica Status Solidi C**, v. 8, n. 11-12, p. 3078-3081, 2011.

- ⁵³ YAMAZAKI, Y. et al. Chemical compositions and crystallization behavior of BaO-TiO₂-GeO₂ Glass, **Key Engineering Materials**, v. 485, p. 317-320, 2011.
- ⁵⁴ RADA, S. et al. Electrochemical characterization and structure of tungsten-lead-germanate glasses and glass ceramics, **Electrochimical Acta**, v. 109, p. 82-88, 2013.
- ⁵⁵ PIETRO, G. M. et al. Thermal, Structural and Crystallization Properties of New Tantalum Alkali-Germanate Glasses, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 7, p. 2086-2093, 2015.
- ⁵⁶ CUNHA, C. R.; et al. Alkali metal tantalum germanate glasses and glass-ceramics formation. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 499, p. 401-407, 2018.
- ⁵⁷ LEVIN, E. M. Equilibria in the System Niobium PentoxideGermanium Dioxide, **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 70, n. 1, p. 5-10, 1966.
- ⁵⁸ NARITA, K.; et al. Prominent Nanocrystallization of 25K₂O·25Nb₂O₅·50GeO₂ Glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 1, p. 113-118, 2004.
- ⁵⁹ NARITA, K.; et al. Unique crystallization and formation of nonlinear optical (Na,K)NbO₃ phases in (Na,K)NbGeO₅ glasses. **Optical Materials**, v. 25, n. 4, p. 393-400, 2004.
- ⁶⁰ SANTOS, L. F.; et al. Vibrational spectroscopy study of niobium germanosilicate glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 18-21, p. 1875-1881, 2007.
- ⁶¹ MATIJASEVIC, S. D.; et al. The Effect of K₂O on the Crystallization of Niobium Germanate Glasses. **Science of Sintering**, v. 43, p. 47-53, 2011.
- ⁶² MONTEIRO, G.; et al. Optical and spectroscopic properties of germanotellurite glasses, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 14, p. 2695-2701, 2011.
- ⁶³ MONTEIRO, G.; et al. Optical and spectroscopic properties of rare earth-doped (80x)TeO₂-xGeO₂-10Nb₂O₅-10K₂O glasses, **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 284- 296, 2013.
- ⁶⁴ MONTEIRO, G.; et al. Local structure around Er³⁺ in GeO₂-TeO₂-Nb₂O₅-K₂O glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 129-136, 2013.
- ⁶⁵ MAIA, A. S.; OSORIO, V. K. L. Decomposição térmica do bicarbonato de sódio – do processo solvay ao diagram tipo ellingham. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 595-601, 2003.
- ⁶⁶ CAIXETA, F. J.; et al. Niobium oxide influence on the structural properties and NIR luminescence of Er³⁺/Yb³⁺ co-doped and single-doped 1-xSiO₂-xNb₂O₅

- nanocomposites prepared by an alternative sol–gel route. **Journal of Luminescence**, v. 180, p. 355-363, 2016.
- ⁶⁷ MICOULAUT, M.; CORMIER, L.; HENDERSON, G. S. The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO₂. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 18, n. 45, p. 753-784, 2006.
- ⁶⁸ MARTINO, D. D.; et al. Vibrational spectra and structure of alkali germanate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 293-295, p. 394-401, 2001.
- ⁶⁹ PEREIRA, R. R.; et al. Nanostructured rare earth doped Nb₂O₅: Structural, optical properties and the ir correlation with photonica pplications. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 707-717, 2016.
- ⁷⁰ LIPPINCOTT, E. R.; et al. Infrared Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 62, n. 1, p. 61-70, 1958.
- ⁷¹ SADDEEKA, Y. B.; et al. Thermal analysis and infrared study of Nb₂O₅–TeO₂ glasses. **Philosophical Magazine**, v. 88, n. 25, p. 3059-3073, 2008.
- ⁷² MURAYAMA, T.; et al. Hydrothermal synthesis of octahedra-based layered niobium oxide and its catalytic activity as a solid acid. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 12, p. 4250-4257, 2014.
- ⁷³ ENOMOTO, I.; et al. Synthesis of nanocrystals in KNb(Ge,Si)O₅ glasses and chemical etching of nanocrystallized glass fibers. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, p. 1821-1829, 2006.
- ⁷⁴ PAL, U.; GHORAI, S. S.; CHAUDHURI, A. K. Optical constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 10, p. 6368-6374, 1993.
- ⁷⁵ TAUC, J.; GRIGOROVICI, G.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **Physica Status Solidi**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.
- ⁷⁶ MANZANI, D. et al. Highly nonlinear Pb₂P₂O₇-Nb₂O₅ glasses for optical fiber production, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 443, p. 82-90, 2016.
- ⁷⁷ DUMBAUGH, W. H. Infrared transmitting germanate glasses. **Emerging Optical Materials**, v. 297, p. 80-85, 1981.
- ⁷⁸ HOSONO, H.; ABE, Y. Temperature Dependence of Infrared Absorption Spectra of Hydroxyl Groups in Soda Germanate Glasses **Journal of the American Ceramic Society**, v. 72, n. 1, p. 44-48, 1989.

- ⁷⁹ SNOEKS, E.; KIK, P. G.; POLMAN, A. Concentration quenching in erbium implanted alkali silicate glasses. **Optical Materials**, v. 5, n. 3, p. 159-167, 1996.
- ⁸⁰ YOUSEF, E. S. Er³⁺ ions doped tellurite glasses with high thermal stability, elasticity, absorption intensity, emission cross section and their optical application. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 561, p. 234-240, 2013.
- ⁸¹ SANTOS, R.; SANTOS, L. F.; ALMEIDA, R. M. Optical and spectroscopic properties of Er-doped niobium germanosilicate glasses and glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 2677-2682, 2010.
- ⁸² TAKEBE, H.; MURATA, T.; MORINAGA, K. Compositional Dependence of Absorption and Fluorescence of Yb³⁺ in Oxide Glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 3, p. 681-687, 1996.
- ⁸³ JORGENSEN, C. K.; REISFELD, R. Judd-Ofelt parameters and chemical bonding. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 93, n. 1, p. 107-112, 1983.
- ⁸⁴ DRIESER, K.; et al. Judd-Ofelt analysis of lanthanide doped silica-PEG hybrid sol-gels. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n.1, p. 198-202, 2003.
- ⁸⁵ WATEKAR, P. R.; et al. Linear and non-linear optical properties of Yb³⁺/Tm³⁺ co-doped alumino-silicate glass prepared by sol-gel method. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, n. 30-32, p. 2446-2452, 2005.
- ⁸⁶ MCCUMBER, D. E. Theory of Phonon-Terminated Optical Masers. **Physical Review**, v. 134, p. 299-306, 1964.
- ⁸⁷ BASAVAPOORNIMA, S.; et al. Spectroscopic and pump power dependent upconversion studies of Er³⁺-doped lead phosphate glasses for photonic applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 959-968, 2017.
- ⁸⁸ KUMAR, M. V. V.; et al. Luminescence and gain characteristics of 1.53 μm broadband of Er³⁺ in lead telluroborate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 142, p. 128-134, 2013.
- ⁸⁹ RICE, D. K.; DESHAZER, L. G. Spectral Broadening of Europium Ions in Glass. **Physical Review**, v. 186, n. 2, p. 387-392, 1969.
- ⁹⁰ REISFELD, R.; GAFT, M.; ZIGANSKY, E. Europium Probe for Estimation of Site Symmetry in Glass Films, Glasses and Crystals. **Molecular Physics**, v. 102, n. 11-12, p. 1319-1330, 2007.
- ⁹¹ SWAPNA, K. et al. Up-conversion and NIR (1.5 μm) luminescence studies of Er³⁺ doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses. **Journal of Luminescence**, v. 163, p. 55-63, 2015.

- ⁹² ALQUINO, F. T. et al. Near infrared emission and multicolor tunability of enhanced upconversion emission from Er³⁺-Yb³⁺ co-doped Nb₂O₅ nanocrystals embedded in silica-based nanocomposite and planar waveguides for photonics. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 431-443, 2016.
- ⁹³ AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change: I, General Theory. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, 1939.
- ⁹⁴ MATUZITA, K.; SAKKA, S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 28-39, parte 2, p. 741-746, 1980.
- ⁹⁵ BASAL, N. P.; et al. Kinetics of crystallization of ZrF₄-Ba₂-La₃ glass by differential scanning calorimetry. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 4, p. 233-238, 1983.
- ⁹⁶ SANTOS, R.; et al. Crystallization of niobium germanosilicate glass. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 1, p. 128-135, 2010.
- ⁹⁷ PATTERSON, A. L. The scherrer formula for x-ray particle size determination, **Physical Review**, v. 56, p. 978-982, 1939.
- ⁹⁸ REZVANI, M.; FARAHINIA, L. Structure and optical band gap study of transparent oxyfluoride glass-ceramics containing CaF₂ nanocrystals. **Materials and Design**, v. 88, p. 252-257, 2015.
- ⁹⁹ MUNIZ, R. F.; et al. Fluorescence line narrowing and Judd-Ofelt theory analyses of Eu³⁺-doped low-silica calcium aluminosilicate glass and glass-ceramic. **Journal of Luminescence**, v. 201, p. 123-128, 2018.
- ¹⁰⁰ ZHAO, Z.; et al. Intense ~1.2 μm emission from Ho³⁺/Y³⁺ ions co-doped oxyfluoride glass-ceramics containing BaF₂ nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 701, p. 392-398, 2017.
- ¹⁰¹ DONG, W.; et al. Upconversion Luminescence of Er³⁺ ions in Transparent Germanate Glass Ceramics Containing CaF₂ Nanocrystals. **Chinese Physics Letters**, v. 27, n. 6 p. 67804/1-67804/4, 2010.
- ¹⁰² ZANG, W. J.; et al. Spectroscopic and structural characterization of transparent fluorogermanate glass ceramics with LaF₃:Tm³⁺ nanocrystals for optical amplifications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 634, p. 122-129, 2015.
- ¹⁰³ MIGUEL, A.; et al. Structural, optical, and spectroscopic properties of Er³⁺-doped TeO₂-ZnO-ZnF₂ glass-ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3959-3968, 2014.

- ¹⁰⁴ TANABE, S.; et al. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses. **Journal Physical Review**, v. 46, n. 6, p. 3305-3310, 1992.
- ¹⁰⁵ JIASSI, I.; et al. Effect of heat treatment on the structural and optical properties of tellurite glasses doped erbium. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 832-840, 2012.
- ¹⁰⁶ DANTAS, N. O.; et al. Influence of crystal field potential on the spectroscopic parameters of SiO₂-B₂O₃-PbO glass doped with Nd₂O₃. **Journal of Luminescence**, v. 131, n. 5, p. 1029-1036, 2011.
- ¹⁰⁷ GONÇALVES, M. C.; SANTOS, L. F.; ALMEIDA, R. M. Rare-earth-doped transparent glass ceramics. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 12, p. 845-854, 2002.
- ¹⁰⁸ STAMBOULI, W.; et al. Optical and spectroscopic properties of Eu-doped tellurite glasses and glass ceramics. **Journal of Luminescence**, v. 138, p. 201-208, 2013.
- ¹⁰⁹ HENDERSON, B.; BARTRAM, P. H. **Crystal-Field Engineering of Solid-State Laser Materials**, Cambridge University Press: Cambridge, p. 290, 2000.
- ¹¹⁰ ZHOU, Z.; ZHOU, Y.; CHENG, P. Effect of B₂O₃ addition on luminescent properties and energy transfer in Er³⁺/Ho³⁺-codoped tellurite glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 717, p. 141-149, 2017.
- ¹¹¹ RAJANIKANTH, P.; GANDHI, Y.; VEERAIHAH, N. Enrichment of orange emission of Er³⁺ ion with Sn⁴⁺ ion as sensitizer in lithium lead phosphate glass system. **Optical Materials**, v. 48, p. 51-58, 2015.
- ¹¹² ZUR, L.; et al. Effect of BaF₂ content on luminescence of rare-earth ions in borate and germanate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 6, p. 2009-2016, 2016.
- ¹¹³ SDIRI, N.; ELHOUCHEF, H.; FERID, M. Effects of substituting P₂O₅ for B₂O₃ on the thermal and optical properties of sodium borophosphate glasses doped with Er. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 389, p. 38-45, 2014.
- ¹¹⁴ FUJITA, S.; TANABE, S. Structural evolution of Er³⁺ ions in Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 116, n. 10 p. 1121-1125, 2008.
- ¹¹⁵ RAJESH, D. et al. Enhancement of down- and upconversion intensities in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped oxyfluoro tellurite glasses induced by Ag species and nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 192, p. 250-255, 2017.
- ¹¹⁶ KESAVULU, C. R.; et al. Influence of Er³⁺ ion concentration on optical and photoluminescence properties of Er³⁺-doped gadolinium-calcium silica borate glasses. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 590-598, 2016.

- ¹¹⁷ FENG, X. ; TANABE, S. ; HANADA, T. Spectroscopic properties and thermal stability of Er³⁺-doped germanotellurite glasses for broadband fiber amplifiers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 165-171, 2001.
- ¹¹⁸ CHATZISTAVROU, X. ; et al. Influence of particle size on the crystallization process and the bioactive behavior of a bioactive glass system. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, n. 2, p. 253-259, 2006.
- ¹¹⁹ REDDY, A. A.; et al. Study of melilite based glasses and glass-ceramics nucleated by Bi₂O₃ for functional applications. **RSC Advances**, v. 2, p. 10955-10967, 2012.
- ¹²⁰ CUI, S.; et al. Novel oxyfluorophosphate glasses and glass-ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 445-446, p. 40-44, 2016.
- ¹²¹ KITYK.I.V.; et al. NIR and visible luminescence features of erbium doped Ga₂S₃-La₂S₃ glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, p. 380-385, 2018.
- ¹²² JABA, N.; et al. Spectral broadening and luminescence quenching of 1.53 μm emission in Er³⁺-doped zinc tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 129, p. 270-276, 2009.
- ¹²³ MAHRAZ, Z. A. S.; et al. Concentration dependent luminescence quenching of Er³⁺-doped zinc boro-tellurite glass. **Journal of Luminescence**, v. 144, p. 139-145, 2013.
- ¹²⁴ YANG, Z.; et al. Emission properties of Er³⁺-doped Ge₂₀Ga₅Sb₁₀Se₆₅ in near- and mid- infrared. **Infrared Physics and Technology**, v. 89, p. 277-281, 2018.
- ¹²⁵ HUANG, Y.; et al. Research on structure and mid-infrared photoluminescence of Ga³⁺/Er³⁺ co-doped As-S glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 498, p. 380-385, 2018.
- ¹²⁶ FAN, X.; et al. Spectroscopic properties of 2.7 μm emission in Er³⁺ doped telluride glasses and fibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 615, p. 475-481, 2014.
- ¹²⁷ MAAOUR, A.; et al. Effect of BaF₂ on the structural and spectroscopic properties of Er³⁺/Yb³⁺ ions codoped fluoro-tellurite glasses. **Journal of Luminescence**, v. 196, p. 1-10, 2018.
- ¹²⁸ PUGLIESE, D.; et al. Concentration quenching in an Er-doped phosphate glass for compact optical lasers and amplifiers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, p. 678-683, 2016.

¹²⁹ TAKAHASHI, M.; et al. Nonradiative decay processes and mechanisms of frequency upconversion of Er³⁺ in XrF₄-BaF₂-LaF₃ glass. **Journal of Applied Physics**, v. 81, p. 2840-, 1997.